

烷基化汽油生产技术的发展

胡莹梅

(中国石化武汉分公司, 湖北 武汉 430082)

摘要:对液体酸烷基化、固体酸烷基化及间接烷基化 3 种烷基化汽油生产技术的国内外研究进展进行了详细介绍, 对比分析了各方法的优缺点; 指出我国应加大、加快新型烷基化和替代技术在石化建设改造中的应用。

关键词:烷基化; 乙醇汽油; 固体酸催化剂; 替代技术

中图分类号:TE626.21

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)10-0030-05

Advances in gasoline alkylates production technology

HU Ying-mei

(SINOPEC Wuhan Company, Wuhan 430082, China)

Abstract: The advances in three gasoline alkylates production technologies including liquid acid, solide acid alkylation and indirect alkylation ones are introduced in detail. It is pointed out that the application of the novel alkylation and substituent in the construction and modification in petrochemical industry in China should be strenthened.

Key words: alkylation; alcohol gasoline; SAC; substitution technology

从汽油的调合成分看,有催化汽油、甲基叔丁基醚(MTBE)、重整油、烷基化油和异构化油,现在又添加了生物组分——乙醇。从汽油的多种控制指标如辛烷值、蒸汽压、氧含量、烯烃含量及芳烃含量综合考虑,烷基化油具有最高的综合性能,这也可能是发达国家重视烷基化油生产的原因之一。相比之下,我国目前的汽油构成中催化汽油占了绝大部分比例,这个数值是发达国家的 2 倍,而烷基化装置以传统的液体酸催化技术为主,多年来没有太大的改变,常因腐蚀等多种原因处于半开半停的状态。

2008 年,美国等发达国家开始禁用 MTBE、兴起乙醇汽油,乙醇带来了调合汽油的氧含量及易挥发物的超标,为此需要增加烷基化汽油的调合量,这又导致了对烷基化等工艺更加倚重;乙醇取代 MTBE 的意义还在于:减少了汽油组分中对石油资源的依赖消耗、简化统一了炼厂“制”汽油组分的化工过程。出于环保及效益考虑,国外烷基化技术改进呈现了多层面的发展,值得关注。

1 烷基化技术概况

从目前的发展形势来看,烷基化技术分为三大类:液体酸烷基化、固体酸烷基化及替代技术——间接烷基化。液体酸烷基化中硫酸烷基化以美国杜邦

(DuPont)公司斯特拉柯急冷烷基化技术为代表,到 2003 年,全球拥有 92 套共 30 Mt/a 的能力。氢氟酸烷基化则以康菲公司降低挥发性烷基化工艺为代表,拥有 114 套近 40 Mt/a 的能力。液体酸本身带来的腐蚀、安全性差的问题是致致命的弱点。固体酸技术的发展则是针对液体酸催化剂存在的问题展开的,代表性的有哈尔德托普索技术及后来居上的 AlkyClean™ 工艺。间接法烷基化的不同之处在于其原料与前两者有所不同,在原料选择和催化剂的开发上更有目的性,且多用固体(如树脂)形式的催化剂,是发展较快的技术。代表性的有美国环球油品(UOP)公司的 InALK 工艺。新兴烷基化的内容广泛,作为新工艺存在投资和操作费用高、工业化程度低的问题,但正在做积极的推进并有起色。

2 液体酸烷基化及改进

2.1 硫酸烷基化

2.1.1 杜邦斯特拉柯技术

该技术特点是先进的反应器系统。其工艺利用反应段出来的部分或全部流出液对反应段制冷,采用涡轮搅拌,具有酸烃比例可以灵活调节、硫酸分布均匀的特点,但需对原料脱水处理,关键操作参数有补充酸量、循环异丁烯浓度等。

在此后的改造中对同类技术进行了诸多改进,表现在提高可靠性、修改在线参数、提高产率和减少操作费用几个方面,具体如:密封性的改进延长了装置运行周期;新型原料喷嘴改善了反应混合程度并提高了产率和质量;管线筛板改进了急冷分布,在提高产率同时减少操作费用;分段进料恰如其分地将烯烃送入反应区域和异丁烯接触,酸浓度和温度得以优化;助剂的使用减少了酸的消耗,提高了产率和产品质量;原料预处理去除了微量杂质,使工艺更为高效。该公司称其烷基化油与氢氟酸烷基化油相比具有辛烷值高的优点,如表1。在设计和建造领域不断推陈出新,其势头胜过氢氟酸烷基化。不过氢氟酸烷基化仍具有投资和操作费用相对较低的优点。

表1 由2种液体酸生产的烷基化油抗爆指数的比较

原料	氢氟酸法	硫酸法
丙烯	91.00	91.25
1-丁烯	89.50	95.50
2-丁烯	94.50	95.50
异丁烯	93.00	93.50
戊烯	89.75	89.75

2.1.2 美国催化蒸馏技术公司技术

美国催化蒸馏技术(CDTech)公司是荷兰壳牌(Shell)公司和美国鲁姆斯(LGI)公司共同组建的新

公司,致力开发新型的清洁生产技术,在一些传统领域及更新上取得了突出成绩。其中在烷基化技术上推出可降低硫酸消耗的CDALKY工艺,实验室规模装置运行表明:该技术可以降低硫酸耗量50%以上。此外,烷基化油产率不变或更佳;烷油的辛烷值提高1以上;简化了酸与烷基化油的分离,无需碱洗和矿物处理;减少了配套设施,降低了投资;操作灵活,可使产品辛烷值最大优化。

在该系统中,使用的是一种专利的不搅拌反应器,能显著改善催化剂性能、提高高辛烷值产品产率,可避免酸残留和碱洗、下游设备腐蚀和堵塞;突破了机械混合上的局限,并开发了一种开关,降低了反应温度,提高了产品质量,显著减少酸耗,可使工艺在低温下操作,酸与产品的分离效果好。

2.2 氢氟酸烷基化

氢氟酸烷基化工艺改进不多,代表性的有美国康菲石油公司(COPC)降低挥发物的ReVAP工艺。该工艺添加一种助剂,降低了蒸汽压,减少了排放中形成气溶胶的可能性,该技术具有安全性,且符合社会要求。

环球油品公司也开发了类似的添加剂及工艺。除了具有安全性,该添加剂还可使烷油辛烷值提高1, C_7 的产率也可提高5%,雷德蒸气压下降1~2 kPa,从而弥补了乙醇作为汽油调合组分的缺陷。

ReVAP工艺流程中没有急冷段,从而降低了

(上接第29页)

[4] Zuman P, Rupp E. Lignin: The raw material for industry in the future [J]. *Biomass Proc Biomass Co & Am*, 1999, 1: 555 - 562.

[5] 邱卫华, 陈洪章. 木质素的结构、功能及高值化利用[J]. *纤维素科学与技术*, 2006, 14(1): 52 - 59.

[6] 洪树楠, 刘明华, 范娟, 等. 木质素吸附剂研究现状及进展[J]. *造纸科学与技术*, 2004, 23(2): 38 - 43.

[7] Rachkova N G, Shuktomova I I, Taskaev A I. Influence of acidity and uranyl nitrate concentration on the efficiency of recovery of uranium(VI) from aqueous solutions with hydrolytic wood lignin[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2004, 77(3): 474 - 477.

[8] Rachkova N G, Shuktomova I I, Taskaev A I. Sorption of Uranium, Radium, and Thorium from saline solutions on hydrolyzed wood lignin[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2006, 79(5): 715 - 721.

[9] Rao G V, Jagannadhan V, Venkatasubramanian N. Utilization of lignin and its derivatives for industrial purpose[J]. *India Pulp and paper*, 1978 (6/7): 11 - 15.

[10] 覃江燕, 朱建华, 黄如火, 等. 球形碱木素阴离子交换剂的研制和初步应用[J]. *离子交换与吸附*, 1993, 9(3): 204 - 210.

[11] 刘明华, 叶丽. 球形木质素珠体及程序升温 and 交联固化的反相悬浮技术的清洁化制备方法: 中国, 1483753A[P] 2004 - 03 - 24.

[12] 郑福尔, 刘明华, 黄金阳, 等. 一种球形木质素吸附剂对L-天冬氨酸的吸附行为研究[J]. *离子交换与吸附*, 2007, 23(5): 400 - 407.

[13] 刘明华, 詹怀宇, 刘千钧, 等. 球形木质素珠体的制备及其粒径分别研究[J]. *纤维素科学与技术*, 2003, 11(2): 8 - 13.

[14] 范娟, 詹怀宇, 尹覃伟. 球形木质素基离子交换树脂的合成及其对阳离子染料的吸附性能[J]. *造纸科学与技术*, 2004, 23(5): 26 - 28.

[15] 范娟, 詹怀宇, 付时雨. 一种球形木质素基吸附剂材料的制备方法: 中国, 1817443A[P]. 2006 - 08 - 16.

[16] 叶凌, 陈桐. 丙稀酰胺与木质素磺酸盐共聚接枝的研究[J]. *贵州工业大学学报: 自然科学版*, 2007, 36(5): 35 - 38.

[17] 赵斌元, 李恒德, 胡克鳌, 等. 木质素基环氧树脂合成及其表征[J]. *纤维素科学与技术*, 2000, 8(4): 19 - 26.

[18] 张艳芳, 曾祥钦. 磺化木质素改性脲醛树脂的研制[J]. *贵州工业大学学报: 自然科学版*, 2004, 33(1): 82 - 84.

[19] 李爱阳, 唐有根. 木质素改性酚醛树脂胶的研究[J]. *中华纸业*, 2006, 27(3): 76 - 77.

[20] Dizhbite T, Zakis G, Kizima A. Lignin: A useful bioresource for the production of sorption-active materials[J]. *Bioresource Technology*, 1999, 67: 221 - 228. ■

投资和操作费用。环球油品公司的同类技术还配有酸再生工艺,所以可进一步降低成本,这使之与硫酸烷基化有竞争力。该类技术厂商还致力开发分段进料工艺,进料预处理也成为改变产品和能力的途径之一。

3 新兴的烷基化技术

2002 年末,美国南部海岸大气质量管理局(South Coast Air Quality Management District)还认为新技术尚不成熟,但 2 年后出现了转机。有些间接烷基化装置已经运行,如阿尔伯塔的环境友好燃料的项目,用富腾工艺成功推出异辛烷油;环球油品公司的数套 InAlk 装置开始生产。固体酸催化剂研究也有所成就:ABB 鲁姆斯环球、阿克苏诺贝尔催化剂公司和芬兰富腾公司共同开发的 AlkyClean,他们在芬兰的炼厂进行了演示实验,不久实现工业化;美国环球油品公司的 Alkylene 工艺已工业化并进行了几项转让,丹麦托普索(Topsoe)公司考虑在英国石油-阿莫科之前建立这样的装置,此后他们在酸处理技术上进行研究,取得了显著的经济效益。

3.1 固体酸烷基化

对固体催化剂烷基化研究开发的目标是其产率和产品性质达到液体酸烷基化工艺相当的水平,如果该技术较液体酸烷基化具有更低的投资和操作成本,它将可与后者相竞争^[1]。

3.1.1 AlkyClean™ 工艺

该工艺为 ABB 鲁姆斯环球、阿克苏诺贝尔(Akzo Nobel)催化剂公司、富腾油气公司共同开发和实施的,其核心是 AlkyClean™ 反应器,液相反应温度为 50~90℃,为了得到高辛烷值烷基化油和减少副产物,以异丁烷与烯烃物质的量之比(8~10):1 操作,这个技术参数与硫酸烷基化相当。低异丁烷与烯烃比操作可以降低费用;该流程另一特点是异丁烷的循环使用降低了投资和操作费用。如需扩能改造还可以避免设备主体的更换。其技术的关键还在于有与反应器相匹配的催化剂、数个反应段、烯烃原料注射方式、高度混合及操作条件的选定,从而防止催化剂失活,得到的产品质量较好。

催化剂失活时,反应器终止进料,用氢气对其进行高温再生。为了达到连续生产的目的,可添加一个切换反应器,从而可以方便维修并可在线停留。催化剂的寿命一般为几年,在其使用末期由厂家回收,阿克苏诺贝尔催化剂公司解决了废催化剂处理的难题。

该技术与硫酸法技术经济性对比见表 2。生产能力以 1 万桶/d 计,产品研究法辛烷值都达到了 96,其投资和操作费用居挥发性改进型氢氟酸法和硫酸法之间。

表 2 AlkyClean™ 固体酸技术与硫酸法技术经济性对比

	AlkyClean™	硫酸法
界区内总体安装费用(预测)/百万美元	32.2	36.5
单位成本/美元·桶 ⁻¹	27.79	28.28
生产费用/美元·桶 ⁻¹	20.78	20.82
固定费用/美元·桶 ⁻¹	1.97	2.05
投资费用/美元·桶 ⁻¹	5.04	5.71

该技术特点是没有副产酸溶性油;不需要反应器制冷和合金结构材料,并减少操作费用;对原料杂质耐受力提高、预处理苛刻度下降;降低了进料烯烃组分的灵敏度;生成油的辛烷值可与液体酸技术相媲美;投资费用降低 10%,是液体酸烷基化的可替代经济方案。

3.1.2 Alkylene 工艺

Alkylene 工艺系美国环球油品公司所开发,具体流程为:经预处理的烯烃原料和异丁烯合并注入反应器,液相反应物和催化剂流体一起进入提升管,即刻发生烷基化反应,出提升管后催化剂分离出来,其他物料再次流入反应区,反应产物进入分离段,烷基化油从轻组分中分离出来,不产生酸溶性油或重的聚合物副产品。

为了克服副反应和催化剂再生问题,环球油品公司选择具有短的催化剂接触时间和原位再生能力的工艺,2004 年环球油品公司的一项转让合同中指出:所开发的新催化剂导致投资和操作费用显著降低;随着催化剂和工艺的改善,Alkylene 工艺的经济性已稳步提高,准备工业化应用;从整体看该技术优于硫酸烷基化技术。

3.1.3 鲁奇技术

德国鲁奇公司的子公司开发了一种无毒无腐蚀性、易于处理的催化剂,并且使用了反应蒸馏技术。由于催化剂结焦率高,要求限定反应时间,这对系统有特殊的要求,因此不能使用固定床。因此为了减小投资而采用了蒸馏系统。该系统中催化剂不是固定在塔盘上,而是悬浮在反应混合物中一起输送进来:将催化剂携带并与其他反应物混合,反应发生在塔盘上,丁烯和异丁烷分路进料。异丁烷在塔底蒸发,蒸汽向上产生紊流使催化剂悬浮并与反应物混合;在顶部冷凝后,作稀释液回流塔盘。

反应塔在全逆流下操作,反应器的温度由回流到塔底的异丁烷的量来控制,进料塔盘的异丁烷与烯烃之比为7:1,系统总异丁烷与烯烃之比约12:1。反应温度大约是75℃,每层稍有不同,反应压力根据温度而改变。

第二个塔是分离塔,剩余异丁烷、反应中间物和催化剂送入进料塔板。其下有专门的塔盘处理悬浮物,在塔上部异丁烷和烷基化油分离。因为蒸馏物不含固体,可使用一般的塔盘。塔顶异丁烷冷凝下来作为催化剂混合物的稀释剂。

新鲜异丁烷和催化剂/异丁烷混合物送入反应塔的顶部塔盘,催化剂/异丁烷混合物在反应塔和分离塔间循环,烷基化油从旁路流出、为C₅₋₁₀烃,取热来自蒸汽再沸器,塔压使塔顶和底温保持在适合催化剂的范围。

催化剂的再生有2种不同的步骤:一是用异丁烷和氢气冲洗;二是加氢裂化,第一步比第二步更为常用。

3.1.4 Exelus 技术

该项技术为固体酸催化异构烷烃烷基化新技术,采用固体催化剂和新型的固体床反应器,选用独特的停留时间分布,达到非常高的烷烃/烯烃比,最大限度降低异辛烷过度反应生成低辛烷值油的可能;它开发了独特的紊流技术,强化了混合效果,且不需大的循环泵即可达到此效果。实验表明,C₈馏分相对密度由68%提高到81%,研究法辛烷值净增1.5。

3.2 间接烷基化技术

相对于标准的烷基化而言,间接烷基化是一种替代技术,它可生产高品质、高辛烷值异辛烷油。采用的原料也不同,典型的原料为异丁烯,反应过程是:首先2个异丁烯形成二聚物,然后加氢成异辛烷油,此过程有明显的投资优势,辛烷产率近100%,产品具有雷德蒸汽压低的优点,最大的缺点是体积损失大:与直接烷基化技术体积损失为0.18相比,间接烷基化体积损失达到了0.50。

如果丁烯价格相当于汽油价格的80%~90%,那么烷基化油的价格相当于汽油价格,而粗异辛烷的价格将高出汽油的20%~30%,所以是否选择该技术主要考虑的因素有:炼厂丁烯资源是否充足、项目投资的额度、市场准入的限制、酸催化的局限、清洁标准对油品辛烷值及雷德蒸汽压2个指标控制要求、氢气来源、异丁烯的优化利用。

间接烷基化近年有所成效^[2],代表性的有以下

几种工艺。

3.2.1 InALK 工艺

该工艺为:异丁烯和异丁烯(或其他烯烃)聚合生成重烯烃,再加氢成石蜡基汽油组分,后者具有高辛烷值和低雷德蒸汽压,控制聚合条件可减少辛烷值降低极重的产物生成,该工艺特别适合炼厂烷基化开工饱和但需关掉MTBE装置的情况。

该工艺采用2类催化剂:①树脂型催化剂。其作用是使异丁烯二聚,工艺中需用醇类来控制反应及灵敏度,需回收醇。采用该催化剂,可利用已有的MTBE反应器。②固体磷酸催化剂。该催化剂可使正丁烯转化,与前者不同的是不需醇类控制,省去了回收装置。固体磷酸催化剂及其工艺的整体经济性优于树脂型催化剂,因为它用正丁烯生产烷基化油。很多北美、亚洲和中东地区的公司选择此工艺、陆续地开工,有些项目仍在规划中。

3.2.2 合作项目

该合作项目由美国催化蒸馏技术(CDTECH)公司与意大利斯纳姆普罗吉蒂公司(Snamprogetti)合作进行,其技术特点是采用的是斯纳姆普罗吉蒂公司的水冷管式反应器和催化蒸馏技术,优点是异丁烯转化率97%,该工艺特别适合有水冷管式反应器的MTBE装置的改造。

富腾公司和美国雪佛龙(Chevron)公司已经将其合作的环保燃料项目改用NExOCTANE工艺,采用水而非醇来控制反应,生成物为叔丁醇,然后与C₄二聚制异辛烷油,该项目拥有世界上最大的异辛烷油生产装置,开工和运行都很成功。

综上所述,国外烷基化技术近年有了长足的发展:表现在传统酸法反应温度、L/O比、混合效果上得到了改进、产品辛烷值、蒸汽压指标的改善、过程废物的减少,新硫酸法的酸用量大幅减少及相应处理程序的简化;间接烷基化(二聚物/加氢)技术得到证明和使用,具有投资和操作成本优势,可以生产较传统工艺辛烷值高、蒸汽压低的异辛烷油;固体酸烷基化方面各公司各有专长,托普索公司声称其已解决了废酸处理的难题;Alkylene工艺采用流动床并准备工业化;鲁奇公司将催化剂悬浮在蒸馏塔中;ABB鲁姆斯环球、阿克苏诺贝尔催化剂公司等则使用了旋转反应器系统。上述技术在改造和开发中对MTBE装置的利旧多有考虑。

比较地看,硫酸法的改进较氢氟酸法更大;有关固体酸烷基化的研究进行了多年,国内有关机构也一直在做这方面的探索,按照传统的思维将液体酸

固化在载体上似乎有些问题,间接烷基化也用到了固体催化剂——固体磷酸催化剂和树脂催化剂。从催化剂的安全性及反应可靠性及开发势头看更好,不足之处是体积损失偏大。

4 分析与思考

各国意图使市场占有更多的燃料级乙醇,因而需要更多的烷基化油及生产能力。综合多种性能指标,烷基化油无疑是优选组分,如果它的生产本身是环保安全的,产品结构是可调可控的,那么它将是符合社会发展的产品和生产方式,正因为如此,国际上著名的石化集团热衷于烷基化工艺及催化剂的开发及间接烷基化(替代)技术的完善。

国内烷基化装置以液体酸烷基化居多,而汽油调合组分又以催化汽油为主,多年来没有显著的改进。但是应该看到:国内燃油的清洁化进程在加速进行,乙醇汽油也进入了市场,特别是油品升级(扩能)改造、大型乙烯项目将改变国内石化行业的传统生产链和物料供应,以前较为紧缺的轻(烯)烃不再仅为高分子聚合的原料^[3],通过烷基化(或替代技术)的化工过程也可以设计合成理想的汽油/燃料油并配合生物燃料使用,符合我国社会的发展趋势。

发达国家的成功经验值得我国借鉴,美国一直是在汽油中掺入高比例烷基化油组分的国家,目前为了解决 MTBE 的禁用问题及生物汽油的启动,提出了增加烷基化油的需求,据美国加利福尼亚州能源委员会推算,为维持低含氧量标准,夏季每加 1 桶乙醇,需要 2 桶的烷基化油来调配。这意味着如果可再生能源标准颁布,近期需求将每天增加 20 桶烷基化油,长期来看,则有每天 80 万桶(约 100 kt/d)烷基化油的缺口;相比之下我国在烷基化油上欠缺的比例会更大,加之我国国民经济的发展对燃料油的增量需求,烷基化油的欠缺总量不会低,应加大、加快新兴的烷基化和替代技术在石化建设改造中的应用。

在增产能力的同时,国外各公司在技术上不断改进:一方面挖掘改造老装置和工艺,一方面开发新的催化剂、设备甚至替代技术。各种技术之间互相竞争、但也存在各大公司通力合作的成功典范:如 ABB 鲁姆斯环球、阿克苏诺贝尔催化剂公司、荷兰 Fortum 联合开发的 AlkyClean™ 固体酸烷基化工艺。与此同时为了加强新技术的研发和实施,大公司之间还派生出新的公司——如 CDTECH 公司。

在竞争中它们随时关注技术及经济指标,用数字说话、体现化工过程的精细化管理。在我国,谈起烷基化一般理解为粗 C₄ 合成烷基化油的过程,很少具体分析每一种组分如丙烯、1-丁烯等如何反应,生成油的效果如何,对酸溶性油、生成物中的低辛烷值油的控制缺少思考,对废酸的再生问题没有予以重视;此外国外对每项工艺改进和新技术都不断用经济指标衡量:硫酸烷基化和氢氟酸烷基化之间、固体酸工艺和液体酸工艺之间、直接法和间接法之间的比较,并作为技术开发和可行性的依据。

通过国外石化应对生产新型清洁汽油的需要引发的烷基化技术更新、经济分析乃至社会诸方面的反应行为,有助于我们更好地理解中国石化总公司目前倡导的节能和环保两大主题,重视替代能源的开发应用、提高资源利用效率和发展循环经济^[4],这将指导国内油品和化学品生产的技术发展方向,或许未来的汽油生产主要靠的不是催化裂化技术,也不是靠的烷基化技术,而是一种新型的替代技术或设计组合。

参考文献

- [1] 狄秀艳,杨宏. 固体酸烷基化工艺综述[J]. 当代化工, 2006, 34(23): 170-172.
- [2] 白尔铮. 间接烷基化工艺及其技术经济评估[J]. 精细石油化工进展, 2003, 4(4): 24-28.
- [3] 王松汉,何细藕. 乙烯工艺与技术[M]. 北京:中国石化出版社, 2000: 65-70.
- [4] 王天普. 东北亚石油工业面临的新挑战及应对措施[J]. 当代石油石化, 2005(10): 1-3. ■

《现代化工》“海外纵横”栏目征稿启事

《现代化工》“海外纵横”主要介绍国外某一国家或地区热点科研领域的开发应用状况、开发方向,或某一行业的发展现状、发展方向和问题探讨,以及有突出表现的国外公司的科研动态和研发经验等。

为了突出重点报道内容,加强该栏目建设,2008 年本刊“海外纵横”栏目拟征集以下领域的稿件:新材料(纳米材

料、功能材料等);替代能源;微反应工程;生物技术在工业生产中的应用;环保与节能;可再生资源的开发。

如有其他选题,也可以和栏目编辑沟通!有意投稿的作者,请与“海外纵横”栏目编辑童志勇联系,以确定合适的主题和格式。联系电话:010-64444105-839, Email: tongzy@cheminfo.gov.cn。(本刊编辑部)