

ЭТАПЫ ОСВОЕНИЯ ПЕРВОЙ АЛКИЛИРУЮЩЕЙ УСТАНОВКИ № 25 В ГРОЗНОМ И ЕЕ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ РАЗВИТИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

© М. Х. Магомадова, Х. Х. Ахмадова, Л. Ш. Садаева, А. Р. Ахмадова
ГГНТУ им. акад. М. Д. Миллионщикова, Грозный, Россия

Целью работы является установление этапов становления и развития первой алкилирующей установки № 25 в СССР, а также показать значение строительства этой установки для отечественной нефтепереработки.

Авторами установлено, что первая отечественная алкилирующая установка № 25 завода «Нефтегаз» в Грозном в своем развитии прошла семь этапов:

1-й этап (1942-1943 г.) – Строительство установки и пуск в эксплуатацию.

2-ой этап (1943-1944 гг.) – Освоение и налаживание работы установки в условиях переработки сырья, состоящего в основном из фракции C_4 термокрекинга, при недостатке изобутана, бутиленов, но при повышенном содержании н-бутана и других инертных компонентов – пропана и пентанов (более 60%).

3-ий этап (1944-1945 гг.) – Освоение, вывод на режимные показатели и усовершенствования технологической схемы установки с продолжением изучения состава и ресурсов различного сырья для процесса алкилирования, исследование возможности проведения процесса алкилирования в условиях дефицита изобутана и алкилирования широкой фракцией C_4+C_5 .

4-ый этап (1947-1949 гг.) – Совершенствование процесса алкилирования на грозненской установке № 25 с доведением производительности установки до проектной и выше, а также с дооборудованием технологической схемы установки недостающими колоннами и аппаратами: дебутанизатором, депропанализатором, колонной вторичной перегонки, дополнительным кислотным отстойником и др.

5-ый этап (1950-1953 гг.) – Осуществление процесса алкилирования на отработанной фракции C_4 , но с нормальным соотношением изобутана к бутиленам, после пуска в 1950 г. первой установки каталитического крекинга № 5 и налаживанием бесперебойной работы установки с получением алкилбензина высокого качества.

6-ой этап (1953-1954 гг.) – Работа установки с использованием в качестве сырья уже не отработанной, а «свежей» фракции C_4 термокрекинга, смешанной с фракциями C_4 каталитического крекинга установок № 5 и 43-102, содержащих повышенное количество изобутана.

7-ой этап (1954 г.) – Вывод установки № 25 из эксплуатации.

Ключевые слова: алкилирование, сырье, грозненская алкилирующая установка № 25, № 25-1, № 25-2, этап, технология.

Введение

Многие отечественные процессы нефтепереработки и нефтехимии впервые внедрены в Грозном. Это такие процессы, как термокрекинг, серноокислотное алкилирование, каталитический крекинг, производство парафинов и т. д. Это относится также и к процессу первичной переработки нефти, первенство внедрения

которого впервые в мировой практике принадлежит грозненцам.

Поэтому исследование вопросов, связанных со становлением и развитием этих процессов, внесших значительный вклад в историю развития отечественной нефтепереработки и нефтехимии в период XIX-XX веков, является весьма актуальным.

Процесс серноокислотного алкилирования изобутана олефинами направлен на получение высокооктановых алкилбензинов. Роль этого процесса в отечественной нефтепереработке весьма значительна.

Настоящая статья направлена на обобщение, изучение и анализ в технико-историческом аспекте опыта становления и развития процесса серноокислотного алкилирования на грозненских НПЗ и его значения в развитии отечественной нефтепереработки [1-13].

В Грозном были построены три установки серноокислотного алкилирования изобутана бутиленами, первая из них установка под шифром №25 являлась первой отечественной промышленной установкой алкилирования в СССР.

Значение установки № 25 для отечественной нефтепереработки

Эта установка была построена в г. Грозном на заводе «Нефтегаз» по проекту Гипрогрознефти и научно-исследовательским данным ГрозНИИ в 1942 г. [2, 3, 11]. Она имела большое значение для развития отечественного процесса алкилирования и явилась школой подготовки кадров для многих других алкилирующих установок Советского Союза, построенных в 50-60-е гг. XX века. Ее работу можно оценить как опытно-промышленную.

На этой установке приобретался первый опыт освоения подобного процесса, и были выработаны первые промышленные партии отечественного алкилбензина [1, 4, 11].

Строительство, пуск и работа алкилирующей установки №25 происходили в сложных условиях и сопровождались значительными трудностями [4].

Во-первых, строительство и пуск установки пришлось на тяжелый период военного времени 1942-1943 г. Нормальная работа установки №25 и установок, поставляющих ей сырье, тормозилась многими причинами, в частности весьма трудными условиями работы в Грозном в 1943 году и носила периодический характер.

Во-вторых, в этот период в Грозном шло восстановление демонтированных заводов и энергетической базы, необходимой для их пуска.

Поэтому естественно, что работа пускаемых в эксплуатацию грозненских установок с точки зрения мирного времени обладала многочисленными недостатками: систематически отсутствовали сырье и водяной пар, отдельные аппараты являлись неисправными, КИП часто не давал требуемой точности регулировки и возможности отдельных замеров, недостаток квалифицированной рабочей силы, необходимого оборудования, сырья, реагентов и инструмента. Значительное количество резервуаров и емкостей Грозного было уничтожено во время бомбардировки в октябре 1943 года.

В-третьих, к этим общим недостаткам добавлялись отсутствие аппаратуры для организации нормального лабораторного контроля за работой установок, неудовлетворительное состояние емкостей и замерных приспособлений и т. д.

Однако, несмотря на все эти недостатки, в 1943 году в Грозном был сделан крупный шаг вперед в развитии химической переработки газов с вводом в эксплуатацию алкилирующей установки №25. Это был **I-ый этап** в развитии процесса серноокислотного алкилирования в Грозном.

На этой установке впервые изучались особенности процесса серноокислотного алкилирования в промышленных масштабах при переработке самых различных видов сырья, отрабатывалась технология процесса алкилирования и работа оборудования установки, особенно реакционной и ректификационной части. На основании опыта работы первой грозненской алкилирующей установки №25 в Грозном в 1953-1954 гг. были построены еще две установки серноокислотного алкилирования №25-1 и №25-2 с реактором другой, более усовершенствованной конструкции [1, 3, 4].

Основные этапы работы алкилирующей установки № 25 в Грозном

Пуск установки №25, построенной в 1942 году на заводе №867, в связи с особыми условиями, приведенными выше, был начат лишь в мае-июне 1943 года. При этом работа проводилась не на проектное сырье и не по проектной схеме. После неудачной работы в

июне установка простояла из-за отсутствия сырья и пара до октября 1943 г. и затем, проработав некоторое время уже на проектом сырье (бутан-бутиленовой фракции) была остановлена ввиду резко усилившихся в зимнее время затруднений с водяным паром. После этой остановки установка №25 в 1943 году больше не работала.

В освоении первой алкилирующей установки №25 значительную роль играло улучшение качества сырья, поступающего на алкилирование. Оно прошло в несколько периодов [1, 4, 11].

В первый период – до пуска в эксплуатацию первой в Союзе установки каталитического крекинга – установки №5 Грозненского крекинга – завода – сырьем служила фракция C_4 термокрекинга, отработанная в процессе каталитической полимеризации. В этом сырье было мало бутиленов, ощущался значительный недостаток изобутана и, наоборот количество нормального бутана и других инертных компонентов – пропана и пентанов – доходило до 60 и более процентов [4].

Во второй период – после пуска установки №5 процесс алкилирования осуществлялся хотя и на отработанной фракции C_4 , но с нормальным соотношением изобутана к бутиленам [4].

Наконец, **в третьем периоде**, начавшемся в 1953 г., после пуска установки каталитического крекинга 43-102 на Новогрозненском

заводе, удалось, наконец, использовать в качестве сырья уже не отработанную, а «свежую» фракцию C_4 термокрекинга, смешивая ее с фракцией C_4 каталитического крекинга, содержащей повышенное количество изобутана [4].

Специфической особенностью грозненской нефтеперерабатывающей промышленности являлось большое количество работающих установок термического крекинга, что предопределяло, особенно после пуска нескольких установок каталитического крекинга, повышенную концентрацию в сырье алкилирующих установок балластного для процесса, нормального бутана (таблица 1).

Так, если для грозненских заводов содержание нормального бутана в сырье алкилирующих установок в 1953 г. колебалось в пределах около 25-50%, то, например, для Красноводского НПЗ оно лишь немного превышало 10%.

Указанное обстоятельство на грозненских установках уменьшало выход алкилбензина с каждой тонны сырья и несколько повышало расход катализатора на каждую тонну полученного продукта. Несмотря на это, в Грозном вырабатывались алкилбензины (октановое число с 3,3 мл Р-9-105-106 пунктов) высокого качества, практически не уступающие лучшим бензинам других заводов.

Более чем 10-летний опыт промышленного осуществления процесса сернокислотного алкилирования изобутана бутиленами в г.

Таблица 1 – Средний состав сырья алкилирующих установок Грозного и других районов Союза

№	НПЗ	Среднее за год	Углеводородный состав (в мас. %)					Содержание балластных углеводородов	$i-C_4H_{10}$ C_4H_8
			C_3H_8	изо- C_4H_{10}	норм – C_4H_{10}	C_4H_8	C_5H_{12}		
1	Завод «Нефтегаз», Грозный	1945	5,8	11,6	37,8	12,8	32,0	75,6	0,91
2		1949	5,1	10,9	53,7	10,3	10,0	68,8	1,06
3		1950	3,5	12,0	60,7	10,6	13,2	77,7	1,13
4		1951	6,2	19,1	56,1	13,3	5,3	55,4	1,43
5		1953	3,1	24,4	50,5	19,2	2,8	56,4	1,27
6	НГНПЗ	1953	5,5	38,1	26,9	20,4	9,1	41,5	1,86
7	НПЗ, Орск	1948	6,6	40,4	16,5	18,9	10,6	33,7	2,14
8	НПЗ,	1952	8,5	42,5	16,3	27,6	5,1	29,0	1,54
9	Красноводск	1954	6,2	54,7	13,4	23,2	2,5	22,1	2,36

Грозном на установке №25 показал, что по качеству перерабатываемого сырья и особенностям схемы работа установки №25 может быть разбита на несколько этапов.

Установка по проекту должна была перерабатывать отработанную бутан-бутиленовую фракцию, получаемую на 22-й установке 4 цеха 867 завода [4]. Проектная производительность установки №25 по сырью составляла 118 т.

Однако работа установки осуществлялась не на проектном сырье, что было связано, прежде всего, с недостатком сырья – бутан-бутиленовой фракции, так как в мае 1943 г. большинство крекинг-установок, поставляющих сырье, были демонтированы. Также недостаток сырья приводил к значительному простоям установки.

Освоение и налаживание работы грозненской установки сернокислотного алкилирования №25 в условиях переработки различного сырья и недостатка изобутана явилось **вторым этапом** в освоении отечественного процесса сернокислотного алкилирования.

Анализ работы установки сернокислотного алкилирования **в 1943 году** показал, что по составу перерабатываемого сырья и особенностям схемы работа установки №25 **на втором этапе** характеризовалась **тремя вариантами** [6]:

1. Периодическая работа установки на утяжеленном сырье в период 7-13 июня 1943 года.

2. Непрерывная работа установки на утяжеленном сырье в период 13-26 июня 1943 года.

3. Работа отдельных узлов установки на проектном сырье – бутан-бутиленовой фракции в период конец октября – начало ноября 1943 года.

В конце мая 1943 года было вынесено решение о переводе установки алкилирования №25 **на периодическую работу и об использовании в качестве сырья не фракции C_4 , а более широкой фракции $C_4 + C_5$.**

При этом на установке были произведены следующие конструктивные изменения:

– системы, связанные с выделением изобутана и созданием холода с помощью испарения и компрессии фракции C_4 , были отключены;

– к циркуляционной системе (кислота + углеводороды) был подключен оросительный холодильник;

– на прием к компрессору была подключена линия крекинг-газа и т. д.

При периодической работе установки №25 из всех факторов, определяющих успешное проведение процесса алкилирования, удовлетворительно решенными оказались только три:

1. отношение изопарафинов к олефинам, которое изменялось по мере подкачки олефинов от 8 до 3:1.

2. Отношение кислоты к углеводородам, равное 1:1.

3. Интенсивность перемешивания (однородность эмульсии – кислота + продукт).

В результате показатели работы установки на утяжеленном сырье не соответствовали проектным данным и оказались неудовлетворительными. Так, например, недостаток изобутана в реакционной зоне привел к следующим нежелательным явлениям [13]: выход алкилбензина равнялся лишь 11,4% от перерабатываемого сырья, величина потерь составляла свыше 70% от сырья; октановое число бензина не превышало 80-83 пунктов с присадкой 3 см³ этиловой жидкости; расход кислоты равнялся почти 2 т на тонну получаемого алкилбензина.

Таким образом, в результате осуществления пробного пуска установки алкилирования №25 в мае-июне 1943 г. был сделан вывод о нецелесообразности периодической работы установки на утяжеленном сырье. В результате было принято решение о переводе установки №25 на непрерывный режим работы [13].

Непрерывная работа установки №25 на утяжеленном сырье производилась в течение шести дней июня 1943 года с 13 по 16 и с 24 по 26 числа.

Процесс осуществлялся по проектной схеме с изменениями в системе, связанной с изобутановой колонной без циркуляции изобутана; во-вторых, газ на компрессор подавался не только из реактора, но и из общезаводской крекинговой линии; в-третьих, с выключением теплообменников.

Проведенные исследования влияния основных факторов на процесс алкилирования, при непрерывной работе установки №25,

оказались неудовлетворительными. Так, температура процесса была повышенной (иногда до 60°C и выше); отношение изопарафинов к непредельным не превышало 1,8:1. Сырье, поступающее на алкилирование, содержало значительное количество гексанов и высших, а также из-за отсутствия очистки содержало еще и сернистые соединения, что являлось одной из причин низкого октанового числа бензина, которое не превышало 88 пунктов.

На основании результатов обследования непрерывной работы установки на утяжеленном сырье был сделан вывод о необходимости перехода на переработку проектного сырья бутан-бутиленовой фракции.

Непрерывная работа установки на проектном сырье (отработанной бутан-бутиленовой фракции) была осуществлена в период конец октября – начало ноября 1943 г. в течение 4-х дней и, несмотря на короткий период ее проведения, выявила ряд весьма положительных моментов:

– возможность, путем ректификации на изобутановой колонне, увеличивать в сырье соотношение изобутан: непредельные с 4:1 до 6:1;

– возможность работы в удовлетворительных условиях реакторной системы: по температуре, крепости кислоты, соотношению изобутана к непредельным, состоянию эмульсии;

– возможность выработки алкилбензина с октановым числом свыше 100 пунктов (с 3 см³ этиловой жидкости) на проектном сырье.

Таким образом, еще на неоптимальном режиме были получены удовлетворительные показатели работы.

На третьем этапе (1944-1945 гг.) освоения, вывода на режимные показатели и усовершенствования технологической схемы грозненской установки серноокислотного алкилирования № 25 было продолжено изучение состава и ресурсов сырья для процесса алкилирования и осуществлена переработка этого сырья, в основном фр. C₄ с установок термокрекинга, на установке алкилирования. На этом этапе также исследовалась возможность проведения процесса алкилирования в условиях дефицита изобутана и возможность алкилирования широкой фракцией C₄+C₅.

Бутановая и бутан-бутиленовая фракции (ББФ), являющиеся основным сырьем для процесса алкилирования на грозненской установке № 25, в период 1944-1945 гг. содержались в крекинг-газах, в крекинг-дистиллятах, в газах коксовых кубов, в газах и нефтях Октябрьского, Старопромысловского, Ойсунгурского, Малгобекского и Гора-Горского районов. Однако сырье использовалось не полностью из-за отсутствия производственной базы и недостатка необходимого оборудования.

В 1944 г. ГрозНИИ было проведено 3 обследования работы установки алкилирования № 25: в августе и ноябре 1944 г., и в 1945 г. – 3 обследования в апреле месяце.

Сырьем установки № 25 являлась бутан-бутиленовая фракция с повышенным содержанием пропана. Количество пентанов в сырье в среднем не превышало 5%. Перед началом работы часть сырья подвергалась ректификации на изобутановой колонне для повышения содержания изобутана в ректifikате. Изобутановая колонна во время проведения процесса серноокислотного алкилирования почти не работала. Стабилизация и вторичная перегонка выработанного нестабильного алкил-дистиллята не производились.

Работа установки № 25 в ноябре месяце 1944 года являлась характерной для случая периодической работы при использовании в качестве сырья узкой бутан-бутиленовой фракции.

Перед пуском установки был получен путем ректификации отработанной бутан-бутиленовой фракции на изобутановой колонне так называемый «концентрат изобутанов», который затем примешивался к сырью, идущему на алкилирование. В дальнейшем в интервалах между работой ректификационного отделения установки из нестабильного алкил-дистиллята на изобутановой колонне производилось периодическое выделение изобутана. Основные недостатки работы установки, установленные по ее обследованию в ноябре 1944 г., заключались в следующем:

– В полупериодической работе установки, создаваемой главным образом из-за недостатка поступающего сырья.

– В высоких потерях ценных фракций на установке, превышающих 30% от поступающего сырья.

– В отсутствии процессов стабилизации и вторичной перегонки нестабильного алкилдистиллята.

– В неудовлетворительной работе контрольно-измерительных приборов на установке [7].

В 1945 году весь завод №803, а также установка сернокислотного алкилирования в течение нескольких месяцев работали непрерывно, хотя и не на полную мощность: из 12 месяцев в 1945 г. установка №25 проработала 5. Выработка нестабильного алкил-дистиллята составила при этом 3731 тн.

Для выяснения причин неудовлетворительной работы установки сернокислотного алкилирования №25 в 1945 г. и выяснения слабых мест в технологии процесса и технологической схеме установки ГрозНИИ был проведен анализ ее работы.

В результате проведенного анализа были поставлены вопросы:

Во-первых, необходимо было выяснить причины недостатка изобутана в сырье, поступающего на установку сернокислотного алкилирования.

Во-вторых, исследовать вариант непрерывной работы установки №25 с применением в качестве сырья бутано-пентановой фракции с различным содержанием в сырье фракции C_5 .

И в-третьих, внести уточнения в работу отдельных аппаратов и узлов установки сернокислотного алкилирования при непрерывной работе, а также выяснить возможности использования для вторичной перегонки и стабилизации алкил-дистиллята оборудования третьего цеха завода №420.

Обследование установки №25 показало, что причины недостатка изобутана в сырье установки были, во-первых, связаны с большими потерями изобутана, которые составляли более 70% от его количества, поступавшего на завод №803, т.е. полезное использование наличного изобутана было менее 30% [8].

Безвозвратные потери изобутана на алкилирующей установке составляли 14,1%, при ректификации 10,6%.

Второй причиной недостатка изобутана для процесса алкилирования являлась не вполне налаженная работа установки каталитической полимеризации, которая приводила к сравнительно небольшому превращению непредельных углеводородов, особенно бутиленов.

Для восполнения дефицита изобутана на установке №25 ГрозНИИ также прорабатывался вопрос о вовлечении в сырье фракции C_5 .

Вопрос о целесообразности вовлечения в процесс сернокислотного алкилирования широкой фракции углеводородов (C_4+C_5) был рассмотрен на основе исследований американцев, которыми было показано, что в случае наличия больших избытков изобутана вполне возможно осуществление процесса алкилирования с применением в качестве сырья, кроме фракции C_4 , также фракции C_5 или смесей этих фракций.

Алкилирование изобутана амиленами отличалось в худшую сторону от алкилирования изобутана бутиленами тем, что требовало более высокого соотношения изобутан / непредельные – в реакционной зоне; приводило в 1,5 раза большему расходу серной кислоты; снижало примерно на 20% выход авиабензина и, наконец, на 4-5 пунктов повышало октановое число бензина [8].

Вместе с тем, применение амиленов в процессе алкилирования резко увеличивало сырьевые ресурсы для процесса сернокислотного алкилирования.

На основании проведенных в 1944-1945 гг. обследований ГрозНИИ сделали вывод, что при существующем на заводе №808 недостатке изобутана добавление к сырью пентанов еще более ухудшало качество алкилбензина, и это ухудшение не компенсировалось увеличением выхода алкилбензина.

В связи с этим дальнейшую работу установки алкилирования №25 на сырье, содержащем более 5% фракции C_5 , ГрозНИИ считало нецелесообразной.

Также для нормализации работы установки сернокислотного алкилирования ГрозНИИ было рекомендовано дооборудовать установку сернокислотного алкилирования №25 колоннами: пропановой, стабилизационной и вторичной перегонки, и тем самым прекратить

практику выделения алкилбензина на стабилизационной установке завода №420, которая для этой цели была не пригодна.

Таким образом, за период работы установки №25 с начала ее строительства в 1942 г. и до конца 1940-х годов ситуацию, направленную на улучшение качества и состава сырья, поступающего на алкилирование, не удалось изменить в лучшую сторону. Эта ситуация продолжалась до пуска в эксплуатацию первой в СССР установки каталитического крекинга – установки №5 грозненского крекинг-завода в 1950 г.

На четвертом этапе совершенствования процесса алкилирования на грозненской установке №25 в 1947-1949 гг. были проведены мероприятия по упорядочению работы грозненских газоперерабатывающих установок и обеспечению бесперебойного поступления сырья на завод №803, доведению в 1949 г. производительности установки №25 до проектной и выше, а также дооборудованию технологической схемы установки в начале 1949 года недостающими колоннами и аппаратами.

Вследствие того, что в 1949 году сырье, поступавшее на процесс алкилирования, не отвечало предъявляемым к нему требованиям: соотношение изобутан: бутены было менее 1,2, завод был вынужден предварительно готовить сырье в емкостях, путем смешения отработанной бутан-бутиленовой фракции, поступающей с установки №22 завода №803, с концентратом изобутана из компрессионного естественного газбензина, поступающего с 3-го цеха завода №803. В случае отсутствия последнего, на алкилирование направлялась одна бутан-бутиленовая фракция.

По сравнению со схемой установки за 1943-1946 гг. в технологическую схему установки №25 завода №803 были внесены значительные изменения, которые в основном сводились к следующему.

Аппарат холода, служивший ранее для предварительного охлаждения циркулирующей эмульсии и установленный на линии потока между выкидом эмульсионного насоса и диафрагмовым смесителем реактора, был переоборудован в дополнительный первый кислотный отстойник; щелочной отстойник в до-

полнительный третий кислотный отстойник; между реактором и щелочным скруббером была установлена емкость – отбойник брызг кислоты, уносимых хладагентом из реактора. Защелачивание продуктов реакции осуществлялось путем барботажа продуктов через слой щелочи в бывшем кислотном фляшинге.

Поступление продуктов реакции (в виде эмульсии) в первый кислотный отстойник стало осуществляться не с выкида эмульсионного насоса, а из средней части реактора по переточной трубе непрерывно самотеком за счет разности уровней в реакторе и кислотных отстойниках. Возвращение циркулирующего изобутанового концентрата из аккумулятора в зону реакции осуществлялось не в эмульсионную линию под диафрагмовый смеситель, а непосредственно в реактор при помощи специальной восьмой трубы, которая была расположена в центре реактора и имела 20 восьмимиллиметровых сопел. При помощи этой же трубы возвращался в реактор и циркулирующий хладагент.

Наконец, последним изменением являлась установка промежуточных емкостей для деизобутанизированных продуктов реакции, что уменьшало взаимозависимость работы реакционного и ректификационного отделений.

Проведенные изменения к концу 1949 года дали значительный производственный эффект, который позволил резко повысить, в среднем в 2-3 раза, поступление сырья на завод №803, достигнуть проектной мощности по сырью установки сернокислотного алкилирования, увеличить выпуск алкилбензина почти в два раза, и улучшилось его качество (октановое число достигло ~ 102,5 пунктов, против 100 пунктов в начале года).

Однако не было обеспечено бесперебойное поступление на завод №803 фракции C₄ из продуктов каталитического крекинга, так как не была введена в нормальную эксплуатацию в 1949 году установка №5 завода №867.

Поэтому работа алкилирующей установки №25, несмотря на достижение проектных показателей по производительности, не могла считаться удовлетворительной.

Необходимо было проведение дальнейшей работы по улучшению качества алкилбензина,

по углублению отбора его от сырья и по снижению расхода катализатора – серной кислоты.

Вместе с тем, то обстоятельство, что установка №25 начала перекрывать проектную производительность по сырью, вскрыло некоторые новые недостатки в ее работе, которые раньше не могли быть обнаружены.

В целях уточнения их, снятия показателей работы всех узлов и аппаратов и разработки дополнительных мероприятий по улучшению работы установки №25, последняя была подвергнута детальному обследованию, которое было проведено ГрозНИИ 15.11.1949 г. непрерывно в течение 10 часов.

Обследование показало, что вследствие задержек с вводом в нормальную эксплуатацию установки №5 каталитического крекинга **значительных изменений в лучшую сторону в качестве сырья, поступающего на установку №25, в 1949 г. не произошло**, среднее отношение изобутан: бутены в сырье в течение всего года оставалось неудовлетворительным и обычно составляло 0,8-0,9. Это обстоятельство являлось одной из причин низкого выхода алкилбензина в 1949 году и обуславливало его пониженные качества.

Вместе с тем, по-прежнему наблюдалась значительная неравномерность в поступлении сырья на установку, что не могло сказаться на качестве алкилбензина.

В отдельные периоды работы установки №25 ее загрузка по сырью не только достигала проектной величины, но в ряде случаев установка работала **со значительно большей, нежели проектная, производительностью**.

Так, например, производительность установки при работе в период с 5/IX по 10/IX составляла 5,3 т/ч, или **108% от проектной величины**; с 10/X по 15/X составляла 6,25 т/ч, или **128% от проектной производительности**, и с 10/XI по 15/XI производительность установки равнялась 7,84 т/ч, или **составляла 160% от проектной величины**.

Увеличение производительности в несколько раз значительно изменяло условия работы реакционной зоны (создание холода, условия перемешивания, создание эмульсии кислота-углеводород и др. и ряда аппаратов) – отстойников кислоты, фракционирующих колонн и др.

В реакторе установки №25 не обеспечивались условия для образования однородной по свойствам эмульсии углеводородов и серной кислоты. Эмульсия в разных по высоте зонах реактора имела различное соотношение кислоты и углеводородов и разлагалась в разное время. В нижних зонах реактора соотношение кислота: углеводороды составляло 1,1÷1,3, время разложения эмульсии было близко к 60÷85 мин; в средней части реактора соотношение равно 1,5÷1,7 и время разложения составляло 30÷40 мин.; в верхней части реактора соответствующие величины имели значение 0,6÷0,9 и 40-60 мин.

В целях улучшения свойств эмульсии и достижения ее большей однородности рекомендовался коэффициент циркуляции эмульсии держать близким к 7.

Вместе с тем, рекомендовалась замена существующих на установке реакторов на реакторы с закрытой системой охлаждения и с внутренним устройством для перемешивания реагирующей смеси с серной кислотой.

После пуска в 1950 г. первой установки каталитического крекинга в Грозном – установки №5 завода 867 – производство алкилбензина в Грозном сделало еще один шаг в своем развитии – была налажена бесперебойная работа установки №25 завода «Нефтегаз» в условиях нормального избытка изобутана, обеспечившего высокие качества алкилбензина. Это был **пятый этап** в развитии отечественной установки алкилирования №25.

В течение 1951 года в схему работы установки было внесено несколько изменений:

– был установлен дополнительный кислотный насос, специально для осуществления циркуляции отстоявшейся кислоты из отстойника в реактор;

– поток хладоагента, который ранее циркулировал в системе реактора, стал выводиться в одну из сырьевых емкостей парка №3.

Анализ общей характеристики работы установки №25 в 1951 году показал, что общие показатели ее работы из месяца в месяц улучшались. Так, на протяжении всего года установка практически полностью была обеспечена достаточным количеством сырья, на 40-60% превышавшим проектные показатели.

При этом поступление головки каталитического крекинга, особенно во второй половине года, прогрессивно увеличивалось.

Качество алкилбензина во второй половине года заметно улучшилось сравнительно с алкилбензином, вырабатывавшимся в первой половине года. Например, сортность алкилбензина с 4 мл ТЭС возросла с 132 до 142 пунктов, октановое число с 4 мл ТЭС достигло 104,5 пунктов и др.

Однако в работе установки №25 в 1951 г. ГрозНИИ были выяснены следующие значительные недостатки:

1. Несмотря на резкое увеличение поступления сырья на завод №803 и увеличение поступления головки каталитического крекинга, качество сырья, непосредственно поступавшего на установку №25 на протяжении всего года, продолжало оставаться неудовлетворительным.

2. Расход кислоты оставался практически до конца года повышенным и составлял в среднем выше 50% от алкилбензина, вместо 33%, предусмотренных планом, и образовавшаяся эмульсия серной кислоты с углеводородами имела неудовлетворительные свойства.

3. Наблюдался низкий отбор алкилбензина от сырья установки №25 и низкое использование изобутана.

4. Наблюдалась неудовлетворительная работа ректификационного отделения установки, и в первую очередь бутановой колонны и колонны вторичной перегонки, приводящая к непроизводительным потерям алкилбензина с охлаждающими продуктами.

5. Были намечены мероприятия, охватывающие подготовку сырья для процесса, осуществление реакции алкилирования и выделение алкилбензина из общей массы продуктов реакции, осуществление которых позволило бы обеспечить резкое увеличение выработки алкилбензина в Грозном.

Для выяснения причин, обусловивших отмеченные выше и другие недостатки в работе установки №25 в 1951 году, ГрозНИИ был проведен ряд непродолжительных 3-6 часов (летучих) обследований отдельных узлов установки и произведено детальное обследование всей установки в целом при работе ее в условиях,

типичных для второй половины 1951 года.

На 6-ом этапе – в связи с пуском установок каталитического крекинга 43-102 (1-3) на Новогрозненском заводе, в качестве сырья процесса алкилирования использовалась не отработанная, а «свежая» фракция C_4 термокрекинга, смешивая ее с фракцией C_4 каталитического крекинга, содержащей повышенное количество изобутана. На этом этапе получали алкилбензин высокого качества.

Конструкция реактора алкилирующей установки №25

Работа установки №25 в Грозном, кроме того, что на ней было исследовано и установлено влияние состава и качества сырья на процесс алкилирования, позволила установить влияние на процесс конструкции реактора [9].

На установке №25 был установлен реактор без механического перемешивания с открытой системой охлаждения. Большим недостатком этой конструкции реактора являлось отсутствие возможности создания одинаковой по свойствам эмульсии углеводородов и кислоты во всем объеме реактора вследствие разрушения эмульсии при отсосе из реактора части углеводородов, т. е. не обеспечивались условия для создания высококачественной эмульсии.

Между тем, вопрос создания равномерной и высококачественной эмульсии являлся важнейшим в осуществлении реакции соединения молекул изобутана и бутилена в присутствии серной кислоты.

В реакторах этого типа перемешивание углеводородов и катализатора достигалось в результате непрерывной циркуляции при помощи специального насоса, части смеси эмульсии через систему диафрагм и сопел, расположенных до реактора и в самом реакторе.

Как показали многочисленные исследования процесса алкилирования, проведенные в ГрозНИИ в лабораториях и при обследовании установки №25 [4], частичное испарение углеводородов в процессе образования эмульсии приводило к ее разрушению, переводя в крупнодисперсное состояние с повышением ее стойкости. Реакция алкилирования в такой эмульсии, при прочих равных условиях, протекала медленнее, сопровождалась в большей

Таблица 2 – Производственные затраты по капитальному ремонту установки № 25 Грозненского завода «Нефтегаз» (в тыс. руб.)

№	Год	Всего затрат, тыс. руб.	В том числе		
			строительные работы	монтажные работы	оборудование
1	1948	1,787	-	-	250
2	1949	2,425	184	1543	698
3	1950	3,516	542	2408	566
4	1951	1,653	212	1294	147
5	1952	1,381	434	756	191
6	1953	2,156	193	1502	461
Итого:		11,061	1565	7503	2313

мере побочными реакциями полимеризации и, как результат, имело место понижение выхода и ухудшение качества алкилбензина.

Поэтому, несмотря на то, что реакторы без механического перемешивания обладали более простой конструкцией и в них более рационально решались вопросы теплопередачи, ГрозНИИ рекомендовало при строительстве алкилирующих установок № 25-1 и № 25-2 установить реакторы с механическим перемешиванием и закрытой системой охлаждения.

Влияние кислоты на коррозию оборудования

В результате эксплуатации грозненской алкилирующей установки № 25 за более чем десятилетие – с 1943 г. по 1954 г. – было установлено, что для установок сернокислотного алкилирования большое отрицательное значение имела коррозия оборудования [4].

Опыт работы установки № 25 в Грозном показал, что особенно коррозии были подвержены запорная арматура и циркуляционные насосы. Так, последние за 10 лет эксплуатации были сменены три раза. Только после того, как начали применять штоки и клапаны из нержавеющей стали, выход из строя насосов значительно сократился.

От 5 до 8 лет прослужили и были заменены на новые основные аппараты установки: реакторы, изобутановая колонна, изобутановый аккумулятор, емкости свежей кислоты, скруббер кислого газа и другие аппараты.

В таблице 2 приведены данные о фактических затратах, которые были произведены в период 1948-1953 гг. на капитальный ремонт установки № 25 Грозненского завода «Нефтегаз».

Из этих данных видно, что только за шесть лет (1948-1953 гг.) расходы по ремонту установки составили свыше 11 миллионов рублей.

Если учесть, что стоимость новой алкилирующей установки составляла примерно 6 млн. рублей, то становится ясным, что вопросы выхода из строя оборудования алкилирующих установок имеют очень важное значение и вопросу коррозии аппаратуры установок сернокислотного алкилирования должно быть придано принципиальное значение.

С вводом в эксплуатацию алкилирующих установок № 25-1 и № 25-2 первая отечественная установка алкилирования № 25 была выведена из эксплуатации в связи с физическим износом. Это был седьмой и последний этап в истории первой отечественной установки алкилирования № 25.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахмадова Х. Х., Магомадова Мадина Х., Магомадова Марем Х., Сыркин А. М. Освоение первых промышленных установок сернокислотного алкилирования в СССР // Нефтепереработка и нефтехимия. 2017. № 1. С. 10-14.
2. Башилов А. А. Промышленное применение реакции алкилирования // Труды ГНИ. 2 ч. Грозный: Грозненское Облиздательство, 1947. 52 с.

3. Башилов А. А., Дорогочинский А. З., Лютер А. В., Гольдштейн Ю. А. Некоторые итоги промышленного осуществления в г. Грозном процесса сернокислотного алкилирования изобутана бутиленами // Аннотация, доклад и заключение по теме «Оказание технической помощи в пуске и освоении новых газоперерабатывающих установок на НГНПЗ». Дело №9. 1954 г.
4. Дорогочинский А. З. Усовершенствование и освоение в промышленном масштабе процессов каталитической полимеризации и каталитического алкилирования Отчет ГрозНИИ №1079. Тема №18. 1943. С. 42.
5. Дорогочинский А. З., Лютер А., Кречетов П. Неопубликованный отчет ГрозНИИ по теме №17. 1946. 48 с.
6. Дорогочинский А. З. Периодическая и непрерывная работа установки №25 на утяжеленном сырье в 1943 г. Неопубликованный отчет.
7. Дорогочинский А. З. Сернокислотное алкилирование изопарафинов. Разделы: Работа установки сернокислотного алкилирования в Грозном в августе месяце 1944 г. Уточнение инструкции по пуску установки №25 сернокислотного алкилирования // Научно-технический отчет ГрозНИИ. 1944. С. 60.
8. Дорогочинский А. З., Лютер А. В. О некоторых итогах выработки высокооктановых компонентов в г. Грозном в 1945 г. // Научно-технический отчет ГрозНИИ. 1945. С. 40-74.
9. Дорогочинский А. З., Лютер А. В. Научно-технический отчет ГрозНИИ по теме №17. Раздел: К вопросу о технологической схеме и конструкции реактора установок сернокислотного алкилирования. 1946.
10. Лютер А. З., Башилов А., Рехвиашвили А. Неопубликованный отчет ГрозНИИ по теме №24. 1951. 57 с.
11. Магомадова Мадина Х., Магомадова Марем Х., Ахмадова Х. Х., Сыркин А. М. Пуск грозненской установки сернокислотного алкилирования на утяжеленном сырье // Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела: Материалы X Международной научной конференции. Уфа: Реактив, 2009. С. 257-261.
12. Реферативный сборник (химия и переработка нефти) / Под ред. С. Н. Обрядчикова. Гостоптехиздат, 1952. Вып. 83. С. 9.
13. Усовершенствование и освоение в промышленном масштабе процессов каталитической полимеризации и каталитического алкилирования. Отчет 1079. 1943. 42 с.

STAGES OF DEVELOPMENT OF THE FIRST ALKYLATING PLANT NO. 25 IN GROZNY AND ITS IMPORTANCE FOR THE DEVELOPMENT OF DOMESTIC OIL REFINING

© M. H. Magomadova, H. H. Ahmadova,
L. Sh. Sadayeva, A. R. Ahmadova
GSTOU named after acad. M. D. Millionshchikov, Grozny, Russia

The purpose of work is establishment of stages of formation and development of the first alkiliryushchy installation No. 25 in the USSR and also to show value of building of this installation for domestic oil processing.

By authors, it is established that the first domestic alkiliryushchy installation No. 25 of the Neftegaz plant in Grozny in the development took place seven stages:

The 1st stage (the 1942-1943rd.) – Building of installation and commissioning.

The 2nd stage (1943-1944) – Development and establishing work of installation in conditions of processing of the raw materials consisting generally of C_4 fraction of thermocracking at a lack of isobutane, butylene, but at the increased keeping of N butane and other inert components – propane and pentanes (more than 60%).

The 3rd stage (1944-1945) – Development, a conclusion to regime indicators and improvements of the technological scheme of installation with continuation of studying of structure and resources of various raw materials for alkylation process, a research of a possibility of carrying out process of alkylation in the conditions of deficiency of isobutane and alkylation by wide fraction $C_{4+}C_5$.

The 4th stage (1947-1949) – Improvement of process of alkylation on the Grozny installation No. 25 with finishing productivity of installation to design above and also with additional equipment of the technological scheme of installation by missing columns and devices: debutanizator, depropanizator, columned redistillation, additional acid settler, etc.

The 5th stage (1950-1953) – Implementation of process of alkylation on the fulfilled C_4 fraction, but with a normal ratio of isobutane to butylene, after start-up in 1950 of the first installation of catalytic cracking No. 5 and establishing trouble-free operation of installation with receiving quality alkylgasoline.

The 6th stage (1953-1954) – Work of installation with use in quality raw materials not fulfilled any more, and the “fresh” fraction C_4 of thermocracking mixed with C_4 fractions of catalytic cracking of installations No. 5 and 43-102 containing the increased amount of isobutane.

The 7th stage (1954) – A conclusion of installation No. 25 of operation.

Keywords: alkylation, raw materials, Grozny alkylating plants No. 25. No. 25-1, No. 25-2, stage, technology.

REFERENCES

1. Akhmadova, Kh. Kh., Magomadova, M. Kh., Magomadova, M. Kh., Syrkin, A. M. (2017) Osvoenie pervykh promyshlennykh ustanovok sernokislotnogo alkilirovaniya v SSSR // Neftepererabotka i neftekimiya. [The development of the first industrial sulfuric acid alkylation units in the USSR // *Oil refining and petrochemicals*]. №1. pp. 10-14.
2. Bashilov, A. A. (1947) Promyshlennoe primeneniye reaktsii alkilirovaniya. Trudy GNI, 2 ch, s. 52, Groznenskoe Oblizdatel'stvo. [Industrial application of the alkylation reaction. *Proceedings of the STI*] p. 2, p. 52, Grozny Regional Publishing House. p. 52.
3. Bashilov, A. A., Dorogochinskii, A. Z., Lyuter, A. V. and Gol'dshtein, Yu.A. Nekotorye itogi promyshlennogo osushchestvleniya v g. Groznom protsessa sernokislotnogo alkilirovaniya izobutana butilenami. Annotatsiya, doklad i zaklyucheniye po teme «Okazaniye tekhnicheskoi pomoshchi v puske i osvoenii novykh gazopererabatyvayushchikh ustanovok na NGNPZ». [Some results of the industrial implementation of the process of sulfuric acid alkylation of isobutane with butylene in the city of Grozny. Abstract, report and conclusion on the topic “Providing technical assistance in the commissioning and development of new gas processing plants at NGNPZ”]. С. №9, 1954.
4. Dorogochinskii, A. Z. (1943) Uovershenstvovaniye i osvoeniye v promyshlennom masshtabe protsessov kataliticheskoi polimerizatsii i kataliticheskogo alkilirovaniya Otchet GrozNII №1079. Tema №18. [Improvement and development on an industrial scale of catalytic

- polymerization and catalytic alkylation processes Report of the GrozNII No. 1079. Theme number 18]. p. 42.
5. Dorogochinskii, A. Z., Lyuter, A. and Krechetov, P. (1946) Neopublikovannyi otchet GrozNII po teme №17. [Unpublished report of GrozNII on the topic No. 17]. p. 48.
 6. Dorogochinskii, A. Z. Periodicheskaya i nepreryvnaya rabota ustanovki №25 na utyazhelennom syr'e v 1943 g. Neopublikovannyi otchet. [Periodic and continuous operation of installation No. 25 on weighted raw materials in 1943. Unpublished report].
 7. Dorogochinskii, A. Z. (1944) Sernokislotnoe alkilirovanie izoparafinov. Razdely: Rabota ustanovki sernokislotnogo alkilirovaniya v Groznom v avguste mesyatse 1944g. Utochnenie instruksii po pusku ustanovki №25 sernokislotnogo alkilirovaniya. Nauchno-tehnicheskii otchet GrozNII. [Sulfuric acid alkylation of isoparaffins. Sections: Operation of the sulfuric acid alkylation unit in Grozny in August 1944. Clarification of the instructions for starting up the installation No. 25 of sulfuric acid alkylation. Scientific and technical report of the GrozNII]. p. 60.
 8. Dorogochinskii, A. Z. and Lyuter, A. V. (1945) O nekotorykh itogakh vyrabotki vysokooktanovykh komponentov v g. Groznom v 1945 g. Nauchno-tehnicheskii otchet GrozNII. [On some results of the development of high-octane components in the city of Grozny in 1945. Scientific and Technical Report of the GrozNII]. pp. 40-74.
 9. Dorogochinskii, A. Z. (1946) Lyuter – Nauchno-tehnicheskii otchet GrozNII po teme №17. Razdel: K voprosu o tekhnologicheskoi skheme i konstruksii reaktora ustanovok sernokislotnogo alkilirovaniya. [Scientific and technical report of the GrozNII on the topic No. 17. Section: On the technological scheme and design of the reactor of sulfuric acid alkylation units].
 10. Lyuter, A., Bashilov, A. and Rekhviashvili, A. (1951) Neopublikovannyi otchet GrozNII po teme №24. [Unpublished report of GrozNII on the topic No. 24]. p. 57.
 11. M. Kh. Magomadova, M. Kh. Magomadova, Akhmadova Kh. Kh. and Syrkin A. M. (2009) 'Pusk groznenskoj ustanovki sernokislotnogo alkilirovaniya na utyazhelennom syr'e. Sovremennye problemy istorii estestvoznaniya v oblasti khimii, khimicheskoi tekhnologii i neftyanogo dela'. *Materialy Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii*. [Start-up of the Grozny installation of sulfuric acid alkylation using heavy feedstock. Modern problems of the history of natural sciences in chemistry, chemical technology and oil business: Materials of the X International Scientific Conference]. Ufa: publishing house "Reagent". pp. 257-261.
 12. Referativnyi sbornik (khimiya i pererabotka nefti) pod redaktsiei S.N. Obryadchikova, Gostoptekhizdat, 1952. [Abstract collection (chemistry and oil refining) in S. N. Obryadchikova (ed), Gostoptekhizdat]. Issue 83. p. 9.
 13. Usovershenstvovanie i osvoenie v promyshlennom masshtabe protsessov kataliticheskoi polimerizatsii i kataliticheskogo alkilirovaniya. Otchet 1079. 1943. [Improvement and industrial development of catalytic polymerization and catalytic alkylation processes. Report 1079. 1943]. p. 42.