

Введение 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. [1,2,3].

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% [4,5]. Повышение глубины переработки нефти приведет к увеличению ресурсов нефтяных газов, богатых олефинами. Вовлечение нефтяных олефинов в химическую переработку с целью дополнительного получения моторных топлив является актуальной задачей отечественной и мировой нефтепереработки. Поэтому структурная перестройка нефтеперерабатывающей промышленности России потребует резкого наращивания мощностей алкилирования [6]. Катализаторы алкилирования изопарафинов олефинами

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. Одной из основных причин этого является высокие затраты на обеспечение катализаторами традиционных процессов алкилирования [7,8]. В настоящее время ежегодный объем продаж катализаторов на мировом рынке составляет около 2 млрд. долларов США из которых, на долю катализаторов алкилирования приходится 34% [2,9]. Совокупные затраты промышленности на приобретение катализаторов алкилирования выше, чем на катализаторы для таких крупнотоннажных процессов, как риформинг (алюмоплатиновые катализаторы) и гидроочистка (алюмокобальтмолибденовые и алюмокобальтникелевые катализаторы) вместе взятые, и лишь немного уступают затратам на катализаторы крекинга, доля которых в объеме годовых продаж составляет 43%. В то же время мощности процессов алкилирования в десятки раз меньше мощностей основных процессов нефтепереработки. Причиной столь высокого уровня затрат является большой

удельный расход серной кислоты, который в ≈ 1000 раз превышает расходы катализаторов риформинга и в $\gg 100$ раз превышает расходы катализаторов крекинга. Расход серной кислоты в процессе алкилирования составляет 80-100 кг на одну тонну целевого продукта [9,10,11]. 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. Алкилирование пропиленом и особенно бутиленами протекает достаточно глубоко. Решающее значение имеет концентрация кислоты. Вместе с основными реакциями алкилирования протекают и побочные реакции: реакции самоалкилирования, деструктивное алкилирование, полимеризация [12]. Реакторы алкилирования Реакция алкилирования изобутана олефинами сопровождается выделением большого количества тепла, которое необходимо отводить из зоны реакции. В производственной практике нашли применение два метода отвода тепла: 1) отвод тепла через поверхность теплообмена, расположенную внутри реактора; в этом случае используются замкнутые холодильные циклы с применением специальных хладагентов – аммиака, пропана; 2) отвод тепла путем испарения в реакционном пространстве компонентов, участвующих в реакции, например, изобутана; в этом случае поверхность теплообмена не нужна, что значительно упрощает конструкцию реактора. В обоих случаях для создания развитой поверхности контакта между сырьем и кислотой внутри реактора устанавливаются перемешивающие устройства. Реакторы с поверхностью теплообмена, расположенной внутри реактора, получили название контакторные реакторы. Разработаны и внедрены в производственную практику вертикальные и горизонтальные контакторные реакторы. Еще в начале развития алкилирования контактный реактор STRATCO был признан самым лучшим, поскольку позволял получать продукт высокого качества при минимальном расходе кислоты. Несмотря на это специалисты компании STRATCO продолжают совершенствовать его конструкцию, повышая активность и селективность реакции алкилирования [9,13]. Существуют также сдвоенные каскадные реакторы, разделенные на секции смешения и зоны отстоя. В каскадном реакторе может быть от трех до шести секций смешения. Работа реактора по принципу «автоохлаждения»: – упрощает его конструкцию, – удешевляет

установки алкилирования, так как позволяет отказаться от специального хладагента – аммиака или пропана. В каскадных реакторах: – удельный расход серной кислоты ~ в 2 раза ниже по сравнению с ее расходом в контакторных реакторах, – выше октановое число алкилата на 2–4 пункта и составляет 92–95 пункта по моторному методу. Однако каскадные реакторы имеют недостатки: – секции смешения взаимосвязаны и нарушение режима в одной из них может привести к нарушению режима всего реактора; – по ходу движения эмульсии концентрация изобутана в реакционной смеси снижается. Показатели работы реакторного отделения при переработке бутан-бутиленовой фракции для реакторов разного типа приведены в таблице 1. Таблица 1 – Показатели работы реакторного отделения при переработке бутан-бутиленовой фракции [13]

Показатели	Средние значения для реакторов	Контакт-торный	Каскад-ный	пятиступенчатый	Горизонтальный
Условия алкилирования	1	2	3	4	
Температура, °С	10	2–7	2–7		
Давление	Необходимое для сохранения жидкой фазы				
Соотношение изобутан: олефины в олефиновом сырье	1,2	1,2	1,2		
в реакционной зоне	внешнее 3–4	17–33	29,6	внутреннее 3–4	
Содержание олефинов в сырье, об. %	30	30	30		
Отношение кислота: углеводороды	1,0–1,1	1,0–1,1	1,0–1,1		
Выход, в % об. от содержания олефинов в сырье: суммарного алкилата	170	170			
легкого алкилата	155–160	160–165	160–165		
Выход, % мас. от суммарного алкилата: легкого алкилата	90–93	93–96	96–98	полимеров 7–10	4–7 2–4
Окончание табл.	1	1	1	1	1
Концентрация кислоты, % свежей	98	98	98		
отработанной	88	88	88		
Удельный расход серной кислоты, кг/т алкилата	200–250				
Октановое число легкого алкилата	ММ 90–91	92–95	92–95	ИМ – 94–97	94–97

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 этом процессе с олефинами реагируют лишь парафины, содержащие третичный углеродный атом. На практике обычно используется изобутан, так как изопентан обладает высоким октановым числом и давлением паров, что исторически позволяло смешивать его непосредственно с бензинами. Однако, там, где экологические нормативы предусматривают снижение допустимого давления паров бензина, изопентан исключается из его состава. В этом случае изопентан также подвергают алкилированию легкими олефинами, особенно пропиленом. Для безводного жидкого фтористого водорода характерно то, что в его присутствии изопарафины алкилируются не только бутиленами и амиленами, но и пропиленом. В присутствии HF реакция алкилирования, в отличие от реакции с серной кислотой, в меньшей степени сопровождается побочными реакциями даже при некотором повышении

температуры. Серноокислотное алкилирование осуществляется при температуре 5-100С, что требует использования специальных хладагентов или испарения с последующим компремированием и охлаждением наиболее легкой части сырья (изобутана) [14,15]. Фтористоводородное алкилирование проводят при более высокой температуре 20-400С, которую можно поддерживать, используя в качестве хладагента воду, кроме того разность плотностей HF и углеводородов значительно ниже в серноокислотном алкилировании, что облегчает создание тесного контакта сырья и катализатора. Несмотря на это преимущество, большая летучесть фтористоводородной кислоты и ее высокая токсичность затрудняет ее широкое применение в качестве катализатора алкилирования (в мире примерно 80% установок серноокислотного и 20% фтористоводородного алкилирования). В процессе фтористоводородного алкилирования оптимальное сочетание экономичности процесса, выхода и качества продукта достигается посредством реакционной системы, работающей с сырьем, не содержащим примесей, при температуре охлаждающей воды, избытке изопарафина и тесном контакте катализатора с углеводородами. Чтобы свести к минимуму расход кислоты и обеспечить хорошее качество алкилата, сырье должно быть осушенным и иметь низкое содержание серы. Схема упрощенной типичной установки алкилирования представлена на рисунке 1. Рис. 1 - Схема упрощенной типичной установки алкилирования: P-1 - реактор, E-2 - отстойник, K-2 - регенератор кислоты, K-1 - деизобутанизатор, E-3,4,6 - узел обработки КОН, K-3 - испаритель, E-5 - узел дефторирования 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. Бутан нормального строения, который может попасть с сырьем, отводится как боковой погон. 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, снизу которой отбирается HF, которая направляется снова в реактор, а углеводородный слой откачивается насосом и частично подается на орошение, а частично после охлаждения в испаритель кислоты. Верхний продукт этой колонны с целью отделения кислоты и изобутана подается в систему верхнего продукта деизобутанизатора. Часть нижнего продукта испарителя используется в

качестве промывочного продукта в регенераторе кислоты, где отмываются продукты полимеризации от катализатора. Полимеры и азеотропные смеси снизу аппарата направляются на нейтрализацию. Алкилат с низа колонны и фракция n-C 4 подвергаются обработке КОН для нейтрализации извлеченной HF. Совершенствование процесса алкилирования Совершенствование процесса алкилирования в настоящее время является актуальной проблемой. 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. Технология алкилирования с применением кислотных катализаторов на твердом носителе, имеющим специфическую кислотность, форму и пористость, исключает применение токсичной и агрессивной жидкой фтористоводородной и серной кислот. Демонстрационные установки с неподвижным слоем катализатора на цеолитовой основе зарекомендовали себя на практике как надежные, экологически безопасные и конкурентоспособные в сравнении с используемыми жидкокислотными технологиями. У современных процессов фтористоводородного и сернокислотного алкилирования есть существенные недостатки. Оба жидких продукта могут серьезно травмировать при попадании на кожу, а HF - и при вдыхании. Это повышает риски. Хотя общая безопасность в отрасли находится на высоком уровне, аварии все же имеют место. На некоторых НПЗ внедряются дорогостоящие мероприятия по снижению рисков. Большинство мощностей алкилирования приходится на установки сернокислотного алкилирования. На средней установке алкилирования производительностью 5000 баррелей/сутки получают приблизительно 50 тонн отработанной кислоты ежедневно. Следовательно, для того чтобы сохранить работоспособность одной установки требуется ежедневная транспортировка большого количества свежей и отработанной кислоты. В совокупности по расчетам ежегодные расходы во всем мире на регенерацию отработанной серной кислоты с установок алкилирования составляют приблизительно \$500 млн. - такой же порядок величины как всемирное потребление катализаторов ККФ. Кроме того, для обоих процессов сернокислотного и фтористоводородного алкилирования требуется удаление из продукции остаточной кислоты при помощи мокрой очистки, промывки и щелочной/известковой нейтрализации. В результате получают промстоки, осадок, и твердые вещества. На установках также получают кислоторастворимые нефтепродукты, загрязненный тяжелый побочный углеводородный продукт, подлежащий сжиганию. наконец, из-за агрессивности и потенциальной опасности условий эксплуатации установки алкилирования требуют высокоуровневого техобслуживания и ремонта. Все вышеперечисленные факторы обусловили необходимость разработки и внедрения в производство безопасной и надежной технологии алкилирования.

Совершенствование процесса алкилирования связано в первую очередь с переходом на использование твердого кислотного катализатора (solid acid catalyst - SAC). Процесс алкилирования с использованием SAC исключает токсичные и агрессивные летучие компоненты, адсорбируемые на твердый носитель как катализатор. Существенно уменьшаются риски по сравнению с используемыми процессами серонокислотного и фтористоводородного алкилирования. В технологии используется надежный катализатор с продолжительным сроком службы без использования галогенных промоутеров. Также важное преимущество технологии очень низкий уровень отходов производства и отсутствие кислоторастворимых побочных нефтепродуктов. Капитальные и эксплуатационные затраты сопоставимы затратам в применяемых технологиях, при этом качество и выходы продукта выше.

Процессы алкилирования на гетерогенных катализаторах Ряд зарубежных фирм пытаются произвести процесс алкилирования на гетерогенных катализаторах [9,13]. Фирмой CLG (США) совместно Akzo Nobel (Голландия) разработан процесс Alky-Clean, в результате которого получают бензин-алкилат, высокооктановый (>96 ис. мет.) бессернистый, без ароматики. В процессе вместо традиционных жидко-кислотных катализаторов (H₂SO₄ или HF) используется твердокислотный цеолитовый катализатор с использованием платины и окиси алюминия, без галогеновых ионов. Катализатор разработан совместно с фирмой Akzo Nobel и не чувствителен к примесям. Изобутан и олефины в соотношении от 8:1 до 10:1 подают в реактор, где поддерживается температура в пределах 50–90оС. Для поддержания высокой активности катализатора по высоте всего реактора используется многозонный ввод потока олефинов. Для обеспечения непрерывности процесса используются 3 реактора. В процессе не используются агрессивные кислоты, он безопасен для здоровья и окружающей среды. Используется стандартное оборудование из углеродистой стали. На 10–12% снижаются капитальные вложения. В процессе ExSact фирмы EXELUS Ins. (США) используются два многопоточных (многосекционных) реактора, один из которых работает в режиме алкилирования в течение 12–24 часов, а другой – в режиме регенерации катализатора (≈2 часа). Специальные внутренние устройства реакторов обеспечивают оптимальное макро- и микроперемешивание реагентов для исключения деградации продуктового изооктана из-за переалкилирования (вторичных реакций изооктана с олефинами с образованием тяжелых углеводородов). Используется специальный фирменный твердо-кислотный катализатор из частиц размерами 1–3 мм. со специальной структурой пор, с сочетанием макро- и микро размеров. В таком катализаторе одновременно обеспечивается хороший доступ к кислотным точкам, большие поверхности с этими точками на микроуровне с минимальным забиванием пор продуктами побочных реакций. Время активного функционирования по сравнению с известными твердокислотными катализаторами увеличено в 4–5 раз и

составляет 15–25 часов. 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. В зависимости от состава сырья, октановое число алкилата находится в пределах 93–98 по исследовательскому методу. Фирмой INL (США) разработан процесс SCA-SCFR. Это твердокислотное алкилирование в неподвижном слое катализатора с его регенерацией путем десорбции отложений тяжелых углеводородов с использованием в качестве десорбента специальной жидкости в сверхкритическом состоянии. Процесс проводится по схеме с двумя реакторами с неподвижным слоем катализатора. Используется специальный катализатор на базе цеолита USY, разработанный совместно с фирмой Marathon Ashland Petroleum. В процессе Alkylene фирмы UOP (США) алкилирование осуществляется в движущемся потоке твердого циркулирующего катализатора с коротким временем контакта реагентов. Олефиновое сырье освобождается от диолефинов, серы, O₂, N₂, смешивается с рецикловым изобутаном и впрыскивается в нижнюю часть лифт-реактора, куда одновременно поступает поток восстановленных катализаторных частиц сферической формы. Реакционная смесь и частицы катализатора поднимаются вдоль лифт-реактора, в котором при 10–40оС происходят реакции алкилирования. При этом контакт реагентов должен быть кратковременным во избежание развития побочных реакций крекинга и вторичной изомеризации. %. На выходе из лифт-реактора катализаторные частицы отделяются от реагентов и под действием гравитации медленно опускаются в кольцевую холодную зону реактивации вокруг лифт-реактора, куда одновременно подается смесь водорода с изобутаном для десорбции осевших на катализатор примесей (полимеров, высокомолекулярных углеводородов). Частично восстановленный катализатор через обводную линию снова подается на вход лифт-реактора. Часть потока катализатора направляется в высокотемпературный регенератор для полного восстановления. Степень превращения олефинов – 95% и выше. Процесс отличается экологической безопасностью, поскольку в нем не используется жидкие кислоты (HF или H₂SO₄). Он может быть реализован также на закрываемых установках производства МТБЭ. Октановое число алкилата 95 ед. (исслед. метод). Процесс,

как правило, комбинируется с процессом для изомеризации бутана в изобутан. Фирмой Lurgi (ФРГ) предложено осуществлять производство высокооктановых компонентов бензина путем алкилирования изобутана легкими олефинами в потоке циркулирующей суспензии твердокислотного катализатора (процесс: Eurofuel). Реактор процесса по конструкции аналогичен с тарельчатой дистилляционной колонной, в которой тарелки играют роль реакционных ступеней. Нетоксичный и некоррозивный катализатор на цеолитной основе в виде суспензии в изобутане вводится в верхнюю секцию реакционной колонны. Ввиду отсутствия необходимости в серной кислоте или фтористом водороде, технология является безопасной, более экологичной, не создает проблем коррозии оборудования. Процесс Ionikylation (University of Petroleum (КНР) – это алкилирование изобутана легкими олефинами в реакторе- статическом смесителе гомогенным катализаторным комплексом на базе ионной жидкости и хлоридов металлов. В большинстве известных процессов алкилирования используются или сильные агрессивные кислоты (HF , H_2SO_4) или твердо-кислотные катализаторы, которые подвержены относительно быстрой дезактивации. Для устранения этих недостатков реакция алкилирования в данном процессе проводится в присутствии комплексного соединения ионной жидкости (специальной соли с низкой температурой плавления) с гомогенным катализатором из хлоридов. Комплексное соединение синтезируется путем растворения в ионной жидкости хлористого алюминия и хлористой меди. В итоге в ионной жидкости возникают несколько видов активных ионов с 2–3-мя металлическими центрами, например, в виде комплексов AlCl_4CuCl . Эти кислые гомогенные катализаторные комплексы ускоряют реакции алкилирования, а после реакции в составе ионной жидкости легко отделяются от продуктового бензина-алкилата и возвращаются снова в цикл. Для повышения выхода триметилпентана (изооктана) кислотность катализаторного комплекса может быть повышена добавлением небольшого количества HCl . Сырьевая смесь фракции C4 (гл. образом, бутиленов) с изобутаном соединяется с рецикловым изобутаном и смесью изобутана с бензином-алкилатом, и поступает в 1-й статический смеситель. За этим смесителем в сырьевую смесь впрыскивается рецикловый поток комплексного соединения ионной жидкости с катализатором в пропорции (ионная жидкость с катализатором): (сырье) = 1,2:1. Далее сырьевая смесь направляется во второй статический смеситель, играющий роль реактора алкилирования. Реакция протекает при температуре около 15°C и 4 кгс/см^2 абс. при времени нахождения смеси в реакторе около 10 мин. Продукты реакции поступают в гравитационный осадитель, где более тяжелая ионная жидкость с катализатором легко отделяется от бензина и отводится из нижней секции в рецикл. Часть смеси избыточного изобутана и бензина-алкилата подается на вход первого статического смесителя с целью регулирования отношения изобутана к олефинам, а основная часть – в ректификационную

колонну для фракционирования. Избыточный изобутан из верхней части колонны охлаждается и направляется на вход 1-го смесителя для поддержания низкой температуры смеси и высокого отношения изобутана к олефинам (около 500:1). Из средней части колонны отводится нормальный бутан, из нижней – высокооктановый бензин-алкилат. В пилотной установке достигнута степень конверсии 99%, причем 30% бензина – изооктан; октановое число 100 ед., содержание ароматики менее 0,3% (об.), олефины отсутствуют. По сравнению с другими технологиями, данный процесс более безопасен и экологичен, используемая ионная жидкость неагрессивна, все оборудование изготавливается из углеродистой стали. Хотя и ионная жидкость дороже серной кислоты в целом процесс экономически более эффективен. В процессе InAlk (фирма UOP (США) осуществляется не прямое алкилирование на твердых катализаторах через реакции полимеризации и насыщения олефинов. Виды сырья: Изобутан, легкие олефины, газы каталитического крекинга, богатые легкими олефинами. Конечные продукты: Высокооктановый бензин-алкилат без ароматики, олефинов и серы, с низким давлением паров. Функционируют около 10 установок, причем большинство на базе модификации старых производств МТБЭ. Сырье – смесь легких олефинов, включая изобутилен, – подогревается и поступает в реактор полимеризации, где изобутилен реагирует с другими олефинами, образуя комбинированные молекулы. В колонне стабилизации – дебутанизаторе продукты реакции освобождаются от бутана. Далее реакционная смесь, богатая изооктаном после подогрева смешивается с водородом и направляется в реактор насыщения. Остаточный водород отделяется от продуктов реакции в сепараторе при сбросе давления и компрессором возвращается на вход реактора насыщения. Растворенные в продукте легкие углеводородные хвостовые газы извлекаются в отпарной колонне. В данном процессе не требуется изобутана, как в процессах прямого алкилирования. На данный процесс могут быть легко переориентированы действующие установки производства МТБЭ. Октановое число бензиновой фракции 93–96 пунктов по исследовательскому методу. Помимо двухступенчатого процесса разработан одноступенчатый процесс с псевдоожиженным слоем катализатора. Процесс осуществляется при температуре 370°C и давлении 98 кПа.