



湖南石油化工职业技术学院

Hunan Petrochemical Vocational Technology College

## 学生毕业设计成果

设计题目：

固体酸 C4 烷基化釜式反应器设计

专业名称：

石油化工技术

班级名称：

石化 3173

学生姓名：

汤波

指导教师：

饶维

责任领导：

刘芬

二零二零年五月

## 学生毕业设计成果要求

1、学生毕业设计成果要全面概述了毕业设计思路、毕业设计成果形成过程、成果特点等；相关文档结构完整、要素齐全、排版规范、文字通畅，表述符合行业标准或规范要求。字数应不少于 4000 字。

2、毕业设计成果要能正确运用本专业的相关标准，逻辑性强，表达（计算）准确；引用的参考资料、参考方案等来源可靠；能体现本专业新知识、新技术、新工艺、新材料、新方法、新设备、新标准等。

3、学生毕业设计成果应表现为物化产品、软件、文化艺术作品、方案等形式。其中，表现形式为物化产品、软件、文化艺术作品的，须另附说明（内容包括毕业设计思路、毕业设计成果形成的过程及特点等）。学生毕业设计成果不得以论文、实习总结、实习报告等形式替代。

4、严禁剽窃、抄袭他人成果；不得与他人成果内容完全雷同或基本相同。

5、文本格式规范必须符合一下要求。

(1)使用 A4 纸，页面设置为左边距为 3 厘米，上、下边距和右边距为各为 2.5 厘米。正文统一为小四仿宋体，全文首行缩进 2 字符，行距为 26 磅。

(2)全文不要超过四级标题，文章标题为三号黑体加粗，居中，段后 0.5 行，副标题四号黑体，居中，段后 1 行，若文章无副标题，须将标题的段后间距设为 1 行；一级标题为四号仿宋体加粗，段后 0.25 行；二级标题为四号仿宋体，段后 0.25 行；三级标题为小四号仿宋体加粗，段后 0.25 行；四级标题为小四号仿宋体，段后 0.25 行。

(3)目录只显示三级目录，字体为小四仿宋体，行距为 1.5 倍行部距。页脚中插入页码，仿宋体六号居中。

(4)表格居中，标题仿宋体小四加粗居中，段后 0.5 行；表格的表头行为小四仿宋体正中，表格中的数据行为小四仿宋体，并需进行合理格式设置。图片标号仿宋体五号居中，段前、段后各 0.25 行。

(5)参考文献用样文中的规定格式，顶行，字体为五号仿宋体，行距为 24 磅。

6、承诺书中的签字和日期必须由本人亲笔签字，不得打印或代签。

## 学生毕业设计成果真实性承诺书

本人郑重承诺：我所递交的毕业设计材料，是本人在指导老师的指导下独立进行完成的；除文中已经注明引用的内容外，不存在有作品（产品）剽窃和抄袭他人成果的行为。对本设计的共同完成人所做出的贡献，在对应位置已以明确方式标明。若被查出有抄袭或剽窃行为，或由此所引起的法律责任，本人愿意承担一切后果。

学生（确认签字）：汤波

签字日期：2020.4.20

## 指导教师关于学生毕业设计成果真实性审核承诺书

本人郑重承诺：已对该生递交的毕业设计材料中所涉及的内容进行了仔细严格的审核，其成果是本人在的指导下独立进行完成的；对他人成果的引用和共同完成人所做出的贡献在对应位置已以明确方式标明。不存在有作品（产品）剽窃和抄袭他人成果的行为。若查出该生所递交的材料有学术不端的行为，或由此所引起的法律责任，本人愿意承担一切责任。

指导教师（确认签字）：

成维

签字日期：2020.4.23

## 目 录

一、成果简介 .....	5
(一)烷基化反应发展历程 .....	5
1、烷基化反应的特点 .....	6
2、固体 C4 催化剂研究发展 .....	6
二、设计思路 .....	6
(一) 烷基化反应原理 .....	6
三、设计过程 .....	8
(一)设计条件 .....	8
1、反应釜筒体和反应釜夹套的直径和高度 .....	10
2、反应釜夹套以及反应釜筒体的材料和壁厚 .....	10
3、釜体法兰材料的选取 .....	11
4、容器支座的选用计算 .....	11
四、成果特点 .....	12
五、收获与体会 .....	12
参考文献 .....	13

# 固体酸 C4 烷基化反应

## 一、成果简介

### (一) 烷基化反应发展历程

烷基化汽油属于清洁燃料，由于我国对生产不相同的高辛烷值汽油的需求不断的上升，烷基化汽油也受到社会上各层面的人关注。当前，虽然我国烷基化汽油生产的装置在 10 套以上，生产总范围早已超过 130 万吨/年，但是每年我国化工动工率却远远达不到 50%，产能上升也是非常的缓慢。环保问题是烷基化发展的主要解决的问题，烷基化的副产品有硫酸或氢氟酸，他们都有挥发性，腐蚀性和污染环境的待解决的问题，将它门处理掉是个很令人头疼的问题。然后烷基化汽油和液化石油气的价格相差也不是很大，汽油的利润收获不是很大。硫酸法是指应用浓度为 98% 的浓硫酸作为催化剂。如果用浓度为 98% 的浓硫酸作为催化剂，第一它对设备有着很强烈的腐蚀性，第二是反应后的副产物浓硫酸中含有大量的酸性废废物料以及不能溶解的废渣，所以处理起来会有很大难题，如果做环保回收处理的话，造一个浓硫酸回收装置的造价与烷基化装置的主反应器造价费用相差不多，但是如果处理它，有可能会对当地环境造成很大损害及污染。应用氢氟酸作为催化剂进行烷基化反应和用硫酸作为催化剂进行烷基化反应，两者相比，虽然，氢氟酸法没有硫酸法反应强烈，而且反应温度也会比较容易控制，但是致命的缺陷是其副产物氢氟酸同样也会和硫酸法一样会对环境产生破坏及污染，而且破坏程度要远远大于硫酸的破坏程度。应用氢氟酸作为催化剂进行烷基化反应时，它的副产物氢氟酸拥有剧毒，如果处理不妥，泄露就可能产生酸性的雾状物质，会危及人体的身体健康和对大气环境产生影响。因此研究出少毒、没有危害的酸催化剂来代替氢氟酸及浓硫酸催化剂，用来减弱不必要的污染和破坏、维护社会安全与人员身体健康早已变成化工生产的必要条件，当前正引来很多的研究人员的探究兴趣。国外现在已经研究出两种固体酸 C<sub>4</sub> 烷基化生产技术，已经达到可示范阶段，一个是丹麦的 Haldor Topsoe A/S 公司开发的固定床烷基化工艺，另一种是 UOP 公司开发的

Alkylene 工艺。国内研究者也对固体酸 C<sub>4</sub>烷基化催化剂进行了深入的研究，新近开发的一种固体酸催化剂用于烷基化试验后，生成的烷基化油产品质量与硫酸法的烷基化油产品不相上下。

### 1、烷基化反应的特点

在有酸性催化剂参与反应的情况下，异丁烷和烯烃的化学加成反应叫做烷基化反应。使用此反应可以产出辛烷值很高的汽油组分烷基化油，由于它大部分组分含有的是异辛烷，而且又称为工业异辛烷，不仅仅它的辛烷值高，关键的是它还有可期望的挥发性与清洁的燃烧产物，航空油和车用油的调和组分。

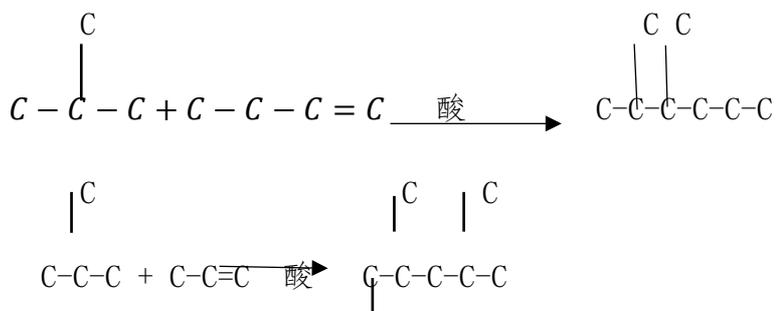
### 2、固体 C<sub>4</sub> 催化剂研究发展

现在工业上采用的烷基化反应，在化工生产上大部分都是用液体酸来作为催化剂的反应过程，这个反应最初没有使用催化剂，是在 500 °C、130 MPa 的高温高压条件下进行的，称为“热烷基化”。因为裂化反应等副反应反应强烈，并且产品质量不这么好，所以当前“热烷基化”过程已被催化烷基化过程所顶替。当前工业上生产烷基化反应大部分采用的烷基化催化剂有三种，即无水氯化铝、硫酸和氢氟酸。现在，我国经常使用的烷基化催化剂分别是硫酸和氢氟酸。这几年，使用氢氟酸催化剂比较多，是因为氢氟酸催化剂在使用的时候，反应过程的温度会接近于常温，制冷的问题比较容易解决，而且氢氟酸催化剂活性较高、容易回收、且稳定、不怎么腐蚀设备。但是他们两个污染环境严重，所以在近几年来，各国都在开展固体酸的研究。因此，使用固体酸催化剂的烷基化工艺已经成为世界研究的跨入世纪课题

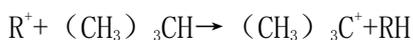
## 二、设计思路

### (一) 烷基化反应原理

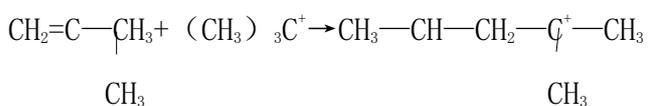
烷基化反应的材料由异丁烷和丁烯及其同系物组成，在 8~12°C 3~0.8 MPa 温度和压力下，发现可以使用酸性催化剂作为烷基化反应，异丁烷和丁烯及其同系物会发生化学加成反应生成异辛烷。其实在工艺生产过程中，使用的烷基化的原料浓度其实不是 100% 的异丁烷和丁烯，而是异丁烷-丁烯馏分。以下是异丁烷和烯烃生成烷基化的加成反应。



链引发：链引发其实是单体用引发剂产生的效果，成为自由基反应。其中引发剂引发最为普遍。引发剂是很容易分离出自由基的，并且也是能使单体聚合起来的物质。它的作用和一般的催化剂有点相似，但是因为它在聚合的过程中不断消耗，分解后的残基连接在大分子链末端，不能分离出来，所以叫做催化剂，而叫做引发剂



链增长：是指链引发过程中形成的自由基，其拥有较强的活性，如果没有阻聚杂质和它反应，它就可以很快断开它后面一个单体分子的  $\pi$  键，进行第二次杂化的合成，产生一个和原来自由基的结构大致相同，活性也相同的新自由基。并且还能和除本体外的单体分子合并形成长联自由基，这一过程就是链增长反应。其实链增长反应也就是让自由基单体和烯烃进行加成反应，将聚合度增加的过程。如下所示：



链终止：链终止是让自由基的耦合反应与歧化反应进行的反应；耦合终止的特点是：聚合物是由两个自由基单链数组合而成。当我们使用引发剂引发时，而且没有链转移反应的时候，自由基大分子两端分别由两个自由基组成，在聚合物的中间产生会一个头连头的连接结构。歧化终止的特点是：当使用引发剂引发时，而且没有链转移反应的时候，每个自由基大分子会有引发剂。当大分子自由链两端出现不饱和基团时，会往往使聚合物使用果的热稳定变不稳定。自由基单体在发生自由基聚合反应过程中会以什么的方式终止呢，完全看自由基单体的类型和反应前提。如苯乙烯在很宽的温度范围内都是以耦合终止为主，丙烯腈也以耦合终止为主；醋酸乙烯酯在

90℃ 以上时聚合期是以终止为主。由于歧化终止需要夺取氢原子或其他原子，其活化能比耦合终止高，因此升高温度，会使歧化终止比例增加，另外，自由基碳原子带有侧烷基的歧化终止比例也有所增加。几种单体的终止情况如表 1 所示。

表 1 工艺条件

单体	温度	耦合终止比例%	歧化终止比例
聚苯乙烯	0~60	100	0
对氯乙烯	60~80	100	0
对甲氧基 苯乙烯	60	81	19
甲基丙烯 酸甲酯	25	32	68
异丁烷	50	92	8

### 三、设计过程

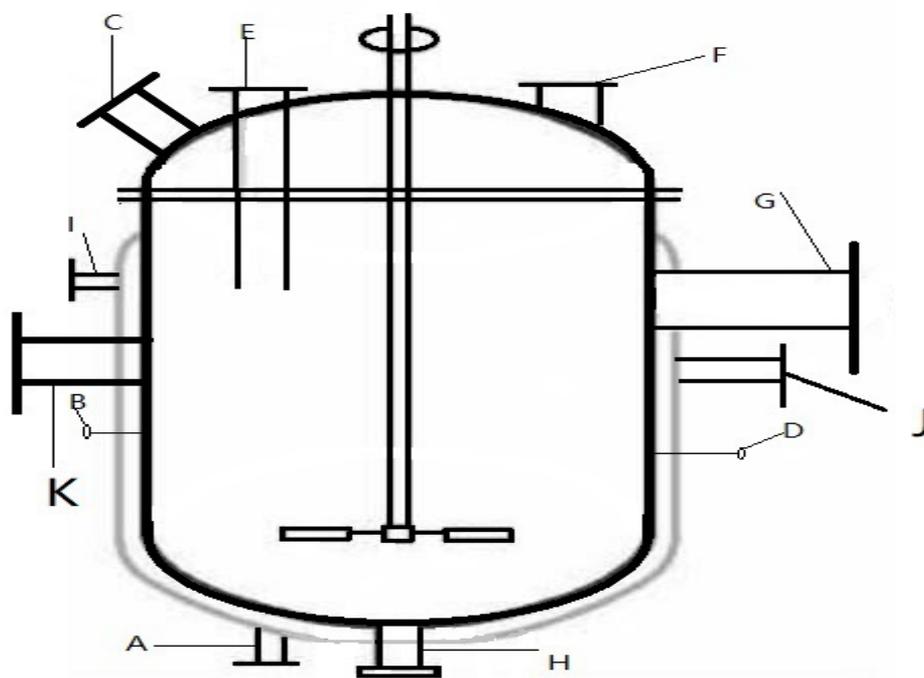
#### (一) 设计条件

压力	反应釜内	0.3~0.8MPa	反应釜夹套	0.2MPa
温度	反应釜内	120℃	反应釜夹套	140℃
介质	釜内	异丁烷和丁烯溶液	夹套	高压蒸汽
搅拌	旋桨式搅拌器		转速	85~400rpm
设备容积		19.85m <sup>3</sup>		
传热面积		8.5m		
推荐材料		1Cr18Ni9T		

表 2 反应釜管口

序号	位置	公称直径	磅级
a	高压蒸汽进口	100	300
b	釜内压力表	25	300
C	人孔	300	600

d	釜内温度表	25	300
e	进异丁烷物料	200	300
f	安全阀	80	300
g	出料	200	300
H	排凝液	25	300
I	视镜	80	300
J	出高压蒸汽	100	300
K	进丁烯物料	200	300



连续釜式反应器示意图

## 1、反应釜筒体和反应釜夹套的直径和高度

因为设计反应釜的要求，由液/液相类型为 $\frac{H}{D_i} = 1 \sim 2$ ， $\frac{H}{D_i} = 1.3$ 得，由 $D_i \approx \sqrt[3]{\frac{4v}{\pi H/D_i}}$

$$= \sqrt[3]{\frac{4 \times 16.75}{\pi \times 1.3}} = 2.54$$

反应釜筒体直径  $D_i = 3100\text{mm}$

$DN = 3100\text{mm}$  时， $h_1 = 350\text{mm}$ ， $h_2 = 38\text{mm}$ ， $F = 5.19\text{m}^2$ ，

反应釜容积： $V_h = 3.526\text{m}^3$ 。

由已知可得：釜式反应器釜体的体积： $V_1 = \frac{1}{4}\pi \times 2.6^2 = 5.309\text{m}^2$

釜式反应器釜体高度： $H = \frac{V - V_h}{v_1} = \frac{16.75 - 2.513}{5.309} = 2.600\text{m}$

釜式反应器夹套的内径： $D_1 = D_i + 200 = 3300\text{mm}$

反应釜筒体高度为： $H_j = \frac{16.75 \times 0.85 - 2.513}{\pi \times \frac{2.6^2}{4}} = 2.208$

所以 $H_0 = H - H_j = 3300 - 2200 = 1100\text{mm}$

夹套传热面积： $F = L_1 H_j + F_n = \pi \times D_i \times 2.2 + 7.65\pi$   
 $= 25.28\text{m}^2 > 7.1\text{m}^2$

因为合格，所以能继续使用。

## 2、反应釜夹套以及反应釜筒体的材料和壁厚

釜式反应器夹套选取 1Cr18Ni9T 的材质，釜式反应器反应釜夹套厚为 16mm，所设计的温度为 200°C，因为 1Cr18Ni9T 温度范围在 20~375°C，许用弯曲应力：125，许用拉应力：105，剪应力：62.5，所以 1Cr18Ni9T 合适，由于有反应釜釜体夹套装有安全阀，且安全压力为  $P = 0.58\text{MPa}$ ，由于反应釜釜体夹套在内部无法探伤，使用取  $\phi = 0.52$ ，夹套的钢板厚度偏差为  $C_1 = \pm 0.15\text{mm}$ ，

夹套的壁厚： $t_d = \frac{P \times D_j}{2\phi(\sigma)^t - P} + C = \frac{0.33 \times 2.8 \times 10^3}{2 \times 113 \times 0.6 - 0.33} + 1.6 = 8.431\text{mm}$

釜式反应器夹套封头的壁厚为： $t = t_d = \frac{P \times D_j}{2\phi(\sigma)^t - 0.5P} + C$   
 $= \frac{0.33 \times 2.8 \times 10^3}{2 \times 113 \times 0.6 - 0.5 \times 0.33} + 1.6 = 8.422\text{mm}$

由已知可得反应釜釜体厚度为 15mm，并取  $C_1 = 0.5\text{mm}$   $C_2 = 3\text{mm}$

反应釜反应器筒体壁厚  $t_e = 11 - 2.8 = 8.2\text{mm}$

$$D_0 = 2600 + 2 \times 11 = 1422 \quad \frac{D_0}{t_e} = \frac{2622}{8.2} = 319.76$$

$$L \approx H_j + h_2 + \frac{h_1}{3} = 2200 + 40 + \frac{690}{3} \approx 2470\text{mm}$$

$$\frac{L}{D_0} = \frac{2470}{2622} = 0.94$$

由  $\frac{D_0}{t_e}$  和  $\frac{L}{D_0}$  得，根据表可知  $A=3.1 \times 10^{-3}$ ，查  $B=24\text{MPa}$

$$[p] = \frac{B}{\frac{D_0}{t_e}} = \frac{38}{319.76} = 0.12\text{MPa} > 0.1\text{MPa}$$

反应釜筒体厚度为  $24\text{mm}$

$$\begin{aligned} \text{取反应釜筒体封头壁厚 } 16\text{mm, 并取 } C_1=0.7\text{mm, } C_2=1.8\text{mm 则 } T_e &= 16 - 2.5 \\ &= 13.5\text{mm} \end{aligned}$$

釜式反应器下封头的外压计算得球面半径：

$$R_i = KD_i = 0.9 \times 3100 = 2790\text{mm}$$

$$A = \frac{0.125}{\frac{2600}{11.2}} = 5.96 \times 10^{-4}$$

因为查表可得  $B=80\text{MPa}$

$$[p] = \frac{80}{\frac{2350}{11.2}} = 0.38\text{MPa} > p = 0.33\text{MPa}$$

所以釜式反应器筒体下封头壁厚  $16\text{mm}$ ，与设计要求无差别

### 3、釜体法兰材料的选取

由于  $DN=3100\text{mm}$ ， $p=0.6\text{MPa}$ ，所以压力不会超过  $0.6\text{MPa}$ ，可以选用凸面平焊法兰。其尺寸为  $D = 3251 \quad D_1 = 2458 \quad D_2 = 2458 \quad D_3 = 2565 \quad D_4 = 2523$ ，而且垫片材料为石墨缠绕垫，选用垫片型号为 TIGI HG/T20631

### 4、容器支座的选用计算

反应釜外因需另加保温，所以选用 B 型悬挂式支座。反应釜的总质量包括物料  $W_1$ ，釜体和夹套的品质  $W_2$ ，法兰、保温层等附件  $W_3$ 。

$$\begin{aligned} \text{由此 } W_1 &= \left[ \frac{\pi}{4} D_j^2 H_j + \frac{\pi}{4} D^2 (H - H_j) + V_h + V_{hj} \right] \gamma \\ &= \left[ \frac{\pi}{4} \times 2.8^2 \times 2.2 + \frac{\pi}{4} \times 2.6^2 \times (2.6 - 2.2) + 2.513 + 2.618 \right] \times 1000 \approx 20800\text{kg} \end{aligned}$$

反应釜筒体和夹套的质量为，

$$w_2 = 418 \times 2.6 + 278 \times 2.2 + 208 \times 2 + 138 \approx 2254\text{kg}$$

$$\text{釜式反应器总质量 } W = W_1 + W_2 = 20800 + 2254 = 21166.07\text{kg}$$

反应釜安装 4 个支座，查阅化工设备基础支座可知，釜式反应器支座选用承载能力为 110KN 的支座，材料为 Cr45

#### 四、成果特点

液体酸催化剂虽然具有很高的使用效率，但是在应用的过程中具有一定的污染和危险，因此不适合现阶段工业生产的理念。而上述关于改进固体酸催化剂活性的方法在烷基化工艺中的应用都可以使固体酸催化剂失活的问题得到有效的解决，从而将固体酸催化剂重新应用到烷基化工业中。既保证固体酸的活性等能够得到有效的应用，解决固体酸烷基催化剂应用活性降低的问题，同时也能够对环境产生很小的污染，是现阶段清洁有效的工艺生产方法。

#### 五、收获与体会

感谢饶老师的悉心指导和帮助。在设计发展过程中，我探索了问题和结果，向同学进行咨询了计算公式等。通过这次毕业论文设计，我从中学到了很多知识，并且，大大提高了自己的动手能力和自学能力，充分感受到了创作过程中坚持与对自己的信心，在此设计过程中学习是这个毕业设计中的最大好处与收获。您的帮助表示衷心的感谢帮助我们成功地完成了全年的工艺设计。

## 参考文献

- [1] 固体强酸催化剂上异丁烷与丁烯烷基化反应研究,孙闻东,赵振波,楚文玲,郭川,叶兴凯,吴越,高等学校化学学报 2000.: 448.
- [2] 碳四烷基化工艺全流程模拟,李艺超 北京化工大学 2018.
- [3] 固体酸催化剂的分类以及研究近况,刘庆辉 詹宏昌 汤敏擎 (广东省安全科学技术研究所评价中心) 2008 36.
- [4] 固体酸烷基化工艺研究进展,韩德奇,杜兰英,蔡驰,徐会林(化工生产与技术) 2001. 2.
- [5] 高性能水基钻井液增黏剂研发思路探究,谢彬强 邱正松 黄维安 沈忠厚 杜声 路方利 中国石油大学石油工程学院等
- [6] 异丁烷与丁烯烷基化的工艺装置综述,刘志刚 刘耀芳 刘志昌,天然气与石油 2002. 6. 30.
- [7] 固体酸烷基化工艺发展现状,程国香,石化技术,1998. 9. 15.
- [8] 自由基反应与理论研究,张键 张延安
- [9] 烷基化工技术进展,曹志涛 邱志文 赵楠楠 董大清 康东华 赵晶,精细石油化工进展,2016年 4.
- [10] 烷基化工技术工业应用综述,马玲玲 许海光 郜闯,化工技术与开发, 2013. 12.