

烷基化酸烃分离及其参数优化实验研究

乔伟,白志山*,杨晓勇,梁龙,揭奉平

(华东理工大学机械与动力工程学院,上海200237)

摘要:针对硫酸烷基化酸烃乳化液体系,选用PTFE纤维层和316L纤维布层组合而成的高效聚结滤芯进行酸烃分离实验,重点研究了沉降段长径比 L/D 和纤维布层厚度 δ 2个关键因素对分离器分离效率的影响规律,并通过统计和分析进出口酸滴粒径大小和分布,进一步研究了两者对提高分离器分离效果的影响。实验结果表明,分离效率随着 L/D 的增加而提高,最佳 L/D 为7左右,随着纤维布层厚度 δ 的增加而提高,最佳厚度为7 mm左右。

关键词:酸烃分离;滤芯;流速;床层厚度;沉降段长径比 L/D

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)10-0168-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.10.042

Separation and parameter optimization of the sulfuric acid-in-isooctane emulsion in the alkylation process

QIAO Wei, BAI Zhi-shan*, YANG Xiao-yong, LIANG Long, JIE Feng-ping

(School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Based on the sulfuric acid-in-isooctane emulsion system of the alkylation process, the filter cartridges made of PTFE fibrous material and 316L fibrous knitted fabric material are used in the separation experiment of sulfuric acid-in-isooctane emulsion to study the influence of the thickness of knitted fabric δ and L/D on the separation efficiency. The drop diameter size and distribution of acid droplets dispersed in influent and effluent are obtained and analyzed to further study the separation efficiency under different values of L/D . Experimental results indicate that the coalescence separation effect shows an obvious increase as the L/D rises gradually, and the best L/D is about 7. Meanwhile, increasing the thickness of 316L knitted fabric could decline the L/D and the best thickness is about 7 mm.

Key words: the separation of sulfuric acid-in-isooctane emulsion; filter cartridge; flow velocity; thickness of knitted fabric; the L/D ratio in the setting section

近年来,随着国家油品提质迫在眉睫,烷基化作为一种高辛烷值、低雷德蒸汽压的清洁汽油(不含硫、氮、芳烃以及烯烃)生产技术,受到了行业内的广泛关注^[1-3]。根据催化剂种类,烷基化技术分为液体酸烷基化与固体酸烷基化技术,其中又以液体酸烷基化中的硫酸烷基化技术在我国应用最为广泛,主要包括了 Dupont - Stractco 工艺、CDTech - CDAlky 工艺等^[4-6]。

在烷基化的生产过程中,酸烃分离是将反应物与催化剂分离,获得烷基化油的重要流程^[7],要求分离时间短,分离精度高。目前,烷基化装置的酸烃分离多采用重力沉降分离,结构简单,但占地面积大,分离时间长,易发生副反应,同时分离精度差,为了保证产品质量,需要在沉降罐后附加酸洗、碱洗等

工序对酸烃流出物进行精制。聚结分离技术^[8]是利用液滴聚并原理,分散体系通过聚结材料时,分散液滴逐渐在纤维上吸附、碰撞、聚结以及长大,最终通过重力沉降来实现两相分离,具备分离时间短、分离彻底等优点。聚结分离技术在液液两相分离领域中应用广泛^[8-10],如工业含油废水处理、柴油加氢装置中的成品脱水、乙烯装置中的急冷水除油等,也非常适用于酸烃分离,但目前针对酸烃乳化介质的相关聚结分离实验研究很少,有待进一步验证,尤其对相关设备设计的研究工作也需要完善。

本文中结合工业实际需求,通过实验方法,研究了滤芯聚结器对异辛烷与工业反应后硫酸的乳化液分离特性,重点考察了影响分离器分离效率的2个关键因素,即沉降段长径比 L/D 和滤芯纤维布层厚

收稿日期:2016-04-21;修回日期:2016-09-10

基金项目:国家重点基础研究发展计划项目(2014CB748500);国家自然科学基金项目(51322805,51578239)

作者简介:乔伟(1988-),男,硕士生;白志山(1979-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为非均相分离与传递、旋转流场的流体力学行为,通讯联系人,021-64253731,baizs@ecust.edu.cn。

度 δ 对分离效率的影响规律,并通过统计和分析进出口酸滴粒径大小和分布,进一步研究了两者对提高分离器分离效果的影响,为烷基化酸烃分离中聚结器的设计优化提供依据。

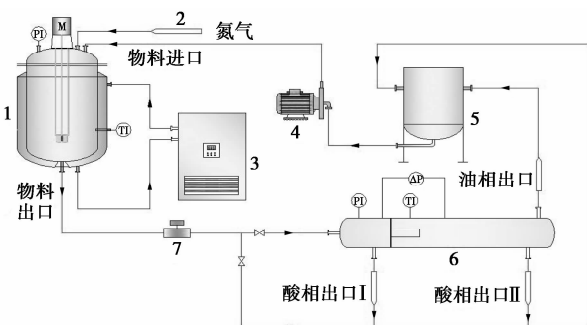
1 实验介绍

1.1 实验乳化液

乳化液由实验室配制,其中,分散相为体积分数约 90% 的工业反应后的硫酸,其密度为 $1\ 814\ \text{kg}/\text{m}^3$,动力黏度为 $32\ \text{cP}$ (10°C),由于烷基化酸烃流出物的主要成分是异辛烷,故实验选用异辛烷液体作为连续相,其密度为 $691.9\ \text{kg}/\text{m}^3$,动力黏度为 $0.53\ \text{cP}$ (10°C)。

1.2 实验装置及流程

实验装置流程如图 1 所示,硫酸和液态异辛烷在高剪切乳化釜中以 $2\ 500\ \text{r}/\text{min}$ 转速乳化 $25\ \text{min}$,以制备酸烃乳化液,乳化过程中先乳化一段时间,再以 $500\ \text{L}/\text{h}$ 的流量进行循环乳化;然后用氮气将乳化液压入酸烃分离器内进行乳化液酸烃分离;分离后的油相异辛烷和酸相硫酸被送至收集罐中收集,进而由隔膜计量泵重新打回乳化釜内,依次循环运行。在整个实验过程中乳化釜乳化转子始终以 $700\ \text{r}/\text{min}$ 转动。



1—高剪切乳化釜;2—氮气瓶;3—低温冷却液循环泵;
4—隔膜计量泵;5—收集罐;6—酸烃分离器;7—圆齿轮流量计

图 1 实验装置流程图

本实验中酸烃分离器内前端的压力为 $0.1\ \text{MPa}$;考虑到工业实际工况,由低温冷却液循环泵将乳化液的温度控制在 $(10 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。乳化后的乳化液中酸滴的粒径大小和分布保持稳定,并维持在一定的粒径范围内,酸滴粒径大小用显微图像法测定。本实验中改变流动状态后需稳定 $30\ \text{min}$ 后再取样,1 个流量状态取样至少 3 组,每组间隔时间为 $10\ \text{min}$ 。聚结分离效率由公式(1)计算所得,其中 C_i 为进口样品中含酸量, C_o 为油相出口样品中含酸量。

$$E = [(C_i - C_o)/C_i] \times 100\% \quad (1)$$

滤芯的流速指乳化液流过滤芯有效聚结过滤面的液体流速,可由公式(2)计算所得:

$$V_2 = Q/(\pi \cdot d \cdot L_0) \quad (2)$$

式中, Q 为分离器进口处的乳化液流量, m^3/h ; d 为滤芯支撑骨架的外径, m ; L_0 为滤芯有效聚结床层的长度, m ,具体如图 2 所示。

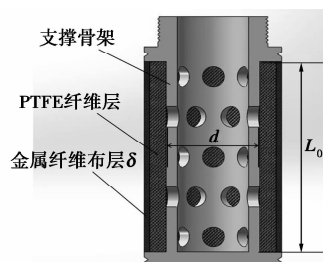


图 2 滤芯三维结构图

沉降段长径比 L/D 是指沉降长度 L 和沉降高度 D 的比值,其中沉降长度 L 指滤芯有效聚结段的中点到油相出口点的直线距离,沉降高度 D 指酸烃分离器的沉降段壳体内径。

1.3 聚结滤芯及其特性

实验选用的聚结滤芯由聚四氟乙烯 (PTFE) 纤维编织网和 316L 金属纤维布组合而成,图 2 为其三维结构图。为了便于研究其性能,滤芯 PTFE 纤维层的厚度为 $10\ \text{mm}$,填充率为 53.35% ,纤维直径为 $20\ \mu\text{m}$;金属纤维布层由 316L 纤维针织布组成,纤维直径为 $8\ \mu\text{m}$,单层纤维布透气率为 38% ,厚度 δ 分别为 1.2 、 3.6 、 7.2 、 $10.8\ \text{mm}$ 。

1.4 样品中含酸量测定

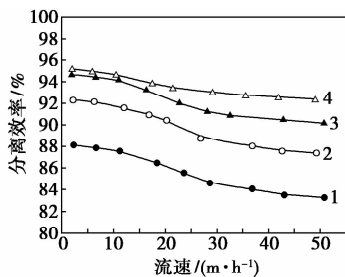
实验过程中,样品含酸量的测定采用酸碱滴定的方法测定,先将异辛烷中的硫酸萃取到水里,通过酸碱滴定的方法测定水中的含酸量,然后再换算成异辛烷的含酸量。实验前,用 98% 的硫酸配制成一定含酸量的酸烃混合液,并用高速乳化器乳化一段时间,使其充分乳化后,用酸碱滴定法测定含酸量,测定结果与配制的含酸量进行对比,得出滴定法测量酸含量的标准曲线,回归方程复相关系数为 $0.999\ 86$,测量准确性较高。

2 结果与讨论

2.1 分离性能

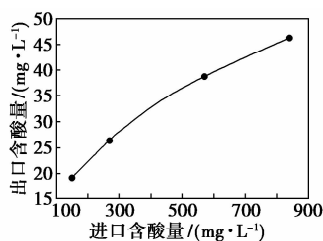
流速与分离器分离效率的关系如图 3 所示。为了考察分离器的分离能力,选择 4 组不同进口含酸量,流速为 $28\ \text{m}/\text{h}$ 时对进出口含酸量的变化加以研究,其变化趋势如图 4 所示。图 3 中,在相同进口含

酸量条件下,流速在 10 ~ 30 m/h 时,随着流速的增加,分离器分离效率显著下降;流速小于 10 m/h 或者大于 30 m/h 时,随着流速的增加,分离器分离效率降低缓慢,逐渐趋于稳定,但分离效率均大于 84%;这与文献[11]得出的结论基本相似。由图 3 和图 4 可知,在同等流速下,随着进口含酸量的增加,分离器的分离效率逐渐增加,出口含酸量也随之增大,且出口含酸量大于 20 mg/L,难以满足工业实际要求,需进行优化改进。



1—150 mg/L;2—270 mg/L;3—570 mg/L;4—840 mg/L
($\delta = 3.6$ mm, L/D 为 7)

图3 不同进口含酸量下,流速与分离器分离效率之间的关系



($\delta = 3.6$ mm, L/D 为 7)

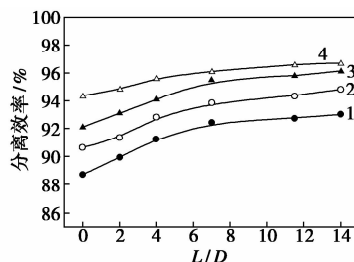
图4 流速为 28 m/h 时,进出口含酸量之间的关系

2.2 优化研究

除了流速和进口含酸量等因素外,分离器的沉降段长径比 L/D 和滤芯的纤维布层厚度 δ 是影响分离效率的 2 个关键性因素。由 Stokes 定律可知,在沉降段,酸滴在流体中会受到重力和浮力、黏滞阻力的共同作用,其最终沉降速度为 $u = [(\rho_w - \rho_c) \cdot gd^2] / 18\mu_d$,即在同等条件下,酸滴的沉降速度只与酸滴粒径有关。同时,金属纤维布空隙的孔径较小,具有很强的过滤截留性能,可以强化分离效果;且厚度 δ (即纤维布层数)越厚,过滤截留性能越强,故可通过改变金属纤维布层的厚度 δ 来提高分离效果。因此,选择合适的沉降段长径比 L/D 和最佳的金属纤维布层厚度 δ ,有助于提高分离器的分离效率及设备结构优化。

2.2.1 沉降段长径比 L/D 的优化

如图 5 所示为不同 L/D 值对分离效率的变化趋势。在同等进口含酸量条件下,当 L/D 小于 7 时,分离效率随着 L/D 的增加而显著提高; L/D 大于 7 以后,分离效率增加缓慢,基本上趋于稳定。因此,增加 L/D 可增加酸滴重力沉降时间,进而提高分离效率,且 L/D 为 7 左右时为最佳。这是因为同等条件下,稳定液流中的酸滴重力沉降只与酸滴颗粒有关,粒径很大的酸滴在流出滤芯后随即沉降,但是粒径大小在一定范围的酸滴,由于在液流中受到多种力的联合作用,需要一段时间才能沉降。因此,增加沉降段长径比 L/D 即可增加酸滴的重力沉降时间,从而促进两相液滴的分离。但若颗粒粒径较小,酸滴需要的沉降时间很长或者漂浮在乳化液流体中无法沉降,则继续增加 L/D 也无法促进其重力沉降。图 5 还可以得出,在聚结内件一定的条件下,随着进口含酸量的增加,最佳 L/D 几乎没有变化。



1—400 mg/L;2—570 mg/L;3—820 mg/L;4—1100 mg/L
(厚度 δ 为 3.6 mm,进口流速为 16.5 m/h)

图5 不同进口含酸量条件下, L/D 与分离器分离效率的之间的关系

为了进一步探索 L/D 的增加对分离效率的内机制,统计了进口酸含量为 570 mg/L 时,进口处以及 L/D 为 0、7 和 14 处油相出口的酸滴粒径大小和分布,酸滴颗粒的粒径图如图 6 所示,统计结果如图 7 和表 1 所示(进口处统计酸滴个数为 840 个,出口统计酸滴个数均超过 1 000 个)。随着 L/D 的增加,油相出口处酸滴的粒径平均值(期望值)逐渐减小,波动幅度(标准差)也逐渐降低,酸滴更加趋于集中;但 L/D 为 7 和 14 时,酸滴的粒径平均值相差不大,降低并不明显,这表明 L/D 大于 7 后,酸滴的重力沉降作用并没有显著提高,继续增加。从酸滴粒径的角度上,说明了 L/D 为 7 左右时为最佳,继续增加 L/D ,并不能起到提高分离器分离效率的作用。

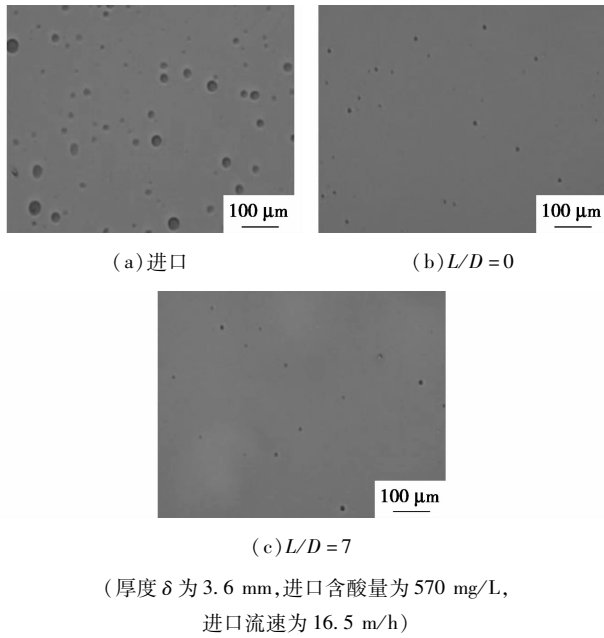
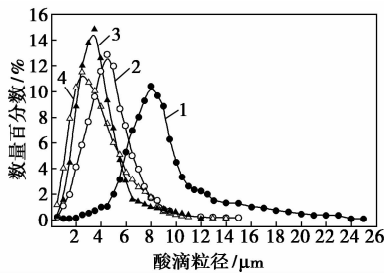


图6 进口以及 L/D 为 0 和 7 出口的酸滴粒径图



1—进口;2— L/D 为 0;3— L/D 为 7;4— L/D 为 14
(厚度 δ 为 3.6 mm, 进口含酸量为 570 mg/L, 进口流速为 16.5 m/h)

图7 不同 L/D 值对油相出口酸滴粒径的影响

表1 不同 L/D 值对油相出口酸滴粒径影响的统计

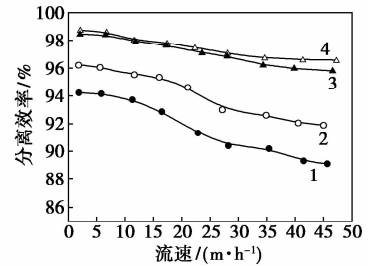
取样位置	进口	出口		
		L/D 为 0	L/D 为 7	L/D 为 14
酸滴粒径平均值 (期望)/ μm	9.12	4.83	4.04	3.92
波动幅度(标准差)	3.37	1.97	1.94	2.15

注:厚度 δ 为 3.6 mm, 进口含酸量为 570 mg/L, 进口流速为 16.5 m/h。

2.2.2 金属纤维布层厚度 δ 的优化

由图8可知,在同等流速下,随着厚度 δ 的增加,分离效率显著提高,但厚度 δ 大于 7.2 mm 后,分离效率相差不大,增幅并不明显,故厚度 δ 为 7.2 mm 时为最优,此时分离效率较高,始终维持在 97% ~ 99%,且随着流速的增加,分离效率基本上趋于稳定。这可能是因为同等流速下,随着厚度 δ

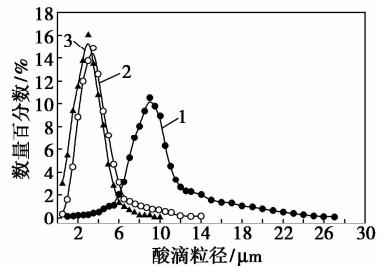
的增加,流经纤维布时酸滴碰撞聚并效应和受到的透过阻力增强,有效增强了纤维布的过滤性能,强化了聚结分离效果,分离效率逐渐提高。但继续增加厚度 δ ,酸滴受到的透过阻力继续增强,压降提高,同时酸滴受到的剪切力也会增大,已经形成大颗粒的酸滴可能再次被破碎,致使分离效率增幅不大。因此,增加金属纤维布层厚度 δ 可有效提高分离效率,且最佳厚度 δ 为 7 mm 左右。



1— δ 为 1.2 mm;2— δ 为 3.6 mm;3— δ 为 7.2 mm;
4— δ 为 10.8 mm
(进口含酸量为 570 mg/L, L/D 为 7)

图8 厚度 δ 与分离器分离效率之间的关系

从酸滴粒径角度,进一步分析厚度 δ 对油相出口酸滴粒径的影响规律,统计了进口处及厚度 δ 为 3.6 mm 和 7.2 mm 在 L/D 为 7 处油相出口的酸滴粒径大小和分布,统计结果如图9和表2所示(进口处统计酸滴个数为 840 个,出口统计酸滴个数均超过 1 000 个)。结果表明,随着厚度 δ 的增加,滤芯流出物中酸滴颗粒的粒径平均值(期望)逐渐降低,波动幅度(标准差)逐渐减小,酸滴粒径范围趋于



1—进口;2— δ 为 3.6 mm;3— δ 为 7.2 mm
(进口含酸浓度为 570 mg/L, 流速为 16.5 m/h, L/D 为 7)

图9 不同厚度 δ 对油相出口酸滴粒径的影响

表2 不同厚度 δ 对油相出口酸滴粒径影响的统计

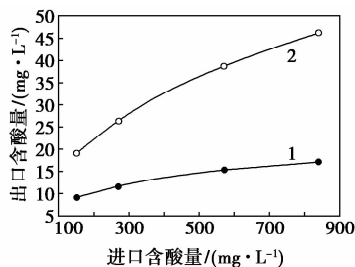
取样位置	进口	出口	
		δ 为 3.6 mm	δ 为 7.2 mm
酸滴粒径平均值(期望)/ μm	9.12	4.04	3.34
波动幅度(标准差)	3.37	1.94	1.51

注:进口含酸浓度为 570 mg/L, 流速为 16.5 m/h, L/D 为 7。

集中。因此,增加金属纤维布层厚度 δ 可有效提高分离效率。

2.3 优化效果

根据优化结果,滤芯纤维布层厚度 δ 为7 mm左右和 L/D 为7左右时为最佳参数值。如图10所示,随着进口含酸量的增加,出口含酸量随着逐渐增加。同时,与厚度 δ 为3.6 mm的滤芯相比,厚度 δ 为7.2 mm滤芯的分离器油相出口处的含酸量明显降低,均未超过20 mg/L,满足工业实际工艺要求。



1— δ 为7.2 mm;2— δ 为3.6 mm
(流速为28 m/h, L/D 为7)

图10 不同厚度 δ 条件下,进出口含酸量之间的关系

3 结论

(1)分离器的分离效率随着进口含酸量的增加而提高,随着流速的增大而降低;流速在10~30 m/h时,随着流速的增加,分离效率显著下降;流速小于10 m/h或者大于30 m/h时,随着流速的增加,分离效率降低缓慢,趋于稳定。

(2)随着金属布层厚度 δ 的增加,分离器的分离效率显著提高,厚度 δ 为7 mm左右时为最佳。

(3)随着 L/D 的增加,分离器分离效率逐渐提高,当 L/D 小于7时,分离效率随着 L/D 的增加而显著提高;但 L/D 大于7以后,分离效率增加缓慢,

基本上趋于稳定。因此,增加 L/D 可以提高分离器分离效率, L/D 为7左右时为最佳。同时,改变进口含酸量不会改变最佳 L/D 值。

参考文献

- [1] Sun Weizhen, Shi Yi, Chen Jie, *et al.* Alkylation kinetics of isobutane by C_4 olefins using sulfuric acid as catalyst[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, 52: 15262 - 15269.
- [2] 马会霞,周峰,乔凯. 液体硫酸烷基化技术进展[J]. *化工进展*, 2014, 33(1): 32 - 39.
- [3] 胡莹梅. 烷基化汽油生产技术的发展[J]. *现代化工*, 2008, 28(10): 30 - 34.
- [4] 陈杰. 硫酸烷基化过程研究及流程模拟[D]. 上海:华东理工大学, 2013.
- [5] 何涛波,高飞. 硫酸烷基化反应技术进展[J]. *化工技术与开发*, 2015, 44(9): 46 - 49.
- [6] Albright L F. Present and future alkylation processes in refineries [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(3): 1409 - 1413.
- [7] Albright L F, Roger E Eckert. Formation and separation of sulfuric acid/*n*-Heptane dispersions; Applications to alkylation [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2001, 40: 4032 - 4039.
- [8] Agarwal S, Arim V V, Stegmaier T, *et al.* Effect of fibrous coalescence geometry and operating conditions on emulsion separation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52: 13164 - 13170.
- [9] Kulkarni P S, Patel S U, Chase G G. Layered hydrophilic/hydrophobic fiber media for water-in-oil coalescence [J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 85: 157 - 164.
- [10] Patel S U, Chase G G. Separation of water droplets from water-in-diesel dispersion using superhydrophobic polypropylene fibrous membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 126: 62 - 68.
- [11] Zhang Luhong, Zhu Taoyue, Sun Yongli, *et al.* Experimental study of precision-woven fabrics for oil-in-water emulsion coalescence operating conditions and oil Saturation [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2015, 36: 182 - 189. ■

山西潞宝集团百万吨煤基精细化工项目奠基

2016年9月29日,山西潞宝集团百万吨精细化工项目奠基仪式,暨10万t/a己内酰胺聚合切片拉丝、百万吨甲醇二期60万t/a烯烃一期、60万t/a高能硫铵颗粒肥项目奠基仪式在山西省长治市举行。

“十二五”时期,潞宝集团积极应对经济下行压力,抢抓机遇、创新发展,引进了世界最先进的煤化工技术、废水处理技术及精细化工技术,投资50多亿元,先后建成了世界最大的4套6.3m捣固焦化工程、同行业最大的干熄焦环保工程、亚洲最大的化工领域废水处理工程

和全球首套以焦化苯为原料合成己内酰胺精细化工项目,实现了从传统煤化工向现代精细化工的转型发展。

当日竣工投产的有液氨、煤气制氢、干熄焦、废水处理、苯加氢、环己酮项目,并为10万t/a己内酰胺聚合切片拉丝、百万吨甲醇二期、60万t/a烯烃一期、60万t/a高能硫铵颗粒肥项目等奠基。这些奠基项目投资近百亿元,“十三五”末全部建成投产后,潞宝集团可实现年销售收入260亿元,年创利税30多亿元。(中化新闻网)