

Алкилирование изобутана олефинами

Требования к бензинам

Наименование показателя	Ед. измерения	Евро - 3	Евро - 4	Евро -5
Массовая доля серы, не более	мг/кг	150	50	10
Объемная доля бензола, не более	%	1		
Объемная доля ароматических углеводородов, не более	%	42	35	35
Концентрация металлов	г/дм ³	Отсутствие		
Массовая доля кислорода, не более	%	2,7		
Объемная доля МТБЭ, не более	%	10		

Влияние оксигенатов на эмиссию некоторых веществ, %

Токсичный компонент	Этанол	МТБЭ
Углеводороды	- 5	- 5
Оксид углерода	- 13	- 14
Формальдегид	+ 19	+ 16
Ацетальдегид	+ 160	+ 250
Оксиды азота	+ 5	+ 7

Октановые числа смешения (И.М.) некоторых компонентов бензина:

- Фракции каталитического крекинга - 92 - 94
- Фракции гидрокрекинга - до 95
- Изомеризат - до 92
- **Алкилат - 92 - 96**
- Фракции риформинга - 89-92
- МТБЭ - 125
- ЭТБЭ - 118
- Технический изооктан - 100

Компонентный состав бензинов

Наименование компонентов	 Россия	 США	 Западная Европа
Компонентный состав, %			
Бутаны	2,6	5,5	5,7
Бензин каталитического риформинга	54,3	34,6	46,9
Бензин каталитического крекинга	20,4	36,1	27,1
Изомеризат	1,9	4,7	5
Алкилат	0,6	13	5,9
Бензин прямой перегонки	11,2	4	7,6
Бензин термического крекинга и коксования	4	-	-
Бензин гидроочистки	3,5	-	-
Оксигенаты	1,5	2,1	1,8

Теоретические сведения

Алкилат – продукт алкилирования изобутана олефинами, состоит более чем на **99%** из **изопарафинов**, обеспечивает высокое октановое число, повышение детонационной устойчивости базовых компонентов бензинов каталитического крекинга и риформинга.

Высокооктановый компонент компаундирования бензинов

Низкая чувствительность ОЧ по исследовательскому и моторному методам

Не содержит олефинов, ароматических углеводородов и бензола, экологически безвредный продукт

Низкое содержание серы

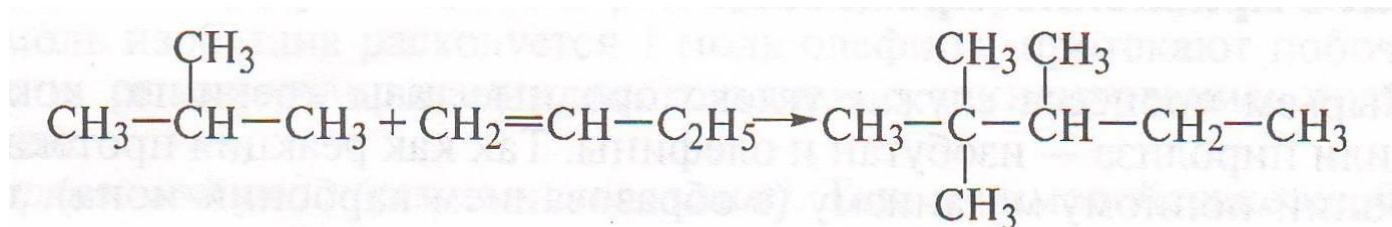
Низкое давление насыщенных паров по Рейду

Получен облагораживанием продуктов нефтепереработки пониженной ценности

Теоретические сведения

Химизм процесса алкилирования

Алкилирование в общем виде описывается уравнением



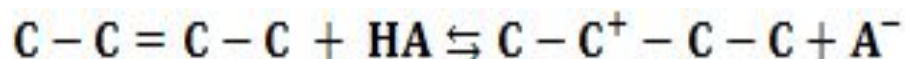
Реакции алкилирования протекают с выделением 85 - 90 кДж/моль тепла поэтому термодинамически **предпочтительны низкие температуры**

Алкилирование протекает, как и каталитический крекинг, **по карбоний-ионному цепному механизму.**

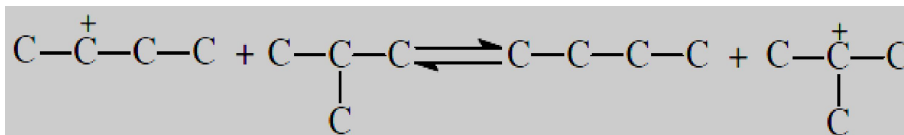
Теоретические сведения

Химизм процесса алкилирования

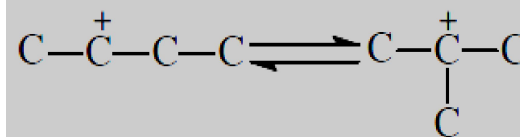
1) Протонирование олефина.



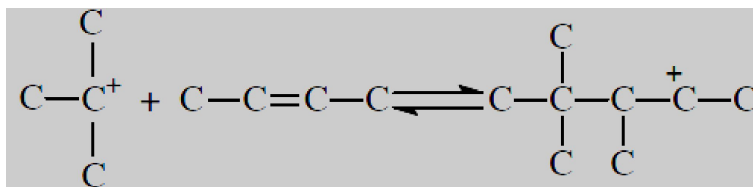
2) При высоком отношении изобутан:бутен бутильный карбоний-ион реагирует с изобутаном с образованием третичного карбоний-иона.



3) Возможна также изомеризация первичного бутильного катиона в третичный без обмена протонами.



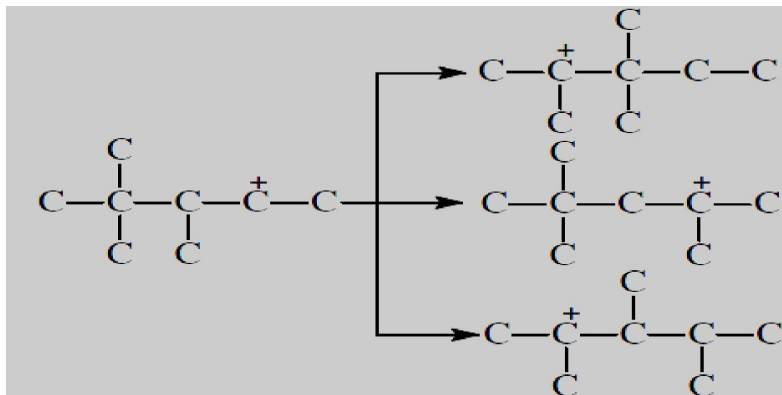
4) Образовавшийся по реакциям 2 и 3 третичный бутильный карбониевый ион вступает в реакцию с бутеном.



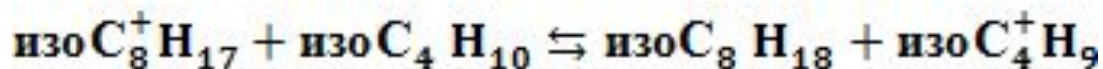
Теоретические сведения

Химизм процесса алкилирования

5) Далее вторичный октильный карбокатион изомеризуется в более устойчивый третичный.

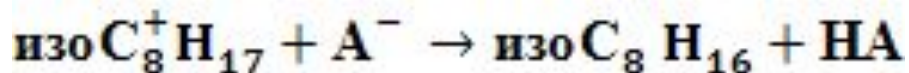


6) Изомеризованные октильные карбокатионы в результате обмена протоном с изоалканом образуют целевой продукт процесса - 2,2,4 -, 2,3,3- и 2,3,4-триметилпентанов.



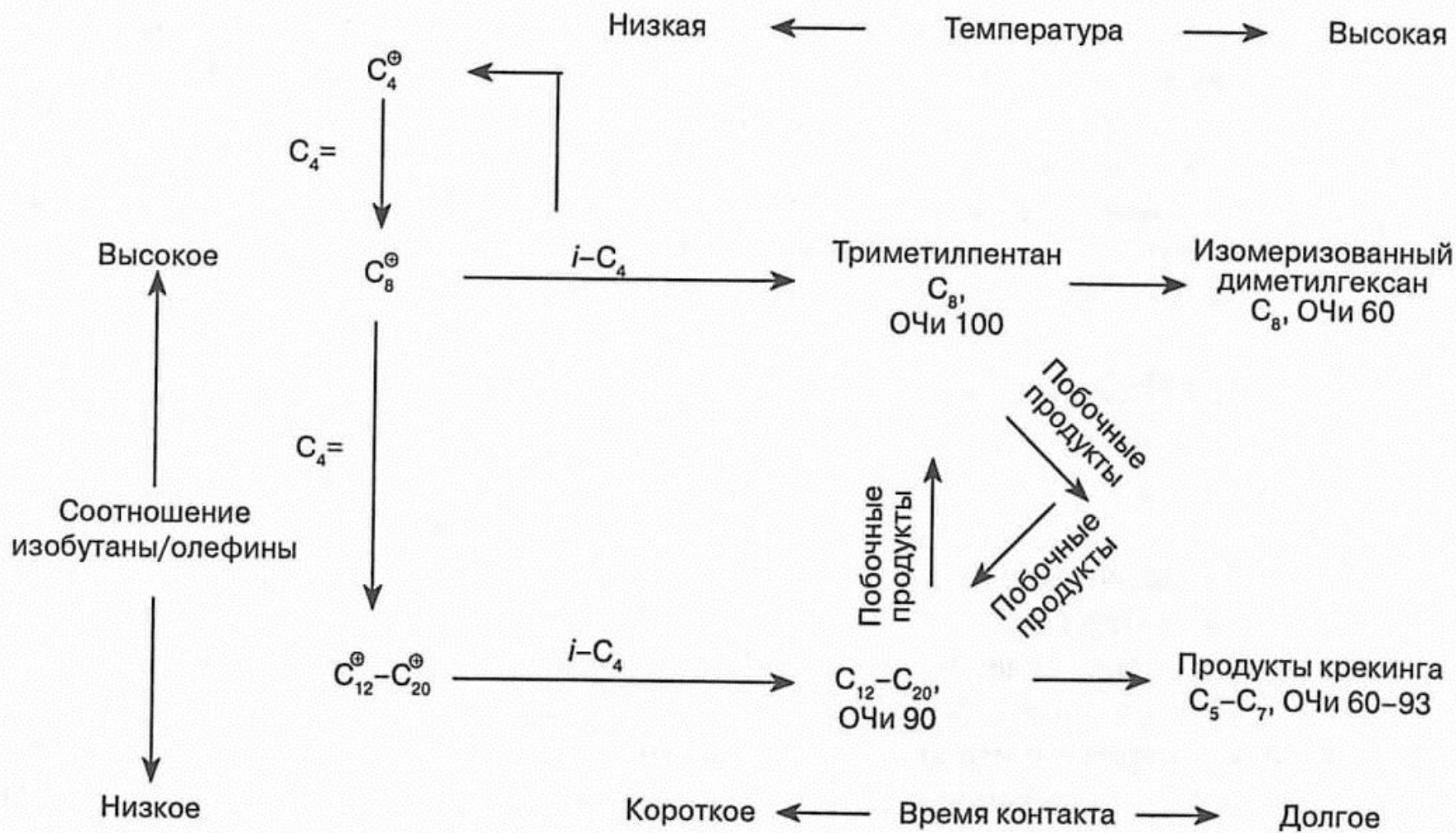
Реакции 2,3,4 и 5 представляют собой звено цепи, повторение которого приводит к цепному процессу

7) Обрыв цепи происходит при передаче протона от карбокатиона к аниону кислоты.



Теоретические сведения

Химизм процесса алкилирования



Состав бутан-бутиленовой фракции

Компонент	FFC	CDU
	Содержание, % масс.	Содержание, % масс.
пропилен	0,5	1.2
пропан	1,5	1.3
n-бутан	10	38.7
i-бутан	35	17
i-бутилен	52	40
n-бутен		
t-бутен		
z-бутен		
пентен	0,3	-
i-пентан	0,6	1.1
n-пентан	0,1	0.7
Всего:	100	100

Основные факторы процесса

Качество сырья

- 1) Процесс проводят в присутствии кислотных катализаторов, поэтому строго ограничивают содержание в сырье соединений, проявляющих основные свойства: соединения азота, щелочь.
- 2) Ограничивается содержание влаги и сернистых соединений.
- 3) При алкилировании изобутана бутиленами ограничивают содержание легких C_3 и тяжелых C_5 углеводородов.
- 4) Диены - образуют сложные продукты взаимодействия с серной кислотой и остаются в кислотной фазе, разбавляя кислоту, что увеличивает ее расход.

Основные факторы процесса

Качество сырья

Наиболее целесообразным сырьем является – **ББФ КК**

Соотношение изобутана к бутиленам = **1,2:1**

Вовлекается – **ППФ** (до 20% от общего количества сырья)

Нежелательны в сырье – С₂ и С₃ (увеличивают давление),
n-бутан (балласт процесса)

Требования к сырью

Дивинил, % масс., не более	0,3
Влага, %, не более	0,05
Сера, % масс., не более	0,02

Основные факторы процесса

Катализаторы

- Серная кислота
- Фтороводородная кислота
- Твердые катализаторы

Показатели	Процесс Alkylene (UOP)	Процесс на H ₂ SO ₄	Процесс на HF
Температура процесса, °C	20 - 40	4-10	32-38
Отношение изобутан/олефин	8-15	8-10	12-15

Специфические недостатки технологий с применением жидких минеральных кислот:

- наличие трудноутилизируемых отходов – кислых гудронов
- необходимость отстоя, рециркуляции
- высокая коррозионная активность катализаторов
- необходимость применения коррозионностойкого оборудования

Основные факторы процесса

Катализаторы

Преимущества плавиковой кислоты

Более высокая температура

Легче регенерация, снижается расход

Возможно водяное охлаждение реактора (отсутствие специального холодильного цикла)

Выше ресурсы алкилирующего агента (ББФ и ППФ)

Недостатки

Токсичность

Коррозионная агрессивность (специальная сталь для оборудования)

Жесткие требования к охране труда

Основные факторы процесса

Катализаторы

Наиболее перспективными катализаторами алкилирования являются

твердокислотные :

- каталитические системы, содержащие цеолиты, модифицированные благородными или переходными металлами;
- сверхкислые жидкие катализаторы (AlCl_4CuCl)
- сверхкислые жидкие катализаторы на носителе ($\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$).

Твердокислотные катализаторы теряют активность в ходе процесса алкилирования и требуют регенерации (время работы до 30 часов).

Регенерацию катализатора ведут в среде водорода (процесс AlkyClean – компаний ABB Lummus Global, Albemarle Catalysts и Neste Oil, процесс ExSact – компании Exelus, процесс Alkylene – компании UOP)

Основные факторы процесса

Температура.

Давление.

При алкилировании изобутана бутиленами давление поддерживают **0,35 - 0,42 МПа.**

Если сырье содержит пропан-пропиленовую фракцию, то давление в реакторе несколько повышают.

Основные факторы процесса

Соотношение изобутан:олефин

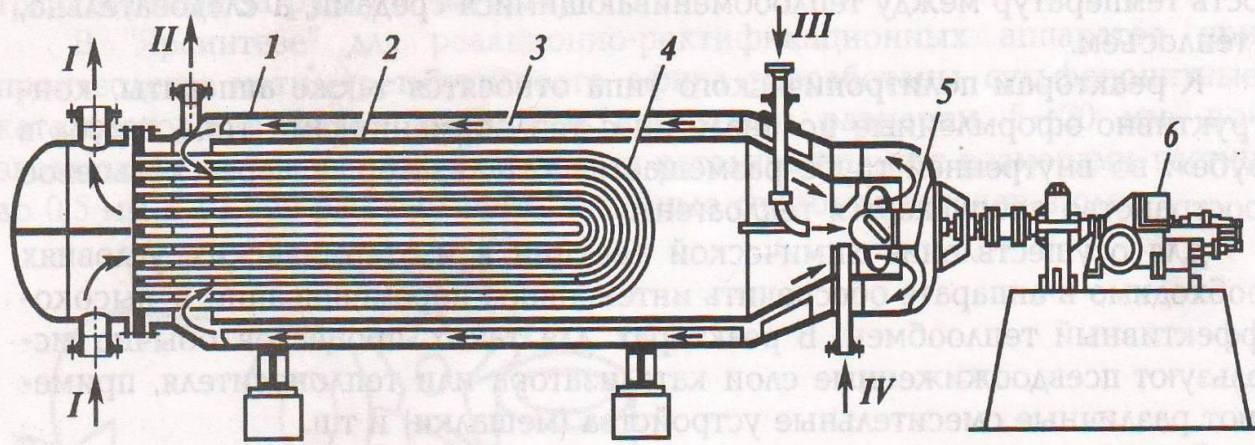
Избыток изобутана интенсифицирует целевую и подавляет побочные реакции алкилирования, повышает качество алкилата.

Мольное соотношение изобутан:олефин = (4-10):1

Чрезмерное повышение этого соотношения увеличивает капитальные и эксплуатационные затраты, поэтому поддерживать его выше 10:1 нерентабельно

Соотношение изобутан:олефин	7:1	5:1	3:1
Выхода алкилата, % об.	163	160	156
МОЧ	93,5	92,5	91,5

Реакторы



1 – корпус,
2 – циркуляционная труба,
3 – отражательные перегородки, 4 – трубчатый пучок, 5 – пропеллерная мешалка, 6 – привод.

Потоки: I – хладагент, II – продукты реакции, III – кислота, IV - сырье

Контакторный горизонтальный

Пары изобутана



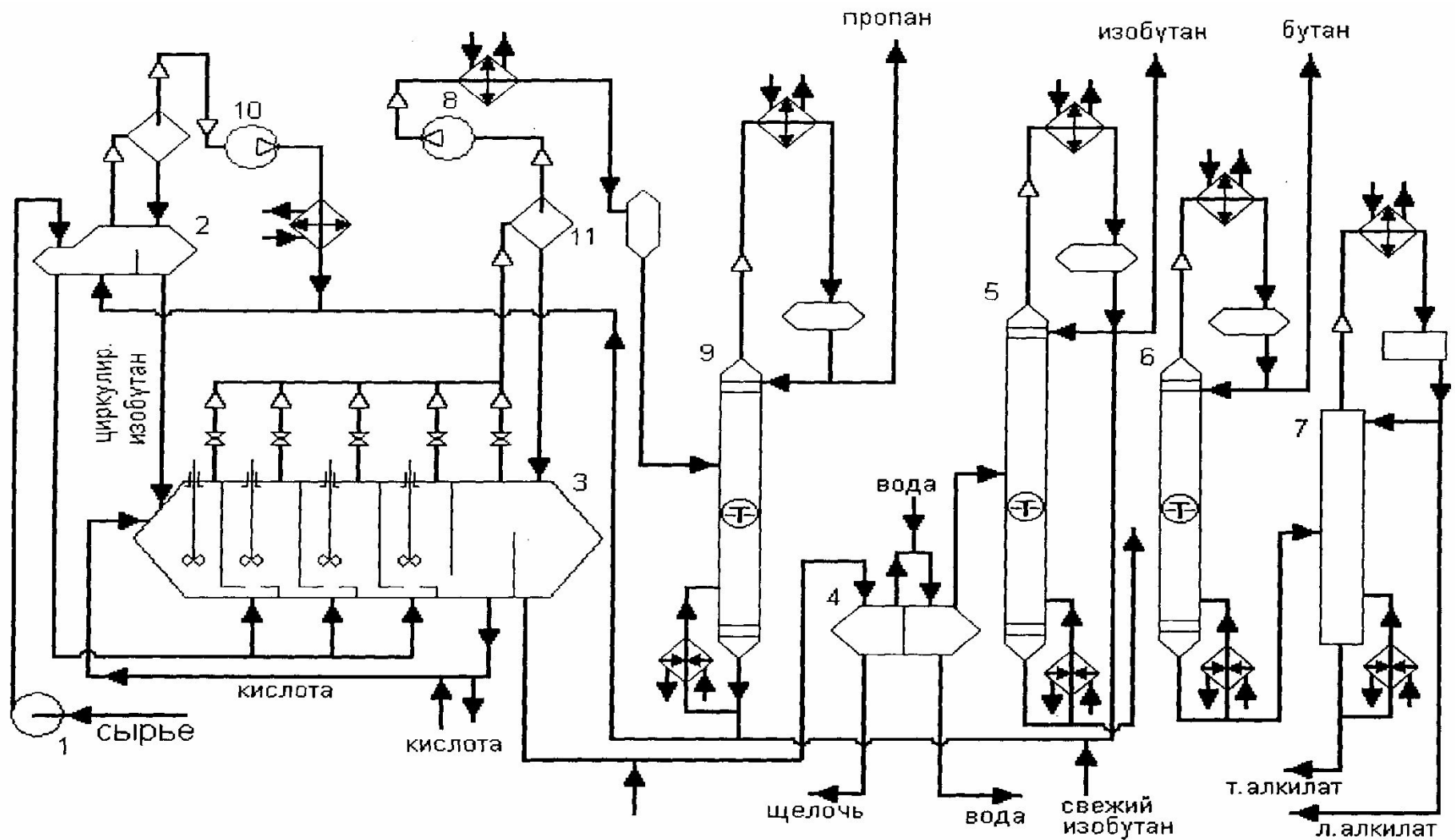
1-5 – секции реактора;
6, 7 - отстойные зоны;
8 - мешалки;
9 - сепаратор

Каскадный пятиступенчатый

Показатели работы реакторов

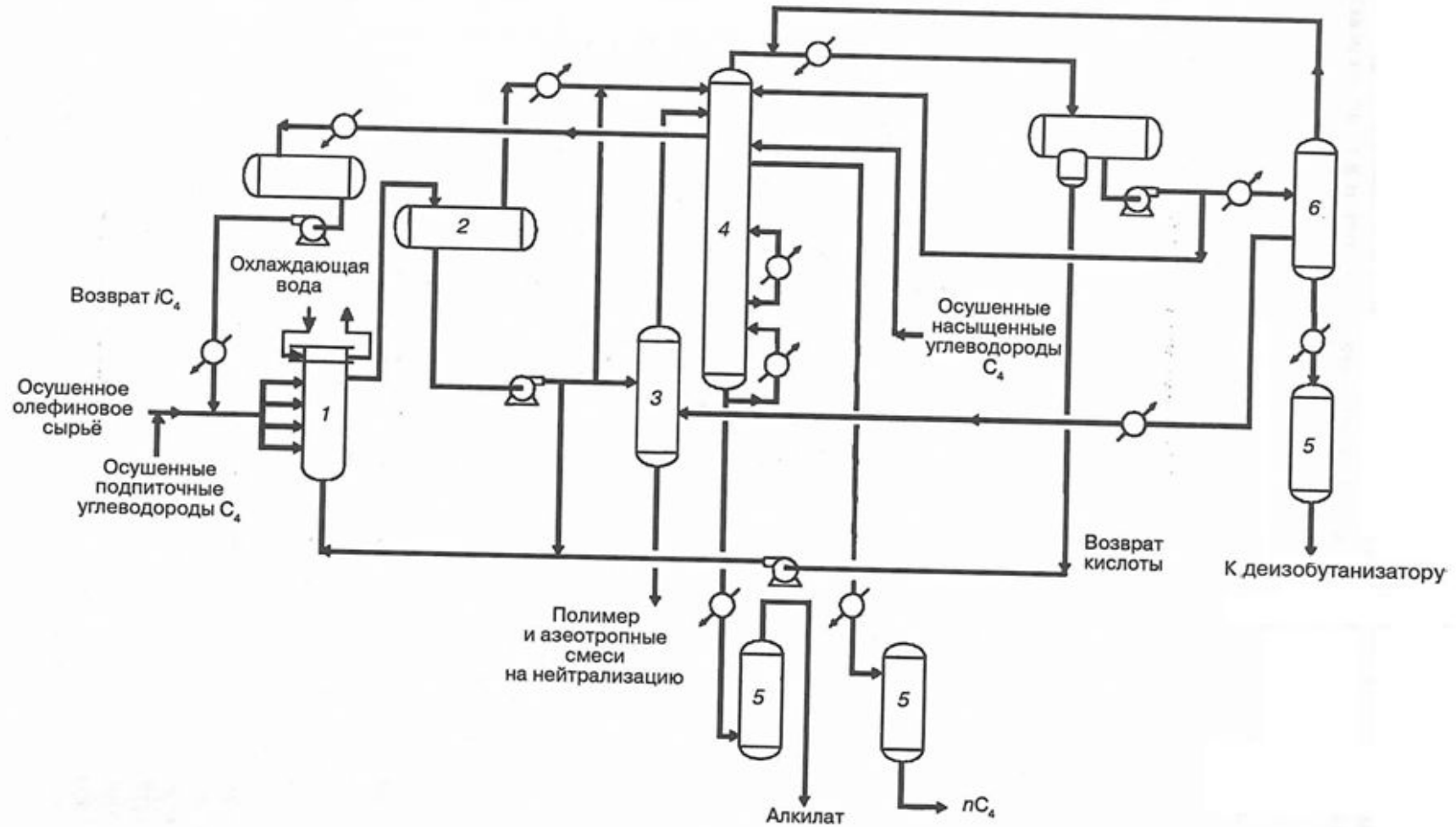
Показатели	Средние значения для реакторов		
	Контакторный	Каскадный пятиступенчатый	Горизонтальный кон- такторный
Условия алкилирования			
Температура, °С	10	2–7	2–7
Давление	Необходимое для сохранения жидкой фазы		
Соотношение изобутан: олефины в олефиновом сырье в реакционной зоне	1,2	1,2	1,2
внешнее	3–4	17–33	29,6
внутреннее	3–4	500	600
Содержание олефинов в сырье, об. %	30	30	30
Отношение кислота: углеводороды	1,0–1,1	1,0–1,1	1,0–1,1
Выход, в % об. от содержания олефинов в сырье:			
суммарного алкилата	170	170	170
легкого алкилата	155–160	160–165	160–165
Выход, % мас. от суммарного алкилата:			
легкого алкилата	90–93	93–96	96–98
полимеров	7–10	4–7	2–4
Удельный расход серной кислоты, кг/т алкилата	200–250	100–60	65–70
Октановое число легкого алкилата			
ММ	90–91	92–95	92–95
ИМ	–	94–97	94–97

Технологическая схема сернокислотного алкилирования



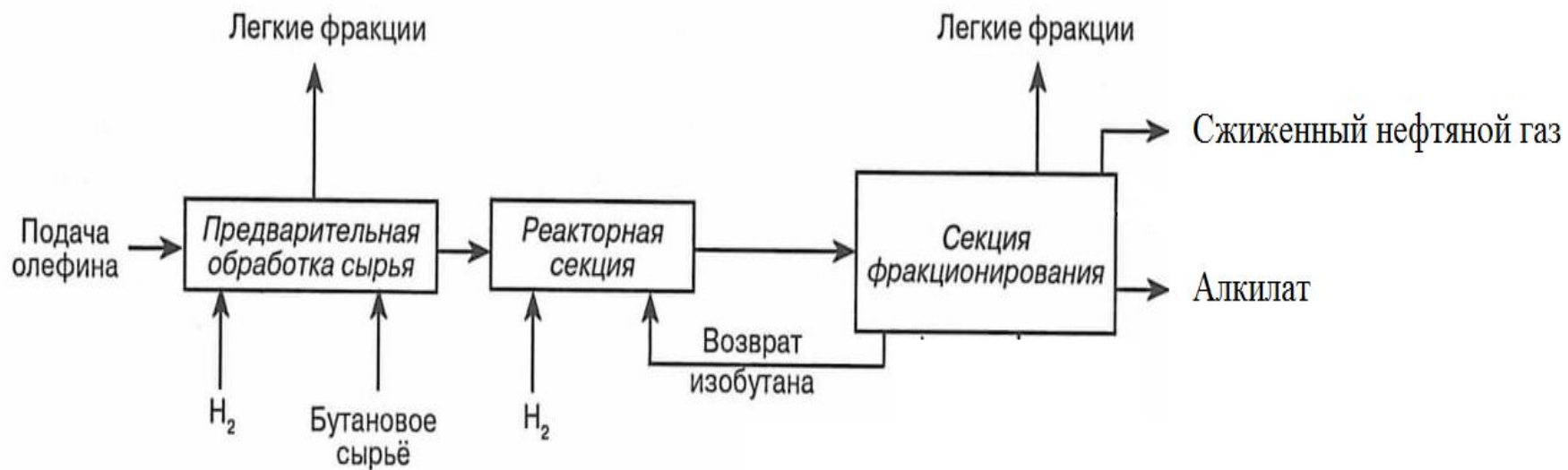
Технологическая схема сернокислотного алкилирования

Технологическая схема алкилирования с использованием HF

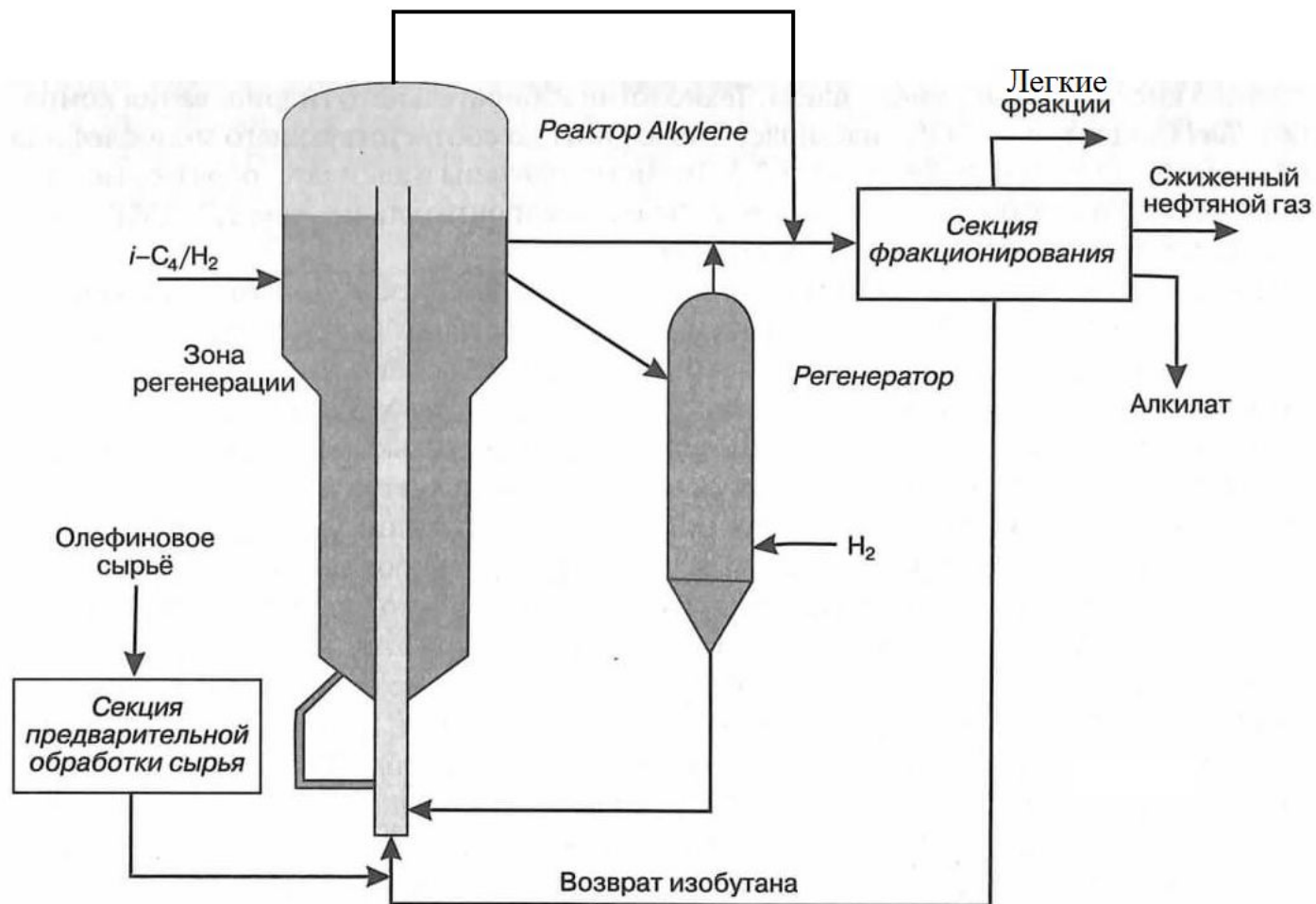


1 — реактор; 2 — отстойник; 3 — регенератор кислоты;
4 — деизобутанизатор; 5 — узел обработки KOH; 6 — испаритель HF

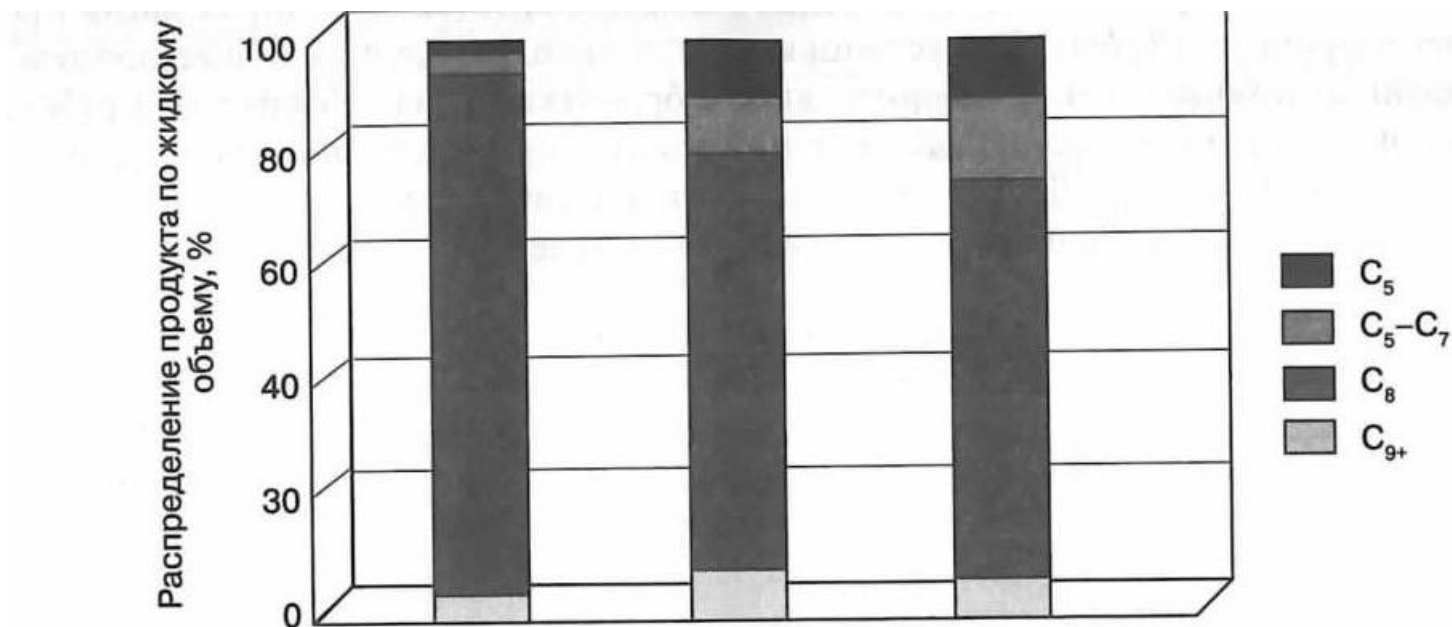
Процесс Alkylene (UOP)



Процесс Alkylene (UOP)



Процесс Alkylene (UOP)



	HF	H ₂ SO ₄	Alkylene
ОЧи	95,7	96,6	97,0
ОЧм	94,2	93,6	94,2
Температура, °F	100	50	77
Температура, °C	38	10	25