

Казанский (Приволжский) Федеральный Университет
 Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов
 Процесс «Алкилирования»
 Тухбиев Р.Ф., Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф.

Цель работы: анализ и изучение процесса алкилирования, являющийся одним из эффективных методов в качестве получения высокоочищенного бензина за счет использования непредельных углеводородных газов

Цель и назначение алкилирования

Назначение процесса - производство высокооктанового изокомпонента бензинов алкилированием изобутана бутиленами и пропиленом.

Солодова Н.Л. в своей статье описывает алкилирование как получение высокооктановых добавок к бензинам, так как бензины имеют высокое октановое число, не содержат бензолы, не токсичны, имеют низкое давление насыщенных паров. Из этого следует, что алкилирование в настоящее время является одним из направлений развития нефтепереработки. [1]

Процесс алкилирования парафинов предназначен для синтеза высокооктановых моторных топлив и получил широкое распространение во всех странах, в том числе и в России.[2]

Принципиальная технологическая установка

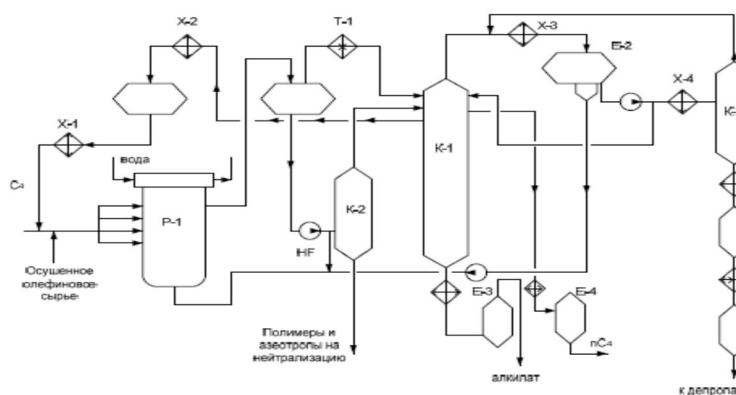
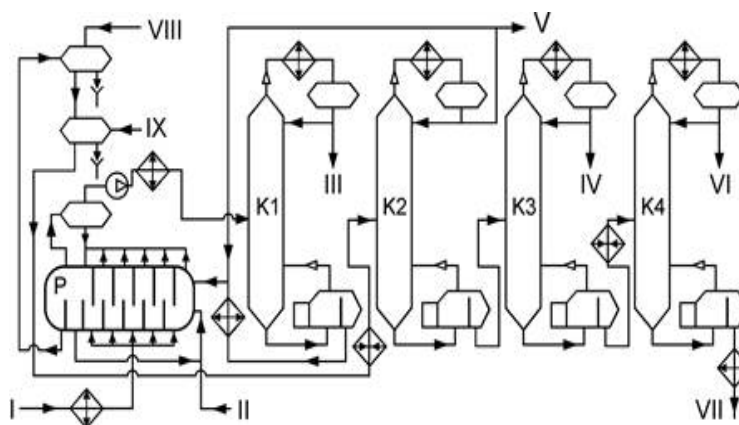


Рис. 1 - Схема упрощенной типичной установки алкилирования: P-1 - реактор, E-2 - отстойник, X-2 - регенератор кислоты, K-1 - деизобутилятор, E-3,4,6 - узел обработки KOH, K-3 - испаритель, E-5 - узел дефторирования



Принципиальная технологическая схема установки сернокислотного алкилирования: I – сырье; II – свежая кислота; III – пропан; IV – бутан; V – изобутан; VI – легкий алкилат; VII – тяжелый алкилат; VIII – раствор щелочи; IX – вода.

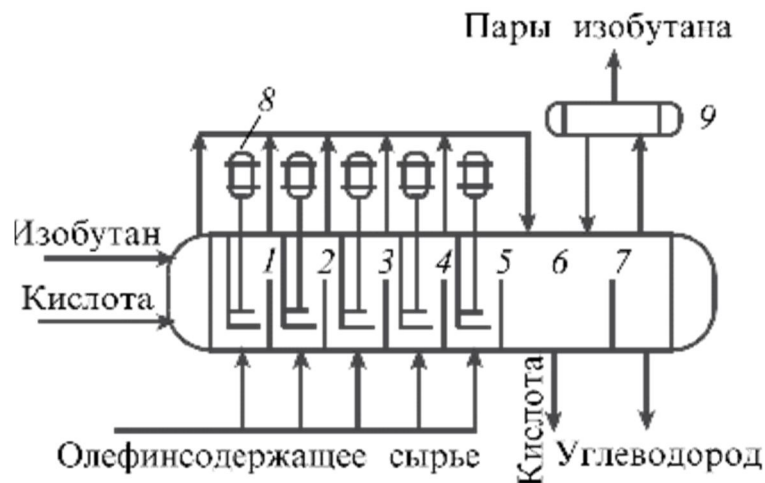
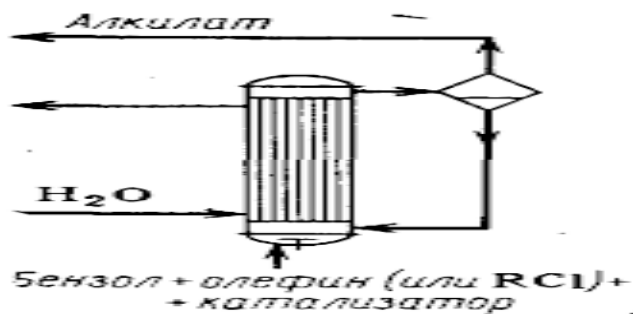


Рисунок – Схема горизонтально-каскадного реактора:

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

Для процесса применяют аппараты двух типов, различающиеся способом отвода выделяющегося тепла: при помощи внутреннего охлаждения жидким аммиаком (или пропаном) или за счет испарения избыточного изобутана. В первом случае в алкиляторе, снабженном мощной мешалкой, имеются охлаждающие трубы, в которых теплоноситель испаряется.



Технологическая схема изобутана н-буеном представлена на рис. 3. В алкилятор 4 (в первую секцию слева) поступают жидкий изобутан, оборотная и свежая серная кислота; в каждую секцию подают жидкий н- бутен. За счет выделяющегося тепла часть избыточного изобутана испаряется; его пары попадают в емкость 2, служащую одновременно ресивером и сепаратором.

Технологическая схема изобутана н-буеном представлена на рис. 3. В алкилятор 4 (в первую секцию слева) поступают жидкий изобутан, оборотная и свежая серная кислота; в каждую секцию подают жидкий н- бутен. За счет выделяющегося тепла часть избыточного изобутана испаряется; его пары попадают в емкость 2, служащую одновременно ресивером и сепаратором.

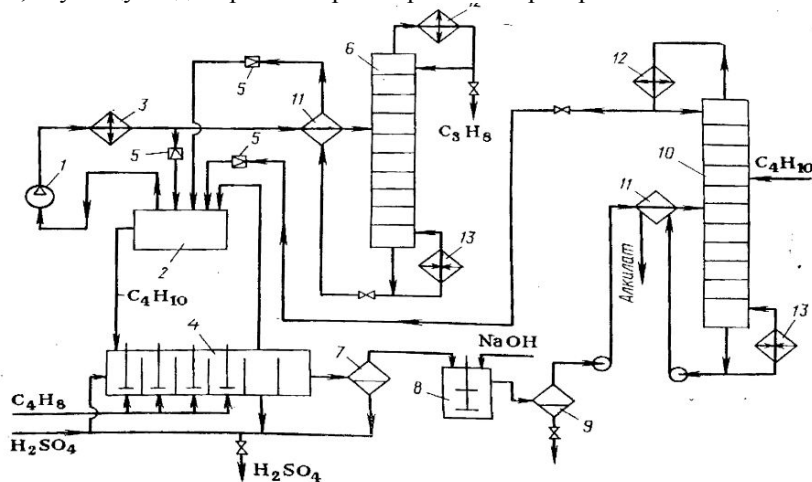


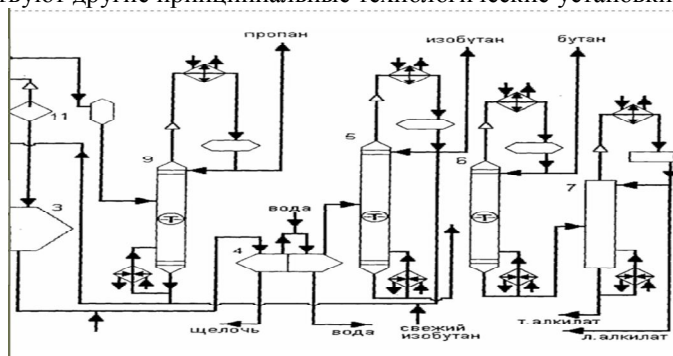
Рис. 3 Технологическая схема алкилирования изобутана н-буеном
1. Компрессор, 2. Емкость, 3. Конденсатор, 4. Реактор, 5. Дроссельные вентили, 6. Депропанатор, 7, 9. Сепараторы, 8. Нейтрализатор, 10. Дебутанизатор, 11. Теплообменники, 12. Конденсаторы-дефлегматоры, 13. Кипятильники

Газ из этой емкости непрерывно забирается компрессором 1, сжимается до 0,6 МПа и при этом давлении конденсируется в холодильнике 3 (водяном). В дроссельном вентиле 5 давление снижается до

рабочего (0,2 МПа), причем часть изобутана при дросселировании испаряется и разделяется в емкости 2. Оттуда жидкий изобутан снова направляется в алкилатор, завершая холодильный цикл. При непрерывной работе установки в изобутане накапливается пропан, образующийся в результате деструкции углеводородов и присутствующий в небольшом количестве в исходных углеводородных фракциях. Поэтому в изобутановый холодильный цикл включен депропанизатор - ректификационная колонна 6. В нее отводят часть циркулирующего изобутана после холодильника 3, а изобутан, очищенный от пропана, возвращают после дросселирования в емкость 2. Смесь, выходящая из последней секции алкилятора 4, содержит избыточный изобутан, октаны, углеводороды C5-C7 и высшие. Ее подают в сепаратор 7 для отделения остатков серной кислоты. Кислоту возвращают в алкилатор, но часть ее отводят из системы и вместо нее подают свежую. Углеводородный слой из сепаратора 7 нейтрализуют 10% раствором щелочи в аппарате 8 и разделяют полученную эмульсию в сепараторе 9.

Нейтрализованная смесь углеводородов направляется на отгонку избыточного изобутана в ректификационную колонну 10. Чтобы для конденсации изобутана можно было использовать дешевый хладагент - воду, в колонне поддерживают давление 0,6 МПа. В нее же подают, свежую изобутановую фракцию. Часть изобутана возвращается на орошение колонны 10, остальное количество после дросселирования поступает в емкость 2 и оттуда снова на реакцию. Таким образом, совершается циркуляция изобутана. Из куба колонны 10 отбирают товарный алкилат

Существуют другие принципиальные технологические установки процесса алкилирования



Описание технологической схемы

В реактор установки подается очищенное от сернистых соединений и осушенное олефинсодержащее сырье вместе с возвратным и подпиточным (при необходимости изобутаном). Реактор представляет собой кожухотрубный теплообменник, в котором по трубному пространству циркулирует охлаждающий агент (вода), а в межтрубном находится реакционная масса. Жидкий поток из реактора поступает в отстойник, снизу которого отстоявшаяся кислота возвращается в реактор. Углеводородная фаза сверху отстойника подогревается в теплообменнике и поступает в деизобутанизатор, куда при необходимости подается и концентрированный бутан. Из нижней части колонны отводится товарный алкилат. Непрореагировавший изобутан также выводится как боковой продукт и возвращается в реактор. Верхний продукт колонны состоит в основном из изобутана, пропана и фтористоводородной кислоты. Верхний продукт после охлаждения поступает в емкость. Верхний продукт этой колонны с целью отделения кислоты и изобутана подается в систему верхнего продукта деизобутанизатора. Часть нижнего продукта испарителя используется в качестве промы-вочного продукта в регенераторе кислоты, где отмываются продукты полимеризации от катализатора. Полимеры и азеоотропные смеси снизу аппарата направляются на нейтрализацию. Алкилат с низа колонны и фракция n-C 4 подвергаются обработке КОН для нейтрализации извлеченной HF.

2. Исходная углеводородная смесь после очистки от сернистых соединений и обезвоживания охлаждается испаряющимся изобутаном в холодильнике и поступает пятью параллельными потоками в смесительные секции реактора-алкилятора Р; в первую секцию вводятся циркулирующая и свежая серная кислота и жидкий изобутан. Из отстойной секции алкилятора выводятся продукты алкилирования, которые после нейтрализации щелочью и промывки водой направляются в колонну К-2 для отделения циркулируемого изобутана. При некотором избытке в исходном сырье предусмотрен его вывод с установки. Испарившиеся в реакторе изобутан и пропан через сепаратор Р-рессивер компрессором через холодильник подаются в колонну-депропанизатор К-1. Нижний продукт этой колонны - изобутан - через кипятильник и теплообменник присоединяется к циркулирующему потоку изобутана из К-2. Нижний продукт колонны К-2 поступает в колонну дебутанизатор К-3, а остаток К-3 - в колонну К-4 для перегонки суммарного алкилата. С верха этой колонны отбирается целевой продукт - легкий алкилат, а с низа - тяжелый алкилат, используемый обычно как компонент дизельного топлива.

3. Сырьё (ББФ) насосом 1 предварительно охлаждается в ребойлере 2 за счёт испарения циркулирующего изобутана и параллельными потоками поступает в реакционные зоны реактора 3. Каскадный реактор алкилирования, имеет 3-6 реакционных зон (секции). На некоторых установках используется 2 реактора. В первую зону реактора 3 подаются циркулирующий изобутан и серная кислота, эмульсия кислоты и изобутана последовательно проходит реакционные зоны и таким образом создается в

каждой зоне большая кратность изобутан : бутилены и кислота : сырье. Давление в реакторе 3 регулируется за счет испарения изобутана.

После реакционной зоны смесь поступает в отстойную зону реактора. Из отстойной зоны серная кислота отводится на циркуляцию в первую зону реактора 3 или сбрасывается, а углеводородная смесь проходит нейтрализацию щелочью и промывку водой в 4. При уменьшении концентрации кислоты меньше 88% она меняется на свежую. Углеводородная смесь после промывки идет на блок фракционирования, где последовательно из смеси выделяется изобутан в колонне 5, н-бутан в колонне 6 и лёгкий и тяжёлый алкилат в колонне 7. Изобутан из колонны 5 возвращается в первую зону реактора 3. При некотором избытке изобутана в исходном сырье предусмотрено его удаление. Газообразные продукты после реактора 3 поступают в каплеотбойник 11, компримируются в компрессоре 8 и после охлаждения в конденсаторе-холодильнике поступают в пропановую колонну 9, где от изобутана отделяется пропан и легкие газы метан и этан, образующиеся в реакторе вследствие побочных реакций.

На современных установках С-алкилирования большой мощности применяют более эффективные реакторы второго типа - горизонтальные каскадные, в которых охлаждение реакционной смеси осуществляется за счет частичного испарения изобутана, что облегчает регулирование температуры. Реактор представляет собой полый горизонтальный цилиндр, разделенный перегородками обычно на пять секций (каскадов) с мешалками, обеспечивающими интенсивный контакт кислоты с сырьем. Бутилены подводят отдельно в каждую секцию, вследствие чего концентрация олефина в секциях очень мала, это позволяет подавить побочные реакции. Серная кислота и изобутан поступают в первую секцию, и эмульсия перетекает через вертикальные перегородки из одной секции в другую. Предпоследняя секция служит сепаратором, в котором кислоту отделяют отугле водородов. Через последнюю перегородку перетекает продукт С-алкилирования, поступающий на фракционирование. Тепло реакции снимают частичным испарением циркулирующего изобутана и полным испарением пропана, содержащегося в сырье. Испарившийся газ отсасывают компрессором и после охлаждения и конденсации возвращают в реакционную зону.

Теоретическая часть процесса

Процессы алкилирования протекают в присутствии катализаторов, из которых, наибольшее распространение получили серная и фтористоводородная кислоты.

Осуществление реакции алкилирования в присутствии жидких кислот (серной и фтористоводородной) – традиционная для мировой практики технология этого процесса. В мире эксплуатируется около 100 установок фтористоводородного и около 200 установок сернокислотного алкилирования общей мощностью 60 млн. тонн в год.

Наращивание мощностей процесса алкилирования за счет жидкокислотных технологий (фтористоводородное и сернокислотное алкилирование) – наиболее дорогостоящий и наименее целесообразный способ реализации структурной перестройки нефтеперерабатывающей отрасли России. 1

Высокий удельный расход катализаторов алкилирования является основным, но не единственным недостатком этого процесса. К другим недостаткам относятся:

- высокая токсичность и коррозионная агрессивность фтористоводородной и серной кислот;
- необходимость утилизации отработанных кислот;
- необходимость выделения и последующей нейтрализации алкилата из реакционной смеси;
- высокая экологическая опасность процесса для здоровья человека и природы.

Каталитическому алкилированию в присутствии серной кислоты или фтористого водорода можно подвергать только парафины изостроения, содержащие активный третичный атом углерода. При этом алкилирование изобутана этиленом идет с трудом, очевидно, вследствие стабильности образующихся промежуточных соединений – эфиров.

В процессе алкилирования возникает вопрос, связанный с выделением большого количества тепла, который необходимо выводить различными методами с помощью реакторов.

Разработаны и внедрены в производственную практику вертикальные и горизонтальные контакторные реакторы.

Процесс фтористоводородного алкилирования был разработан в лабораториях фирмы UOP в конце 30-х - начале 40-х годов и предназначался для производства высокооктановых авиационных топлив. Однако в последствии, как и другие варианты алкилирования изобутана олефинами было переориентировано на получение высокооктановых добавок к автомобильным бензинам. Фтористоводородная кислота является катализатором реакции между изопарафинами и олефинами.

В настоящее время ежегодный объем продаж катализаторов на мировом рынке составляет около 2 млрд. долларов США из которых, на долю катализаторов алкилирования приходится 34% [3]

Прогресс в технологии алкилирования может быть обеспечен только при переводе его на твердые суперкислотные катализаторы (твердые кислоты) взамен жидких кислот. Принципиально важным является снижение удельного расхода катализатора с 80–100 кг до 1 кг на тонну алкилата.

Ряд зарубежных фирм пытаются произвести процесс алкилирования на гетерогенных катализаторах. Фирмой Lurgi (ФРГ) предложено осуществлять производство высокооктановых компонентов бензина путем алкилирования изобутана легкими олефинами в потоке циркулирующей суспензии твердокислотного катализатора. [4]

Известна и внедрена на ряде установок технология алкилирования FBA (Fixedbed alkylation) фирмы Haldor Topsoe A/S (Дания) в фиксированном слое твердого пористого носителя- поглотителя, на поверхности которого адсорбирован сверхкислый жидкий катализатор. Реактор алкилирования имеет специальную конструкцию, позволяющую селективное изъятие небольшими порциями носителя с пассивированной кислотой для её активизации в комплектной установке регенерирования катализатора. В качестве катализатора используется фтористое соединение сульфокислоты (triflic acid = trifluoro-methane-sulfonic acid). В реакторе перед зоной катализатора образуется зона промежуточных эфиров, растворимых в потоке сырья, которая перемещается в зону катализатора. Здесь эфиры реагируют с образованием алкилатов и в конечном итоге высвобождают кислоту.

Сернокислотное алкилирование - распространенный процесс алкилирования, он применяется на типовых установках 25-6 мощностью около 0,1 млн т сырья в год. Сырьем обычно является бутан-бутиленовая фракция (ББФ), вырабатываемая на газофракционирующих установках (ГФУ или АГФУ) из газов каталитического крекинга и коксования. В сырьевой фракции содержатся алкан-изобутан и бутилены-олефины. Рекомендуют иметь в сырье 1,2 т изобутана на каждую 1 т бутилена, если в сырье этого соотношения нет, то в реактор добавляют дополнительной циркулирующий изобутан со стороны. В сырьевые ресурсы алкилирования необходимо в принципе больше вовлекать также пропан-пропиленовую фракцию (ППФ) с обязательным дополнительным вводом в реактор изобутана. В сырье не допускается присутствия воды, сернистых и азотистых соединений, которые удаляются при необходимости щелочной очисткой и водной промывкой с последующей адсорбционной осушкой жидкости на оксиде алюминия и цеолитах, что заметно снижает расход катализатора - концентрированной серной кислоты. Получаемый в результате реакции нестабильный алкилат обычно разделяют на легкий алкилат - высокооктановый компонент (плотность 700-715 кг/м³, температура выкипания 50-170 °С, ОЧи = 94-99) товарных бензинов и на тяжелый алкилат, используемый как компонент товарных дизельных топлив. Температура реакции поддерживается в интервале 5-15 °С, меньшие температуры повышают вязкость серной кислоты и требуют увеличения электроэнергии на перемешивание сырья и кислоты в реакторе.

Известные промышленные процессы алкилирования зарубежных фирм:

- «Cascade Sulfuric Acid Alkylation» фирмы «Kellogg», температура 5-10 °С, давление 0,1-0,3 МПа;
- «Effluent Refrigeration Alkylation» фирмы «Stratford Engineering», температура 5-10 °С, давление 0,3 МПа, серная кислота;
- «HF Alkylation» фирмы «UOP», температура 20-40 °С, давление 1,4 МПа, фтороводород;
- «HF Alkylation» фирмы «Phillips Petroleum», температура 20-40 °С, давление 1,4 МПа, фтороводород;
- «DIP» фирмы «Phillips Petroleum», катализатор AlCl₃, активированный соляной кислотой HCl; 5

Фтористоводородное алкилирование. Преимущества фтористоводородного алкилирования по сравнению с сернокислотным:

- 1) легкая регенерируемость катализатора, обеспечивающая меньший его расход (в 100 с лишним раз);
- 2) возможность применения простых реакторных устройств без движущихся и трущихся частей, обусловленная повышенной взаимной растворимостью изобутана и HF;
- 3) возможность применения более высоких температур в реакторе с обычным водяным охлаждением, обусловленная меньшим влиянием температуры на протекание вторичных реакций и снижение качества алкилата;
- 4) небольшая металлоемкость узла алкилирования (необходимый удельный объем реактора составляет 0,0059 - 0,0107 объема на один объем алкилата в сутки, что примерно в 10 - 15 раз меньше, чем у сернокислотного контактора, и в 25 - 35 раз меньше, чем у каскадного реактора).

Основное сырье, продукты, получаемые продукты

Целевой продукт процесса - алкилат, состоящий практически нацело из изопарафинов, имеет высокое октановое число (90-95 по моторному методу).

В журнале нефтехимия написано, что основным сырьем процесса алкилирования является бутан-бутиленовая фракция. [6]

В промышленных условиях в качестве сырья применяют узкие фракции углеводородов.

Из парафинистых углеводородов наибольшее практическое значения для алкилирования имеет изобутан, фракцию C₃-C₅ попутных нефтяных газов и газов нефтепереработки используют для получения изобутана. Высокое давление паров (520 кПа при 38 °С) ограничивает возможность применения непосредственно как комплекта моторных топлив. При дефиците изобутана иногда в промышленных процессах алкилирования к изобутану добавляют изопентан (не более 20%).

Качество получающегося при сернокислотном алкилировании изобутана снижается в зависимости от используемого олефина в следующей последовательности:

Бутилен-2 - бутилен-1 - изобутилен-2 - метилбутан-1 - 2-метилбутилен-2 - пентен-2 - пропилен. Примерно в такой же последовательности увеличивается расход изобутана и серной кислоты. В связи с этим в промышленных условиях алкилируют изобутан смесью бутиленов, которая способна быть получена во многих крупномонтажных вторичной переработки нефти: термическом и каталитическом крекинге, деструктивной перегонке тяжелых остатков, коксовании, гидроформинге, гидрокрекинге.

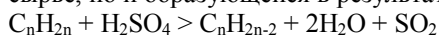
Продукцией процесса алкилирования, на примере серно-кислотного алкилирования, являются легкий и тяжелый алкилаты, пропан, н-бутан, изобутан (при избыточном содержании в исходном сырье).

Характеристика лёгкого алкилата (к.к. 180°C), используемого как высокооктановый компонент бензинов: плотность 690-720 кг/м³, октановое число 91-95 (по моторному методу), иодное число менее 1%, содержание фактических смол менее 2.

Тяжёлый алкилат, выкипающий в интервале температур 185-310 °C, плотностью 790-810 кг/м³ применяется в качестве компонента дизельного топлива и растворителя для различных целей.

В результате больших скорости растворения и растворимости изобутана во фтороводороде соотношение изобутан : алкен в реакционной зоне (в пленке кислоты, в которой идет реакция) значительно выше, чем в случае серной кислоты. Поэтому роль побочных реакций при применении в качестве катализатора фтороводорода меньше, чем при катализе серной кислотой. В результате выход основных продуктов реакции при фтороводородном алкилировании значительно выше, чем при сернокислотном. Значительно меньшая роль побочных реакций при фтороводородном алкилировании позволяет проводить процесс без искусственного охлаждения.

По мере использования кислот их концентрация снижается вследствие разбавления водой, содержащейся в сырье, и продуктами взаимодействия с углеводородами. Разбавление кислот водой снижает их протондонорную активность очень сильно, разбавление углеводородными продуктами -- в значительно меньшей степени. Поэтому для характеристики активности катализатора важна не столько концентрация кислоты, сколько содержание в ней воды. Серная кислота разбавляется водой не только содержащейся в сырье, но и образующейся в результате окисления угле-водородов по реакции:



По мере использования серной кислоты в ней накапливаются, помимо воды, продукты окисления и сульфирования ненасыщенных углеводородов. 88--90 % кислоту выводят из процесса. Этот предел разбавления используемой серной кислоты определяется следующим. В первую очередь, по мере накопления в кислоте воды ухудшается растворимость в ней изобутана. Далее, -разбавление кислоты вызывает опасность коррозии оборудования. Наконец, снижается протондонорная активность кислоты. Все эти причины возникают, в первую очередь, в результате разбавления кислоты водой, и если доля воды в кислотной фазе мала, то концентрация используемой кислоты способен **быть** и несколько ниже указанной.

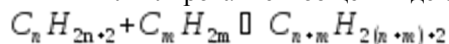
Верхний предел содержания серной кислоты составляет 98% и определяется тем, что кислота более концентрированная имеет высокую температуру кристаллизации и повышенную активность относительно окисления и сульфирования углеводородов.

В свежей серной кислоте изобутан растворяется хуже, чем в кислоте, разбавленной небольшим количеством продуктов сульфирования и окисления ненасыщенных углеводородов, образующихся в результате побочных реакций и растворяющихся в кислоте. Поэтому результаты алкилирования в первые часы работы свежей кислоты постепенно улучшаются и достигают максимальных при 95--96 % кислоте. Растворимость изобутана в кислоте повышается, и результаты алкилирования улучшаются при добавлении к свежей кислоте органических продуктов, выделенных из отработанной кислоты. Применяют также специально синтезируемые добавки к кислоте, повышающие растворимость в ней изобутана. Расход серной кислоты в зависимости от параметров процесса составляет 60 -- 250 кг/м³ алкилата.

Фтороводород при взаимодействии с алкенами и особенно диенами дает фториды, частично растворимые в нем. Алкилфториды разлагаются при нагревании до 215°C, от воды и неразлагающихся фторидов фтороводород легко отделяется перегонкой. Используемая в процессе кислота содержит 80 -- 90 % HF и менее 1 % воды. Расход фтороводорода составляет всего примерно 0,7 кг/м³ алкилата и обусловлен в основном неполной регенерацией при перегонке из углеводородных потоков и выделением из них при защелачивании.

Химизм процесса

Алкилирование в общем виде описывается уравнением

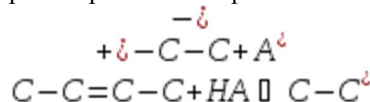


Реакции алкилирования протекают с выделением 85 - 90 кДж/моль тепла поэтому термодинамически предпочтительны низкие температуры

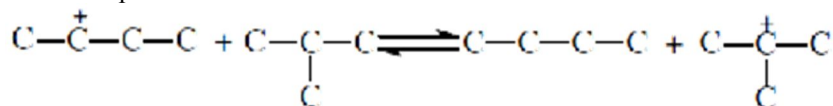
Алкилирование протекает, как и каталитический крекинг, по карбений-ионному цепному механизму.

Рассмотрим механизм алкилирования на примере реакции изобутана с бутеном-2.

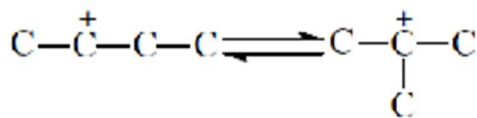
1. Первой стадией процесса является протонирование олефина:



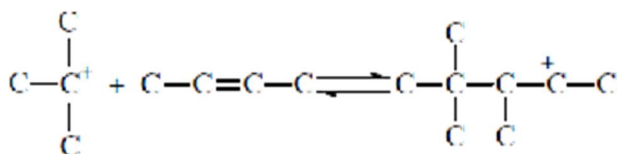
2. При высоком отношении изобутан:бутенбутильныйкарбений ион реагирует в основном с изобутаном с образованием третичного карбений иона:



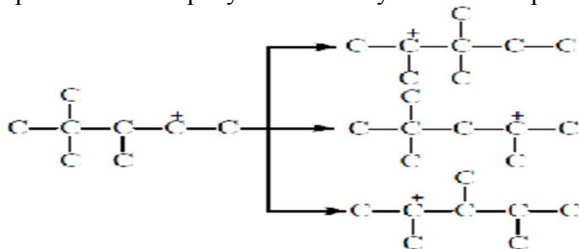
2а. Возможна также изомеризация первичного бутильного катиона в третичный без обмена протонами:



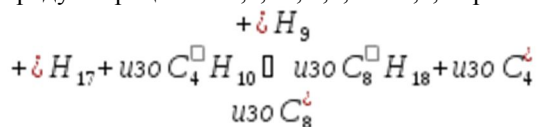
3. Образовавшийся по реакциям 2 и 2а третичный бутильный карбониевый ион вступает в реакцию с бутеном:



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



5. 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.

5. Обрыв цепи происходит при передаче протона от карбокатиона к аниону кислоты:

Алкилирование олефинами в большинстве случаев протекает по ионному механизму через промежуточное образование карбокатионов и катализируется протонными и апротонными кислотами. Реакционная способность олефинов при реакциях такого типа определяется их склонностью к образованию карбокатионов.

Алкилирование парафинов олефинами является равновесным экзотермическим процессом, обратным крекингу углеводородов.



Режим работы процесса алкилирования

Технологический режим установки

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 ⁻¹	0,3...0,5
Концентрация H ₂ SO ₄ , 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

1. Качество сырья

Обычно изобутан алкилируют бутиленом или пропиленом. Процесс проводят в присутствии кислотных катализаторов, поэтому строго ограничивают содержание в сырье соединений, проявляющих основные свойства: соединения азота, щелочь. Также в сырье ограничивается содержание влаги и сернистых соединений. При алкилировании изобутана бутиленами ограничивают содержание легких сумм C_3 и тяжелых сумм C_5 . Обычно в качестве сырья ББФ используются газы каталитического крекинга, иногда термокрекинга, коксования, даже пиролиза. Но в газах пиролиза много диенов, которые образуют сложные продукты взаимодействия с серной кислотой и остаются в кислотной фазе, разбавляя кислоту, что увеличивает его расход.

2. Катализаторы

Применяются серная и фтороводородная кислота. Растворимость изобутана в H_2SO_4 невелика и приблизительно в 30 раз ниже, чем в HF. Олефины в этих кислотах растворяются достаточно хорошо и быстро. В этой связи концентрация изобутана на поверхности раздела фаз намного меньше концентрации олефинов, что обуславливает большую вероятность протекания реакций полимеризации олефинов. Поэтому процесс необходимо вести при постоянном перемешивании.

По совокупности каталитических свойств HF более предпочтителен, чем H_2SO_4 . Процессы фтористоводородного алкилирования характеризуются следующими основными преимуществами по сравнению с сернокислотным:

- меньший выход побочных продуктов;
- повышенный выход алкилата и более высокое его качество;
- меньший расход кислоты;
- более высокая температура процесса (25-40 °C) вместо 7-10 °C и т.д.

Однако большая летучесть и высокая токсичность фтороводорода ограничивают его более широкое применение в процессах алкилирования.

Также применяют твердые кислоты – цеолиты. Они более перспективны.

3. Температура

Процесс алкилирования низкотемпературный, оптимальная температура при сернокислотном алкилировании 10°C. Чем ниже температура, тем больше скорость основных реакций. Но она ограничивается тем, что при низкой температуре повышется вязкость кислоты. Чем выше температура, тем больше скорость побочных реакций. Необходимо организовать интенсивный съем тепла. На современных установках температура поддерживается за счет частичного испарения реакционного потока. При использовании цеолитов оптимальная температура 90..100°C.

4. Давление

При жидкофазном алкилировании давление не оказывает существенного влияния на процесс. При алкилировании изобутана бутиленами давление поддерживают 0,35 - 0,42 МПа. Если сырье содержит пропан-пропиленовую фракцию, то давление в реакторе несколько повышают.

5. Соотношение изобутан: олефин. Избыток изобутана интенсифицирует целевую и подавляет побочные реакции алкилирования. Чрезмерное повышение этого соотношения увеличивает капитальные и эксплуатационные затраты, поэтому поддерживать его выше 10:1 нерентабельно.

6. Соотношение катализатора к сырью

Соотношение катализатор:сырье должно быть в оптимальных пределах, при которых достигается максимальный выход алкилата высокого качества. Оптимальное значение этого отношения составляет около 1,5.

Выводы

Проведя анализ статей по теме процесса алкилирования можно сделать следующие выводы.

1. Понятие и назначение процесса алкилирования множествами авторов схожи, не противоречивы, а именно, что алкилирование предназначено для улучшения высокооктанового числа и характеристик бензина.
2. Важным элементом в процессе алкилирования является разработка и применение различных катализаторов, которые играют важную роль в процессе алкилирования.
3. В процессе алкилирования используют различные принципиальные технологические установки. В зависимости от применяемого сырья, продуктов.

Список использованной литературы

1. Солодова, Н.Л. Алкилирование изопрена олефинами
2. Алкилирование фенола олефинами Нестерова Т.Н
3. Ахметов С.А. Физико-химическая технология глубокой переработки нефти и газа. - Ч.1,2. - Уфа: УГНТУ, 1997. - 279с.
4. Солодова Н.Л., Башкирцева Н.Ю., Козин В.Г., Абдуллин А.И. Современные технологии производства моторных топлив. Казань, Издательство КГТУ, 2009. 337 с.
5. Энциклопедия Техники, Наука. Раздел алкилирования
6. Алкилирование. Нефтехимия. Журнал Neftegas.ru

7. Шириязданов, Р.Р. Суперкислотные цеолитные каталитические системы для алкилирования изобутана олефинами

Словарь глоссарий

№	Наименование	Обозначение		Обозначение
1	алкилат	смесь насыщ. углеводородов изостроения, получаемая алкилированием парафинов (гл. обр. изобутана) олефинами	alkylate	the mixture is saturated. isostere of hydrocarbons obtained by alkylation of paraffins (mainly isobutane) by olefins
2	изомеризация	превращение химического соединения в изомер	isomerization	the transformation of chemical compounds in the isomer
3	полимеризация	процесс образования высокомолекулярного вещества (полимера) путём многократного присоединения молекул низкомолекулярного вещества	polymerization	the formation of high molecular substance (polymer) by joining multiple molecules of low molecular weight substances
4	дисперсность	физическая величина, характеризующая размер взвешенных частиц в дисперсных системах	dispersiveness	a physical quantity characterizing the size of suspended particles in dispersed systems
5	хладагент	рабочее вещество холодильной машины, которое при кипении отнимает теплоту от охлаждаемого объекта и затем после сжатия передаёт её охлаждающей среде за счёт конденсации	refrigerant	the working substance in a refrigeration machine, which on boiling takes heat from the cooled object and then after compression transmits it to the cooling medium due to the condensation
6	изобутан	углеводород класса алканов, изомер нормального бутана (н-бутана)	i-butane	the hydrocarbon class of alkane, an isomer of normal butane (n-butane)
7	рибойлер	это горизонтальный теплообменный аппарат, имеющий две рабочие зоны: трубное пространство и межтрубное пространство, каждое из которых имеет свое расчетное давление, расчетную температуру и материальное исполнение	reboiler	this is a horizontal heat exchanger, having two work areas: tube space and annular space, each of which has its design pressure, design temperature and material design