

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Астраханский государственный технический университет
Институт нефти и газа**

Кафедра «Химическая технология переработки нефти и газа»

Проектирование установки сернокислотного алкилирования

Методические указания к выполнению курсового и
дипломного проекта
для студентов специальности 18.03.01 «Химическая
технология» очной и заочной форм обучения

Астрахань 2024

Составители – д.т.н., проф. Пивоварова Н.А., к.т.н. Морозов А.Ю.

Методические указания к выполнению курсового и дипломного проекта «Проект установки серноокислотного алкилирования» предназначен для студентов очной и заочной форм обучения по направлению подготовки бакалавров 18.03.01 «Химическая технология» / АГТУ; Сост.: Н.А. Пивоварова, А.Ю. Морозов, Астрахань: АГТУ, ХТНГ, 2024, 75 с.

Рецензент – к.т.н., доцент кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» Савенкова И.В.

Методические указания рассмотрены на заседании кафедры "Химическая технология переработки нефти и газа" 23 октября 2024 года (протокол № 13) рекомендованы к внутривузовскому изданию.

© Астраханский государственный технический университет

Содержание

Введение.....	4
1. Общие положения	6
1.1 Содержание и объем курсового проекта.....	6
1.2 Содержание разделов расчетно-пояснительной записки.....	6
1.3 Порядок отчетности по курсовому проекту	9
1.4 Оформление расчетно-пояснительной записки	9
2. Теоретические основы	10
2.1 Химизм и механизм процесса алкилирования	10
2.2 Катализаторы процесса алкилирования.....	12
2.3 Режимные показатели процесса.....	15
2.4 Промышленные установки алкилирования.....	17
2.5 Характеристика продуктов.....	28
2.6 Основное оборудование установки	28
2.7 Совершенствование процесса алкилирования	30
3. Расчет основных аппаратов установки	47
3.1 Определение исходных данных к расчету	47
3.2 Расчет реактора алкилирования	47
3.3 Расчет ректификационной колонны	62
3.4 Расчет сепаратора	62
3.5 Расчет теплообменных аппаратов.....	62
3.8 Расчет насосов.....	63
3.8 Расчет компрессоров	63
Список рекомендуемой литературы.....	64
Приложения	66

Введение

В настоящее время требования к качеству автомобильных бензинов ужесточились в связи с борьбой за сохранение окружающей среды. Технический регламент ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» устанавливает требования к составу автомобильного бензина по содержанию ароматических углеводородов и бензола (не более 35% об. и 1% об. соответственно) и использование оксигенатов для доведения до необходимого октанового числа.

Процесс алкилирования заключается в присоединении олефина к парафиновому углеводороду с образованием соответствующего углеводорода более высокого молекулярного веса. С точки зрения строения молекулы образовавшийся алкилпарафиновый углеводород может рассматриваться как исходный, алкилируемый олефином углеводород, у которого один атом водорода заменен алкильной группой. Однако основная реакция сопровождается рядом побочных, в результате чего образуется более или менее сложная углеводородная смесь. Процесс реализуется с использованием жидкого катализатора - серной или фтористоводородной кислоты.

Другой вариант процесса - гетерогенное алкилирование изобутана олефинами с использованием твердого катализатора позволяет производить алкилат с наибольшим октановым числом по исследовательскому методу (97 пунктов).

В нефтеперерабатывающей промышленности были осуществлены различные модификации процесса алкилирования - как с целью получения изопарафинов, так и для производства алкилароматических углеводородов. Наиболее распространены установки для алкилирования изобутана олефинами (в основном бутиленами) с получением широкой бензиновой фракции - алкилата. Алкилат, состоящий почти нацело из изопарафиновых углеводородов, имеет высокое октановое число (до 95 по моторному методу и до 97 по

исследовательскому методу) и применяется в качестве компонента автомобильных и авиационных бензинов. Во время второй мировой войны в качестве высокооктанового компонента авиационных бензинов широко использовался продукт алкилирования бензола пропиленом - изопропилбензол (кумол). В связи с непрерывным сокращением производства авиационного топлива для карбюраторных двигателей кумол утратил свое значение как топливный компонент, но используется как полупродукт при производстве фенола и ацетона. В годы второй мировой войны вырабатывали также (в ограниченном количестве) высокооктановый компонент неогексан - 2,2-диметилбутан путем термического алкилирования изобутана этиленом.

1. Общие положения

1.1 Содержание и объем курсового проекта

Работа над курсовым проектом способствует углублению, закреплению и систематизации знаний, полученных студентами при изучении теоретического материала и при прохождении ознакомительных и производственных практик на нефте- и газоперерабатывающих заводах. В процессе курсового проектирования формируются навыки по использованию методов и приемов проектирования технологических блоков и основных аппаратов.

Цель данного курсового проектирования - закрепление теоретического материала и знакомство с основами проектирования технологических установок, в конкретном случае - установки алкилирования бутан-битуленовой фракции.

Руководитель проекта выдает студенту на руки задание, которое является основанием для проектирования. Проект выполняется самостоятельно при консультации руководителя. Примерный объем курсового проекта определяется настоящими учебно-методическими указаниями и уточняется руководителем проекта.

Курсовой проект состоит из двух частей: расчетно-пояснительной записки и графической части. Расчетно-пояснительная записка курсового проекта в свою очередь состоит из двух разделов: теоретического и расчетного. Общий объем расчетно-пояснительной записки курсового проекта составляет 45-55 страниц машинного текста. Объем и примерное содержание отдельных разделов пояснительной записки приведены ниже. Графическая часть проекта включает технологическую схему установки на листе ватмана формата А1, выполненную в соответствии с требованиями ЕСКД.

1.2 Содержание разделов расчетно-пояснительной записки

Введение

Во вводной части курсового проекта исполнитель должен изложить задачи нефтеперерабатывающей промышленности при переработке нефти с целью производства топлив, значение и пути развития проектируемого процесса в

общей схеме переработки нефти.

Объем раздела "Введение" 1-2 страницы.

1 Теоретические основы процесса

1.1 Краткая характеристика процесса.

В данном разделе нужно осветить назначение процесса алкилирования, его разновидности. Показать, его место в общей структуре вторичных процессов переработки нефти, современное состояние в России и за рубежом.

1.2 Химизм и механизм процесса алкилирования.

Эффективность работы установки, выход и качество продуктов зависит от скорости химических реакций, протекающих одновременно в процессе. Правильному выбору технологического режима должно способствовать знание химизма и механизма процесса алкилирования. Этот материал можно найти в [1-11]. Во избежание чрезмерного увеличения объема проекта рекомендуется описать только современные теории и взгляды на механизм и химизм процесса, упомянув отечественных и зарубежных ученых, разработавших теории механизма и химизма.

1.3 Катализаторы процесса алкилирования.

Тип катализатора играет решающую роль при проектировании установки. От типа катализатора, производительности установки и качества перерабатываемого сырья зависит конструкция проектируемой аппаратуры и технологическая схема установки. Пользуясь знаниями о свойствах различных марок, катализатор нужно выбирать высокоэффективный, с помощью которого можно будет достичь наибольшую длительность цикла, высокую активность и селективность процесса алкилирования и принять совершенную технологическую схему.

1.4 Основные факторы и их влияние на процесс.

В данном подразделе приводят основные закономерности изменения состава и качества продуктов при варьировании технологических параметров, выбирают критерии оптимизации процесса по согласованию с руководителем. Обосновывают выбранный в проекте технологический режим.

Объем раздела «Теоретические основы процесса» 10-15 страниц текста, примерный список источников для подготовки раздела «Теоретические основы процесса» [1-11].

2 Характеристики сырья и получаемых продуктов.

Тип сырья процесса указывается в задании на проектирование, характеристики его выбирают по справочнику или практическим данным. Характеристику сырья целесообразно представить в виде таблицы (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Характеристика сырья

Фракция	Содержание индивидуальных углеводородов, вес. %					
	C_3H_6	C_3H_8	C_4H_8	изо- C_4H_{10}	н- C_4H_{10}	C_5H_{12}
ББФ	0,6	1,6	28	36,8	31,8	1,2

В зависимости от источника сырья некоторые компоненты могут отсутствовать/присутствовать дополнительно, тогда данные строчки необходимо убрать/добавить. Аналогичным образом приводятся характеристики всех получаемых на установке продуктов. Объем раздела «Характеристики сырья и получаемых продуктов» 2-4 страницы текста.

3 Выбор технологической схемы и ее описание

Выбор принципиальной схемы должен быть подчинен условиям, обеспечивающим снижение себестоимости:

- простота технологической схемы, состоящей из простых и эффективных аппаратов;
- минимальный износ катализатора при максимально возможном высоком значении индекса равновесной активности;
- максимальный выход алкилата и высокое октановое число;
- наиболее полная утилизация тепла на установке, обеспечивающая либо небольшие затраты, либо исключение топлива на осуществление процесса;
- низкий расход реагентов;
- низкие удельные капиталовложения.

Выбирая технологическую схему и аппаратуру, необходимо глубоко

разобраться в технологии и аппаратах выбранного процесса, иметь ясное представление об их достоинствах и недостатках.

Выбранная схема должна быть строго обоснована. Рекомендуемая литература для этого раздела: [1-11].

1.3 Порядок отчетности по курсовому проекту

В процессе проектирования студент должен регулярно отчитываться перед руководителем о ходе выполнения курсового проекта

Курсовое проектирование завершается защитой проекта, которая подводит итог самостоятельной работы студента. На защите студент должен показать знание теоретических основ процесса, умение обосновать выбор катализатора, аппаратного оформления проектируемой установки, знать назначение и устройство аппаратов, принципы управления технологическим режимом, знать характеристики сырья, получаемых продуктов и пути их рационального использования. Защита курсового проекта должна проходить в сроки, установленные кафедрой, в присутствии комиссии, в состав которой входят 2-3 преподавателя кафедры

1.4 Оформление расчетно-пояснительной записки

Оформление титульного листа и наименование отдельных разделов расчетно-пояснительной записки, порядок их расположения и рубрикацию рекомендуется производить в соответствии с приложениями *А* и *Б*.

2. Теоретические основы процесса

2.1 Химизм и механизм процесса алкилирования

Назначение процесса производство высокооктанового компонента бензина химическим синтезом изомеров C_8 на основе ББФ. Процесс протекает с выделением тепла фактический тепловой эффект (с учетом побочных реакций) составляет 85-90 кДж/моль прореагировавших олефинов.

В процессе протекают следующие реакции.

- основная - присоединение бутилена к изобутану с образованием 2,2,4-триметилпентана (при этом атом водорода изобутана замещается бутиленом),
- побочные - перенос водорода: две молекулы изобутана в присутствии пропилена дают изооктан и пропан (растет расход изобутана);
- деструктивное алкилирование: две молекулы изобутана и пропилен дают по одной молекуле изопентана и изогексана;
- полимеризация бутилена, возможная при недостатке изобутана и повышенной температуре; при этом растет расход дефицитного бутилена и образуются нежелательные продукты.

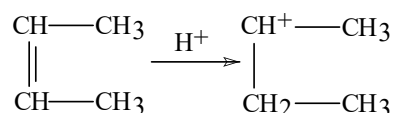
В результате протекания всех этих реакций в продуктах образуется пять основных углеводородов: триметилпентаны, диметилгексаны, легкая фракция C_4 - C_6 , тяжелая фракция C_9 и выше и растворенные в кислоте высокомолекулярные углеводороды (полимеры).

Требования к сырью процесса - максимальное содержание бутенов-1 и 2, главным образом вступающих в реакцию алкилирования и дающих 2,2,4-триметилпентан. Наиболее целесообразным сырьем процесса является ББФ процесса каталитического крекинга с соотношением изобутана к бутиленам примерно 1,2:1. Может вовлекаться также ББФ от процессов замедленного коксования и термокрекинга.

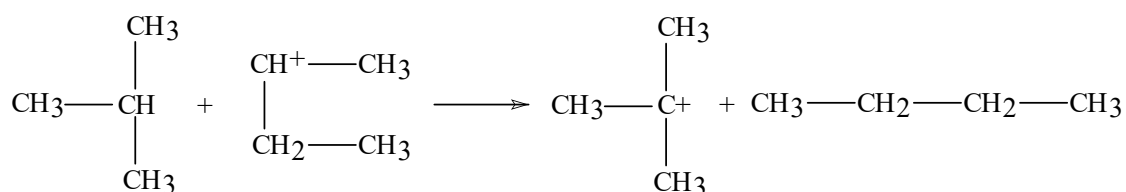
Алкилирование протекает по карбоний-ионному механизму. Наиболее достоверен, видимо, вариант, предложенный Шмерлингом, согласно которому реакция интенсифицируется взаимодействием следов олефина с протоном (первая

стадия). Возникающий ион реагирует с изопарафином, при этом образуются новый ион и парафиновый углеводород (вторая стадия). Затем этот новый ион присоединяется ко второй молекуле олефина с образованием иона большей молекулярной массы (третья стадия). На четвертой стадии происходит перегруппировка этого иона вследствие миграции заряда вдоль углеродной цепи. Пятая, последняя стадия - взаимодействие этого иона с изопарафином по третичной углерод-водородной связи с образованием конечных продуктов реакции и новых карбоний-ионов, способных продолжить цепь. Например, алкилирование изобутана бутеном-2 можно представить следующей схемой:

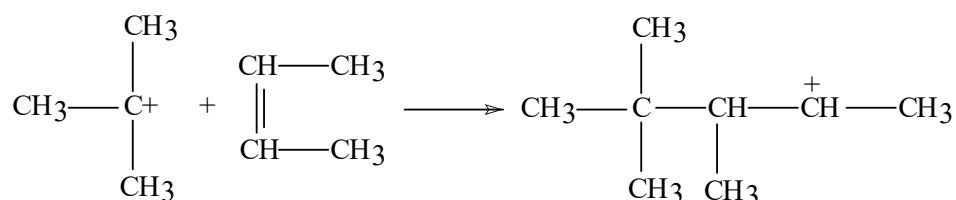
Первая стадия



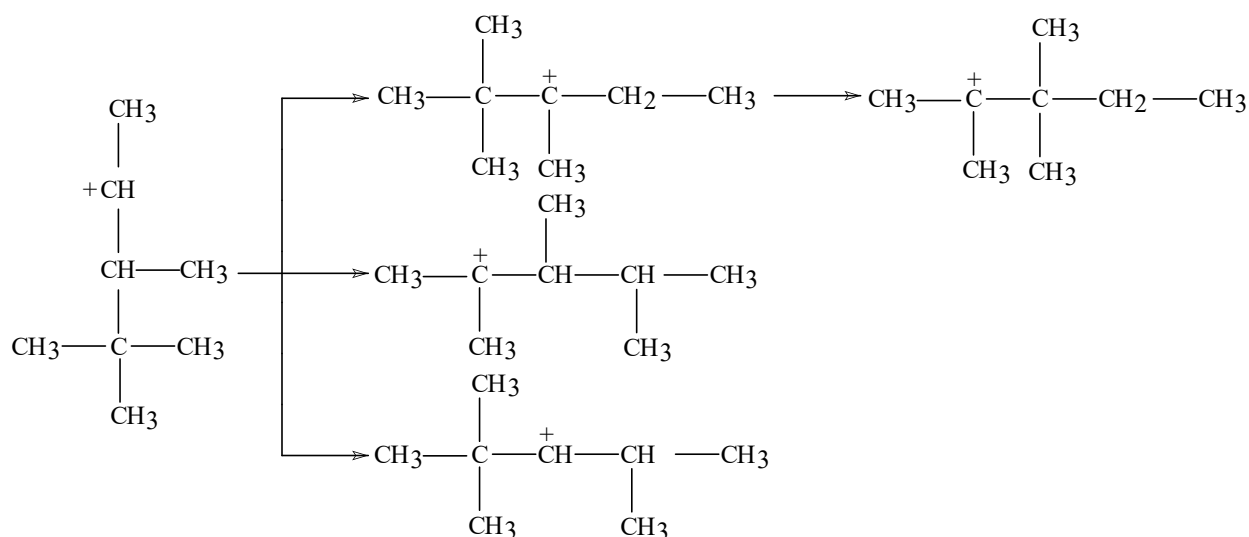
Вторая стадия



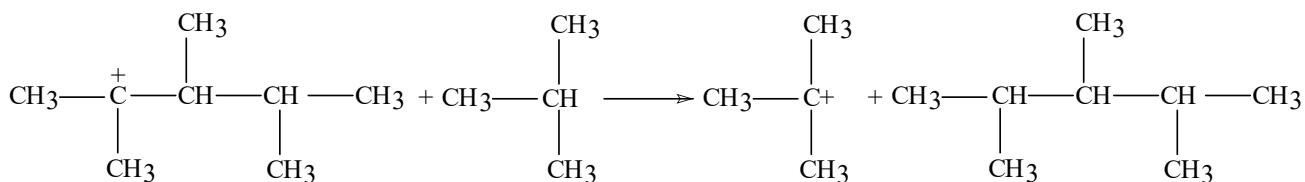
Третья стадия



Четвертая стадия

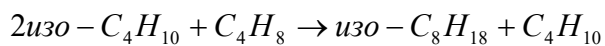


Пятая стадия



С изобутаном в первую очередь реагируют третичные карбоний-ионы, а затем - вторичные. Основные стадии (вторая, третья и пятая) экспериментально подтверждены Шмерлингом: он выделил промежуточные продукты алкилирования изобутана этиленом в присутствии хлористого алюминия и хлористого водорода.

Наряду с основной реакцией алкилирования изобутана олефинами могут протекать в большей или меньшей степени в зависимости от условий процесса нежелательные побочные реакции: перераспределения водорода, деструктивного алкилирования, полимеризации, образования эфиров и комплексов катализатора с углеводородами и др. В реакции перераспределения водорода образуется углеводород с таким же числом атомов углерода, как у исходного олефина, т. е. происходит самоалкилирование изобутана, например:



В реакции деструктивного алкилирования изопарафин взаимодействует с первичным продуктом алкилирования, например при алкилировании изобутана пропиленом. Промежуточный гептильный ион может отдать протон, превращаясь в гептен, который затем алкилирует изобутан по обычной схеме.

При правильно выбранных условиях процесса побочные реакции незначительны, однако продукты взаимодействия катализатора с полиолефиновыми компонентами - комплексы, концентрирующиеся в катализаторе, необходимо четко отделять от последнего, а для удаления их следов и образующихся сложных эфиров алкилат подвергают очистке.

2.2 Катализаторы процесса алкилирования

Катализаторы алкилирования можно разделить на следующие основные группы: на основе хлористого алюминия; с серной, фтористоводородной и фосфорной кислотами и некоторыми солями этих кислот - каталитические комплексы; ионообменные смолы и цеолитсодержащие.

В качестве промышленных катализаторов алкилирования применяются только серная и фтористоводородная кислоты. Выбор этих веществ обусловлен их хорошей избирательностью, удобством обращения с жидким катализатором, относительной дешевизной, продолжительными циклами работы установок, благодаря возможности регенерации или непрерывного восполнения активности катализатора. Каталитическому алкилированию в присутствии серной или фтористоводородной кислоты могут подвергаться парафиновые углеводороды только изостроения, содержащие активный третичный атом углеводорода. При этом алкилирование изобутана этиленом идет с трудом, очевидно, вследствие устойчивости образующихся промежуточных соединений - эфиров. Алкилирование пропиленом, особенно бутиленами, протекает достаточно глубоко.

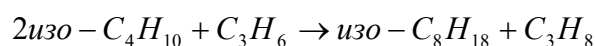
Решающее значение имеет концентрация кислоты. Так, для алкилирования изобутана бутиленами можно использовать 96-98%-ную серную кислоту, для алкилирования же пропиленом применяется кислота концентрацией в среднем 98-100%.

Характерно, что в результате основной реакции присоединения изобутана к олефину, очевидно, происходит одновременная структурная изомеризация, что свидетельствует о наибольшей вероятности карбоний-ионного цепного механизма

реакции.

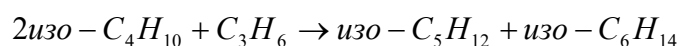
Наряду с основной реакцией алкилирования, при которой на 1 моль изобутана расходуется 1 моль олефина, протекают побочные реакции, к числу которых относятся следующие:

1) перенос водорода, или самоалкилирование; так, реакция изобутана с пропиленом частично идет в следующем направлении:



Эта реакция нежелательна, так как вызывает повышенный расход изопарафина и образование малоцепного пропана;

2) деструктивное алкилирование; первичные продукты алкилирования расщепляются, и образующийся олефин (отличающийся от исходного) вновь реагирует с исходным парафином, например:



3) полимеризация; кислотные катализаторы вызывают полимеризацию олефинов; поэтому неблагоприятный для алкилирования режим - малая концентрация изопарафина, недостаточная активность катализатора, повышенная температура реакции вызывают образование полимеров в составе продуктов алкилирования.

В процессе алкилирования происходит постепенная дезактивация катализатора (которая выражается в падении концентрации кислоты и ее потемнении), вызываемая взаимодействием кислоты с непредельными углеводородами и влагой. Понижение концентрации кислоты ослабляет целевую реакцию алкилирования и увеличивает долю полимеризующихся олефинов. Требуемая концентрация кислоты в реакционной зоне поддерживается частичной заменой отработанной кислоты свежей, концентрированной.

Комплексные бор- и фторсодержащие соединения. Наиболее эффективными катализаторами, по данным А. В. Топчиева и Я. М. Паушкина, следует считать комплексные соединения $BF_3 \cdot H_3PO_4$ и $BF_3 \cdot H_2O \cdot HF$. Эти катализаторы лишены многих недостатков серной и фтористоводородной кислот,

они не требуют сложной аппаратуры и предосторожностей при работе и, что особенно важно, позволяют получать алкилат с высоким выходом и почти без побочных продуктов. Эти катализаторы можно использовать многократно без потери активности и, следовательно, расходовать в минимальных количествах.

Комплекс $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$ при непрерывном активировании фтористым бором долго сохраняет каталитическую активность; 1 об. ч. его может дать до 88 об. ч. алкилата, а при активировании безводным фтористым водородом - до 195 об. ч. Возможно, в ближайшее время они найдут применение в промышленных процессах. В качестве катализаторов алкилирования можно применять и фтористый бор с фосфорными кислотами.

Цеолитсодержащие катализаторы. Использование концентрированных кислот (H_2SO_4 , HF) в процессе производства алкилата вызывает ряд проблем. Их, возможно, не возникнет при алкилировании на цеолитсодержащих катализаторах. Как известно, каталитическая активность цеолитов обусловлена бренстедовскими кислотными центрами. На этих центрах образуется промежуточный карбоний-ион, который участвует во многих реакциях, в том числе и алкилировании. Исследования показали возможность применения цеолитсодержащих катализаторов для алкилирования бензола пропиленом взамен AlCl_3 , обладающего рядом недостатков при эксплуатации.

2.3 Режимные показатели процесса

Ниже представлены основные факторы, влияющие на процесс серноокислотного алкилирования.

Температура и давление. Реакция алкилирования протекает с положительным тепловым эффектом. Теплота реакции алкилирования составляет около 230 ккал/кг алкилата. Для поддержания изотермического режима процесса выделяющееся тепло реакции необходимо из реакционной зоны непрерывно отводить,

Алкилирование осуществляют при низкой температуре. Пределы температуры серноокислотного алкилирования от 0 до 10 °С; алкилирование в

присутствии фтористого водорода проводят при несколько более высокой температуре - порядка 25-30 °С. Такое различие в температуре реакции объясняется тем, что при температурах выше 10-15 °С серная кислота начинает интенсивно окислять углеводороды. Понижение температуры реакции хотя и замедляет реакцию алкилирования, но увеличивает ее избирательность в сторону образования первичного продукта алкилирования, в связи с чем качество получаемого алкилата улучшается. Снижение температуры алкилирования на 10-11 °С вызывает повышение октанового числа алкилата примерно на единицу.

Чрезмерное понижение температуры процесса ограничено температурой замерзания кислоты, а также увеличением вязкости катализатора и, следовательно, трудностью его диспергирования в реакторе.

Возможность проведения реакции при более высокой температуре - одно из достоинств фтористоводородного катализатора, так как упрощает систему отвода тепла от реакционной смеси.

Давление в реакторе выбирают с таким расчетом, чтобы все углеводородное сырье или основная его часть находились в жидкой фазе. Абсолютное давление в промышленных реакторах алкилирования составляет в среднем от 0,3 до 1,2 МПа.

Состав питания реактора. Поскольку применяемые катализаторы вызывают полимеризацию олефинов, необходимо, чтобы концентрация последних в реакционной смеси была значительно ниже, чем требуется по уравнению реакции. С этой целью практикуется разбавление сырья потоком непрерывно циркулирующего в системе изобутана. Соотношение изобутан-олефин в углеводородной смеси, поступающей на алкилирование, составляет обычно от 4 до 10 молей на 1 моль; наиболее часто применяется шести- или семикратное разбавление. В присутствии избытка изобутана повышается качество алкилата и подавляются не только полимеризация, но и побочные реакции деалкилирования. Повышение кратности изобутан-олефин более 10:1 уже малоэффективно. Следует учитывать, что при повышенной кратности изобутана возрастают эксплуатационные расходы на его циркуляцию и охлаждение, а также требуется увеличивать размеры основных аппаратов установки.

Так как при большой кратности изобутана избирательность процесса увеличивается, расход олефинов на единицу массы изобутана сокращается. Большое значение имеет интенсивность перемешивания углеводородной фазы и катализатора в связи с тем, что взаимная растворимость их очень невелика. Очевидно, реакция идет в катализаторной фазе и на границе раздела фаз между растворенными в катализаторе изобутаном и олефиновой частью сырья. В отсутствие или при недостатке молекул изобутана контакт олефина с кислотой вызывает полимеризацию олефинов. Интенсивное перемешивание способствует также отделению от катализатора образовавшегося алкилата. Стремление увеличить концентрацию изобутана в месте ввода смеси привело к разработке специальных смесительных и циркуляционных устройств, позволяющих увеличивать соотношение изобутана к олефину в поступающей смеси до 100:1 и более. Однако решающую роль это соотношение играет в объеме реактора.

Понятие продолжительности реакции является для данного процесса условным, так как в соответствии с изложенным выше, реакция может протекать не во всем объеме катализатора. Относительным является и принятый обычно за основу показатель объемной скорости, и обратная ему величина - условная продолжительность реакции.

За объем катализатора должен быть принят объем диспергированной в реакторе кислоты, так как остальная ее часть, попадающая в зону отстоя или не образовавшая эмульсии из-за недостаточно интенсивного перемешивания, фактически не будет катализировать алкилирование. Полнота протекания реакции обеспечивается при длительности пребывания углеводородной фазы в реакторе для фтористоводородного алкилирования 5-10 минут для сернокислотного - от 20 до 30 мин. При этом объемное соотношение катализатор - углеводород принимается равным 1:1. Это объемное соотношение установлено исходя из наличия в реакторе однородной эмульсии углеводородов в кислоте. Увеличение относительного объема кислоты не вредит процессу, но увеличивает вязкость смеси и соответственно расход энергии на перемешивание; уменьшение доли кислоты приводит к образованию эмульсии ее в углеводороде, ухудшению

качества алкилата и увеличению расхода катализатора.

Соотношение кислота - углеводороды несколько изменяется в зависимости от концентрации кислоты, ее плотности, качества сырья, типа реактора и др. Указанное выше соотношение кислота - углеводород является усредненным.

2.4 Промышленные установки алкилирования

Реакция алкилирования изобутана олефинами сопровождается выделением большого количества тепла, которое необходимо отводить из зоны реакции. В производственной практике нашли применение два метода отвода тепла:

1) отвод тепла через поверхность теплообмена, расположенную внутри реактора; в этом случае используются замкнутые холодильные циклы с применением специальных хладагентов - аммиака, пропана;

2) отвод тепла путем испарения в реакционном пространстве компонентов, участвующих в реакции, например изобутана; в этом случае поверхность теплообмена не нужна, что значительно упрощает конструкцию реактора.

В обоих случаях для создания развитой поверхности контакта между сырьем и кислотой внутри реактора устанавливаются перемешивающие устройства.

Реакторы с поверхностью теплообмена, расположенной внутри реактора, получили название контакторных. Разработаны и внедрены в производственную практику вертикальные и горизонтальные контакторные реакторы.

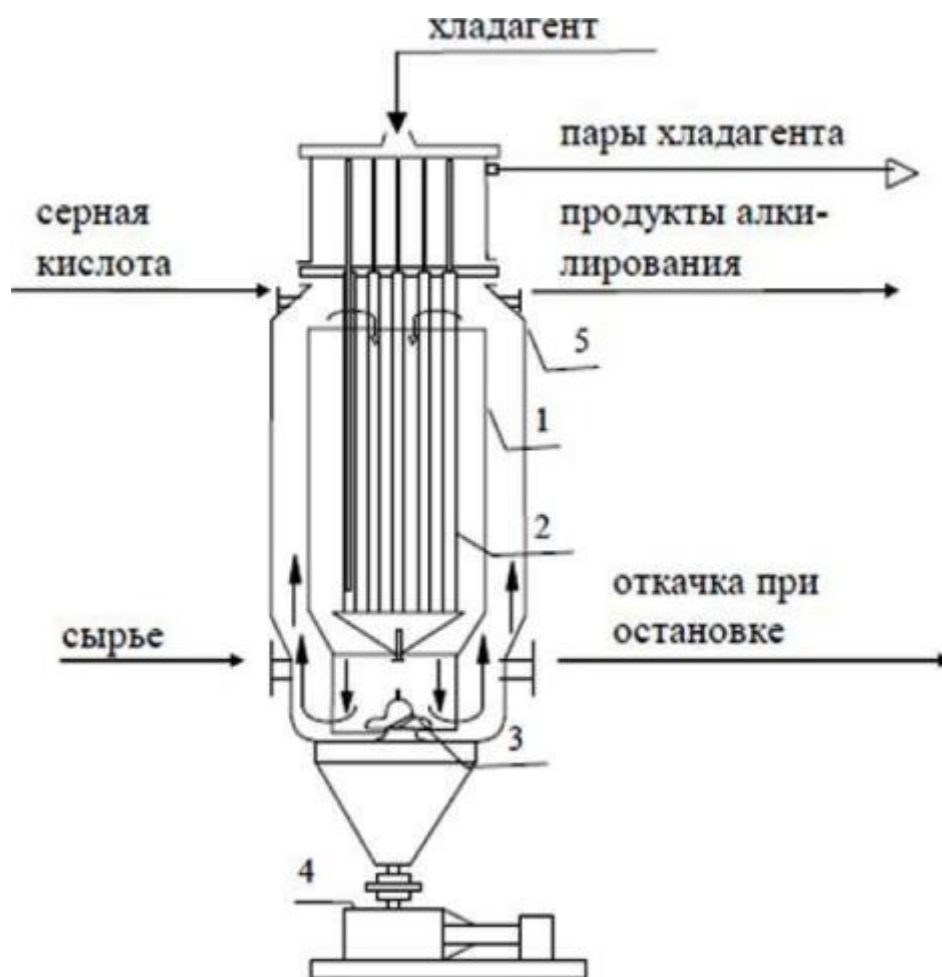
На рисунке 2.1 схематично показано устройство вертикального контактного реактора. Это цилиндрический аппарат, внутри которого располагаются холодильник и смеситель.

Наверху корпуса размещена холодильная камера для подачи и вывода хладагента.

Принцип работы холодильной системы заключается в том, что хладагент в жидком виде поступает по внутренним трубкам холодильника. В межтрубном пространстве холодильника происходит испарение хладагента. При этом выделяется большое количество холода, расходуемое для снятия теплоты

реакции. Уходящие сверху пары хладагента поступают на компримирование (холодильную установку) с целью его сжижения и повторного использования.

С целью улучшения теплообмена стенки наружных труб холодильника имеют оребрение. Сырье поступает в нижнюю часть реактора в кольцеобразное пространство между корпусом и обечайкой, поднимается, а затем вместе с кислотой, поступающей в верхнюю часть реактора, опускается по внутреннему пространству обечайки вниз, где расположена пропеллерная мешалка для принудительной циркуляции реакционной смеси и образования эмульсии кислота-сырье. Циркулирующие потоки реакционной смеси показаны на рисунке 2.1 стрелками.



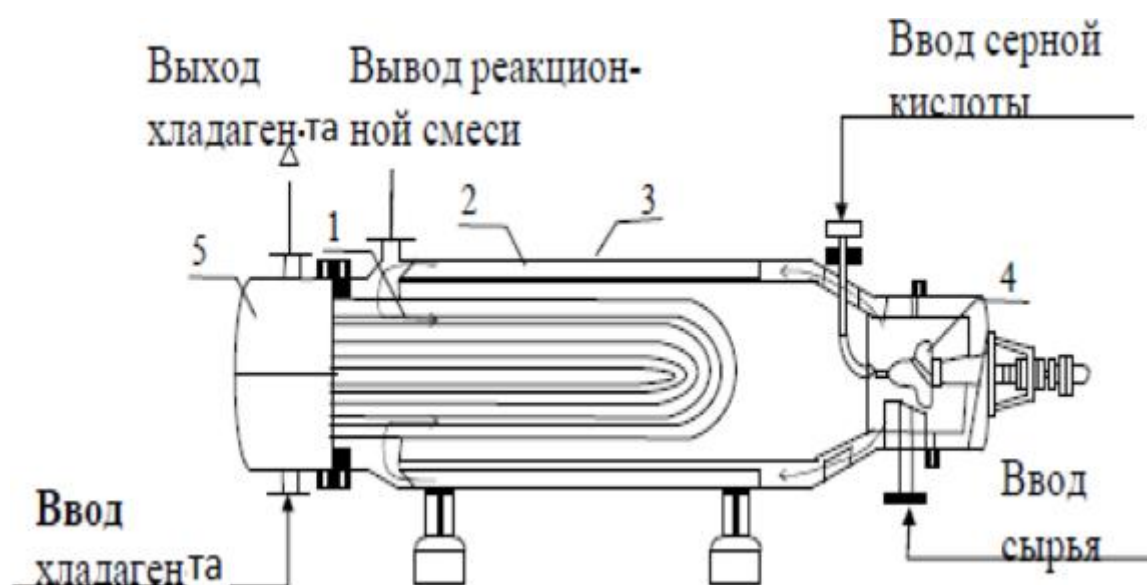
1 - обечайка; 2 - трубный пучок; 3 - пропеллерная мешалка;
4 - паровая турбина; 5 - корпус

Рисунок 2.1 - Вертикальный контактный реактор

Реакция алкилирования протекает главным образом в нисходящем потоке при движении реакционной смеси вдоль пучка труб холодильника.

Американской компанией STRATCO был разработан трубчатый горизонтальный реактор, устройство которого показано на рисунке 3.2. Это усовершенствованная конструкция контакторного реактора. Реактор имеет холодильную камеру, разделенную перегородкой на секции ввода и вывода хладагента. Трубы холодильника имеют U-образную форму для устранения застоя хладагента.

Со стороны, противоположной холодильной камере, находится пропеллерная мешалка, приводом которой может быть электромотор или паровая турбина.



- 1 - трубный пучок; 2 - циркуляционная труба; 3 - корпус;
4 - пропеллерная мешалка; 5 - холодильная камера

Рисунок 2.2 - Горизонтальный контакторный реактор

Направление движения потоков при циркуляции показано на рисунке 2.2 стрелками. Образующаяся эмульсия кислота-сырье проходит по циркуляционной трубе, расположенной между корпусом и трубным пучком, омывает со всех сторон трубный пучок и вновь направляется к мешалке. В аппарате поддерживается интенсивная внутренняя циркуляция, скорость которой 190 м³/мин. За время пребывания в реакторе сырье проходит через мешалку 100 раз, многократно контактируя при этом с циркулирующим изобутаном и серной кислотой. Благодаря интенсивной циркуляции создаются условия для достижения высокого соотношения изопарафин : олефины - 300-700. При таком режиме

перемешивания исключается возможность локального повышения температуры в реакционном объеме. Перепад температур в разных точках реакционного объема не превышает 0,4 °С.

Еще в начале развития алкилирования контактный реактор STRATCO был признан лучшим, поскольку позволял получать продукт высокого качества при минимальном расходе кислоты. Несмотря на это, специалисты компании STRATCO продолжают совершенствовать его конструкцию, повышая активность и селективность реакции алкилирования. Далее перечислены некоторые из этих усовершенствований.

Современный реактор имеет эксцентрический корпус в отличие от концентрического у более старых моделей. Эксцентрическая конструкция корпуса обеспечивает наилучшее смешение кислоты и углеводородов и исключает какие-либо зоны застоя, где могут происходить реакции полимеризации. В результате улучшается качество продукта и существенно снижается расход кислоты.

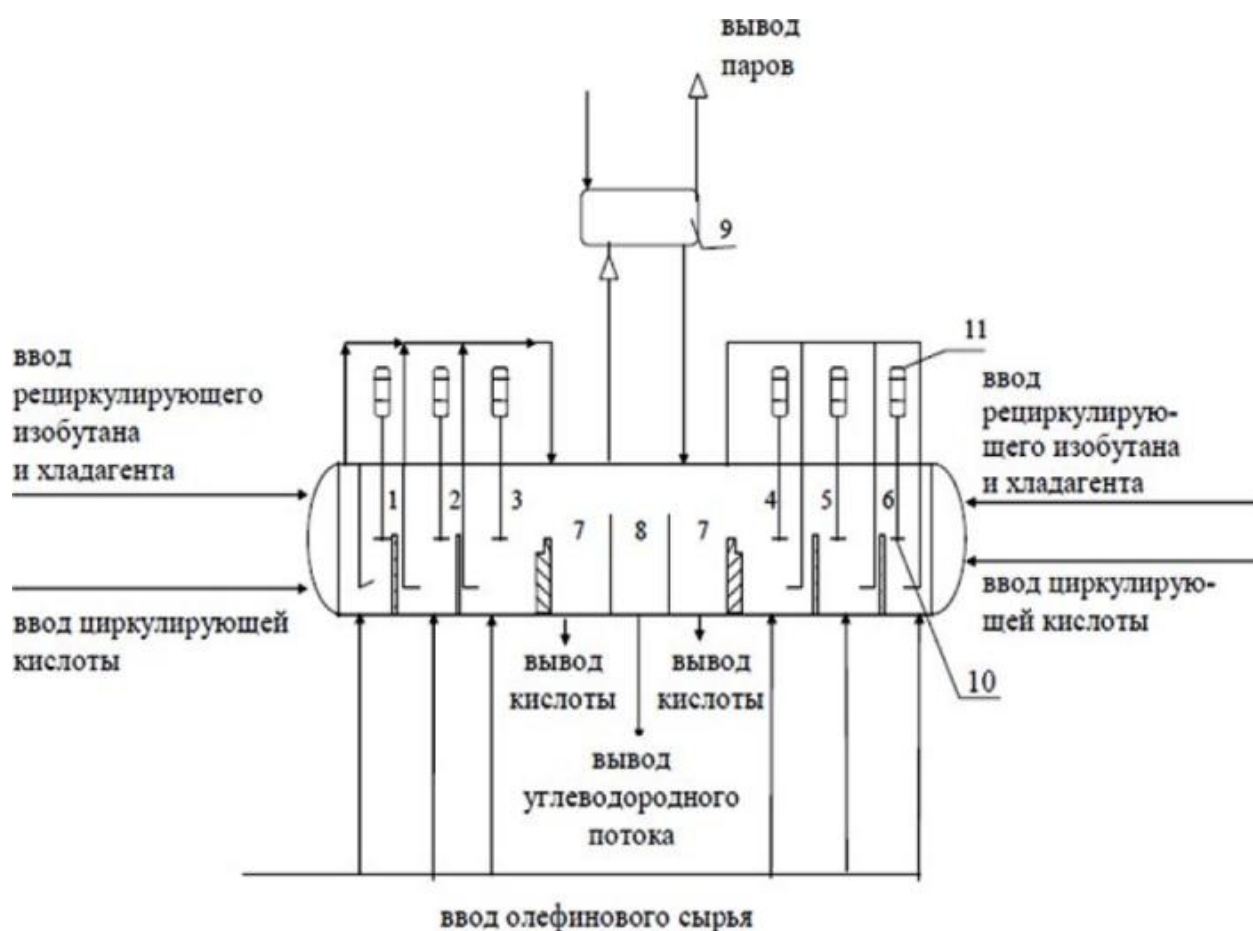
Конструкция теплообменного трубного пучка в реакторе способствует беспрепятственному движению реакционной смеси вокруг труб, улучшению теплопередачи, минимальному перепаду температур в реакционной зоне и, как следствие, оптимизации условий реакции. Площади теплообмена в современном реакторе на 15 % больше, чем в предыдущих моделях. Это увеличивает пропускную способность реактора и открывает возможность для дальнейшей оптимизации условий реакции.

Конструкция внутреннего распределителя сырья изменена таким образом, чтобы обеспечить прямоточный контакт кислотного катализатора и олефино-изобутановой смеси в начальной точке движения.

Гидравлическая головка контактного реактора имеет современную систему механического уплотнения вставного типа. В результате система уплотнения характеризуется пролонгированным сроком службы, более надежна и удобна в эксплуатации. Используются тефлоновые подшипники или шарикоподшипники.

На рисунке 2.3 схематично изображен сдвоенный каскадный реактор. Это

горизонтальный цилиндрический аппарат, разделенный на секции смешения и зоны отстоя. Циркулирующий изобутан и серная кислота поступают в первую секцию смешения. Исходное сырье - смесь изобутана с олефинами равномерно распределяются по всем секциям смешения, благодаря чему в каждой секции обеспечен значительный избыток изобутана. Перепад давления на каждую секцию составляет 0,01-0,02 мПа; средняя объемная скорость подачи олефинов равна 0,3 ч⁻¹. Каждая секция смешения снабжена циркуляционными пропеллерными мешалками. В секциях отстоя происходит отделение кислоты от углеводородов.



1-6 - секции смешения; 7, 8 - зоны отстоя; 9 - сепаратор; 10 - мешалка; 11 - привод мешалки

Рисунок 2.3 - Сдвоенный каскадный реактор

Температура и давление в реакторе обеспечивают частичное испарение углеводородной фазы в основном изобутана. Испарившийся газ отсасывают компрессором и после охлаждения и конденсации возвращают в реакционную

зону. Выделяющееся тепло реакции снимается за счет тепла испарения изобутана.

В каскадном реакторе может быть от трех до шести секций смешения.

Работа реактора по принципу «автоохлаждения»:

- упрощает его конструкцию; - удешевляет установки алкилирования, так как позволяет отказаться от специального хладагента - аммиака или пропана.

В каскадных реакторах: - удельный расход серной кислоты примерно в 2 раза ниже по сравнению с ее расходом в контакторных реакторах; октановое число алкилата на 2-4 пункта выше и составляет 92-95 пункта по моторному методу.

Однако каскадные реакторы имеют недостатки:

- секции смешения взаимосвязаны и нарушение режима в одной из них может привести к нарушению режима всего реактора;

- по ходу движения эмульсии концентрация изобутана в реакционной смеси снижается.

Технологическая схема установки серно-кислотного алкилирования (рисунок 2.4) характеризуется сложностью блока разделения 20 алкилата, состоящего из четырех ректификационных колонн: пропановой, изобутановой, бутановой и колонны вторичной перегонки алкилата.

Исходная углеводородная смесь охлаждается испаряющимся изобутаном в холодильнике 1 и пятью параллельными потоками поступает в смесительные секции реактора 2.

В первую секцию подают также циркулирующий изобутан и серную кислоту. Из отстойной зоны реактора выходят серная кислота (на циркуляцию или на сброс) и углеводородная смесь - алкилат, который проходит нейтрализацию щелочью и промывку водой в нейтрализаторе 3.

Испарившаяся в реакторе часть углеводородов через каплеотбойник 4 поступает на прием компрессора 5, который подает ее через холодильник 6 в пропановую колонну 7. Колонна 7 служит для отделения и вывода из системы пропана во избежание его постепенного накопления в системе. Остаток пропановой колонны - изобутан частично циркулирует через сырьевой

холодильник 1 и компрессор 5, а частично присоединяется к общему потоку циркулирующего изобутана.

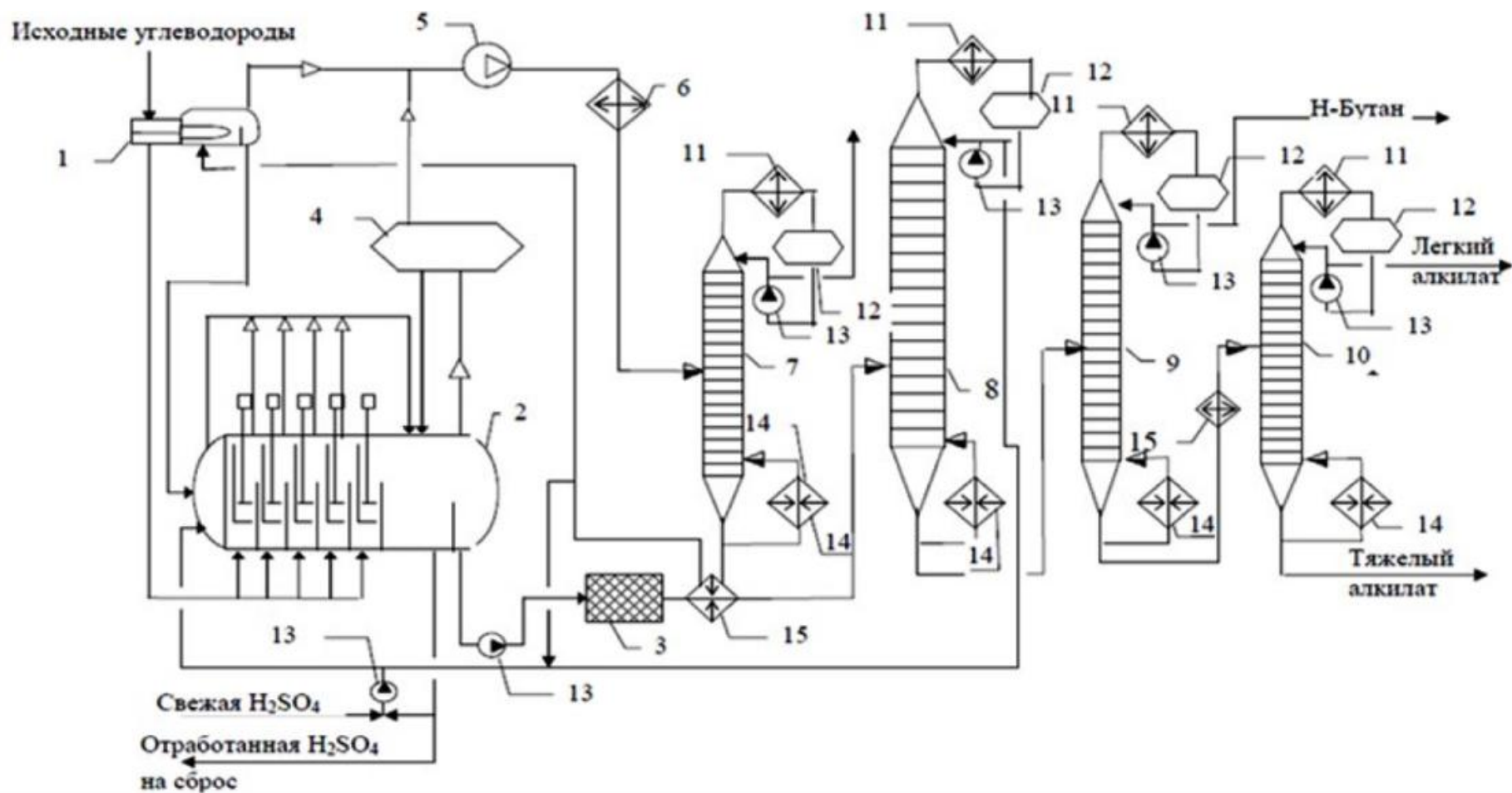
Основной поток углеводородов (алкилат) из нейтрализатора 3 направляется в изобутановую колонну 8. Головной поток этой колонны - изобутан возвращается в первую смесительную секцию реактора 2. Остаток изобутановой колонны 8 поступает на дальнейшее разделение в колонну 9. С верха колонны 9 отбирается бутановая фракция, а кубовая жидкость из колонны 9 направляется в колонну 10.

С верха колонны 10 отбирается целевой компонент легкий алкилат, а с низа - тяжелый алкилат, выкипающий в пределах 150-170 °С, используемый обычно как компонент керосина.

Для достижения четкости разделения все ректификационные колонны оборудованы кипятильниками 14, конденсаторами-холодильниками 11, рефлюксными емкостями 12 и насосами орошения 13.

Процесс фтористо-водородного алкилирования был разработан в лабораториях фирмы UOP в конце 30-х - начале 40-х годов и предназначался для производства высокооктановых авиационных топлив. Однако впоследствии, как и другие варианты алкилирования изобутана олефинами, этот процесс был переориентирован на получение высокооктановых добавок к автомобильным бензинам. Как уже указывалось ранее, фтористо-водородная кислота является катализатором реакции между изопарафинами и олефинами. В этом процессе с олефинами реагируют лишь парафины, содержащие третичный углеродный атом. На практике обычно используется изобутан, так как изопентан обладает высоким октановым числом и давлением паров, что исторически позволяло смешивать его непосредственно с бензинами.

Однако, там, где экологические нормативы предусматривают снижение допустимого давления паров бензина, изопентан исключается из его состава. В этом случае изопентан также подвергают алкилированию легкими олефинами, особенно пропиленом.



1 - холодильник; 2 - реактор; 3 - блок нейтрализации и промывки; 4 - каплеотбойник; 5 - компрессор; 6 - холодильник; ? - пропановая колонна; 8, 10 - ребойлеры; 8 - изобутановая колонна; 9 - бутановая колонна; 10 - колонна разделения алкилата; 11 - конденсатор-холодильник; 12 - рефлюксная емкость; 13 - насос; 14 - кипятильник; 15 — теплообменники

Рисунок 2.4 - Принципиальная технологическая схема сернокислотного алкилирования изобутана олефинами

Химизм и механизм процесса фтористо-водородного алкилирования практически не отличаются от серно-кислотного алкилирования. Это один из классических примеров реакций, в основе которых лежит механизм, связанный с образованием и превращением карбоний-иона.

Для безводного жидкого фтористого водорода характерно то, что в его присутствии изопарафины алкилируются не только бутиленами и амиленами, но и пропиленом. В присутствии HF алкилирование, в отличие от процесса с серной кислотой, в меньшей степени сопровождается побочными реакциями, даже при некотором повышении температуры.

Как уже указывалось выше, реакция алкилирования экзотермична, теплота реакции алкилирования изобутана бутиленами составляет 963,7-1382,7 кДж на 1 кг алкилата (230-330 ккал/кг алкилата). Если это тепло не отводить, температура в реакционной зоне будет повышаться, что, в свою очередь, интенсифицирует побочные нежелательные реакции. Поэтому сырье в реакторы подается охлажденным, а также принимаются меры для снятия избыточного тепла в реакционных устройствах. Серно-кислотное алкилирование осуществляется при температуре 5-10°C, что требует использования специальных хладагентов или испарения с последующим компремированием и охлаждением наиболее легкой части сырья (изобутана). Фтористоводородное алкилирование проводят при более высокой температуре 20-40°C, которую можно поддерживать, используя в качестве хладагента воду, кроме того, разность плотностей HF и углеводородов значительно ниже, чем при серно-кислотном алкилировании, что облегчает создание тесного контакта сырья и катализатора. Несмотря на это преимущество, большая летучесть фтористо-водородной кислоты и ее высокая токсичность затрудняют ее широкое применение в качестве катализатора алкилирования (в мире примерно 80 % установок сернокислотного и только 20 % - фтористо-водородного алкилирования).

В процессе фтористо-водородного алкилирования оптимальное сочетание экономичности процесса, выхода и качества продукта достигается посредством реакционной системы, работающей с сырьем, не содержащим примесей, при

температуре охлаждающей воды, избытке изопарафина и тесном контакте катализатора с углеводородами. Чтобы свести к минимуму расход кислоты и обеспечить хорошее качество алкилата, сырье должно быть осушенным и иметь низкое содержание серы.

Схема упрощенной типичной установки алкилирования в присутствии HF представлена на рисунке 2.5.

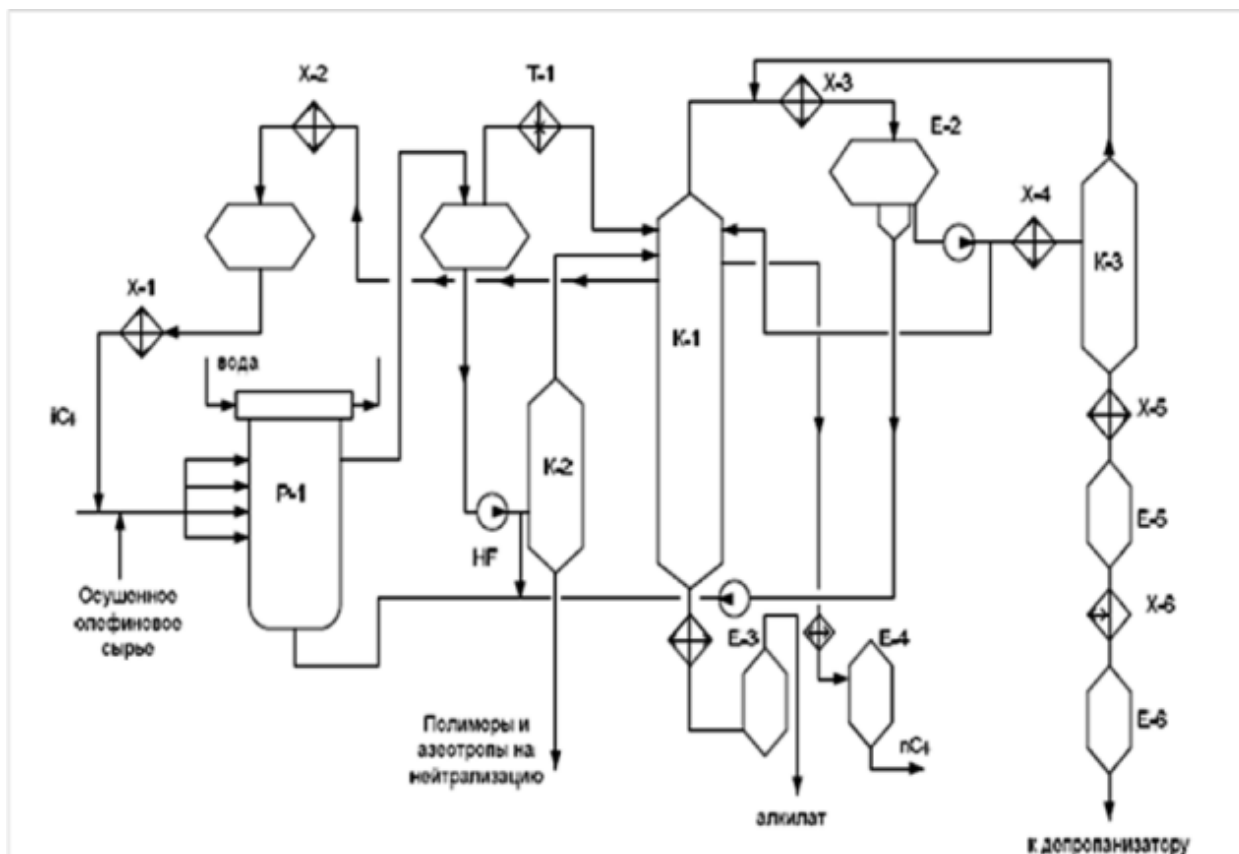
В реактор установки Р-1 подается очищенное от сернистых соединений и осушенное олефинсодержащее сырье вместе с возвратным и подпиточным (при необходимости изобутаном). Смешанное сырье подается в реактор несколькими форсунками, расположенными так, чтобы поддерживать равномерную температуру во всем объеме реактора, снизу в реактор подается HF.

Теплота реакции отводится большим объемом хладагента, проходящего через трубы с малым перепадом температур, то есть реактор представляет собой кожухотрубный теплообменник, в котором по трубному пространству циркулирует охлаждающий агент (вода), а в межтрубном находится реакционная масса. Жидкий поток из реактора поступает в отстойник Е-1, снизу которого отстоявшаяся кислота возвращается в реактор.

Углеводородная фаза сверху отстойника подогревается в теплообменнике и поступает в деизобутанизатор, куда при необходимости подается и концентрированный бутан.

Из нижней части колонны отводится товарный алкилат. Бутан нормального строения, который может попасть с сырьем, отводится как боковой погон. Непрореагировавший изобутан также выводится как боковой продукт и возвращается в реактор.

Верхний продукт колонны состоит в основном из изобутана, пропана и фтористо-водородной кислоты. Верхний продукт после охлаждения в Х-3 поступает в емкость Е-2, с низу которой отбирается HF, которая направляется снова в реактор, а углеводородный слой откачивается насосом и частично подается на орошение, а частично после охлаждения в холодильнике Х-4 направляется в испаритель кислоты К-3.



P-1 - реактор; E-2 - отстойник, K-2 - регенератор кислоты;

K-1 - деизобутанизатор; E-3,4,6 - узел обработки KOH;

K-3 - испаритель; E-5 - узел дефторирования

Рисунок 2.5 - Схема упрощенной типичной установки алкилирования

Верхний продукт этой колонны с целью отделения кислоты и изобутана подается в систему верхнего продукта деизобутанизатора K-1. Часть нижнего продукта испарителя K-3 используется в качестве промывочного продукта в регенераторе кислоты K-2, где отмываются продукты полимеризации от катализатора. Полимеры и азеотропные смеси снизу аппарата направляются на нейтрализацию. Нижний продукт испарителя направляется на дефторирование обработкой Al_2O_3 с последующей обработкой KOH и направляется в секцию депропанизации. Алкилат с низа колонны и фракция н-С 4 подвергаются обработке KOH для нейтрализации извлеченной HF.

2.5 Характеристика продуктов

В качестве сырья для установки алкилирования наиболее часто используется бутан-бутиленовая фракция, получаемая с установки каталитического крекинга.

Основным продуктом установки является алкилат. Алкилат является ценным компонентом высококачественных бензинов, так как состоит из парафиновых углеводородов изо-строения, отличающихся высокой детонационной стойкостью, незначительным различием значений октанового числа (определяемого разными методами) и малым нагарообразованием. Применение алкилатов для этой цели делает алкилирование одним из важнейших процессов современной нефтепереработки. Их качество и выход зависят от состава олефинового сырья, условий процесса и типа катализатора.

В качестве побочных продуктов в процессе получается пропан и н-бутан, которые можно использовать в виде сжиженных газов, либо в качестве сырья для пиролиза с целью получения газа, богатого непредельными углеводородами, либо как сырье для нефтехимического синтеза.

2.6 Основное оборудование установки

В зависимости от конструкции реактора и системы погоноразделения может быть несколько вариантов технологической схемы установки сернокислотного алкилирования.

Выше отмечалось, что реакция алкилирования протекает со значительным положительным тепловым эффектом. Тепло реакции отводится двумя способами:

- 1) охлаждением реакционной смеси через теплообменную поверхность;
- 2) охлаждением смеси частичным ее испарением.

Соответственно имеется два типа реакторов.

В горизонтальном контакторе (первый способ) удачно осуществлены вводы сырья и катализатора, которые попадают сразу в зону наиболее интенсивного смешения. Далее смесь прогоняется по кольцевому пространству и в противоположном конце аппарата поворачивает во внутренний цилиндр.

Горизонтальное положение аппарата устраняет необходимость в зубчатой передаче к приводу и облегчает обслуживание контактора. В аппарате происходит чрезвычайно интенсивная циркуляция, достигающая на крупных установках около 200 м³/мин. При такой циркуляции поступающая смесь практически мгновенно смешивается с эмульсией, заполняющей реактор. Соотношение изобутан : олефин в месте поступления сырьевого потока достигает 500 : 1 и более.

Контакторы второго типа конструктивно проще. Емкость их больше, чем у вертикальных аппаратов, но она может быть увеличена до определенных пределов, так как применение очень крупных контакторов ухудшает качество смешения; поэтому предпочитают устанавливать не менее трех-четырех контакторов.

Большое значение имеет система питания аппаратов. Опыт эксплуатации установок сернокислотного алкилирования показал, что циркулирующий изобутан и катализатор целесообразно подавать в контактор последовательно, а исходную углеводородную смесь изобутан - олефины лучше подавать параллельно, распределяя ее на потоки по числу контакторов. При этом относительная доля олефинов в реакционной смеси уменьшается, что позволяет повысить селективность процесса, сократить расход серной кислоты и улучшить качество алкилата.

Наиболее совершенным является каскадный реактор. Горизонтальный аппарат цилиндрической формы имеет несколько зон смешения, снабженных мешалками, и двухсекционную зону отстоя. Циркулирующий изобутан и серная кислота поступают в первую зону смешения; исходное сырье - смесь изобутана с олефинами равномерно распределяется по всем зонам смешения. Благодаря этому в каждой зоне обеспечен значительный избыток изобутана. В последних двух секциях кислота отделяется от углеводородного слоя. Применяемые температура и давление в реакторе обеспечивают частичное испарение углеводородной фазы реактора, в основном наиболее легкого ее компонента - изобутана.

Испарившийся газ отсасывают компрессором и после охлаждения и

конденсации вновь возвращают и реакционную зону. При испарении изобутана тепло реакции снимается. Температура в реакторе поддерживается на заданном уровне (автоматически).

Число зон смешения может быть от двух до пяти. Существуют установки с реактором, в котором имеется шесть зон смешения (по три с каждой стороны) и зоны отстоя, расположенные в средней части аппарата.

2.7 Совершенствование процесса алкилирования

Совершенствование процесса алкилирования в настоящее время является актуальной проблемой. Тенденции развития сернокислотных процессов характеризуются следующими направлениями:

- снижение расхода кислоты;
- удешевление затрат на перемешивание путем статических смесителей потока;
- интенсификация охлаждения реакционной смеси путем использования холодильных циклов на сырьевом изобутане или генерированием холода дросселированием потока реагентов;
- раздельное алкилирование различных олефинов (пропилена, бутиленов, амиленов) при оптимальных условиях;
- совершенствование методов регенерации отработанной кислоты с возвращением ее в процесс.

Принципиально важным является снижение удельного расхода катализатора с 80-100 кг до 1 кг на тонну алкилата.

Однако прогресс в технологии алкилирования может быть обеспечен только при переводе его на твердые суперкислотные катализаторы (твердые кислоты) взамен жидких кислот.

У современных процессов фтористо-водородного и сернокислотного алкилирования есть существенные недостатки. Оба жидких продукта могут серьезно травмировать при попадании на кожу, а HF - и при вдыхании. Это повышает риски. Хотя общая безопасность в отрасли находится на высоком

уровне, аварии все же имеют место. На некоторых НПЗ внедряются дорогостоящие мероприятия по снижению рисков.

Основная часть мощностей алкилирования приходится на установки серно-кислотного алкилирования. На средней установке алкилирования производительностью 5000 баррелей/сут. получают приблизительно 50 т отработанной кислоты ежедневно. Следовательно, для того чтобы сохранить работоспособность одной установки, требуется ежедневная транспортировка большого количества свежей и отработанной кислоты. Ежегодные расходы во всем мире на регенерацию отработанной серной кислоты с установок алкилирования составляют приблизительно 500 млн. долл. Величина этих расходов -одного порядка с величиной расходов на катализаторы ККФ по всему миру.

Кроме того, для обоих процессов серно-кислотного и фтористо-водородного алкилирования требуется удаление из продукции остаточной кислоты при помощи мокрой очистки, промывки и щелочной/известковой нейтрализации. В результате получают промстоки, осадок и твердые вещества. На установках также получают кислото-растворимые нефтепродукты, загрязненный тяжелый побочный углеводородный продукт, подлежащий сжиганию. Наконец, из-за агрессивности и потенциальной опасности условий эксплуатации установки алкилирования требуют высокоуровневого техобслуживания и ремонта.

Все вышеперечисленные факторы обусловили необходимость разработки и внедрения в производство безопасной и надежной технологии алкилирования. Совершенствование процесса алкилирования связано в первую очередь с переходом на использование твердого кислотного катализатора (solid acid catalyst - SAC).

Исследования ведутся в направлениях использования следующих материалов и составов в качестве катализаторов:

- треххлористого алюминия $AlCl_3$;
- активированного циркониевого ангидрида ZrO_2 ;
- гетерополикислот и их солей, например, солей вольфрамовой кислоты

MeWO₄ (вольфраматов);

- жидких кислот, фиксированных на SiO₂ или других твердых носителях;
- природных и синтетических цеолитов;
- солей галоидоводородных кислот (SbF₅, BF₃ и т.д.);
- органических смол и полимеров.

Технология алкилирования с применением кислотных каталиторов на твердом носителе, имеющим специфическую кислотность, форму и пористость, исключает применение токсичных и агрессивных жидких фтористо-водородной и серной кислот. Демонстрационные установки с неподвижным слоем катализатора на цеолитовой основе зарекомендовали себя на практике как надежные, экологически безопасные и конкурентоспособные в сравнении с используемыми жидкокислотными технологиями.

Процесс алкилирования с использованием SAC исключает токсичные и агрессивные летучие компоненты, адсорбируемые на твердый носитель как катализатор. Существенно уменьшаются риски по сравнению с используемыми процессами сернокислотного и фтористо-водородного алкилирования. В технологии используется надежный катализатор с продолжительным сроком службы без использования галогенных промоторов. Также важное преимущество технологии - очень низкий уровень отходов производства и отсутствие кислото-растворимых побочных нефтепродуктов.

Капитальные и эксплуатационные затраты сопоставимы затратам в применяемых технологиях, при этом качество и выходы продукта выше.

Ряд зарубежных фирм пытаются произвести процесс алкилирования на гетерогенных катализаторах. Краткий обзор этих процессов приведен ниже.

Фирма: CLG (США) - Akzo Nobel (Голландия). Процесс: Alky-Clean (рисунок 2.6).

Виды сырья: изобутан; легкие олефины C₃-C₅ (пропилен, бутилен, амилен).

Конечные продукты: высокооктановый бессернистый бензин-алкилат (ИОЧ >96), без ароматики. Алкилирование изобутана легкими олефинами в неподвижном слое твердокислотного катализатора.

Вместо традиционных жидкокислотных катализаторов (H_2SO_4 или HF) в процессе используется твердокислотный цеолитовый катализатор с использованием платины и окиси алюминия, без галогеновых ионов. Катализатор разработан совместно с фирмой Akzo Nobel и не чувствителен к примесям.

Изобутан и олефины в соотношении от 8:1 до 10:1 подают в реактор, где поддерживается температура в пределах $50\text{--}90^\circ\text{C}$. Для поддержания высокой активности катализатора по высоте всего реактора используется многозонный ввод потока олефинов. Для обеспечения непрерывности процесса используются 3 реактора. Например, в реакторе P_1 осуществляется собственно процесс алкилирования. В реакторе P_2 осуществляется легкая частичная каталитическая регенерация водородом, растворенным в изобутане, без подачи олефинов (так называемое «омолаживание» катализатора).

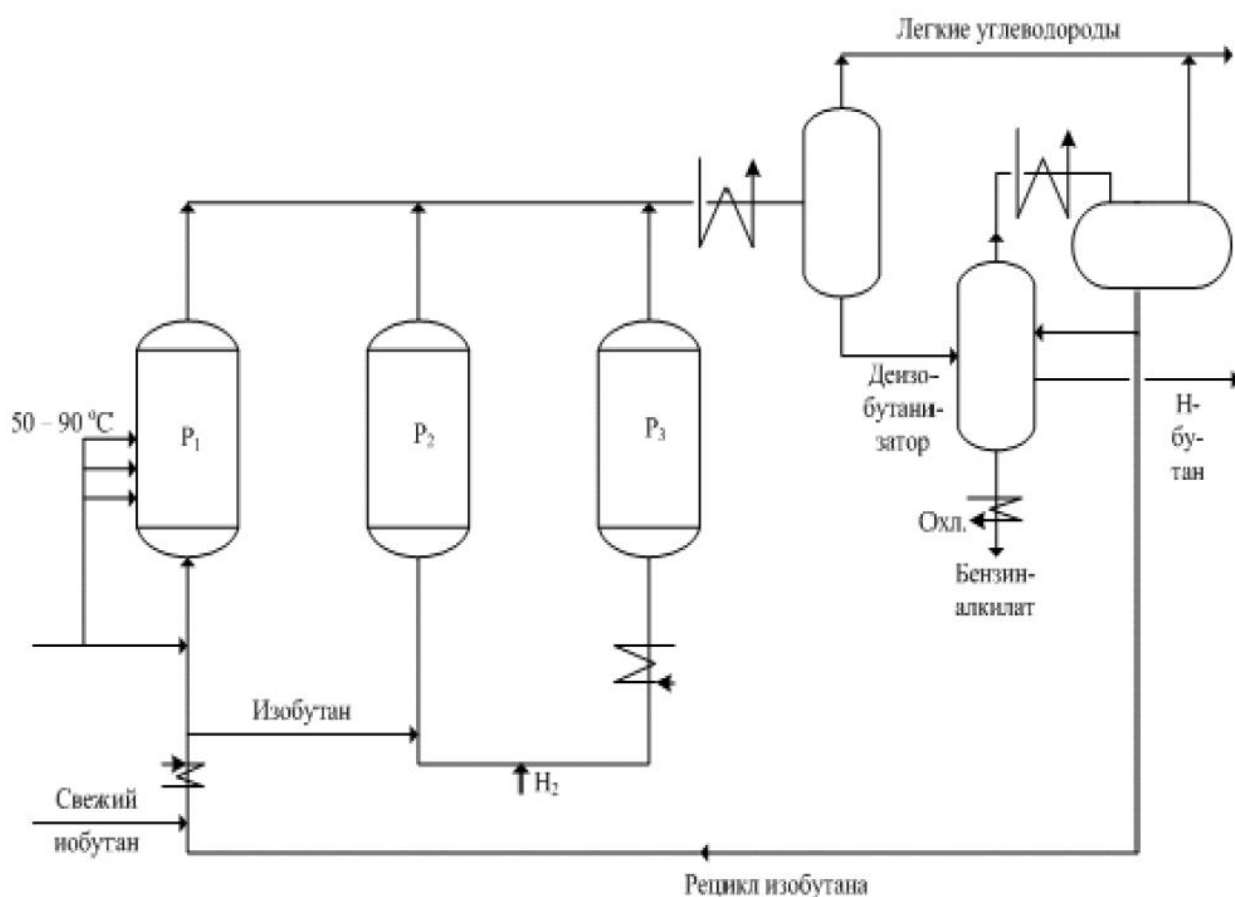


Рисунок 2.6 - Упрощенная схема процесса Alky-Clean

При этом удаляются аккумулированные высокомолекулярные соединения, которые могут засорить поры катализатора.

Через несколько недель работы реактор переключается на режим полной глубокой регенерации в паровой фазе при 250 °С в потоке чистого H_2 (например, на схеме - реактор P_3). После регенерации катализатора реактор P_3 может быть переключен также на режим алкилирования.

В процессе не используются агрессивные кислоты, он безопасен для здоровья и окружающей среды. Используется стандартное оборудование из углеродистой стали. На 10-12 % снижаются капиталовложения.

Фирма: EXELUS Ins. (США). Процесс: ExSact (рисунок 2.7).

Виды сырья: фракция C_3-C_5 с легкими олефинами; изобутан. Конечные продукты: бензин-алкилат (изооктан); н-бутан.

В процессе используются два многопоточных (многосекционных) реактора, один из которых работает в режиме алкилирования в течение 12-24 ч, а другой - в режиме регенерации катализатора (~2 ч). Олефиновое сырье одновременно параллельными потоками подается на вход каждой секции реактора, а изобутан подается в первую секцию из контура рециркуляции.

На вход 1-й секции низа реактора подается также часть продуктов реакции, обогащенных изобутаном и обедненных олефинами, что повышает отношение количества изобутана к олефинам с целью подавления реакции олигомеризации олефинов. Специальные внутренние устройства реакторов обеспечивают оптимальное макро- и микроперемешивание реагентов для исключения деградации продуктового изооктана из-за переалкилирования (вторичных реакций изооктана с олефинами с образованием тяжелых углеводородов). Используется специальный фирменный твердокислотный катализатор из частиц размерами 1-3 мм со специальной структурой пор, с сочетанием макро- и микро размеров. В таком катализаторе одновременно обеспечивается хороший доступ к кислотным точкам, большие поверхности с этими точками на микроуровне с минимальным забиванием пор продуктами побочных реакций.

Внешнее отношение объемов поступающего на установку изобутана и олефинов может составлять 6-30. Однако благодаря наличию циркуляционных контуров, специальной конструкции реактора, специальной «архитектуре»

катализаторных частиц, непосредственно у кислотных точек катализатора, по заявлению фирмы, обеспечивается увеличение указанного отношения до 200-400, что резко подавляет реакции олигомеризации образования среднемолекулярных полимеров, которые откладываются на активных поверхностях катализатора и вызывает его дезактивацию. Время активного функционирования по сравнению с известными твердокислотными катализаторами увеличено в 4-5 раз и составляет 15-25 ч. Рабочие температуры в реакторных секциях поддерживаются в диапазоне 50-100°C. Повышение температуры выше этих пределов приводит к снижению октанового числа из-за развития побочных реакций.

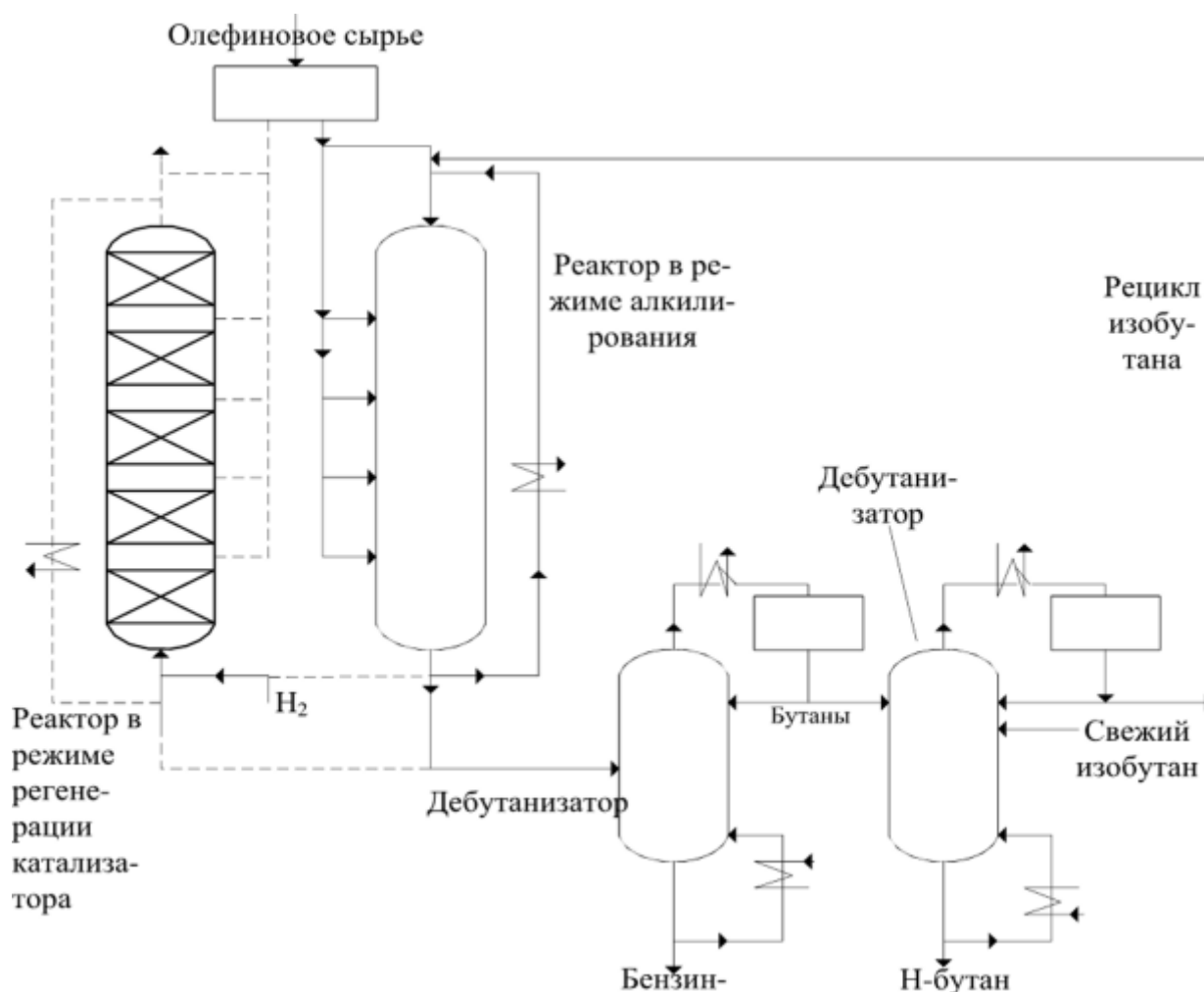


Рисунок 2.7 - Упрощенная схема процесса ExSact

Реакционная смесь из реактора поступает в секцию фракционирования, которая принципиально не отличается от других установок алкилирования: в ректификационной колонне дебутанизатора выделяется бензин-алкилат с

октановым числом 97-98 ед., далее - в деизобутанизаторе выделяются нормальный бутан, а также изобутан, направляемый как рецикл на вход реактора. В колонну деизобутанизации поступает также свежий сырьевой изобутан. Регенерация катализатора осуществляется при отключенном реакторе путем десорбции осевших олигомеров продувкой водородом в течение 2 ч при умеренных давлениях и температурах.

Фирма: Haldor Topsoe A/S (Дания). Процесс: FBA (Fixedbed alkylation) (рисунок 2.8).

Виды сырья: газы каталитического крекинга: 1) изобутан; 2) олефины (пропилен, бутилен, амилен).

Конечные продукты: высокооктановый бензин-алкилат; н-бутан, пропан.

Внедрено 6 установок.

Процесс алкилирования проводится в фиксированном слое твердого пористого носителя - поглотителя, на поверхности которого адсорбирован сверхкислый жидкий катализатор.

Реактор алкилирования имеет специальную конструкцию, позволяющую селективное изъятие небольшими порциями носителя с пассивированной кислотой для её активизации в комплектной установке регенерирования катализатора.

В качестве катализатора используется фтористое соединение сульфокислоты (triflic acid = trifluoro-methane-sulfonic acid). В реакторе перед зоной катализатора образуется зона промежуточных эфиров, растворимых в потоке сырья, которая перемещается в зону катализатора. Здесь эфиры реагируют с образованием алкилатов и в итоге высвобождают кислоту.

Продукты алкилирования проходят очистку от следов кислоты и в блоке фракционирования разделяются на алкилат, н-бутан, пропан и непрореагировавший изобутан. Последний возвращается в поток сырья. В зависимости от состава сырья, октановое число алкилата находится в пределах 93-98 по исследовательскому методу.

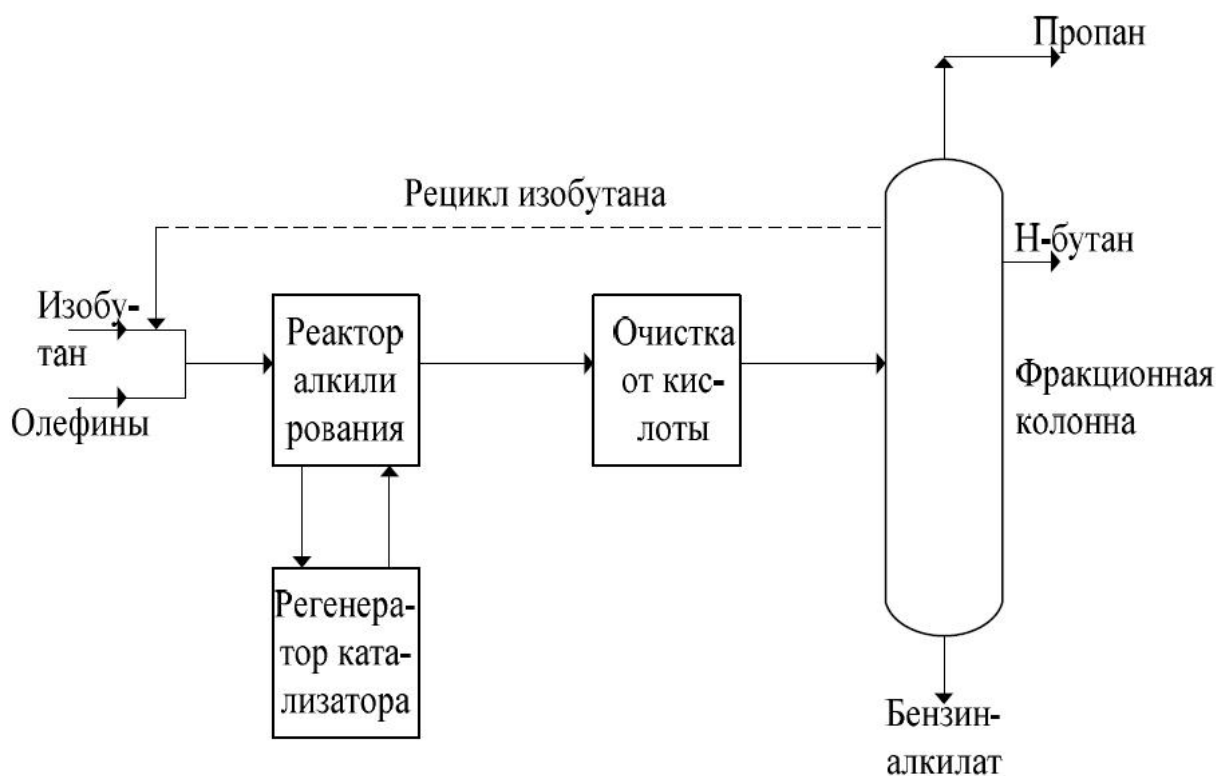


Рисунок 2.8 - Упрощенная схема процесса Fixedbed alkylation

Фирма: INL (США). Процесс: SCA-SCFR (рисунок 2.9).

Виды сырья: легкие олефины (бутилен, пропилен и амилены); изобутан, десорбент.

Конечные продукты: бензин-алкилат.

Создана и опробована пилотная установка.

Твердокислотное алкилирование осуществляется в неподвижном слое катализатора с его регенерацией путем десорбции отложений тяжелых углеводородов с использованием в качестве десорбента специальной жидкости в сверхкритическом состоянии.

Процесс проводится по схеме с двумя реакторами с неподвижным слоем катализатора с автоматическим переключением режимов, один из которых работает в режиме алкилирования, другой - в режиме регенерации. Длительность цикла алкилирования до регенерации катализатора составляет 3 ч.

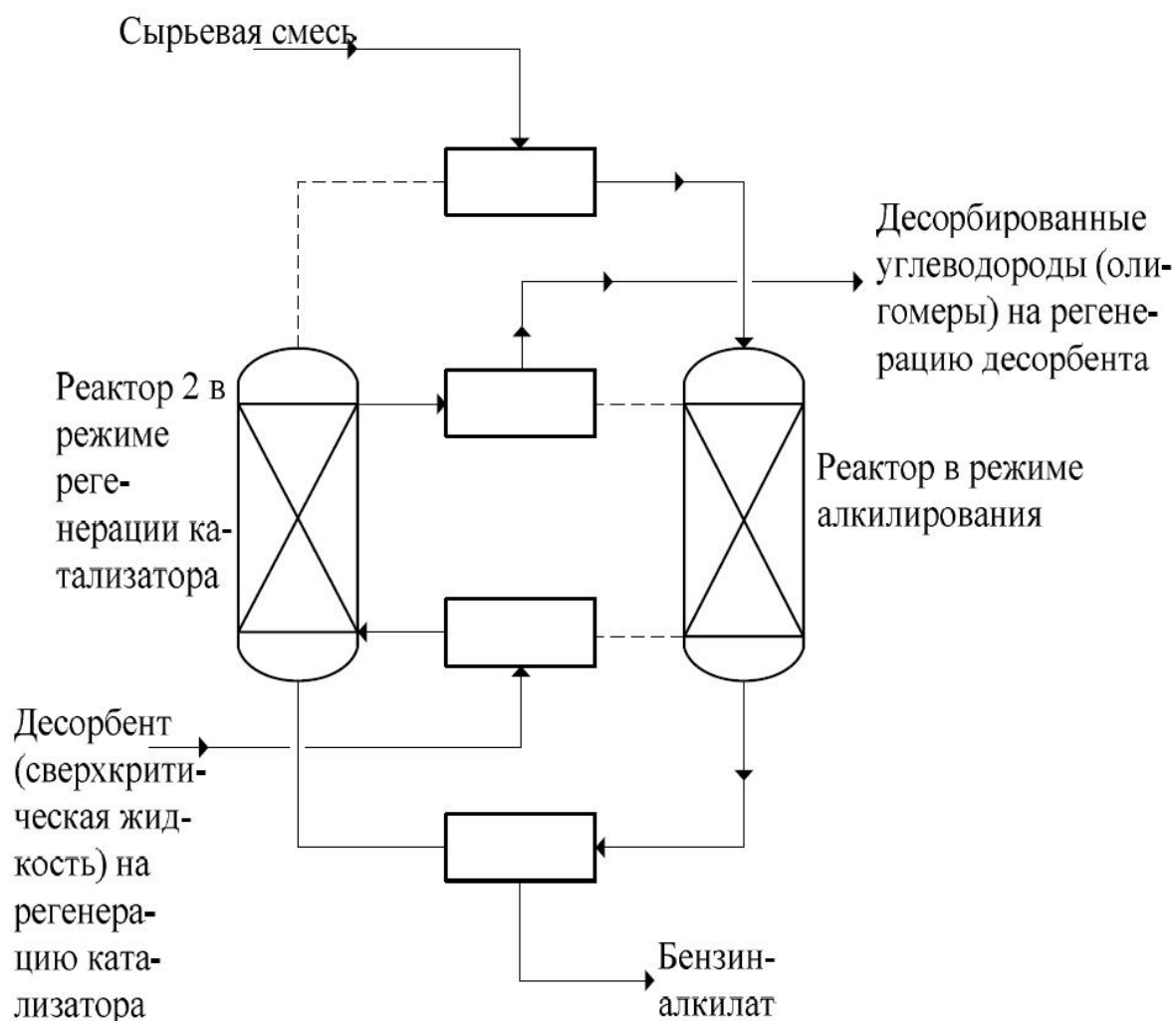


Рисунок 2.9 - Упрощенная схема процесса SCA-SCFR

Используется специальный катализатор на базе цеолита USY, разработанный совместно с фирмой Marathon Ashland Petroleum. Из-за отложения на его поверхности углеводородов (олигомеров), образованных в результате побочных реакций полимеризации олефинов, происходит дезактивация катализатора. Как правило, через 9 ч функционирования активность катализатора снижается до 90 %. Регенерация катализатора в данном процессе осуществляется десорбцией осевших олигомеров с использованием специальной жидкости в сверхкритическом состоянии в качестве десорбента-растворителя, в результате чего восстанавливается его активность. При испытаниях пилотной установки отношение изобутана к олефинам в исходной сырьевой смеси составило 20:1. Олефиновый поток включает 28 % пропилена, 68 % бутилена и 4 % амиленов.

Уровень конверсии олефинов за период опытной эксплуатации в 210 ч

составил 95-97 %. В первые часы эксплуатации активность катализатора восстанавливалась на 100 %, к 150 ч эксплуатации степень восстановления снизилась до 90 %, а далее до 210 ч запланированного периода эксплуатации она оставалась на том же уровне.

Таким образом, средняя продолжительность активного функционирования твердокислотного катализатора превышена в 20 раз по сравнению с этим показателем в известных ранее процессах. В течение периода опытной эксплуатации партии катализаторов в каждом реакторе регенерировались по 35 раз.

Для коммерческого внедрения данного процесса должны быть отработаны технологии регенерации и рецикла десорбента, контуры выделения и рецикла избыточного изобутана и ряд других вопросов.

Фирма: UOP (США). Процесс: Alkylene (рисунок 2.10).

Виды сырья: легкие олефины (продукты каталитического крекинга) - изобутан, водород.

Конечные продукты: высокооктановый бензин-алкилат без ароматики, олефинов и серы; СУГ (пропан-бутан); легкие углеводороды.

Разработан в 1997 г., спроектировано несколько установок. Первое внедрение - на НПЗ в Баку в 2008 г.

Алкилирование осуществляется в движущемся потоке твердого циркулирующего катализатора с коротким временем контакта реагентов. Олефиновое сырье освобождается от диолефинов, серы, O_2 , N_2 , смешивается с рецикловым изобутаном и впрыскивается в нижнюю часть лифт-реактора, куда одновременно поступает поток восстановленных катализаторных частиц сферической формы.

Реакционная смесь и частицы катализатора поднимаются вдоль лифт-реактора, в котором при 10-40°C происходят реакции алкилирования. При этом контакт реагентов должен быть кратковременным во избежание развития побочных реакций крекинга и вторичной изомеризации.

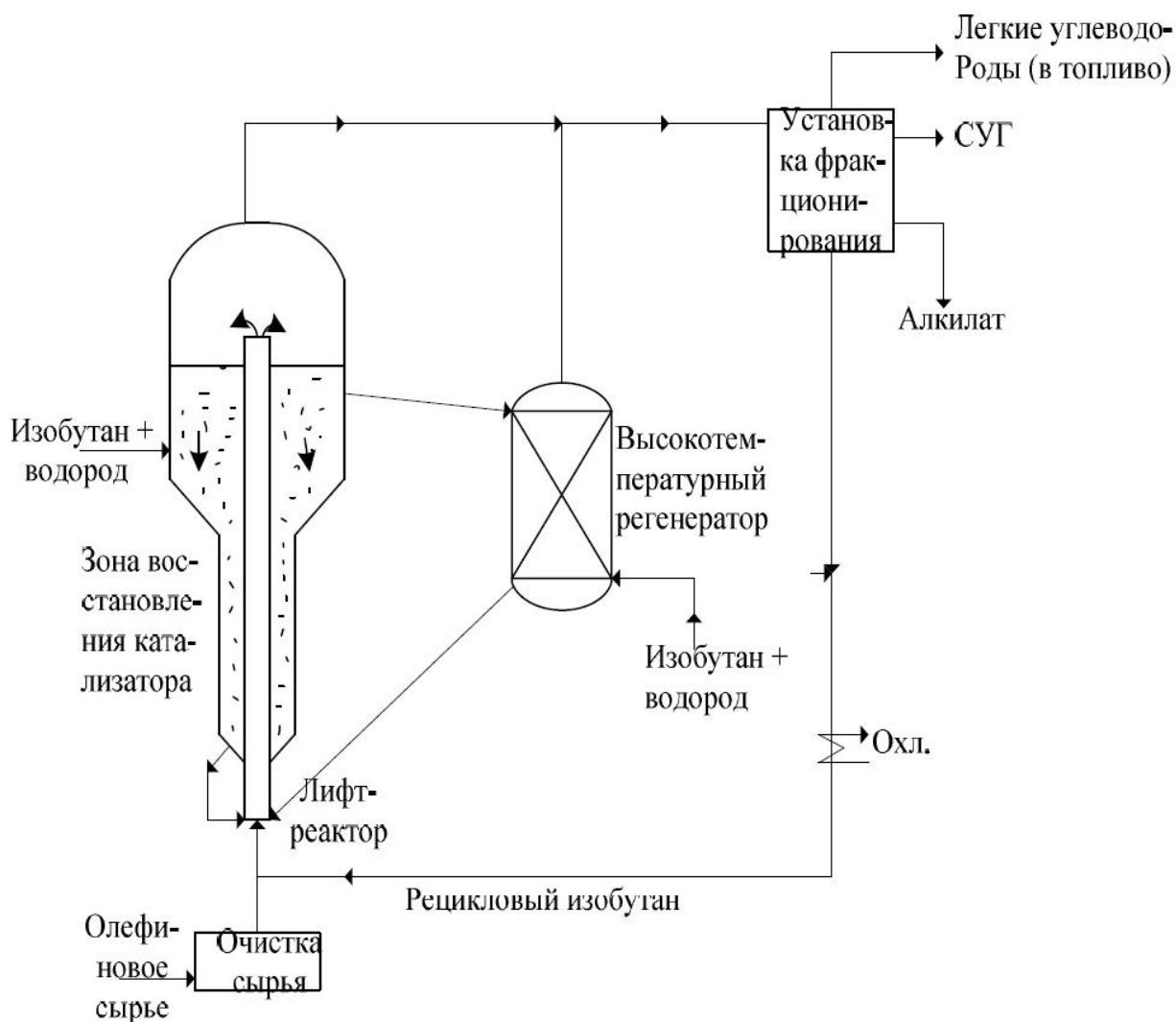


Рисунок 2.10 - Упрощенная схема процесса Alkylene

На выходе из лифт-реактора катализаторные частицы отделяются от реагентов и под действием гравитации медленно опускаются в кольцевую холодную зону реактивации вокруг лифт-реактора, куда одновременно подается смесь водорода с изобутаном для десорбции осевших на катализатор примесей (полимеров, высокомолекулярных углеводородов).

Частично восстановленный катализатор через обводную линию снова подается на вход лифт-реактора. Часть потока катализатора направляется в высокотемпературный регенератор для полного восстановления. Продукты реакции направляются на секцию фракционирования, где она разделяется на бензин-алкилат, СУГ, непрореагировавший изобутан и легкие пары, включая H_2 , этан, метан. Извлеченный изобутан снова возвращается в поток сырья. Отношение расхода изобутана к олефинам составляет 8-15. Высокая кратность

изобутана необходима для подавления побочных реакций полимеризации. Используется фирменный катализатор серии HAL-100 (предположительно - хлорид алюминия, модифицированный катионами щелочных металлов и гидрогенизирующими присадками никеля, палладия и платины - на носителе из окиси алюминия). Степень превращения олефинов - 95 % и выше.

Процесс отличается экологической безопасностью, поскольку в нем не используются жидкие кислоты (HF или H₂SO₄). Он может быть реализован также на закрываемых установках производства МТБЭ. Октановое число алкилата - 95 ед. (исслед. метод). Используется оборудование из углеродистой стали. Процесс, как правило, комбинируется с процессом Butamcr для изомеризации бутана в изобутан.

Фирма: Lurgi (ФРГ). Процесс: Eurofuel (рисунок 2.11).

Виды сырья: изобутан; легкие олефины: пропилен, бутилен, амилен.

Конечные продукты: высокооктановые разветвленные парафины C5-C10 - компоненты бензинов. Создана пилотная установка.

Производство высокооктановых компонентов бензина происходит путем алкилирования изобутана легкими олефинами в потоке циркулирующей суспензии твердокислотного катализатора.

Реактор процесса по конструкции аналогичен с тарельчатой дистиляционной колонной, в которой тарелки играют роль реакционных ступеней. Сырьевая смесь олефинов и изобутана в пропорции 1:7 подается одновременно на несколько тарелок колонны. Нетоксичный и некоррозионный катализатор на цеолитной основе в виде суспензии в изобутане вводится в верхнюю секцию реакционной колонны. Тепло реакции отбирается при испарении изобутана. Изобутан кипит в нижней секции колонны.

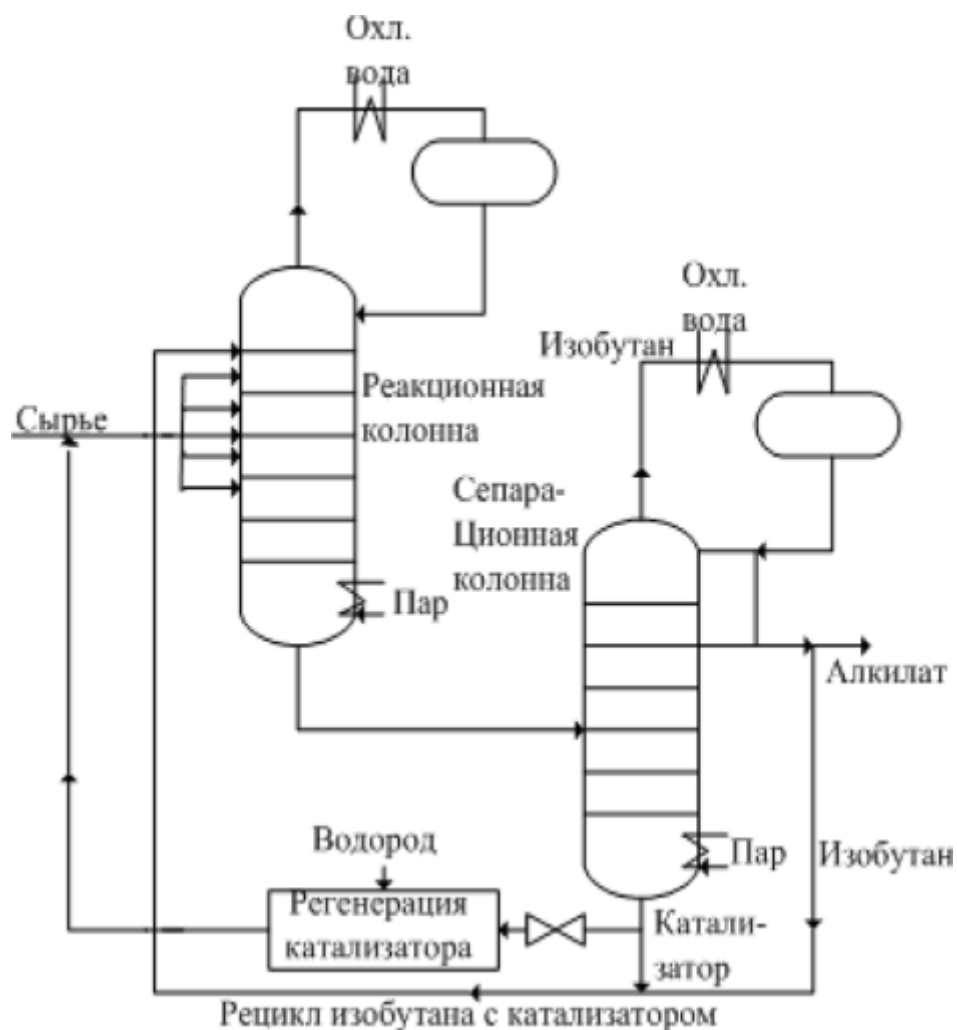


Рисунок 2.11 - Упрощенная схема процесса Eurofuel

Поднимающиеся пары изобутана в смеси с образуемым алкилатом обеспечивают высокий турбулентный режим в аппарате, интенсивное перемешивание и контакт катализатора с реагентами. Поднимаясь до верха колонны, пары изобутана охлаждаются в конденсаторе, сжижаются и подаются в виде флегмы. Температура в аппарате около 75 °С. Нижний продукт реакционной колонны далее поступает в сепарационную колонну с тарелками специальной конструкции для переработки суспензии. Из нижней секции колонны выделяется суспензия катализатора в высококипящих компонентах, из верхней секции - непрореагировавший изобутан и целевой продукт - алкилат. Изобутан далее смешивается с катализатором и возвращается в реакционную колонну. Катализатор регенерируется периодически при повышенных температурах в присутствии водорода, который одновременно устраняет накопление ненасыщенных углеводородов, на поверхности катализатора. Ввиду отсутствия

необходимости в серной кислоте или фтористом водороде, технология является безопасной, более экологичной, не создает проблем коррозии оборудования.

University of Petroleum (KHP). Процесс: Ionikylation (рисунок 2.12).

Виды сырья: изобутан; фракция C₄ (бутилены, главным образом бутилен-2).

Конечные продукты: бензин-алкилат; нормальный бутан; углеводородный газ.

Алкилирование изобутана легкими олефинами происходит в реакторе - статическом смесителе с гомогенным катализаторным комплексом на базе ионной жидкости и хлоридов металлов.

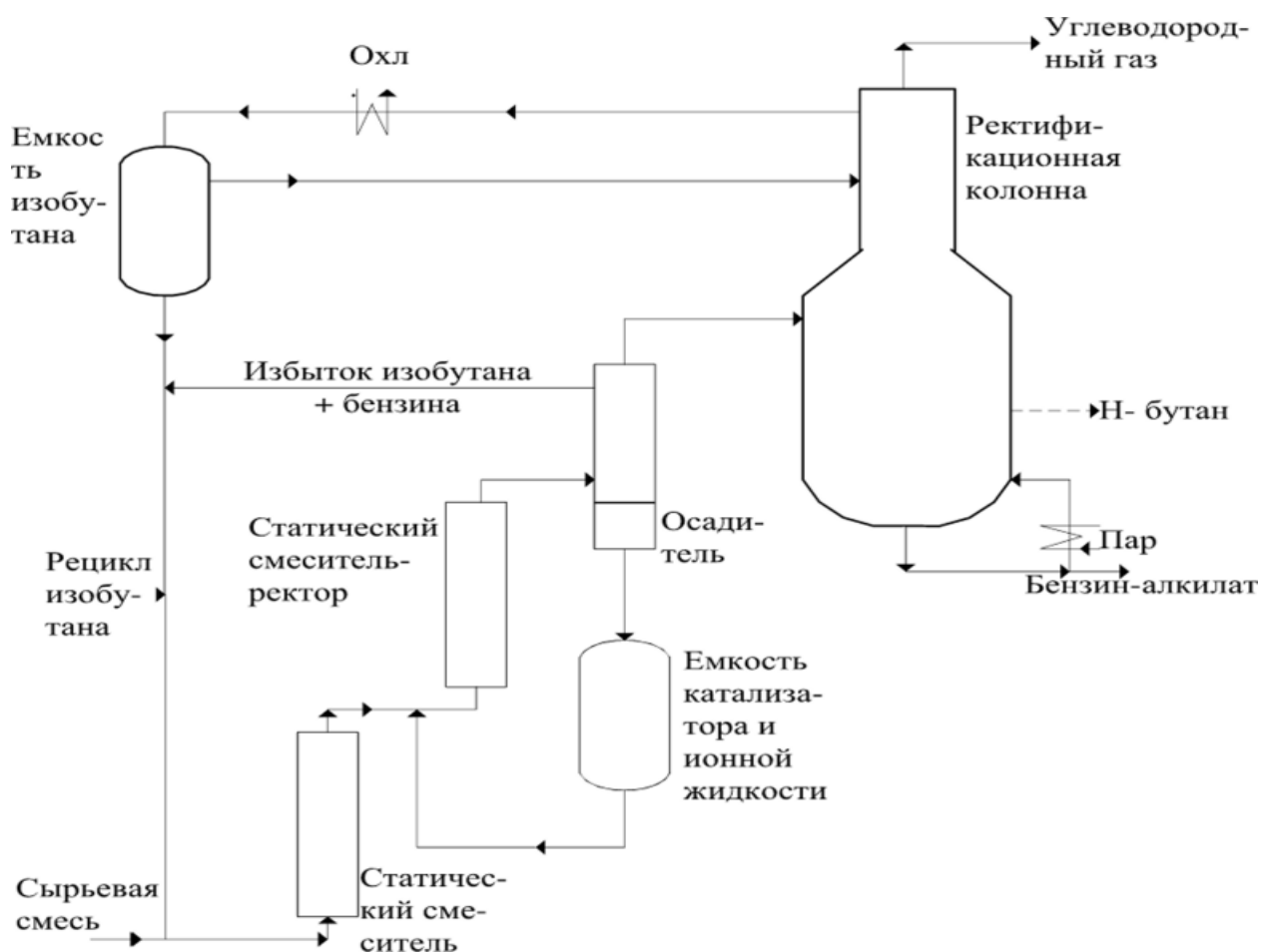


Рисунок 2.12 - Упрощенная схема процесса Ionikylation жидкости легко отделяются от продуктового бензина-алкилата и возвращаются снова в цикл.

Реакция алкилирования в данном процессе проводится в присутствии комплексного соединения ионной жидкости (специальной соли с низкой температурой плавления) с гомогенным катализатором из хлоридов. Комплексное соединение синтезируется путем растворения в ионной жидкости хлористого

алюминия и хлористой меди. В итоге в ионной жидкости возникают несколько видов активных ионов с 2-3-мя металлическими центрами, например, в виде комплексов $AlCl_4CuCl$. Эти кислые гомогенные катализаторные комплексы ускоряют реакции алкилирования, а после реакции в составе ионной жидкости легко отделяются от продуктового алкилата и возвращаются снова в цикл.

Для повышения выхода триметилпентана (изооктана) кислотность катализаторного комплекса может быть повышена добавлением небольшого количества HCl .

Сырьевая смесь фракции C_4 (гл. образом, бутиленов) с изобутаном соединяется с рецикловым изобутаном и смесью изобутана с бензином-алкилатом, и поступает в 1-й статический смеситель. За этим смесителем в сырьевую смесь впрыскивается рецикловый поток комплексного соединения ионной жидкости с катализатором в пропорции (ионная жидкость с катализатором) : (сырье) - 1,2:1. Далее сырьевая смесь направляется во второй статический смеситель, играющий роль реактора алкилирования. Реакция протекает при температуре около $15^{\circ}C$ и 4 кгс/см^2 абс. при времени нахождения смеси в реакторе около 10 мин. Продукты реакции поступают в гравитационный осадитель, где более тяжелая ионная жидкость с катализатором легко отделяется от бензина и отводится из нижней секции в рецикл. Часть смеси избыточного изобутана и бензина-алкилата подается на вход первого статического смесителя с целью регулирования отношения изобутана к олефинам, а основная часть - в ректификационную колонну для фракционирования.

Избыточный изобутан из верхней части колонны охлаждается и направляется на вход 1-го смесителя для поддержания низкой температуры смеси и высокого отношения изобутана к олефинам (около 500:1). Из средней части колонны отводится нормальный бутан, из нижней - высокооктановый бензин-алкилат.

В пилотной установке достигнута степень конверсии 99 %, причем 30 % бензина - изооктан; октановое число 100 ед., содержание ароматики менее 0,3 % (об.), олефины отсутствуют.

По сравнению с другими технологиями, данный процесс более безопасен и экологичен, используемая ионная жидкость неагрессивна, все оборудование изготавливается из углеродистой стали. Хотя и ионная жидкость дороже серной кислоты, в целом процесс экономически более эффективен.

Фирма: UOP (США). Процесс: InAik (рисунок 2.13).

Виды сырья: изобутан; легкие олефины, газы каталитического крекинга, богатые легкими олефинами.

Конечные продукты: высокооктановый бензин-алкилат без ароматики, олефинов и серы, с низким давлением паров.

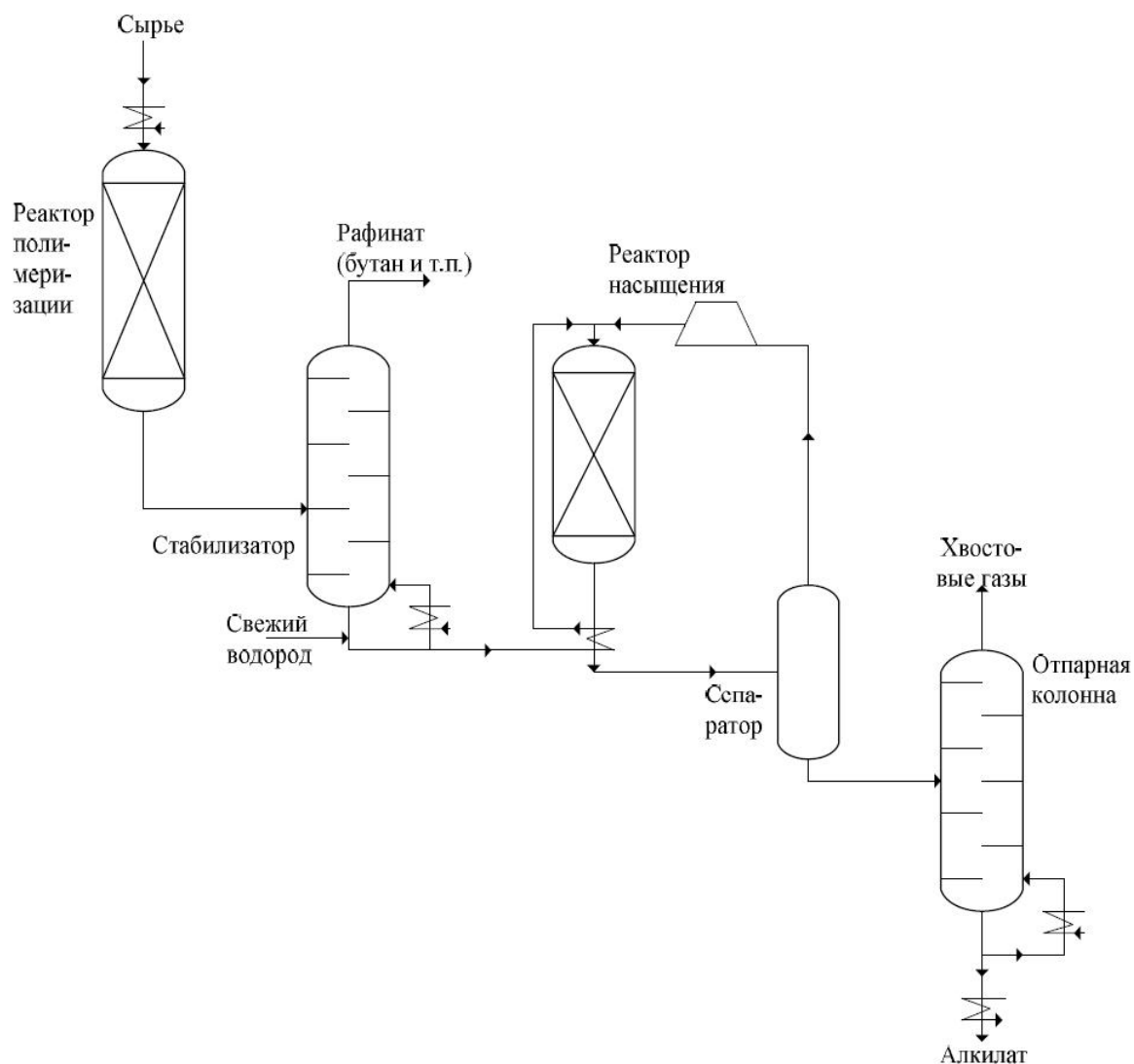


Рисунок 2.13 - Упрощенная схема процесса InAik

Функционируют около 10 установок, причем большинство на базе модификации старых производств МТБЭ.

В процессе осуществляется не прямое алкилирование на твердых катализаторах через реакции полимеризации и насыщения олефинов.

Сырье - смесь легких олефинов, включая изобутилен, - подогревается и поступает в реактор полимеризации, где изобутилен реагирует с другими олефинами, образуя комбинированные молекулы. В колонне стабилизации - дебутанизаторе продукты реакции освобождаются от бутана. Далее реакционная смесь, богатая изооктаном, после подогрева смешивается с водородом и направляется в реактор насыщения.

Остаточный водород отделяется от продуктов реакции в сепараторе при сбросе давления и компрессором возвращается на вход реактора насыщения. Растворенные в продукте легкие углеводородные хвостовые газы извлекаются в отпарной колонне.

В данном процессе не требуется изобутана, как в процессах прямого алкилирования. На данный процесс могут быть легко переориентированы действующие установки производства МТБЭ

3. Расчет основных аппаратов установки

3.1 Определение исходных данных к расчету

Обычно в задании на проектировании закладываются характеристики сырья (или его наименование) и годовая производительность установки. Перед началом расчета необходимо определить основные исходные данные для расчета. К ним относятся:

Наименование показателей	Единица измерений	Численное значение
Производительность установки по сырью	тыс. т/год	
Количество часов работы в году	-	8000
Мольное отношение изобутан/олефин		6:1 – 10:1
Температура процесса	°C	2-10
Объемная скорость подачи сырья	ч ⁻¹	0,1-0,6

3.2 Расчет реактора алкилирования

Ввиду сложности расчета и необходимости пояснения моментов возникновения тех или иных чисел ниже приведен расчет каскадного реактора алкилирования.

Производительность реактора 300000 т/год или 37500 кг/ч. Состав питания реактора по компонентам приводится в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Состав питания реактора

Фракция	Компонент						Сумма
	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	изо-C ₄ H ₁₀	н-C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	
М, г/моль	42	44	56	58	58	72	
Содержание %, масс	0,6	1,6	28	36,8	31,8	1,2	100
Количество, кг/ч	225	600	10500	13800	11925	450	37500

Для получения относительно большего количества высококачественного алкилата и нормальной работы реактора требуется избыток изобутана. Поэтому мольное отношение изобутан/олефин (бутилен) необходимо поддерживать в пределах от 6:1 до 10:1. Чем выше это отношение, тем выше выход алкилата. Примем отношение изобутан/олефин равным 9:1. Тогда количество изобутана, которое необходимо подать в реактор:

$$G_u = 9 \cdot G_0 \frac{M_u}{M_o} \quad (3.1)$$

где G_0 - количество бутилена в исходном сырье, кг/ч,

M_u , M_o - молекулярная масса, соответственно, изобутана и олефина.

Получим

$$G_u = 9 \cdot 10500 \frac{58}{56} = 97875 \text{ кг/ч}$$

Состав сырья, подаваемого в реактор, с учетом избыточного изобутана приведен в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Состав питания реактора с учетом избыточного изобутана

Фракция	Компонент						Сумма
	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	изо-C ₄ H ₁₀	н-C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	
М	42	44	56	58	58	72	
Содержание %, масс	0,19	0,49	8,64	80,51	9,81	0,37	100,00
Количество, кг/ч	225	600	10500	97875	11925	450	121575

Алкилирование осуществляется в реакторе, реакционная зона которого состоит из пяти ($N = 5$) последовательных и равных по размерам секций. Реактор совмещен с отстойной зоной для кислоты. Исходное сырье подается в секции параллельно и в равных количествах, а циркулирующие изобутан и катализатор - последовательно. Во вторую и последующие секции вместе с катализатором и циркулирующим изобутаном подаются продукты реакции и непрореагировавшие углеводороды. На основе промышленных данных примем для первой секции реактора отношение объемов подаваемых в нее кислоты и углеводородов $\alpha = 1,2$. Как будет показано в расчете это отношение от секции к секции будет увеличиваться. В процессе алкилирования применяется 97%-ная серная кислота, которая отрабатывается до 90%-ной концентрации, считая на моногидрат — H_2SO_4 . В таблице 3.3 приведено принятое в расчете снижение концентрации кислоты по секциям реактора.

Таблица 3.3 – Концентрация серной кислоты по секциям

Секции	Снижение концентрации кислоты, % H_2SO_4	Средняя концентрация, % H_2SO_4
1	$97 - 96 = 1$	96,5
2	$96 - 94,5 = 1,5$	95,25
3	$94,5 - 93 = 1,5$	93,75
4	$93 - 91,5 = 1,5$	92,25

5	$91,5 - 90 = 1,5$	90,75
---	-------------------	-------

В промышленной практике реакция алкилирования изопарафинов олефинами осуществляется при температуре 2-10 °С. Примем в нашем случае температуру реакции $T = 278$ К. Будем считать, что углеводороды и кислота загружаются в реактор также при температуре $T = 278$ К.

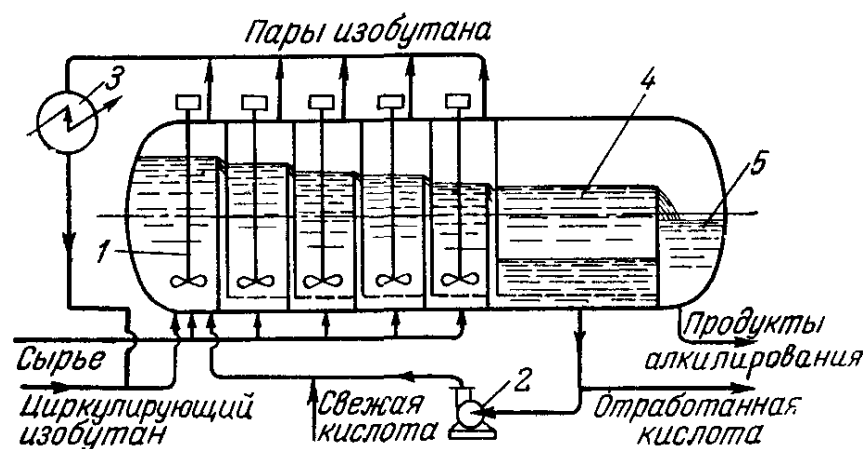
В дальнейшем при расчете всех секций реактора будем полагать, что:

- 1) пропилен, пропан, н-бутан и пентан, находящиеся в сырье, в реакцию не вступают, поэтому их количества в процессе остаются неизменными;
- 2) вся масса олефинов вступает в реакцию алкилирования, образуя соответствующее количество алкилата.

Расчет первой секции

Материальный баланс. Согласно схеме работы реактора (рисунок 3.1), во все его пять секций исходное сырье поступает параллельными и равными потоками. Поэтому в первую секцию подается всего изобутана:

$$G_{u1} = G_u - 0,8 \cdot G_{uc} = 97875 - 0,8 \cdot 13800 = 86835 \text{ кг/ч} \quad (3.2)$$



1 – смеситель, 2 – насос, 3 – конденсатор, 4 – отстойник кислоты, 5 - аккумулятор алкилата

Рисунок 3.1 – Горизонтальный реактор алкилирования

Количество поступающего в первую секцию циркулирующего изо-бутана:

$$G_{u1} = G_{u1} - \frac{G_{uc}}{5} = 86835 - \frac{13800}{5} = 84075 \text{ кг/ч} \quad (3.3)$$

Состав загрузки первой секции реактора дается в таблице 4.4.

Так как плотность серной кислоты зависит от концентрации, то в дальнейшем при определении ее объема следует пользоваться графиком [7] и

таблицей 3.3.

Таблица 3.4 – Материальный баланс первой секции

Компонент	ρ_{15}^{15}	М	Количество		
			кг/ч	м ³ /ч	кмоль/ч
C ₃ H ₆	627,3	42	45	0,07	1,07
C ₃ H ₈	597,9	44	120	0,20	2,73
C ₄ H ₈	642	56	2100	3,27	37,50
изо-C ₄ H ₁₀ (свежий)	575,3	58	2760	4,80	47,59
изо-C ₄ H ₁₀ (рециркулят)	575,3	58	84075	146,14	1449,57
н-C ₄ H ₁₀	595	58	2385	4,01	41,12
C ₅ H ₁₂	641	72	90	0,14	1,25
Сумма			91575	158,63	1580,82
Катализатор	1820		346450	190,36	
Всего			438025	348,99	

Определим состав углеводородной массы, выходящей из первой секции.

Согласно уравнению основной реакции алкилирования



в нее вступает 37,5 кмоль/ч олефина и такое же число кмоль/ч свежего изобутана (табл. 3.4). Поэтому выход алкилата составит

$$G_{ал} = 2100 + 37,5 \cdot 58 = 4275 \text{ кг/ч} \quad (3.4)$$

При этом количество свежего изобутана, не вошедшего в реакцию (отработанного):

$$G_{иол} = 2760 - 37,5 \cdot 58 = 585 \text{ кг/ч} \quad (3.5)$$

или

$$G'_{иол} = 47,59 - 37,5 = 10,09 \text{ кмоль/ч} \quad (3.6)$$

В табл. 3.5 приведен состав углеводородов, покидающих первую секцию

Таблица 3.5 - Состав углеводородов, покидающих первую секцию

Компонент	М	Количество			Состав мол. %
		кг/ч	м ³ /ч	кмоль/ч	
C ₃ H ₆	42	45	0,07	1,07	0,07
C ₃ H ₈	44	120	0,20	2,73	0,18
изо-C ₄ H ₁₀ (отработанный)	58	585	1,02	10,09	0,65
изо-C ₄ H ₁₀ (рециркулят)	58	84075	146,14	1449,57	93,93
н-C ₄ H ₁₀	58	2385	4,01	41,12	2,66
C ₅ H ₁₂	72	90	0,14	1,25	0,08
Алкилат	114	4275	5,98	37,50	2,43
Сумма		91575	157,56	1543,32	100

Тепловая нагрузка первой секции. Все внешние и внутренние материальные потоки реактора, по ранее принятому условию, имеют температуру $T = 278 \text{ K}$, поэтому тепловую нагрузку секции, без ущерба для точности расчета, принимаем равной теплу, которое выделяется в процессе алкилирования. Тепло основной реакции алкилирования по литературным данным составляет 75-85 % тепловой нагрузки секции. Приняв, что тепло основной реакции алкилирования составляет 80 % тепловой нагрузки секции Q_1 получим:

$$0,8Q_1 = G_{ал} \cdot q_p \quad (3.7)$$

или

$$Q_1 = \frac{G_{ал} \cdot q_p}{0,8} = \frac{4275 \cdot 1050}{0,8} = 5,6 \cdot 10^6 \text{ кДж / ч} = 1559 \text{ кВт} \quad (3.8)$$

где $q_p = 1050 \text{ кДж/кг}$ алкилата - теплота основной реакции алкилирования [7].

Давление в первой секции. Давление при температуре реакции $T = 278 \text{ K}$ рассчитаем по уравнению изотермы жидкой фазы:

$$\pi = \sum_1^7 P_i \cdot x_i' + P_{\kappa} \quad (3.9)$$

где P_i - давление насыщенных паров чистых углеводородов при $T = 278 \text{ K}$;

x_i' - мольные доли углеводородных компонентов (табл. 3.5);

P_{κ} - давление насыщенного пара серной кислоты (при $T = 278 \text{ K}$ принимается равным нулю, так как температура ее кипения при нормальном давлении значительно выше 573 K).

Имеем:

$$\pi = 658 \cdot 0,0007 + 540 \cdot 0,0018 + 180 \cdot 0,9458 + 122 \cdot 0,0266 + 30,2 \cdot 0,0008 + 0,55 \cdot 0,0243$$

$$\pi = 175 \text{ кПа}$$

Во всех остальных секциях принимается такое же давление.

Количество углеводородов, испаряющихся в первой секции. Пары, уходящие из секции, находятся в равновесии с испаряющейся жидкостью. Их состав может

быть определен по каждому компоненту из уравнения равновесия фаз

$$y_i' = \frac{P_i}{\pi} x_i' \quad (3.10)$$

в котором все величины правой части известны. Получим:

$$y_{C_3H_6}' = \frac{658}{175} 0,0007 = 0,0026$$

$$y_{C_3H_8}' = \frac{540}{175} 0,0018 = 0,0055$$

$$y_{\text{изо-C}_4\text{H}_{10}}' = \frac{180}{175} 0,9458 = 0,9728$$

$$y_{\text{н-C}_4\text{H}_{10}}' = \frac{122}{204} 0,0266 = 0,0185$$

$$y_{C_5H_{12}}' = \frac{30,2}{204} 0,0008 = 0,0001$$

$$y_{\text{ал}}' = \frac{0,55}{204} 0,0243 = 0,0001$$

Проверка:

$$\sum_i y_i' = 0,0026 + 0,0055 + 0,9728 + 0,0185 + 0,0001 + 0,0001 = 0,9996 \approx 1$$

По найденным концентрациям компонентов в парах и теплотам испарения чистых компонентов при $T = 278 \text{ К}$ [7] находим по правилу аддитивности теплоту испарения смеси паров. Весь расчет сведен в табл. 3.6.

Таблица 3.6 – Расчет теплоты испарения

Компонент	y_i' , мол. доли	r_i' , кДж/кмоль	$y_i' \cdot r_i'$, кДж/кмоль
C_3H_6	0,0026	15600	40,7
C_3H_8	0,0055	16200	88,4
изо- C_4H_{10}	0,9728	20400	19852,0
н- C_4H_{10}	0,0185	22000	408,8
C_5H_{12}	0,0001	27400	3,8
Алкилат	0,0001	42300	3,2
Сумма	1,0000		20396,9

Зная теплоту испарения смеси r_m' и тепловую нагрузку секции Q_1 , определим количество паров углеводородов, образующихся в первой секции

$$V_{m1} = \frac{Q_1}{r_m'} = \frac{5,6 \cdot 10^6}{20396,9} = 275 \text{ кмоль/ч} \quad (3.11)$$

Количества каждого компонента в парах найдем по формуле:

$$V'_i = V_{m1} \cdot y'_i \quad (3.12)$$

Получим:

$$V'_{C_3H_6} = 275 \cdot 0,0026 = 0,72 \text{ кмоль/ч}$$

$$V'_{C_3H_8} = 275 \cdot 0,0055 = 1,5 \text{ кмоль/ч}$$

$$V'_{\text{изо-C}_4\text{H}_{10}} = 275 \cdot 0,9728 = 267,6 \text{ кмоль/ч}$$

$$V'_{\text{n-C}_4\text{H}_{10}} = 275 \cdot 0,0185 = 5,1 \text{ кмоль/ч}$$

$$V'_{C_5H_{12}} = 275 \cdot 0,0001 = 0,04 \text{ кмоль/ч}$$

$$V'_{\text{ал}} = 275 \cdot 0,0001 = 0,02 \text{ кмоль/ч}$$

Проверка:

$$V'_{mi} = \sum V'_i = 0,72 + 1,5 + 267,6 + 5,1 + 0,04 + 0,02 = 275 \text{ кмоль/ч}$$

Анализируя сделанные расчеты, нетрудно видеть, что практически весь теплосъем в первой секции осуществляется за счет испарения изобутана. Поэтому без большой ошибки количество испаряющегося изобутана можно определить из приближенного уравнения теплового баланса испарения

$$Q_1 = V'_{1C_3H_6} \cdot r'_{1C_3H_6} + V'_{1C_3H_8} \cdot r'_{1C_3H_8} + V'_{1\text{изо-C}_4\text{H}_{10}} \cdot r'_{1\text{изо-C}_4\text{H}_{10}} \quad (3.13)$$

в котором количества паров пропилена и пропана считают равными количествам этих углеводородов в сырье. Таким образом

$$V'_{1\text{изо-C}_4\text{H}_{10}} = \frac{Q_1 - V'_{1C_3H_6} \cdot r'_{1C_3H_6} + V'_{1C_3H_8} \cdot r'_{1C_3H_8}}{r'_{1\text{изо-C}_4\text{H}_{10}}} \quad (3.14)$$

$$V'_{1\text{изо-C}_4\text{H}_{10}} = \frac{5,6 \cdot 10^6 - 1,07 \cdot 15600 - 2,73 \cdot 16200}{20400} = 271,5 \text{ кмоль/ч}$$

или

$$V_{1\text{изо-C}_4\text{H}_{10}} = 271,5 \cdot 58 = 15748$$

Этот результат очень близок к полученному выше.

Объем кислоты и углеводородов в первой секции. Следует различать время пребывания ингредиентов в секции реактора и продолжительность реакции. Последняя в проточных аппаратах определяется объемной скоростью питания

реактора сырьем и находится опытным путем. При алкилировании изопарафинов олефинами под объемной скоростью понимают объемное количество олефинов, подаваемое в 1 ч на единицу объема катализатора, находящуюся в секции (истинная реакционная зона).

Известно, что с уменьшением объемной скорости понижается сортность алкилата. Из практики эксплуатации алкилирующих установок известно, что объемная скорость находится в пределах $0,1-0,6 \text{ ч}^{-1}$. Примем для нашего случая объемную скорость $w = 0,2 \text{ ч}^{-1}$. Тогда объем кислоты в секции:

$$V_{\kappa 1} = \frac{V_{ол1}}{w_1} \quad (3.15)$$

где $V_{ол1} = 3,27 \text{ м}^3/\text{ч}$ — количество олефина, подаваемого в секцию.

Получим:

$$V_{\kappa 1} = \frac{3,27}{0,2} = 16,35 \text{ м}^3$$

Зная, что отношение объема кислоты к объему углеводородов в первой секции $\alpha = 1,2$, найдем объем углеводородов в секции:

$$V_{y1} = \frac{V_{\kappa 1}}{\alpha} = \frac{16,35}{1,2} = 13,63 \text{ м}^3 \quad (3.16)$$

Суммарный объем кислоты и углеводородов в секции:

$$V_1 = V_{\kappa 1} + V_{y1} = 16,35 + 13,63 = 29,98 \text{ м}^3 \quad (3.17)$$

Найдем продолжительность пребывания смеси углеводородов и кислоты (время контакта) в первой секции:

$$\tau_1 = \frac{60 \cdot V_1}{R_1} = \frac{60 \cdot 29,98}{348,99} = 5,15 \text{ мин} \quad (3.18)$$

где $R_1 = 348,99 \text{ м}^3/\text{ч}$ — объем смеси, поступающей в первую секцию.

Размеры первой секции. В реакционных аппаратах емкостного типа, если жидкая смесь реагирующих веществ не вспенивается, степень заполнения равна $\varphi = 0,7-0,85$ [7]. Примем $\varphi = 0,7$. Тогда полный объем первой секции:

$$V_{p1} = \frac{V_1}{\varphi} = \frac{29,98}{0,7} = 42,8 \text{ м} \quad (3.19)$$

Принимая длину секции $l = 3$ м, найдем диаметр аппарата:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot V_{p1}}{\pi \cdot l}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 42,8}{\pi \cdot 3}} = 4,27 \text{ м} \quad (3.20)$$

Принимаем $D = 4,5$ м.

Как указано было в начале расчета, все пять реакционных секций аппарата будут иметь одинаковые размеры: $D = 4,5$ м, $l = 3$ м.

Расчет второй секции

Материальный баланс. При определении загрузки второй и всех остальных секций, в целях некоторого упрощения расчета, будем полагать, что вся пропан-пропиленовая фракция в любой секции испаряется полностью, а н-бутан, пентан и алкилат не испаряются совсем. Возможность такой предпосылки была показана выше. С учетом сказанного и в соответствии со схемой работы реактора, количество сырья, подаваемого во вторую секцию, будет включать:

- пятую часть исходного (олефинового) сырья;
- не вошедший в реакцию (отработанный) изобутан свежего сырья первой секции;
- рециркулирующий изобутан с учетом его частичного испарения в первой секции;
- н-бутан и пентан из первой секции;
- алкилат, полученный в первой секции;
- серную кислоту из первой секции.

Количество рециркулирующего изобутана, поступающего во вторую секцию:

$$G'_{из2} = 1449,57 - 271,5 = 1178,07 \text{ кмоль/ч} \quad (3.21)$$

или

$$G_{из2} = 1178,07 \cdot 58 = 68328 \text{ кг/ч} \quad (3.22)$$

В табл. 3.7 приведены массовые и объемные количества компонентов загрузки второй секции с учетом изменения плотности серной кислоты от ее концентрации.

Из табл. 4.7 следует, что отношение объемов катализатора и углеводородов во второй секции равно:

$$\alpha_2 = \frac{191,36}{333,98 - 191,36} = 1,34 \quad (3.23)$$

По сравнению с первой секцией это отношение повысилось за счет некоторого сокращения объема углеводородов и снижения плотности кислоты.

Таблица 3.7 - Массовые и объемные количества компонентов второй секции

Компонент	Количество	
	кг/ч	м ³ /ч
C ₃ H ₆ +C ₃ H ₈	165	0,27
C ₄ H ₈	2100	3,25
изо-C ₄ H ₁₀ (свежий)	2760	4,80
изо-C ₄ H ₁₀ (отработанный)	585	1,02
изо-C ₄ H ₁₀ (рециркулят)	68328	118,96
н-C ₄ H ₁₀	4770	8,06
C ₅ H ₁₂	180	0,28
Алкилат	4275	5,98
Катализатор	346450	191,36
Сумма	429613	333,98

Количество алкилата, образующегося во второй секции, будет таким же, как в первой:

$$G_{ал2} = 4275 \text{ кг/ч}$$

Количество свежего изобутана, не вошедшего в реакцию (отработанного), равно:

$$G_{ио2} = 2760 - 37,5 \cdot 58 = 585 \text{ кг/ч} \quad (3.24)$$

В табл. 3.8 приведен состав углеводородов, покидающих вторую секцию.

Таблица 3.8 - Состав углеводородов, покидающих вторую секцию

Компонент	Количество		
	кг/ч	м ³ /ч	кмоль/ч
C ₃ H ₆ + C ₃ H ₈	165	0,27	3,80
изо-C ₄ H ₁₀ (отработанный)	1170	2,03	20,17
изо-C ₄ H ₁₀ (рециркулят)	68328	118,96	1178,07
н-C ₄ H ₁₀	4770	8,06	82,24
C ₅ H ₁₂	180	0,28	2,5
Алкилат	8550	11,96	75
Сумма	83163	141,56	1361,78

Тепловая нагрузка секции. Вычисляется так же, как и для первой секции:

$$Q_2 = \frac{G_{ал2} \cdot q_p}{0,8} = \frac{4275 \cdot 1050}{0,8} = 5,6 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч} = 1559 \text{ кВт} \quad (3.25)$$

где $G_{ал2} = 4275 \text{ кг/ч}$ — количество алкилата, полученного во второй секции.

Количество углеводородов, испаряющихся во второй секции. При допущении, которое сделано при тепловом расчете первой секции, найдем количество изобутана, испаренного во второй секции:

$$V'_{2изо-C_4H_{10}} = \frac{Q_2 - V'_{2C_3H_6} \cdot r'_{1C_3H_6} + V'_{2C_3H_8} \cdot r'_{1C_3H_8}}{r'_{1изо-C_4H_{10}}} \quad (3.26)$$

$$V'_{2изо-C_4H_{10}} = \frac{5,6 \cdot 10^6 - 1,07 \cdot 15600 - 2,73 \cdot 16200}{20400} = 271,5 \text{ кмоль/ч}$$

или

$$V_{2изо-C_4H_{10}} = 271,5 \cdot 58 = 15748 \quad (3.27)$$

Время пребывания смеси углеводородов и кислоты во второй секции.

Полный объем второй секции такой же, как и первой: $V_{p2} = V_{p1} = 42,8 \text{ м}^3$. При степени заполнения $\varphi = 0,7$ объем смеси углеводородов и кислоты будет равен:

$$V_2 = \varphi \cdot V_{p2} = 0,7 \cdot 42,8 = 29,98 \text{ м}^3 \quad (3.28)$$

Время пребывания смеси (продолжительность контакта) во второй секции:

$$\tau_2 = \frac{60 \cdot V_2}{R_2} = \frac{60 \cdot 29,98}{333,98} = 5,4 \text{ мин} \quad (3.29)$$

где $R_2 = 333,98 \text{ м}^3/\text{ч}$ - объем смеси, поступающей во вторую секцию.

Объемная скорость подачи олефинов. Объем кислоты во второй секции:

$$V_{к2} = \frac{191,36 \cdot 5,4}{60} = 17,22 \text{ м}^3 \quad (3.30)$$

Объем углеводородов:

$$V_{y2} = V_2 - V_{к2} = 29,98 - 17,22 = 12,76 \text{ м}^3 \quad (3.31)$$

Объемная скорость подачи олефинов:

$$w_2 = \frac{V_{ол2}}{V_{к2}} = \frac{3,25}{17,22} = 0,19 \text{ ч}^{-1} \quad (3.32)$$

Расчет третьей секции

Все определения ведутся по аналогии с расчетом второй секции. Массовые и объемные количества компонентов загрузки даны в табл. 3.9.

Отношение объемов катализатора и углеводородов в третьей секции:

$$\alpha_3 = \frac{195,11}{321,48 - 195,11} = 1,54 \quad (3.33)$$

$$G_{ал3} = 4275 \text{ кг/ч}$$

Таблица 3.9 - Массовые и объемные количества компонентов третьей секции

Компонент	Количество	
	кг/ч	м ³ /ч
C ₃ H ₆ +C ₃ H ₈	165	0,27
C ₄ H ₈	2100	3,25
изо-C ₄ H ₁₀ (свежий)	2760	4,80
изо-C ₄ H ₁₀ (отработанный)	1170	2,03
изо-C ₄ H ₁₀ (рециркулят)	52581	91,54
н-C ₄ H ₁₀	7155	12,09
C ₅ H ₁₂	270	0,42
Алкилат	8550	11,96
Катализатор	346450	195,11
Сумма	421201	321,48

$$G_{ио3} = 2760 - 37,5 \cdot 58 = 585 \text{ кг/ч} \quad (3.34)$$

$$Q_3 = \frac{G_{ал3} \cdot q_p}{0,8} = \frac{4275 \cdot 1050}{0,8} = 5,6 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч} = 1559 \text{ кВт} \quad (3.35)$$

$$V'_{3ио-C_4H_{10}} = 271,5 \text{ кмоль/ч}$$

ИЛИ

$$V_{3ио-C_4H_{10}} = 271,5 \cdot 58 = 15748 \quad (3.36)$$

$$V_{p3} = 42,8 \text{ м}^3$$

$$V_3 = \varphi \cdot V_{p3} = 0,7 \cdot 42,8 = 29,98 \text{ м}^3 \quad (3.37)$$

$$\tau_3 = \frac{60 \cdot V_3}{R_3} = \frac{60 \cdot 29,98}{321,48} = 5,6 \text{ мин} \quad (3.38)$$

$$V_{к3} = \frac{195,11 \cdot 5,6}{60} = 18,21 \text{ м}^3$$

$$V_{y3} = V_3 - V_{к3} = 29,98 - 18,21 = 11,77 \text{ м}^3 \quad (3.39)$$

$$w_3 = \frac{V_{ол3}}{V_{к3}} = \frac{3,25}{18,21} = 0,18 \text{ ч}^{-1} \quad (3.40)$$

Расчет четвертой секции

Определения ведутся по прежней схеме.

Массовые и объемные количества компонентов загрузки даны в табл. 3.10.

Отношение объемов катализатора и углеводородов в четвертой секции:

$$\alpha_4 = \frac{196,36}{309,53 - 196,36} = 1,74$$

Таблица 3.10 - Массовые и объемные количества компонентов четвертой секции

Компонент	Количество	
	кг/ч	м ³ /ч
C ₃ H ₆ +C ₃ H ₈	165	0,27
C ₄ H ₈	2100	3,25
изо-C ₄ H ₁₀ (свежий)	2760	4,80
изо-C ₄ H ₁₀ (отработанный)	3510	6,10
изо-C ₄ H ₁₀ (рециркулят)	36833	64,12
н-C ₄ H ₁₀	9540	16,12
C ₅ H ₁₂	360	0,56
Алкилат	12825	17,94
Катализатор	346450	196,36
Сумма	414543	309,53

$$G_{ал4} = 4275 \text{ кг/ч}$$

$$G_{ио4} = 2760 - 37,5 \cdot 58 = 585 \text{ кг/ч}$$

$$Q_4 = \frac{G_{ал4} \cdot q_p}{0,8} = \frac{4275 \cdot 1050}{0,8} = 5,6 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч} = 1559 \text{ кВт} \quad (3.41)$$

$$V'_{4ио-C_4H_{10}} = 271,5 \text{ кмоль/ч}$$

ИЛИ

$$V_{4ио-C_4H_{10}} = 271,5 \cdot 58 = 15748$$

$$V_{p4} = 42,8 \text{ м}^3$$

$$V_4 = \varphi \cdot V_{p4} = 0,7 \cdot 42,8 = 29,98 \text{ м}^3 \quad (3.42)$$

$$\tau_4 = \frac{60 \cdot V_4}{R_4} = \frac{60 \cdot 29,98}{309,53} = 5,8 \text{ мин}$$

$$V_{к4} = \frac{196,36 \cdot 5,8}{60} = 18,98 \text{ м}^3$$

$$V_{y4} = V_4 - V_{\kappa4} = 29,98 - 18,98 = 11 \text{ м}^3 \quad (3.43)$$

$$w_4 = \frac{V_{ол4}}{V_{\kappa4}} = \frac{3,25}{18,98} = 0,17 \text{ ч}^{-1} \quad (3.44)$$

Расчет пятой секции

Массовые и объемные количества компонентов загрузки даны в табл. 3.11.

Отношение объемов катализатора и углеводородов в четвертой секции:

$$\alpha_5 = \frac{197,61}{295,55 - 197,61} = 2$$

Таблица 3.11 - Массовые и объемные количества компонентов пятой секции

Компонент	Количество	
	кг/ч	м ³ /ч
C ₃ H ₆ +C ₃ H ₈	165	0,27
C ₄ H ₈	2100	3,25
изо-C ₄ H ₁₀ (свежий)	2760	4,80
изо-C ₄ H ₁₀ (отработанный)	4680	8,13
изо-C ₄ H ₁₀ (рециркулят)	21085	36,71
н-C ₄ H ₁₀	11925	20,15
C ₅ H ₁₂	450	0,70
Алкилат	17100	23,92
Катализатор	346450	197,61
Сумма	406715	295,55

$$G_{ал5} = 4275 \text{ кг} / \text{ч}$$

$$G_{ио5} = 2760 - 37,5 \cdot 58 = 585 \text{ кг} / \text{ч}$$

$$Q_5 = \frac{G_{ал5} \cdot q_p}{0,8} = \frac{4275 \cdot 1050}{0,8} = 5,6 \cdot 10^6 \text{ кДж} / \text{ч} = 1559 \text{ кВт} \quad (3.45)$$

$$V'_{5ио-C_4H_{10}} = 271,5 \text{ кмоль} / \text{ч}$$

ИЛИ

$$V_{5ио-C_4H_{10}} = 271,5 \cdot 58 = 15748$$

$$V_{p5} = 42,8 \text{ м}^3$$

$$V_5 = \varphi \cdot V_{p5} = 0,7 \cdot 42,8 = 29,98 \text{ м}^3 \quad (3.46)$$

$$\tau_5 = \frac{60 \cdot V_5}{R_5} = \frac{60 \cdot 29,98}{295,55} = 6,1 \text{ мин} \quad (3.47)$$

$$V_{\kappa5} = \frac{197,61 \cdot 6,1}{60} = 20,09 \text{ м}^3$$

$$V_{y5} = V_5 - V_{\kappa5} = 29,98 - 20,09 = 9,89 \text{ м}^3 \quad (3.48)$$

$$w_5 = \frac{V_{ol5}}{V_{\kappa5}} = \frac{3,25}{20,09} = 0,16 \text{ ч}^{-1} \quad (3.49)$$

Материальный баланс реактора

На основе сделанного выше посекционного расчета реактора можно составить его общий материальный баланс (табл. 3.12).

Таблица 3.12 - Материальный баланс реактора

Потоки	Расход потока по секциям, кг/ч					Сумма по реактору, кг/ч
	1	2	3	4	5	
Приход						
C ₃ H ₆ +C ₃ H ₈	165	165	165	165	165	825
C ₄ H ₈	2100	2100	2100	2100	2100	10500
изо-C ₄ H ₁₀ (свежий)	2760	2760	2760	2760	2760	13800
изо-C ₄ H ₁₀ (отработанный)		585	1170	1755	2340	
изо-C ₄ H ₁₀ (рециркулят)	84075	68328	52581	36833	21085	84075
н-C ₄ H ₁₀	2385	4770	7155	9540	11925	11925
C ₅ H ₁₂	90	180	270	360	450	450
Катализатор	346450	346450	346450	346450	346450	346450
Сумма	438025	425338	412651	399963	387275	468025
Расход						
C ₃ H ₆ +C ₃ H ₈ (пар)	165	165	165	165	165	825
изо-C ₄ H ₁₀ (отработанный)	585	1170	1755	2340	2925	2925
изо-C ₄ H ₁₀ (рециркулят)	68328	52581	36833	21085	5337	5337
изо-C ₄ H ₁₀ (испаренный)	15748	15748	15748	15748	15748	78740
н-C ₄ H ₁₀	2385	4770	7155	9540	11925	11925
C ₅ H ₁₂	90	180	270	360	450	450
Алкилат	4275	4275	4275	4275	4275	21375
Катализатор	346450	346450	346450	346450	346450	346450
Сумма	438025	425338	412651	399963	387275	468025

Отношение изобутан/олефин (бутилен)

Выше отмечалось, что мольное отношение изобутан/олефин должно быть высоким. В табл. 3.13 приведены эти отношения по каждой секции и в целом по реактору. Мольные количества изо-бутана подсчитываются по его массовым количествам, поступающим в каждую из секций.

Таблица 3.13 - Отношение изобутан/олефин

Номер секции	Количество, кмоль/ч		Отношение изобутан/олефин
1	1497,16	37,5	39,92
2	1235,74	37,5	32,95
3	974,33	37,5	25,98
4	712,90	37,5	19,01
5	451,47	37,5	12,04
По реактору	1687,50	187,5	9,00

Как следует из табл. 3.13, в секциях горизонтального реактора поддерживается повышенное отношение изобутан/олефин по сравнению с рекомендуемым 6:1 или 10:1 для вертикальных реакторов. Это приводит к уменьшению выхода побочных продуктов реакции и к относительному снижению расхода циркулирующего изобутана.

Размеры реактора

Объем отстойной зоны реактора. В этой зоне происходит разделение выходящих из пятой секции реактора углеводородов и серной кислоты.

Зная массовые количества жидких компонентов, покидающих пятую секцию (табл. 3.11), и их плотности, найдем объемное количество смеси. Оно составит $R_5 = 295,55 \text{ м}^3/\text{ч}$. Принимая время отстоя $\tau_p = 60 \text{ мин}$ и степень заполнения $\varphi = 0,7$, найдем объем зоны отстоя:

$$V_{po} = \frac{R_5 \cdot \tau_o}{60 \cdot \varphi} = \frac{295,55 \cdot 60}{60 \cdot 0,7} = 422,21 \text{ м}^3 \quad (3.50)$$

Тогда длина зоны будет:

$$L_o = \frac{4 \cdot V_{po}}{\pi \cdot D^2} = \frac{4 \cdot 422,21}{\pi \cdot 4,5^2} = 26,5 \text{ м} \quad (3.51)$$

Найдем общую длину реактора:

$$L_{\text{и}} = L_p + l_o = 5 \cdot 3 + 26,5 = 41,5 \text{ м} \quad (3.52)$$

3.3 Расчет ректификационных колонн

Методику расчета ректификационных колонн можно найти в учебных пособиях и методических указаниях кафедры, приведенной в списке рекомендуемой литературы.

3.4 Расчет сепаратора

Методику расчета сепараторов можно найти в учебных пособиях и методических указаниях кафедры, приведенной в списке рекомендуемой литературы.

3.5 Расчет теплообменных аппаратов

В этом разделе производится расчет теплообменников, а также холодильников и конденсаторов-холодильников. Как уже было отмечено выше, при разработке технологической схемы, должны учитываться некоторые требования, одним из которых является максимальная утилизация тепла на установке.

Тепло отходящих потоков должно использоваться на нагрев сырья до температуры входа в реактор, а также утилизироваться для получения водяного пара или иных целей. Для охлаждения и конденсации продуктов переработки нужно по возможности больше использовать аппараты воздушного охлаждения.

Методику расчета можно найти в учебных пособиях и методических указаниях кафедры, приведенной в списке рекомендуемой литературы.

3.6 Расчет насосов

В большинстве случаев желательно устанавливать центробежные насосы.

Методику расчета насосов можно найти в учебных пособиях и методических указаниях кафедры, приведенной в списке рекомендуемой литературы.

3.7 Расчет компрессоров

В большинстве случаев желательно устанавливать центробежные компрессоры.

Методику расчета центробежных компрессоров можно найти в учебных пособиях и методических указаниях кафедры, приведенной в списке рекомендуемой литературы.

Список рекомендуемой литературы

1. Зарифьянова, М.З. Химия и технология вторичных процессов переработки нефти: учебное пособие / М.З. Зарифьянова, Т.Л. Пучкова, А.В. Шарифуллин. - Казань: Издательство КНИТУ, 2020. - 156 с.
2. Агибалова, Н. Н. Технология и установки переработки нефти и газа / Н.Н. Агибалова. – Санкт-Петербург: Лань, 2020. – 308 с. - Текст: непосредственный.
3. Потехин, В. М. Химия и технология углеводородных газов и газового конденсата: учебник для вузов / В. М. Потехин. - 4-е изд., испр. - Санкт-Петербург: Лань, 2022. - 712 с. - Текст: непосредственный.
4. Капустин, В.М. Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть вторая. Физико-химические процессы. / В.М. Капустин, А.А. Гуреев - М.: Химия, 2015. – 400 с. - Текст: непосредственный.
5. Капустин, В. М. Справочник нефтепереработчика. / В.М. Капустин, М.Г. Рудин, С.Г. Кулес – М.: Химия. – 2018. – 416 с. - Текст: непосредственный.
6. Кукурина, О. С. Технология переработки углеводородного сырья. Учебное пособие / О.С. Кукурина, А.А. Ляпков – СПб.: Лань - 2020. - 168 с. - Текст: непосредственный.
7. Солодова, Н.Л. Алкилирование изопарафинов олефинами: учебное пособие / Н.Л. Солодова, А.И. Абдуллин, Е.А. Емельянычева; М-во образ. И науки России, Казан. нац. исслед. технолог. Ун-т. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2014. – 96 с.
8. Солодова, Н. Л. Современные технологии производства компонентов моторных топлив: учебник / Н.Л. Солодова, Н.Ю. Башкирцева, А.И. Абдуллин – Старый Оскол: ТНТ, 2018. - 324 с. - Текст: непосредственный.
9. Смидович, Е.В. Технология переработки нефти и газа. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов. - 4-е изд., стереотип / Е.В. Смидович - М.: ИД Альянс, 2011. - 328 с. - Текст: непосредственный.
10. Подвинцев, И.Б. Нефтепереработка. Практический вводный курс: учеб. пособие. – 2-е, перер. и доп. / И.Б. Подвинцев - Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2015. - 160 с. - Текст: непосредственный.

11. Вержичинская, С.В. Химия и технология нефти и газа: учебное пособие. - 4-е изд., испр. и доп. / С.В. Вержичинская, Н.Г. Дигуров, С.А. Сеницын - М.: ФОРУМ: Инфра-М, 2020. - 416 с.: ил.

14. Черкасова, Е. И. Технологии переработки нефти и газа. Задачи и упражнения: Учебное пособие / Е.И. Черкасова, Н.Л. Солодова, Б.Р. Вагапов. - СПб.: Проспект Науки, 2018. - 240 с. - Текст: непосредственный.

15. Быстров, А.И. Подготовка и проведение расчетов процессов переработки нефтяного сырья. / А.И. Быстров, В.Н. Деменков, И.Р. Хайрудинов - Уфа: Издательство ГУП ИНХП РБ, 2014. - 288 с. - Текст: непосредственный.

16. Капустин, В. М. Сборник задач по технологии переработки нефти и газа / Капустин В.М., Махин Д.Ю., Смирнова Л.А., Ершов М.А. - М.: Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2021. - 238 с. - Текст: непосредственный.

17. Варгафтик, Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей [Текст] / Н. Б. Варгафтик – Москва: Химия, 1972 - 720 с. – текст непосредственный

18. Сарданашвили, А.Г. Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа. / А.Г.Сарданашвили, А.И.Львова – М.: Альянс, 2016. - 256 с. - Текст: непосредственный.

19. Загидуллин, С.Х. Основное технологическое оборудование нефтеперерабатывающих заводов: учебное пособие / С.Х. Загидуллин. Пермь: Издательство Пермского государственного технического университета, 2019. – 93 с.



Федеральное агентство по рыболовству
Федеральное государственное бюджетное образователь-
ное

учреждение высшего образования

Система менеджмента качества в области образования, воспитания, науки и инноваций сертифициро-
вана

ООО «ДКС РУС» по международному стандарту ISO 9001:2015

Институт нефти и газа

Направление подготовки – 18.03.01 «Химическая технология»
Профиль – «Химическая технология природных энергоносителей и
углеродных материалов»

Кафедра «Химическая технология переработки нефти и газа»

КУРСОВОЙ ПРОЕКТ

Проект установки сернокислотного алкилирования

по дисциплине: «Термокаталитические процессы переработки нефти»

Допущен к защите «___» _____ 20__ г.

Руководитель проекта:

подпись

Проект выполнил:
студент гр. ДНХТб-41

Иванов И.И.

(Ф.И.О.)

подпись

Оценка, полученная на защите:

«_____»

Руководитель проекта:
д.т.н., проф. Петров В.В.

Члены комиссии:

_____ (_____)
 подпись *Ф.И.О.*

_____ (_____)
 подпись *Ф.И.О.*

_____ (_____)
 подпись *Ф.И.О.*

«___» _____ 2024 г.

Астрахань 2024

Последовательность расположения основных разделов

расчетно-пояснительной записки и их рубрикация

Титульный лист

Задание на проектирование

Содержание

Введение

1. Теоретические основы процесса
 - 1.1 Общая характеристика процесса
 - 1.2 Основные химические реакции, протекающие при алкилировании
 - 1.3 Катализаторы алкилирования
 - 1.4 Основные факторы и их влияние на процесс
2. Характеристика сырья и получаемых продуктов
3. Разработка технологической схемы установки
4. Технологический расчет установки
 - 4.1 Материальный баланс установки
 - 4.2 Расчет реактора алкилирования
 - 4.3 Расчёт теплообменника
 - 4.4 Расчет подогревателя
 - 4.5 Расчет ректификационной колонны
 - 4.6 Расчет сепаратора
 - 4.7 Расчет аппарата воздушного охлаждения
 - 4.8 Расчет воздушного холодильника
 - 4.9 Расчет водяного холодильника
 - 4.10 Расчет насоса
 - 4.11 Расчет компрессора
5. Заключение
6. Список использованных источников

Выбор технологической схемы проектируемой установки

В промышленности наиболее распространен процесс серноокислотного алкилирования. В зависимости от конструкции реактора и системы погоноразделения может быть несколько вариантов технологической схемы установки серноокислотного алкилирования.

Выше отмечалось, что реакция алкилирования протекает со значительным положительным тепловым эффектом. Тепло реакции отводится двумя способами:

- 1) охлаждением реакционной смеси через теплообменную поверхность;
- 2) охлаждением смеси частичным ее испарением.

Соответственно имеется два типа реакторов.

В горизонтальном контакторе (первый способ) удачно осуществлены вводы сырья и катализатора, которые попадают сразу в зону наиболее интенсивного смешения. Далее смесь прогоняется по кольцевому пространству и в противоположном конце аппарата поворачивает во внутренний цилиндр. Горизонтальное положение аппарата устраняет необходимость в зубчатой передаче к приводу и облегчает обслуживание контактора. В аппарате происходит чрезвычайно интенсивная циркуляция, достигающая на крупных установках около $200 \text{ м}^3/\text{мин}$. При такой циркуляции поступающая смесь практически мгновенно смешивается с эмульсией, заполняющей реактор. Соотношение изобутан : олефин в месте поступления сырьевого потока достигает $500 : 1$ и более.

Контакторы второго типа конструктивно проще. Емкость их больше, чем у вертикальных аппаратов, но она может быть увеличена до определенных пределов, так как применение очень крупных контакторов ухудшает качество смешения; поэтому предпочитают устанавливать не менее трех-четырех контакторов.

Большое значение имеет система питания аппаратов. Опыт эксплуатации установок серноокислотного алкилирования показал, что циркулирующий

изобутан и катализатор целесообразно подавать в контактор последовательно, а исходную углеводородную смесь изобутан - олефины лучше подавать параллельно, распределяя ее на потоки по числу контакторов. При этом относительная доля олефинов в реакционной смеси уменьшается, что позволяет повысить селективность процесса, сократить расход серной кислоты и улучшить качество алкилата.

Наиболее совершенным является каскадный реактор. Горизонтальный аппарат цилиндрической формы имеет несколько зон смешения, снабженных мешалками, и двухсекционную зону отстоя.

Циркулирующий изобутан и серная кислота поступают в первую зону смешения; исходное сырье - смесь изобутана с олефинами равномерно распределяется по всем зонам смешения, Благодаря этому в каждой зоне обеспечен значительный избыток изобутана. В последних двух секциях кислота отделяется от углеводородного слоя. Применяемые температура и давление в реакторе обеспечивают частичное испарение углеводородной фазы реактора, в основном наиболее легкого ее компонента - изобутана.

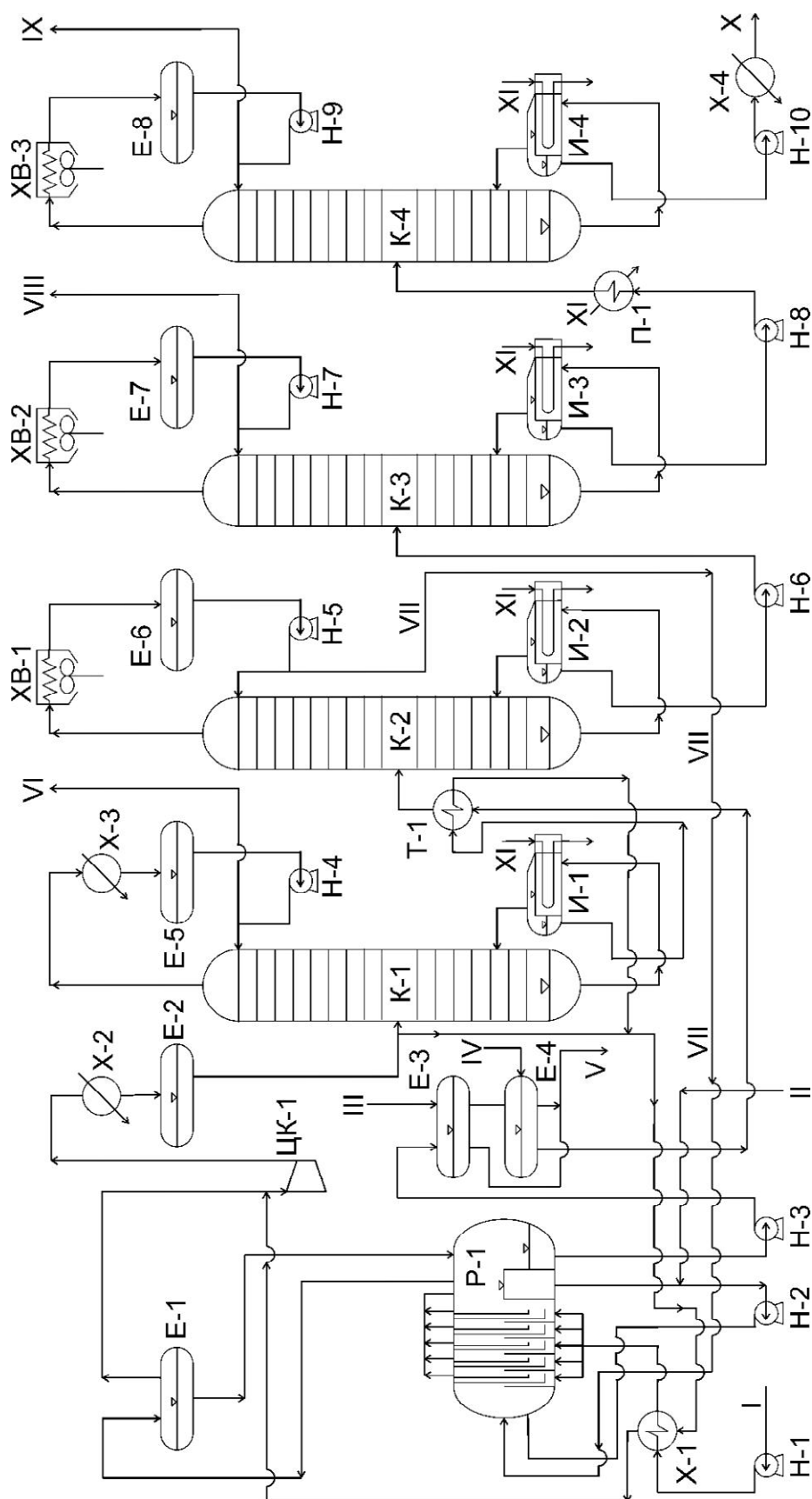
Испарившийся газ отсасывают компрессором и после охлаждения и конденсации вновь возвращают в реакционную зону. При испарении изобутана тепло реакции снимается. Температура в реакторе поддерживается на заданном уровне (автоматически).

Число зон смешения может быть от двух до пяти. Существуют установки с реактором, в котором имеется шесть зон смешения (по три с каждой стороны) и зоны отстоя, расположенные в средней части аппарата.

Принципиальная технологическая схема установки алкилирования приведена на рисунке.

Сырье из секции подготовки (на схеме не показана) подается насосом *H-1* в холодильник *X-1* (здесь хладагент - испаряющийся изобутан), а затем равными порциями вводится параллельно в пять зон реактора *P-1*.

В первую зону реактора *P-1* вводится циркулирующая и свежая серная кислота насосом *H-2* и проходит последовательно все зоны реактора.



П-1 – паровой подогреватель, Р-1 – реактор алкилирования, К-1-4 – колонны, Е-1,-8 – емкости, ХВ-1,-3 – воздушные холодильники, Х-1,-4 – холодильники, Т-1 – теплообменник, И-1, -4 – рибойлеры,

Н-1,-10 – насосы, ЦК-1 – центробежный компрессор

I – сырье, II – серная кислота, III – буган, IV – щелочь, V – вода, VI – пропан, VII – циркулирующий изобутан, VIII – бутан, IX – легкий алкилат, X – тяжелый алкилат, XI – водный пар

Технологическая схема установки алкилирования

Требуемая температура в реакторе поддерживается за счет испарения пропана и части изобутана. Пары пропана и изобутана по выходе из левой части реактора проходят через общий коллектор в правую, отстойную зону, откуда они поступают через сепаратор *E-1* на прием компрессора *ЦК-1*. Сжатая часть паров охлаждается в холодильнике *X-2*, и образующийся конденсат отделяется в промежуточном приемнике *E-2*. Отсюда часть сжиженной пропан-изобутановой фракции направляется в холодильник *X-1* для охлаждения сырья, а основная часть поступает в колонну-депропанизатор *K-1*.

Из этой колонны сверху выходят пары пропана и направляются в конденсатор-холодильник *X-2* и затем в приемник *E-5*. Из аппарата *E-5* часть пропана насосом *H-4* подается на верхнюю тарелку колонны *K-1* в качестве орошения, а избыток отводится с установки. Колонна *K-1* обслуживается кипятильником *И-1*. Нижний продукт колонны *K-1* - изобутан - поступает в кипятильник *И-1*, далее в теплообменник *T-1*, в котором охлаждающей средой является выходящая из реактора *P-1* смесь продуктов реакции, и в холодильник *X-1*, где используется в качестве хладагента.

Продукты реакции, подаваемые насосом *H-3*, проходят последовательно приемник *E-3*, где осуществляется «защелачивание», затем приемник *E-4*, где промываются водой. Отработанный раствор щелочи и промывная вода отводятся из приемников *E-3* и *E-4* снизу. Далее продукты реакции, пройдя теплообменник *T-1*, где нагреваются жидким изобутаном (нижний продукт колонны *K-1*), поступают в колонну *K-2* для выделения изобутана.

С верха колонны *K-2* отбирается изобутан, который после конденсации в аппарате воздушного охлаждения *ХВ-1* собирается в приемнике *E-6*. Отсюда часть изобутана насосом *H-5* подается на верхнюю тарелку колонны *K-2* в качестве орошения, а основная часть возвращается как рециркулят в реактор *P-1*. Нижний продукт колонны *K-2* по выходе из кипятильника *И-2* подается насосом *H-6* в колонну-дебутанизатор *K-3*.

Верхним продуктом колонны *K-3* является н-бутан, который после

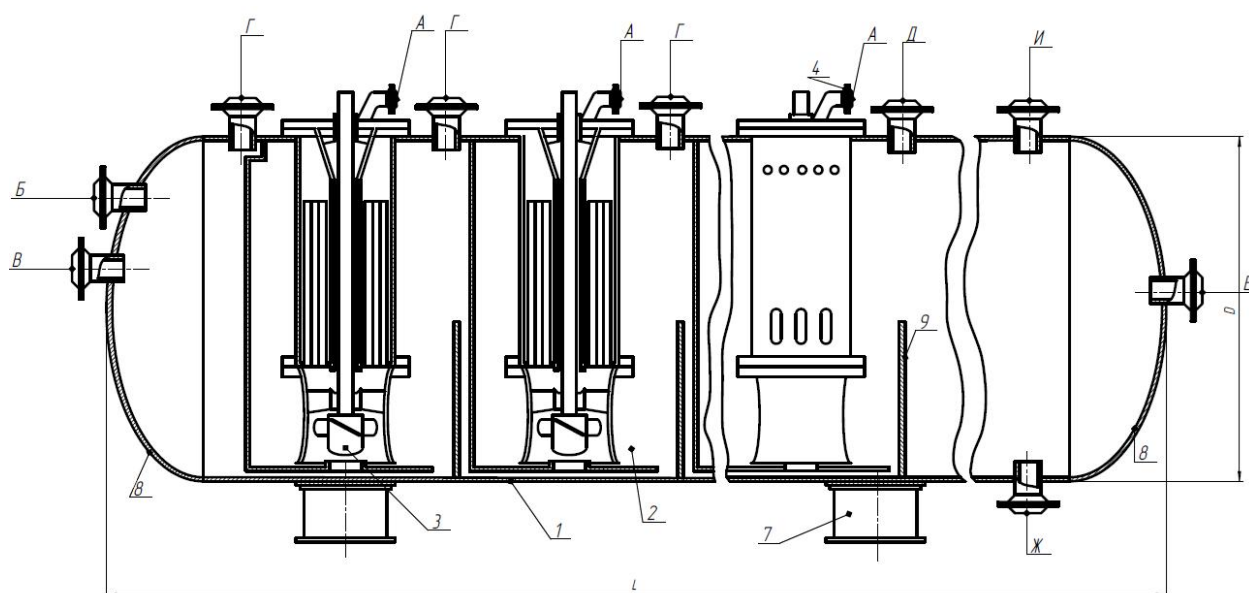
конденсации в аппарате воздушного охлаждения *ХВ-2* собирается в приемнике *Е-7*. Отсюда часть н-бутана насосом *Н-7* подается на верхнюю тарелку колонны *К-3* в качестве орошения, и основная часть отводится с установки. Нижний продукт колонны *К-3* после кипятильника *И-3* подается насосом *Н-8* через паровой подогреватель *П-1* в колонну вторичной перегонки *К-4*.

Верхним продуктом колонны *К-4* является авиаалкилат. Он конденсируется в аппарате воздушной охлаждения *ХВ-3* и собирается в приемнике *Е-8*. Отсюда часть авиаалкилата насосом *Н-9* подается на верхнюю тарелку колонны *К-4* в качестве орошения, а основная часть выводится с установки. Нижний продукт колонны *К-4* по выходе из кипятильника *И-4* подается насосом *Н-10* в холодильник *Х-4* и выводится с установки.

Теплоносителем для всех кипятильников установки является водяной пар давлением около 1 МПа.

Оборудование

Реакция алкилирования изобутана олефинами в присутствии серной кислоты идет с выделением большого количества тепла, которое необходимо отводить и охлаждать систему. В данном случае применяется каскадный горизонтальный реактор, где отвод теплоты происходит за счёт испарения в реакционном пространстве некоторых компонентов, непосредственно участвующих в реакции, например, изобутана.



1 – корпус, 2 – секция, 3 – лопасть мешалки, 4 – штуцер, 5 – вал, 6 – рубашка,
7 – опора, 8 – днище, 9 – перегородка.

А – Ввод ББФ, Б – ввод свежей серной кислоты, В – ввод циркулирующего изобутана,
Г – вывод паров, Д – ввод паров, Е – вывод продуктов реакции, Ж – вывод серной кислоты,
З – предохранительный клапан, И – ввод серной кислоты

Реактор сернокислотного алкилирования

Данный реактор рассчитан на большой объём поступающего сырья, что в нашем случае играет большую роль. Также, при таком способе съёма теплоты, становится ненужным обеспечение большой поверхности теплообмена, что значительно упрощает конструкцию реактора, а также позволяет отказаться от использования посторонних хладагентов (аммиак, пропан), а это, в свою очередь, сокращает расходы на эксплуатацию установки.

Помимо этого, каскадный реактор позволяет сократить расход серной кислоты примерно в два раза, а октановое число алкилата на 2 - 4 пункта выше, по сравнению с обычными одноступенчатыми контакторами.

Каскадный реактор представляет собой цилиндрическую ёмкость, разделённую на 3 - 6 секций. Они подразделяются на реакционные секции и секции отстоя.

Реакционные секции оснащены перемешивающими устройствами, как правило это пропеллерные мешалки, вращение которых происходит за счёт работы электродвигателя, который соединен с редуктором на валу мешалки, а вокруг мешалок изготовлено кольцо с соплами, из которых происходит равномерное распределение сырья в секции.

Корпус снабжён штуцерами ввода и вывода кислоты, сырья и углеводородных паров, люками - лазами для обслуживающего персонала, а каждая секция снабжена L-образными переливными устройствами.