

# 60 万 t/a 异辛烷装置应用及优化

陈尊仲\*, 于连诗, 李 锋, 沈铭杰

(宁波海越新材料有限公司, 浙江 宁波 315803)

**摘要:**浙江宁波某公司 60 万 t/a 异辛烷装置采用美国 CB&I Lummus 公司低温硫酸法烷基化技术 CDAlky 工艺, 是目前世界上最大规模工业异辛烷生产装置。自 2014 年 7 月该装置首次开车成功后运行了近 3 年时间, 期间对原料质量、腐蚀防护等进行优化, 目前装置运行正常, 达到高负荷高质量长周期运行的目标。

**关键词:**硫酸烷基化; CDAlky; 原料优化; 腐蚀防护

中图分类号: TE624.4+8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)08-0182-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.08.042

## Application and optimization of 600 kt/a isoctane facility

CHEN Zun-zhong\*, YU Lian-shi, LI Feng, SHEN Ming-jie

(Ningbo Haiyue New Material Co., Ltd., Ningbo 315803, China)

**Abstract:** The 600 000 t/a isoctane facility of a company in Ningbo, Zhejiang, uses CDAlky<sup>®</sup> Advanced Sulfuric Acid Alkylation from CB&I Lummus and so far is still the world's largest industrial facility to produce isoctane. Since the initial startup in July 2014, the company has successfully operated the facility for nearly three years, while has carried out optimization on the issues such as the feedstock quality and corrosion prevention, etc. At present, the facility runs normally and achieves long-term operation with heavy load and robust performance.

**Key words:** sulfuric acid based alkylation; CDAlky; feedstock optimization; preventing corrosion

工业异辛烷是以三甲基戊烷为主的一种饱和烃, 具有高辛烷值、低硫、无芳烃烯烃等优点, 是目前清洁汽油最佳添加组分。

目前工业异辛烷生产方法主要有硫酸法、氢氟酸法和固体酸法等, 硫酸法是目前国内外普遍采用的工艺。与其他硫酸法工艺相比, Lummus 公司 CDAlky 工艺研发及工业化时间较晚, 但有着显著的优点, 比如反应温度低、异辛烷产品选择性高、辛烷值高、酸耗低, 采用高效聚结器, 取消了反应产物的酸洗、碱洗工序, 减少设备腐蚀等。

2014 年 7 月该装置首次开车成功, 开车后运行 2 年多时间里出现了一些生产问题, 比如原料问题引起工况恶化, 涉酸设备管线腐蚀泄漏等。2 年多时间里对该装置实施了多项优化, 使问题基本得到解决, 实现了高负荷连续运行的目标。

## 1 装置介绍

### 1.1 工艺原理

异辛烷生产的主反应为烷基化反应, 主要反应为异丁烷与轻烯烃(如丁烯)在硫酸催化作用下反应生成高辛烷值的三甲基戊烷(为 224、233、234

3 种异构体), 化学反应式如下<sup>[1]</sup>:



同时, 异丁烷也会与丙烯、戊烯等烯烃发生类似的化学反应。除上述提及的主反应外, 同时伴有酯化、歧化、裂解、聚合等副反应。

### 1.2 工艺流程

CDAlky 工艺流程简图如图 1 所示, 主要包括反应工段、压缩制冷、产品分馏、废酸排放等。

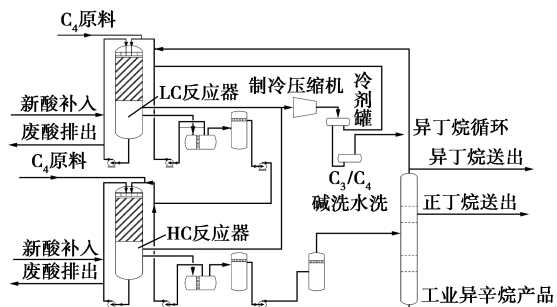


图 1 CDAlky 工艺流程简图

#### 1.2.1 反应工段

反应工段分为 LC 反应系统和 HC 反应系统, 2 个系统既可串联也可并联。LC、HC 反应器结构一致, 为立式反应器, 顶部装有双重分形板分布器, 中

部装填专有填料 ALKYPAK™;分布器的作用是使酸相和烃相均匀分布后进入填料;在无搅拌设备的情况下,填料增强了反应物料的传质效果,酸烃混相在其上流动,促使酸烃充分接触,是烷基化反应发生的载体,具有极好的均匀分布性能。

C<sub>4</sub>料分2路并联进入 LC/HC 反应器,在反应器上部分布器与循环烃物料、循环酸混合后进入填料发生烷基化反应。烃料在填料流通过程中因压力逐步降低而产生部分气化,冷却烷基化反应所产生的热量,从而实现了对反应器直接冷却;气化的轻烃气体(以异丁烷为主)进入制冷压缩机。

LC/HC 反应器底部酸烃沉降分离,循环酸返回反应器顶部继续参与反应,反应产物逐级进入一级聚结器、二级聚结器;一级聚结器烃料作为循环烃返回反应器;LC 二级聚结器烃料送至 HC 反应器作为其部分循环烃物料,HC 二级聚结器烃料送至最终聚结器,作为反应总产物进入分馏系统。

为控制循环酸浓度,LC、HC 循环酸系统均设置有新酸补入和废酸外排。

#### 1.2.2 制冷压缩

LC/HC 反应器气化后的轻烃气体经制冷压缩机增压、冷凝、泵增压、换热冷却后全部返回至 LC 反应器继续参与反应,提高反应烷烯比。

冷剂罐中外排少量烃料至 C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> 碱洗系统,除去反应系统中累积的 C<sub>3</sub> 和副反应产生的二氧化硫。

#### 1.2.3 产品分馏

反应产物进入分馏系统分离,脱异丁烷塔顶轻组分中有部分异丁烷返回 LC 反应器作为循环烃继续参与反应,塔底物料进入脱正丁烷塔分离;脱正丁烷塔底物料即为工业异辛烷产品,塔顶送出正丁烷副产品。

#### 1.2.4 废酸排放系统

LC/HC 反应外排废酸经加热,再经沉降、脱气等步骤,去除并回收其中烃料,然后送至废酸储罐。

## 2 装置生产情况及优化

2014年7月2日引 C<sub>4</sub> 原料开工,7月3日产出合格产品,装置一次开车成功。

装置开车初期运行正常,异辛烷产品质量合格,各生产工况基本达到或优于设计工况,产品质量、酸耗、能耗等重要生产指标均优于设计指标。

2015年3月中旬完成装置性能考核,工艺性能考核指标全部顺利通过,重要工艺设计指标优于设计值,主要情况如下。

(1)工艺性能考核指标完成情况:装置负荷、酸耗、异辛烷产品质量(含研究法辛烷值 RON、铜腐和总硫等)和异辛烷产品收率等,全部顺利通过。因 C<sub>4</sub> 原料中异丁烯和丁二烯等组分含量远高于设计原料,对异辛烷产品质量和酸耗有不利影响;若加工正常原料,则酸耗将小于 90%设计值,异辛烷产品质量也将进一步提升。

(2)其他重要工艺设计指标完成情况:正丁烷产品体积分数大于 98%,高于设计指标(95%),正常生产时约 99.8%;装置能耗约为 95%设计值;新碱耗量约为 75%设计值。

截至目前装置已运行 2 年多时间,期间出现若干问题并加以优化改造,基本满足生产要求。

### 2.1 原料改善

#### 2.1.1 原料中不同杂质的影响

(1)乙烯。乙烯与硫酸反应生成呈弱酸性的硫酸氢乙酯,而不是发生乙烯与异丁烷的烷基化反应。硫酸氢乙酯溶解在酸相中,对硫酸起到稀释的作用,增加酸耗。

(2)丁二烯。在烷基化过程中,丁二烯不与异丁烷发生烷基化反应,而是与硫酸反应生成酸溶性酯类或者生成重质酸溶性叠合物。酸溶性叠合物是一种相对分子质量较高的黏稠性重质油,造成产品终馏点上升、辛烷值和收率下降,并增加酸耗。

(3)硫化物。硫化物会显著增加酸耗,还能使硫酸的催化作用倾向于聚合反应和其他不希望的副反应;上游炼厂液化气脱硫设施能将大部分硫化物除去。

(4)水。原料中带水能够造成硫酸稀释、增加酸耗,而含水较多易造成设备腐蚀。

(5)二甲醚、甲醇等含氧化合物。大部分烷基化装置的原料来自 MTBE 装置的醚后碳四,通常含一定量的二甲醚、甲醇,也是增加酸耗的重要杂质,并且会降低烷基化油的收率和辛烷值。

原料中各类常见杂质的酸耗系数见表 1,由酸耗量计算公式可以计算出各杂质具体耗酸量:

$$\text{酸耗量} =$$

$$(\text{酸耗系数} \times \text{废酸}\%) / [9.8 \times (\text{新鲜酸}\% - \text{废酸}\%)]$$

表 1 各种常见杂质酸耗系数

组分名称	水	乙烯	甲醇	二甲醚	1,3-丁二烯
酸耗系数	9.8	28.2	26.1	12.5	8.3
组分名称	MTBE	硫化氢	二乙醇胺	乙硫醇	
酸耗系数	9.2	~29.3	24	15.7	

### 2.1.2 原料改善的措施

为改善 C<sub>4</sub> 原料品质、降低酸耗、提高产品质量,设置甲醇水洗塔以除去甲醇组分;设置脱丙烷塔以除去 C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> 等轻组分,虽然 C<sub>3</sub> 组分不增加酸耗,但造成累积会降低循环烃中异丁烷纯度,不利反应;设置聚结器,除水;设置选择性加氢系统除丁二烯、二甲醚等。原料处理在运行过程中出现如下情况。

(1) 甲醇水洗塔有一定脱甲醇效果但未达到设计指标(甲醇 < 50 mg/kg),且甲醇含量波动较大;脱丙烷塔除能脱 C<sub>3</sub> 等轻组分,同时还具有脱甲醇、二甲醚和水的性能,与设计不一致,设计模拟结果为二甲醚在塔顶比例为 80%,甲醇全部进塔底,水与轻烃共沸进入塔顶。选取几组较典型数据,如表 2。

表 2 甲醇塔与脱丙烷塔前后物料对比 mg/kg

C <sub>4</sub> 进料组分		脱甲醇后 C <sub>4</sub> 料			脱丙烷塔后 C <sub>4</sub> 料		
二甲醚	甲醇	二甲醚	甲醇	水	二甲醚	甲醇	水
532	44	531	27	3190	1	2	122
479	53	459	37	4750	1	1	102
633	225	614	43	4200	1	1	56
1075	897	928	125	2045	1	1	48
626	253	619	27	3740	9	1	187
679	418	663	264	3900	1	1	150
761	327	729	199	2260	1	1	61
556	237	585	146	4643	1	4	142

如表 2 所示,甲醇塔脱甲醇率为 30%~90%,基本不具有脱二甲醚效果,且经水洗后夹带大量的水;经脱丙烷塔后,甲醇和二甲醚基本脱除干净,含水较少,基本满足选择性加氢催化剂进料要求(水指标 ≤ 400 mg/kg)。

(2) 因装置 C<sub>4</sub> 原料来源于市场采购,组分较不稳定。2016 年 4 月份有 2 个时间段发现装置酸耗增加 1 倍,第一层填料温度从 0~1℃ 升至 3~4℃ 等不良工况。经采样分析,发现脱丙烷塔底 C<sub>4</sub> 料带水含量严重超标(2 000~10 000 mg/kg,设计值小于 400 mg/kg),此段时间因公司氢气短缺,选择性加氢系统未投用,脱丙烷塔底 C<sub>4</sub> 物料直接进入反应系统所致;若投用选择性加氢,则其含水高将同样对选择性加氢催化剂造成不良后果。对其分析并与塔内件厂商沟通后,认为因 C<sub>4</sub> 原料中 C<sub>3</sub> 组分偏少使塔内气相不足引起(C<sub>3</sub> 设计值为质量分数 21%,正常时

段为 4%~10%),提出 C<sub>3</sub> 组分应不低于质量分数 5%以保证脱丙烷塔的脱水效果。因此对脱丙烷塔流程进行改造,在脱丙烷塔回流泵后新增流程返回到 C<sub>4</sub> 原料流程,部分 C<sub>3</sub> 循环;方案实施后,C<sub>4</sub> 原料中 C<sub>3</sub> 组分质量分数大于 6%,此后未出现塔底物料带水的情况。

(3) 选择性加氢催化剂选用中国石油兰州化工研究中心开发的 LY-DB<sup>iso</sup> 催化剂,以改性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体,钨为主活性组分。加氢后 C<sub>4</sub> 产品指标基本符合设计指标,但异构化率小于设计指标;运行 2 年后加氢活性仍基本满足生产要求。运行中发现 C<sub>4</sub> 物料性质对催化剂活性有很大影响,2015 年初某时间段加工福建某厂 C<sub>4</sub> 原料时,发现甲醇塔废水 pH 高达 9~10,一段加氢催化剂活性迅速下降至几乎没有温升;数日后改加工其他正常物料,一段加氢催化剂活性慢慢有所恢复(温升 1~3℃),但不如初始活性(初始温升 5~7℃)。此后又出现过类似情况,即使将甲醇塔补水和排水量提至 2 倍设计值仍无效果,于是每次加工此 C<sub>4</sub> 原料时,提前切出加氢系统,其结果是装置酸耗上升约 50%,异辛烷产品辛烷值下降、终馏点上升。与兰化中心分析后,认为此股物料含有的碱性物与催化剂酸性中心结合导致活性下降,改用正常料后有部分碱性物析出,若是无机碱性物则会导致永久中毒失活,因此活性只能部分恢复;此事例说明 C<sub>4</sub> 原料清洁程度的重要性。

原料处理工艺经优化改造后基本满足要求,工艺简图如图 2。

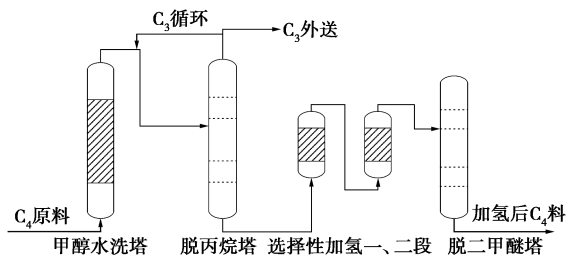


图 2 原料处理工艺简图

## 2.2 腐蚀问题

据文献[2-3],其他烷基化工艺因设置反应产物碱水洗过程,碱洗设备在酸碱工况下容易出现腐蚀;反应产物中可能夹带的酸酯分解后使塔底重沸器出现结垢、腐蚀;少量二氧化硫在潮湿环境下对脱异丁烷塔顶设备形成腐蚀等。

本装置反应产物采用聚结器除酸,无碱洗过程即不存在碱洗设备腐蚀问题;因循环酸没有经搅拌设备、没有细小酸滴存在,易于在聚结器中除去,因

此最终聚结器出口的反应产物含极少量酸酯等硫化物,化验分析表明,总硫与异辛烷产品中总硫接近(均小于5 mg/kg),脱异丁烷塔顶回流罐液相中二氧化硫质量分数小于0.01%(设计0.22%)且几乎无水,基本不会形成腐蚀。因此目前装置正常工况下腐蚀问题不突出,主要是浓硫酸对管道的腐蚀以及装置停工引起的腐蚀等。

### 2.2.1 硫酸腐蚀

硫酸是烷基化装置的主要腐蚀介质,硫酸浓度、温度和流速适宜时,可以采用碳钢材质,因为碳钢表面钝化形成硫酸亚铁保护层而避免进一步的腐蚀,但在高流速或复杂流态管线中,则保护膜受到破坏形成冲刷腐蚀。本装置废酸质量分数90%~92%,新酸质量分数约98%,不同涉酸系统温度从约-5℃至环境温度,因此浓度和温度比较适宜,均不是产生腐蚀的重要因素。按专利商提供的选材原则,流速小于0.9 m/s时选用碳钢或316L,流速大于0.9 m/s时选用Alloy 20或904L等,按此原则,在装置反应系统等重要系统管道采用Alloy 20和316L材质,在废酸和新酸等系统低流速管道采用碳钢。

从测厚数据看,运行2年多时间里各种涉酸设备本体以及碳钢、316L、Alloy 20 3种材质管道腐蚀情况较好,均小于设计腐蚀速率。但在运行中已多次出现废酸和新酸管线泄漏情况,且全部集中在管径小于DN100的碳钢管道,多数情况下新酸和废酸管线流量均小于设计值。从泄漏情况看,漏点均发生在管道弯头内侧后部1~2 cm处或者有变径处,而对前后直管段检查均没有发现明显的腐蚀减薄现象,因此推测泄漏主要原因是在弯头或变径处流态变化,形成湍流造成冲刷腐蚀。

采取的措施是将泄漏处的弯头或变径及前后一段管线更换成316L材质,更换管段在运行数月至1年后均未再次出现泄漏,因此计划在停工检修期间将管径小于DN100的管线材质全部升级为316L。另外也考虑是否将部分碳钢管线更换成碳钢衬四氟,碳钢衬四氟耐腐蚀性较好,但法兰连接处若加工不当则容易出现泄漏,且碳钢衬四氟采购周期长、不易更换,所以暂未实施。

### 2.2.2 停工引起的腐蚀

因客观原因,某时间段装置出现多次开停工,最长一次停工周期达80 d,且每次停工后未彻底退尽酸烃。在长期停工静置期间,发现压缩机系统大管道法兰面等出现泄漏,法兰密封面呈严重的腐蚀沟槽状,如图3所示。



图3 法兰密封面腐蚀情况

对停工期间的反应和压缩机系统气相分析,发现二氧化硫高达质量分数1%(设计约0.3%、正常约0.01%),应是法兰面出现微量泄漏后在外部潮湿环境中形成亚硫酸,对密封面造成稀酸腐蚀并日益恶化。在一、二级聚结器底部酸相采样分析,发现此处硫酸质量分数下降至约85%(正常约91%),设备测厚数据表明,各聚结器底部管线均出现少量减薄。与专利商分析后,认为硫酸与酸溶性油等发生副反应,导致酸液下降、二氧化硫增多,可能的副反应如下:



长期停工不仅造成腐蚀问题,同时也使反应器填料形成废酸结垢、压差上升,造成循环酸和循环烃流量下降、生产工况变差、产品质量下降等不利后果。而在装置正常连续运转时,上述腐蚀现象则没有出现。因此建议在装置必须停工时,若停工时间超过2周宜退尽残酸,若时间更长应对填料作碱洗处理。

## 3 结语

在当前环境形势日益严峻、社会日益关注环境问题的状况下,异辛烷是迄今为止发现的清洁汽油最佳添加组分,对改善汽车尾气排放有良好作用,不少炼厂为提升汽油品质筹建烷基化装置。鉴于CDAlky工艺的一些优势,目前国内已有数套CDAlky工艺装置投产,且国内外还有数套烷基化装置计划选用CDAlky工艺,CDAlky工艺正在逐步推广中,因此本文对CDAlky工艺或同类型烷基化装置有一定的借鉴作用。

### 参考文献

- [1] 林世雄.石油炼制工程[M].3版.北京:石油工业出版社,2000.
- [2] 曲豫.硫酸烷基化装置腐蚀原因分析及预防措施[J].石油化工腐蚀与防护,2015,32(4):40-42.
- [3] 欧阳健,郑明光,张绍良,等.DUPONT工艺硫酸烷基化装置的腐蚀与防护[J].石油化工腐蚀与防护,2012,29(6):30-35. ■