

3 Каталитические процессы вторичной переработки нефтяных фракций. Гетеролитические процессы

- 3.1 Каталитический крекинг (КК).
- 3.2 Алкилирование.
- 3.3 Производство метилтретбутилового эфира (МТБЭ).

3.2 Алкилирование

Теоретические и технологические основы процессов алкилирования изобутана алкенами.

Сжиженный газ каталитического крекинга состоит преимущественно из углеводородов C_3 - C_4 , представляющих собой смесь алкенов и алканов как нормального, так и изостроения. Выход их в зависимости от режима крекинга, качества сырья и катализатора составляет 12–25 % масс.

Наиболее эффективное направление использования многотоннажных ресурсов этих газов - *синтез высокооктановых компонентов бензинов*. В результате достигаются дальнейшее углубление переработки нефтяного сырья, увеличение ресурсов бензинов, повышение качества товарных авиа- и автомобильных бензинов за счет производства алкилата и эфиров.

Использование алкилата как высокооктанового изокомпонента позволяет выпускать товарные авиа- и автомобильные бензины не только с высокой детанационной стойкостью (ДС), но и с меньшим содержанием в них аренов.

На базе газов КК (каталитического крекинга) внедрен в нефтепереработку перспективный *каталитический процесс синтеза МТБЭ* (метилтретбутиловый эфир) из изобутилена и метанола.

Реакции алкилирования протекают с выделением тепла 85-90 кДж/моль (20 - 22 ккал/моль) в зависимости от вида алкена и образующегося изоалкана, поэтому термодинамически предпочтительны низкие температуры, уже при 100 °С и ниже реакцию можно считать практически необратимой. Именно в таких условиях осуществляют промышленные процессы каталитического алкилирования.

Из алканов к алкилированию способны только изоалканы, имеющие третичный атом углерода. Алкены могут быть различными (даже этилен), но чаще всего применяют бутилены, алкилирующие изобутан с образованием $iso-C_8H_{18}$, по температурам кипения наиболее пригодных в качестве компонента бензинов.

Алкилирование протекает, как и каталитический крекинг, по карбений - ионному цепному механизму. Первой стадией процесса (возникновения цепи) является протонирование алкена.

Наряду с основными реакциями, 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 относят реакции деструктивного алкилирования, самоалкилирование изобутана, алкилирование с участием C_3 и C_5 алканов и алкенов, полимеризацию алкенов, сульфирование алкенов с образованием сложных эфиров, кислого шлама и др.

Катализаторы процесса алкилирования - серная и фтористоводородная кислоты. По каталитическим свойствам HF более предпочтительна, чем H_2SO_4 . Процессы фтористоводородного алкилирования характеризуется преимуществами по сравнению с сернокислотным:

- значительно меньший выход побочных продуктов, следовательно, более высокая селективность;
- более высокие выход и качество алкилата;
- значительно меньший расход кислоты (0,7кг 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.

Однако большая летучесть и высокая токсичность HF ограничивают ее более широкое применение в процессах алкилирования.

В отечественной нефтепереработке применяются только процессы сернокислотного алкилирования

Сырье. Алкилированию в нефтепереработке чаще всего подвергают изобутан и значительно реже изопентан (последний является ценным компонентом автомобильного бензина).

Оптимальным сырьем для алкилирования изобутана являются бутилены. В нефтепереработке в качестве алкенового сырья обычно используют бутан-бутиленовую фракцию в смеси с пропан-пропиленовой с содержанием пропилена менее 50 % от суммы алкенов.

Алканы C_3 - C_5 в реакцию алкилирования не вступают и являются инертными примесями. Диены, содержащиеся в сырье, образуют сложные продукты взаимодействия с серной кислотой и остаются в кислотной фазе, разбавляя кислоту, что увеличивает его расход. Поэтому диеновые углеводороды не должны содержаться в сырье.

К сырью алкилирования предъявляют также повышенные требования по содержанию влаги и сернистых соединений. Если сырье КК не подвергалось предварительной гидроочистке, то бутан-бутиленовую фракцию крекинга обычно очищают щелочью или в процессах типа «Мерокс» от сернистых

соединений.

Основы управления процессом сернокислотного алкилирования.

Важными оперативными параметрами, влияющими на материальный баланс и качество продуктов алкилирования, является давление, температура, объемная скорость сырья, концентрация кислоты, соотношения изобутан : алкен, кислота : сырье и интенсивность перемешивания сырья с катализатором.

Давление. При сернокислотном 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 алкилировании 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. Однако повышение температуры (выше 15 °С интенсифицирует побочные реакции в большей степени, чем целевую реакцию). При этом увеличивается содержание малоразветвленных алканов, снижается избирательность реакций, возрастает расход кислоты и ухудшается качество 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 с высокой поверхностью раздела фаз. На практике оптимальный интервал температур 5-13 °С.

Соотношение изобутан : алкен является одним из важнейших параметров алкилирования. Избыток изобутана интенсифицирует целевую и подавляет побочные реакции алкилирования, но поддерживать его выше 10:1 нерентабельно, т.к. чрезмерное повышение этого соотношения увеличивает капитальные и эксплуатационные затраты.

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 ухудшению качества алкилата. Оптимальное значение соотношения (объемного) серная кислота : сырье 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. Экспериментально

установлено: при оптимальных значениях остальных оперативных параметров продолжительность пребывания сырья в реакторе – 200-1200 с, что соответствует объемной скорости подачи алкенов 0,3-0,5 ч⁻¹.

Промышленные установки сернокислотного алкилирования. На отечественных установках применяются реакторы двух типов, отличающиеся способом отвода выделяющегося тепла - охлаждением хладагентом (аммиаком или пропаном) через теплообменную поверхность и охлаждением за счет испарения избыточного изобутана.

В первом случае в алкилаторе-контакторе вертикального или горизонтального типа, снабженном мощной мешалкой, имеются охлаждающие трубы, в которых хладагент испаряется, и его пары направляются в холодильную установку, где снова превращаются в жидкость.

На современных установках 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 5 секций (каскадов) с мешалками, обеспечивающими интенсивный контакт кислоты с сырьем.

(Знать! Схема горизонтального каскадного реактора.

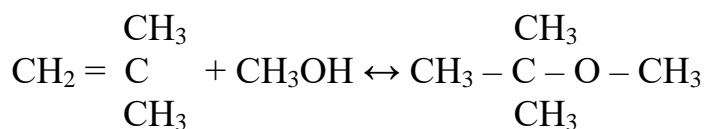
Принципиальная технологическая схема установки сернокислотного алкилирования.)

Контрольные вопросы

1. Указать целевое назначение и значение процесса каталитического алкилирования изобутана олефинами.
2. Механизм каталитического алкилирования изобутана олефинами.
3. Сопоставить по эффективности каталитического действия серную и фтористоводородную кислоты.
4. Влияние качества сырья и оперативных параметров на процесс алкилирования.
5. Разновидности промышленных установок алкилирования, их достоинства и недостатки.
6. Принципиальная технологическая схема установки сернокислотного алкилирования, её технологический режим и материальный баланс.

3.3 Производство метилтретбутилового эфира (МТБЭ)

Основная реакция производства метилтретбутилового эфира - каталитическое алкилирование метанола изобутиленом:



МТБЭ, по сравнению с алкилатом, обладает более высоким октановым числом и низкой температурой кипения, что в совокупности позволяет повысить октановое число преимущественно головных фракций базового бензина.

В товарные автобензины МТБЭ добавляют в количестве 5–15 %. Эфирсодержащие бензины характеризуются дополнительно таким достоинством, как большая полнота сгорания и меньшая токсичность выхлопных газов.

Для промышленного производства этого эффективного октаноповышающего компонента бензинов имеются достаточно широкие ресурсы метанола, получаемого из нефтяного сырья (угля или древесины), а также изобутена на тех НПЗ, где имеются установки КК (каталитического крекинга) или пиролиза (после удаления из пирогаза диенов).

Реакция синтеза МТБЭ изобутилена и метанола протекает по цепному карбоний-ионному механизму с выделением 66 кДж/моль тепла, а её равновесие смещается вправо при повышении давления и снижении температуры.

Помимо основной целевой реакции алкилирования при синтезе МТБЭ протекают побочные реакции:

- димеризация изобутена с образованием изооктилена;
- гидратация изобутилена водой, содержащейся в исходном сырье с образованием изобутилового спирта;
- дегидроконденсация метанола с образованием демитилового эфира;
- если в углеводородном сырье содержится изоамилен, то при его алкилировании с метанолом образуется третичный амиловый эфир (ТАЭ);
- если в метаноле содержится этанол, то образуется этилтретбутиловый эфир (ЭТБЭ).

Катализаторы. Из гомогенных (серная, фосфорная, борная кислоты) и гетерогенных (оксиды алюминия, цеолиты, сульфоугли) кислотных катализаторов в промышленных процессах синтеза МТБЭ наибольшее распространение получили сульфированные ионообменные смолы.

Сочетание реактора с ректификационной колонной в одном реакционно-ректификационном аппарате позволяет:

- обеспечить практически полную конверсию;
- проводить процесс при более низком давлении и более эффективно использовать тепло реакции, снижая энергоёмкость процесса;
- упростить аппаратное оформление и значительно сократить металлоёмкость процесса.

Сырьё. В качестве углеводородного сырья в процессах синтеза МТЭБ наибольшее применение получила бутан-бутиленовая фракция (ББФ) двух процессов - каталитического крекинга и пиролиза.

Ресурсы изобутилена для производства МТБЭ можно увеличить за счёт

н-бутана, содержащегося в попутных нефтяных газах или газоконденсатах, используя процессы дегидрирования и последующей изомеризации бутиленов. Источником изобутиленов могут стать газы термодеструктивных или нефтехимических процессов, в частности, производств изобутиленового спирта. Вторым сырьевым реагентом процесса является метанол марки А.

Параметры процесса. Важными параметрами, влияющими на выход и качество МТБЭ, являются температура, давление, объёмная скорость подачи сырья и соотношение метанол : изобутен.

Процесс синтеза МТБЭ осуществляется в *ректификационно-реакторном аппарате*, состоящем из средней реакторной зоны, разделённой на 3 слоя катализатора и верхней и нижней ректификационных зон с двумя тарелками в каждой. На установке имеются два таких аппарата: на одном из них после потери активности катализатора (через 4000 часов работы) осуществляется предварительная очистка исходной сырьевой смеси от серо- и азотосодержащих примесей, а также для поглощения катионов железа, присутствующих в рециркулирующем метаноле вследствие коррозии оборудования.

(Знать! Принципиальная технологическая схема установки получения метилтретбутилового эфира)

Контрольные вопросы

1. Назначение метилтретбутилового эфира.
2. Основная реакция производства МТБЭ.
3. Побочные реакции производства МТБЭ.
4. Свойства МТБЭ.
5. Состав и типы катализаторов производства.
6. Состав сырья.
7. Параметры и влияние их на процесс.
8. Принцип работы основного аппарата производства МТБЭ.
9. От чего и как осуществляется форконтантная очистка.
10. Технологическая схема процесса.