

硫酸催化法 C₄ 烷基化的管式反应 工艺研究

魏进¹, 吴飞¹, 严生虎^{1*}, 沈介发¹, 刘建武¹, 张跃¹, 陈代祥¹, 汪金¹, 葛祥²

(1. 常州大学流动化学与过程工程研究所, 江苏常州 213164;

2. 兰州寰球工程有限公司, 甘肃兰州 730060)

摘要: 设计了一种带有内部传质结构的高比表面积管式反应器, 通过混合实验验证了其混合效果达到并优于 STRATCO 反应器。在管式反应器系统上考察了烷烯摩尔比、反应温度、停留时间和酸烃摩尔比对三甲基戊烷 (TMP) 选择性的影响, 优化得到管式 C₄ 烷基化反应最佳的工艺参数条件。当烷烯摩尔比为 15:1、温度为 10℃、停留时间为 5 s、酸烃摩尔比为 1:1 时, 反应转化率 ≥ 99%, TMP 的选择性达到 64.2%, 主要技术经济指标达到了 STRATCO 工艺的水平。

关键词: C₄ 烷基化; 硫酸催化法; 管式反应; 连续流工艺

中图分类号: TE624

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)07-0159-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.07.036

Study on tubular reaction process for C₄ alkylation over sulfuric acid

WEI Jin¹, WU Fei¹, YAN Sheng-hu^{1*}, SHEN Jie-fa¹, LIU Jian-wu¹, ZHANG Yue¹,
CHEN Dai-xiang¹, WANG Jin¹, GE Xiang²

(1. Institute of Flow Chemistry & Process Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2. Huanqiu Lanzhou Co., Lanzhou 730060, China)

Abstract: A high specific surface area tubular reactor with an internal mass transfer structure is designed and verified through mixing experiment to achieve better mixing effect than STRATCO reactor. The effects of alkane/olefin ratio, reaction temperature, residence time and sulfuric acid/hydrocarbon ratio on the selectivity of trimethyl pentane (TMP) are investigated in above tubular reactor system, and the optimal process parameters are obtained for the tubular C₄ alkylation reaction. The reaction conversion rate can exceed 99% and the selectivity to TMP can reach 64.2% when the alkane/olefin ratio is 15:1, the temperature is at 10℃, the residence time is 5 seconds and the ratio of sulfuric acid to hydrocarbon is 1:1. The main technical and economic indexes can reach the level of STRATCO technology.

Key words: C₄ alkylation; sulfuric acid catalytic method; tubular reaction; continuous flow process

C₄ 烷基化反应是指 C₄ 烷烃 (异丁烷) 与 C₄ 烯烃 (异丁烯) 之间的反应, 产物是烷基化油。烷基化油是良好的清洁汽油添加剂, 具有辛烷值高、低 Reid 蒸气压、抗爆性好、不含烯烃、不含芳烃硫、无致癌性等优点^[1-2], 是汽油添加剂甲基叔丁基醚 (MTBE) 的下一代理想替代物^[3], 已在美国、中国、欧洲等国家推广应用。

目前烷基化油的生产均采用连续化大规模生产方式, 主要生产技术有 2 种: 硫酸催化法和氢氟酸催化法^[4-5]。氢氟酸催化法由于物料的高毒性和强腐蚀性, 影响了其推广应用^[6], 硫酸催化法烷基化工艺是当前 C₄ 烷基化油的主流生产技术。固体酸催化法、离子液体催化法是近年来研究报道较多的另 2 种 C₄ 烷基化工艺^[6], 尚处于前期研究阶段。

硫酸法烷基化是液-液非均相反应过程, 反应热大, 约为 60~80 kJ/mol^[7-8], 其反应过程的实现主

要需克服非均相传质障碍、反应体系传热障碍, 使反应在最佳工艺参数条件下连续稳定进行。美国杜邦公司发展了 STRATCO 专利工艺, 通过在卧式槽罐反应器中加设偏心搅拌装置并结合流出物制冷工艺, 实现了良好的传质、传热效果^[9], 满足了烷基化油连续化大规模生产的需要。然而, 搅拌槽式反应器用于连续进出料的放热反应时, 具有反应物返混高、传质强度低、换热能力弱的先天不足。

根据硫酸法 C₄ 烷基化反应的需要, 笔者设计了一种带有内部传质结构的高比表面积管式反应器, 避免了搅拌槽式反应器的高返混属性, 实现了较理想的非均相传质、传热效果。利用该反应器进行了模拟烷基化反应的混合实验以及烷基化反应连续实验, 考察了烷烯摩尔比、反应温度、停留时间和酸烃摩尔比对三甲基戊烷 (以下简称 TMP) 选择性的影响, 获得了优化工艺条件, 形成了连续管式 C₄ 烷基

收稿日期: 2017-12-26; 修回日期: 2018-05-09

作者简介: 魏进 (1991-), 男, 硕士研究生, 研究方向为化学工程与工艺, wjready@qq.com; 严生虎 (1972-), 男, 硕士, 教授级高级工程师, 研究方向为流动合成化学、连续过程工程及工艺, ysh@cczu.edu.cn。

化反应新工艺技术。

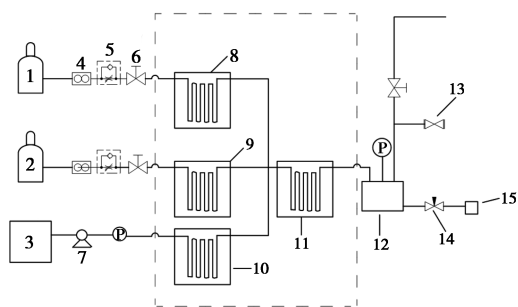
1 实验部分

1.1 实验原料

浓硫酸,分析纯,国药集团化学试剂公司生产;正丁烯、异丁烷,纯度 99.5%,郑州星岛化工科技有限公司生产。

1.2 实验仪器

管式反应器系统,自制,组成如图 1 所示。系统中采用的反应通道是根据硫酸催化法 C_4 烷基化反应对传质、传热的需要专门设计的一种带有内部结构的金属通道器件,其结构如图 2 所示,特征尺寸 $a=6\text{ mm}$, $b=0.6\text{ mm}$, $c=12\text{ mm}$,通道器件的热比表面积约为 $1\ 330\text{ m}^2/\text{m}^3$ 。



1,2,3—原料罐;4—质量流量计;5—单向阀;6—三通阀;
7—计量泵;8,9,10—原料预冷区;11—反应区;
12—产物收集区;13—背压阀;14—针阀;15—取样瓶

图 1 管式反应器系统组成

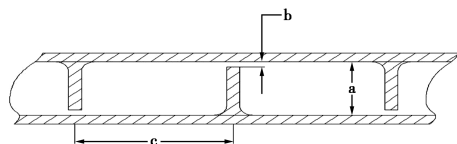


图 2 连续流通道器件内结构

柱塞计量泵, SP2010 型,上海三为科学仪器有限公司生产;质量流量计, M13V14I-AGD-11-K-S 型,荷兰 bronkhorst 公司生产;气相色谱仪, GC9890A 型,上海灵华仪器公司生产;恒温换热循环器, HR-50 型,无锡晟泽理化学器械公司生产。

1.3 分析条件

气相色谱分析条件:SE-30 毛细管柱($\varphi 0.5\text{ mm} \times 50\text{ m}$);进样器温度为 $250\text{ }^\circ\text{C}$,检测器温度为 $280\text{ }^\circ\text{C}$,FID 检测器;柱温采用程序升温,即初始温度 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 10 min ,以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $160\text{ }^\circ\text{C}$,再以 $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 并恒温 10 min ;载气为高纯氮气,载气流量为 $0.5\text{ mL}/\text{min}$;氢气流量为 $30\text{ mL}/\text{min}$;空气流量为 $300\text{ mL}/\text{min}$;进样量为 $1\ \mu\text{L}$ 。

1.4 实验步骤

硫酸法烷基化反应装置如图 1 所示,异丁烷与丁烯分别经过质量流量计进入预冷区,硫酸通过计量泵进入预冷区后进入反应区混合,在反应区经一定停留时间的反应后到达物料接收装置,取样并进行分析。

2 结果与讨论

2.1 反应通道器件的液-液混合性能评价

为了考察自制管式反应器的混合效果,进行了混合实验。参考文献[10]中所述的方法,以不溶于硫酸的碳五代替异丁烷与丁烯,在不同的流速下检验酸烃混合后的平均分离时间并记录实时泵压,实验温度为 $10\text{ }^\circ\text{C}$,酸烃体积比为 1:1,背压为 0.5 MPa 。实验结果如表 1 所示。

表 1 不同流速下酸烃平均分离时间

流速/ $(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	20	60	80	100	120
泵压/MPa	0.8	1.0	1.3	2.1	2.8
酸烃平均分离时间/s	30	72	168	210	216

由表 1 可以看出,随着流速的增大,酸烃分离平均时间越长,也就是混合越充分,当流速到达 $60\text{ mL}/\text{min}$ 时,酸烃分离时间为 72 s ,这与 STRATCO 工艺的传质效果很接近^[10];当流速增大到 $80\sim 120\text{ mL}/\text{min}$ 时,平均分离时间为 $168\sim 216\text{ s}$,优于 STRATCO 工艺的传质效果。实验结果表明,自制的管式反应器传质能力达到并且优于 STRATCO 工艺的卧式反应器。

2.2 连续管式反应器中反应工艺考察

在自制的管式反应器中进行硫酸法烷基化反应,分别考察了烷烯摩尔比、反应温度、停留时间、酸烃摩尔比对 TMP 选择性的影响。

2.2.1 烷烯摩尔比对 TMP 选择性的影响

在温度为 $10\text{ }^\circ\text{C}$,停留时间为 5 s , $n(\text{硫酸}):n(\text{烃类})=1:1$ 的条件下,考察了烷烯摩尔比对 TMP 选择性的影响,结果如图 3 所示。

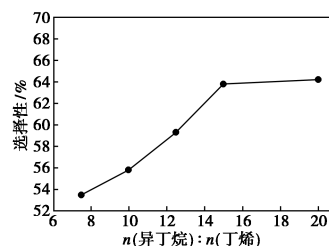


图 3 烷烯摩尔比对 TMP 选择性的影响

由图3可以看出,随着烷烯摩尔比的不断增大,TMP选择性不断提升,当烷烯摩尔比达到15:1时开始趋于平稳,上升趋势不明显。可以认为烷烯摩尔比对该反应起着重要作用,但是烷烃比烯烃的量多到一定的程度时,这种促进效果就不明显,这是因为烷烯摩尔比达到15:1时烷烃多到已经足够将丁烯分散开,抑制副反应的发生。

2.2.2 温度对TMP选择性的影响

在 $n(\text{异丁烷}):n(\text{丁烯})=10:1$,停留时间为5 s, $n(\text{硫酸}):n(\text{烃类})=1:1$ 的条件下,考察了反应温度对TMP选择性的影响,结果如图4所示。

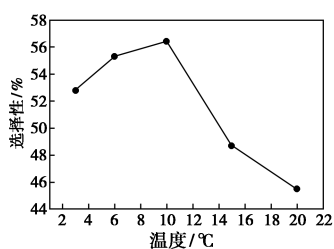


图4 温度对TMP选择性的影响

由图4可以看出,随着温度的升高,TMP的选择性逐渐上升,当温度达到10°C时TMP的选择性达到顶峰,随后急剧下降。其原因是因为温度过低,硫酸黏度增大,不利于原料的混合,当温度高于10°C后,副反应的发生使得TMP选择性急剧下降。自制的管式反应器具有高达 $1\ 330\ \text{m}^2/\text{m}^3$ 的换热比表面积,配合上换热器后,换热能力增强,可实现精准的控温。

2.2.3 停留时间对TMP选择性的影响

在 $n(\text{异丁烷}):n(\text{丁烯})=10:1$,温度为10°C, $n(\text{硫酸}):n(\text{烃类})=1:1$ 的条件下,考察了停留时间对TMP选择性的影响,结果如图5所示。

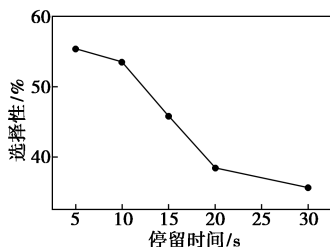


图5 停留时间对TMP选择性的影响

由于所用的反应器具有独特结构,对促进非均相的混合起很大作用,在一定的流速下,相比传统反应器液-液两相分散到液滴粒径小至几十 μm 数量级,有利于烷基化反应体系中油水两相间的传质。由图5可以看出,TMP的选择性随着反应时间的加长而降低,停留时间为5 s时丁烯转化率 $\geq 99\%$ 。由

于所用的管式反应器总体积是固定的,不同的停留时间对应不同的流速,停留时间加长,流速自然降低,物料在反应器中的混合效果就会变弱,反之一样。但是停留时间太短丁烯不能完全转化,过长增加了副反应发生,所以最佳停留时间为5 s。

2.2.4 酸烃摩尔比对TMP选择性的影响

在 $n(\text{异丁烷}):n(\text{丁烯})=10:1$,温度为10°C,停留时间为5 s的条件下,考察了酸烃摩尔比对TMP选择性的影响,结果如图6所示。

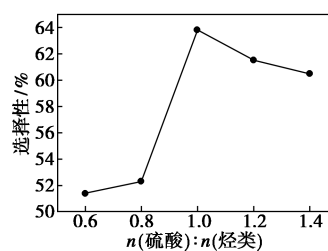


图6 酸烃摩尔比对TMP选择性的影响

由图6可以看出,酸量增大对反应有促进作用,酸烃摩尔比为1:1时达到顶峰,随后开始缓慢降低。这是因为在反应器中,酸烃需要相互分散乳化,如果酸量太少不能形成连续的乳化液,从而降低产物质量。当酸量增大时,一方面减少了原料的产量,另一方面则使酸烃乳液的黏度和密度加大,不利于反应的进行。由于所用管式反应器具有独特传质效果,能很好地对原料进行混合,使异丁烷对硫酸急速乳化从而开始烷基化反应。

2.3 与STRATCO工艺反应器工艺参数对比

目前,世界上主流的硫酸法C₄烷基化工艺为STRATCO工艺,该反应器通过大功率搅拌和内夹套实现酸烃乳化与循环。STRATCO工艺带有独有的流出物制冷技术,起到了节约能耗的作用^[11]。具体工艺参数对比如表2所示。

表2 STRATCO与管式反应器的工艺比较

反应器	STRATCO	管式反应器
烷烯摩尔比	内比为30~300:1	15:1
反应温度/°C	8~12	10
停留时间/s	$0.2945\ \text{h}^{-1}$	5
酸烃摩尔比	1:1.2	1:1
TMP选择性/%	69.3	64.2

由表2可以看出,STRATCO工艺与自制的管式反应器的产物TMP选择性相差不大。因此,管式反应器中的产物质量与STRATCO工艺中产物质量保持一致。

(下转第163页)

表 1 实验材料与仪器

名称	型号	生产厂家
球形活性炭	沥青基(LQ)、树脂基(SZ)	自制
苯标准气	500 $\mu\text{L/L}$	上海伟创标准气有限公司
粘接剂 A	—	自制
稀释剂 B	AR	国产
聚氨酯海绵	20 ppi	南通新艺海绵有限公司
气相色谱	GC-2014C	岛津企业管理(中国)有限公司
光学显微镜	SMZ2800	Nikon
氮气吸附仪	QUDRASORB SI	美国康塔仪器公司

1.2 吸附材料制备工艺

将粘接剂 A 用稀释剂 B 稀释,将聚氨酯海绵在胶液中浸 3 s 后取出,在不同温度下挥发一段时间后,将活性炭进行负载,室温固化 12 h,去除未粘住的活性炭,记录所负载的炭质量。实验工艺所考虑的因素为稀释剂挥发的温度、时间和胶液的质量分数。

1.3 吸附性能实验

1.3.1 吸附实验装置

吸附实验装置如图 1 所示。

1.3.2 标准曲线的绘制

以苯为溶质,甲苯为溶剂。设置气相色谱检测条件为:气化温度为 200 $^{\circ}\text{C}$,检测器温度为 230 $^{\circ}\text{C}$,

(上接第 161 页)

3 结论

(1)针对 C_4 烷基化反应的需要设计了连续管式反应系统,反应器比表面积达 1 300 m^2/m^3 以上,液液非均相传质效果优于 STRATCO 工艺搅拌槽式反应器,为管式反应工艺在 C_4 烷基化反应中的应用提供了技术基础。

(2)在管式反应器上研究了硫酸催化法烷基化反应,获得了连续管式 C_4 烷基化反应最佳工艺条件:当烷烯摩尔比为 15:1,温度为 10 $^{\circ}\text{C}$,停留时间为 5 s,酸烃摩尔比为 1:1 时,转化率 $\geq 99\%$,TMP 的选择性达 64.2%。

参考文献

- [1] Lee L, Harriott P. The kinetics of isobutane alkylation in sulfuric acid[J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design & Development, 1977, 16(3): 282-287.
- [2] Feller A, Lercher J A. Chemistry and technology of isobutane/

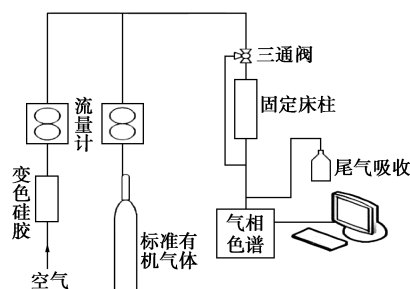


图 1 吸附实验装置

柱温为 60 $^{\circ}\text{C}$ 。所得标准曲线为 $y = 6\ 218.4x$, $R^2 = 0.999$ 。

1.3.3 吸附实验

设置苯标准气流量为 0.18 L/min,空气流量为 2.42 L/min,总气体流量为 2.6 L/min,则混合气即为吸附 VOCs 气源,苯质量浓度为 130 mg/m^3 。固定床规格为内径 1.05 cm,将制备出的材料裁剪出直径为 1.1 cm 规格的小圆柱形,其高度为 1 cm。吸附实验采用 6 层复合材料叠加方式。实验采用自动采样,每 372 s 取 1 次。

2 结果与讨论

2.1 稀释剂挥发温度、时间和胶液质量分数对聚氨酯海绵上负载活性炭的影响

复合材料不同工艺条件下的负载量变化情况如图 2 所示。

alkene alkylation catalyzed by liquid and solid acids[J]. Cheminform, 2010, 35(49): 229-295.

- [3] 陈立江,史会兵,赵倩倩.烷基化技术前景及进展[J].广州化工,2017,45(19):1-3.
- [4] Albright L F. Present and future alkylation processes in refineries[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(3): 1409-1413.
- [5] 毕建国.烷基化油生产技术的进展[J].化工进展,2007,26(7): 934-939.
- [6] 高步良.高辛烷值汽油组分生产技术[M].北京:中国石化出版社,2006.
- [7] 宋帮勇,许江,杨利斌,等.异丁烷与丁烯烷基化反应的热力学计算与分析[J].当代化工,2017,46(3): 500-502.
- [8] 何奕工,满征.异丁烷与丁烯烷基化反应的热力学分析[J].燃料化学学报,2006,34(5): 591-594.
- [9] 张启新.STRATCO 硫酸烷基化反应器简介[J].石油化工设备技术,1991,(1): 21-21.
- [10] 郑拥军,谢省宾,刘辉,等.新型硫酸法烷基化反应器的研究[J].精细与专用化学品,2017,25(10): 32-35.
- [11] 高步良.高辛烷值汽油组分生产技术[M].北京:中国石化出版社,2006. ■