**烷基化装置**

1. **简介**

烷基化是烷基由一个分子转移到另一个分子的过程。是化合物分子中引入[烷基](https://baike.so.com/doc/657475-695909.html)([甲基](https://baike.so.com/doc/5425574-5663795.html)、[乙基](https://baike.so.com/doc/6880573-7098049.html)等)的反应。如汞在微生物作用下在底质下会烷基化生成[甲基汞](https://baike.so.com/doc/5328410-5563582.html)或[二甲基汞](https://baike.so.com/doc/7763317-8037412.html)。工业上常用的烷基化剂有[烯烃](https://baike.so.com/doc/1376148-1454660.html)、卤烷、硫酸烷酯等。[铅](https://baike.so.com/doc/3623307-3809196.html)的烷基化产物为[烷基铅](https://baike.so.com/doc/1245066-1316742.html)，其中[四乙基铅](https://baike.so.com/doc/6496714-6710428.html)常作为汽油添加剂，作防爆剂。

在标准的炼油过程，烷基化系统在催化剂([磺酸](https://baike.so.com/doc/818165-865328.html)或者[氢氟酸](https://baike.so.com/doc/1362662-1440500.html))的作用下，将低分子量[烯烃](https://baike.so.com/doc/1376148-1454660.html)(主要由丙烯和[丁烯](https://baike.so.com/doc/2388616-2525676.html)组成)与[异丁烷](https://baike.so.com/doc/5327930-7125383.html)结合起来，形成烷基化物(主要由高级辛烷，侧链[烷烃](https://baike.so.com/doc/1378366-1457098.html)组成)。烷基化物是一种汽油添加剂，具有抗爆作用并且燃烧后产生清洁的产物。烷基化物的辛烷值由所用的烯烃种类和采用的反应条件有关。

大部分原油仅含有有10%-40%可直接用于[汽油](https://baike.so.com/doc/1617446-1709950.html)的[烃类](https://baike.so.com/doc/5757356-5970118.html)。精炼厂使用[裂解](https://baike.so.com/doc/364298-385906.html)加工，将高分子量的烃类转变成小分子量易挥发的产物。聚合反应将小分子的气态烃类转变成液态的可用于汽油的烃类。[烷基化反应](https://baike.so.com/doc/6942235-7164596.html)将小分子烯烃和侧链烷烃转变成更大的具有高辛烷值的侧链烷烃。

将裂解，聚合和烷基化相结合的过程可以将[原油](https://baike.so.com/doc/5337412-5572851.html)的70%转变为汽油产物。另一些高级的加工过程，例如[烷烃](https://baike.so.com/doc/1378366-1457098.html)环化和环烷脱氢可以获得芳烃，也可以增加[汽油辛烷值](https://baike.so.com/doc/7021463-7244366.html)。现代化炼油过程可以将输入的原油完全转变为燃料型产物。

在整个炼油过程中，烷基化可以将分子按照需要重组，增加产量，是非常重要的一环。

1. **反应类型**

烷基化反应可分为热烷基化和催化烷基化两种。由于热烷基化反应温度高，易产生[热解](https://baike.so.com/doc/414357-438865.html)等副反应，所以工业上都采用催化烷基化法。主要的催化烷基化有:①[烷烃](https://baike.so.com/doc/1378366-1457098.html)的烷基化，如用异丁烯使[异丁烷烷基化](https://baike.so.com/doc/1247978-1319848.html)得高辛烷值汽油组分:②芳烃的烷基化，如用[乙烯](https://baike.so.com/doc/1002011-1059373.html)使[苯](https://baike.so.com/doc/3194557-3366490.html)烷基化:③[酚类](https://baike.so.com/doc/4492647-4701971.html)的烷基化，如用异丁烯使[对甲酚](https://baike.so.com/doc/522693-553363.html)烷基化:

1. **催化剂**

工业上催化烷基化过程可分为[液相法](https://baike.so.com/doc/5951754-6164695.html)和气相法两种，所用催化剂互不相同。

**1、液相烷基化催化剂**

主要用:①[酸催化剂](https://baike.so.com/doc/1534285-1622000.html),常用的有[硫酸](https://baike.so.com/doc/1246072-1317817.html)和[氢氟酸](https://baike.so.com/doc/1362662-1440500.html)。[异丁烷](https://baike.so.com/doc/5327930-7125383.html)用丙烯、[丁烯](https://baike.so.com/doc/2388616-2525676.html)进行的烷基化，目前以应用[氢氟酸](https://baike.so.com/doc/1362662-1440500.html)为多。苯用高碳[烯烃](https://baike.so.com/doc/1376148-1454660.html)或用C10~C18的氯化烷进行的烷基化，以及[酚](https://baike.so.com/doc/3785771-3976477.html)类的烷基化，则以应用[硫酸](https://baike.so.com/doc/1246072-1317817.html)为多。②弗瑞德-克来福特催化剂，如[氯化铝](https://baike.so.com/doc/880743-930989.html)-[氯化氢](https://baike.so.com/doc/2962673-3125501.html)和[氟化硼](https://baike.so.com/doc/7566822-7840915.html)-[氟化氢](https://baike.so.com/doc/716813-758850.html)等,常用于[苯](https://baike.so.com/doc/3194557-3366490.html)与[乙烯](https://baike.so.com/doc/1002011-1059373.html)、丙烯以及高碳烯烃的烷基化，以及酚类的烷基化等过程。

**2、气相烷基化催化剂**

主要用:①[固体酸催化剂](https://baike.so.com/doc/6394557-6608214.html)，如磷酸硅藻土等，用于[苯](https://baike.so.com/doc/3194557-3366490.html)与[乙烯](https://baike.so.com/doc/1002011-1059373.html)、丙烯，[萘](https://baike.so.com/doc/4640636-7125160.html)与丙烯的烷基化;②[金属氧化物催化剂](https://baike.so.com/doc/8852247-9177286.html)，如[氧化铝](https://baike.so.com/doc/1017528-7124879.html)、[氧化铝](https://baike.so.com/doc/1017528-7124879.html)-氧化硅、镁和铁的[氧化物](https://baike.so.com/doc/246186-260547.html)以及[活性白土](https://baike.so.com/doc/6038080-7116252.html)等，常用于[苯](https://baike.so.com/doc/3194557-3366490.html)与[乙烯](https://baike.so.com/doc/1002011-1059373.html)、[酚](https://baike.so.com/doc/3785771-3976477.html)和[甲醇](https://baike.so.com/doc/6996765-7219644.html)进行烷基化反应等。③[分子筛催化剂](https://baike.so.com/doc/6587596-6801369.html),如ZSM-5型分子筛催化剂，主要用于苯与乙烯进行烷基化的[过程](https://baike.so.com/doc/6280413-6493870.html)。

1. **过程条件**

烷基化是[放热反应](https://baike.so.com/doc/6200605-6413869.html)，[反应热](https://baike.so.com/doc/4489333-4698585.html)一般为80~120kJ/mol，因此,反应热的移除至关重要。从热力学观点来看，在很宽的温度范围内,均可使反应接近完全,只在温度很高时，才有明显的[逆反应](https://baike.so.com/doc/4975609-5198432.html)。[液相反应](https://baike.so.com/doc/1082343-1145346.html)所用催化剂一般活性较高，反应可在较低温度(0~100°C)下进行。采用适当的压力是为了维持[反应物](https://baike.so.com/doc/6975283-7197972.html)呈液相以及调节反应温度。为了减少[烯烃](https://baike.so.com/doc/1376148-1454660.html)的聚合以及多烷基化物的生成，常采用较高的烷烯或苯烯摩尔比(5~14:1)以及较短的停留时间。工业上为了使苯和烷基化剂得到有效利用，常将多烷基化物循环送回反应器，使之与苯发生烷基转移反应，以生成一烷基苯。原料中的[乙炔](https://baike.so.com/doc/1620117-1712794.html)、硫化物和水对催化剂有害，应预先除去。气相烷基化所用催化剂活性一般较低，故须在较高温度(150~620°C)下进行反应,压力通常在1.4~4.1MPa,苯烯摩尔比为3~20:1。原料中的[硫化物](https://baike.so.com/doc/5029470-5255698.html)及水易使[催化剂中毒](https://baike.so.com/doc/6670960-6884800.html)，必须预先脱除。

1. **反应器**

液相烷基化可在卧式或塔式[反应器](https://baike.so.com/doc/6483204-6696909.html)内进行，[反应热](https://baike.so.com/doc/4489333-4698585.html)可由反应器(卧式)内的[冷却管](https://baike.so.com/doc/3658697-3845544.html)或[蒸发制冷](https://baike.so.com/doc/7562105-7836198.html)而移除。为了保证[反应物](https://baike.so.com/doc/6975283-7197972.html)和[酸](https://baike.so.com/doc/303483-321282.html)的充分混合以及控制一定的停留时间，可采用搅拌、循环、加挡板或采用多级串联式反应器。由于催化剂有腐蚀性，反应器须用耐腐蚀材料衬里。气相烷基化对设备无腐蚀，一般使用列管式[固定床反应器](https://baike.so.com/doc/6397991-6611649.html)，也可用多段激冷式绝热反应器。

1. **工业应用**

在[石油炼制工业](https://baike.so.com/doc/5693801-5906505.html)中，烷基化过程主要用于生产高辛烷值汽油的调合[组分](https://baike.so.com/doc/494010-523078.html)。例如:[异丁烷](https://baike.so.com/doc/5327930-7125383.html)用丙烯或[丁烯](https://baike.so.com/doc/2388616-2525676.html)进行烷基化，得到烷基化油，这是烷基化过程的最早应用。苯用丙烯进行烷基化生产[异丙苯](https://baike.so.com/doc/514829-545058.html)，开始也是作为汽油的掺合剂，现在是生产[苯酚](https://baike.so.com/doc/1044118-1104368.html)和[丙酮](https://baike.so.com/doc/252057-266820.html)的主要原料。现在烷基化过程主要用于生成多种重要有机产品。例如:苯用[乙烯](https://baike.so.com/doc/1002011-1059373.html)进行烷基化生产[乙苯](https://baike.so.com/doc/5511614-5747370.html)，苯用C10~C18[烯烃](https://baike.so.com/doc/1376148-1454660.html)进行烷基化生产合成[洗涤剂](https://baike.so.com/doc/5406975-5644863.html)原料高碳数烷基苯。此外，[甲苯](https://baike.so.com/doc/140879-148896.html)用丙烯进行烷基化得到的甲基异丙苯，经过氧化及异构化可生产[间甲酚](https://baike.so.com/doc/410908-435199.html);甲苯与乙烯反应可生产乙烯基甲苯。[间二甲苯](https://baike.so.com/doc/5624300-7125679.html)经异丁基化可生产[二甲苯麝香](https://baike.so.com/doc/6320607-6534209.html)。1，2，4-三甲苯用[甲醇](https://baike.so.com/doc/6996765-7219644.html)或[氯甲烷](https://baike.so.com/doc/5414548-7125307.html)进行烷基化,可生产1，2，4，5-四甲苯。苯酚用异丁烯进行烷基化可生成[叔丁基](https://baike.so.com/doc/6748285-6962831.html)苯酚，用[二异丁烯](https://baike.so.com/doc/6959333-7181844.html)进行烷基化可生成对辛基苯酚。

1. **石油烃烷基化**

[炼厂气](https://baike.so.com/doc/9440563-9781538.html" \t "_blank)加工过程之一，是在催化剂([氢氟酸](https://baike.so.com/doc/1362662-1440500.html)或硫酸或固体酸(研究方向，可以避免液体废酸造成的环境污染或高昂的回收处理费用))存在下，使[异丁烷](https://baike.so.com/doc/5327930-7125383.html)和[丁烯](https://baike.so.com/doc/2388616-2525676.html)(或丙烯、丁烯、戊烯的混合物)通过烷基化反应，以制取高辛烷值汽油组分的过程。以[异丁烷](https://baike.so.com/doc/5327930-7125383.html)和[丁烯](https://baike.so.com/doc/2388616-2525676.html)为原料，产品的研究法辛烷值(见辛烷值)可达94;以丙烯、[丁烯](https://baike.so.com/doc/2388616-2525676.html)、[戊烯](https://baike.so.com/doc/7033370-7256275.html)混合物为原料则辛烷值稍低。烷基化汽油的敏感性好，[蒸气压](https://baike.so.com/doc/3779463-3970012.html)低，感铅性好(加少量[四乙基铅](https://baike.so.com/doc/6496714-6710428.html)可显著提高[汽油辛烷值](https://baike.so.com/doc/7021463-7244366.html))，是生产[航空汽油](https://baike.so.com/doc/5721134-5933864.html)和高标号车用汽油的理想调合组分。

1. **工艺过程**

根据所用催化剂的不同，可分氢氟酸法烷基化和硫酸法烷基化两种。

氢氟酸法烷基化流程通常由原料预处理、反应、产品[分馏](https://baike.so.com/doc/6757229-6971828.html)及处理、酸再生和[三废治理](https://baike.so.com/doc/7108867-7331913.html)等部分组成。预处理的目的主要是控制原料的含水量(低于20ppm)以免造成设备严重腐蚀,同时要严格控制硫、丁二烯C2、C6和含氧化合物等杂质含量。由于[烃类](https://baike.so.com/doc/5757356-5970118.html)在[氢氟酸](https://baike.so.com/doc/1362662-1440500.html)中的[溶解度](https://baike.so.com/doc/2049215-2168263.html)较大，烷基化[反应速度](https://baike.so.com/doc/572329-605874.html)非常快，仅几十秒钟即可基本完成，故可使用一[管式反应器](https://baike.so.com/doc/6004502-6217484.html)。反应温度20~40℃,压力0.7~1.2MPa。为抑制副反应进行，需将大量[异丁烷](https://baike.so.com/doc/5327930-7125383.html)循环回反应进料中，使异丁烷与烯烃进料保持 (8~12):1的体积比。反应热靠酸冷却器带走。酸再生的目的主要是去除反应中生成的叠合物及原料中带入的水，以酸溶性油自再生器底排出，使氢氟酸浓度维持在90%左右。烷基化油从主分馏塔底排出，循环异丁烷从塔的侧线抽出。如要生产[航空燃料](https://baike.so.com/doc/4113853-4313031.html)，则所得烷基化油还需进行再蒸馏，自塔顶分出轻烷基化油作航空汽油组分。自系统排出的含氢氟酸的废气或废液均需经过处理，最后以[氯化钙](https://baike.so.com/doc/1093787-1157345.html)进行反应，使之变成惰性的[氟化钙](https://baike.so.com/doc/6837150-7054390.html)。生产每吨烷基化汽油约消耗氢氟酸0.4~0.6kg。

硫酸法烷基化的基本过程与氢氟酸法相似。主要问题是酸耗高，1t烷基化油需消耗70~80kg硫酸，同时副产大量稀酸。如附近没有硫酸厂或酸提浓设施，将对环境造成严重的污染。