



Химическая технология топлива и углеродных материалов

Лекция № 7

Алкилирование изобутана бутиленом

Лектор – к.т.н., доцент отделения химической инженерии Кривцова Н.И.

Разработчик лекционного материала – к.т.н.,
доцент отделения химической инженерии Юрьев Е.М.



Современный состав технологических процессов российской и зарубежной нефтепереработки (в % на перерабатываемую нефть)

Основные вторичные процессы	Западная Европа	США	Россия	Япония
Каталитический крекинг	15,8	35,8	6,7	19,8
Гидрокрекинг	7,5	9,5	1,9	4
Термокрекинг + висбрекинг	12,2	0,2	5,8	-
Коксование	2,5	16,2	2	2,3
Риформинг, всего	12,7	18,3	11,9	13,9
в т. ч. с непрерывной конфигурацией	4,1	6,1	1,1	6,6
Гидроочистка и гидрооблагораживание топлив, всего в том числе:	49,2	55,3	26,7	77,1
бензинов	9,5	10,3	0,3	2,2
дистиллятов	35,3	41,3	26,4	52,5
остатков тяжелого газойля	4,4	3,7	-	22,4
Алкилирование	1,4	5,6	0,2	0,8
Изомеризация	2,7		0,8	0,3
Производство МТБЭ и других оксигенатов	0,3	0,5	0,1	0,06
Производство ароматики	1,3	2,4	0,8	3,8
Производство масел	1	1,1	1,4	0,9
Производство кокса	0,6	5,2	0,5	0,3
Производство битума	2,8	3,7	3,7	3,8



Содержание, %	Россия (прогноз на 2010 г.)	Россия (среднее по НК «Роснефть» в Самарской области, 2011 г.)	Евросоюз (стандарты Евро-4, 5)
Бутаны	3,5	0,3	3,5
Бензин риформинга	42	35,3	27-35
Рафинат риформинга (АрУ)	-	35,6	-
Бензин каткрекинга	25	0,7	25-30
Алкилат	5	-	8-16
Изомеризат	5	4	7-11
Низкооктановые компоненты	7	17,3	3-4
Оксигенаты	4	5	8-10
Сумма ароматики	38,5	31,5	< 25 %
Среднее ИОЧ	93	92,3	95

В мире на 2002 г.: HF – 123 установки; H₂SO₄ – 94 установки; в США строительство новых HF-установок временно запрещено;
Производство алкилата в России (2009 г.) – ок. 1,5 млн. т/год, причем используются только сернокислотные установки. Основные производители (*на собственные нужды*) - ОНПЗ, Рязанский НПЗ, Уфа, Ярославль, Самара.
Типовая мощность установки – 300 тыс. т сырья в год.



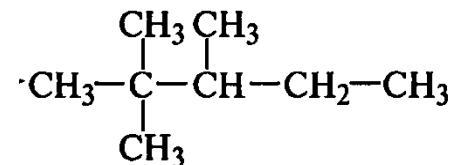
Общая информация

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

Целевой продукт процесса — алкилат,

- состоящий практически нацело из изопарафинов,
- имеет высокое октановое число (90-95 по моторному методу),
- чувствительность бензина - 2-4 (всего !!!);
- не содержит олефинов и ароматики;
- низкое содержание серы;
- низкое ДНП;
- получен из продуктов низкой ценности (для НПЗ);

Октановое число основного компонента алкилата — **изооктана** (2,2,4-триметилпентана) — принято, как известно, за **100**.





Общая информация

Алкилат – т.н. «*безлимитный*» компонент.

Таблица 5.5. Состав бензиновых компонентов и его влияние на свойства суммарного бензина

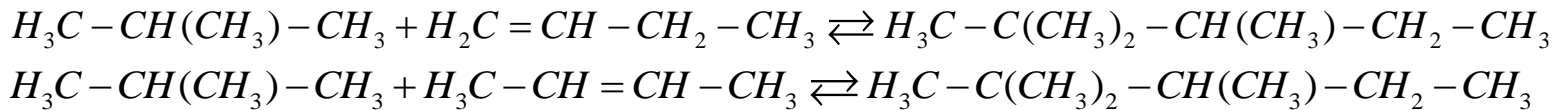
Состав, свойства	Риформат	Катализат (ККФ)	Этанол	МТБЭ	Изомеризат	Алкилат
Ароматические углеводороды	+	+	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
Бензол	+	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
Сернистые соединения	Отс.	+	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
Олефиновые углеводороды	Отс.	+	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
Упругость паров	+	+; –	–	+; –	–	+
Смешиваемость	+	+	–	+	+	+

П р и м е ч а н и е. «+» — присутствие (для состава) и положительное влияние (для свойств); «–» — отрицательное влияние; Отс. — отсутствие (для состава).



Реакции процесса

Изобутан и бутилены дают 2,2,3-триметилпентан

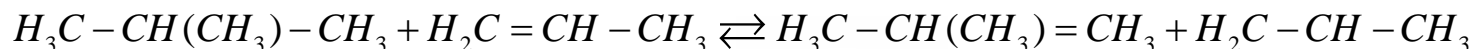


ИОЧ
96

Изобутан и пропилен дают 2,2,3-триметилбутан

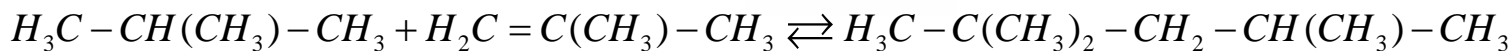


или происходит перенос водорода, образуются изобутилен и пропан



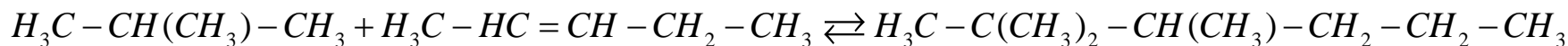
ИОЧ
88

Изобутан и изобутилен дают 2,2,4-триметилпентан (изооктан)



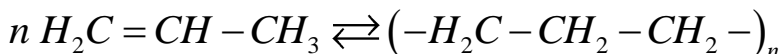
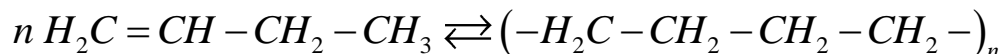
ИОЧ
100

Изобутан и пентилен



ИОЧ
88

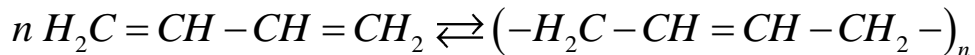
Полимеризация бутиленов и пропилена



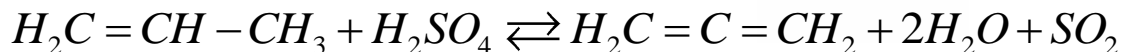
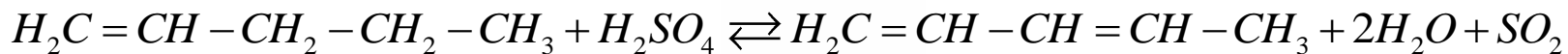
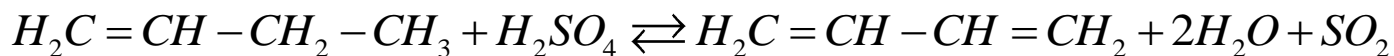


Реакции процесса

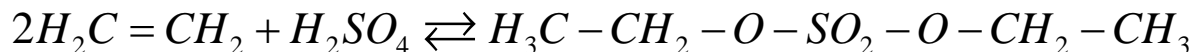
Полимеризация бутадиена



Дегидратация олефинов



Сульфоксосинтез





Общая информация

Типичные катализаторы – кислотные:

- 1) $AlCl_3$ (самые первые процессы – 1932 г.)
- 2) Серная кислота (с 1938 г.)
- 3) Фтористоводородная кислота (с 1942 г.)
- 4) Твердофазный процесс (например, *Alkylene UOP*)

Процесс экзотермичный – 75-95 кДж/моль сырьевого алкена, 960 кДж/кг алкилата.

Термодинамически **выгодны низкие температуры** (ниже 100 град. С), т.к. реакции обратимы (при высоких температурах выгодны реакции крекинга), например для реакции (бутан + бутилен) энергия Гиббса >0 при 142 °С.

Требуется теплосъем и изотермичный режим.

Процесс протекает **в кислотной фазе** – лимитирующая стадия: массопередача реагентов и УВ-фазы в кислотную, скорость пропорциональна поверхности раздела фаз.



Общая информация

Сырье:

- Газы крекинга, пиролиза, коксования;
- Парафины **только с третичным** атомом углерода;
- Олефины могут быть различные, но **алкилат с требуемой $T_{кип}$ дают только бутилены** (также пропилен, но скорость процесса ниже);
- Чем тяжелее сырье, тем ниже выход алкилата** (ниже константа равновесия целевой реакции);

Показатель	Сырье		
	Пропилен	Бутилен	Амилен
Объемный выход алкилата, % на алкен	175...187	170...172	155...160
Объемный расход изобутана, % на алкен	127...135	111...117	96...114
Удельный расход кислоты на алкилат, кг/м ³	216...240	48...72	120
Октановое число алкилата:			
моторный метод	88..90	92...94	91
исследовательский метод	89...91	94...96	92...93

Продукты

- Изооктаны (триметилпентаны, диметилгексаны, метилгептаны);
- Изогептаны и изононаны;
- Алкадиены;
- Три-, тетра- и полиалкены;
- Сложные эфиры;



Катализаторы

<i>Показатель</i>	<i>H_2SO_4</i>	<i>HF</i>
Плотность, кг/м ³	1830,5 (при 20 °С)	955 (при 25 °С)
Температура, °С:		
плавления	10,4	-83,4
кипения	296,2	19,4
Вязкость, сП (мПа · с)	33,0 (при 15 °С)	0,53 (при 0 °С)
Поверхностное натяжение, Н/м · 10 ³	55 (при 20 °С)	8,6 (при 18 °С)
Функция кислотности Гаммета	-12,2	-10,2
Растворимость при 13,3 °С, % мас:		
изобутана в кислоте	0,10	3,1
кислоты в изобутане	≈0,01	0,6
олефинов в кислоте	Значительная	Значительная



Катализаторы

Преимущества HF перед H_2SO_4

- значительно меньший выход побочных продуктов, следовательно, более высокая селективность;
- более высокие выход и качество алкилата → возможность использования пропилен-бутиленовой фракции;
- меньший расход кислоты (0,7 кг вместо 100—160 кг H_2SO_4 на 1 т алкилата);
- возможность проведения процесса при более высоких температурах (25...40 °C вместо 7...10 °C при сернокислотном) с обычным водяным охлаждением;
- возможность применения простых реакторных устройств без движущихся и трущихся частей, обусловленная повышенной взаимной растворимостью изобутана и HF;
- небольшая металлоемкость реактора (в 10...15 раз меньше, чем у сернокислотного контактора, и в 25...35 раз меньше, чем у каскадного реактора);
- легкая регенерируемость катализатора, что является одной из причин меньшего его расхода, и др.

Недостатки HF

- Высокая токсичность кислоты, летучесть, коррозионная активность;

Перспективные катализаторы – твердые цеолитсодержащие (Haldor Topsoe, UOP).



Параметры процесса

Давление – обеспечивает жидкофазный процесс, для ББФ - 3,5-4 атм., при смешивании с ППФ – повышают до 1,2 МПа.

Температура:

H_2SO_4 – 5-13 °С, HF-алкилирование – 25-40 °С

Концентрация кислоты: H_2SO_4 – 93-96 %, HF – 86-90 %

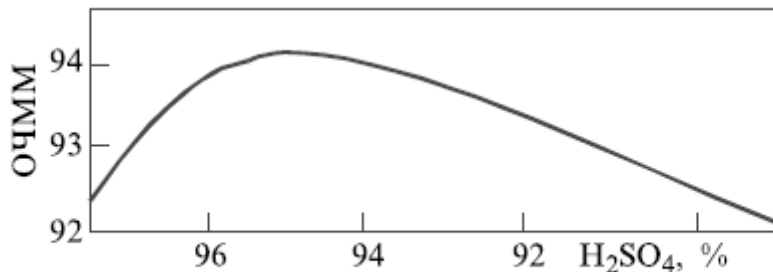


Рис. 6.10. Влияние концентрации серной кислоты на октановое число алкилбензина

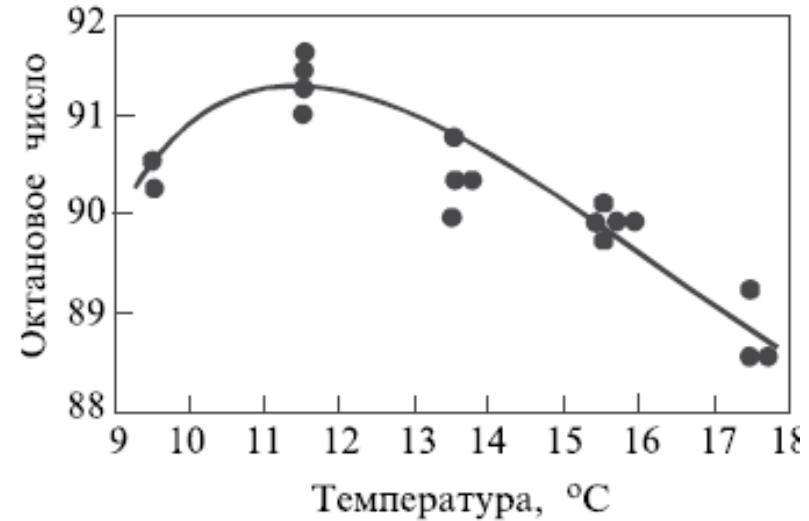


Рис. 6.9. Влияние температуры на октановое число алкилата

Мольное соотношение «изобутан : олефин» - (4-10):1

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

Объемное соотношение кислота : сырье – (1-1,5):1.



Основной аппарат

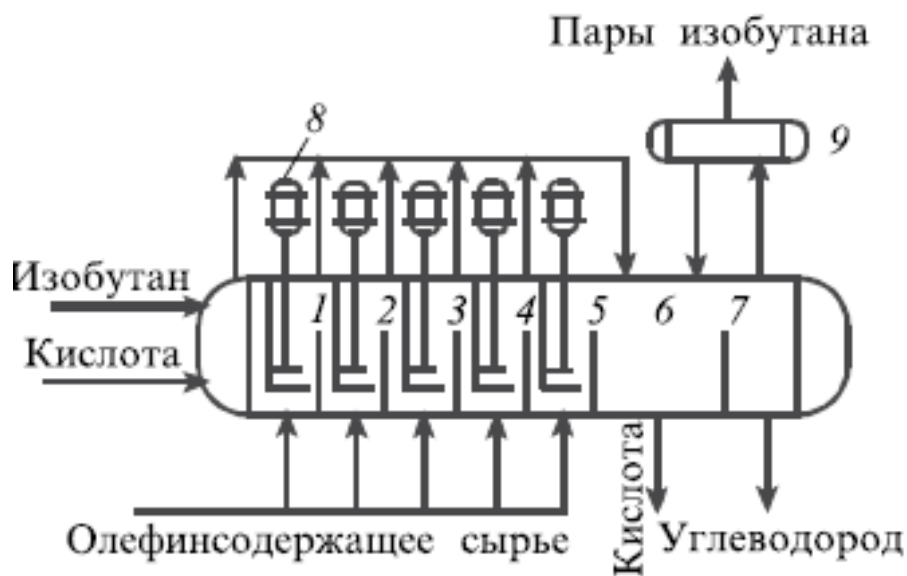


Рис. 6.11. Схема горизонтального каскадного реактора:
1–5 секции реактора; 6, 7 — отстойные зоны;
8 — мешалки; 9 — сепаратор

Алкилат высшего качества при минимуме расхода кислоты достигается при:

- Максимальном увеличении соотношения изобутанов и олефинов в зоне реакции;
- Быстром диспергировании олефинов в эмульсии *кислота-углеводороды*;
- Интенсивном перемешивании;

$$F = \frac{I_E (I/O)_F}{100(SV)_O}$$

where

- I_E = isobutane in reactor effluent, liquid volume %
 $(I/O)_F$ = volumetric isobutane/olefin ratio in feed
 $(SV)_O$ = olefin space velocity, v/hr/v

Алкены растворяются в кислотах практически без ограничений, поэтому важный этап – **растворение изоалкана**

ОСПС олефинов – 0,1-0,6 ч⁻¹

Время контакта: 5-10 мин (HF), 20-30 мин (H₂SO₄);

Технологическая схема

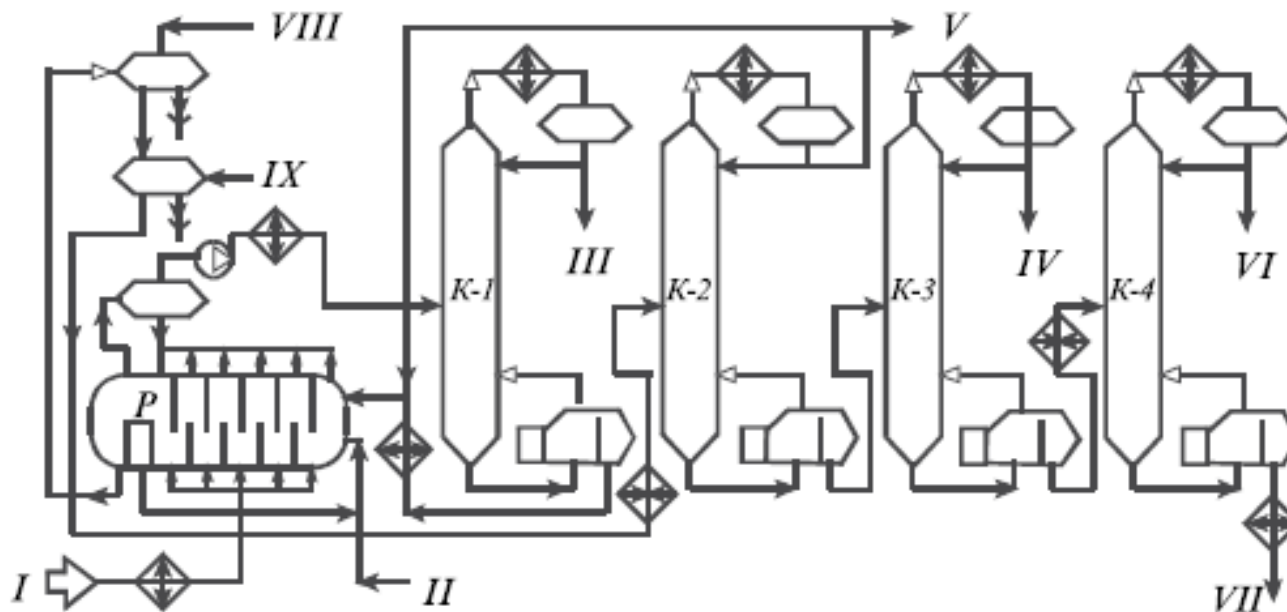


Рис. 6.12. Принципиальная технологическая схема установки сернокислотного С-алкилирования: I — сырье; II — свежая кислота; III — пропан; IV — бутан; V — изобутан; VI — легкий алкилат; VII — тяжелый алкилат; VIII — раствор щелочи; IX — вода



Материальный баланс

	Взято, % мас.	Получено, % мас.
Пропан	6,8	6,3
Пропилен	19,7	0,0
Изобутан	49,5	2,1
Бутилены	19,8	0,0
Н-Бутан	4,2	4,5
Легкий алкилат (н.к.-195 °С)	-	83,1
Тяжелый алкилат (>195 °С)	-	3,0
Потери	-	1,0
Всего	100	100

Типичные данные о выходах и качестве алкилатов сернокислотного алкилирования

	Исходное олефиновое сырье		
	Пропилен	Бутилены	Амилены
Расход изобутана (% об.) на олефины	127-132	110-116	96-114
Теплота реакции, кДж / кг олефина	1950	1430	1160
Общий выход алкилата, % на олефин	175-178	170-172	155-160
Удельный расход кислоты (98 → 90 %), кг/м ³ суммарного алкилата	216-240	48-72	120
ИОЧ алкилата	89-92	94-97	92-93
МОЧ алкилата	88-90	92-94	91



Компонентный состав продуктов

ОЧ	Углеводороды в алкилате	Реагирующий олефин					
		2-бутен	1-бутен	изобутилен	2-метил-1-бутен	2-метил-2-бутен	2-пентен
	Изопентан	2,67	3,00	6,42	19,33	16,91	12,20
	Изогексаны	3,52	3,42	4,01	5,28	4,29	1,40
	2,4-диметилпентан	2,11	2,33	3,41	2,05	2,42	0,72
	2,3-диметилпентан	1,23	1,29	2,29	1,48	1,53	0,48
	2,2,4-триметилпентан	31,14	31,05	29,17	18,97	17,72	9,87
	2,5-диметилгексан + 2,4-диметилгексан	9,16	11,23	9,68	7,96	7,14	2,81
	2,2,3-триметилпентан		-		-	-	-
	2,3,4-триметилпентан	42,24	39,80	23,49	15,85	15,27	7,92
	2,3,3-триметилпентан						
	2,3-диметилгексан	-	-	-	-	-	-
	2,2,5-триметилгексан	2,14	2,02	5,57	11,82	14,84	52,41
	Другие изононаны	0,6	0,79	1,93	3,48	4,18	9,12
	Изодеканы	5,19	5,07	14,03	13,78	15,70	3,07



Продукты

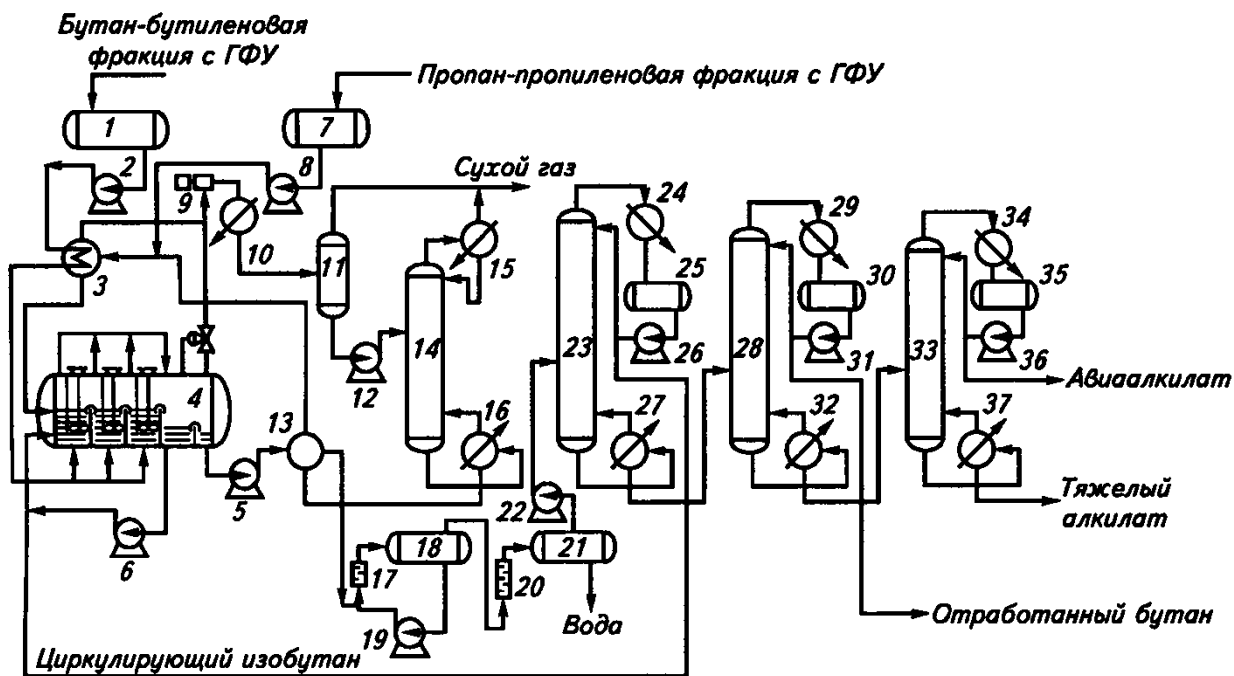


Рис. 5.4. Технологическая схема алкилирования изобутана в автоохлаждающемся реакторе:

1 — емкость для исходного сырья; 2 — насос для подачи сырья; 3 — переохладитель ББФ; 4 — самоохлаждающийся реактор с мешалками; 5 — насос для подачи продуктов алкилирования на зашелачивание; 6 — насос для циркуляции серной кислоты; 7 — емкость для ППФ; 8 — насос для подачи ППФ в систему холодильного блока; 9 — компрессор; 10 — конденсатор; 11 — газосепаратор; 12 — насос для подачи жидкой фазы газосепаратора на ректификацию; 13 — теплообменник; 14 — пропановая колонна; 15 — парциальный конденсатор; 16, 27, 32, 37 — подогреватель-испаритель; 17, 20 — смеситель; 18, 21 — отстойник; 19 — циркуляционный насос; 22 — насос для подачи продуктов алкилирования на ректификацию; 23 — изобутановая колонна; 24, 29, 34 — конденсатор; 25, 30, 35 — емкость для орошения; 26, 31, 36 — насос для подачи орошения; 28 — бутановая колонна; 33 — колонна вторичной перегонки алкилата



Продукты

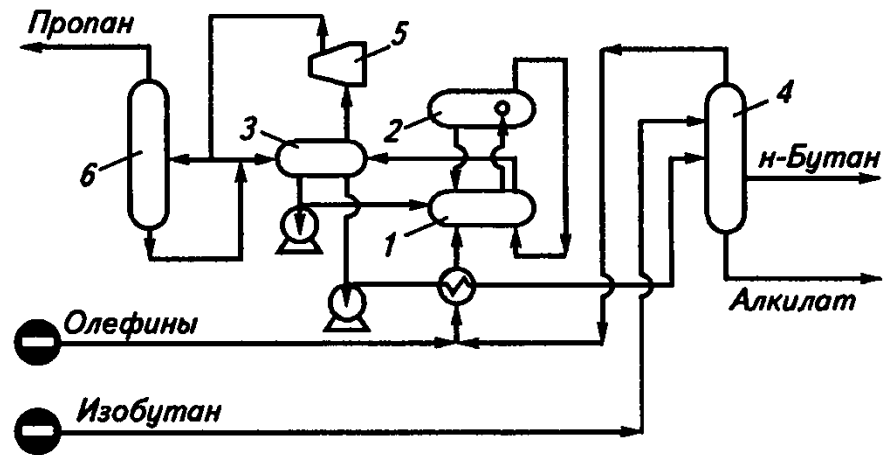


Рис. 5.5. Схема установки сернокислотного алкилирования с поточным охлаждением реакционной смеси (компания «Stratco»):

1 — реактор-контактор; *2* — отстойник; *3* — сепаратор; *4* — деизобутанизатор; *5* — компрессор; *6* — пропановая колонна