УДК 622.276.4

ОСВОЕНИЕ ПЕРВЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ УСТАНОВОК СЕРНОКИСЛОТНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ В СССР

[1]Ахмадова Х.Х., [1]Магомадова Мад.Х., [1]Магомадова Мар.Х., [2]Сыркин А.М.

[1]ФГБОУ ВО «Грозненский государственный нефтяной технический университет им. акад. М.Д. Миллионщикова», Грозный, e-mail: Hava9550@mail.ru;

[2]ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», Уфа, e-mail: syrkinam@mail.ru

В статье приведены сведения о строительстве и начале эксплуатации первых в стране и г. Грозном промышленных установок сернокислотного алкилирования в период 1942–1954 гг. Показано, что строительство в Грозном алкилирующей установки № 25 осуществлялось в трудный для СССР военный 1942 год. Основным источником сырья установки сернокислотного алкилирования в период 1942–1950 гг. являлась фракция C_4 термического крекинга. Строительство в Грозном двух установок каталитического крекинга способствовало нормализации обстановки с сырьем и строительству еще двух более технологически совершенных установок алкилирования на Новогрозненском заводе в 1953 и 1954 гг. За анализируемый период эксплуатации первых грозненских установок алкилирования изобутана бутиленами были установлены некоторые закономерности и особенности сернокислотного алкилирования, в частности влияние качества и количества сырья, влияние конструкции реактора.

Ключевые слова: сернокислотное алкилирование, установки алкилирования, Новогрозненский завод, изобутан, бутилен, закономерности процесса, конструкция реактора, качество сырья и катализатора, серная кислота, алкилбензин

MASTERING OF THE FIRST INDUSTRIAL UNITS OF SULFURIC ACID ALKYLATING IS IN THE USSR

[1]Akhmadova Kh.Kh., [1]Magomadova Mad.Kh., [1]Magomadova Mar.Kh., [2]Syrkin A.M.

[1]Grozny State Oil Technical University of acad. M.D. Millionshchikova, Grozny, e-mail: Hava9550@mail.ru;

[2]Ufa State Oil Technical University, Ufa, e-mail: syrkinam@mail.ru

This article contains information about the construction and early operation of the first in the country and the city of Grozny industrial sulfuric acid alkylation units in the period 1942–1954 years. It is shown that the construction in Grozny alkylating № 25 installation was carried out in a difficult war for the Soviet Union 1942 year. The main source of raw materials installation of sulfuric acid alkylation during 1942–1950 years C_4 fraction was thermal cracking. Construction in Grozny two catalytic cracking units contributed to the normalization of the situation with raw materials, and the construction of two more technologically advanced facilities in the alkylation Novogroznensky plant in 1953 and 1954 years. During the analyzed period of operation of the first facilities in Grozny alkylation of isobutane by butylenes some patterns were established, and especially sulfuric acid alkylation, in particular the impact of the quality and quantity of raw materials, the impact of reactor design.

Keywords: sulphuric acid alkylation, install alkylation, Novogroznenskij plant, butylene, isobutane, process patterns, design reactor, quality raw materials and catalyst, sulfuric acid, alkylbenzene

Грозненцы внесли значительный вклад в освоение процесса сернокислотного алкилирования в Советском Союзе. В 1943 году в связи с пуском в эксплуатацию первой в Союзе грозненской установки сернокислотного алкилирования фракции C_4 в СССР был сделан серьезный шаг вперед в развитии новой отрасли нефтеперерабатывающей промышленности – химической переработки газов.

Освоение производства алкилбензина в Грозном прошло в своем развитии несколько этапов.

Первым этапом явилось строительство промышленной установки сернокислотного алкилирования изобутана бутиленами для производства алкилбензина. Эта установка под шифром № 25 была построена в Грозном в цехе № 4 завода № 867 («Нефтегаз») в августе 1942 года по научно-исследовательским и проектным данным ГрозНИИ и Гипрогрознефти и пущена в пробную эксплуатацию в середине 1943 г.

Работы по исследованию и разработке технологии процесса сернокислотного алкилирования, промышленному внедрению и освоению этой установки проводились под руководством А.З. Дорогочинского и А.В. Лютера [4–9].

В работе по освоению алкилирующей установки № 25 принимали участие [10]:

– коллектив газовой лаборатории ГрозНИИ в составе инженеров Д.М. Мусниковой, Е.А. Скрипник, Л.И. Еремченко

и А. Казимирчак под руководством начальника лаборатории А.В. Выборова, зам. начальника лаборатории Е.Г. Вольповой;

– коллектив лаборатории заводских инсталляций в составе инженеров Воронкова и Обушникова под руководством начальника лаборатории А.В. Лютер, зам. начальника Е.С. Левченко;

– коллектив сырьевой лаборатории под руководством П.С. Лисицина;

– коллектив лаборатории испытания топлив под руководством А.Г. Кречетова.

На установке № 25 приобретался первый опыт освоения процесса алкилирования и были выработаны первые промышленные партии отечественного алкилбензина.

Пуск и освоение установки осуществлялись в 1943 году в весьма сложных условиях, связанных с военным временем [10].

В этот период в Грозном происходило быстрое восстановление демонтированных заводов и установок, а также энергетической базы, необходимой для их пуска. Причем осуществлялось это при большом недостатке квалифицированной рабочей силы, материалов и оборудования. Соответственно, работа пускаемых в эксплуатацию установок с точки зрения мирного времени обладала многочисленными недостатками: систематически отсутствовали сырье и водяной пар, отдельные аппараты являлись неисправными, КИП часто не давал требуемой точности регулировки и возможности отдельных замеров, иногда даже и материального баланса. Значительное количество резервуаров и емкостей в г. Грозном было уничтожено во время бомбардировки в октябре 1943 года.

Эти общие недостатки усугублялась недостатками, особенно присущими газолиновому производству: отсутствие аппаратуры для организации нормального лабораторного контроля за работой установок, неудовлетворительное состояние емкостей и замерных приспособлений и т.д.

В связи с этим пуск установки носил периодический характер.

В связи с перечисленными сложностями и особыми условиями пуск установки № 25 был начат лишь в мае – июне 1943 года. Причем работа проводилась не на проектном сырье и не по проектной схеме. После неудачной работы с 7 по 26 июня установка простояла из-за отсутствия сырья и пара до октября 1943 г., и затем, проработав некоторое время с 10 по 14 октября уже на проектном сырье (бутан-бутиленовой фракции) она была остановлена ввиду резко усилившихся в зимнее время затруднений с водяным паром [10, 15]. После этой остановки установка в 1943 году больше не работала и возобновила свою работу в начале 1944 г.

По мере ввода в эксплуатацию на грозненских заводах различных установок по вторичным процессам: термического крекинга, каталитического крекинга, производства полимербензина – происходило изменение состава и качества сырья первой акилирующей установки, что влияло на качество получаемого алкилата [15].

В 1943–1950-е годы основным сырьем грозненской установки алкилирования являлась фракция C_4 термокрекинга. Связано это было с тем, что, в отличие от ряда других районов СССР, в Грозном было сосредоточено большое количество работающих установок термического крекинга. Это обуславливало повышенную сравнительно с другими отечественными нефтеперерабатывающими заводами концентрацию в сырье алкилирующих установок нормального бутана. В этом сырье было мало бутиленов, ощущался значительный недостаток изобутана, и наоборот, количество нормального бутана и других инертных компонентов – пропана и пентанов доходило до 60 и более процентов [10].

Для нормального функционирования опытно-промышленной алкилирующей установки № 25 необходимо было поддерживать соотношение изобутан : бутилены, которое должно было быть не ниже 1,2–1,25.

Поэтому необходимо было принять особые меры, позволяющие повысить этот показатель до требуемой величины. Этими мерами являлись либо привлечение извне достаточных количеств изобутана, либо тщательное сохранение наличного изобутана с одновременным удалением излишнего количества непредельных [10, 15].

Первый путь являлся наиболее эффективным. Однако для его осуществления было необходимо быстро закончить разработку процессов изомеризации нормального бутана и процессов каталитического крекинга, продукты которого, как известно, содержат значительный избыток изобутана.

В 1943–1945 гг. в Грозном имелся только один второй путь, который и применялся на практике [11, 12, 15]. Но одновременно ГрозНИИ и трестом «Нефтезаводпроект» в конце 1944 – начале 1945 гг. разрабатывался проект первой опытно-промышленной установки каталитического крекинга отечественной системы 43-1 [1, 2]. Основная аппаратура этой установки была

изготовлена на заводе «Красный Молот». Строительно-монтажные работы производились объединением «Грознефтегаз» и трестом «Грознефтезаводстрой» в 1945 – начале 1946 гг. [1].

Установка была построена на территории крекинг-завода № 867 г. Грозного на месте бывшей установки термического крекинга системы «Виккерс», и 1 мая 1946 г. была пущена в эксплуатацию. В результате освоения процесса каталитического крекинга на установке были получены 27% базового авиабензина и 6,4% изобутана, который использовался в качестве сырья установки алкилирования № 25.

В середине 1946 г. Совет Министров СССР принял решение о строительстве топливных заводов с установками каталитического крекинга в качестве основных технологических единиц. В 1947 г. было развернуто проектирование промышленных установок в трестах «Грознефтепроект» и «Нефтепроект» [2].

В качестве базы для строительства грозненской промышленной установки каталитического крекинга на крекинг-заводе № 867 была выбрана одинарная крекинг-установка термического крекинга № 5 системы Винклер-Коха, рядом с которой в результате произведенного в 1948 г. демонтажа установки термического крекинга № 6 системы Винклер-Коха образовалась свободная площадка достаточных размеров, и рядом имелась компрессорная станция и адсорбционно-стабилизационная установка, пригодные после некоторой реконструкции для переработки легких продуктов каталитического крекинга [2].

Сооруженная в 1949 г. установка каталитического крекинга № 5 была полностью освоена в 1951 г. Установка состояла из двух блоков – блока крекинга и блока очистки бензина. Объем реакционного пространства блока крекинга был рассчитан на производительность 720 т/сутки по сырью, а блока очистки – на производительность 360 т/сутки.

Ввод в промышленную эксплуатацию установки каталитического крекинга № 5 создал реальную возможность обеспечить установку алкилирования № 25 необходимым количеством изобутана и создать нормальные условия для ее эксплуатации [16].

Это был второй этап в становлении процесса алкилирования в Грозном, который заключался в налаживании бесперебойной работы установки № 25 в условиях нормального избытка изобутана, обеспечившего высокие качества алкилбензина [16].

Одновременно с освоением установки № 5 отделом каталитического крекинга ГрозНИИ под руководством Б.К. Америка с 1950 г. была начата поисковая работа по разработке новой системы каталитического крекинга, которая наряду с экономичностью и простотой аппаратурного оформления отличалась технологической гибкостью, позволяющей осуществлять переработку тяжелого сырья. Институтом «Гипронефтезаводы» был выполнен технический проект установки типа 43-102, предназначенной для крекинга керосино-газойлевых фракций с получением авиабензина.

Установки этого типа, получившие широкое распространение в нефтепереработке Советского Союза, были введены в эксплуатацию в 1952 г. в Грозном в мае – июне 1953 г. Они состояли из трех блоков, которые были совершенно идентичны и рассчитаны на переработку 800 т/сут керосино-газойлевой фракции.

Таким образом, в 1953 г. на Новогрозненском нефтеперерабатывающем заводе в эксплуатации находились две установки каталитического крекинга. Одновременно, на этом же заводе осваивалась алкилирующая установка № 25-1 [17].

С пуском в 1953 г. в Грозном более совершенной, чем установка № 25, алкилирующей установки № 25-1, позволившей в несколько раз увеличить в Грозном выработку алкилбензина высоких качеств, наступил третий этап в производстве алкилбензина [17].

В 1954 г. на Новогрозненском заводе была введена в эксплуатацию третья алкилирующая установка № 25-2 [17].

Более чем 10-летний период эксплуатации первых грозненских установок сернокислотного алкилирования изобутана бутиленами позволил выявить некоторые закономерности и особенности этого процесса.

Прежде всего, было установлено влияние на процесс алкилирования конструкции реактора и качества применяемого сырья и катализатора [13, 14].

На установках алкилирования применялись два типа реакторов – без механического перемешивания (на установке № 25) и с механическим перемешиванием (на установках № 25-1 и № 25-2) [13].

Установка № 25 была оборудована упрощенным реактором, не имевшим механического перемешивания углеводородов с катализатором и с так называемой «открытой» системой охлаждения, которая достигалась за счет тепла испарения части углеводородов, непрерывно отсасываемых из реактора

специальным компрессором. Вторая и третья установки алкилирования № 25-1 и № 25-2 были оборудованы реакторами с механическим перемешиванием углеводородов с катализатором и с «закрытой» системой охлаждения, которая достигалась в результате испарения жидкого аммиака в пучке труб, опущенном в реактор.

Серьезным преимуществом второй системы являлась возможность создания одинаковой по свойствам эмульсии углеводородов и кислоты во всем объеме реактора и обеспечение условий для создания высококачественной эмульсии. Эти условия не могли быть осуществлены в реакторе первого типа с открытой системой охлаждения вследствие разрушения эмульсии при отсосе из реактора части углеводородов.

Реакция алкилирования в такой эмульсии протекала медленнее, сопровождаясь в большей мере побочными реакциями полимеризации, и, соответственно, наблюдался пониженный выход алкилбензина и ухудшение качества алкилпродуктов.

Поэтому, несмотря на то, что реакторы без механического перемешивания имели более простую конструкцию и в них выгоднее решался вопрос теплопередачи, для дальнейшего использования были рекомендованы реакторы с механическим перемешиванием и закрытой системой охлаждения [13, 14].

Как было выяснено из результатов эксплуатации грозненских алкилирующих установок большую роль в процессе алкилирования играла характеристика применяемого сырья. По улучшению качества применяемого в процессе алкилирования на первой алкилирующей установке сырья можно выделить несколько этапов [10, 15].

На первом этапе 1942–1949 гг. – до пуска в эксплуатацию первой в Союзе установки каталитического крекинга № 5 – сырьем служила фракция C_4 термокрекинга. В этом сырье было мало бутиленов, ощущался значительный недостаток изобутана, и наоборот, количество нормального бутана и других инертных компонентов – пропана и пентанов доходило до 60 и более процентов.

На втором этапе (1950–1953 гг.) после пуска установки каталитического крекинга № 5 появилась возможность несколько улучшить положение с изобутаном, в результате чего процесс алкилирования осуществлялся хотя и на отработанной фракции C_4, но с нормальным соотношением изобутана к бутиленам.

Наконец, на третьем этапе, начавшемся в 1953 г., после пуска установки каталитического крекинга 43-102, удалось, наконец, использовать в качестве сырья уже не отработанную, а свежую фракцию C_4 термокрекинга смешивая ее с фракцией C_4 каталитического крекинга, содержащей повышенное количество изобутана. Это обстоятельство позволило значительно улучшить качество получаемого алкилбензина: октановое число с 3,3 мл ТЭС – 105–106 пунктов; сортность с 3,3 мл ТЭС – 142–145 пунктов; удельный вес – 0,690.

Специфической особенностью грозненской нефтеперерабатывающей промышленности, в отличие от ряда других районов Союза, являлось большое количество работающих установок термического крекинга, что и определяло повышенную, сравнительно с другими заводами, концентрацию в сырье алкилирующих установок инертного, нормального бутана [3, 11, 14].

Немаловажное значение для процесса алкилирования, как показали работы ГрозНИИ, имел вопрос качества катализатора – серной кислоты.

В кислотах, поступавших на алкилирующие установки, содержалось в различных количествах железо, окиси азота и другие вещества. Эти и некоторые другие примеси оказывали заметное влияние как на общие показатели реакции алкилирования, так и на качество получаемых продуктов. Особенно сильное влияние оказывали соединения железа, которые являлись эмульгаторами, заметно изменяющими свойства и особенно стойкость эмульсии углеводородов и кислоты. Так, например, наличие в кислоте всего лишь 0,2 мас% сульфата двухвалентного железа почти в три раза повышало стойкость образующейся эмульсии. Общее время разложения эмульсии возрастало с 68 до 155 мин. Присутствие в кислоте трехвалентного железа, наоборот, уменьшало стойкость эмульсии.

Изменение свойств эмульсии сопровождалось изменением качества получающихся продуктов – уже при наличии в кислоте более 0,1% $FeSO_4$ получаемый алкилбензин утяжелялся, повышалась его непредельность, понижалось октановое число, заметно увеличивалось протекание побочных реакций, а также возрастал расход серной кислоты.

Наиболее отрицательной стороной применения серной кислоты в качестве катализатора являлась сильнейшая коррозия аппаратуры на установках сернокислотного алкилирования.

Опыт работы алкилирующей установки № 25 в Грозном указывал на то, что особенно коррозии были подвержены запорная арматура и циркуляционные насосы, которые за десятилетний период эксплуатации были сменены три раза. И только после того, как начали применять штоки и клапаны из нержавеющей стали, выход из строя насосов значительно сократился.

Фактические затраты на капитальный ремонт установки № 25, которые были произведены в период 1948–1954 гг., превысили в два раза реальную стоимость установки [3, 14].

Список литературы

1. Абдулмежидова З.А. Научные и проектные работы по созданию промышленных процессов каталитического крекинга: дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 2007. – 147 с.

2. Абдулмежидова З.А., Ахмадова Х.Х., Махмудова Л.Ш., Такаева М.А.,Сыркин А.М. Работы по созданию промышленных процессов каталитического крекинга: монография / отв. ред. Я.А. Максимов. – Красноярск: Научно-инновационный центр, 2011. – С. 130.

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

4. Дорогочинский А.З. Усовершенствование и освоение в промышленном масштабе процессов каталитической полимеризации и каталитического алкилирования // Научно-технический отчет ГрозНИИ. – 1943. – С. 58–87.

5. Дорогочинский А.З. Сернокислотное алкилирование изопарафинов / Научно-технический отчет ГрозНИИ. – 1944.

6. Дорогочинский А.З., Лютер А.В. О некоторых итогах выработки высокооктановых компонентов в г. Грозном в 1945 г. // Научно-технический отчет ГрозНИИ. – 1945. – С. 40–74.

7. Дорогочинский А.З. Диссертационная работа канд. наук / ЦИАТИМ. – 1946.

8. Дорогочинский А.З., Лютер А.В. К вопросу о технологической схеме и конструкции реактора установок сернокислотного алкилирования // Научно-технический отчет ГрозНИИ по теме № 17 за 1946 г.

9. Дорогочинский А.З., Лютер А.В. Сборник трудов ГрозНИИ. – Вып. 2. – 1947. – С. 81.

10. Дорогочинский А.З. Усовершенствование и освоение в промышленном масштабе процессов каталитической полимеризации и каталитического алкилирования // Научно-исследовательский отчет по теме 18. – ГрозНИИ. – 1943.

11. Дорогочинский А.З. Работа установки сернокислотного алкилирования (№ 25) в Грозном с применением в качестве сырья фракции С4 / А.З. Дорогочинский, А.В. Лютер // О некоторых итогах выработки высокооктановых компонентов в г. Грозном в 1945 г.: научно-техн. отчет / ГрозНИИ. – 1945. – С. 40–53.

12. Дорогочинский А.З. Об алкилировании широкой фракции (С4 + С5) в случае дефицита изобутана //Сборник работ: Труды ГрозНИИ. – Грозный: Грозненское областное изд-во, 1947. – Вып. 2. – С. 81–85.

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

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

15. Магомадова Мадина Х., Ахмадова Х.Х., Магомадова Марем Х., Сыркин А.М. Сырье первой грозненской установки сернокислотного алкилирования // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: материалы XXV Юбилейной Международной научно-технической конференции, посвященной памяти академика АН РБ, доктора химических наук, профессора Дилюса Лутфуллича Рахманкулова; Уфа, 6–8 декабря 2011. – Уфа: Реактив, 2011. – С. 219–220.

16. Обследование и участие в налаживание работы абсорбционно-стабилизационного блока установки каталитического крекинга завода № 867. Раздел 3. Анализ работы установки № 25 сернокислотного алкилирования завода № 803. Научно-технический отчет ГрозНИИ. – 1952. – С. 63–68.

17. Справка по вопросу производства алкилбензина на Новогрозненском НПЗ. – 1954. – С. 19–45.