

烷基化生产工艺与技术

耿英杰 编著

图书馆

46

中国石化出版社

烷基化生产工艺与技术

耿英杰 编著

中国石化出版社

(京)新登字048号

内 容 提 要

本书是有关异丁烷烷基化反应、装置以及工艺过程的一本著作。书中介绍了烷基化过程的意义和发展历史。深入浅出地阐明了烷基化反应的反应机理。重点阐述了氢氟酸法和硫酸法两种烷基化工艺技术的原料和流程,并对操作中的各种变量进行了详细的讨论。对于有关的设备、仪表控制、安装、环保和安全问题也作了介绍。

本书可供石化行业的工程技术人员和生产人员阅读;也可供设计、科研、安装以及大专院校师生参考。

烷基化生产工艺与技术

耿英杰·编著

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码:100029)

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 8³/₄印张 2插页 196千字 印1—4000

1993年3月北京第1版 1993年3月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-259-9/TQ·138 定价:5.60元

前 言

有机化学中一切引入烷基基团的化学反应，都可称之为烷基化反应。

无论在理论上还是在实践中，人们对烷基化反应都有着广泛的兴趣。烷基化反应是正碳离子反应、链式反应和格氏反应的典型代表。对烯烃、苯、酚、吡啶、沥青的烷基化以及以烷烃、卤代烷、格氏试剂作为烷基化试剂，在工业上都有着重要的应用。

在烷基化反应的各种工业应用中，以异丁烷为烷基化试剂，对各种烯烃（主要是丙烯和丁烯）进行烷基化反应，并以生成高辛烷值汽油调合组分为目的的异丁烷烷基化是最重要的烷基化工业应用之一。对这个特定烷基化反应的理论问题也得到了比较深入的探索。

高压压缩比汽车的发展以及环境保护对汽油加铅的限制都要求炼油工业提供高辛烷值的汽油产品。作为一种提供高辛烷值调合组分的经济有效的手段，异丁烷烷基化长期以来得到了持续的发展。

目前我国汽车工业正在高速发展，汽油产品正在更新换代，给我国处在发展初期的异丁烷烷基化事业以巨大的发展动力。一大批异丁烷烷基化装置正在设计或建造中。将会有很多人参与异丁烷烷基化的科研、设计、生产和教学工作。异丁烷烷基化事业的发展，一方面使我国石化行业提高了炼厂气的综合利用水平；另一方面也为我国汽油产品质量达到国

际水平作出贡献。目前，一些沿海沿江炼厂已开始辛烷值短缺，烷基化装置相继投入长周期生产。

为了适应我国烷基化事业的发展，本书试图以异丁烷烷基化的工艺技术等问题为代表，对烷基化的理论与实践的若干问题加以论述。

为了满足不同兴趣的读者的需要，本书不仅探讨了一些理论上的化学的问题，如烷基化反应的反应机理，而且也详细论述了有关烷基化的工程问题，如工艺、设备、安装和仪表控制问题，还总结了一些新装置的开工经验。对于一些特殊的安全、环保问题也进行了必要的阐述。

本书在编写过程中得到陈登肃、何桐英等同志帮助，第四章曾经李富荣同志修正和补充，全书经彭世浩、施侠同志审阅。

由于作者水平有限，书中难免会有缺点和错误，敬请读者批评指正。

编著者

目 录

前言

第一章 烷基化工艺概论	1
第一节 烷基化油的意义.....	1
一、辛烷值的节能效益.....	2
二、无铅汽油的形势.....	4
三、烷基化油在现代汽油构成中的地位.....	5
第二节 烷基化工艺的发展史.....	9
一、烷基化油生产的发展.....	9
二、烷基化工艺技术的发展.....	11
第三节 烷基化工艺的比较.....	21
一、硫酸法与氢氟酸法的比较.....	22
二、氢氟酸烷基化工艺中不同专利技术的比较.....	28
第二章 烷基化过程的化学问题	31
第一节 正碳离子化学.....	31
一、正碳离子的概念.....	31
二、正碳离子的行为.....	33
第二节 异丁烷烷基化的反应机理.....	38
一、实验数据.....	39
二、异丁烷烷基化的反应机理.....	44
第三节 反应动力学数据.....	55
第三章 氢氟酸烷基化工艺	58
第一节 烷基化原料.....	58

一、烷基化原料的选择	58
二、烷基化原料组成的改进	63
三、烷基化原料的预处理	65
第二节 氢氟酸烷基化的流程	72
一、反应系统	72
二、分馏系统	77
三、脱氟系统	81
四、三废处理系统	82
五、酸再生技术	83
第三节 氢氟酸烷基化装置的操作变量	85
一、异丁烷对烯烃的比例	86
二、反应温度	93
三、氢氟酸的纯度	95
四、酸烃比	97
五、烃在酸中的分散	98
六、接触时间	99
第四节 氢氟酸烷基化装置的开工和停工	100
一、开工前期准备	100
二、冲洗、试压、吹扫、气密问题	102
三、开工前的检查	103
四、装置引入烃类介质	104
五、氢氟酸的操作	106
六、引入含烯烃的原料	109
七、氢氟酸烷基化装置的停工	111
第五节 氢氟酸中毒和伤害的防治	113
一、氢氟酸伤害的常见状态	113
二、氢氟酸灼伤的生理过程和医疗效果	115

三、关于氢氟酸慢性中毒的可能·····	116
第四章 硫酸烷基化工艺 ·····	119
第一节 烷基化原料·····	119
一、不同烯烃原料的影响·····	119
二、不同原料杂质的影响·····	122
第二节 硫酸烷基化的工艺流程·····	125
一、硫酸烷基化工艺的早期发展·····	126
二、流出物致冷工艺流程·····	127
第三节 操作变量的讨论·····	140
一、酸烃分散状况·····	140
二、异丁烷浓度和烷烯比·····	144
三、反应温度·····	147
四、硫酸的浓度·····	151
五、硫酸催化剂组成的影响·····	155
六、酸烃比·····	160
七、反应时间·····	162
第四节 硫酸烷基化装置的开停工·····	164
一、装置开工·····	164
二、装置停工·····	169
第五节 废酸的回收和利用·····	171
一、废酸热解法制硫酸·····	173
二、其他废酸回收利用方法·····	179
第五章 烷基化装置的过程控制和过程模拟 ·····	187
第一节 烷基化装置的过程控制·····	187
一、烷基化装置的操作变量及控制思想·····	187
二、烷基化装置的先进控制方案·····	192
第二节 烷基化装置的过程模拟和优化技术·····	208

一、烷基化油性质和收率的计算·····	210
二、烷基化装置的优化技术·····	227
第六章 设备与安装·····	241
一、设备管线等材料的选用·····	241
二、设备特点·····	245
三、安装问题·····	253
附录一 氢氟酸的性质·····	258
一、一般物性·····	258
二、热力学性质·····	259
三、热化学性质·····	259
四、制备及其他·····	259
五、一些有用的图表·····	261
附录二 一些轻烃的性质·····	270
主要参考文献·····	271

第一章 烷基化工艺概论

第一节 烷基化油的意义

当前全世界约有 5 亿辆汽车，每年要消耗 6 亿多吨的汽油。车用汽油是炼油工业最重要最大量的石油产品。但是车用汽油的生产，长期以来一直受到两个方面的影响：一是汽车发动机压缩比的不断提高；二是环境保护要求汽油中少使用或不使用烷基铅抗爆剂。这两个互不关联的影响的后果却是一致的，即要求车用汽油本身具有更高的辛烷值。

辛烷值是车用汽油最重要的质量指标，它以 2,2,4-三甲基戊烷的发动机性能为 100，而以正庚烷为 0。如果一个汽油的辛烷值低，它就只能用在低压缩比的汽车发动机中，而一个低压缩比的汽车的热效率是比较低的，也就是说同样数量的汽油，低辛烷值的汽油就不能象高辛烷值汽油那样使汽车拉得多跑得快了。反之，高辛烷值汽油可以让发动机在较高的压缩比下工作，从而使发动机的有效功率增加，单位里程吨位的油耗就可以减少。

轻烯烃和异丁烷经过烷基化反应所生成的烷基化油是以各种三甲基戊烷为主要成分的汽油馏程的产品，其辛烷值在 90 以上。由于烷基化油有着如此高的辛烷值，所以用烷基化油可以调合成各种高辛烷值的车用汽油产品。因此烷基化油在汽油的构成中，占有重要地位。

此外，烷基化油几乎完全是由饱和的分支链烷烃所组成，因此还可以用烷基化油作成各种溶剂油使用。

一、辛烷值的节能效益

目前世界上有多种辛烷值的测定、计算方法，比较常用的有以下3种：

1. 研究法辛烷值

用RON来代表。一个汽油产品，其研究法辛烷值的高低表示它在城市中使用的性能特点，具体地说就是汽油在行驶比较慢且常常要加速时的使用性能。

2. 马达法辛烷值

用MON来代表。它是模拟汽油在高速长途行驶中的性能。

3. 抗爆指数

即取研究法和马达法的平均值，以便比较全面地评定汽油的使用性能。其代表符号写成 $(R+M)/2$ 。

此外还有道路辛烷值、分布辛烷值以及10%辛烷值等方法，由于不常使用，这里就不一一列举了。

一般认为，发动机压缩比在一定范围内，每提高一个单位，要求汽油的辛烷值提高4~4.5个单位。同时汽油的油耗降低4~12%，平均7%，即辛烷值每增加一个单位，油耗降低1.6%左右。

那么是不是可以不断地增加汽油辛烷值呢？研究证明，结论并非如此。因为一些高辛烷值汽油组分的生产能耗都比较高，对增加汽油辛烷值的综合经济效益加以分析，认为合理的汽油辛烷值应为 $RON=99$ 。

若以 $RON=100$ 的汽油油耗为最低，随着汽油辛烷值下降，油耗逐渐增加。其增加情况如图1-1所示。从这个图中

我们可以估算出，汽油辛烷值每上升一个单位，油耗下降1.4~2.0kg/100km。

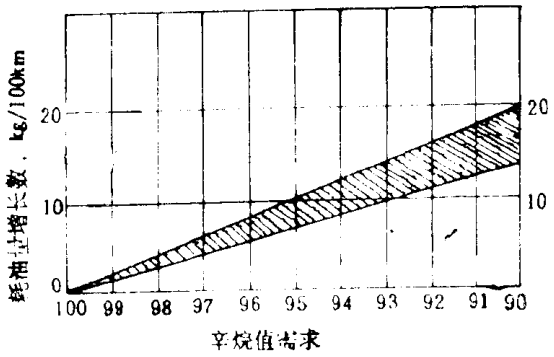


图 1-1 汽油辛烷值下降和汽油消耗量增加的关系

我国冯湘生等人曾对辛烷值不同的两种油样的节能效益作过详细的比较^[32]，其所用汽油的辛烷值及其综合节能效益等情况列在表1-1中。这些数据说明，若以抗爆指数为76.8的油样作为比较的基础，当抗爆指数上升到85.8时，其综合节能效益在台架试验时为8.7%，在行车试验时为6.9%。

表 1-1 不同辛烷值汽油的节能效益

油 样	1	2	
MON	73.5	81.6	
RON	80.0	89.4	
(R+M)/2	78.8	85.5	
汽车发动机节油率, %	0	台架试验 9.9	行车试验 8.1
提高辛烷值的能耗增加, %	0	1.2	1.2
综合节能效益, %	0	8.7	6.9

二、无铅汽油的形势

70年代以来，世界各国都开始限制汽油中的铅含量。进入80年代，无铅汽油在多数国家的汽油总销售量中，已超过一半，可以说无铅汽油已成为当今世界汽油市场的主流，见表1-2。

表 1-2 各国无铅汽油的比例

国 家	年 代	无铅汽油占汽油总量，%
日 本	1977	88
	1981	97.9
美 国	1979	39.8
	1983	56
	预计1990	>90
	预计1995	100
苏 联	1980	60

人们对于汽油中含铅的问题早有非议，开始时还有人说空气中微量铅并不会影响人的健康，但是愈来愈多的事实证明，空气中的铅是有害的。1984年美国环保局发表了城市空气中铅含量的历年变化曲线相似于同期居民血液中的铅含量曲线的调查报告，并且说明这个水平的血液铅含量已经造成了儿童智力发育方面的问题，使得美国从此加快了汽油限铅的步伐。通过炼油工业几年的调整，预计美国将在90年代，基本上实现汽油的无铅化。

三、烷基化油在现代汽油构成中的地位

虽然含铅的高辛烷值汽油具有综合节能效益，但又不得不取消最有效的提高辛烷值的工具——含铅抗爆剂。这就使得炼油工业不得不把注意力更多地转向提高辛烷值的工艺过程：甲基叔丁基醚（MTBE）、丙烯二聚、异构化、叠合、烷基化、催化重整、催化裂化。

与此同时，最重要的炼油装置催化裂化也发生了二个变化：一是使用能提高产品辛烷值的催化剂；一是开发了重油催化裂化。而后者大幅度地增加了炼厂气的产出。将这些炼厂气转向二聚、MTBE、叠合以及烷基化工艺，以便最大限度地增加炼厂汽油产品的辛烷值水平，受到人们广泛的重视。

目前发达国家的汽油产品有两个等级，一是普通级，一是优质级。其抗爆指数分别为87和91。为了适应汽油无铅时代的到来，世界各地的炼油厂都在研究其新的汽油构成。大部分厂家发现他们已处于辛烷值紧缺的境地。因此都不得不最大限度地利用好本厂每一个单位的辛烷值资源。下面以美国某炼厂为例，通过他们的调合方案和汽油构成，我们可以看到发达国家汽油生产的一些情况，特别是烷基化油在汽油构成中的地位，见表1-3和表1-4。从表列数据可以得出以下两种看法：

（1）如果说在构成含铅汽油的时候，烷基化油还是可有可无的组分的话，那么在调合无铅汽油的时候，就必须最大限度地利用烷基化油。在调合无铅优质汽油的时候，烷基化油则成了主要组分。

（2）辛烷值成了该厂汽油产量的限制条件，在允许生产含铅汽油的时候，可以最大限度地购入低辛烷值〔(R+

表 1-3 美国某炼厂调合方案

装 置	重油催化裂化	烷基化	二聚	正丁烷	MTBE	天然汽油
日产量, t	3907	758	193	306	168	0~1282
调合方案	第一种方案			第二种方案		第三种方案
汽油品种	无铅汽油、含铅汽油 普通级、优质级、普通级			无铅汽油 普通级、优质级		无铅汽油 普通级
日产量, t	3936	547	2141	3905	1490	5835
总 计, t	6614			5395		5835

表 1-4 美国某炼厂汽油构成及质量

	无铅普通级		无铅优质级		含铅普通级	
	夏 季	冬 季	夏 季	冬 季	夏 季	冬 季
汽油构成, %						
催化汽油	78.2	71.2	31.0	26.9	69.5	56.6
烷基化油	16.5	17.7	47.0	50.4	—	—
加氢脱硫汽油	—	—	—	—	4.0	—
二聚物	—	—	18.0	13.3	—	4.9
正丁烷	5.3	11.1	4.0	9.4	—	4.3
天然汽油	—	—	—	—	26.6	34.2
铅含量, g/L	—	—	—	—	0.30	0.28
汽油质量						
蒸汽压, kPa	68	88	68	78	63	79
RON	92.5	91.5	96.1	95.5	93.5	92.8
MON	82.3	82.4	86.0	87.0	84.5	85.4
(R+M)/2	87.4	87.0	91.05	91.2	89.0	89.1

M)/2] 的天然汽油进行调合, 汽油产量最大。如果要生产无铅汽油的两种产品时, 由于辛烷值的限制, 不能调入外购天然汽油, 汽油产量最低。目前国外市场上, 普通级无铅汽油销量较大, 一些炼厂只生产普通级无铅汽油。如果只生产普通级无铅汽油时, 上述炼厂汽油产量介于中间。

如果能对不同历史时期, 不同级别的汽油构成进行分析, 我们将会对汽油构成的发展和烷基化油的作用得到更全面的认识。表1-5~表1-7是一组不同时期典型的美国汽油市场、质量和构成的数据。从中我们可以对美国汽油构成的发展和前景得出以下几点认识:

(1) 进入80年代, 美国汽油限铅进入了实施阶段, 市场开始大量出现无铅汽油。含铅汽油的铅含量已有所下降。汽油辛烷值也有所下降。

表 1-5 1970年美国典型汽油构成

汽油级别	含铅普通级	含铅优质级
市场占有率, %	57	43
$(R+M)/2$	90	96
加铅量, g/L	0.44	0.85
组分, %		
轻催化汽油	—	22
重催化汽油	51	—
重整油	21	46
轻直馏汽油	17	7
烷基化油	—	21
正丁烷	11	4

表 1-6 1980年美国典型汽油构成

汽 油 级 别	含铅普通级	含铅优质级	无铅普通级	无铅优质级
市场占有率, %	50	5	35	10
$(R+M)/2$	89	93	87	92
加铅量, g/L	0.21	0.35	—	—
组 分, %				
催化汽油	34	24	25	—
轻催化汽油	—	—	—	32
重催化汽油	—	—	25	—
重整油	36	34	18	51
轻直馏汽油	22	10	4	—
烷基化油	1	24	18	15
正丁烷	7	8	10	2

表 1-7 预计1990年的美国汽油构成

汽 油 级 别	方 案 一		方 案 二	
	无铅普通级	无铅优质级	无铅普通级	无铅优质级
市场占有率, %	75	25	75	25
$(R+M)/2$	87	92	87	92
组 分, %				
催化汽油	54	—	53	—
重整油	23	45	23	52
轻直馏汽油	16	17	—	—
烷基化油	—	39	—	38
正丁烷	7	9	6	10
异构化油	—	—	18	—