

УДК 001(091); 665.733.5

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КОНСТРУКЦИИ РЕАКТОРА ОТЕЧЕСТВЕННЫХ УСТАНОВОК СЕРНОКИСЛОТНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ

Магомадова М.Х.¹, Ахмадова Х.Х.²

Грозненский государственный нефтяной институт, г. Грозный
e-mail: ¹emina8383@mail.ru, ²hava9550@mail.ru

Егуткин Н.Л.

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, г. Уфа
e-mail: egutkin@anrb.ru

Сыркин А.М.

Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа
e-mail: syrkinam@mail.ru

Аннотация. В статье рассматриваются вопросы истории становления отечественного процесса сернокислотного алкилирования. Проведен сравнительный анализ работы первых реакторов процесса сернокислотного алкилирования отечественного и американского производства.

Ключевые слова: реактор, сернокислотное алкилирование, системы охлаждения, отечественные установки, американские установки, изобутан, бутилены, алкилбензин

Первая промышленная установка для осуществления процесса сернокислотного алкилирования изобутана бутиленами в Советском Союзе – установка под шифром №25 завода «Нефтегаз» построена в г. Грозном по научно-исследовательским данным ГрозНИИ в 1942 г. Проект установки выполнен «Гипрогрознефтью».

Эта установка была оборудована реактором упрощенной конструкции, не имевшим механического перемешивания углеводородов с катализатором и с так называемой «открытой» системой охлаждения, которое достигалось за счет тепла испарения части углеводородов, непрерывно отсасываемых из реактора специальным компрессором.

Анализ работы первой советской установки алкилирования в период 1943-1946 гг. показал, что установка работала в этот период неудовлетворительно, и одной из основных причин этого являлась несовершенная конструкция реактора.

Основным недостатком конструкции реактора сернокислотного алкилирования являлась весьма примитивная для процесса алкилирования система охлаждения, которая вызывала повышение температуры процесса до 30 °С, что являлось недопустимо высоким.

Несовершенство конструктивного оформления системы коммуникаций реактора для быстрых откачек и закачек продукта приводило к резкому увеличению времени контакта, особенно для периодического процесса, которое составляло 8 часов, вместо требуемых 40-60 мин.

Многие задвижки и вентили на установке, в том числе и на реакторе, были изготовлены из обычной стали и оказались непригодными для постоянных открытий и закрытий и систематически ломались. Это приводило к весьма значительным потерям продукта. При непрерывной работе установки, когда пользование этими задвижками и вентилями было значительно более редким, поломки случались значительно реже.

Конструктивные недостатки реактора существенно влияли на количественные и качественные показатели работы установки, особенно на качество получаемого алкилбензина [1-3].

С целью улучшения работы грозненских установок сернокислотного алкилирования в ГрозНИИ в 1946 году были проанализированы вопросы, касающиеся конструкции основного аппарата установки – реактора. Для этого был проведен сравнительный анализ работы реакторов процесса алкилирования отечественного и американского производства.

Анализ работы зарубежных установок сернокислотного алкилирования в сравнение с отечественными за рассматриваемый период показал более стабильную работу зарубежных установок и получение алкилбензина лучшего качества, чем отечественная продукция.

В период с 1939 по 1945 г. количество действующих установок сернокислотного алкилирования в США выросло с 6 до 42, а суточная производительность – с 392 тонн до 8 - 10 тысяч тонн алкилбензина.

Применявшиеся в американской практике промышленные алкилирующие установки имели в своей основе схожие принципиальные технологические схемы, отличавшиеся друг от друга схемами отдельных аппаратов. Эти различия относились главным образом к ректификационному отделению и к конструкции реактора.

В американской практике на начальном этапе внедрения процесса алкилирования нашли наибольшее распространение два типа реактора – с закрытой и открытой системой охлаждения продуктов реакции.

Особенностью первого типа реактора (рис. 1) являлось создание холода в реакционной зоне путем испарения аммиака (или пропана) в закрытой системе и создание эмульсии углеводород - кислота с помощью специальных смесительных устройств, расположенных внутри аппарата.

К этому типу относился вертикальный контактор «Стредфорда», который применялся на установках фирмы «Foster Wheeler Corp» [1, 4].

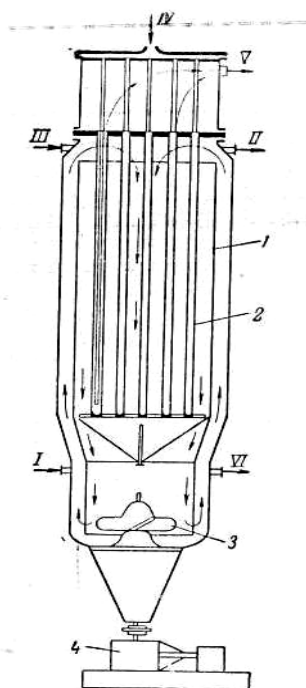


Рис. 1. Вертикальный контактный реактор «Стредфорда»:

1 – обечайка; 2 – трубный пучок; 3 – пропеллерная мешалка; 4 – паровая турбина.

Линии: I – сырье; II – продукт алкилирования; III – серная кислота;

IV – жидкий хладагент; V – пары хладагента; VI – откачка при остановке

На основании литературных данных было установлено [1, 5, 6], что реакторные устройства этого типа являлись конструктивно сравнительно сложными аппаратами, но обеспечивающими необходимую температуру реакционного пространства и полноту превращения непредельных, а также гибкую работу независимо от фракционного состава сырья.

Алкиляторы этого типа были установлены на алкилирующих установках фирмы «Kellogg».

Особенностями второго типа реактора (рис. 2) являлось создание низкой температуры в реакционной зоне путем испарения части находящихся в ней легких углеводородов и создание эмульсии углеводород - кислота за счет внешней циркуляции некоторого количества продукта с последующим пропуском его через систему смесителей и сопел.

Реактором (рис. 2) служила горизонтально расположенная емкость, разделенная перегородками на несколько секций – чаще две (иногда три). Первая секция выполняла роль реактора, остальные – функции кислотных отстойников.

Смесь сырья и кислоты под давлением вводилась в первую секцию через несколько специальных вводных патрубков – сопел для интенсивного перемешивания жидкости, находящейся в первой секции. Необходимую температуру в реакторе поддерживали за счет холода от испарения части углеводородов.

Последнее осуществляли специальным компрессором, который отсасывал порцию углеводородов (пропан и частично изобутан) из реактора, компримировал ее и после охлаждения вновь возвращал в реактор.

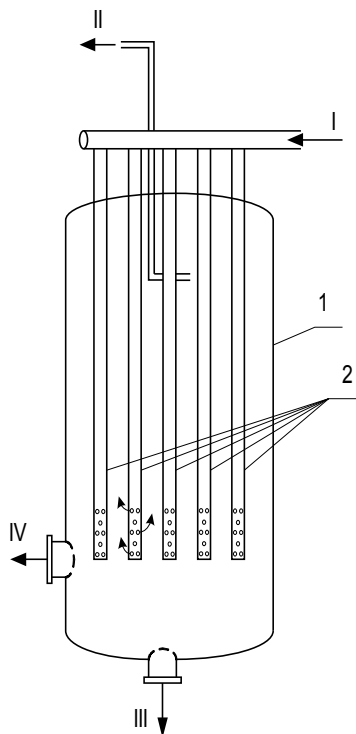


Рис. 2 Реактор с открытой системой охлаждения:

1 – реактор; 2 – патрубки с отверстиями

Линии: I – ввод и распределение циркулирующих смесей;

II – отвод испаряющихся углеводородов; III – вывод кислоты;

IV – вывод циркулирующей смеси

Реакторные устройства этого типа являлись конструктивно весьма простыми аппаратами, обеспечивали необходимую температуру реакционного пространства и гибкую работу при алкилировании фракции C_4 , но не обеспечивали полноту превращения непредельных углеводородов, вследствие частичного разрушения эмульсии углеводороды - кислота при их испарении.

Кроме алкилирующих установок с реакторами, отличающимися системой охлаждения, в американской практике имелись и установки с другими конструктивными различиями по подаче сырья, оформлению ректификационной части установки.

При сравнительном анализе установок сернокислотного алкилирования отечественного и американского производства эффективность работы реакторов оценивалась по трем показателям: создание низкой температуры в реакционной

зоне, полнота превращения бутиленов, конструктивные особенности и гибкость работы реактора.

Наблюдения за реакционной зоной с открытым испарением, проведенные в ГрозНИИ в течение нескольких лет показали, что этот способ дает удовлетворительные результаты с точки зрения обеспечения требуемой температуры в реакционной зоне при соблюдении следующих условий.

Во-первых, поступающее сырье не должно быть излишне тяжелым. В случае попадания большого количества углеводородов C_5 и C_6 испарение затруднено.

Во-вторых, должно быть обеспечено равномерное возвращение в реакционную зону испаренных углеводородов, являющихся наиболее легкими. Поэтому в случае их несвоевременного возвращения, условия испарения ухудшаются.

В третьих, должны быть приняты меры против падения крепости кислоты в реакционной зоне ниже заданной величины 88 - 89 %. В противном случае скорость дальнейшего снижения крепости резко увеличивается и это вызывает бурное выделение тепла. В частности, должно быть исключено попадание воды в реакционную зону [1, 7].

Закрытая система охлаждения, которая применялась на американских заводах, не требовала каких-либо специальных условий. То обстоятельство, что в реакторе типа «Стредфорда» система охлаждения, является независимой от других регулируемых параметров, делала его работу значительно более гибкой по сравнению с работой отечественных реакторов, имеющих открытую систему охлаждения. Эта гибкость выражалась в возможном изменении в широких пределах фракционного состава сырья для алкилирования – от C_3 до бензиновых фракций с концом кипения 140 - 170 °С.

Одним из важнейших факторов, определяющих качество алкилбензина, является полнота превращения углеводородов в реакционной зоне. В случае полного окончания реакции количество бутиленов в потоке, выходящем из реактора, должно приближаться к нулю, а отношение изобутан: бутилен – к бесконечности.

Действительно, в американской практике количество бутиленов, оставшихся в продукте после прохождения им реакционной зоны, приближалось к нулю. Отечественный же опыт работы реакторов с открытой системой испарения показал, что содержание бутиленов в продуктах на выходе из реакторов, как правило, колебалось в пределах от 1 до 6 %, а иногда достигало даже 12 %.

Недостаточность полноты превращения бутиленов при открытой системе была связано с двумя основными факторами: во-первых, разрушением эмульсии углеводород - кислота вследствие испарения части углеводородов, составляющих эту эмульсию и, во-вторых, наличием неподвижных участков в реакционной зоне, в которых не происходит тесного соприкосновения кислоты с углеводородами.

Реакторные устройства типа «Стредфорда», в которых регулирование температуры и образование эмульсии производилось независимо друг от друга, а

перемешивание достигалось с помощью вентиляторов, не обладали указанными недостатками.

Реакторы с открытой системой охлаждения являлись весьма простыми аппаратами. Они представляли собой горизонтально расположенную цилиндрическую емкость, разделенную перегородками на несколько секций (чаще всего две, иногда три). Первая секция является собственно реактором, остальные выполняют функции кислотных отстойников. Перегородки по ходу продукта имеют убывающую высоту, что обеспечивает, перетек жидкости из одной секции в другую.

Реакторы типа «Стредфорда» значительно более сложны в конструкционном оформлении. Их сложность обусловлена наличием:

- повышенного давления в аппаратуре;
- системы змеевиков для циркулирующего хладагента, работающих под повышенным давлением и расположенных в коррозионной среде;
- смесителей специальной конструкции, предназначенных для создания эмульсии.

Указанная сложность конструкции аппарата обуславливала также ряд трудностей, связанных с уходом за ним в эксплуатационных условиях [1, 5, 6].

Однако, несмотря на конструкционные сложности, для вновь строящихся отечественных промышленных установок сернокислотного алкилирования было рекомендовано изготовление именно реакционных устройств с закрытой системой охлаждения.

В 1953 г. в Грозном на Новогрозненском заводе (НГНПЗ) была введена в эксплуатацию вторая – №25-1 и в конце апреля 1954 г. вошла в строй третья алкилирующая установка №25-2.

Вторая и третья установки были оборудованы реакторами с механическим перемешиванием углеводородов с катализатором и "закрытой" системой охлаждения, которое достигалось в результате испарения жидкого аммиака в пучке труб, опущенном в реактор [1, 3].

Литература

1. Дорогочинский А.З., Лютер А.В. К вопросу о технологической схеме и конструкции реактора установок сернокислотного алкилирования // Улучшение работы Грозненских установок, производящих высокооктановые добавки к авиабензинам: научно-техн. отчет / ГрозНИИ. – 1946. – 29 с.

2. Дорогочинский А.З., Лютер А.В. Анализ работы аппаратов установки №25 в условиях повышенной производительности последней по сырью // Исследование путей более широкого внедрения в промышленность процесса алкилирования изобутана алкенами: научно-техн. отчет / ГрозНИИ. – 1949. – С. 40-101.

3. Башилов А.А., Дорогочинский А.З., Лютер А.В., Гольдштейн Ю.А. Некоторые итоги промышленного осуществления в г. Грозном процесса сернокислотного алкилирования изобутана бутиленами // Оказание технической помощи в пуске и освоении новых газоперерабатывающих установок на Новогрозненском НПЗ: аннотация, доклад и заключение / ГрозНИИ. – 1954. – С. 7-19.

4. Нерсесов Л.Г. Современные процессы алкилирования для производства моторных топлив в США. – М.: Л.: Гостоптехиздат, 1947. – 48 с.

5. Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки /Под ред. К.А. Кобе, Дж. Дж. Мак-Кета. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – 280 с.

6. Дорогочинский А.З., Лютер А.В., Вольпова Е.Г. Сернокислотное алкилирование изопарафинов олефинами. – М.: Химия, 1970. – 216 с.

7. Киселев Т.А. Современные методы переработки нефти. – М.: Л.: Гостоптехиздат, 1945. – 164 с.

IMPROVING THE REACTOR DESIGN OF DOMESTIC SULFURIC ACID ALKYLATION UNIT

M.Kh. Magomadova, Kh.Kh. Akhmadova

*Grozny State Petroleum Institute
Grozny, Chechen Republic, Russia
e-mail: ¹emina8383@mail.ru, ²hava9550@mail.ru*

N.L. Egutkin,

Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Centre of RAS, Ufa, Russia

A.M. Syrkin

*Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia
e-mail: syrkinam@mail.ru*

Abstract. *The article is devoted to history of establishing of domestic alkylation process. A comparative analysis of the reactors of the sulfuric acid alkylation of the first domestic and American production.*

Keywords: *reactor, sulfuric acid alkylation, refrigeration system, domestic installation, american installation, isobutane, butylene, alkilbenzin*

References

1. Dorogochinskii A.Z., Lyuter A.V. K voprosu o tekhnologicheskoi skheme i konstruktsii reaktora ustanovok sernokislotnogo alkilirovaniya (On the technological scheme and design of the reactor of sulfuric acid alkylation units) in *Uluchsheniye raboty Groznenskikh ustanovok, proizvodnyashchikh vysokooktanovye dobavki k aviabenzinam: nauchno-tekhn. otchet (Improvement of Grozny units that produce high-octane aviation fuel additives: scientific-technical report)*, GrozNII, 1946, 29 p.

2. Dorogochinskii A.Z., Lyuter A.V. Analiz raboty apparatov ustanovki №25 v usloviyakh povyshennoi proizvoditel'nosti poslednei po syr'yu (Analysis of the work unit Num. 25 in terms of increased productivity on raw materials) in *Issledovanie putei bolee shirokogo vnedreniya v promyshlennost' protsessa alkilirovaniya izobutana alkenami: nauchno-tekhn. otchet (Study ways to more widespread adoption in the industrial process of alkylation of isobutane with alkenes: scientific-technical report)*, GrozNII, 1949, pp. 40-101.

3. Bashilov A.A., Dorogochinskii A.Z., Lyuter A.V., Gol'dshtein Yu.A. Nekotorye itogi promyshlennogo osushchestvleniya v g. Groznom protsessa sernokislotnogo alkilirovaniya izobutana butilenami (Some results of the industrial implementation at Grozny city the sulfuric acid alkylation of isobutane with butylenes) in *Okazanie tekhnicheskoi pomoshchi v puske i osvoenii novykh gazopererabatyvayushchikh ustanovok*

na Novogroznenskom NPZ (Provide technical assistance to start-up and development of new gas processing plants on Novogroznensky Refinery), GrozNII, 1954, pp. 7-19.

4. Nersesov L.G. *Sovremennye protsessy alkilirovaniya dlya proizvodstva motornykh topliv v SshA (Modern alkylation process for the production of motor fuels in the USA)*. Moscow, Lenigrad: Gostoptekhizdat, 1947, 48 p.

5. *Noveishie dostizheniya neftekhimii i neftepererabotki (The latest achievements in petrochemistry and oil refining)*. Transl. from eng. Moscow: Gostoptekhizdat, 1961, 280 p.

6. Dorogochinskii A.Z., Lyuter A.V., Vol'pova E.G. *Sernokislotnoe alkilirovanie izoparafinov olefinami (Sulfuric acid alkylation of isoparaffins with olefins)*. Moscow: Khimiya, 1970, 216 p.

7. Kiselev T.A. *Sovremennye metody pererabotki nefti (Modern methods of oil refining)*. Moscow, Lenigrad: Gostoptekhizdat, 1945, 164 p.