

ВЛИЯНИЕ НА СУРОВИНАТА В ИНСТАЛАЦИЯ СКА ВЪРХУ КАЧЕСТВОТО НА ПОЛУЧАВАНИЯ ПРОДУКТ

Йорданка Ташева, Петко Петков

INFLUENCE OF RAW MATERIAL IN SKA INSTALATION ON THE QUALITY OF THE OBTAINED PRODUCT

Yordanka Tasheva, Petko Petkov
E-mail: jtasheva_2006@abv.bg

ABSTRACT

Alternative methods for reducing of arene hydrocarbons and benzene in oil and fuels have been applied in recent years. The negative influence of arene compounds on the studied characteristics of fuels and the difficulties originated at separating these compounds requires finding a solution to the questions regarding the rational methods of extraction of arene hydrocarbons and benzene in gasoline [1].

To increase the octane number of gasoline after refining arene hydrocarbons and benzene the method of alkylation with sulphur acid is used. The present paper studies the influence of the raw material in SKA installations on the quality of the obtained product.

Key words: arene hydrocarbons, benzene, gasoline

ВЪВЕДЕНИЕ

Изискванията за намаляване съдържанието на аренови въглеводороди и бензен в бензинови фракции стават все по-строги. Като тези изисквания водят до търсенето на други пътища за повишаването на октановото число на произвежданите бензини и получаването на високооктанови добавки за последните [2].

Алкилирането на изобутана с алкени (най-често бутилени) над кисели катализатори се прилага, когато се цели да се получат високооктанови компоненти за бензинови горива. Като катализатори в промишлени условия се използват сярна и флуороводородна киселини [3].

Когато се използва за катализатор флуороводородна киселина, алкилирането протича с голяма селективност. Тази киселина има редица предимства пред сярната: по-голяма селективност, по-малък разход и не се влияе от температурата. Но приложението ѝ се ограничава поради високата ѝ токсичност.

В присъствие на сярна киселина количеството на получените октани е от 67 до 73.1 %, на

нискомолекулни (C₆ – C₇) до 17 %, а на нонани и по-високомолекулни ненаситени до 19.2 %. Когато този процес протича в присъствие на флуороводородна киселина добивът на октани е до 83.6 %, нискомолекулни 6.6 %, високомолекулни 9.8 %.

В заводски условия процесът протича по следния начин: в присъствие на сярна киселина (96–98 %) при температура 5 – 10 °С, налягане 0.6 – 1.0 МРа и съотношение киселина-въглеводороди 1:1.5 (изобутанът спрямо бутените е в минимално четирикратен излишък). Температурата е съществен критерий. При повишаването ѝ до 15 °С се стига до разпадане на образувалите се карбокатиони. Оптималната температура за провеждане на процеса е 7 – 10 °С.

Успоредно с основните продукти на процеса се получава сух газ, нереагирала бутан-бутиленова фракция и отработена сярна киселина. Сярната киселина се регенерира, а газовете могат да се използват за други цели.

Като суровина за алкилирането най-много се използва изобутан и в много редки случаи – изопентан. По отношение на олефиновите въглеводороди етиленът не влиза в алкилиране с изобутан, пропиленът лесно се алкилира, но полученият продукт е с ниско октаново число. По-висшите алкени са по-склонни към реакции на деструктивно алкилиране, при което се образуват нискомолекулни и нискооктанови продукти. Диеновите въглеводороди образуват сложни киселиннорастворими продукти и разреждат киселината. По тази причина те трябва да не се съдържат в суровината.

Основните параметри за управление на технологичния процес на сярно-киселото алкилиране са налягането, температурата, обемната скорост на суровината, концентрацията на киселината, съотношението между изобутан към олефина, киселина към суровина и интензивност на разбъркването на суровината с катализатора.

Процесът алкилиране се осъществява при взаимодействие на олефини със изобутан. Популярността на процеса се обяснява с това, че той е евтин и използва достъпни суровини. В цеха е предвидена възможност за преработване на два вида суровини. В основния вариант за суровина се използва бутан-бутиленова фракция от производство “Каталитичен крекинг”. В допълнителния вариант като суровина се използва смес от бутан-бутиленова и про-пан-пропиленова фракция.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Получаването на високооктанов алкилат за произвежданите бензини е извършено чрез използването на суровина със състав представен в таблица 1. По експериментален път е установено, че при алкилиране на изобутан с линейни олефини с крайни положения на двойните връзки (пропилен, 1-бутен), като първични продукти се получават диметилалкани. Като първични продукти на алкилирането на изобутан с 2-бутен и изобутилен се явяват триметилпентани. Процеса се усложнява до многочислени, паралелни и последователни реакции, основните от които са изомеризация, полимеризация и деструктивно алкилиране,

ведещи до образуването на въглеводороди с различни молекулни маси.

Таблица 1. Състав на бутан-бутиленова фракция

№	Наименование на компонента	Стойност, % мас.
1	Пропилен	0.08
2	Пропан	2.63
3	n-бутилени	30.08
4	Изобутилени	9.81
5	n-бутан	8.36
6	Изобутан	47.04
7	C ₅ и по-високи	1.01
8	Други	0.06
	Всичко:	100
9	Съдържание на серни съединения	0.02
10	Съдържание на влага	0.005
11	Съдържание на диени, не повече от	0.01

Бутан-бутиленовата фракция използвана в качеството на суровина за процеса на сярно-кисело алкилиране, съдържа известно количество примеси, които затрудняват протичането на основната реакция и водят до повишаване разхода на сярна киселина.

- Нормалните парафини (пропан, бутан и пентан) присъстват в суровината и се явяват като инертни разредители.
- Дивинилът (1,3-бутадиен) е един от нежелателните примеси в суровината за алкилиране, тъй като при контакт се разтваря в киселината, като я разрежда и замърсява.
- Вредни примеси в олефиновата суровина са влагата и серните съединения. След допълнително доочистване тяхното съдържание за изпълняване на научните изследвания е сведено до граници, които задоволяват стандартните изисквания.

Направените изследвания за влиянието на съотношението изобутан към бутени върху качеството на продукта са изпълнени при стабилен режим на работа за получаване на достоверни зависимости и изводи, постоянно натоварване на инсталацията по суровина за

периода на измерване – 40 м³/час, както и постоянно налягане в реакторите – 0.6 МРа.

Концентрацията на сярна киселина е в порядъка 91.6 – 92.0 % мас., което е в рамките на експерименталната грешка. Изследванията са изпълнени при брой на работещите реактори – 2. В таблица 2 са представени данни за влиянието на съотношението изобутан към бутени върху октановото число.

Таблица 2. Влияние на съотношението изобутан към бутени върху октановото число при различна температура

№	Съотношение изобутан към бутени	Температура, °С	Октаново число
1	7.0	13	94.8
2	7.3	14	94.2
3	8.2	12	95.2
4	9.4	10	95.3
5	10.2	9	95.7
6	10.8	8	96.0
7	11.2	7	96.2
8	12.9	6	96.4

В таблица 3 са представени данни за влиянието на съотношението изобутан към бутени върху октановото число на получавания продукт, при натоварване с 10 м³/час по-ниско, а именно – 30 м³/час.

Таблица 3. Влияние на съотношението изобутан към бутени върху октановото число при различна температура и по-ниско натоварване

№	Съотношение изобутан към бутени	Температура, °С	Октаново число
1	7.0	13	93.8
2	7.3	14	94.0
3	8.2	12	94.6
4	9.4	10	95.3
5	10.2	9	95.7
6	10.8	8	96.0
7	11.2	7	96.2
8	12.9	6	96.4

В следващата таблица са отразени резултати от направени изследвания при температура в интервала от 10 до 14 °С и натоварване 40 м³/час. Съотношението изобутан към бутени намалява от 10.0 до 6.2.

Таблица 4. Влияние на съотношението изобутан към бутени върху октановото число

№	Съотношение изобутан към бутени	Температура, °С	Октаново число
1	10.0	10	95.6
2	8.9	11	95.2
3	8.2	12	95.0
4	6.8	13	94.2
5	6.2	14	94.4

В таблица 5 са показани данни при изследване на влиянието на съотношението изобутан към бутени върху октановото число при повишаване на концентрацията на киселината в рамките от 94.3 до 95.6, по-ниска температура в реактора и брой на работещ реактор – 1.

Таблица 5. Влияние на съотношението изобутан към бутени върху октановото число

№	Съотношение изобутан към бутени	Температура, °С	Октаново число
1	9.3	8	95.4
2	11.2	7	96.0
3	12.0	6	96.4
4	13.1	5	96.4
5	14.6	4	96.8

Направени са също така изследвания за установяване влиянието на съотношението изобутан към бутени върху октановото число при постоянна температура, при два работещи реактора, относително постоянно натоварване на инсталацията (в рамките на експерименталната грешка). Данните са представени в таблица 6.

Таблица 6. Влияние на съотношението изобутан към бутени върху октановото число при постоянна температура

№	Съотношение изобутан към бутени	Температура, °С	Октаново число
1	5.6	8	94.0
2	6.0	8	94.4
3	6.7	8	94.2
4	6.8	8	94.2
5	7.1	8	94.2
6	7.8	8	94.6
7	7.8	8	95.0
8	7.9	8	94.8
9	8.0	8	95.0
10	8.1	8	95.0
11	8.1	8	94.8
12	8.3	8	95.0
13	8.4	8	95.0
14	9.1	8	95.2
15	9.2	8	96.0
16	9.2	8	95.6
17	9.4	8	95.6
18	10.2	8	95.8
19	11.9	8	95.8
20	12.0	8	96.0
21	12.0	8	96.2
22	13.0	8	96.3
23	14.1	8	97.0

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

От представените данни от таблица 2 се вижда, че имаме постепенно насищане на системата с изобутан за период от няколко дни при натоварване близко до максималното. Показано е, как натрупването на изобутан в системата (в следствие на подавана суровина с високо съотношение) води до по-голяма циркулация на същия който играе и роля на хладагент и температурата в реакторите се е понижила значително от 14 до 6 °С, а октановото число се е повишило с почти 3 пункта.

В таблица 3 са представени данни от изследване влиянието на съотношението изобутан към бутени при по-ниски нива на съотношението и значително по-ниско постоянно натоварване. Получените

резултати показват, че и при по-ниско натоварване тенденцията е за повишаване съотношението изобутан към бутени и намаляване на температурата от 14 до 8 °С.

Резултатите представени в таблица 4 показват, че в тези случаи имаме плавно обедняване на системата изобутан към бутени за период от няколко дни при стабилно натоварване. В този случай октановото число пада с около 1 пункт, а температурата в реакторите се е повишила с 4 °С.

От таблица 5 се вижда, че при минимално натоварване, и много високи съотношения, полученият алкилат е с много високо октаново число. И тук е налице тенденцията за повишаване на октановото число при увеличение на съотношението на изобутан към бутени.

Представените данни в таблица 6 показват, че при еднаква температура и увеличаване на съотношението изобутан към бутени октановото число се покачва с около 3 пункта, освен това покачването на температурата с два градуса от 8 – 10 °С не се отразява върху стойностите на октановото число.

В заключение трябва да се отбележи, че увеличаването на съотношението на изобутан към бутени благоприятства основните реакции на алкилиране, т.е. води до повишаване на октановото число на получавания алкилат. За рентабилност на инсталацията максималното учеличаване на съотношението изобутан към бутени се поддържа 10:1. От направените изследвания и показани резултати се вижда, че съотношението изобутан към бутени влияе пряко върху селективността на процеса и октановото число на получавания продукт.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аморели А., И.Д. Амос, С.П. Хелсиг и други, Нефт, газ и нефтехимия за рубежом, № 1, (2001), с. 36-42.
2. Лещев С.М., Ю.И.Денисенко, Нефтехимия, 33, № 1, (1998), с. 76-81.
3. Петков П., Д. Минков и Д.Йорданов, Химия и технология на нефта и газа, Университет „проф. д-р Асен Златаров“ – Бургас, 2007, с. 261.

Представена за печат на 16.10.2007 г.