



КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. АЛЬ-ФАРАБИ

Факультет химии и химической технологии

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Василина Гулзира Кажмуратовна

кандидат химических наук,

Старший преподаватель кафедры физической химии, катализа и нефтехимии

Лекция 11

Алкилирование

План лекции



Теоретические сведения



Механизм процесса



Основные факторы процесса



Технологическая схема

ЦЕЛЬ АЛКИЛИРОВАНИЯ

Получение высокооктанового бензина из легкого углеводородного сырья:

- низших изопарафинов ($i\text{-C}_4\text{-C}_6$)
- низших олефинов ($\text{C}_2\text{-C}_5$)

Алкилирование олефинов $\text{C}_3\text{-C}_5$ изобутаном осуществляют при $T=5\text{-}40\text{ }^\circ\text{C}$ на кислотных жидких или твердых катализаторах с целью получения алкилата (алкилбензина) — ценного высокооктанового компонента автомобильных бензинов.

Алкилат — идеальный компонент для компаундирования с целью получения реформулированных автобензинов

УСЛОВИЯ АЛКИЛИРОВАНИЯ

Катализатор	Рабочая температура, °С
H_2SO_4 96-98%)	0–10
HF (безводный)	20–30
AlCl_3	50–60

Основные факторы процесса

Качество сырья

Наиболее целесообразным сырьем является – **ББФ КК**

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

Максимальное содержание **бутенов -1 и 2.**

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

Нежелательны в сырье – С2 и С3 (увеличивают давление),

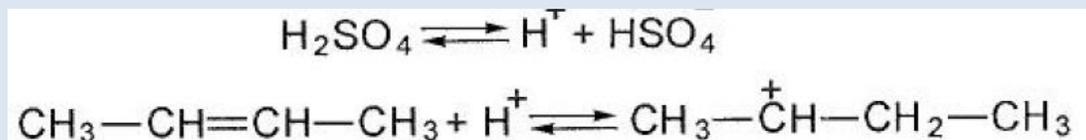
n-бутан (балласт процесса)

Требования к сырью

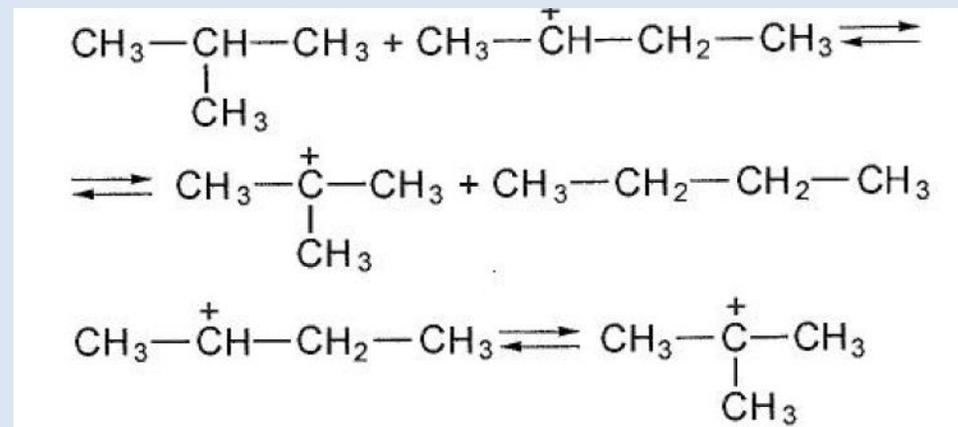
Дивинил, % масс., не более	0,3
Влага, %, не более	0,05
Сера, % масс., не более	0,02

Механизм - карбокатионный

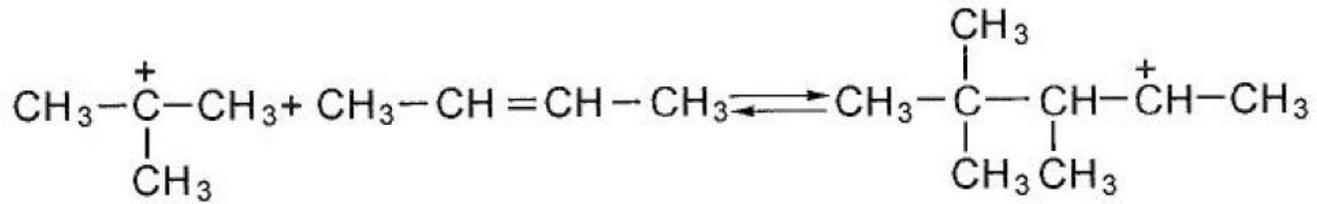
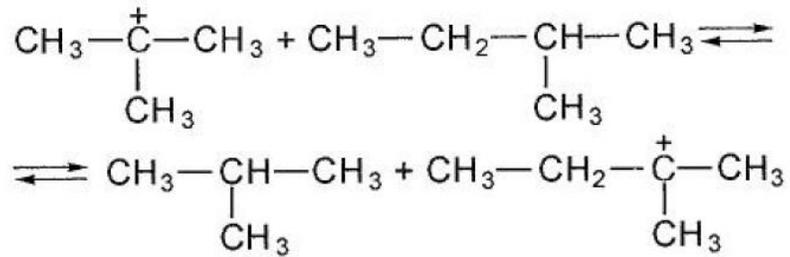
- 1 Инициирование цепи - протонирование алкена:



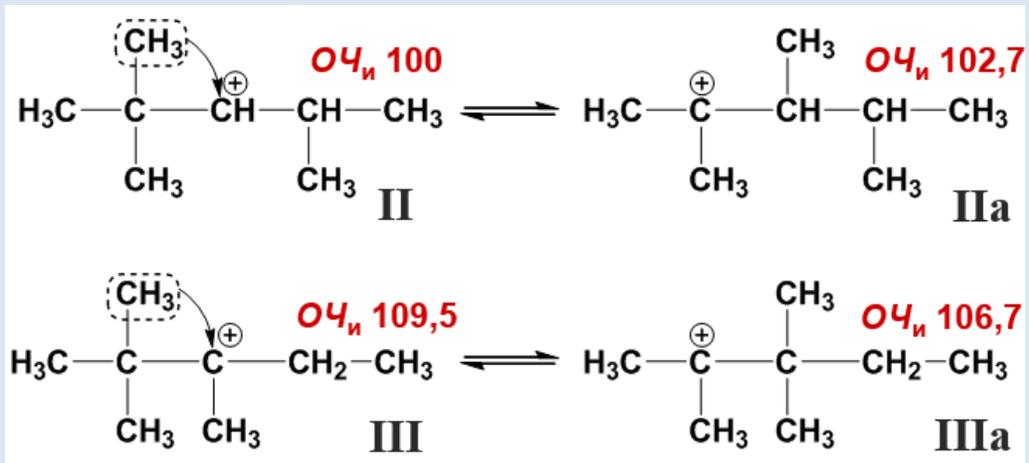
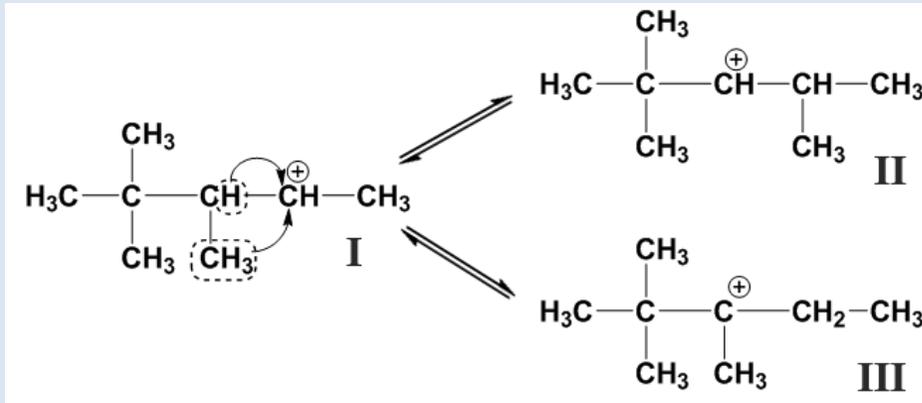
- 2 Развитие цепи:



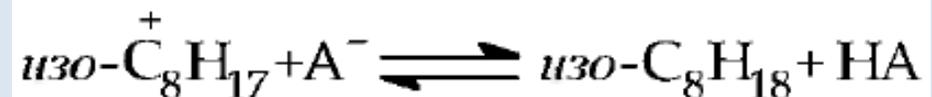
Механизм - карбокатионный



Изомеризация алкилата:



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



Побочные реакции: деструктивное алкилирование, самоалкилирование изобутана, полимеризация алкенов, сульфирование алкенов с образованием сложных эфиров, кислого шлама и др.

Основные факторы процесса

Катализаторы

- Серная кислота
- Фтороводородная кислота
- Цеолиты

Показатели	Процесс AlkyClean (цеолит)	Процесс на H ₂ SO ₄	Процесс на HF
Температура процесса, °C	50-90	4-10	32-38
Отношение изобутан/олефин	8-15 :1	8-10:1	12-15:1

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

Наиболее перспективными катализаторами алкилирования являются **твердокислотные** :

- каталитические системы, содержащие цеолиты, модифицированные благородными или переходными металлами;

- каталитические системы, содержащие цеолит типа фожазит в редкоземельной форме.

Оба типа катализаторов теряют активность в ходе процесса алкилирования и требуют регенерации (время работы до 30 часов).

В первом случае **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, ИНХС РАН), а во втором – **в окислительной атмосфере** (процессы АТК ГрозНИИ).

Основные факторы процесса

Температура

Процесс алкилирования низкотемпературный, оптимальная температура при сернокислотном алкилировании **10 °С**.

Чем ниже температура, тем больше скорость основных реакций. Но она ограничивается - при низкой температуре повышается вязкость кислоты.

Чем выше температура, тем больше скорость побочных реакций. Необходимо организовать интенсивный съём тепла.

На современных установках температура поддерживается за счет частичного испарения реакционного потока. При использовании цеолитов оптимальная температура 90..100°С.

Основные факторы процесса

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.

Соотношение катализатор:сырьё

Соотношение катализатор:сырьё должно быть в оптимальных пределах, при которых достигается максимальный выход алкилата высокого качества.

Оптимальное значение этого отношения составляет около 1:1, и может достичь 1,5 (объемное).

Основные факторы процесса

Соотношение изобутан:олефин

Кислотные катализаторы – вызывают полимеризацию олефинов, поэтому необходимо снижать их концентрацию в реакционной смеси

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

Технологическая схема сернокислотного алкилирования изобутана

