

## Оптимизация содержания изобутана в сырьевом потоке установки сернокислотного алкилирования изобутана олефинами

Александр А. Жадяев	1	<a href="mailto:chemicaluniversity@mail.ru">chemicaluniversity@mail.ru</a>	
Сергей В. Попов	1	<a href="mailto:svpopov2018@ya.ru">svpopov2018@ya.ru</a>	 0000-0003-0533-9049
Оксана В. Хабибрахманова	1	<a href="mailto:chemicaluniversity@mail.ru">chemicaluniversity@mail.ru</a>	 0000-0002-1523-9861
Дарья Е. Балабашкина	1		

1 Самарский государственный технический университет, филиал в г. Новокуйбышевске, ул. Миронова, 5, г. Новокуйбышевск, 446200, Россия

**Аннотация.** Сырьевыми потоками промышленного производства мото- и авиа-алкилатов являются изобутановая и бутан-бутиленовая фракции, содержащие в своём составе инертный для реакции сернокислотного алкилирования изобутана олефинами компонент – н-бутан. В соответствии с Техническими условиями ТУ 0272-024-00151638-99 содержание н-бутана в изобутановой фракции в зависимости от марки фракции составляет 0,7÷20%мас. Его присутствие уменьшает полезный реакционный объём реактора алкилирования, а при разделении компонентов реакционной массы алкилирования необходимо использование ректификационной колонны (дебутанизатор). Рассматривается возможность включения в технологическую схему дополнительной колонны для вывода н-бутана из состава фракции (соответственно концентрирования изобутана) до её подачи в реактор алкилирования. Особое значение это имеет для фракций с маркой ниже «Высшая марка». Исследование проводится с использованием программной системы Honeywell UniSim Design. Для расчета свойств компонентов технологических потоков использовали метод Peng-Robinson. Рассчитано теоретически оптимальное оформление аппарата: при использовании ректификационной колонны с давлением в аппарате порядка 400 кПа для уменьшения содержания н-пропана в дистилляте (получаемая изобутановая фракция) до 0,001 мол.доля и содержания изобутана в кубе (получаемая н-бутановая фракция) 0,001 мол.доля потребуется 48 теоретических тарелок, принятое флегмовое число R=8,9, температуры в конденсаторе и ребойлере 26,88 и 47,27 °C соответственно. Вычислительным экспериментом показано, что для достижения в получаемой изобутановой фракции практического отсутствия н-бутана (концентрация порядка 0.1%мас.) возможно использование ректификационной колонны со следующими технологическими режимами: число тарелок 60, тарелка питания 15, эффективность контактных устройств 0,8; давление в колонне порядка 400 кПа, температура в конденсаторе и ребойлере Tк=28,91÷29,05 °C и Tр=46,72÷47,25 °C соответственно, флегмовое число R=20,41. В этой фракции также нет пентанов.

**Ключевые слова:** алкилирование, изобутан, олефины, изобутановая фракция, бутан-бутиленовая фракция, ректификационная колонна, моделирование, Honeywell UniSim Design.

## Optimization of the content of isobutane in the feed stream of the plant for sulfuric acid alkylation of isobutane with olefins

Alexander A. Zhadyaev	1	<a href="mailto:chemicaluniversity@mail.ru">chemicaluniversity@mail.ru</a>	
Sergey V. Popov	1	<a href="mailto:svpopov2018@ya.ru">svpopov2018@ya.ru</a>	 0000-0003-0533-9049
Oksana V. Khabibrakhmanova	1	<a href="mailto:chemicaluniversity@mail.ru">chemicaluniversity@mail.ru</a>	 0000-0002-1523-9861
Daria E. Balabashkina	1		

1 Samara State Technical University, branch in Novokuibyshevsk, st. Mironova, 5, Novokuibyshevsk, 446200, Russia

**Abstract.** The raw materials for the industrial production of moto- and air-alkylates are isobutane and butane-butylene fractions containing in their composition a component, n-butane, which is inert for the reaction of sulfuric acid alkylation of isobutane with olefins. In accordance with the Specifications TU 0272-024-00151638-99, the content of n-butane in the isobutane fraction, depending on the grade of the fraction, is 0.7÷20% wt. Its presence reduces the useful reaction volume of the alkylation reactor, and when separating the components of the alkylation reaction mass, it is necessary to use a distillation column (debutanizer). The possibility of including an additional column in the technological scheme for removing n-butane from the composition of the fraction (respectively, isobutane concentration) before it is fed into the alkylation reactor is being considered. This is of particular importance for fractions with a brand below "High Brand". The study is conducted using the Honeywell UniSim Design software system. The Peng-Robinson method was used to calculate the properties of process stream components. The theoretically optimal design of the apparatus was calculated: when using a distillation column with a pressure in the apparatus of about 400 kPa to reduce the content of n-propane in the distillate (obtained isobutane fraction) to 0.001 mol. the share will require 48 theoretical plates, the accepted reflux ratio R = 8.9, the temperatures in the condenser and reboiler are 26.88 and 47.27 °C, respectively. A computational experiment has shown that in order to achieve the practical absence of n-butane in the obtained isobutane fraction (concentration of about 0.1% wt.), it is possible to use a distillation column with the following technological modes: the number of plates is 60, the feed plate is 15, the efficiency of contact devices is 0.8; the pressure in the column is about 400 kPa, the temperature in the condenser and reboiler is Tк=28.91÷29.05 °C and Tр=46.72÷47.25 °C, respectively, reflux ratio R=20.41. This fraction also does not contain pentanes.

**Keywords:** alkylation, isobutane, olefins, isobutane fraction, butane-butylene fraction, distillation column, modeling, Honeywell UniSim Design

Для цитирования

Жадяев А.А., Попов С.В., Хабибрахманова О.В., Балабашкина Д.Е. Оптимизация содержания изобутана в сырьевом потоке установки сернокислотного алкилирования изобутана олефинами // Вестник ВГУИТ. 2022. Т. 84. № 4. С. 173–177. doi:10.20914/2310-1202-2022-4-173-177

For citation

Zhadyaev A.A., Popov S.V., Khabibrakhmanova O.V., Balabashkina D.E. Optimization of the content of isobutane in the feed stream of the plant for sulfuric acid alkylation of isobutane with olefins. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2022. vol. 84. no. 4. pp. 173–177. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2022-4-173-177

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License

## Введение

Важной задачей в нефтеперерабатывающей отрасли служит получение моторного топлива высокого качества. Это обусловлено ужесточением экологических требований, предъявляемых к топливам, и совершенствованием двигателей внутреннего сгорания [1].

Среди вторичных процессов нефтепереработки большое внимание уделяется установкам алкилирования изобутана олефинами [1–2]. Исследования по совершенствованию процесса проводятся в различных направлениях, затрагивающих кинетические закономерности процесса и используемые катализаторы, его технологическое и аппаратное оформление и другое. В частности, возможности использования различных катализаторов систематизируются в работах [3, 4], изменения в конструкции реакторов алкилирования изобутана предлагаются в патентах, а в исследованиях описываются преимущества использования для алкилирования каскада из двух реакторов, в которых серная кислота циркулирует в общем или автономных контурах и отделяется из реакционной массы алкилирования после её выхода из реакторов. Включение в технологическую схему дополнительных массообменных аппаратов позволяет выделить из дистиллятов депропанатора и дебутанизатора [5] изобутансодержащую фракцию. В работах [6–8] для улучшения достигаемых показателей работы установок проводится их математическое моделирование.

**Цель работы** – изучение промышленного процесса серноокислотного алкилирования изобутана олефинами для повышения содержания изобутана в сырьевом потоке (изобутановой фракции) до показателей нормы «Высшая марка» по ТУ 0272–024–00151638–99 [9], выводом н-бутана из состава фракции.

## Методы

Сырьевыми потоками промышленного производства мото- и авиа-алкилатов являются изобутановая и бутан-бутиленовая фракции, содержащие в своём составе инертный для реакции серноокислотного алкилирования изобутана олефинами компонент – н-бутан [10, 11]. В соответствии с Техническими условиями ТУ 0272–024–00151638–99 содержание н-бутана в изобутановой фракции в зависимости от марки фракции составляет от 0,7% мас. (для «Высшей марки») до 5÷20% мас. (для «Марки В»). Его присутствие уменьшает полезный реакционный объём реактора алкилирования, а при разделении компонентов реакционной массы алкилирования необходимо использование ректификационной колонны (дебутанизатор).

С целью концентрирования изобутана в составе изобутановой фракции целесообразна оценка возможности включения в технологическую схему дополнительной колонны для вывода н-бутана из состава фракции (соответственно концентрирования изобутана) до её подачи в реактор алкилирования. Особенное значение это имеет для фракций с маркой ниже «Высшая марка».

Исследование проводится с использованием программной системы Honeywell UniSim Design, для расчета свойств компонентов технологических потоков использовали метод Peng-Robinson [12]. Компонентный состав технологических потоков: пропилен, пропан, изобутен, 1-бутен, транс-бутен, цис-бутен, изобутан, н-бутан, изопентан и н-пентан.

## Результаты и обсуждение

Для рассмотрения возможности существенного снижения содержания н-бутана в изобутановой фракции на рисунке 1 в координатах «давление-температура» приведены кривые кипения и конденсации для рассматриваемой смеси углеводородов. Близкое расположение кривых указывает на возможные технические особенности для разделения компонентов смеси, которые потребуют использование ректификационной колонны с возможно большим числом тарелок и флегмовым числом.

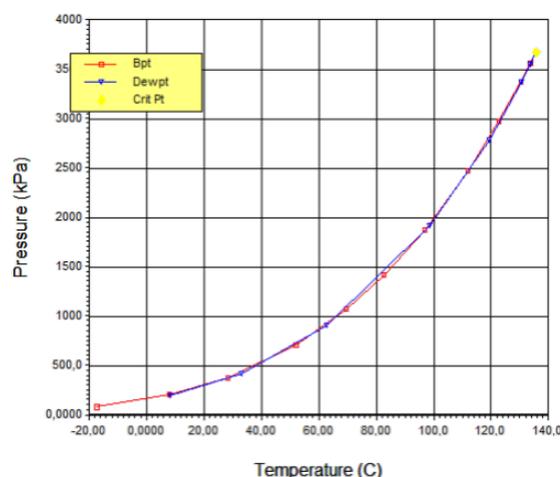


Рисунок 1. Кривые кипения и конденсации смеси компонентов изобутановой фракции (распечатка в Honeywell UniSim Design)

Figure 1. Evaporation and condensation curves of a mixture of isobutane components (printout from Honeywell UniSim Design)

Для оценки технологических режимов и конструктивных параметров ректификационной колонны концентрирования изобутана выводом из сырьевого потока н-бутана было рассчитано теоретически оптимальное оформление аппарата. Расчеты показали, что при использовании ректификационной колонны с давлением в аппарате порядка 400 кПа для уменьшения

содержания н-пропана в дистилляте (получаемая изобутановая фракция) до 0,001 мол. доля и содержания изобутана в кубе (получаемая н-бутановая фракция) 0,001 мол. доля потребуются 48 теоретических тарелок (актуальное число тарелок 60, тарелка питания 15), принятое флегмовое число  $R = 8,9$ , температуры в конденсаторе и ребойлере 26,88 и 47,27 °C соответственно.

Для проведения вычислительного эксперимента использовали следующие конструкционные параметры колонны: число тарелок  $N_T = 60$ , тарелка питания  $N_{пит} = 15$ , эффективность контактного устройства 0,8 (предполагается использование клапанных тарелок). На рисунке 2 показана схема моделируемой ректификационной колонны.

На питание колонны **КРдоп-2** поступает изобутановая фракция (поток **фр\_i-C4-2**). В качестве дистиллята отбирается поток **фр\_i-C4наP**, в котором практически не содержится н-бутан (его концентрация порядка 0,1% мас.). Основным компонентом кубового продукта (поток **фр\_n-C4**) является н-бутан (94% мас.), здесь также присутствуют пентаны, которых нет в дистилляте. Значения технологических режимов и компонентный состав потоков колонны **КРдоп-2** приведены в таблице 1 (оценка флегмового числа  $R = 20,41$ ), температурный профиль по высоте колонны показан на рисунке 3а. Отметим, что для

достижения рассчитанных показателей работы колонны в промышленных условиях необходимо обеспечить указанный температурный профиль.

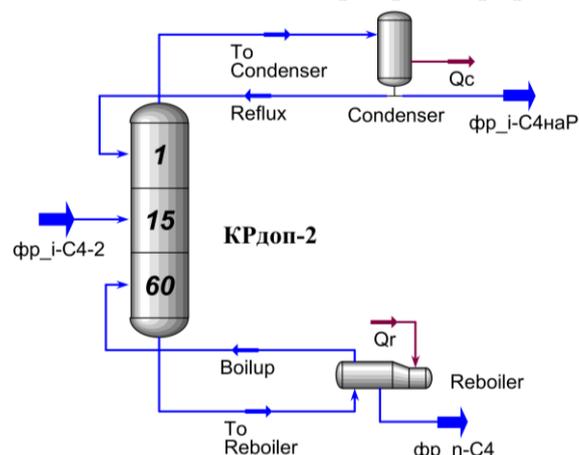


Рисунок 2. Ректификационная колонна КРдоп-2 (распечатка в Honeywell UniSim Design)

Figure 2. Distillation column KRdop-2 (printout in Honeywell UniSim Design)

Как отмечено выше, для использования в промышленных условиях характеристики изобутановой фракции регламентируются нормами по ТУ 0272-025-00151638-99. Для «Высшей марки» необходимо содержание изобутана не менее 98% мас. и не более 0,7% мас. н-бутана.

Таблица 1.

Значения технологических режимов (а) и компонентный состав потоков (б) колонны КРдоп-2 (распечатка в Honeywell UniSim Design)

Table 1.

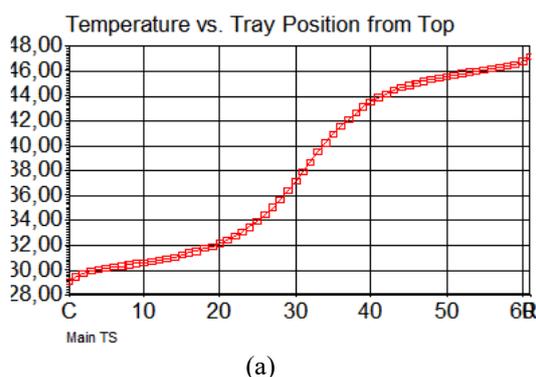
Values of technological regimes (a) and component composition of flows (b) of the КРдоп-2 column (printout in Honeywell UniSim Design)

Name	фр_i-C4-2	фр_n-C4-2	фр_i-C4наP-2
Vapour	0,0000	0,0000	0,0000
Temperature [C]	21,20	47,25	29,05
Pressure [kPa]	882,6	450,0	400,0
Molar Flow [kgmole/h]	896,2	57,14	839,0
Mass Flow [kg/h]	5,194e+004	3340	4,860e+004
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	92,28	5,704	86,57
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-1,537e+005	-1,417e+005	-1,532e+005
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	83,45	62,47	87,50
Heat Flow [kJ/h]	-1,378e+008	-8,098e+006	-1,285e+008

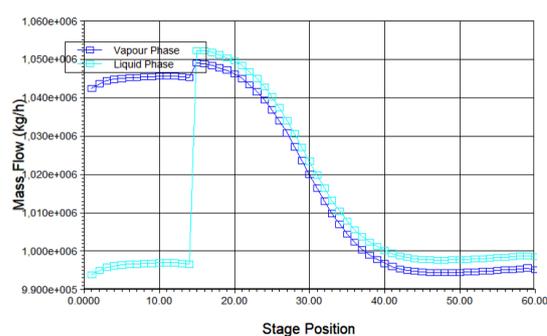
(a)

	фр_i-C4-2	фр_n-C4-2	фр_i-C4наP-2
Propene	0,000000	0,000000	0,000000
Propane	0,013147	0,000000	0,014042
i-Butene	0,000783	0,000025	0,000834
1-Butene	0,000783	0,000252	0,000819
tr2-Butene	0,001029	0,015128	0,000069
cis2-Butene	0,001029	0,016080	0,000004
i-Butane	0,920614	0,001002	0,983238
n-Butane	0,060834	0,939563	0,000994
i-Pentane	0,000978	0,015342	0,000000
n-Pentane	0,000804	0,012609	0,000000

(b)



(a)



(b)

Рисунок 3. Температурный профиль (a) и расходы паровой и жидкой фаз (b) по высоте колонны КРдоп  
Figure 3. Temperature profile (a) and flow rates of the vapor and liquid phases (b) along the height of the column КРдоп

Сравнение концентрации компонентов в получаемой изобутановой фракции (таблица 1b) с соответствующим составом для фракции «Высшей марки» показывает, что при рассчитанных технологических режимах достигается уменьшение содержания (практическое отсутствие) н-бутана до 0,1% мас. при его содержании в исходной сырьевой фракции 0,7÷20% мас. Как следствие, поступление получаемой изобутановой фракции устойчивого компонентного состава в реактор алкилирования обеспечит достижение достаточно постоянных характеристик алкилата.

Таблица 2.

Конструкционные параметры колонны КРдоп-2  
(распечатка в Honeywell UniSim Design)

Table 2.

Structural parameters of the КРдоп-2 column  
(printout in Honeywell UniSim Design)

Tray Results		
Section	Section_1	Section_2
Internals	Valve	Valve
Section Diameter [m]	3,658	3,658
Max Flooding [%]	76,03	79,88
X-Sectional Area [m <sup>2</sup> ]	10,51	10,51
Section Height [m]	7,000	20,70
Section DeltaP [kPa]	8,521	26,69
Number of Flow Paths	3	3
Flow Length [mm]	977,9	977,9
Flow Width [mm]	3094	3094
Max DC Backup [%]	42,55	47,98
Max Weir Load [m <sup>3</sup> /h-m]	40,29	42,54
Max DP/Tray [kPa]	0,612	0,612
Tray Spacing [mm]	500,0	450,0
Total Weir Length [mm]	8765	8765
Weir Height [mm]	50.80	50.80

Анализ рассчитанного расхода паровой и жидкой фаз по высоте аппарата (рисунок 3b) совместно с оценкой конструкционных параметров колонны КРдоп-2, приведенной в таблице 2, показывает, что возможно использование колонны с одинаковым диаметром в её исчерпывающей и укрепляющей частях.

### Заключение

Анализ состава изобутановой фракции различных марок, используемой в промышленности на установках получения алкилатов, показывает на содержание в ней инертного для реакции алкилирования изобутана бутиленами компонента – н-бутана в количестве 0,7÷20% мас.

Включение в технологическую схему дополнительной ректификационной колонны позволит вывести из сырьевого потока н-бутан и пентаны, и, следовательно, повысить удельную производительность реактора, а также снизить нагрузку на дебутанизатор реакционной массы алкилирования. В программной среде Honeywell UniSim Design было выполнено моделирование работы колонны и найдены значения целесообразных технологических режимов и конструкционных параметров: число тарелок 60, тарелка питания 15, эффективность контактных устройств 0,8; давление в колонне порядка 400 кПа, температура в конденсаторе и ребойлере  $T_k = 28,91 \div 29,05$  °C и  $T_r = 46,72 \div 47,25$  °C соответственно, флегмовое число  $R = 20,41$ . В получаемой изобутановой фракции достигается снижение содержания н-бутана до 0,1% мас. и отсутствие пентанов.

### Литература

- Солодова Н.Л., Хасанов И.Р. Перспективные процессы алкилирования изопарафинов олефинами // Вестник технологического университета. – 2015, т. 18, № 9, с. 117–121
- Алкилирование. Исследования и промышленное оформление процесса / Под ред. Л.Ф. Олбрайта и А.Р. Голдсби. – Пер. с англ. / Под ред. В.Г. Липовича. – М.: Химия, 1982. – 336 с.
- Шириязданов Р.Р. Научно-прикладные основы процесса алкилирования изобутана олефинами на цеолитсодержащих катализаторах: Дисс. д-ра техн. наук. Уфа, 2017. – 409 с.
- Солодова Н.Л., Хасанов И.Р. Анализ работы установки HF-алкилирования ООО «ЛУКОЙЛ-НИЖЕГОРОДНЕФТЕОРГСИНТЕЗ» // Вестник технологического университета. – 2015, т. 18, № 7, с. 119–123

Бояринцев Л.А., Попов С.В., Хабибрахманова О.В. О чёткости разделения компонентов реакционной смеси установки алкилирования изобутана олефинами // Молодой учёный. – 2021, № 23 (365). – с. 24–29

Ушаков А.С., Долганова И.О., Долганов И.М. Разработка компьютерной моделирующей системы процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами с учетом дезактивации катализатора // Материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 29 мая – 01 июня 2017. – Томск: НИ ТПУ, 2017 – с. 556

Ivashkina E. et al. Modeling the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-catalyzed isobutane alkylation with alkenes considering the process unsteadiness // Catalysis Today. – 2019. – Vol. 329. – p. 206–213.

Семенов И.А., Шелковников А.Н. Моделирование процесса сернокислотного алкилирования изопарафинов // Современные технологии и научно-технический прогресс. – 2021. – № 8. – С. 72–73.

Технические условия ТУ 0272–027–00151638–99

Технологический регламент АО «РНПК» «Комбинированная установка сернокислотного алкилирования с блоком изомеризации n-бутана» ТР 2.041.044–19. – Рязань, 2019.

ТР«Установка сернокислотного алкилирования изобутана бутиленами» ТР 24–36, 2013 г.

Honeywell, Unisim Design User Guide, 2013

## References

Solodova N.L., Khasanov I.R. Promising processes of alkylation of isoparaffins with olefins // Bulletin of the Technological University. – 2015, v. 18, no. 9, p. 117–121 (in Russian).

Alkylation. Research and industrial design of the process / Ed. L.F. Albright and A.R. Goldsby. – Per. from English. / Ed. V.G. Lipovich. – M.: Chemistry, 1982. – 336 p. (in Russian).

Shiryazdanov R.R. Scientific and applied foundations of the process of alkylation of isobutane with olefins on zeolite-containing catalysts: Diss. Dr. tech. Sciences. Ufa, 2017. – 409 p. (in Russian).

Solodova N.L., Khasanov I.R. Analysis of the operation of the HF-alkylation unit of ООО LUKOIL-NIZHEGORODNEFTEORGSIINTEZ // Bulletin of the Technological University. – 2015, v. 18, no. 7, p. 119–123 (in Russian).

Boyarintsev L.A., Popov S.V., Khabibrakhmanova O.V. On the clarity of separation of the components of the reaction mixture of the unit for alkylation of isobutane with olefins // Young scientist. – 2021, No. 23 (365). – p. 24–29 (in Russian).

Ushakov A.S. et al. Development of a computer modeling system for the process of sulfuric acid alkylation of isobutane with olefins, taking into account catalyst deactivation // Proceedings of "Chemistry and Chemical Technology in the 21st Century", Tomsk, May 29 – June 01, 2017. – Tomsk: NI TPU, 2017 – p. 556 (in Russian).

Ivashkina E. et al. Modeling the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-catalyzed isobutane alkylation with alkenes considering the process unsteadiness // Catalysis Today. – 2019. – Vol. 329. – p. 206–213.

Semenov I.A., Shelkovnikov A.N. Modeling of the process of sulfuric acid alkylation of isoparaffins // Modern technologies and scientific and technical progress. – 2021. – No. 8. – S. 72–73. (in Russian).

Specifications TU 0272–027–00151638–99 (in Russian).

Combined sulfuric acid alkylation unit with n-butane isomerization unit" TR 2.041.044–19, 2019. (in Russian).

Technological regulations "Installation of sulfuric acid alkylation of isobutane with butylenes" TR 24–36, 2013 (in Russian).

Honeywell, Unisim Design User Guide, 2013

## Сведения об авторах

**Александр А. Жадяев** магистрант, кафедра химии и химической технологии, Самарский государственный технический университет, филиал в г. Новокуйбышевске, ул. Миронова, 5, г. Новокуйбышевск, 446200, Россия, chemicaluniversity@mail.ru

**Сергей В. Попов** к.т.н., доцент, кафедра химии и химической технологии, Самарский государственный технический университет, филиал в г. Новокуйбышевске, ул. Миронова, 5, г. Новокуйбышевск, 446200, Россия, svpopov2018@ya.ru

<https://orcid.org/0000-0003-0533-9049>

**Оксана В. Хабибрахманова** к.х.н., доцент, кафедра химии и химической технологии, Самарский государственный технический университет, филиал в г. Новокуйбышевске, ул. Миронова, 5, г. Новокуйбышевск, 446200, Россия, chemicaluniversity@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-1523-9861>

**Дарья Е. Балабашкина** магистрант, кафедра химии и химической технологии, Самарский государственный технический университет, филиал в г. Новокуйбышевске, ул. Миронова, 5, г. Новокуйбышевск, 446200, Россия

## Information about authors

**Alexander A. Zhadyaev** undergraduate, Department of Chemistry and Chemical Technology, Samara State Technical University, branch in Novokuibyshevsk, st. Mironova, 5, Novokuibyshevsk, 446200, Russia, chemicaluniversity@mail.ru

**Sergey V. Popov** Cand. Sci. (Engin.), assistant professor., Department of Chemistry and Chemical Technology, Samara State Technical University, branch in Novokuibyshevsk, st. Mironova, 5, Novokuibyshevsk, 446200, Russia, svpopov2018@ya.ru

<https://orcid.org/0000-0003-0533-9049>

**Oksana V. Khabibrakhmanova** Cand. Sci. (Chem.), assistant professor, Department of Chemistry and Chemical Technology, Samara State Technical University, branch in Novokuibyshevsk, st. Mironova, 5, Novokuibyshevsk, 446200, Russia, chemicaluniversity@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-1523-9861>

**Daria E. Balabashkina** undergraduate, Department of Chemistry and Chemical Technology, Samara State Technical University, st. Mironova, 5, Novokuibyshevsk, 446200, Russia,

## Вклад авторов

Все авторы в равной степени принимали участие в написании рукописи и несут ответственность за плагиат

## Contribution

All authors are equally involved in the writing of the manuscript and are responsible for plagiarism

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Поступила 26/09/2022

После редакции 16/10/2022

Принята в печать 26/10/2022

Received 26/09/2022

Accepted in revised 16/10/2022

Accepted 26/10/2022