

硫酸法烷基化废酸排放量削减技术的研究

王乙成¹, 杨冬¹, 杨宝²

(1. 中国石油兰州石化公司催化—联合车间, 甘肃 兰州 730060;
2. 中国石油兰州石化公司兰港分公司聚丙烯车间, 甘肃 兰州 730060)

摘要:按照清洁生产源削减的要求,从废物发生机制入手,通过采用轻碳四选择性加氢技术和氧化铝干燥剂脱水技术,降低硫酸消耗量,进而削减废酸产生量,最终实现降低废酸排放量的目的。

关键词:废酸;碳四加氢;氧化铝;干燥脱水

中图分类号:TQ133.1

硫酸烷基化装置的“三废”排放以废酸的出路问题最为突出,长期困扰着硫酸烷基化的生产。每年1万多吨的废硫酸装车后拉运至渣场填埋处理,不但污染土壤和地下水,浪费资源,而且按照污染者负担的原则,还需支付一定金额的工业固体废弃物排污费,损失巨大。因此必须按照清洁生产的要求,对污染物—废酸,采取源削减技术,降低其排放量。

1 硫酸烷基化废酸产生原因分析

硫酸烷基化是以催化裂化的液态烃经气体精馏分离出来的碳四组分中的异丁烷和丁烯为原料,以89%~98%的硫酸为催化剂,在低温下液相反应生成高辛烷值汽油组分——烷基化油的加工工艺过程。硫酸浓度控制在89%~98%之间,这是因为虽然硫酸浓度越高活性越高,烷基化油的收率越高,质量越好。但使用浓度过高的发烟硫酸会造成SO₃和异丁烷反应,对后序设备造成严重腐蚀;其二浓硫酸具有强氧化性,会促使烯烃氧化;其三在浓硫酸中烯烃的溶解度比烷烃高得多,使烷/烯比严重失调,副反应激烈,副产物增多。硫酸浓度也不能太低,过低的酸浓度将对设备造成腐蚀和降低产品质量。实际

生产中,许多因素会造成硫酸浓度下降,比如原料中含有的水分和硫化物等杂质,烷烯比控制的高低,反应温度等等。原料中常见杂质的硫酸消耗量见表1。

表1 常见杂质的酸耗量

杂质	酸耗	
水	10.6kg 酸/kg	
化合物	丁二烯	10.6kg 酸/kg
	甲醇	31.3kg 酸/kg
	乙烯	47.6kg 酸/kg
	H ₂ S COS	15~18kg 酸/kg
硫化物	甲基硫醇	29kg 酸/kg
	乙基硫醇	30.7kg 酸/kg

注:基础:新鲜酸浓度为98.5%,废酸浓度为90.0%(质量百分数)。

为了得到质量好的工业异辛烷,硫酸得到最大的利用、最小的消耗,硫酸浓度控制在≥89%,用98%~99%的新硫酸来调节,根据酸浓度的下降幅度用计量泵及时补充新酸。补充新酸的同时,为了保持酸烃比例稳定,必然会排出一定量的低浓度废酸,外排废酸量和补充新酸量成正比,以兰州石化公司12万t产品/年硫酸烷基化装置为例,其外排的废酸量见表2。

表2 硫酸烷基化外排废酸量

物耗名称	兰州石化公司新 酸消耗达标值	2006年实际 新酸消耗值	废酸排 放指标	全年废酸 排放量	废酸排 放方式
催化剂 98% 硫酸	100kg/t 产品	79.07kg/t 产品	1233kg/h	10801.1t/a	连续排放

由表2可知,硫酸烷基化装置每年产生1万多t的废硫酸。从经济上考虑,在污染前采取防治对策比在污染后采取措施治理更为节省。末端处理在经济上已不堪重负,预防优于治理。因此,必须以“预防为主”的眼光,采取源削减技术,降低废酸排放量。

2 削减废酸排放量的途径

按照工业废物的减量化处理原则,必须通过适宜的手段减少工业废物的发生量。对于硫酸烷基化,那就是从废物发生机制入手,通过降低新酸消耗量(即减少新酸补充量),进而削减废酸产生量。

2.1 轻碳四选择性加氢技术的应用

2.1.1 工艺特点

由表1可知,烷基化原料中每1kg的丁二烯可消耗10.6kg的硫酸,因此,可采用“烷基化原料选择性加氢预处理”技术降低原料中丁二烯的含量,该技术的主要目的是选择转化原料中的丁二烯为丁烯-1,降低烷基化装置的硫酸消耗;同时还能将正构烯烃异构化,以提高烷基化的辛烷值。1999年8月兰州石化公司从齐鲁石化研究院引进该技术,采用兰州石化研究院生产的LY-DBISO-03催化剂,其具体理化性质见表3。

表3 LY-DBISO-03 催化剂的理化性质

项目	单位	指标
化学组成	pd	% (m/m)
	助剂	% (m/m)
	三氧化二铝	% (m/m)
物理性质	外观	灰褐色条状
规格	mm	$\varphi 2.2 \times 5-10$
	比表面积	m^2/g
	孔容	ml/g
	堆积密度	g/cm^2
	破碎强度	N/cm

2.1.2 工艺过程

“烷基化原料选择性加氢预处理”技术采用两反(反应器)一塔(脱二甲醚塔)的形式。自MTBE装置来的尾气轻碳四原料,先进入原料脱水器V-204在常温下聚结脱水,进入原料罐V-201。然后经原料泵P-201输送至原料加热器E-201,碳四被加热到一定温度与来自氢气稳压罐的氢气混合,进入一段反应器R-201/A反应。反应油气经一段反应冷却器E-202冷却降温后,进入二段反应器R-201/B反应,二段反应油气经节流调节阀降压至1.25MPa,降温至80℃进入脱二甲醚塔T-201。轻组份经塔顶冷凝冷却器E-204冷却至40℃后进入回流罐V-203,不凝气(包括二甲醚)自罐顶排至高压管网作为燃料气,冷凝液体经回流泵P-202全回流打入脱二甲醚塔T-201。塔釜加氢油经产品冷却器E-205冷却至40℃后去烷基化装置,循环加氢油经重沸器E-203加热沸腾,返回脱二甲醚塔T-201,具体工艺流程如图1所示。

2.1.3 轻碳四选择性加氢装置操作条件(见表4)

2.2 氧化铝干燥剂脱水技术的应用

由表1可知,烷基化原料中每1kg的水可消耗10.6kg的硫酸,因此,可采用“氧化铝干燥剂脱水”技术降低原料中的水含量。

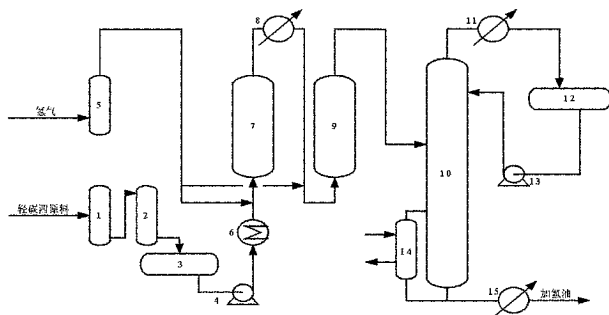


图1 烷基化原料加氢工艺流程

1. 原料预脱水器,2. 原料脱水器 V-204,3. 原料罐 V-201,4. 原料泵 P-201,5. 氢气稳压罐,6. 原料加热器 E-201,7. 一段反应器 R-201/A,8. 一段反应冷却器 E-202,9. 二段反应器 R-201/B,10. 脱二甲醚塔 T-201,11. 塔顶冷凝冷却器 E-204,12. 回流罐 V-203,13. 回流泵 P-202,14. 重沸器 E-203,15. 产品冷却器 E-205。

表4 选择性加氢主要操作条件

项目	单位	主要操作条件
碳四原料	t/h	21
氢气流量	m^3/h	一段 70
	m^3/h	二段 40
氢油比	mol/mol	2.41 ~ 9.22
R-201/A 进料温度	℃	60 ~ 65
R-201/A 底部温度	℃	55 ~ 60
R-201/A 中部温度	℃	60 ~ 65
R-201/A 上部温度	℃	63 ~ 68
R-201/A 出口压力	MPa	1.45
R-201/B 进料温度	℃	60 ~ 70
R-201/B 底部温度	℃	60 ~ 68
R-201/B 中部温度	℃	62 ~ 69
R-201/B 上部温度	℃	65 ~ 72
R-201/B 出口压力	MPa	1.44
脱二甲醚塔压力	MPa	1.20 ~ 1.25
脱二甲醚塔底温	℃	82 ~ 90

2.2.1 工艺特点

其一是采用电脱水和干燥剂固定床相结合脱水技术;其二是采用上海诺和胜科技有限公司的活性氧化铝干燥剂。活性氧化铝理化性质见表5。

表5 活性氧化铝理化指标

项目	指标
化学组成 Al_2O_3	≥ 90
Na_2O	≤ 30
球径(mm)	$\varphi 3 \sim 5$
堆积比重(g/ml)	0.67 ~ 0.72
静态吸水量(%)	≥ 20
机械强度(N/颗)	≥ 100
磨损率(%)	≤ 0.4

2.2.2 工艺过程

加氢预处理后的碳四原料经电脱水器脱水至

900PPm 以下,进入活性氧化铝脱水系统的干燥器(V-101/A~D)中,将原料中水含量脱至 10PPm。烷基化装置氧化铝干燥剂脱水系统工艺流程如图 2 所示。原料脱水工艺共设四台干燥器,采用活性氧化铝将原料中的水含量由 900 PPm 脱至 10PPm,正常情况下两台并联干燥(也可串联),两台再生。再生剂采用新鲜原料,再生气量为原料量的 20%,再生气经再生介质加热器(E-101)加热至 178℃后(升温速度限制在 30℃/h),进入干燥器,将活性氧化铝的吸附水带走,再经 E-102 再生介质冷却器冷却到 40℃后,进入再生介质脱水罐(V-102),进

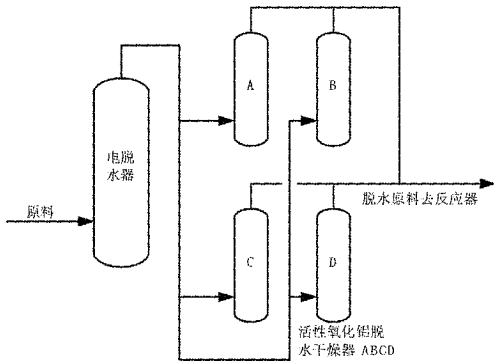


图 2 烷基化装置氧化铝干燥剂脱水系统工艺流程

表 7 加氢前后丁二烯含量的对比

项目	体积百分含量								
	丙烷	丙烯	异丁烷	正丁烷	1-丁烯	异丁烯	顺丁烯	反丁烯	丁二烯
加氢前	0.05	0.05	54.23	8.0	20.5	3.19	2.53	11.4	0.25
加氢后	1.24	/	59.35	8.95	1.34	3.25	18.32	7.55	0.0022

由表 7 可看出,采用加氢措施后,原料的组分发生了变化,丁二烯转化率为 99.12%,丁二烯含量由 0.25% 下降至 22 μ L/L,丁二烯含量下降,降低了烷基化装置的硫酸消耗,起到了节约新酸,进而减少废酸排放量的效果。

3.2 氧化铝干燥剂脱水系统运行结果

2006 年兰州石化烷基化装置干燥罐固定床脱水设施完成投产运行至今,累计运行了 20080h,加

表 9 烷基化装置酸耗对比

项目	脱水前		脱水后		
硫酸单耗(kg/t)	172.57	151.98	138.63	79.07	85.14

由表 8、9 可看出,干燥剂使用前期,脱水效果达到 10~20mg/kg,干燥剂使用后期脱水效果达到 150~220mg/kg,使烷基化装置酸耗由 138.63~172.57/t 降低到 79.07~85.14kg/t,硫酸单耗达到了国内同类装置的先进水平,降低了废酸排放量。

4 结论

行沉降分水,分水后的再生介质用再生介质循环泵 P-201/A、B 升压循环使用。当干燥器中水被脱除后,再生介质出口温度上升,当其温度低于进口温度 15℃时,再生完成。关闭 E-101 热媒蒸汽阀门,再生介质继续循环,直到干燥器进出口温度一致再生结束。再生时加热热媒采用装置内 3.0MPa 中压蒸汽。

2.2.3 主要操作条件

烷基化装置氧化铝干燥剂脱水系统主要操作条件见表 6。

表 6 原料干燥系统主要操作条件

序号	项目	操作条件
1	操作压力(MPa)	0.90
2	干燥操作温度(℃)	常温
3	再生温度(℃)	178
4	空速(h ⁻¹)	<4.49
5	单台干燥罐装填体积(m ³)	5.63

3 结果与讨论

3.1 轻碳四选择性加氢运行结果

2005 年轻碳四选择性加氢装置投产运行至今,累计运行了 24910h,加工碳四 424910t,优化了烷基化原料。其加氢前后碳四组分变化对比见表 7。

工碳四 293541t,优化了烷基化原料。其运行前后原料中水含量变化对比见表 8。

表 8 脱水前后原料中水含量变化对比

项目	脱水前	干燥罐使用	干燥罐使用
	水含量	前期水含量	后期水含量
原料中水含量(mg/kg)	1280~2378	10~20	150~220

运行前后烷基化装置酸耗对比见表 9。

通过轻碳四选择性加氢和氧化铝干燥剂脱水系统两项技术的采用,硫酸烷基化装置的废酸产生量由 1233kg/h 下降为目前的 717kg/h,达到了减少废酸排放量的目的,经济效益和环境效益显著。

参考文献:

[1] 吴志泉,涂晋林. 工业化学[M]. (第 2 版). 华东理工大学出版社.