

# **Алкилирование изобутана олефинами**

# Требования к бензинам

<b>Наименование показателя</b>	<b>Ед. измерения</b>	<b>Евро - 3</b>	<b>Евро - 4</b>	<b>Евро -5</b>
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 <sup>3</sup>	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
<b>Алкилат</b>	<b>0,6</b>	<b>13</b>	<b>5,9</b>
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**

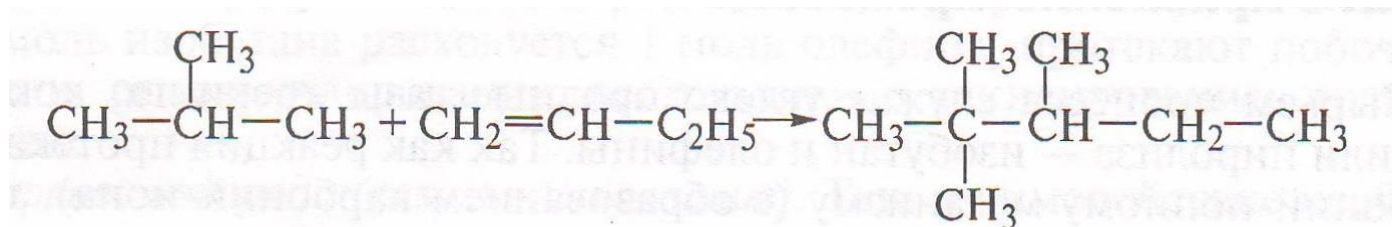
**Низкое давление насыщенных паров по Рейду**

**Получен облагораживанием продуктов нефтепереработки пониженной ценности**

# Теоретические сведения

## Химизм процесса алкилирования

Алкилирование в общем виде описывается уравнением



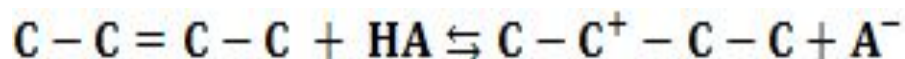
Реакции алкилирования протекают с выделением 85 - 90 кДж/моль тепла поэтому термодинамически **предпочтительны низкие температуры**

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

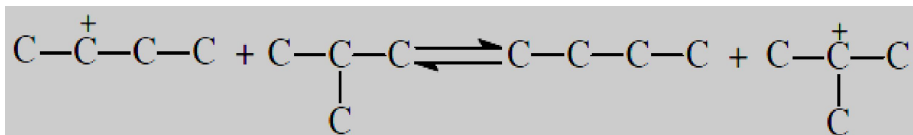
# Теоретические сведения

## Химизм процесса алкилирования

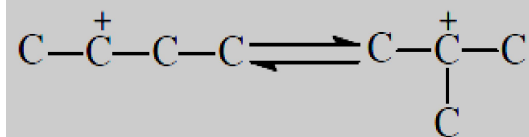
1) Протонирование олефина.



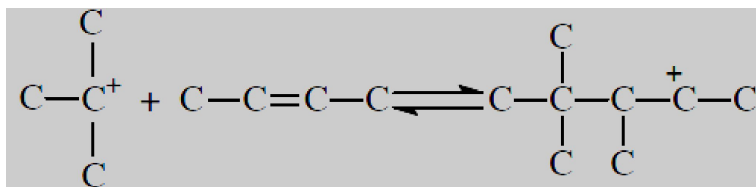
2) При высоком отношении изобутан:бутен бутильный карбоний-ион реагирует с изобутаном с образованием третичного карбоний-иона.



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.

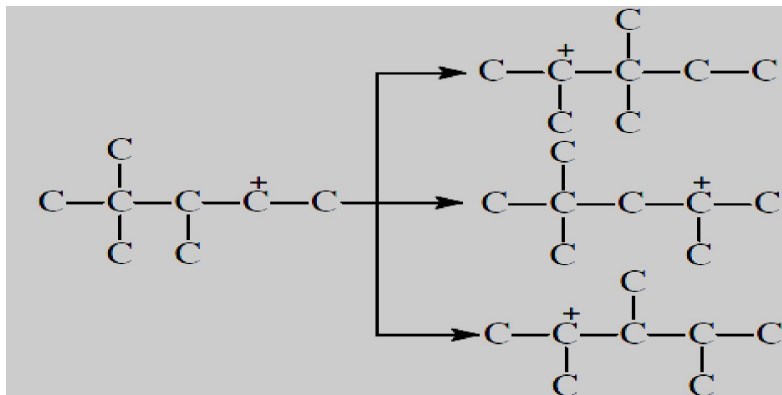




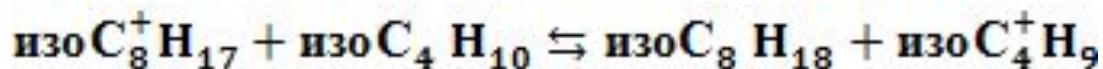
# Теоретические сведения

## Химизм процесса алкилирования

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

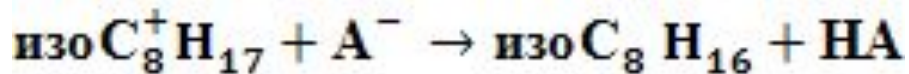


6) Изомеризованные октильные карбокатионы в результате обмена протоном с изоалканом образуют целевой продукт процесса - 2,2,4 -, 2,3,3- и 2,3,4-триметилпентанов.



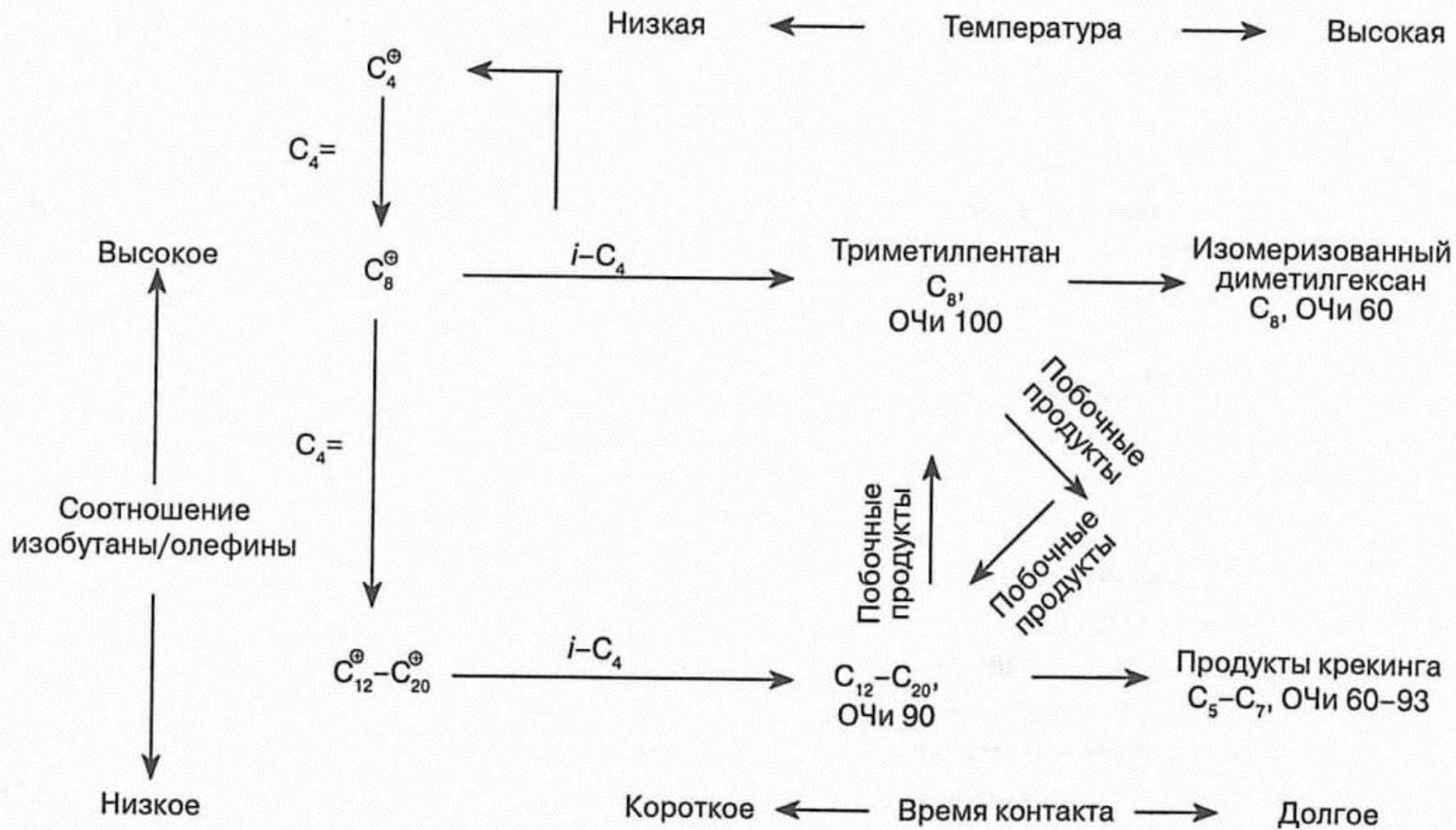
Реакции 2,3,4 и 5 представляют собой звено цепи, повторение которого приводит к цепному процессу

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



# Теоретические сведения

## Химизм процесса алкилирования



# Состав бутан-бутиленовой фракции

Компонент	<b>FFC</b>	<b>CDU</b>
	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** – С<sub>2</sub> и С<sub>3</sub> (увеличивают давление),  
n-бутан (балласт процесса)

## **Требования к сырью**

<b>Дивинил, % масс., не более</b>	<b>0,3</b>
<b>Влага, %, не более</b>	<b>0,05</b>
<b>Сера, % масс., не более</b>	<b>0,02</b>

# Основные факторы процесса

## Катализаторы

- Серная кислота
- Фтороводородная кислота
- Твердые катализаторы

Показатели	Процесс Alkylene (UOP)	Процесс на H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	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 ( $\text{AlCl}_4\text{CuCl}$ )
- 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

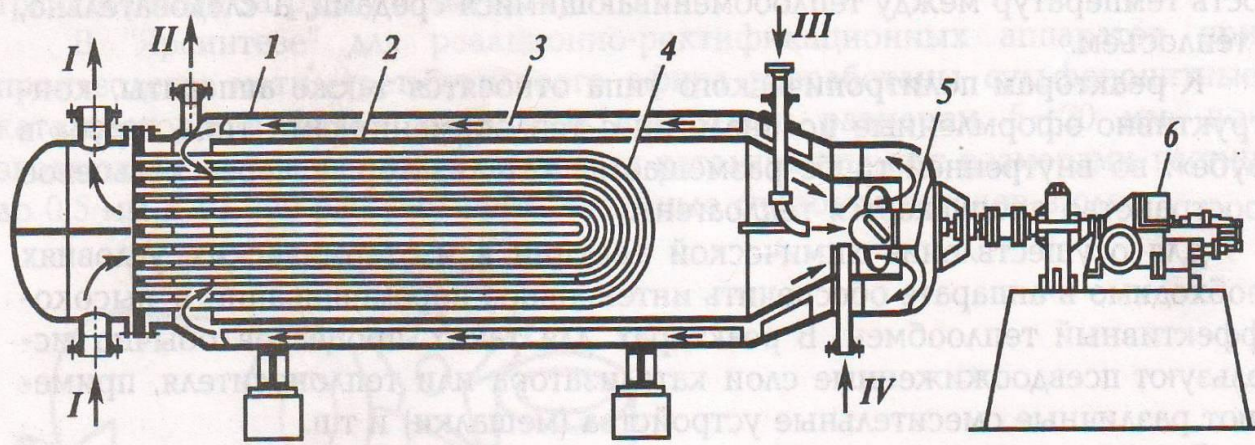
Избыток изобутана интенсифицирует целевую и подавляет побочные реакции алкилирования, повышает качество алкилата.

**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	<b>7:1</b>	<b>5:1</b>	<b>3:1</b>
Выхода алкилата, % об.	163	160	156
МОЧ	<b>93,5</b>	<b>92,5</b>	<b>91,5</b>

# Реакторы

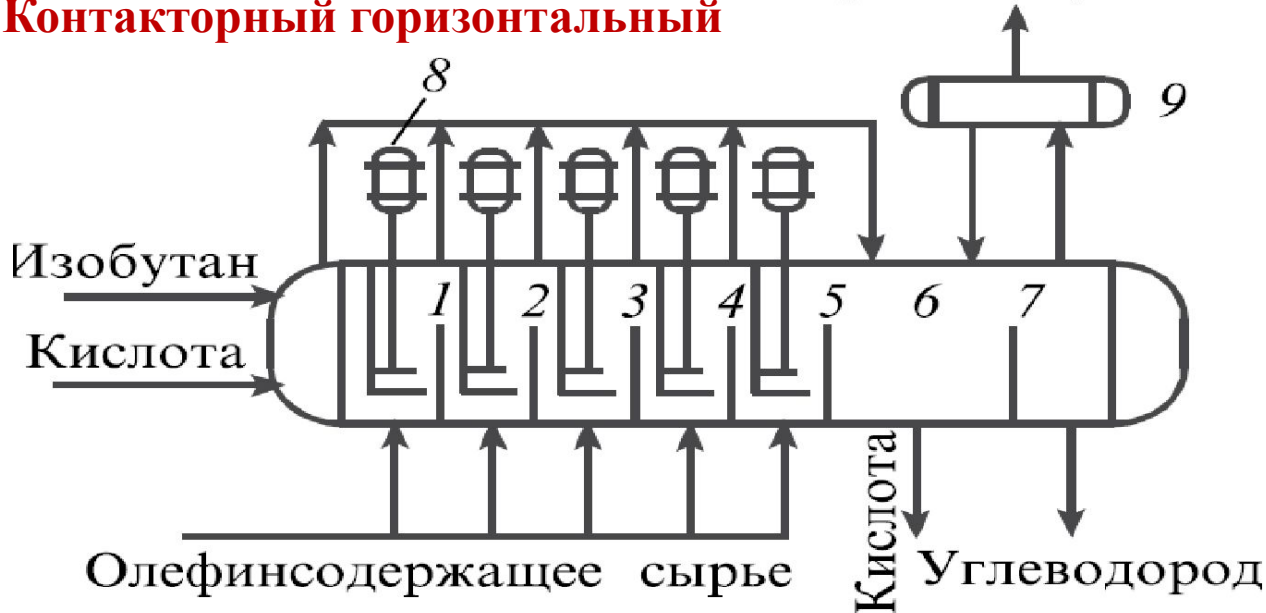


1 – корпус,  
2 – циркуляционная труба,  
3 – отражательные перегородки, 4 – трубчатый пучок, 5 – пропеллерная мешалка, 6 – привод.

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

## Контакторный горизонтальный

Пары изобутана



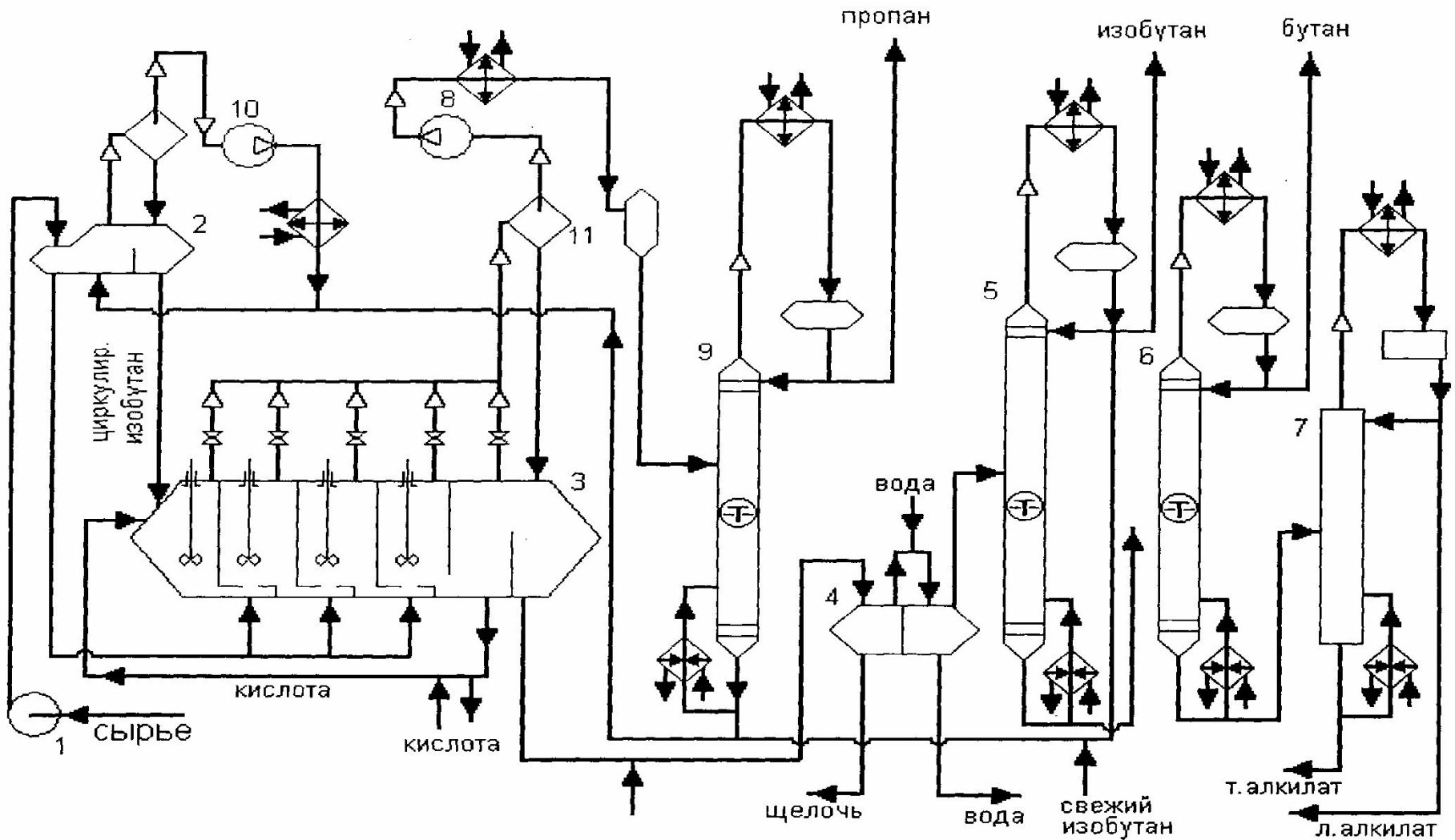
1-5 – секции реактора;  
6, 7 - отстойные зоны;  
8 - мешалки;  
9 - сепаратор

## Каскадный пятиступенчатый

# Показатели работы реакторов

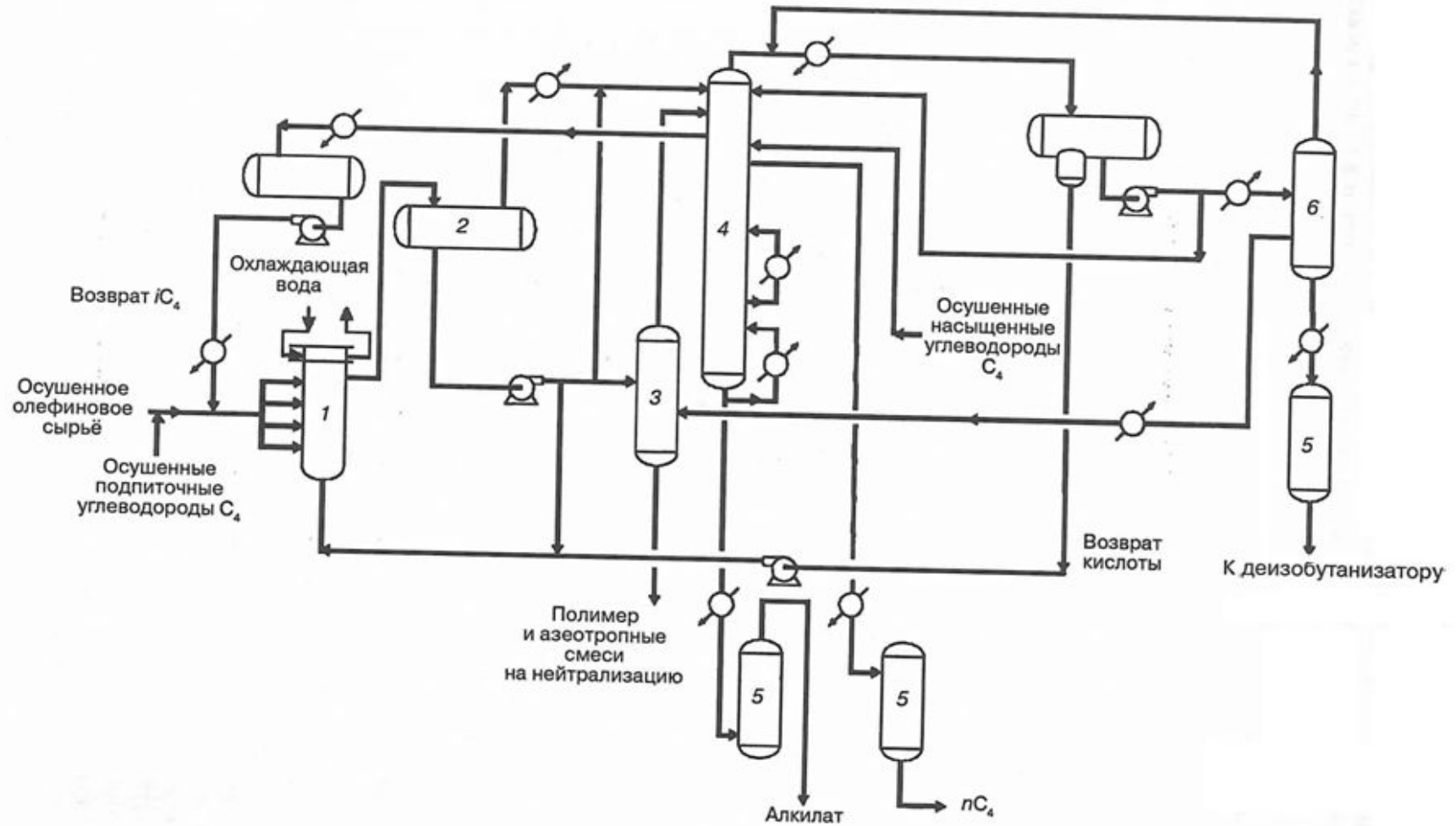
Показатели	Средние значения для реакторов		
	Контакторный	Каскадный пятиступенчатый	Горизонтальный кон- такторный
<b>Условия алкилирования</b>			
Температура, °С	10	2–7	2–7
Давление	<b>Необходимое для сохранения жидкой фазы</b>		
Соотношение изобутан: олефины в олефиновом сырье в реакционной зоне	1,2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

# Технологическая схема сернокислотного алкилирования



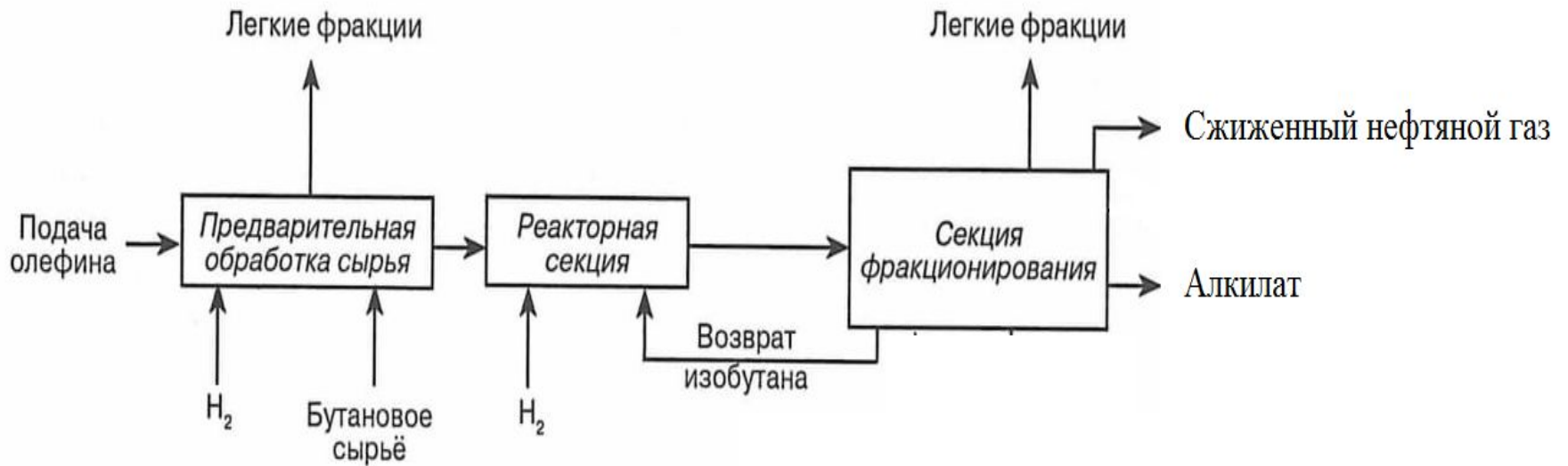
# **Технологическая схема сернокислотного алкилирования**

# Технологическая схема алкилирования с использованием HF



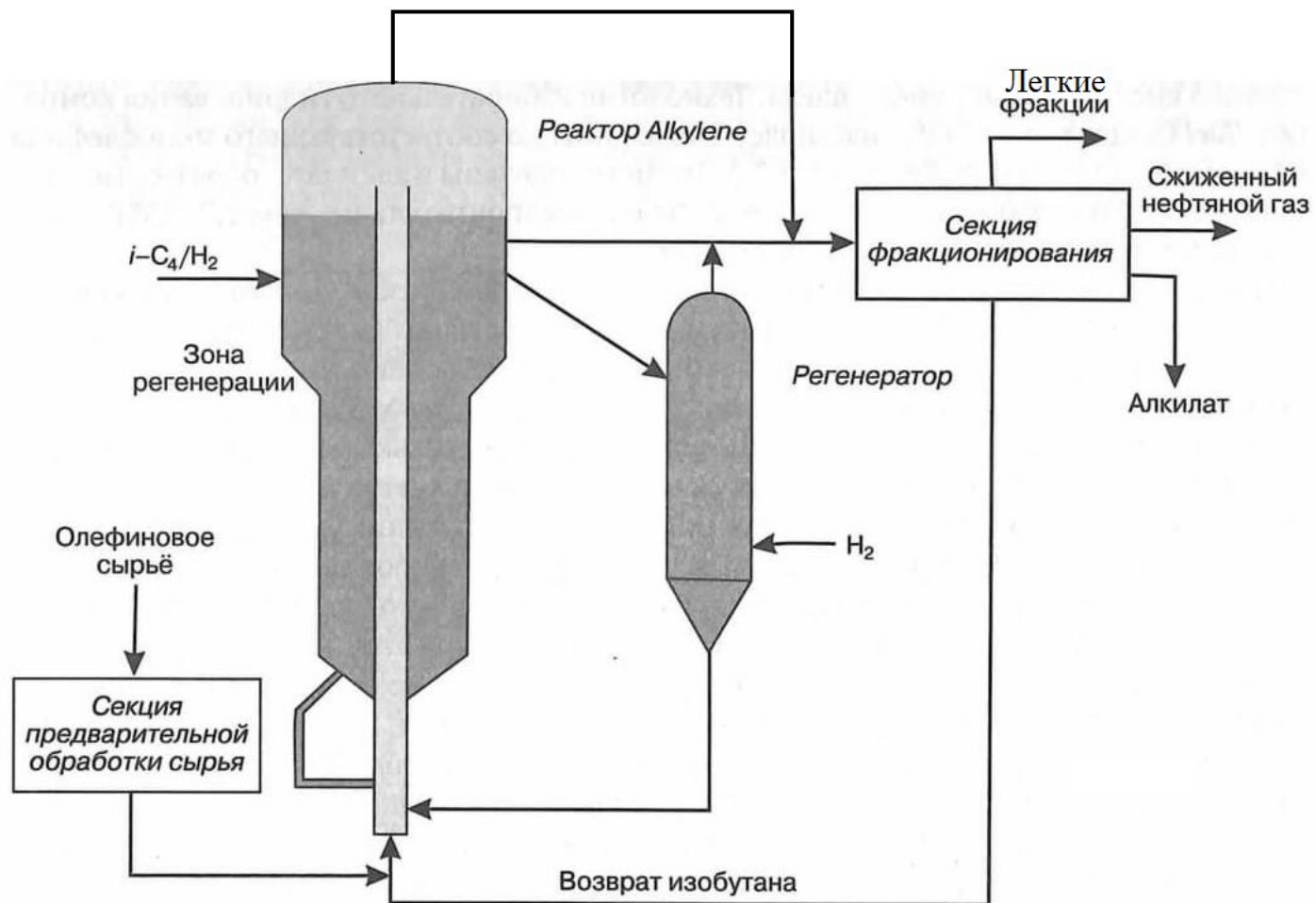
1 — реактор; 2 — отстойник; 3 — регенератор кислоты;  
4 — деизобутанизатор; 5 — узел обработки KOH; 6 — испаритель HF

# Процесс Alkylene (UOP)

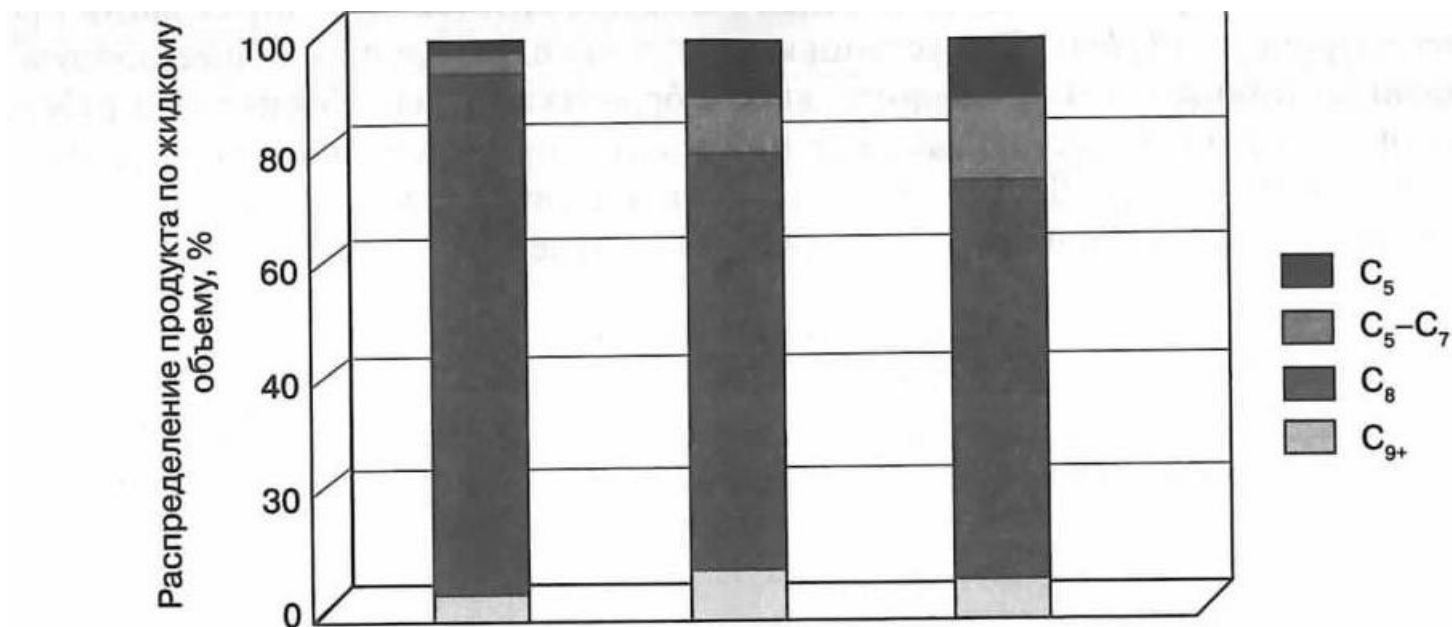




# Процесс Alkylene (UOP)



# Процесс Alkylene (UOP)



	HF	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	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