

离子液烷基化装置原料加氢单元运行优化及分析

文可

中韩(武汉)石油化工有限公司

DOI:10.12238/ems.v4i5.5781

[摘要] 本文对中韩石化离子液烷基化装置原料加氢单元存在塔压不稳、原料加氢后组分偏差较大、选用不同原料时操作参数不同等问题进行了说明分析,并且提出优化方案,旨在提高装置平稳率,优化产品质量,为装置长周期生产提供解决思路。

[关键词] 氢气进料量;回流比;塔顶采出率

中图分类号: TQ116.2 **文献标识码:** A

Operation Optimization and Analysis of Raw Material Hydrogenation Unit of Ionic Liquid Alkylation Unit

Ke Wen

SINOPEC-SK (Wuhan) Petrochemical Company Limited

[Abstract] In this paper, the problems such as unstable tower pressure, large component deviation after hydrogenation of raw materials, and different operating parameters when selecting different raw materials are explained and analyzed in the raw material hydrogenation unit of Sino-Korean petrochemical ion liquid alkylation unit, and the optimization scheme is proposed in order to improve the stability rate of the device, optimize product quality, and provide solutions for the long cycle production of the device.

[Key words] hydrogen feed quantity; reflux ratio; tower top recovery rate

2019年始,我国车用汽油执行国VI标准,在标准升级阶段,烷基化油因不含烯烃、芳烃、低硫、高辛烷值等特点,成为提升汽油品质的关键举措之一。目前国内工业生产烷基化油的装置大多采用氢氟酸和浓硫酸作为催化剂,用于催化碳四烷基化反应,由此带来严重的环境、腐蚀及安全问题,而离子液体作为一种绿色环保、高效的新型催化剂,替代现有工业生产装置中传统酸催化剂,不仅能改善产品质量、提高反应选择性和合成转化率,还能有效解决传统催化剂带来的上述诸多问题,对我国车辆油品的换代升级意义重大。

CIL-离子液体作为一种新型的安全环保催化剂,用于催化烷基化反应过程,尽管生产工艺尚待进一步完善,但其应用前景极为乐观。本文在对武汉中韩石化公司目前所采用的烷基化新工艺—离子液体烷基化装置生产状况进行系统分析基础上,通过对现有生产工艺参数进行优化,生产出高质量的烷基化油产品,为企业创造更多经济效益的同时,促进国内离子液体烷基化工业生产向更加成熟的方向发展。

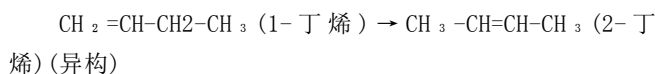
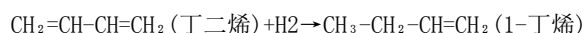
1 原料加氢单元流程简介

如图1所示为原料加氢处理的流程图,上游气分装置来的原料碳四经过脱水器D105进入原料罐D101,通过P101抽出,在混合器M101中与来自重整装置的氢气混合后,从底部进入加氢反

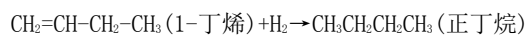
应器R101,R101的作用是通过加氢使原料中的丁二烯饱和为1-丁烯,并使原料中的1-丁烯异构化为2-丁烯。原料加氢精制后,要求丁二烯含量 $\leq 50\text{ppm}$,二甲醚 $\leq 100\text{ppm}$ 。

其化学反应方程式如下:

主反应:



副反应:



脱轻烃塔C101的作用是脱除碳四原料中的碳三及碳三以下和二甲醚等轻组分。

丁二烯为烷基化装置反应中的主要有害物质,其会在反应中生成多支链的聚合物,使烷基化油干点升高,复合离子液消耗加大。通过氢气选择性加氢可以将丁二烯变成1-丁烯,但是1-丁烯与异丁烷反应会生成二甲基己烷,同样会使得烷基化油的辛烷值降低,所以需要继续异构,生成顺-2-丁烯和反-2-丁烯,但过度加氢会直接生成副产物正丁烷。加氢后的碳四馏分中丁二烯的含量必须小于 50ml/m^3 ,否则会影响烷基化油的产品质量。

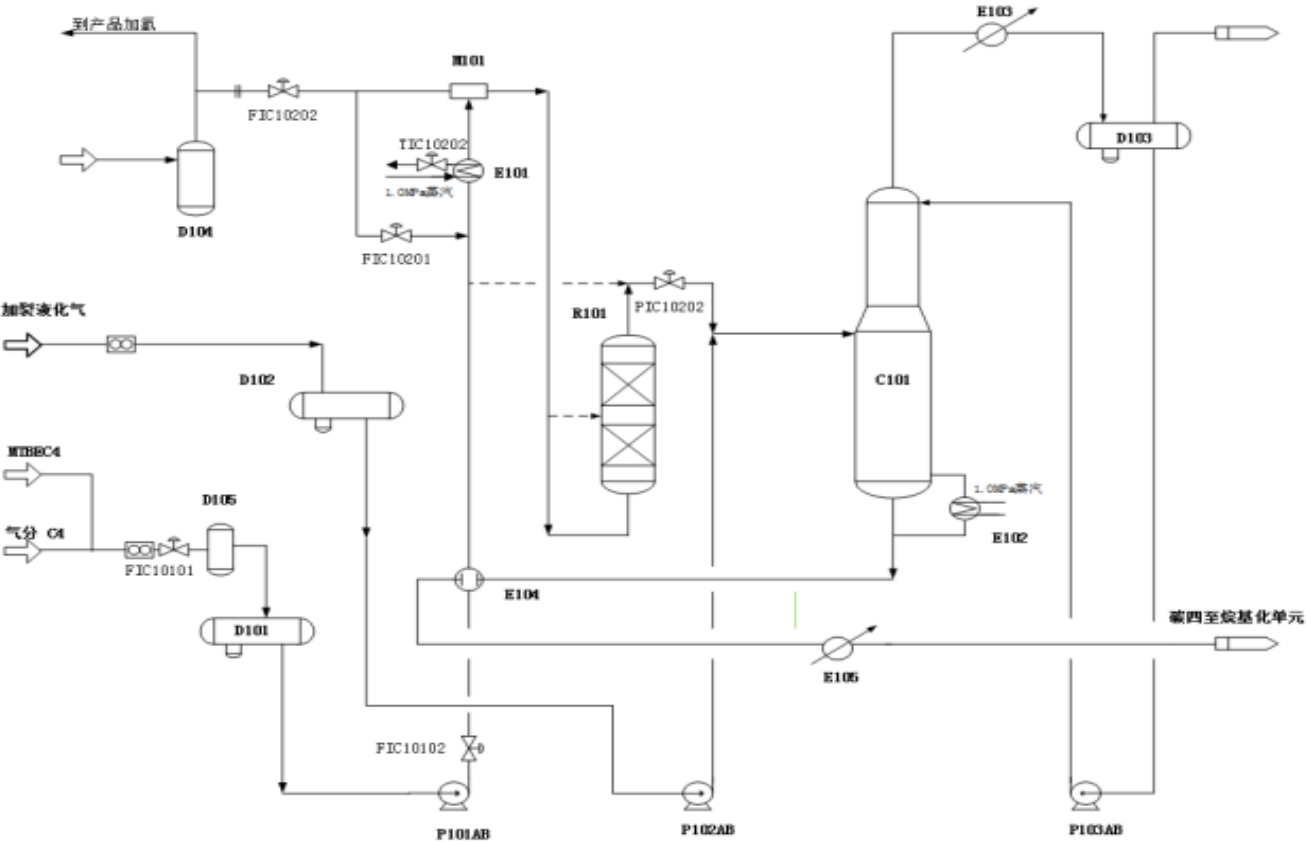


图 1 原料加氢单元流程图

丁二烯能否脱除与加氢反应器的加氢效果直接相关，而影响到加氢反应器加氢效果的主要有以下几点：进料量及组分含量、氢气用量和反应床层的温升。

烷基化装置的原料来源有两种：一种是气分装置轻碳四，另一种是MTBE装置醚后碳四。当选用气分装置原料碳四时，为了给加氢单元提高处理量以及操作参数提供数据参考，车间收集统计了大量的生产数据，进料组成如表1所示：

表1 气分碳四原料组成

组分名称	% (体积分数)
硫含量	0.01
C2 组分	0.02
C ₃ H ₈ 丙烷	0.03
i-C ₄ H ₁₀ 异丁烷	61.08
n-C ₄ H ₁₀ 正丁烷	8.97
i-C ₄ H ₈ 异丁烯	10.78
C ₄ H ₈ -1-丁烯	9.68
t-C ₄ H ₈ 反-2-丁烯	6.14
c-C ₄ H ₈ 顺-2-丁烯	3.29
C ₄ H ₆	0
(CH ₃) ₂ O	0
C ₅ 及以上	0.00

从表1中可以看出，当选用气分碳四作为烷基化装置原料

时，原料组分中不含二甲醚和丁二烯，但含有少量C2组分，这些轻组分会长时间聚集在塔顶和回流罐，塔顶压力会逐渐升高，所以需要据脱轻烃塔塔顶的压力，适时开外送液化气泵P102，将回流罐里的轻组分外送，保持塔的压力恒定，此外原料组成中还含有少量丁二烯。

选用MTBE装置来的醚后碳四作为原料时，进料组成如下表所示：

表2 醚后碳四原料组成

组分名称	% (体积分数)
C ₃ H ₆ 丙烯	0.70
C ₃ H ₈ 丙烷	0.72
i-C ₄ H ₁₀ 异丁烷	45.27
n-C ₄ H ₁₀ 正丁烷	11.15
i-C ₄ H ₈ 异丁烯	13.52
C ₄ H ₈ -1-丁烯	12.55
t-C ₄ H ₈ 反-2-丁烯	10.10
c-C ₄ H ₈ 顺-2-丁烯	5.82
C ₄ H ₆	0.08
C ₂ H ₆ O	0.09
C ₅ 及以上	0.00

从表2中可以看出，原料中含有较多丙烯、丙烷等轻组分，同时还含有部分丁二烯和二甲醚，这些杂质对离子液的消耗、

产品的质量都会有一定程度的影响,所以必须对原料进行处理,尽可能的减少杂质的含量,使得副反应减少。

2 原料加氢单元的影响以及优化分析

本节主要讲述了氢气的用量、原料的烷烯比、脱轻烃塔C101的回流比以及液化气外送量等因素对原料加氢单元的影响以及优化。

2.1 氢气进料量的影响

氢气的主要作用是将丁二烯加氢后变成1-丁烯,同时将1-丁烯异构成2-丁烯,如果氢气的量过小,则丁二烯无法完全加氢成1-丁烯,1-丁烯异构成2-丁烯的转化率也将减小,产品烷基化油的质量和收率都将受到影响。氢气量过大,则部分1-丁烯过度加氢成正丁烷,也影响了产品的收率。所以必须对现有的参数进行优化,提高丁二烯转变为2-丁烯的转化率。以氢气的进料量为自变量,C-101底1-丁烯的含量和C101底丁二烯的含量为因变量,其他工艺条件不改变,收集数据,分析结果如图2所示:

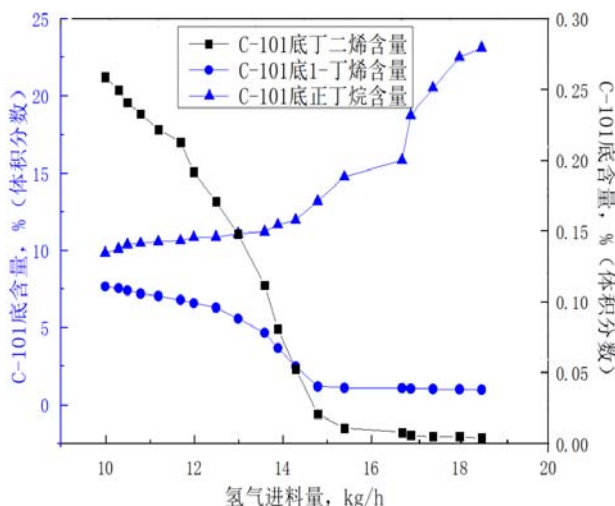


图2 氢气进料量对C101底的1-丁烯、丁二烯和正丁烷的影响

从图2中可以看出: 氢气进料量小于12kg/h时,随着氢气进料量的不断增加,C-101底的丁二烯含量下降较慢,转化率也较低,当氢气进料量大于12kg/h时,可以明显看出丁二烯的含量下降迅速,转化率急速提升。当氢气进料量继续加大时,丁二烯的转化率趋近平稳;当氢气进料量小于13kg/h时,C101底1-丁烯的转化率较低,当氢气进料量在13~15kg/h时转化率能达到最大;当氢气进料量大于14.5kg/h时,发现C-101底正丁烷开始有较大增长趋势,加氢反应的副反应加剧,随着氢气的量提升到16kg/h,正丁烷的产量急剧升高,副反应更加强烈;根据分析结果,氢气的进料量因暂时控制在13.5~14.5kg/h之间。

2.2 回流比的影响

回流比是精馏塔中整个精馏分离的核心,回流比的大小影响着产品质量的好坏,同时还影响着塔底热源和塔顶冷却器的消耗量。回流比太大,塔底热源和塔顶冷却器的负荷都将增大,装置的能耗越大;回流比太小,脱轻烃塔内的轻组分杂质无法

脱除,会严重影响后续反应部分的好坏。回流比的选择要综合考虑装置的能耗和原料的分离效果。在实际生产中,烷基化装置的原料除了MTBE装置来的醚后碳四外,还有加裂装置来的饱和液化气,其主要成分为异丁烷和C3及C3以下组分,随着原料组分的改变,如何选择回流比就显得至关重要。回流比R用下式计算:

$$R = \frac{\text{精馏塔 C101 顶返回塔内的回流量 } L}{\text{塔顶采出量 } D}$$

为了保证脱氢烃塔的稳定以及脱除轻组分的效率,在原有的操作参数基础上对塔顶的回流量以及塔顶的采出量进行了分析优化。通过对脱轻烃塔C101的摩尔回流比为自变量,考察对塔底物料中杂质的去除效果,收集数据后,分析结果如图3所示:

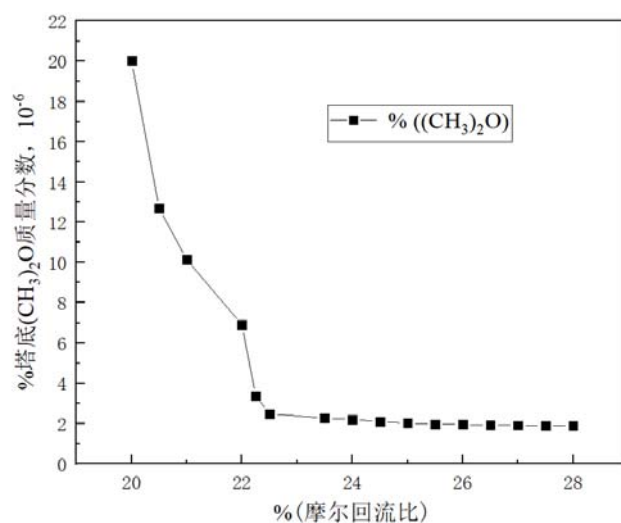


图3脱轻烃塔底 (CH₃)₂O 随回流比的变化曲线

从图3中可以看出,随着脱轻烃塔顶的回流比不断增大,塔底的(CH₃)₂O含量不断降低,当回流比增大至22.5时,塔底的(CH₃)₂O含量降低至2.4ppm,继续增加回流比,塔底的物料中(CH₃)₂O含量虽然仍在不断减小,但是变化量不大,但是随着回流比的加大,塔底的热源负荷也会不断增加,综合两者考虑,选择回流比在22.5,此时塔底的(CH₃)₂O含量和装置能耗都在较低范围。

2.3 塔顶采出率的影响

塔顶采出量决定了塔顶回流罐中二甲醚和轻组分的组成,采出量过高,脱氢烃塔顶压力降低,原料碳四会从塔顶流失;采出量偏低,回流罐中的二甲醚和轻组分无法及时排除,塔底物料中二甲醚和轻组分会超标,所以,应该在保证二甲醚和轻组分能从塔顶馏出的前提下尽可能的减小采出率。2021年2月份,中韩石化离子液烷基化装置在生产过程中,脱轻烃塔塔顶压力从1.65Mpa降至1.35Mpa,提高塔底重沸器热负荷后发现塔顶温度仍未升高,分析发现,脱轻烃塔顶回流泵P-103采出量过大,大量的丙烷外排,导致脱轻烃塔的压力无法维持,同时部分原料碳四也从塔顶流失,造成了一定的物料损失。

当装置的原料来源为气体分馏装置碳四时, 其成分主要为C4和少量C3, 此时脱轻烃塔C101只需保持全回流操作, 根据脱轻烃塔C101塔顶压力, 适当开启液化气去罐区流程, 维持脱轻烃塔C101的塔顶压力即可。

当装置来料为醚后碳四时, 其成分含有C4、C3及少量二甲醚, 此时需要常开液化气采出流程, 同时保证一定的采出率, 这样这才保证二甲醚脱除的比较彻底。

接下来针对原料采用醚后碳四时, 塔顶采出率对塔底C3组分及二甲醚的含量进行分析。

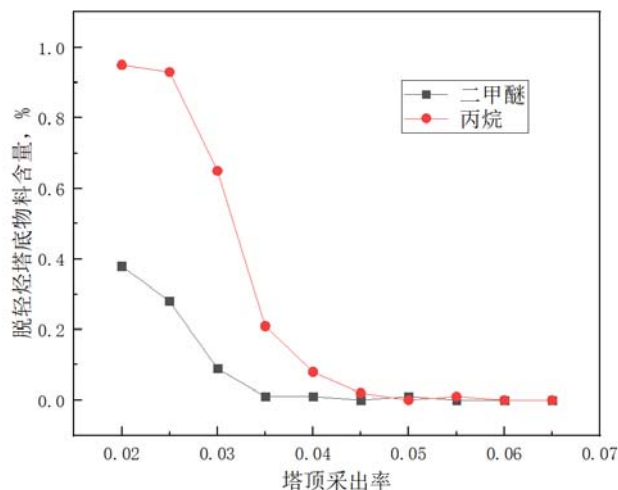


图4 脱轻烃塔C101底杂质含量随塔顶采出率的变化图

从图4可以看出, 脱轻烃塔C101底的二甲醚和丙烷对着塔顶的采出率增大而降低, 当采出率从0.02增加到0.035时, 原料中的丙烷几乎都从塔顶被采出, 二甲醚还有少许, 继续增加采出率至0.045, 二甲醚随即也都从塔顶被采出, 如果再继续增加采出率, 塔底的二甲醚含量几乎没有, 此时塔底的重沸器E102负荷也会加大, 通过此分析, 脱轻烃塔C101塔顶采出率应控制在0.045。

3 总结

综上所述, 目前原料加氢单元经过优化后的最佳工艺条件为: 氢气进料量为14kg/h, 回流比为22.5, 塔顶采出率控制在0.045, 在此工作条件下能得到质量更佳的物料。

[参考文献]

- [1]高冰梅. 烷基化油性质特点及企业标准分析[J]. 石油炼制与化工, 2020, (1): 55-61.
- [2]孙向前, 刘素丽, 袁华, 等. 烷基苯合成技术的研究进展[J]. 化学工程师, 2020, 34(11): 62-66+75.
- [3]刘贵丽, 刘鹰, 胡瑞生. 离子液体催化异丁烷丁烯烷基化反应的研究进展[D]. 化学试剂, 2010.
- [4]焦大勇, 王国光. 稳定烷基化油干点分析与对策[J]. 中外能源, 2013, (1): 78-80.
- [5]黄崇品, 刘植昌, 徐春明. 改性离子液体中异丁烷与丁烯的烷基化反应[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(5): 462-465.
- [6]贾领军. 烷基化生产技术[J]. 化学工业, 2016, 34(3): 23-30.