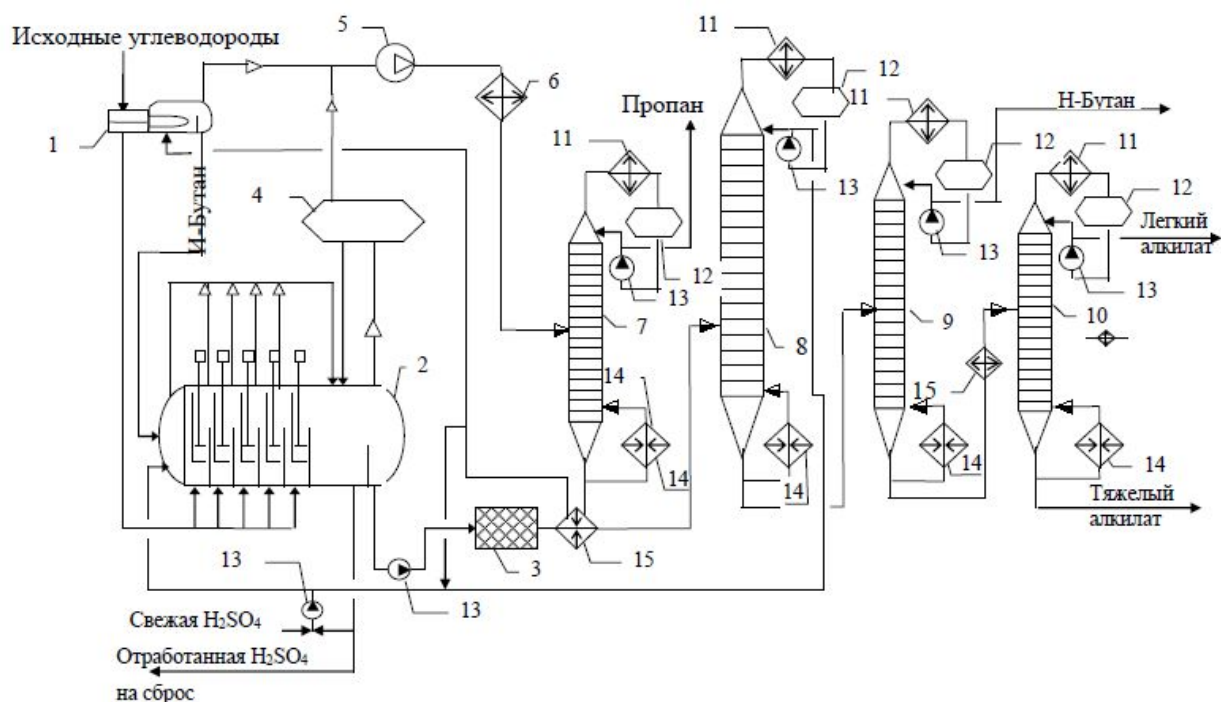


**Цель работы:** В настоящее время алкилат становится важнейшим компонентом реформированных экологически чистых бензинов. Он является идеальным компонентом бензина, поскольку имеет высокие октановые числа по исследовательскому и моторному методам, низкое давление насыщенных паров, не содержит ароматических соединений, олефинов и серы [5].

Повышение глубины переработки нефти приведет к увеличению ресурсов нефтезаводских газов, богатых олефинами. Вовлечение нефтезаводских олефинов в химическую переработку с целью дополнительного получения моторных топлив является актуальной задачей отечественной и мировой нефтепереработки. В этом отношении алкилирование изобутана олефинами от этилена до амиленов представляет наибольший интерес. Алкилат является идеальным компонентом бензина. Он характеризуется низкой летучестью, практически не содержит непредельных и ароматических углеводородов, обладает высоким октановым числом [3].

**Назначение:** производство высокооктанового изокомпонента бензинов  $S$ -алкилированием изобутана бутиленами и пропиленом. Целевой продукт процесса – алкилат, состоящий практически нацело из изопарафинов, имеет высокое октановое число (90 - 95 по моторному методу). Октановое число основного компонента алкилата – изооктана (2,2,4-триметилпентана) – принято, как известно, за 100 [2].

**Принципиальная технологическая схема:**



1 – холодильник; 2 – реактор; 3 – блок нейтрализации и промывки; 4 – каплеотбойник; 5 – компрессор; 6 – холодильник; 7 – пропановая колонна; 8,10 – рифойлеры; 8 – изобутановая колонна; 9 – бутановая колонна; 10 – колонна разделения алкилата.; 11 – конденсатор холодильника; 12 – рефлюксная емкость; 13 – насос; 14 – кипятильник; 15 – теплообменники

Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема сернокислотного алкилирования изобутана олефинами

**Описание схемы:** Технологическая схема установки сернокислотного алкилирования (рисунок 2.4) характеризуется сложностью блока разделения алкилата,

состоящим из четырех ректификационных колонн: пропановой, изобутановой, бутановой и колонны вторичной перегонки алкилата.

Исходная углеводородная смесь охлаждается испаряющимся изо-бутаном в холодильнике *1* и пятью параллельными потоками поступает в смесительные секции реактора *2*. В первую секцию подают также циркулирующий изобутан и серную кислоту. Из отстойной зоны реактора выходят серная кислота (на циркуляцию или на сброс) и углеводородная смесь – алкилат, который проходит нейтрализацию щелочью и промывку водой в нейтрализаторе *3*.

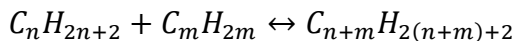
Испарившаяся в реакторе часть углеводородов через каплеотбойник *4* поступает на прием компрессора *5*, который подает ее через холодильник *6* в пропановую колонну *7*. Колонна *7* служит для отделения и вывода из системы пропана во избежание его постепенного накопления в системе. Остаток пропановой колонны – изобутан частично циркулирует через сырьевой холодильник *1* и компрессор *5*, а частично присоединяется к общему потоку циркулирующего изобутана.

Основной поток углеводородов (алкилат) из нейтрализатора *3* направляется в изобутановую колонну *8*. Головной поток этой колонны – изобутан возвращается в первую смесительную секцию реактора *2*. Остаток изобутановой колонны *8* поступает на дальнейшее разделение в колонну *9*. С верха колонны *9* отбирается бутановая фракция, а кубовая жидкость из колонны *9* направляется в колонну *10*.

С верха колонны *10* отбирается целевой компонент легкий алкилат, а с низа – тяжелый алкилат, выкипающий в пределах 150-170 °С, используемый обычно как компонент керосина.

Для достижения четкости разделения все ректификационные колонны оборудованы кипятильниками *14*, конденсаторами-холодильниками *11*, рефлюксными емкостями *12* и насосами орошения *13* [3].

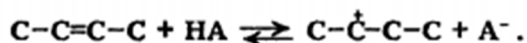
**Теоретическая часть процесса:** С-алкилирование изоалканов олефинами в общем виде описывается уравнением



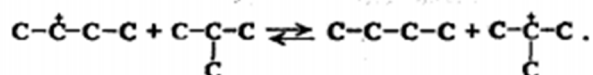
Реакции синтеза высокомолекулярных углеводородов С-алкилированием являются обратными по отношению к крекингу алканов и потому имеют сходные механизмы реагирования и относятся к одному классу катализа – кислотному. Реакции С-алкилирования протекают с выделением 85 – 90 кДж/моль (20 – 22 ккал/моль) тепла в зависимости от вида олефина и образующегося изопарафина, поэтому термодинамически предпочтительны низкие температуры, причем уже при 100 °С и ниже ее можно считать практически необратимой. Именно в таких условиях осуществляют промышленные каталитического алкилирования. Из парафинов к каталитическому алкилированию способны только изопарафины, имеющие третичный атом углерода. Олефины могут быть различными (даже этилен), но чаще всего применяют бутилены, алкилирующие изобутан с образованием изо-С<sub>8</sub>H<sub>18</sub>, по температуре кипения наиболее пригодных в качестве компонента бензинов.

С-алкилирование протекает, как и каталитический крекинг, по карбений ионному цепному механизму. Рассмотрим механизм С-алкилирования на примере реакции изобутана с бутеном-2.

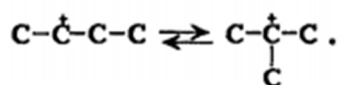
1. Первой стадией процесса (возникновения цепи) является протонирование олефина:



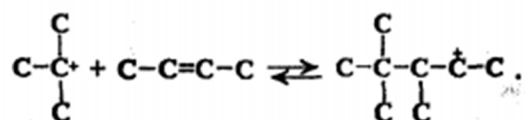
2. При высоком отношении изобутан: бутен бутильный карбений ион реагирует в основном с изобутаном с образованием третичного карбений иона:



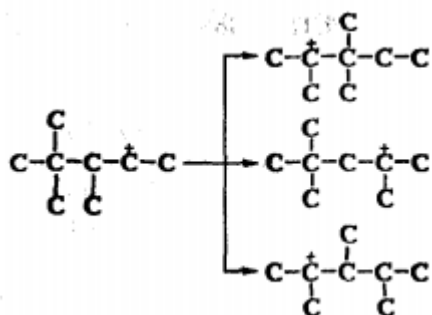
2а. Возможна изомеризация первичного бутильного катиона в третичный без обмена протонами:



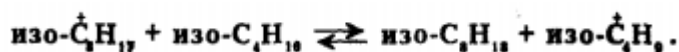
3. Образовавшийся по реакциям 2 и 2а третичный бутильный карбениевый ион вступает в реакцию с бутеном:



4. Далее вторичный октильный карбкатион изомеризуется в более устойчивый третичный:

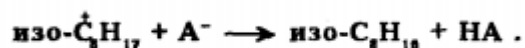


5. Изомеризованные октильные карбкатионы в результате обмена протоном с изоалканом образуют целевой продукт процесса – 2,2,4-, 2,3,3- и 2,3,4- триметилпентанов:



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

6. Обрыв цепи происходит при передаче протона от карбкатиона к аниону кислоты:



Наряду с основными реакциями C-алкилирования изобутана бутиленами, при которых на 1 моль изобутана расходуется 1 моль олефина, в процессе протекают и побочные реакции, приводящие к образованию продуктов более легких или более тяжелых, чем целевой продукт, или к потере активности и увеличению расхода катализаторов. К таковым относятся реакции деструктивного алкилирования самоалкилирование изобутана, C-алкилирование с участием C<sub>3</sub> и C<sub>5</sub> алканов и алкенов, полимеризация алкенов, сульфирование олефинов с образованием сложных эфиров, кислого шлама и др.

Деструктивное алкилирование происходит в результате β-распада промежуточных карбениевых ионов и приводит к образованию углеводородов C<sub>5</sub> – C<sub>7</sub>. Скорость этих реакций снижается с понижением температуры.

Полимеризация алкенов, катализируемая также кислотами, дает продукты большей молекулярной массы, чем C<sub>8</sub>. Протекание этих реакций подавляется избытком изобутана [2].

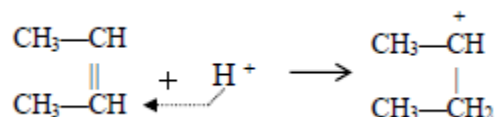
**Основное сырье, полупродукты, готовая продукция:** Сырьем установок алкилирования изобутана бутиленами является бутан-бутиленовая фракция (ББФ), вырабатываемая на газофракционирующих установках из газов каталитического крекинга, термического крекинга и коксования. В составе этой фракции содержатся и непредельные углеводороды - бутилены и изобутан. Кроме того, в виде примесей в ББФ содержатся углеводороды С3 и С5. В сырье алкилирования количество С3 и С5 не должно превышать 3% (масс.) каждого. Присутствие в сырье пропилена приводит к увеличению потребности в холоде в связи с более высоким значением теплоты реакции алкилирования пропилена, снижению октанового числа алкилата, увеличению расхода серной кислоты. Наличие углеводородов С<sub>5</sub> также нежелательно, поскольку пентаны в реакцию алкилирования не вступают, а из амиленов образуются малоценные побочные продукты.

Следует, однако, отметить, что в перспективе развитие процесса алкилирования связано с расширением сырьевых ресурсов и привлечением в качестве сырья пропан-пропиленовой фракции (ППФ). Новые установки алкилирования в нашей стране и за рубежом проектируются с учетом использования смеси ППФ и ББФ. При использовании ППФ на алкилирование необходимо подавать дополнительный изобутан. В результате алкилирования изобутана получают алкилат, который на установках алкилирования делится на две фракции -легкую и тяжелую.

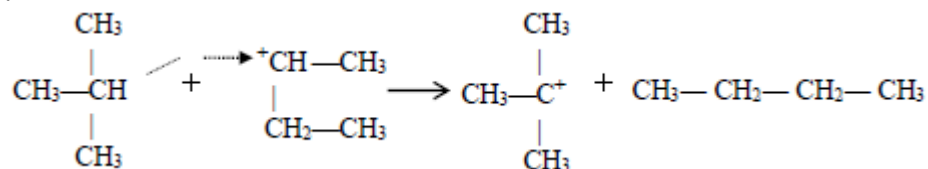
В течение многих лет легкий алкилат в больших количествах потреблялся как основной компонент авиационного бензина. В связи с уменьшением числа самолетов с поршневыми двигателями спрос на авиационные бензины сведен к минимуму, однако потребность в алкилатах не только не уменьшилась, но даже возросла. Они добавляются к бензинам каталитического риформинга и крекинга, чтобы снизить содержание ароматических углеводородов и улучшить пусковые свойства товарных автобензинов. Тяжелый алкилат (фракция 170-240°С) используется как компонент дизельного топлива. Побочными продуктами установки являются пропан и бутан-пентановая фракция [4].

**Химизм процесса:** В настоящее время большинство исследователей считают, что реакция алкилирования протекает по цепному карбоний - ионному механизму, который состоит из пяти стадий.

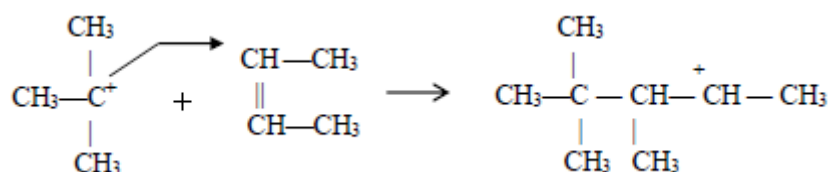
Первая стадия заключается в том, что протон кислоты присоединяется к олефину с образованием карбоний - иона:



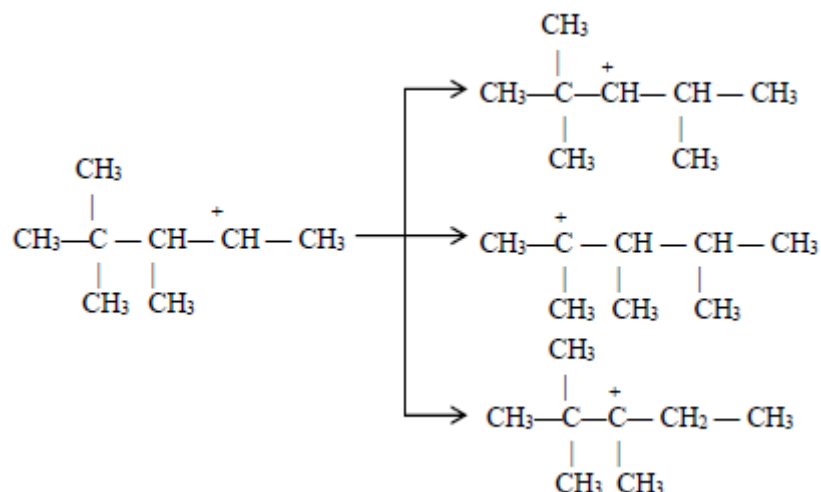
На второй стадии, образовавшийся карбоний-ион взаимодействует с изопарафиновым углеводородом. При этом анион водорода от третичного атома углерода изопарафинового углеводорода переходит на карбоний - ион, образовавшийся на первой стадии реакции:



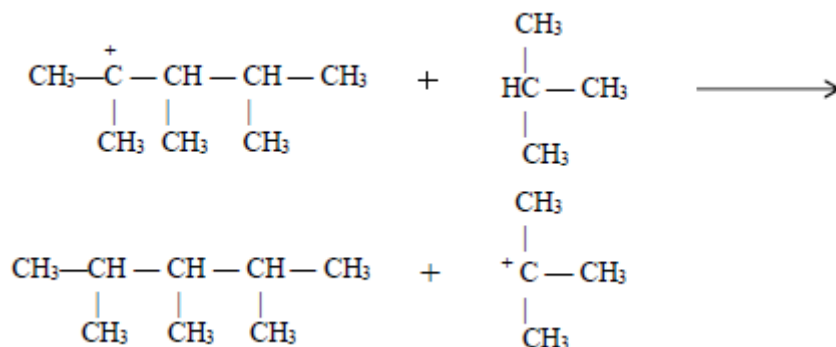
Третья стадия заключается в присоединении третичного карбоний - иона к второй молекуле олефина с образованием карбоний - иона большего молекулярного веса:



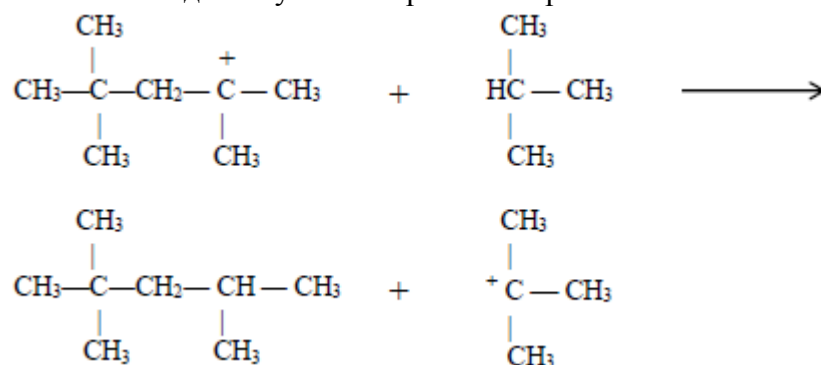
Четвертая стадия состоит в скелетной изомеризации вторичного карбоний - иона:



Пятая стадия – взаимодействие образовавшихся карбоний - ионов с молекулой изопарафина по третичной углерод - водородной связи с образованием целевых продуктов и карбоний - иона из изопарафина. Многообразие карбоний - ионов образующихся на четвертой стадии определяет и многообразие углеводородов разветвленного строения в алкилате:

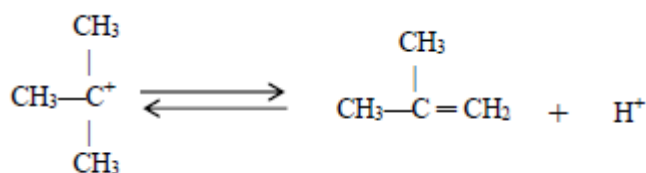


В первую очередь с изопарафиновым углеводородом взаимодействуют третичные карбоний - ионы, а затем взаимодействуют и вторичные карбоний - ионы:

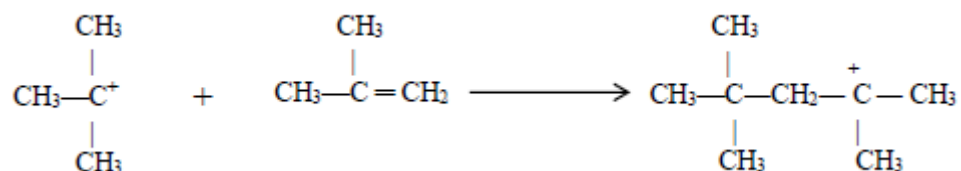


Вместе с основными реакциями алкилирования протекают и побочные реакции.

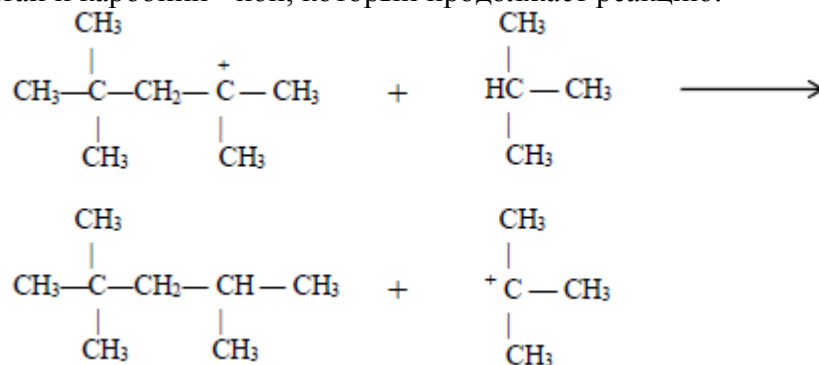
Первой побочной реакцией является реакция самоалкилирования. Она состоит в том, что карбоний - ион, образовавшийся из изопарафинового углеводорода, в контакте с кислотой теряет протон и превращается в олефин:



Образовавшийся олефин взаимодействует с другим карбоний - ионом с образованием нового карбоний - иона:



Изооктил - ион реагирует с изопарафиновым углеводородом – изобутаном, образуя 2,2,4 – триметилпентан и карбоний - ион, который продолжает реакцию:



Реакция самоалкилирования нежелательна, так как сопряжена с повышенным расходом изобутана. Кроме того, в случае использования при алкилировании этилена и пропилена, протекает их гидрирование выделяющимся водородом с образованием малоценных этана и пропана.

Вторая побочная реакция – деструктивное алкилирование. Она состоит в том, что на четвертой стадии протекания основных реакций вместе со скелетной изомеризацией октилкарбоний - ионов протекает и их распад с образованием различных олефинов и новых карбоний - ионов. Образовавшиеся новые олефины вступают в реакции алкилирования по описанному выше механизму. В результате деструктивного алкилирования получается широкая гамма различных углеводородов.

Третьей побочной реакцией является полимеризация. Кислотные катализаторы вызывают полимеризацию олефинов. Полимеризация усиливается при снижении соотношения изопарафин: олефин в исходной смеси и при повышении температуры в реакторе. Наличие полимеров в реакционной смеси затрудняет ее переработку и снижает качество алкилата [3].

**Режим процесса:** Из всех возможных кислотных катализаторов в промышленных процессах алкилирования применение получили только серная и фтористоводородная кислоты.

Наиболее важным для жидкофазного катализа показателем кислот является растворимость в них изобутана и олефинов. Растворимость изобутана в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  невелика и приблизительно в 30 раз ниже, чем в  $\text{HF}$ . Олефины в этих кислотах растворяются достаточно хорошо и быстро. В этой связи концентрация изобутана на поверхности раздела фаз (эмульсии типа углеводород в кислоте) намного меньше концентрации олефинов, что обуславливает большую вероятность протекания реакций полимеризации олефинов. Это обстоятельство, а также высокие значения плотности, вязкости и поверхностного натяжения кислот, особенно  $\text{H}_2\text{SO}_4$  обуславливает протекание реакций алкилирования в диффузионной области с лимитирующей стадией массопереноса реактантов к поверхности раздела фаз. Для ускорения химических реакций алкилирования в среде  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HF}$  необходимо интенсифицировать процессы перемешивания и диспергирования реакционной массы с целью увеличения поверхности раздела кислотной и углеводородной фаз.

По совокупности каталитических свойств  $\text{HF}$  более предпочтителен, чем  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Процессы фтористоводородного алкилирования характеризуются следующими основными преимуществами по сравнению с сернокислотным:

- значительно меньший выход побочных продуктов, следовательно, более высокая селективность;
- более высокие выход и качество алкилата;
- значительно меньший расход кислоты (всего 0,7 кг вместо 100-160 кг H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на 1 т алкилата);
- возможность проведения процесса при более высоких температурах (25...40 °С вместо 7...10 °С при серноокислотном) с обычным водяным охлаждением;
- возможность применения простых реакторных устройств без движущихся и трущихся частей, обусловленная повышенной взаимной растворимостью изобутана и HF;
- небольшая металлоемкость РР (в 10...15 раз меньше, чем у серноокислотного контактора, и в 25...35 раз меньше, чем у каскадного РР);
- легкая регенерируемость катализатора, что является одной из причин меньшего его расхода, и др.

Однако большая летучесть и высокая токсичность фтороводорода ограничивают его более широкое применение в процессах алкилирования. В отечественной нефтепереработке применяются только процессы серноокислотного алкилирования. На НПЗ США около половины от суммарной мощности установок приходится на долю фтористоводородного алкилирования.

*Основы управления процессом серноокислотного алкилирования.* Важными оперативными параметрами, влияющими на материальный баланс и качество продуктов алкилирования, являются давление, температура, объемная скорость сырья, концентрация кислоты, соотношение изобутан: олефин, кислота: сырье и интенсивность перемешивания сырья с катализатором.

*Давление.* При серноокислотном жидкофазном алкилировании изменение давления не оказывает существенного влияния на процесс. Давление должно ненамного превышать упругость паров углеводородов сырья при температуре катализа. Обычно в реакторах с внутренней системой охлаждения при алкилирование изобутана бутиленами поддерживают давление 0,35...0,42 МПа. Если сырье содержит пропан-пропиленовую фракцию, то давление в реакторе несколько повышают.

*Температура.* При повышении температуры снижается вязкость кислоты и углеводородов, и создаются более благоприятные условия для их перемешивания и диспергирования. Это обуславливает большую скорость сорбции углеводородов кислотой и, следовательно, большую скорость всех протекающих реакций. При этом снижаются затраты энергии на перемешивание сырья и катализатора, что улучшает экономические показатели процесса.

Однако повышение температуры выше 15 °С интенсифицирует побочные реакции деструктивного алкилирования, полимеризации и сульфирования углеводородов в большой степени, чем целевую реакцию. При этом увеличивается содержание малоразветвленных алканов, снижается избирательность реакции алкилирования, возрастает расход кислоты и ухудшается качество алкилата (рис. 2.1).

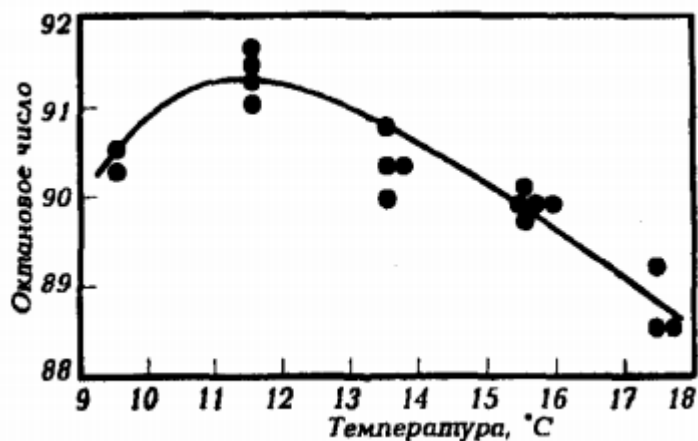


Рисунок 2.1. Влияние температуры на октановое число алкилата

Снижение температуры в определенных пределах оказывает благоприятное влияние на селективность реакций, выход и качество алкилата. Лимитирующим фактором при снижении температуры реакции является чрезмерное повышение вязкости кислоты, что затрудняет создание эмульсий высокой поверхностью раздела фаз.

На практике оптимальный интервал температур при алкилировании изобутана бутиленами составляет 5 – 13 °С, а пропиленом – 10 – 22 °С. Фтористоводородное алкилирование наиболее экономично проводить при отводе тепла реакции охлаждением водой, что соответствует температурному интервалу 25 – 40 °С.

*Соотношение изобутан: олефин* является одним из важнейших параметров алкилирования. Избыток изобутана интенсифицирует целевую и подавляет побочные реакции алкилирования. Ниже показано влияние отношения изобутана к бутиленам на выходные показатели сернокислотного алкилирования.

	Соотношение изобутан: олефин		
	7:1	5:1	3:1
Выход алкилата (н.к. – 177 °С), % об.	163	160	156
Октановое число алкилата (ОЧММ)	93,5	92,5	91,5

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

*Концентрация кислоты.* Для алкилирования бутан-бутиленовых углеводородов обычно используют серную кислоту, содержащую от 88 до 98 % моногидрата. Снижение ее концентрации в процессе работы происходит за счет накопления высокомолекулярных полимерных соединений и воды, попадающей в систему вместе с сырьем. Если концентрация кислоты становится ниже 88 %, усиливаются побочные реакции, приводящие к ухудшения качества алкилата (рис. 2.2).

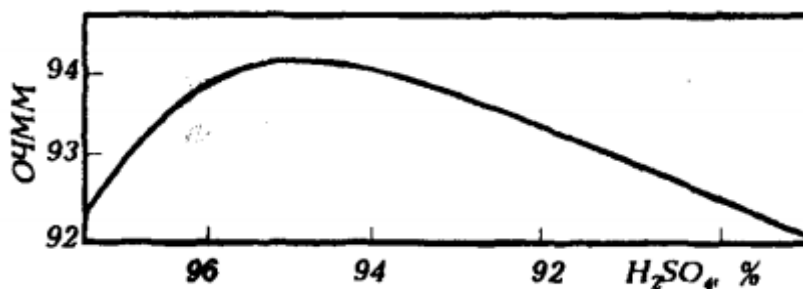


Рисунок 2.2. Влияние концентрации серной кислоты на октановое число алкилбензина



Кривая зависимости ОЧММ дебутанизованного алкилбензина, полученного из фракции С<sub>4</sub>, от концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> имеет четко выраженный максимум при концентрации 95 – 96 %. При алкилировании пропиленом лучше использовать более концентрированную – 100 – 101 %-ную кислоту. Разбавление H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> водой более интенсивно снижает активность катализатора, чем высоко-молекулярными соединениями. В этой связи рекомендуется тщательно осушать сырье и циркулирующие в системе углеводороды.

*Соотношение серная кислота: сырье* характеризует концентрации катализатора и сырья в реакционной смеси. Скорость процесса алкилирования в соответствии с законом действующих поверхностей должна описываться как функция от произведения концентраций кислоты и углеводородов на границе раздела фаз (то есть поверхностных концентраций). Соотношение катализатор: сырье должно быть в оптимальных пределах, при которых достигается максимальный выход алкилата высокого качества. Оптимальное значение этого отношения (объемного) составляет около 1,5.

*Объемная скорость подачи сырья* выражается отношением объема сырья, подаваемого в единицу времени, к объему катализатора в реакторе. Влияние этого параметра на результаты алкилирования во многом зависит от конструкции реактора и, поскольку процесс диффузионный, от эффективности его перемешивающего устройства. Если перемешивание недостаточно эффективное, то может оказаться, что не вся масса кислоты контактирует с углеводородным сырьем. Экспериментально установлено, что при оптимальных значениях всех остальных оперативных параметров продолжительность пребывания сырья в реакторе составляет 200-1200 с, что соответствует объемной скорости подачи олефинов 0,3 - 0,5 ч<sup>-1</sup> [2].

Основной частью любой установки сернокислотного алкилирования является реакторное отделение. Его конструкция во многом определяет эффективность работы установки в целом. Первые промышленные реакторы сернокислотного алкилирования относились к аппаратам емкостного типа с линейной скоростью потока 0.03–0.15 м/с. Эти реакторы представляли собой вертикальные или горизонтальные аппараты, работающие под давлением и обслуживавшиеся выносным циркуляционным насосом для эмульсии и трубчатый холодильник. При помощи насоса через реактор и холодильник непрерывно циркулировал большой поток кислотно-углеводородной эмульсии [5].

#### *Секция алкилирования*

Температура, °С	5...15
Давление, Мпа	0,6...1,0
Мольное соотношение изобутан: бутилены	(6...12): 1
Объемное соотношение кислота: сырье	(1,1...1,5): 1
Объемная скорость подачи олефинов, ч <sup>-1</sup>	0,3...0,5
Концентрация H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , по моногидрату	88...99

#### *Секция ректификации*

	К-1	К-2	К-3	К-4
Давление, Мпа	1,6...1,7	0,7	0,4	0,12...0,13
Температура, °С:				
- верха	40...45	45...50	45...50	100...110
- низа	85...100	95...100	130...140	200...220
Число тарелок	40	80	40	20

**Вывод и сравнительный анализ:** Процесс алкилирования изопарафинов олефинами предназначен для получения высокооктановых добавок к бензинам. Бензины – алкилаты, состоящие из разветвленных парафиновых углеводородов, главным образом, из изооктанов, удовлетворяют самым строгим современным требованиям, предъявляемым к бензинам новых поколений. Они имеют высокое октановое число (96 по исследовательскому методу), не содержат бензола, не токсичны, имеют низкое давление насыщенных паров, следовательно, мало испаряются при хранении и транспортировке, практически не содержат серы. Поэтому понятно, что алкилирование в настоящее время является одним из направлений развития нефтепереработки, где за последние годы появилось наибольшее число новых технологий. Доля алкилатов в составе бензинов в мире составляет около 8%, в США она достигла 13% и в ближайшие годы может быть на уровне 20-25%, доля алкилата в товарных бензинах России в настоящее время менее 1% [1].

#### Список использованной литературы:

1. Н. Л. Солодова, А. И. Абдуллин, Е. А. Емельянычева. Алкилирование изопарафинов олефинами. Вестник Казанского технологического университета, 2013. - №18. 253-258 с.
2. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
3. Козин В. Г., Солодова Н. Л., Башкирцева Н. Ю., Абдуллин А. И.. Современные технологии производства компонентов моторных топлив. Казань: КГТУ, 2008. - 328 с.
4. Эрих В. Н., Расина М. Г., Рудин М. Г.. Химия и технология нефти и газа. Л.: Химия, 1977. – 424 с.
5. Мадина Х. Магомадова, Марем Х. Магомадова, Л. Ш. Махмудова, А. М. Сыркин. Совершенствование реакторов серноокислотного алкилирования. Башкирский химический журнал, 2009. - №2.100-103 с.