

Research on Leakage Risk Assessment and Control Measures of Sulfate Alkylation Process Reactor

Qianguang Wang¹ Qiwei Jiang²

1. Shenghong Refining and Chemical (Lianyungang) Co., Ltd., Lianyungang, Jiangsu, 222000, China

2. Wuxi Ginkgo Plastic Industry Technology Co., Ltd., Wuxi, Jiangsu, 214216, China

Abstract

During the operation of the reactor of sulfuric acid alkylation process, leakage problems often occur. With the help of protective layer analysis, the leakage risk, occurrence probability and consequences of relevant pipelines, flanges, pumps and other equipment of the reactor are evaluated, the causes of leakage problems are deeply explored, and relevant leakage risk control measures are put forward, it is hoped to promote the safe operation of sulfuric acid alkylation unit.

Keywords

sulfate alkylation; reactor; leakage; risk assessment; control measures

硫酸烷基化工艺反应器泄漏风险评估及控制措施研究

王前广¹ 蒋奇伟²

1. 盛虹炼化(连云港)有限公司, 中国·江苏 连云港 222000

2. 无锡市银杏塑业科技有限公司, 中国·江苏 无锡 214216

摘要

硫酸烷基化工艺的反应器在运行过程中, 经常会出现泄漏问题。借助保护层分析的手段, 对反应器相关管线、法兰、泵等设备的泄漏风险、发生概率和后果进行评估, 针对产生泄漏问题的原因进行深入探究, 提出相关泄漏风险控制措施, 希望能够促进硫酸烷基化装置的安全运行。

关键词

硫酸烷基化; 反应器; 泄漏; 风险评估; 控制措施

1 引言

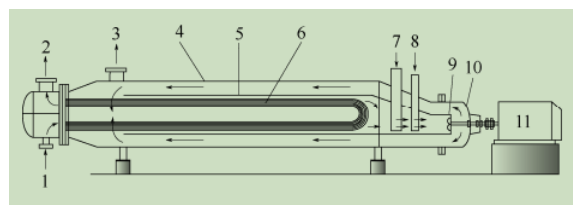
近年来, 国家对环境的保护高度重视, 在汽车技术迅速发展且汽车尾气排放标准日益提高的基础上, 烷基化油的重要性愈发明显。对于烷基化油而言, 具备低蒸气压、高辛烷值、低硫、无芳、无烯的诸多优点, 烷基化油在近几年市场应用中得到了大众的认可, 甚至被誉为调配清洁性汽油的黄金液体。近几年, 中国很多大型炼化企业都开始建设千万吨炼油装置, 因此相应会有大量的 C4 副产品出现, 对这部分物料进行综合利用不仅能够切实保障副产品的运输压力得以充分缩减, 同时还能够为油品的质量作出充分保障。现阶段, 硫酸烷基化工艺的应用已经十分成熟, 且占据着中国烷基化生产工艺的主导地位。但是, 在应用该技术的过程中, 经常会出现设备泄漏以及燃爆的问题, 安全性不足。因此,

【作者简介】王前广(1989-), 男, 中国安徽桐城人, 本科, 助理工程师, 从事烷基化及废酸再生装置生产管理研究。

论文就硫酸烷基化工艺反应器泄漏风险评估方法和相关控制措施作出研究, 以供参考。

2 反应部分工艺流程

硫酸烷基化工艺, 即 C4 原料中的烯烃与异丁烷, 在硫酸的催化之下发生烷基化反应, 生成烷基化汽油调和组分的过程。反应器结构如图 1 所示。



1—冷剂进口; 2—冷剂出口; 3—混合物至酸沉降槽; 4—反应器壳体; 5—套筒; 6—U形管束; 7—酸进料口; 8—烃进料口; 9—叶轮; 10—水力头; 11—电动机

图 1 反应器结构图

首先, 当原料加氢精制部分而转移过来的 C4 原料与分

馏部分的脱异丁烷塔中的循环异丁烷进行混合之后，就会产生换热反应。其次，借助脱水器将游离水分出，降低原材料中游离水的含量。这些脱出游离水的混合 C4 馏分则会与自冷剂循环的泵的循环烃进行混合。最后，在混合后进入烷基化反应器中进行反应。在进行反应的过程中，进料口部分的烯烃在硫酸的作用下会与异丁烷产出合格烷基化油。从烷基化反应器的物流进入闪蒸罐进行闪蒸，取出反应过程生成的热量，并进行酸和烃的初步分离，闪蒸取热罐底部的酸相经酸循环泵加压后返回反应器入口，烃相进入酸烃分离罐进行进一步的酸烃分离。

当制冷压缩机入口的缓冲罐中有气相进入之后，制冷压缩机开始加压，这些通过加压的烃经过冷剂空冷器的冷凝后，在处于 50℃ 的情况下进入到冷剂罐中，随后经过进一步的冷却之后使其达到 40℃ 的左右，再通过冷剂循环泵的升压，与 C4 原料进行混合，最终进入反应器中。

3 反应器泄漏风险探究

硫酸烷基化工艺中，催化剂是浓硫酸，由于烃在硫酸中的溶解度较低，因此需要在整体系统中存在大量的硫酸，也正因此整体反应体系中酸烃的体积占比为 1 : 1.5。为提高搅拌效率，在反应器内常设有大功率搅拌设备或以静态混合器方法设计反应器，此种方法会导致流体状况复杂、局部流量变化过快，并因此造成反应器的腐蚀渗漏。如果反应器泄漏数量较大，则浓硫酸和烃大量跑损，会产生重大的人身伤害和燃爆事故，因此宜根据该情形设置适当的管理措施。

3.1 反应器相关管线泄漏场景

因为具有“释放后保护措施”类的独立保护层存在，因此目前风险评级为 E7^[1]。鉴于防火堤等保护措施对事故结果的降低效应有限，故考虑增加处于相同防护级别下的新保护措施，即退料罐，该新保护措施尽管无法减少该保护层的损坏概率，但却能够减少事故结果的严重程度，所以在增设退料罐后，现有的风险级别调整为 D5。

3.2 法兰泄漏场景

参照指导意见中的相关规定，法兰泄漏场景发生泄漏的情况下，初始的风险等级被评为 D 级，发生这种泄漏风险度的频率为 1.00E-00，但是由于已经存在“释放后保护措施”相关的保护机制，因此当下法兰发生泄漏的风险为 D17。同时，防火堤等设施能够对事故的发生产生一定的缓和作用，虽然效果十分有限，但是如果增加了相同的保护层的保护措施，即退料罐，那么风险等级会明显的下降，因此将其风险等级评为 C2。

3.3 机泵泄漏场景

根据指导意见确定该场景的初始后果级别为 D 级，出现频次为 1.00E-00，但因为具有“释放后保护措施”类型的独立防护层存在，因此现有风险级别为 D17^[2]。针对该问题，

装置已采用了增加机泵的材质级别来增加耐腐蚀性，但这样增加了该场景的本质与安全水平，因此在添加了该独立保护层之后，现有风险级别为 C23。

4 风险评估

硫酸与 TMP 体系发生反应典型失控时间与温度，如表 1 所示。

表 1 硫酸与 TMP 体系发生反应典型失控时间与温度

温度 /℃	TMRad
92	8h
88	24h
72	48 天
60	41 月

参照上表 1 数据分析可知，设置紧急退料罐能够切实保障反应器泄漏的风险等级得以有效降低。但是，同样由于需要迅速地将反应器的内反应体系卸到退料罐中，因此也很有可能出现其他额外的反应风险。例如，副反应、残留主反应的热失控情况，所以针对这种情况进行分析也有着十分重要的作用。

主反应在进行反应过程中，有着十分苛刻的反应条件要求，因此通过实验手段对反应的过程进行模拟难度较低，所以采用计算的方式对目标反应的总反应热以及体系的绝热温升进行计算^[3]。当反应器处于理想的绝热状态下，判定热惰性因子为 1，换言之，也就是说需要将反应热全部用来升温物料。当反应热基于标准摩尔生成焓计算，忽略潜热变化对放热量的影响。在此过程中，需要将酸溶烃等副反应热对总热量的贡献进行省略。

当将反应器内物料全部卸入紧急退料罐中，随着时间的增长，副反应、尚未反应完毕的反应物所进行的二次分解反应等所产生的热危险性也越来越凸显^[4]。因为，退料罐中无搅动和取热的设备，同时由于退料罐比表面积较小，导致环境条件对体系中的取热量限制，因此在退料罐中的热储存要求近似于绝气要求，而副反应的放热气体几乎全部积聚在罐中，因此进一步促进了副反应。而关于该问题，还应从热力学和动力学角度评价其热危险性。在之前提到的副反应中，由于烷类的异构化和异丁烷的自身烷基化，产生 TMP 的反应热效应并不显著，故化学反应风险主要考虑产物三甲基戊烷的快速分解反应或产生酸溶烃的化学反应以及烯烃和硫酸盐的化学反应，因此设想，将三甲基戊烷与浓硫酸按产品质量配比 1 : 12.5 配制，模拟烷基化反应后的混合系统，同时选择了己烯的模型物质和硫酸盐混合物，产品的质量比为 1 : 27，以模拟硫酸盐和烯烃的双键化学反应。通过对上述系统进行了热扫描试验，从而得到了化学反应释放热量、表观动力学数据和反应失控特性等相关数据信息。

(下转第 84 页)

渐失去投资属性,既往的运作模式开始失效,大量投资纷纷撤出导致存量房产大跌,市场回归到较为真实的供需关系中,最终受害者将是房价高位入手的普通居民。融资市场的敏感度较高,甚至房价停止上涨也会有相同的影响。此处可以借鉴日本在泡沫经济时代的案例,案例如下:

20世纪90年代日本兴起股票交易市场和土地交易市场投机热潮,受到“土地不会贬值”的宣传影像,以转卖为目的的土地交易量增加,地价开始上升。当时东京23个区的地价总和甚至达到了可以购买美国全部国土的水平,而银行则以不断升值的土地作为担保,向债务人大量贷款。此外,地价上升也使得土地所有者的账面财产增加,刺激了消费欲望,从而导致了国内消费需求增长,进一步刺激了经济发展。1989年,日本泡沫经济迎来了最高峰。当时日本各项经济指标达到了空前的高水平,但是由于资产价格上升无法得到实业的支撑,只是简单由投机行为支撑,在20世纪90年代初迎来泡沫的破灭并经历了一次大的倒退,随后进入了大萧条阶段。

4 结语

究其根本原因,期待通过资产价值上升而获得高额利润的投资方式,随着资产价格的上升会越来越难以奏效。当资产价格最终停留在高水平时收益风险达到最高,最终的资

产持有者或将无法获得收益。一旦价格回落到之前的水平,那么资产持有者将承受与其所有前手所获得的利润相当的亏损。而此现象一旦发生,在地产业市场最大的亏损方将是迎来固有资产的大幅缩水的普通居民,住房刚需让他们无法向投机者一样抛售房产及时离场。中国某些一线城市周边区域(如燕郊)已经开始出现极端情况,之前市场看好的房产价值陡跌,出现了剩余房贷远小于房产当前价值的情况,有免费送房并转移当前价值房贷的荒唐现象,不过注定无人接手。所以,在较高的房价隘口下,合理控制市场预期和防范市场金融风险无疑是当前阶段政府的关键任务。

参考文献

- [1] 唐韬.城市经济发展转型的必经之路——基于土地财政视角[J].国际商务财会,2021(7):6-7+14.
- [2] 唐云锋,刘清杰.地方债务与房价风险联动的理论维度、历史逻辑与现实路径[J].现代财经(天津财经大学学报),2021,41(9):33-42.
- [3] 王贤彬,张莉,徐现祥.地方政府土地出让、基础设施投资与地方经济增长[J].中国工业经济,2014(7):31-43.
- [4] 张军,高远,傅勇,等.中国为什么拥有了良好的基础设施?[J].经济研究,2007(3):4-19.
- [5] 杨圆圆.“土地财政”规模估算及影响因素研究[J].财经经济,2010(10):69-76.

(上接第81页)

5 结论

针对硫酸烷基化反应器的泄漏场景进行研究,最终得出3种泄漏场景,其中发生概率较低的为反应器相关管线泄漏场景,但是这种泄漏问题结果十分严重,其风险等级为C2;泄漏情况发生较多的为反应器法兰泄漏以及机泵泄漏场景,虽然这种泄漏的发生概率高,但是结果并不严重,其风险等级为B10。借助应用退料罐以及提升泵材质的方法,对泄漏情况进行防范,泄漏风险等级都出现了不同程度的下降,管线泄漏、法兰泄漏以及机泵泄漏的风险等级相应下降到B2、A7、B3。因此,增设退料罐能够对硫酸烷基化工艺反应器泄漏问题产生有效地控制效果。

在进行退料罐增设的过程中,借助热力学计算得到其反应的绝热升温在2.7℃,整体反应过程中最高的温度为5℃。而对于体系的副反应而言,硫酸与TMP反应体系借助动力学以及热力学计算,绝热升温在24.6℃。根据这些数据进行分析,即便是在主反应进行完全的基础上,到达反应最高温度的情况下,副反应的发生难度较高,进而能够有效

地降低泄漏风险。

6 结语

综上所述,为了有效遏制硫酸烷基化工艺反应器出现泄漏的情况,可以采用增设退料罐的方式降低泄漏发生的风险,并且在进行退料罐增设的过程中,由于反应体系存储过程中出现反应失控的风险较低,因此能够保障次生事故的发生得到最大程度的避免。

参考文献

- [1] 刘北,陈小鹏.液体酸法生产三甲基戊烷[J].化工技术与开发,2020,49(12):14-18.
- [2] 于吉平,姚建辉,董明会.SINOALKY硫酸烷基化装置工艺优化及节能措施[J].炼油技术与工程,2020,50(12):50-54.
- [3] 费轶,张晨,张帆.硫酸烷基化工艺反应器泄漏风险评估及控制措施研究[J].安全、健康和环境,2019,19(12):40-45.
- [4] 董明会,宗保宁.SINOALKY硫酸法烷基化工艺技术及其工业应用[J].石油炼制与化工,2019,50(5):29-32.