УДК 665.652

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОСНОВНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ПРОЦЕССА ФТОРИСТОВОДОРОДНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ НА ВЫХОД И КАЧЕСТВО ЦЕЛЕВОГО ПРОДУКТА

М.С. ДЫШКАНТ, канд. техн. наук, доц. С.М. ТКАЧЁВ
(Полоцкий государственный университет)

Рассматривается процесс алкилирования изобутана олефинами, позволяющий получать высокооктановый экологически чистый компонент автомобильных бензинов, соответствующих требованиям Европейского стандарта EN 228:2008. Показана комбинированная установка алкилирования изобутана олефинами, введенная в эксплуатацию в 2008 году в ОАО «Мозырский НПЗ», – единственная установка на постсоветском пространстве, на которой в качестве катализатора применяется фтористоводородная кислота. Имеющиеся в литературных источниках сведения о данном процессе носят в основном рекламный характер. Поэтому важным моментом для определения оптимального режима ее эксплуатации является сбор и обобщение данных, полученных в процессе работы промышленной установки.

В статье приведены результаты анализа работы промышленной установки фтористоводородного алкилирования изобутана олефинами. Рассмотрено влияние на выход алкилата и его качество (октановое число по моторному и исследовательскому методу, содержание серы, температура конца кипения) основных технологических факторов (температура проведения процесса, концентрация кислоты, соотношение изобутан/олефины), а также содержания серы в сырье.

Введение. В связи с переходом большинства стран мира на производство реформулированных и преимущественно высокооктановых автомобильных бензинов в структуре мировой нефтепереработки продолжилась тенденция наращивания мощностей процессов изомеризации, алкилирования и производства кислородосодержащих компонентов. Эта тенденция касается и нефтеперерабатывающих предприятий Республики Беларусь.

В Европе с 01.01.2000 вступили в действие нормы Европейской комиссии № 3 (Евро-3). Это повлекло за собой ужесточение требований к автомобильным бензинам. В частности, было снижено в них содержание свинца (с 0,013 до 0,005 г/л), серы (с 0,05 до 0,015 % масс.) и бензола (с 5 до 1 % об.), введены ограничения по присутствию ароматических (не более 42 % об.) и олефиновых углеводородов (не более 18 % об.). В 2004 – 2005 годах введены еще более жесткие нормы (Евро-4), в соответствии с которыми содержание ароматических углеводородов регламентируется на уровне не более 35 % об., а серы – не более 0,005 % масс. В ближайшее время планируется дальнейшее ужесточение требований к автомобильным бензинам, однако пока нет однозначной позиции, касающейся ограничения присутствия в них ароматических и олефиновых углеводородов. При этом можно утверждать, что перспективные требования будут направлены на снижение содержания серы в бензинах до уровня не более 0,001 % масс. [1].

Постановлением Совета Министров Республики Беларусь № 1855 от 04.12.2008 утвержден Технический регламент Республики Беларусь «Автомобильный бензин и дизельное топливо. Безопасность» (ТР 2008/011/BY), который вступил в действие с 01.01.2010. Данный Технический регламент устанавливает требования к поэтапному в срок до 01.01.2013 повышению качества автомобильных бензинов, реализуемых на территории Республики Беларусь, в частности постепенному снижению содержания серы до уровня менее 0,001 % масс., бензола – менее 1 % об., ароматических углеводородов – менее 35 % об., олефинов – менее 18 % об., а также облегчения фракционного состава в соответствии с требованиями европейского стандарта EN 228. Кроме того, с 01.01.2012 прекращается выпуск низкооктанового бензина Нормаль-80 [2].

В Российской Федерации также утвержден (Постановление Правительства Российской Федерации № 118 от 27.02.2008) Технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту», в соответствии с которым к 01.01.2013 бензины, производимые и реализуемые в Российской Федерации, должны соответствовать требованиям стандартов Евро-4 и Евро-5, действующих в настоящее время в странах Европы [3].

В ОАО «Мозырский НПЗ» до 2003 года основным базовым компонентом для приготовления автомобильных бензинов являлся стабильный катализат установок каталитического риформинга с содержанием бензола до 5 % об. и ароматических углеводородов свыше 60 % об. В середине 90-х годов предприятие начало реконструкцию с целью улучшения качества продуктов, увеличения глубины переработки нефти и выхода светлых. Завершением реконструкции (январь 2004 года) был ввод в эксплуатацию установки каталитического крекинга, пуск которой позволил не только увеличить выработку высокоок-

тановых бензинов, но и снизить содержание в них ароматических углеводородов. Однако при этом в выпускаемых бензинах увеличилось общее содержание серы, из-за ее наличия в бензине каталитического крекинга. Впоследствии на предприятии была разработана «Программа развития ОАО “Мозырский НПЗ” до 2015 года», с целью дальнейшего увеличения глубины переработки нефти и повышения качества нефтепродуктов до уровня требований стандарта Евро-5. В результате реализации первого этапа данной Программы развития были построены и введены в эксплуатацию комплексы получения бензола и алкилирования изобутана олефинами, что позволило снизить содержание бензола в товарных бензинах до уровня менее 1 % об., а также получать высокооктановый, экологически чистый компонент автомобильных бензинов – алкилат.

Комбинированная установка алкилирования ОАО «Мозырский НПЗ» является единственной установкой на территории бывшего Советского Союза, на которой в качестве катализатора применяется фтористоводородная кислота. Интенсификация процесса должна идти по пути увеличения выхода алкилата, повышения его октанового числа по моторному (ОЧММ) и исследовательскому (ОЧИМ) методу, снижения температуры конца кипения целевого продукта (алкилат) за счет уменьшения выхода полимеров и снижения доли реакций, приводящих к образованию фторидов.

Выход и качество алкилата (ОЧММ, ОЧИМ, температура конца кипения, содержание серы) зависят от углеводородного состава сырья, температуры процесса, концентрации кислоты, соотношения изобутан/олефины. В отличие от процессов, использующих в качестве катализатора серную кислоту, процесс фтористоводородного алкилирования позволяет свести к минимуму реакции образования полимеров, которые способствуют снижению выхода алкилата, а также влияют на его качество. Однако ввиду того, что имеющиеся в литературных источниках сведения о процессе фтористоводородного алкилирования изобутана олефинами носят в основном рекламный характер, использовать их для оптимизации работы установки нельзя. Поэтому целью данной работы является анализ работы промышленной установки фтористоводородного алкилирования изобутана олефинами и определение оптимальных параметров ведения ее технологического режима.

Методика проведения и результаты исследований. Комбинированная установка алкилирования (КУА) ОАО «Мозырский НПЗ» была введена в эксплуатацию 2 августа 2008 года. Нами проведен анализ работы секции 3000 (фтористоводородное алкилирование) комбинированной установки алкилирования в период с 1 января 2009 года по 31 марта 2010 года. Сырьем секции 3000 КУА являются бутан-бутиленовая фракция (ББФ), поступающая с комбинированной установки каталитического крекинга, а также изобутан из секции 4000 КАУ (изомеризации н-бутана). Бутан-бутиленовая фракция предварительно подвергается в секции 2000 КУА селективному гидрированию диеновых углеводородов и изомеризации бутилена по двойной связи (перевод бутен-1 в бутен-2). Производительность установки поддерживалась в широком диапазоне значений от 32 до 55 $м^3$/ч, температура процесса изменялась в пределах 28…36 °С. В течение рассматриваемого периода состав сырья секции 3000 КУА и соотношение кислота/углеводороды оставались практически на одном уровне (табл. 1) и изменялись в очень узком диапазоне, что не позволило установить взаимосвязь влияния состава сырья и соотношения кислота/углеводороды на качество и выход алкилата.

Таблица 1

Пределы изменения состава ББФ – основного компонента сырья и соотношения кислота/углеводороды в зоне реакции секции 3000

Наименование показателя	Значение, % масс.
Углеводородный состав:	
C_3H_8	0,1
i-C_4H_{10}	48,0…50,0
н-C_4H_{10}	8,0…10,0
i-C_4H_8	11,0…12,0
цис-C_4H_8	9,7…10,1
транс-C_4H_8	17,0…18,0
1,3C_4H_6	0
i-C_5H12	0,2…0,4
н-C_5H_{12}	0,1
C_5H_{10}	0,1
Соотношение кислота/углеводороды в зоне реакции, $м^3/м^3$	1,0…1,1

В ходе проведения анализа работы секции 3000 КУА в период с 01.01.2009 по 31.03.2010 был обработан значительный массив информационных данных по режиму работы вышеназванной секции. Из него для обеспечения достоверных результатов выбраны значения, соответствующие работе секции на определенной производительности. Кроме того, формировались выборки, в которых группировались данные, полученные при работе секции алкилирования в практически идентичных условиях, за исключением одного из параметров. То есть для получения корректных результатов влияния какого-то параметра на показатели процесса необходимо было обеспечить относительное постоянство всех остальных факторов и параметров работы установки в анализируемый период времени.

В результате анализа работы секции фтористоводородного алкилирования изобутана олефинами выявлены зависимости выхода и качества получаемого алкилата (ОЧММ, ОЧИМ, температура конца кипения) от следующих показателей: температура процесса, концентрация кислоты, соотношение изобутан/олефины. Кроме того, показана зависимость содержания серы в алкилате от концентрации серы в сырье, а также определен оптимальный режим регенерации фтористоводородной кислоты.

Влияние температуры в зоне реакции на октановое число по моторному (ОЧММ) и исследовательскому (ОЧИМ) методу, температуру конца кипения и выход алкилата определялось при прочих равных параметрах и основных факторах процесса. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Влияние температуры в зоне реакции на октановое число по моторному (ОЧММ) и исследовательскому (ОЧИМ) методу, температуру конца кипения и выход алкилата

Наименование показателей	Температура в реакторе, ºС					
	28,2	30,8	32,4	33,8	34,0	35,3
ОЧММ	94,4	94,2	94,0	93,7	94,0	93,7
ОЧИМ	96,8	96,2	96,1	95,3	95,8	95,7
Температура конца кипения алкилата, ºС	179	180	177	182	180	181
Выход алкилата, кг/кг олефинов	2,10	2,18	2,12	2,18	2,20	2,17

Температура реакции существенно влияет на октановое число алкилата. Из представленных данных видно, что повышение температуры на 7 °С (с 28 до 35 °С) приводит к снижению ОЧИМ ориентировочно на 1,1 пункта, а ОЧММ – на 0,7 пункта. Такую зависимость можно объяснить тем, что увеличение температуры в реакторе способствует протеканию нежелательных реакций полимеризации и фторирования с образованием низкооктановых компонентов. Следует отметить, что зависимость октанового числа по исследовательскому методу (ОЧИМ) от температуры в реакторе более выражена по сравнению с октановым числом по моторному методу (ОЧММ). Полученные результаты хорошо коррелируют с теоретическими представлениями о влиянии температуры проведения процесса на октановое число алкилата и свидетельствуют о том, что желательной для получения алкилата с максимальным октановым числом является более низкая температура реакции.

Повышение температуры реакции способствует росту температуры конца кипения алкилата, что можно также объяснить увеличением доли нежелательных продуктов реакции полимеризации, которые концентрируются в высококипящей части алкилата. Однако, учитывая, что в спецификациях на товарные автобензины регламентируется значение температуры конечной точки кипения не более 215 °С, увеличение температуры реакции, которое повлечет повышение температуры конца кипения алкилата до 185…190 ºС, не приведет к существенному ухудшению качества товарного автомобильного бензина по данному показателю.

Выход алкилата рассчитывался как отношение массового количества алкилата, выводимого с установки, к массовому количеству олефинов, поступающих с сырьем (ББФ). Следует отметить, что при проведении исследований не принималось во внимание количество растворенного в алкилате нормального бутана, однако давление насыщенных паров, косвенно характеризующее содержание н-бутана, оставалось в узком диапазоне 41…42 кПа.

Из результатов, представленных в таблице 2, видно, что с увеличением температуры реакции наблюдается некоторый рост выхода товарного алкилата при снижении его антидетонационной стойкости. На наш взгляд, это объясняется тем, что при более высокой температуре в реакторе увеличивается скорость протекания как целевых, так и побочных реакций. То есть наряду с увеличением доли реакций об-

разования изоалканов растет доля реакций полимеризации и фторирования непредельных углеводородов. Причем скорость побочных реакций возрастает в большей степени, чем целевых. Следует отметить, что диапазон кипения продуктов полимеризации достаточно широк. Некоторые из них входят в состав алкилата, снижая его октановое число, а другие имеют пределы выкипания выше температуры конца кипения алкилата. Данные высокомолекулярные соединения концентрируются в циркулирующей кислоте, разбавляя ее. Они выводятся с установки в виде так называемых полимеров при регенерации кислоты.

Как показал анализ полученных результатов, изменение концентрации кислоты в диапазоне от 96,1 до 98,9 % не повлияло на изменение температуры конца кипения алкилата. Она составляла около 176 ºС. Увеличение концентрации циркулирующей фтористоводородной кислоты в том же диапазоне концентраций (рис. 1) также не приводит к резкому росту октанового числа алкилата. В то же время наблюдается некоторое увеличение его выхода (рис. 2). Это, на наш взгляд, может быть объяснено снижением вклада реакции полимеризации и некоторого роста скорости реакций алкилирования.

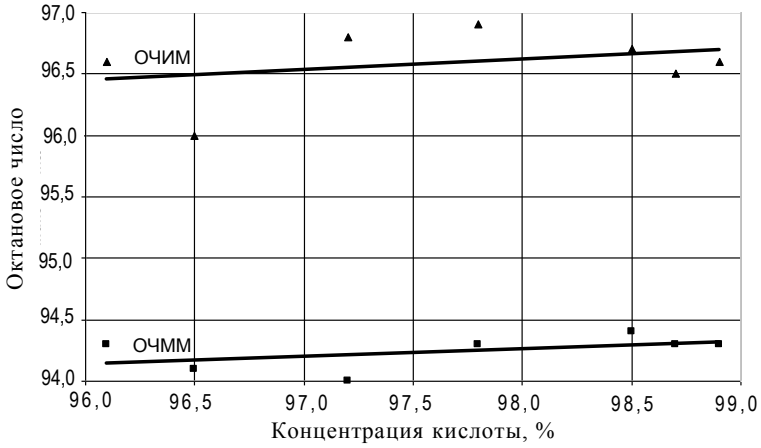

Рис. 1. Влияние концентрации циркулирующей кислоты на октановое число алкилата

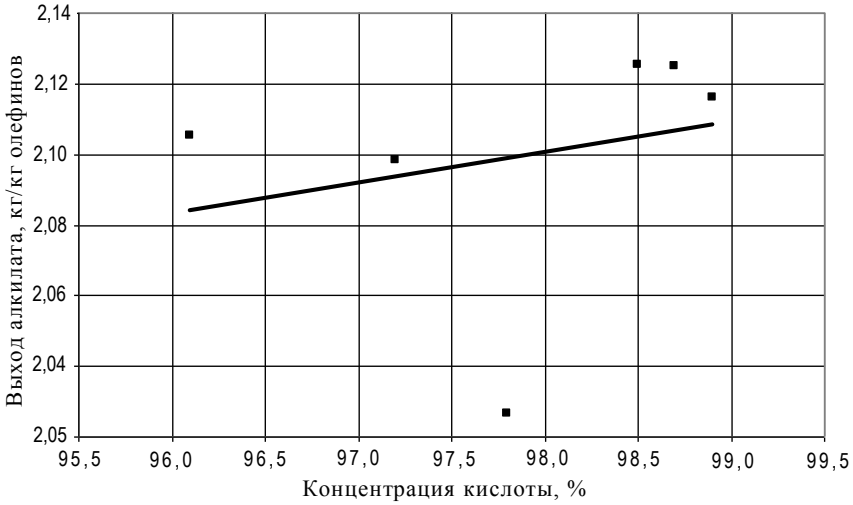

Рис. 2. Влияние концентрации кислоты на выход алкилата

Важным параметром, оказывающим влияние на процесс алкилирования изобутана олефинами, является соотношение изобутан/олефины. В данной работе приведен анализ результатов работы промышленной установки в интервале изменения соотношения изобутан/олефины от 13,9 до 17,9 моль/моль. Как показали результаты исследований, выход алкилата увеличивается в указанном диапазоне соотношений примерно на 0,07 кг/кг олефинов. Кроме того, рост соотношения изобутан/олефины приводит (рис. 3) к некоторому повышению октанового числа алкилата. В частности, оно повышается на 0,5 пункта по исследовательскому и на 0,2 пункта по моторному методу. Помимо этого, как видно из рисунка 4, наблюдается существенное снижение температуры конца кипения алкилата (с 183 до 177 ºС). Это, по-видимому,

происходит вследствие того, что избыток изобутана в реакционной зоне препятствует протеканию реакций полимеризации. Образующиеся при более низких соотношениях изобутан/олефины полимеры попадают в алкилат, снижая его октановое число и увеличивая температуру конца кипения. Кроме того, при увеличении соотношения изобутан/олефины снижается скорость образования фторидов, что также способствует некоторому повышению выхода алкилата.

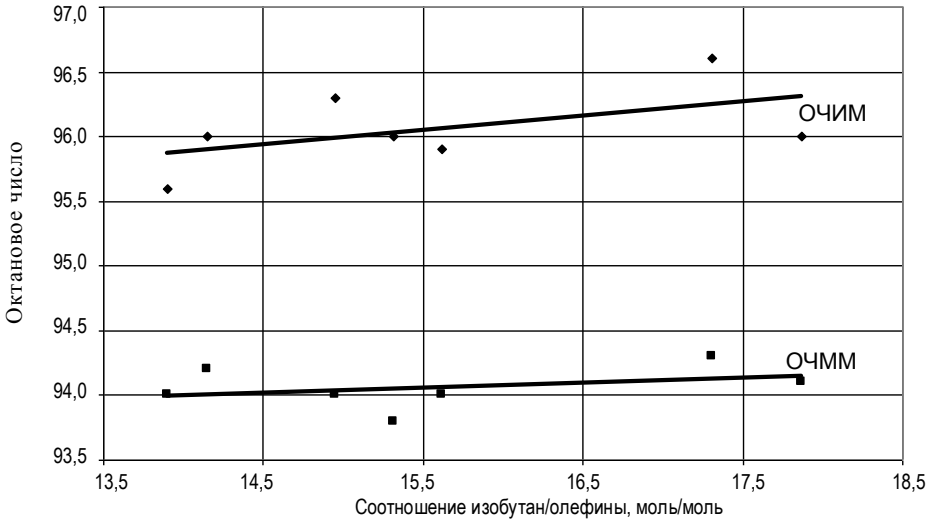

Рис. 3. Влияние соотношения изобутан/олефины на октановое число алкилата

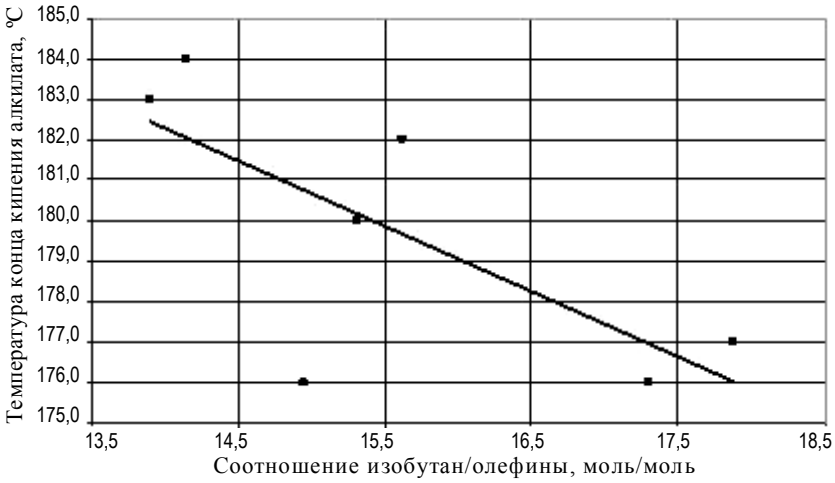

Рис. 4. Влияние соотношения изобутан/олефины на температуру конца кипения алкилата

Бутан-бутиленовая фракция, поступающая с установки каталитического крекинга, содержит до 20 ppm общей серы. Основную часть серы в ББФ составляет так называемая «возвратная» сера (сульфиды и дисульфиды), которая возвращается в углеводородную фазу из раствора циркулирующей щелочи установки MEROX. Для снижения возвратной серы требуется более частая замена раствора щелочи, что приводит к росту потребления NaOH и катализатора окисления меркаптидов в дисульфиды. Поэтому важно знать, как влияет содержание серы в сырье на ее концентрацию в целевом продукте установки алкилирования.

На рисунке 5 приведена зависимость содержания серы в алкилате от ее концентрации в сырье. Как видно, содержание серы в сырье до 20 ppm существенно не влияет на ее концентрацию в получаемом алкилате. Это объясняется тем, что сернистые соединения являются инициаторами полимеризации. Таким образом, большинство присутствующих в сырье сернистых соединений переходят в так называемые полимеры и выводятся с установки при регенерации фтористоводородной кислоты.

Режим регенератора кислоты корректируется с целью поддерживания концентрации воды в циркулирующей кислоте в диапазоне от 0,5 до 1,0 % масс., так как при содержании воды свыше 1,0 % масс. сильно возрастает коррозионная агрессивность фтористоводородной кислоты. В основном концентрацию

воды в кислоте регулируют расходом кислоты, подаваемой в регенератор. При выполнении анализа кислоты, определяют ее концентрацию и содержание воды, однако сумма концентраций кислоты и воды не равна 100 %, что говорит о наличии в ней растворенных углеводородов.

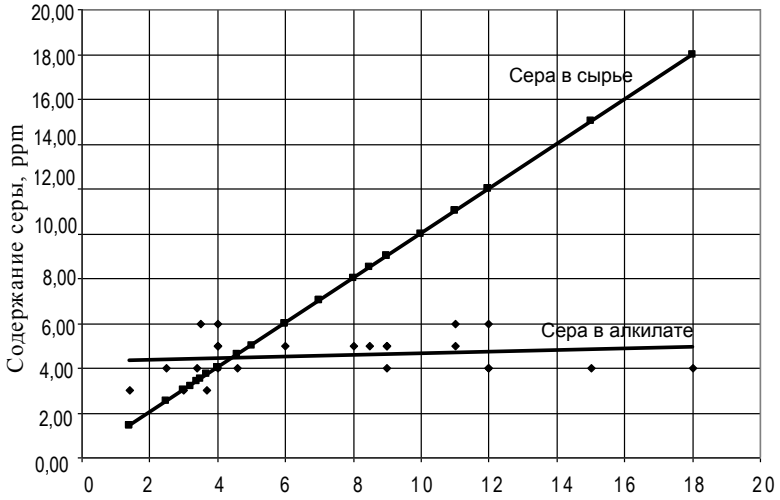

Рис. 5. Зависимость содержания серы в алкилате от концентрации серы в сырье

На рисунке 6 приведена зависимость содержания растворенных в кислоте углеводородов от режима работы регенератора (расход кислоты на регенерацию, расход перегретого изобутана в куб регенератора, расход орошения) при неизменном его температурном режиме (при постоянной температуре вверху и внизу регенератора).

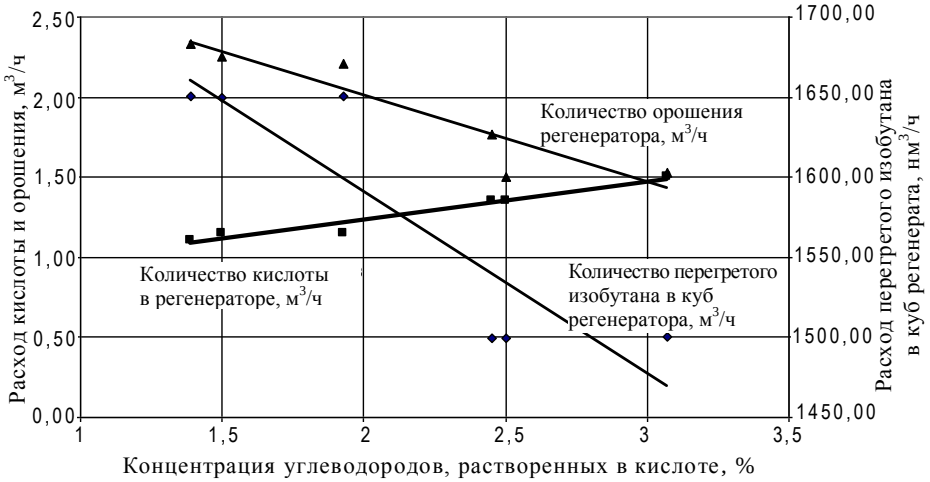

Рис. 6. Влияние режима работы регенератора
на содержание углеводородов растворенных в кислоте

Из рисунка 6 видно, что увеличение расхода перегретого изобутана в куб регенератора наряду с увеличением расхода орошения способствует снижению концентрации растворенных в кислоте углеводородов. Это вполне объяснимо, так как увеличение кратности орошения любой ректификационной колонны способствует повышению чистоты верхнего продукта.

Анализ представленных зависимостей выхода и качества алкилата от основных технологических факторов процесса фтористоводородного алкилирования позволяет сделать следующие **выводы** и **предложения:**

1) увеличение температуры в зоне реакции с 28 до 35 ºС негативно влияет на качество получаемого алкилата, способствует существенному снижению октанового числа (на 1,1 пункта по моторному и 0,7 пункта по исследовательскому методу) и некоторому увеличению температуры конца кипения (на 2…3 ºС) целевого продукта;

2) повышение температуры в зоне реакции с 28 до 35 °С способствует увеличению (на 0,08 кг/кг олефинов) выхода алкилата;

3) увеличение концентрации циркулирующей кислоты с 96,1 до 98,9 % не приводит к существенному изменению октанового числа, температуры конца кипения и выхода алкилата;

4) повышение соотношения изобутан/олефины с 13,9 до 17,9 моль/моль благоприятно влияет на качество и выход алкилата и приводит к росту октанового числа (на 0,5 пункта по исследовательскому и на 0,2 пункта по моторному методу), снижению температуры конца кипения алкилата на 6 °С, а также увеличивает выход алкилата на 0,07 кг/кг олефинов;

5) установлено, что при содержании серы в сырье установки фтористоводородного алкилирования до 20 ppm, она не оказывает существенного влияния на ее концентрацию в целевом продукте, при этом среднее содержание серы в алкилате составляет около 5 ppm;

6) показано, что увеличение расхода перегретого изобутана в куб регенератора (с 1500 до 1650 нм^3/ч) наряду с повышением расхода орошения (с 1,5 до 2,3 м^3/ч) снижает с 3,1 до 1,4 % масс. концентрацию растворенных в кислоте углеводородов;

7) для достижения достаточно высокого выхода алкилата (более 2,1 кг/кг олефинов) и октанового числа по исследовательскому методу более 96,0 пунктов рекомендуется обеспечивать мольное соотношение изобутан : олефины не менее 15,0 : 1, концентрацию фтористоводородной кислоты не ниже 96,5 % и температуру в зоне реакции на уровне не выше 33 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новейшие тенденции последних лет в совершенствовании технологической структуры мировой нефтепереработки и потребительских свойств нефтепродуктов: темат. обзор ОАО «ЦНИИТЭ-нефтехим». – М., 2003. – 56 с.
2. Технический регламент Республики Беларусь «Автомобильный бензин и дизельное топливо. Безопасность» (ТР 2008/011/BY): постановление Совета Министров Респ. Беларусь, 04.12.2008, № 1855.
3. Технический регламент Российской Федерации «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту»: постановление Правительства Рос. Федерации, 27.02.2008, № 118.

Поступила 25.01.2011

THE STUDY OF THE EFFECT OF PRINCIPAL TECHNOLOGY FACTORS OF THE HYDROGEN FLUORIDE ALKYLATION PROCESS ON THE OUTPUT AND QUALITY OF THE TARGET PRODUCT

M. DYSHKANT, S. TKACHEV

The process of alkylation of isobutane by olefins allows to get an environmentally friendly high-octane component of gasoline compliant with European standard EN 228:2008. Combined HF-alkylation unit, commissioned in 2008 in JSC "Mozyr Oil Refinery" is the single plant in the post-Soviet area, which is used hydrogen fluoride as a catalyst. Available literature data about this process are largely promotional in nature. Therefore, an important point for determining the optimum regime of operation is the collection and collation of data got in operation of the industrial unit. The article comprises the analysis results of data got in operation of the industrial HF-alkylation unit, consider the influence of basic technology factors (temperature, strength of acid, iso-butene to olefins ratio), as well as the feed sulfur content on the yield and quality of alkylate (motor and reserch octane numbers, sulfur content, end boiling point).