

УДК 665.652.4-027.45

**ПОВЫШЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА
СЕРНОКИСЛОТНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ ЗА СЧЕТ ЗАМЕНЫ
ДЕЙСТВУЮЩЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ**

**INCREASING THE SAFETY OF SULFURIC ACID ALKYLATION
PROCESS BY CHANGING THE CATALYST SYSTEM**

Вадулина Н. В., Закирова З.А., Голик К.С.

**Уфимский государственный нефтяной технический
университет, г. Уфа, Российская Федерация**

N. V. Vadulina, Z. A. Zakirova, K. S. Golik

**Ufa State Petroleum Technological University,
Ufa, Russian Federation**

e-mail: golik.k@yandex.ru

Аннотация. На сегодняшний день к современным моторным топливам по химическому составу существуют жесткие ограничения. Данная тенденция дала толчок к развитию процесса сернокислотного алкилирования, направленного на получение высокооктанового компонента бензинов – алкилата.

В качестве катализаторов для получения алкилбензина используются серная или плавиковая кислоты. Применение этих кислот позволяет получать алкилат высокого качества, с хорошими показателями по селективности и выходу, однако существенным недостатком жидких гомогенных катализаторов является их коррозионная активность и агрессивность. Использование серной кислоты на производстве способствует развитию коррозии, быстрому износу эксплуатируемого оборудования, утечкам и ожогам производственного персонала.

В статье проведен анализ существующих каталитических систем (ионные жидкости и цеолиты), которыми предлагается заменить традиционный гомогенный катализатор (серную кислоту). Твердые каталитические системы и ионные жидкости не только увеличивают выход и качество алкилбензина, но и способны повысить безопасность на производстве, так как лишены недостатков, присущих жидким агрессивным катализаторам.

В работе рассматриваются потенциальные опасности эксплуатации установки сернокислотного алкилирования и их воздействие на жизнь и здоровье производственного персонала. Рассмотрена технологическая схема процесса сернокислотного алкилирования, подробно описан химизм основной реакции получения алкилата. Предложены способы повышения безопасности эксплуатации установки.

Произведен анализ достоинств и недостатков гетерогенных катализаторов и ионных жидкостей, являющихся альтернативной заменой серной кислоте. Описана технологическая схема процесса алкилирования в случае использования твердых катализаторов.

Abstract. In nowadays the chemical composition of modern motor fuels must be tightly regulated. This trend motivate the development of the process of sulfuric acid alkylation, which aimed at obtaining a high-octane components of gasoline – alkylate.

The catalyst for getting alkylbenzene is sulfuric of hydrofluoric acid. By the using these acids, we can get the production of high quality alkylate, with good selectivity and yield. But a significant disadvantage of liquid homogeneous catalysts is their corrosive activity and aggressiveness. These acids can be the reason of corrosion, equipment spoiling, leaks and humans burns.

This article describe the analysis of analytical systems (ionic liquids and zeolites), which can replace traditional homogeneous catalyst. Solid catalytic systems and ionic liquids are increasing yield, quality and safety at the workplace, because they don't have liquid aggressive catalyst's disadvantages.

The paper considers the potential dangers of sulfuric acid alkylation process and their impact on the life and health of personnel. This article considers the technological scheme of sulfuric acid alkylation process and the chemistry of the main reaction of getting alkylate. Methods for improving the safety of operation of the installation are proposed.

An analysis of pros and cons is made for heterogeneous catalysts and ionic liquids, which are an alternative substitute for sulfuric acid. The technological scheme of the alkylation process is described in the case of using solid catalysts.

Ключевые слова: серная кислота, безопасность, ионная жидкость, цеолит, катализатор, коррозия, утечка.

Key words: sulfuric acid, safety, ionic liquid, zeolite, catalyst, corrosion, spillage.

Проблема обеспечения безопасности на нефтеперерабатывающих предприятиях остается актуальной в связи с большим количеством возникающих аварий, связанных со взрывами, разрушениями и утечками опасных веществ из-за повышенной реакционной активности сырья и вспомогательных материалов [1, 2].

Решением данной проблемы на производстве сернокислотного алкилирования может являться использование менее опасных вспомогательных материалов, в частности, замена серной кислоты, используемой в качестве катализатора, на менее опасный тип каталитической системы [3].

Процесс сернокислотного алкилирования изобутана бутиленами является потенциально опасным, так как проводится под избыточным давлением (до 22 кгс/см²), и характеризуется наличием агрессивных и взрывоопасных веществ, способных, при нарушении ведения технологического процесса, привести к образованию взрывоопасных смесей с воздухом, способствующих возникновению взрывов и пожаров,

вызывающих летальный исход производственного персонала и загрязнение окружающей среды.

Процесс сернокислотного алкилирования осуществляется при низких температурах в реакторах смешения (4 – 10 °С). Бутан-бутиленовая и изобутановая фракции, которые являются исходным сырьем каталитического алкилирования, поступают с установки каталитического крекинга и газофракционирующей установки соответственно. Кислота поступает с производства и восстановления H₂SO₄ с концентрацией 96-98 %.

Для поддержания низкой температуры в реакторе проводится охлаждение реакционной массы, которое может осуществляться тремя различными способами в зависимости от конструкции самого реактора:

1) с использованием хладагента – аммиака, пропана (контакторный реактор);

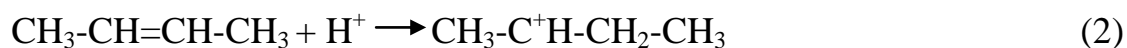
2) охлаждением отходящим потоком за счет его испарения при снижении давления в аппаратах, следующих за реактором, и дальнейшей конденсацией паров потока перед возвращением в реактор (контакторный реактор);

3) внутренним охлаждением путем испарения содержащихся в реакционной смеси пропана и изобутана при пониженном давлении внутри реактора (каскадный реактор) [4].

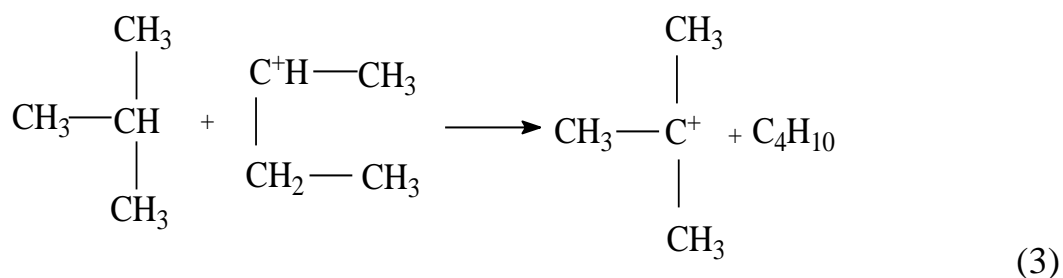
Реакция алкилирования представляет собой присоединение олефинового углеводорода к изопарафиновому и протекает по цепному карбоний-ионному механизму и в общем виде описывается уравнением



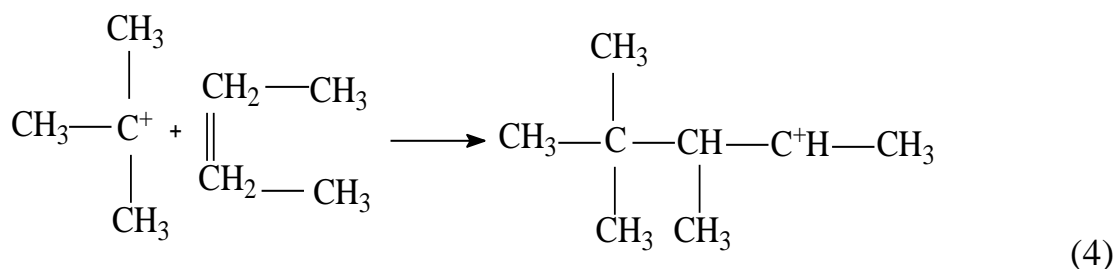
На первой стадии происходит «инициирование» небольших порций олефина протоном кислоты



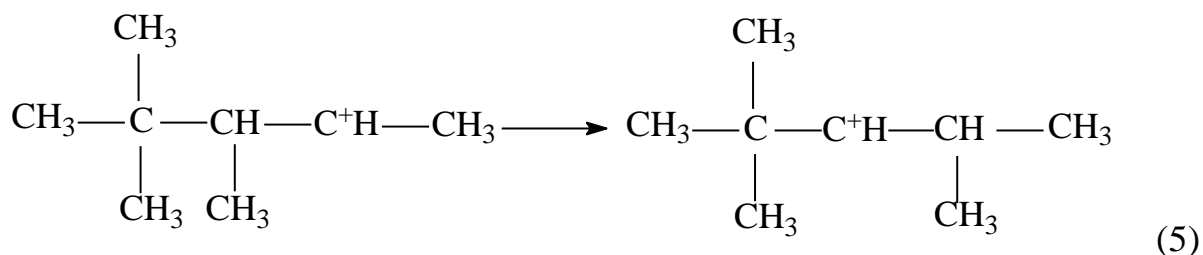
На второй стадии возникающий ион реагирует с изопарафином с образованием нового иона и алкана:



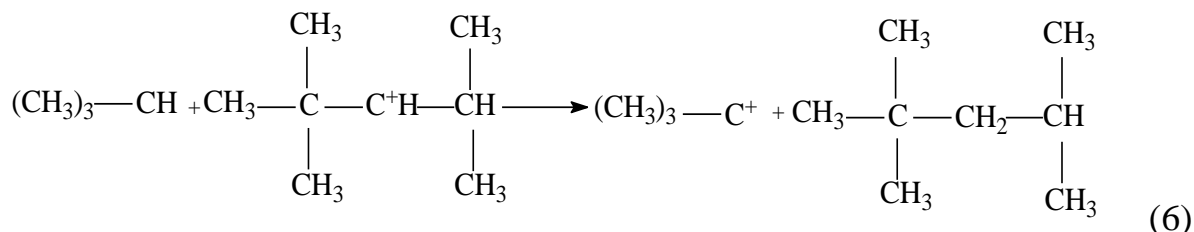
Третья стадия - присоединение нового иона ко второй молекуле олефина с образованием иона большего молекулярного веса



В четвертой стадии происходит перегруппировка иона за счет миграции вдоль основной углеродной цепи атома водорода и метильной группы



Пятая стадия – взаимодействие этих ионов с изопарафином по третичной углерод-водородной связи с образованием конечных продуктов реакции и новых карбоний-ионов, способных продолжать цепь:



Также на установке СКА кроме целевого продукта получают нецелевые такие, как н-бутан, пропан, изобутан.

В блоке подготовки сырья бутан-бутиленовая фракция прокачивается через ряд теплообменников и испаритель, где охлаждается до 4 °С и далее поступает в коалесцирующее устройство, в котором происходит очистка

сырья от содержащейся в нем воды. После очистки сырье поступает в реакторный блок, где осуществляется основная реакция получения алкилата. Полученная смесь продуктов реакции и кислоты проходит стадию разделения (расслоения) в емкости-отстойнике за счет разностей плотностей. Кислота откачивается из емкости и смешивается со свежей кислотой, и снова подается в реактор, отстоявшиеся углеводороды поступают на щелочную и водную промывку для нейтрализации части унесенной кислоты. В блоке щелочной промывки углеводороды смешиваются с щелочью, при этом происходит реакция нейтрализации увлеченной кислоты. Затем смесь непрореагировавших углеводородов и продуктов реакции поступают на промывку водой. После блока щелочной и водной промывки углеводороды поступают в блок ректификации, в котором происходит разделение компонентов на целевые (алкилат) и нецелевые продукты (бутан, пропан, изобутан). Изобутан, который выделяется в процессе ректификации частично выводится с установки, остальная часть поступает в реакторный блок в качестве рециркулята.

Упрощенная блок-схема технологического процесса каталитического алкилирования представлена на рисунке 1.

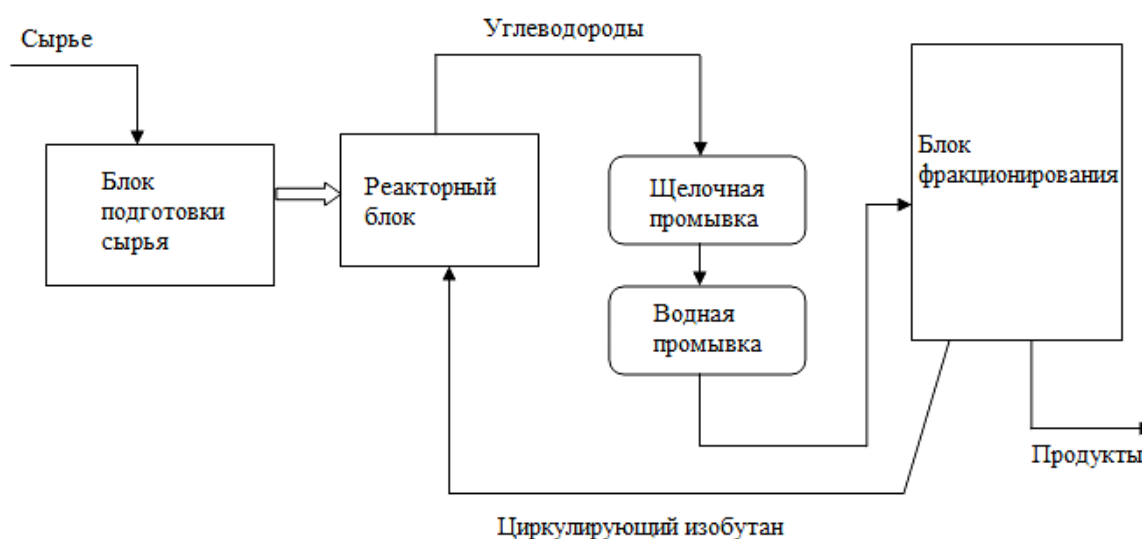


Рисунок 1. Упрощенная блок-схема установки сернокислотного алкилирования

Все блоки процесса являются чрезвычайно опасными, однако наиболее опасным является реакционный блок, в который осуществляется подача агрессивной серной кислоты (H_2SO_4), что вызывает коррозию трубопроводов, приводя к образованию сквозных дефектов в них. Через неплотности во фланцевых соединениях и аппаратуре H_2SO_4 может попадать в рабочую зону, вызывая отравления и ожоги производственного персонала.

При интоксикации парами данного вещества развиваются нарушения со стороны бронхов, легких, часто развивается бронхит, трахеит, ларингит, также нарушается дыхательная функция [5]. В случае поражения серной кислотой или ее парами при отсутствии экстренных мер наступает летальный исход.

Так же серная кислота является реакционной способной. Она активно взаимодействует с некоторыми металлами с выделением свободного водорода, который чрезвычайно опасен в смеси с кислородом воздуха, и при контакте с химическими веществами вызывает взрывы и пожары [6, 7].

Поэтому и возникает необходимость поиска безопасной альтернативы данному катализатору на производстве.

Решением проблемы по замене серной кислоты может стать разработка компании Exelus, которая использует твердый катализатор, позволяющий получать алкилат высокого качества по технологии, лишенной значительных недостатков при использовании H_2SO_4 [8]. В результате происходит повышение безопасности производства, как для окружающей среды, так и для обсуживающего персонала за счет проведения процесса при отсутствии токсичных, коррозирующих оборудование кислот, что значительно упрощает эксплуатацию и контроль установки, снижается вероятность образования дефектов на используемом оборудовании [9, 10]. Технология компании Exelus осуществляет процесс алкилирования ExSact с последующей регенерацией катализатора в атмосфере водорода.

Процесс протекает в двух реакторах со стационарным слоем катализатора (на рисунке 2 показан один реактор). Работают реактора поочередно – в одном осуществляется реакция алкилирования, в другом – регенерация катализатора, что позволяет обеспечить непрерывность процесса производства и снизить капитальные затраты на строительство [11].

Сущность процесса ExSact заключается в том, что олефиновое сырье разделяется на несколько потоков перед его подачей в реактор. Направляются потоки отдельно в каждый слой катализатора. Циркулирующий изобутан так же вводится в реакционную зону. После химического превращения продукты реакции направляются в отпарную колонну, где в результате фракционирования избыток изобутана и н-бутана удаляется из колонны, а оставшая часть изобутана направляется депропанизатор, в котором происходит отделение пропана от изобутана.

Схема процесса ExSact представлена на рисунке 2.

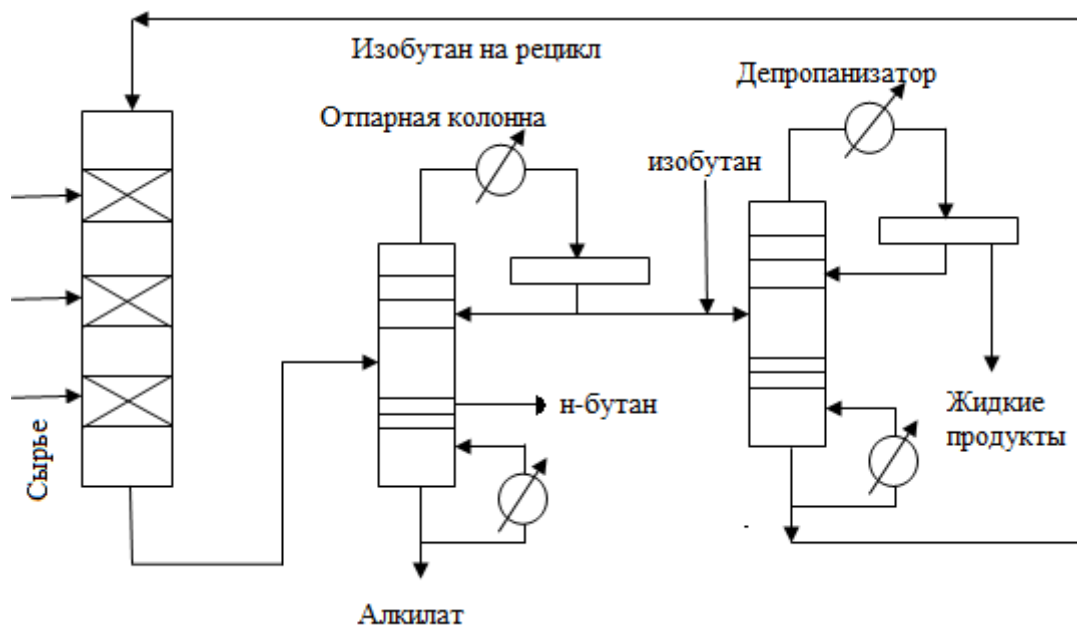


Рисунок 2. Схема процесса ExSact

Процесс регенерации катализатора протекает в среде водорода. После цикла регенерации активность катализатора полностью восстанавливается.

Недостатком использования любого твердого катализатора является быстрая дезактивация его активных центров, на которых происходит химическое превращение. Для восстановления каталитической активности катализаторов осуществляется процесс регенерации. Регенерация проводится при повышенной температуре в среде водорода, который в смеси с кислородом воздуха взрывоопасен и в случае нарушения технологического режима может привести к взрыву и пожару [3].

Другим направлением по обеспечению безопасности на установке серноокислотного алкилирования может являться замена серной кислоты на кислотные ионные жидкости [12], которые представляют собой расплавы органических солей, состоящих из большого органического катиона и меньшего неорганического аниона. Большинство ионных жидкостей (особенно ионные жидкости на основе четвертичных аммониевых солей) являются безопасными для человека [13], поэтому могут рассматриваться как подходящая альтернатива традиционным гомогенным катализаторам и другим агрессивным каталитическими системам [2]. Обусловлено это рядом причин. Во-первых, из-за низкого давления насыщенного пара ионные жидкости не летучи и поэтому не воспламеняются. Во-вторых, они легки в приготовлении, не вызывают коррозию, и не требуют спецоборудования для использования. В третьих, ионные жидкости характеризуются высокой устойчивостью, т.е. термически стабильны (большинство ионных жидкостей устойчиво до 200 °С, некоторые – до 400 °С) и остаются в жидкой фазе в значительно широком интервале температур (300 - 400 °С). В четвертых, не токсичны и обладают лучшими экологическими показателями. В пятых, устойчивы к окислительно-восстановительным процессам, химически инертны ко многим химическим соединениям, поэтому вероятность возникновения взрывов, пожаров низкая и отсутствует вероятность токсического отравления персонала [14].

Выводы

Таким образом, данное направление по применению ионных жидкостей или цеолитов в качестве катализаторов процесса алкилирования взамен агрессивной серной кислоте перспективно, так как их использование значительно снизит риск травмирования производственного персонала.

Выбор той или иной альтернативы взамен гомогенному катализатору будет исходить из ряда достоинств и недостатков по каждой предложенной каталитической системе, а так же эксплуатационным и капитальным затратам, связанных с реконструкцией завода.

Список используемых источников

1 Шириязданов Р. Р. Исследование закономерностей получения и применения цеолитсодержащих катализаторов алкилирования изобутана олефинами: дис.... Уфа: УГНТУ, 2011. 212 с.

2 Ибрагимов А. А., Шириязданов Р. Р., Давлетшин А. Р. Анализ технологических параметров изомеризации легких алканов на ионных жидкостях // Теоретические основы химической технологии. 2013. № 1. С. 75-79.

3 Закирова З. А. Безопасность эксплуатации нефтегазового оборудования: учеб. пособие. Уфа: УГНТУ. 2010. 135 с.

4 Дорогочинский А.З., Лютер А. В., Вольпова Е. Г. Сернокислотное алкилирование изопарафинов олефинами. М.: Химия, 1970. 66 с.

5 Серная кислота: [сайт]. URL: <http://am-am.su/340-e513-sernaya-kislota.html>. (Дата обращения 01.10.2017).

6 Охрана труда: монография /А. В. Федосов, Н. В. Вадулина, Г. М. Шарафутдинова, Н. Х. Абдрахманов, С. Р. Расулов; В 2-х ч. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2017. 239 с.

7 Повышение безопасности производства сернокислотного алкилирования / Ю. Р. Абдрахимов, З. А. Закирова, И. Р. Киреев, С. Ю. Серегородцева // Нефтегазовое дело: электрон. науч. журн. / УГНТУ. 2015. № 3. С. 726-738. URL:http://ogbus.ru/issues/3_2015/ogbus_3_2015_p726-738_AbdрахimovYuR_ru.pdf (дата обращения 10.10.2017).

8 Kokal J. A., Oroskar A. R. Metal cation-modified alkylation catalysts. пат. США №5849977, 1998.

9 Современные технологии для проведения производственного контроля, повышающие уровень промышленной безопасности на объектах нефтегазовой отрасли / Р. А. Кускильдин, Н. Х. Абдрахманов, З. А. Закирова, Э. Ф. Ялалова, К. Н. Абдрахманова, В. В. Ворохобко // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2017. № 2 (108). С. 111-120.

10 Системы оценки риска возникновения аварийных ситуаций на объектах нефтегазовой отрасли / Н. Х. Абдрахманов, З. А. Закирова, Г. Ф. Заляева, Р. А. Кускильдин // Нефтегазовое дело. 2017. Т. 15. № 1. С. 226-230.

11 Garwood W.E., Leaman W.K., Myers C.G., Plank C.J. Isoparaffin-olefin alkylation using crystalline zeolite catalyst. пат. США №3251902, 1966.

12 Abdul-Sada, A. Alkylation process. Пат. Евр. № 5994602, 1999.

13 Современное состояние и основные тенденции развития перспективных ионных жидкостей / М. В. Бурмистр, О. С. Свердликовская, О. М. Бурмистр, О. А. Феденко // Вестник удмуртского университета. 2013. № 1. С. 55-68.

14 Седдон К. Р. Ионные жидкости при комнатной температуре: новые растворители для экологически чистых каталитических процессов // Кинетика и катализ. 1996. № 5. С. 693.

References

- 1 Shirijazdanov R. R. Issledovanie zakonomernostej poluchenija i primenenija ceolitsoderzhashhih katalizatorov alkilirovanija izobutana olefinami: dis.... Ufa: UGNTU, 2011. 212 s. [in Russian].
- 2 Ibragimov A. A., Shirijazdanov R. R., Davletshin A. R. Analiz tehnologicheskikh parametrov izomerizacii legkih alkanov na ionnyh zhidkostjah // Teoreticheskie osnovy himicheskoy tehnologii. 2013. № 1. S. 75-79. [in Russian].
- 3 Zakirova Z. A. Bezopasnost' jekspluatacii neftegazovogo oborudovanija: ucheb. posobie. Ufa: UGNTU. 2010. 135 s. [in Russian].
- 4 Dorogochinskij A.Z., Ljuter A. V., Vol'pova E. G. Sernokislotnoe alkilirovanie izoparafinov olefinami. M.: Himija, 1970. 66 s. [in Russian].
- 5 Sernaja kislota: [sajt]. URL: <http://am-am.su/340-e513-sernaya-kislota.html>. (Data obrashhenija 01.10.2017). [in Russian].
- 6 Ohrana truda: monografija /A.V. Fedosov, N. V. Vadulina, G. M. Sharafutdinova, N.H. Abdrahmanov, S. R. Rasulov; V 2-h ch. Ufa: Izd-vo UGNTU, 2017. 239 s. [in Russian].
- 7 Povyshenie bezopasnosti proizvodstva sernokislotnogo alkilirovanija / Ju. R. Abdrahimov, Z. A. Zakirova, I. R. Kireev, S. Ju. Seregorodceva // Neftegazovoe delo: jelektron. nauch. zhurn. / UGNTU. 2015. № 3. S. 726 -738. URL:http://ogbus.ru/issues/3_2015/ogbus_3_2015_p726-738_AbdrahimovYuR_ru.pdf (data obrashhenija 10.10.2017). [in Russian].
- 8 Kokal J. A., Oroskar A. R. Metal cation-modified alkylation catalysts. pat. SShA №5849977, 1998. [in Russian].
- 9 Sovremennye tehnologii dlja provedenija proizvodstvennogo kontrolja, povyshhajushhie uroven' promyshlennoj bezopasnosti na ob#ektah neftegazovoj otrasli / R. A. Kuskil'din, N. H. Abdrahmanov, Z. A. Zakirova, Je. F. Jalalova, K. N. Abdrahmanova, V. V. Vorohobko //Problemy sbora, podgotovki i transporta nefti i nefteproduktov. 2017. № 2 (108). S. 111-120. [in Russian].

10 Cistemy ocenki riska vozniknovenija avarijnyh situacij na ob#ektah neftegazovoj otrasli / N. H. Abdrahmanov, Z. A. G. F. Zakirova, Zaljaeva, R. A. Kuskil'din // Neftegazovoe delo. 2017. T. 15. № 1. S. 226-230. [in Russian].

11 Garwood W.E., Leaman W.K., Myers C.G., Plank C.J. Isoparaffin-olefin alkylolation using crystalline zeolite catalyst. pat. SShA №3251902, 1966. [in Russian].

12 Abdul-Sada, A. Alkylolation process. Pat. Evr. № 5994602, 1999. [in Russian].

13 Sovremennoe sostojanie i osnovnye tendencii razvitija perspektivnyh ionnyh zhidkostej / M. V. Burmistr, O.S. Sverdlikovskaja, O. M. Burmistr, O. A. Fedenko // Vestnik udmurtskogo universiteta. 2013. № 1. S. 55-68. [in Russian].

14 Seddon K. R. Ionnye zhidkosti pri komnatnoj temperature: novye rastvoriteli dlja jekologicheski chistyh kataliticheskikh processov // Kinetika i kataliz. 1996. № 5. S. 693. [in Russian].

Сведения об авторах

About the authors

Вадулина Н. В., канд. техн. наук, доцент кафедры «Промышленная безопасность и охрана труда» ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

N. V. Vadulina, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor of the Chair «Industrial Safety and Labor Protection» FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

Закирова З.А., канд. техн. наук, доцент кафедры «Промышленная безопасность и охрана труда» ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

Z. A. Zakirova, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor of the Chair «Industrial Safety and Labor Protection» FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

Голик К. С., магистрант кафедры «Промышленная безопасность и охрана труда» ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

K. S. Golik, Master of the Chair «Industrial Safety and Labor Protection» FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

e-mail: golik.k@yandex.ru