

# Alkylácia ľahkých uhl'ovodíkov ako zdroj vysokooktánových motorových benzínov

## 1. ÚVOD

Alkylácia izobutánu ľahkými olefímnami, katalyzovaná silnými minerálnymi kyselinami, je ako technologický proces v rafinériach známa viac ako 60 rokov. Spočiatku, v priebehu rokov druhej svetovej vojny, sa ako olefinická zložka využívali predovšetkým butény, vznikajúci alkylát sa spracovával a poskytoval veľké množstvá vysokooktánového leteckého benzínu pre armádu. Po skončení vojny sa záujem o letecký benzín a tým aj o alkyláciu, s výnimkou obdobia kórejskej vojny, znižoval. K obratu došlo až so zvyšujúcimi sa požiadavkami na veľké množstvá vysokooktánových motorových benzínov.

Pôvodné alkylačné jednotky ako jedinú olefinickú surovinu používali butény, aj keď sa vykonávalo pomerne veľa výskumov zameraných na možnosť alkylácie za použitia etylénu, propylénu a amylénu. Alkylácia etylénom sa v súčasnosti vo väčšej miere nepoužíva.

Aj v súčasnosti sa predpokladá, že v priebehu nasledujúceho obdobia bude v dôsledku programov čistých a reformovaných benzínov dochádzať k nárastu výrobných kapacít.

Významnými charakteristikami alkylačných benzínov sú: nízky tlak pár podľa Reida, nízka hodnota konca destilácie, nízky obsah benzénu, olefinov a aromátov, ako aj vysoké oktánové číslo. Všetky tieto vlastnosti sa podielajú na tom, že alkylát sa považuje za vynikajúcu zložku pre miešanie auto-benzínov.

Súčasná odhadovaná svetová kapacita alkylačných jednotiek je 1,8 miliónov barelov za deň. Viacej ako 70 % tejto kapacity je inštalovaných v Spojených štátach a Kanade, 10 - 15 % v Európe a približne 10 % kapacity je inštalovaných v Ázii a pacifickej oblasti.

## 2. CHEMIZMUS ALKYLÁCIE

V prítomnosti silnej kyseliny pôsobiacej ako katalyzátor, dochádza ku alkylačnej reakcii, pri ktorej sa ľahké olefíny  $C_3$  –  $C_5$  zlúčujú s izobutánom. Aj keď k alkylácii môže dochádzať pri vysokej teplote aj bez prítomnosti katalyzátora, z ekonomickejho hľadiska je dôležitý iba proces prebiehajúci pri nízkych až miernych teplotách za použitia silných kyselín.

Alkylačné reakcie sú zložité, takže výsledný produkt má široké destilačné rozmedzie. Alkylačiou za normálnych podmienok vzniká od 75 až do viac ako 150 rôznych izomerických parafinov. Pri dôslednom dodržaní prevádzkových podmienok bude produkt spadať do destilačného rozmedzia benzínu s oktánovým číslom motorovou metódou od 88 do 95 a s oktánovým číslom výskumnou metódou od 90 do 98.

Komerčné jednotky sa projektované tak, aby uprednostňovali reakcie poskytujúce produkt v destilačnom rozmedzí benzínu a minimalizovali konkurenčné reakcie. Niektoré nežiaduce reakcie môžu mať za následok, z hľadiska oktánového čísla a konca destilácie, zhoršenú kvalitu produktu alebo zvýšenú spotrebu kyseliny.

## 2.1 Reakčný mechanizmus

Všeobecne sa vie, že alkylácia izobutánu účinkom olefinov  $C_3$  –  $C_5$  prebieha v sérii následných a paralelných reakcií, ktorým dochádza prostredníctvom karbokatiónových medzi-stupňov. Všeobecnú reakčnú schému alkylácie buténu je možné zhŕnúť nasledovne.

V prvom kroku dochádza k adícií protónu na olefinu za vzniku terc-butylóvého katiónu. Pri takejto reakcii za použitia kyseliny sírovej dochádza k vzniku alkylsulfátov. Niekoľko sa alkylsulfáty nazývajú aj estermi. Propylén má na rozdiel od olefinov  $C_4$  alebo  $C_5$  tendenciu poskytovať stabilnejšie alkylsulfáty. Pri 1-buténe alebo 2-buténe môže presunom metylového radikálu dochádzať k izomerizácii sekundárneho butyl katiónu za vzniku stabilnejšieho terc-butylóvého katiónu. Tieto pravotné reakcie sú potrebné pre vznik väčšieho množstva iónov, ale za ustáleného stavu sa stávajú menej dôležitými. Tieto reakcie sa obvyčajne pri použití čerstvej kyseliny prejavia zvýšenou spotrebou kyseliny. Terc-butylóv katión potom vstupuje do reakcie s olefínom za vzniku príslušného  $C_8$  karbokatiónu. Tieto  $C_8$  karbokatióny môžu prostredníctvom prenosu vodíkového katiónu a presunom metylového radikálu vytvárať stabilnejšie katióny. Takto vzniknuté  $C_8$  katióny podliehajú rýchlejšiemu prenosu vodíkového katiónu ako izobután alebo iné zlúčeniny, čím dochádza k regenerácii terc-butylóvého katiónu a obnovovaniu reťazovej reakcie. Nanešťastie tu dochádza nie len k alkylačným reakciám, ale aj veľkému počtu sekundárnych reakcií, ktoré vo všeobecnosti zhoršujú kvalitu výsledného alkylátu.

## 2.2 Sekundárne reakcie

Adíciou druhého olefínu ku  $C_8$  katiónu vzniknutému pri prímrnej reakcii dochádza ku polymerizácii. Takto vzniknutý  $C_{12}$  katión môže ďalej s olefínom reagovať za vzniku väčšieho katiónu. Podľa vyššie popísaného mechanizmu môžu ďažšie katióny v istom momente podstupovať prenos vodíkového katiónu z izobutánu za vzniku  $C_{12}$  –  $C_{16}$  izoparafínu a terc-butylóvého katiónu. Tieto ďažšie molekuly majú tendenciu znižovať oktánové číslo, zvyšovať teplotu  $T_{90}$  a koniec destilácie alkylátu v ktorom sú obsiahnuté. Súčasne sa predpokladá, že niektoré z týchto katiónov majú tendenciu ostávať v podobe alkylsulfátov a pretrávať v kyselinovej fáze, v konečnom dôsledku sa stať olejovitými látkami rozpustnými v kyseline, zodpovednými za spotrebovávanie kyseliny.

Disproporcionáciou dochádza k zániku dvoch molekúl alkylátu za vzniku jedného izoparafínu s vyššou a jedného izoparafínu s nižšou molekulovou hmotnosťou ako mali pôvodné molekuly. Experimentálne údaje naznačujú, že k disproporcionácii izoparafínov dochádza pri kontakte s kyselinou v neprítomnosti olefinov. Niektoré izoparafíny sa zdajú byť viacero náchylné na disproporcionáciu ako ostatné.

U väčších izoalkylóv katiónov môže dochádzať k štiepeniu za vzniku menších katiónov a olefinov. Olefiny a katióny vznikajúce štiepením podliehajú všetkým vyššie uvedeným reakciám za vzniku celej rady parafinických uhl'ovodíkov.

Pri alkylácii amylénu za vzniku izopentánu a trimetylpen-tánu sa uplatňuje mechanizmus prenosu vodíka. Mechanizmus prenosu vodíka sa uplatňuje u izoamylénu aj u normálnych amylénu. U normálnych amylénu sa uplatňuje aj ďalší krok pričom najprv reagujú s terc-butylóvym katiónom za vzniku trimethylhexánového katiónu. Trimethylhexánový katión izomerizuje na iné trimethylhexánové katióny a fragmenty, ktoré sú zdrojom izoamylénu a terc-butylóvym katiónu. Prostredníctvom prenosu vodíka dochádza ku konverzii izoamylénu na izopentán a terc-butylóv katión konvertuje na izobutén.

Izobutén reaguje s izobutánom za vzniku trimetylpentánov. Reakcia prenosu vodíka má za následok celkové zvýšenie spotreby izobutánu, ako aj zvýšenie výťažku a oktánového čísla za súčasného zvýšenia produkcie izopentánu.

### 3. PREVÁDZKOVÉ PARAMETRE

#### 3.1 Premenné prevádzkové parametre

Na kvalitu produktu a na prevádzkové náklady jednotky alkylácie vplýva päť dôležitých premenných prevádzkových parametrov. Sú to:

- koncentrácia izobutánu,
- teplota,
- koncentrácia čerstvej kyseliny,
- objemová rýchlosť olefín,
- miešanie.

#### Koncentrácia izobutánu

S cieľom podporenia požadovaných alkylačných reakcií do ktorých vstupuje izobután a olefíny, je v reakčnej zóne potrebné udržiavať vysokú koncentráciu izobutánu. Nízky pomer izobután - olefín zvyšuje pravdepodobnosť polymerizácie olefín - olefín a následným znížením oktánového čísla produktu. Polymerizačné reakcie majú za následok aj zvýšenú tvorbu olejovitých vedľajších produktov rozpustných v kyseline a zvýšenú spotrebu kyseliny.

Molárny pomer izobután - olefíny sa za normálnych okolností pohybuje v rozsahu 5:1 až 10:1. Aj keď má zvýšený pomer izobután - olefíny príaznivý účinok na všetky olefíny, najpríaznivejší účinok sa prejavuje u propylénu. Oktánové číslo alkylátov vyrábaných z olefínov  $C_4$  a  $C_5$  sa so zvýšujúcim pomerom izobután - olefíny zvyšuje.

#### Teplota

Alkylácia za prítomnosti kyseliny sírovej sa zvyčajne uskutočňuje pri teplote 10 °C, alkylácia za prítomnosti kyseliny fluorovodíkovej pri teplote 20 °C až 40 °C. Vyššie reakčné teploty mimoriadne podporujú polymerizačné reakcie a následne spôsobujú zriedovanie kyseliny. Pri zvýšených teplotách súčasne dochádza k zvyšovaniu korózie zariadení. Na druhej strane nízke reakčné teploty znižujú rýchlosť odsadzovania kyseliny od alkylátu, čím dochádza k zmene zloženia kyseliny odchádzajúcej z usadzovača. Z hľadiska výsledného oktánového čísla sa negatívny účinok zvýšenej reakčnej teploty prejavuje u všetkých typov surovín, aj keď sa zdá, že olefíny  $C_3$  a  $C_5$  sú o niečo tolerantnejšie.

#### Koncentrácia čerstvej kyseliny

S klesajúcou koncentráciou čerstvej kyseliny sa zvyšuje tvorba látok rozpustných v kyseline. Olefíny  $C_4$  a  $C_5$  sa so znížovaním koncentrácie kyseliny vyznačujú iba miernym nárastom spotreby, zatiaľ čo u propylénu je zvyšovanie spotreby kyseliny podstatne vyššie.

#### Objemová rýchlosť olefín

Objemová rýchlosť olefín je definovaná ako objem olefínu nastreknutého za hodinu, delený priemerným objemom kyseliny v kontaktore. Hodnoty objemovej rýchlosťi sa najčastejšie pohybujú v rozmedzí 0,25/hodinu až 0,50/hodinu. Vo všeobecnosti platí, že vyššie objemové rýchlosťi zvyšujú spotrebu kyseliny a súčasne znižujú oktánové číslo alkylátu. Ďalším dôsledkom je, že pri vyšších objemových rýchlosťach vystáva problém odvedenia reakčného tepla s následným stúpaním teploty v kontaktore, so všetkými vyššie uvedenými nepriaznivými účinkami.

#### Miešanie

Dôležitým parametrom alkylačnej reakcie je miešanie, nakoľko rýchlosť reakcie závisí od emulzie uhl'ovodíkov v minerálnej kyseline. Jedná sa o súvislú kyselinovú emulziu, o ktorej sa predpokladá, že k reakcii dochádza na rozhraní kyseliny a uhl'ovodíkov. Čím je emulzia lepšia, tým sú kvapôčky jemnejšie a tým je lepší priebeh reakcie.

#### 3.2 Ostatné prevádzkové parametre

Na proces alkylácie v rôznej mieri vplývajú aj ďalšie prevádzkové parametre. Medzi tieto patrí obsah zriedujúcich látok, obsah vody v kyseline a znečistujúce látky v surovinách.

#### Zriedujúce látky

Zriedujúce látky sú zložky, ktoré nevstupujú do alkylačnej reakcie. Tieto látky iba zaberajú priestor a prechádzajú procesom. Najbežnejšimi zriedujúcimi látkami sú propán, n-bután a n-pentán. Väčšie množstvo zriedujúcich látok obmedzuje zdržný čas surovín v kontaktnom priestore. Z kinetického hľadiska zriedujúce látky „prekážajú“ alkylačným reakciám.

#### Obsah vody v kyseline

Dôsledkom nežiaducích alkylačných reakcií dochádza k vzniku vedľajších produktov a k následnému zriedovaniu kyseliny vedľajšími uhl'ovodíkovými splodinami rozpustnými v kyseline. Súčasne dochádza aj k zriedovaniu kyseliny vodu zo surovín.

Kyselina s vyšším obsahom vody má vo všeobecnosti za následok nižšie oktánové číslo alkylátu. Najlepšou ochranou proti zriedovaniu kyseliny vodou je odstrániť zo surovín čo najviacej vody.

#### Oleje rozpustné v kyseline

Dôsledkom polymerizačných reakcií postupne dochádza k zriedovaniu kyseliny makromolekulovými olejmi rozpustnými v kyseline. Vedľajším účinkom prítomných olejov rozpustných v kyseline je pôsobenie ako povrchovoaktívne látky a príaznivý účinok na tvorbu emulzie kyseliny a uhl'ovodíkov.

#### Znečistujúce látky v surovinách

V uhl'ovodíkových surovinách sa okrem vody vyskytujú aj ďalšie znečistujúce látky. Znečistujúce látky v rôznej mieri spotrebovávajú kyselinu, ale na výsledné oktánové číslo alkylátu nemajú význačnejší vplyv. Najbežnejšie a najzávažnejšie znečistujúce látky sú: voda, 1,3-butadién, etylmerkapton, etyl-disulfid, sírovodík, metanol, etylén, dimetyléter, MTBE, izoprén, 1,3-pentadién, 1,4-pentadién a pentín.

### 4. OSOBITNÉ HĽADISKÁ A VZÁJOMNÉ PÔSOBENIE RÔZNYCH OLEFÍNOV

V minulosti sa pri výrobe alkylátu používal izobután s buténmi. Z ekonomických dôvodov sa k buténom môže pridať určité množstvo propylénu. V poslednej dobe sa medzi suroviny pre alkyláciu zahŕňajú aj amylény, ktoré majú napomôcť splniť požiadavky na nižší tlak pára a znižiť obsah olefínov v polotovaroch pre miešanie autobenzínov.

Za bežných podmienok alkylácie buténmi, pri použití propylénu a amylénov vzniká alkylát, ktorý má podstatne nižšie oktánové číslo ako buténový alkylát. Aj spotreba kyseliny ako katalyzátora je u propylénu a amylénov podstatne vyššia. Podľa predpokladu je pri alkylácii izobutánu zmesou olefínov  $C_3$ ,  $C_4$  a  $C_5$  oktánové číslo výsledného produktu nižšie a spotreba kyseliny vyššia. Napriek tomu, po zohľadnení niektorých špeci-

fických výhod propylénu a amylénov, je ich použitie možné považovať za výhodné. Výraznejší prospech je možné dosieľať rozdelením jednotlivých homológov olefínov a ich separátnym spracovaním alkyláciou za špecificky vhodných podmienok.

Pri rozhodovaní ako a kedy olefíny rozdeľovať je potrebné zvažovať interakcie medzi jednotlivými olefínmi. Vzájomné interakcie malú vplyv na spotrebu kyseliny, ako aj na výsledné oktánové číslo alkylátu.

### Propylén a butény

Interakcie, ku ktorým dochádza pri súčasnej alkylácii propylénom a buténmi ovplyvňujú aj oktánovú úroveň alkylátu. Aj keď malé množstvo propylénu na spotrebu kyseliny vo väčšej miere nevplýva, oktánové číslo výsledného alkylátu sa znižuje vo väčšej miere, než ako by zodpovedalo obsahu propylénu v surovine. Zmeny zloženia alkylátu sa prejavujú zvýšením obsahu parafinov  $C_{10}+$ , čo by mohlo znamenať interakciu stabilných sulfátov propylénu a ostatných olefinov. Zdá sa, že sulfáty propylénu reagujú s ďalšími olefínmi  $C_3-C_5$  za vzniku katiónov  $C_6-C_8$ . Tieto katióny môžu podliehať presunu vodíka za vzniku izoparafinov  $C_6-C_8$  alebo sa zlučovať s izobutánom za vzniku katiónov  $C_{10}-C_{12}$  alebo ľažších. Tieto väčšie katióny môžu podstupovať aj ďalší presun vodíka a následne narastať alebo sa štiepiť na rôzne izoparafíny. Ak sa do suroviny pridávajú butény alebo amylény, následne sa znižuje obsah prítomných sulfátov propylénu.

Pretože interakciou propylénu a buténov dochádza k vzniku veľkého množstva ľažších izoparafínov, má to zásadný vplyv na destilačnú charakteristiku výsledného alkylátu. Alkyláciou zmesi propylénu a buténov dochádza k vzniku alkylátu s vysokým koncom destilácie. Aby k tomuto úkazu nedochádzalo, je lepšie alkylovať propylén a butény podľa možnosti oddelene.

### Izobutén a butény

Butény sa alkyláciou spracovávajú už pomerne dlho, ale väčšina skúsenosti je obmedzená na buténové suroviny s obsahom 28 % izobuténu a na suroviny, ktoré prešli jednotkou MTBE, a ktoré obsahujú menej ako 5 % izobuténu. Alkylát vyrobený z rafinátu z jednotky MTBE má zvyčajne výšie oktánové číslo ako alkylát vyrobený zo suroviny s obsahom 28 % izobuténu.

### Amylény

Pre zníženie tlaku párov a obsahu olefínov v surovinách pre miešanie autobenzínov sa postupne presadzuje alkylácia amylénov. Optimálne reakčné podmienky sú pri amylénoch podobné ako pri buténoch. Amylény sa v porovnaní s buténmi vyznačujú výššou spotrebou kyseliny.

V amylénovej surovine je zvyčajne v značnom množstve zastúpený izopentán. Pomer izopentánu k amylénom je okolo jedna k jednej. Podobne ako izobután aj izopentán je reaktívny a dá sa alkylovať účinkom propylénu, buténov a amylénov. Nanešťastie, pri alkylácii izopentánu a amylénov vzniká alkylát s nižším oktánovým číslom a súčasne sa zvyšuje koniec destilácie. Zaujímavým poznatkom je skutočnosť, že oktánové číslo motorovou metódou sa stáva vyšším ako oktánové číslo výskumnou metódou.

### Amylény a propylén

Pri kombinovanej surovine obsahujúcej olefíny  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$  okrem interakcií propylénu s buténmi, dochádza aj k interakciám propylénu s amylénmi. Interakcie propylénu a amylénov môžu v značnej miere vplývať na spotrebu kyseliny ako aj na výsledné oktánové číslo alkylátu. Zistilo sa, že pri určitom pomere propylénu k amylénom dochádza k výraznému

zniženiu spotreby kyseliny. Vo všeobecnosti platí pravidlo, že čím je vyššie oktánové číslo výsledného produktu, tým je nižšia spotreba kyseliny. Pri zmesiach propylénu s amylénmi toto pravidlo platí skôr v opačnom zmysle.

## 5. PRIEMYSELNÉ SPÔSoby VÝROBY ALKYLÁTU

V súčasnosti sú známe tri spôsoby výroby alkylátu, z toho dva spôsoby sa priemyselne využívajú už viac ako polstoročie, v treťom prípade sa jedná o pomerne nový spôsob ktorého priemyselné využitie sa iba chystá. Pri prvých dvoch spôsoboch výroby alkylátu sa používa homogénny katalyzátor, kyselina fluorovodíková (HF) alebo kyselina sírová ( $H_2SO_4$ ), v treťom prípade sa používa heterogénny katalyzátor nachádzajúci sa na pevnom katalytickej lôžku.

### 5.1 Alkylácia v prítomnosti koncentrovanej kyseliny sírovej

Jedná sa o najrozšírenejší spôsob výroby alkylátu, približne 70 % jednotiek vo svete používa ako katalyzátor kyselinu sírovú.

#### 5.1.1 Alkylácia Stratco, Inc.

**Popis:** Jednotky sú určené na spracovanie zmesi propylénu, buténov a amylénov. Prúdy olefínov a izobutánu, spoločne s prúdom recyklovanej kyseliny sírovej vstupuje do kontaktora. Kvapalina obsiahnutá v kontaktore cirkuluje veľmi veľkou rýchlosťou, takže vzájomne reagujúce uhlíkovodíky a kyselina slúžiaca ako katalyzátor, prichádzajúca z kyselinového usazovača, sa dostávajú do kontaktu na veľkej stykovej ploche. Teplotné rozdiely vzájomne reagujúcich kvapalín obsiahnutých v kontaktore nepresahujú 1°C. Reakčné splodiny po prechode odlučovačom vstupujú do deizobutanizéra. Plynná fáza z odlučovača vstupuje do kompresora, výtlak kompresora je vyústený do depropanizačnej kolóny.

Hlavový produkt deizobutanizéra a vratné chladiace čindlo zo spodku depropanizačnej kolóny tvoria celkový recyklovaný izobután vstupujúci do reakčnej zóny. Celkový recyklovaný izobután a všetky ostatné uhlíkovodíky sa v kontaktore udržiavajú v kvapalnej fáze a tým vytvárajú priaznivé podmienky pre alkylačnú reakciu.

**Kvalita produktu:** Dokonale debutanizovaný alkylát má oktánové číslo výskumnou metódou (OČVM) v rozmedzí 92 až 96 čistej látky a oktánové číslo motorovou metódou (OČMM) v rozmedzí 90 až 94 čistej látky. Pri spracovaní nerozvetvených buténov dosahuje debutanizovaný celkový alkylát OČVM hodnotu až 98 čistej látky. Celkový alkylát z nerozvetvených buténov má koniec destilácie menej ako 200°C a celkový alkylát zo zmesi obsahujúcej amylény má koniec destilácie vo väčšine prípadov menej ako 215°C.

**Ekonomika (základ: buténová surovina):**

#### Investičné náklady

(základ: jednotka o kapacite 1 111 t/d), \$ na 1/9 t/d 3500

**Energie**, typická spotreba na 1/9 tony alkylátu

Elektrina, kWh	13,5
----------------	------

Para, 1 MPa(p), kg	82
--------------------	----

Chladiaca voda (chladiace pásmo 20°C), m <sup>3</sup>	7
---	---

Kyselina, kg	6,8
--------------	-----

Lúh, kg	0,05
---------	------

**Inštalovaná kapacita:** Takmer 67 000 t/d inštalovanej kapacity.

### 5.1.2 Alkylácia ExxonMobil Research & Engineering Company

**Popis:** Olefínová surovina a recyklovaný izobután sa privádzajú do miešaného reaktora, chladeného odťahovaním vlastných výparov. Zapustené miešadlá umožňujú dôkladný styk reagujúcich surovín a katalyzujúcej kyseliny. Reakčné teplo sa z reaktora odvádza vysokoučinným odťahovaním vlastných výparov. Uhľovodíky odparené v reaktore, ktoré svojim výparným teplom udržiavajú v reaktore teplotu okolo 5°C, sa odvádzajú do sania chladiaceho kompresora, kde dochádza k ich kompresii a kondenzácii. Časť skondenzovaných uhľovodíkov sa vracia späť do reaktora a druhá časť kondenzátu sa vedie do depropanizéra kde sa zbavuje propánu privedeného v surovinách. Produkt odchádzajúci z reaktora odchádza do usadzovača, kde dochádza k oddeleniu kyseliny od uhľovodíkov. Kyselina sa vracia späť do reakcie. Uhľovodíky z usadzovača spoločne s doplnkovým izobutánom prechádzajú do deizobutanizéra. Hlavový produkt z deizobutanizéra sa vracia do reaktora. Prúd odchádzajúci spodkom deizobutanizéra sa vedie do debutanizéra. Produktom delenia je alkylát s nízkym tlakom párov podľa Reida, s koncom destilácie menej ako 205°C.

Hlavnými črtami takého reaktora sú:

- Použité chladenie odťahovaním vlastných výparov je termodynamicky mimoriadne účinné. Takéto chladenie umožňuje pracovať s nižšími teplotami, priaznivými pre vznik vysoko-kvalitného produktu pri súčasnej nižšej energetickej náročnosti.
- Použitie stupňovitého reakčného systému má za následok vysokú priemernú koncentráciu izobutánu s výsledným produkтом vysokej kvality.
- Použitie malej objemovej rýchlosťi v reaktore má za následok produkt vysokej kvality a elimináciu akýchkoľvek problémov s koróziou v deliacej časti, ktoré sú spojené s tvorbou esterov.
- Použitie nízkeho prevádzkového tlaku reaktora poskytuje vysokú spoľahlivosť upchávkových systémov miešadiel.
- Jednoduché usporiadanie vnútra reaktora sa prejavuje nižšími investičnými nákladmi.

#### Výťažky:

Výťažok alkylátu 1,78 tony C<sub>5</sub><sup>+</sup> / tonu buténovej suroviny  
Spotreba (čistého) izobutánu 1,17 tony / tonu buténovej suroviny

Kvalita alkylátu 96 OČVM / 94 OČMM

#### Ekonomika

Energie, typická spotreba na 1/9 tony alkylátu	
Elektrina, kWh	10,5
Para, 0,4 MPa(p), kg	91
Chladiaca voda (chladiace pásмо 20°C), m <sup>3</sup>	8
Kyselina, kg	8,6
Lúh, kg	0,05

**Inštalovaná kapacita:** 11 111 t/deň kapacity na deviatich miestach o veľkosti od 222 t/deň do 3 333 t/deň.

### 5.2 Alkylácia v prítomnosti kyseliny fluorovodíkovej

Výhodou alkylácie účinkom kyseliny fluorovodíkovej je produkt s takmer optimálnymi vlastnosťami pri relatívne nízkych prevádzkových aj investičných nákladoch.

### 5.2.1 Alkylácia Phillips Petroleum Co.

**Popis:** Vysušená surovina obsahujúca olefíny a izobután sa privádzá do kombinovaného reaktora - usadzovača. Na dosiahnutie vysokej cirkulácie kyseliny fluorovodíkovej sa využíva účinok rozdielnej hustoty kyseliny a uhľovodíkov. Ku kontaktu kyseliny a uhľovodíkov dochádza v reakčnej trubici, pred stykom s vysokodispergovanými uhľovodíkmi kyselina prechádza chladičom. Uhľovodíková fáza vznikajúca v usadzovači sa odvádzá do hlavnej frakcionačnej kolóny, kde dochádza k rozdeleniu reakčnej zmesi na propán v kvalite vhodnej na miešanie LPG (propán-butánu), izobután na recyklovanie, n-bután v kvalite pre motorové palivá a hotový alkylát. Na odstránenie malého množstva kyseliny fluorovodíkovej rozpustenej v propáne slúži malá stripovacia kolónka kyseliny fluorovodíkovej.

#### Výťažky:

Surovina , typ	Butén	Propylén - butén. zmes
Zloženie, obj. %		
Propylén	0,8	24,6
Propán	1,5	12,5
Butén	47,0	30,3
i-bután	33,8	21,8
n-bután	14,7	9,5
i-pentán	2,2	1,3
<b>Alkylát, stabilizovaný</b>		
Hustota, kg/m <sup>3</sup>	702,2	698,8
RVP, kPa	41 - 48	41 - 48
ASTM 10 %, °C	85	77
ASTM 90 %, °C	113	122
OČVM	96	93,5

#### Merná spotreba a výťažok na tonu konvertovaných olefinov

Spotrebovaný i-bután, t	1,139	1,175
Vyrobený alkylát, tona	1,780	1,755

**Postavené jednotky:** Po celom svete je podľa tejto licencie postavených 107 jednotiek.

### 5.2.2 Alkylácia UOP LLC

**Popis:** Olefínová surovina sa mieša s recyklovaným izobutánom a v reaktore sa privádzá do styku s kyselinovou fázou. Zmes vzniknutého alkylátu a kyseliny fluorovodíkovej preteká do kyselinového usadzovača, z ktorého sa usadená kyselina odvádzá späť do reaktora. Takýto proces odčerpávania usadenej kyseliny umožňuje použitie pomerne malého objemu kyseliny fluorovodíkovej v pomere k alkylátu v reakčnej zóne, v porovnaní s inými technológiami. Horná fáza z usadzovača sa v deizobutanizačnej kolóne zbavuje izobutánu a ľahších zložiek. Zo spodku deizobutanizéra sa odťahuje hotový alkylát. Hlavový produkt deizobutanizéra sa zbavuje propánu. Propán sa zbavuje strhnutej kyseliny fluorovodíkovej v stripovacej kolóne.

Jednotka môže byť vybavené vlastným vnútorným regeneračným zariadením kyseliny alebo regeneračnou jednotkou kyseliny.

**Kvalita produktu:** Hotový alkylát sa vyznačuje vynikajúcou oktánovou charakteristikou. Pri správnej úprave suroviny a pri použíti patentovanej prísady do kyseliny je v závislosti od suroviny, prevádzkových podmienok a usporiadania reaktora možné docieliť alkylát s oktánovým hodnotením 97 C<sub>5</sub><sup>+</sup> OČVM čistej látky a 95 C<sub>5</sub><sup>+</sup> OČMM čistej látky.

**Postavené jednotky:** Podľa tejto licencie je postavených viacero ako 100 komerčných jednotiek o kapacite od 67 do 2 778 ton za prevádzkový deň.

### 5.3 Alkylácia na pevnom katalytickom lôžku a nepriama alkylácia

#### 5.3.1 Alkylácia Haldor Topsoe, FBA™ Process

**Popis:** Technológia alkylácie na pevnom lôžku (FBA™) využíva výhody obidvoch systémov. Proces používa nanesený kvapalný (SLP) katalyzátor uzavretý v pohyblivej, pevne definovanej katalytickej zóne. Kvapalný katalyzátor je absorbovaný na pevnom poréznom nosiči, čo umožňuje použitie reakčného systému s jednoduchým pevným lôžkom rovnako, ako keby sa jednalo o skutočne pevný katalyzátor.

Proces pozostáva z nasledujúcich hlavných častí:

- Časť úpravy suroviny
- Reakčná časť
- Časť odstránenia strhnutej kyseliny
- Časť frakcionácie (čistenia suroviny)
- Chladiaca časť (voliteľná)

Pred vstupom do reakcie sa olefinická surovina, doplnkový a recyklovaný izobután z frakcionačnej časti miešajú s časťou reakčných splodín. Typický pomer externého izobutánu k olefinom je 8 až 12.

Prúd reakčných splodín sa rozdeľuje na dve časti. Výsledný reakčný prúd sa odvádzá do časti odstraňovania kyseliny. Zvyšok reakčných splodín sa vracia do reakčného systému.

**Kvalita produktu:** V závislosti od použitej olefinickej suroviny, ktorou môže byť napríklad  $C_4$  z rafinátu po výrobe MTBE,  $C_5$  z rafinátu po výrobe TAME alebo  $C_3$  až  $C_5$  z FCC, bude OČVM alkylátu v rozsahu 93 až 98 a OČMM 91 až 95.

**Postavené jednotky:** Výstavba komerčnej jednotky v rafinérii AMOCO v Yorktowne, Virginia bola zahájena v polovici roku 1998 s termínom spustenia v roku 2000.

**Ekonomika:** Prevádzkové náklady technológie FBA™ sú porovnatelné s nákladmi jednotky používajúcej kyselinu sírovú. Investičné náklady jednotky FBA™ sú podstatne nižšie.

#### 5.3.2 Alkylácia UOP, Alkylane

Technológia využíva pevný katalyzátor. Výťažky a kvalita produktu sú podobné ako u alkylácie na kyseline fluorovodíkovej. Zrovnateľné sú aj investičné a prevádzkové náklady. Podstatne nižší je nepriaznivý účinok na životné prostredie, ale aj priestorové nároky.

### 5.3.3 Nepriama alkylácia UOP, InAlk™

Táto technológia poskytuje alkylát podľa iného chemizmu. Proces InAlk v sebe spája dva komerčne overené procesy, nasycovanie olefínov a polymerizáciu. Spracováva butány z rafinérskych alebo sprievodných plynov a rafinérské olefiny na alkylát. Mimoriadnou vlastnosťou tejto technológie je, že na jej realizáciu je bez väčších úprav možné použiť existujúce jednotky MTBE.

## 6. ZHRNUTIE

Celková kapacita jednotiek alkylácie na celom svete trvalo rastie. Nárast kapacity alkylácie je v Spojených štátach spôsobený predovšetkým ako následok požiadaviek na reformované benzíny, ako aj dôsledkom hrozby vylúčenie MTBE z používania. Mimo Spojených štátov je nárast kapacity alkylačných jednotiek motivovaný znižovaním obsahu alebo úplným vylúčením olova z benzínov, ako aj zvyšovaním kapacity konverzných procesov a ich schopnosti vyrábať väčšie objemy motorových benzínov s čistejším spaľovaním.

Vzhľadom na známe toxicke účinky kyseliny fluorovodíkovej sa postupne presadzujú procesy využívajúce ako katalyzátor kyselinu sírovú. Ak by sa licenzorom procesov alkylácie na pevnom katalytickom lôžku podarilo vyriešiť problémy spojené s pomerne rýchlym zanášaním katalyzátora, ako aj problémy spojené s regeneráciou katalyzátora, bolo by možné realizovať komerčné jednotky a získať tak spoľahlivé referencie. V takomto prípade by sa alkylácia na pevnom katalytickom lôžku mohla stať zdatným konkurentom alkylácie vedenej na kyseline sírovej.

## LITERATÚRA

- [1.] Fixed-Bed Alkylation (FBA™), Nová generácia alkylačných technológií, Topsoe seminár, jún 1998.
  - [2.] Ken Kranz, Chemizmus alkylácie. Mechanizmus, technologické premenne a interakcie olefínov, Zborník prednášok zo seminára spoločnosti Stratco, Inc., september 2000.
  - [3.] Ward A. Graham, Zdržená jednotka alkylácie a regenerácie kyseliny, Hydrocarbon Processing, august 1972.
  - [4.] Refining 1998, Alkylation, Hydrocarbon Processing, november 1998.
  - [5.] James G. Speight, Chémia a technológia ropy, Marcel Dekker, Inc., New York 1980.
  - [6.] Chris Gosling, Brian Muldoon, Jill Meister, MTBE replacement catalysis. Three key alkylation routes, Chemical Week, september 1999.
- Na prepočet objemových jednotiek sa použil pomer 1 tona = 9 barelov (pri hustote 700 kg/m³)

**Vybral, zostavil a preložil (ijama)**