

基于 Aspen Plus 的制备高纯度异丁烯 全流程模拟

刘添智¹, 戴咏川^{1*}, 许雪莲¹, 张达礼²

(1. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺 113001;

2. 喀山国立技术大学石油与石油化学系, 俄罗斯喀山 420000)

摘要: 根据中石油某炼厂要求, 采用炼厂混合碳四馏分为原料, 以该厂生产装置为基础数据, 基于 Aspen Plus 软件模拟工艺流程, 对碳四分离-异丁烷脱氢-MTBE 醚化-MTBE 裂解全工艺流程进行模拟。本工艺旨在合理利用炼厂碳四资源, 满足市场对高纯度异丁烯的需求, 开发碳四资源的化工利用。

关键词: 高纯度异丁烯 Aspen Plus 模拟; 异丁烷脱氢; 甲基叔丁基醚醚化; 甲基叔丁基醚裂解

中图分类号: TQ221.21

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)08-0200-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.08.046

Simulation of high purity isobutene preparation process with Aspen Plus

LIU Tian-zhi¹, DAI Yong-chuan^{1*}, XU Xue-lian¹, ZHANG Da-li²

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University,

Fushun 113001, China; 2. Faculty of Petroleum and Petrochemistry, Kazan National Research Technological

University, Kazan 420000, Russia),

Abstract: According to requirements from a CNPC refinery, taking refinery mixed carbon four fractions as raw materials, based on the production facility of this refinery, the whole process including separation of carbon four fractions, isobutane dehydrogenation, MTBE etherification and MTBE pyrolysis is simulated by Aspen Plus software. This process is aimed at reasonably utilizing refinery mixed carbon four resources to meet the demand for high purity isobutylene and developing the chemical utilization of carbon four resources.

Key words: high purity isobutene; Aspen Plus simulation; isobutane dehydrogenation; MTBE etherification; MTBE pyrolysis

异丁烯是一种可以制备许多化学产品的重要的化工材料, 按照其浓度的不同, 可以把异丁烯分为 2 类。一是混合异丁烯即低纯度异丁烯, 其中大部分来自各个石油炼厂的炼制装置, 少部分来源于混合 C₄ 烃(乙烯蒸汽裂解装置); 二是高纯度异丁烯, 主要来源于 MBTE(甲基叔丁基醚)裂解装置^[1-3]。异丁烯组成随着炼厂或乙烯裂解装置原料和操作条件的变化而有所不同。低纯度的异丁烯可用于生产甲基叔丁基醚(MTBE)、化工产品等, 而高纯度的异丁烯可用于生产聚异丁烯、甲基丙烯酸等多种有机化工原料或聚合物^[4]。炼厂催化裂化和重整装置分离出的混合碳四馏分生产异丁烯要通过大量复杂的吸附萃取过程、分离等技术^[5]。除此之外, 也可以通过硫酸叔丁酯法、异丁烷脱氢、叔丁醇法和甲基叔丁基醚(MTBE)裂解法等^[6]。随着原料型市场的竞争力加剧, 我国高纯度异丁烯无法满足下游产品需求。主要是由于甲基叔丁基醚的毒性问题^[7-8], 在

国外, 尤其是美国已经开始使用不含甲基叔丁基醚的汽油, 所以采用甲基叔丁基醚裂解制备高纯度异丁烯会越来越受重视^[9]。而采用 MTBE 裂解法可以充分利用炼厂碳四资源, 且可以生产制备高纯度的异丁烯, 该方法工艺流程简单, 与其他方法相比对环境的污染较小, 没有设备腐蚀, 且能耗、物耗、投资都相对较低, 具有非常可观的发展前景^[10-12]。

Aspen Plus 是一个生产装置设计、稳态模拟和优化的大型通用流程模拟系统^[13-14], 尤其是应用于精馏等方面^[15-16], 也有学者通过采用软件对 MTBE 生产装置进行模拟^[17-18]或是利用 Aspen Plus 对 MTBE 裂解制异丁烯分离过程进行模拟^[19], 但是没有从炼厂碳四分离-异丁烷脱氢-MTBE 醚化-MTBE 裂解全过程的模拟。

根据中石油某炼厂要求, 采用该炼厂混合碳四馏分为原料, 以该厂生产装置为基础数据, 由甲基叔丁基醚裂解生产高纯度的异丁烯。本模拟是基于

收稿日期: 2017-02-26

基金项目: 中国海洋石油总公司项目(HL00FW(P)2014-0005)

作者简介: 刘添智(1996-), 男, 本科生; 戴咏川(1968-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为清洁燃料生产以及石油产品、非常规石油加工技术等, 通讯联系人, ych_dasic@163.com。

Aspen Plus 软件,从碳四分离-异丁烷脱氢-MTBE 醚化-MTBE 裂解全工艺流程的模拟。本工艺旨在合理利用炼厂碳四资源,满足市场对高纯度异丁烯的需求,开发碳四资源的化工利用。

在此研究的基础上,运用 Aspen Plus 软件中提供的模型和数据方法进行模拟以及数据分析,并为进一步优化操作参数提供基础数据。根据本流程,MTBE 裂解制备高纯度异丁烯的技术,质量分数达到了 99.7%,符合聚合级异丁烯指标要求。

1 流程模拟

1.1 碳四馏分的分离以及异丁烷的脱氢过程

异丁烷进行脱氢反应采用的是 Catofin 工艺^[20-21],这是由 ABB Lummus 公司开发的 C₃~C₅ 烷烃脱氢生产单烯烃技术,分为反应、压缩、回收和精制 4 个工段进行模拟。碳四馏分的分离以及异丁烷的脱氢流程见图 1。将粗产品原料碳四馏分送入到精馏塔 T-101 中,进行异丁烷和异丁烯的分离。从精馏塔塔顶得到异丁烷 1,塔底得到粗异丁烯 2。粗异丁烯混合物经过精馏塔 T-102 分离,塔顶得到低纯度异丁烯。分离出的异丁烷经过混合(M101)预热(E-101)后再进入到脱氢反应器 R-101 中进行脱氢反应,得到异丁烯等混合物^[22-24],经过换热器(H)和闪蒸塔(F)分离出异丁烯。而未反应的异丁烷作为循环物质返回到脱氢反应器之前再次进行脱氢反应。

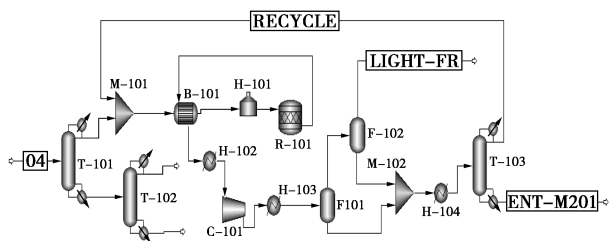


图 1 碳四馏分的分离以及异丁烷的脱氢反应

1.2 醚化反应过程

将前一部分得到的异丁烯与甲醇混合,混合器 M-201 预热后进入到醚化反应器 R-201 中进行反应,反应后换热并分离出 MTBE,反应温度为 65℃。未反应的异丁烯和甲醇经过混合器 M-202 混合预热进入到第二个醚化反应器 R-202 中,反应后经甲醇水洗塔 T-202 分离甲醇,并得到 MTBE。甲醇由甲醇精馏塔分离回收利用。模拟流程见图 2。

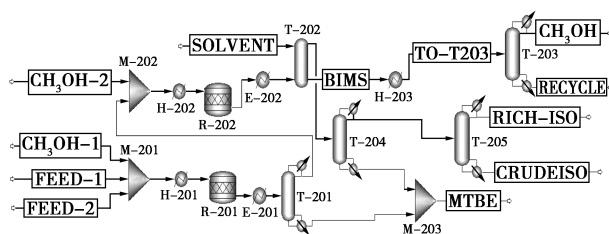


图 2 醚化反应过程

1.3 MTBE 裂解制备异丁烯过程

前一工艺的产物甲基叔丁基醚经换热后分别进入组分分离塔 T-301 和 T-302 分离出轻组分(主要含有少量未反应的混合烯烃)、重组分(主要为携带的水)后通过预热器加热,加热后进入裂解反应器 R-301 进行裂解反应。生成的甲醇经水洗塔 T-303 后再分离利用,分离其中的水得到高纯度异丁烯。模拟流程见图 3。

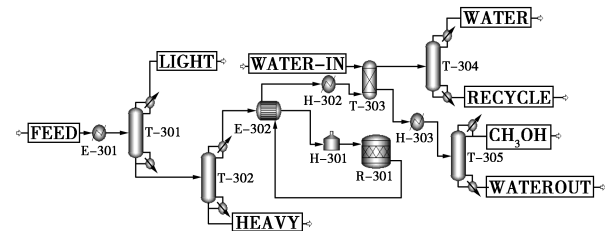


图 3 MTBE 裂解流程

2 流程模拟结果

本模拟流程以生产实际装置参数数据为基础,参照生产实际,为流程模拟物流提供了一定的初值,并完成了全流程的模拟,实现了装置的物料平衡和能量平衡。物料平衡表见表 1~表 3。反应器的操作条件见表 4。

表 1 碳四馏分的分离以及异丁烷的脱氢过程物料平衡表(质量分数) %

组分	丙烷	异丁烷	正丁烷	1-丁烯	异丁烯	甲烷	乙烯
入方	0.12	0.4955	0.0792	0.1061	0.1861	0.0019	0.0112
出方	0	0.0025	0.0006	0.0946	0.9023	0	0

表 2 醚化反应过程物料平衡表(质量分数) %

组分	丙烷	异丁烷	正丁烷	1-丁烯
入方	0	0.0420	0.0489	0.1290
出方	0	0.1248	0.1455	0.4552

组分	异丁烯	水	甲醇	甲基叔丁基醚
入方	0.4492	0.0336	0.2973	0
出方	0.000647	0.1534	0.0723	0.0481

表 3 MTBE 裂解流程过程物料平衡表(质量分数) %

组分	异丁烷	正丁烷	1-丁烯	异丁烯
入方	0.0010	0.0026	0.0053	0.0004
出方	0	0	0	0.2719
组分	水	甲醇	二异丁烯	甲基叔丁基醚
入方	0.5438	0.0200	0.0014	0.4255
出方	0.5503	0.1765	0	0.0013

表 4 反应器的操作温度和压力一览表

操作条件	R-101	R-201	R-202	R-303
温度/°C	500	65	58	205
压力/MPa	0.16	1.6	1.28	0.32

3 换热网络的优化

根据炼厂要求,对本流程进行换热网络的优化,选择其中经济消耗最小和换热面积很小的设计方案。换热网络优化前后主要数据比较结果见表 5。

表 5 优化前后主要数据比较

项目	热公用工程/MW	冷公用工程/MW	换热单元数/组	换热总面积/m ²	总操作费用/万元
优化前	39.86	34.48	18	7390.2	366.3
优化后	41.33	35.41	16	6129.0	296.2

由表 5 可以看出,优化后在换热单元组数和换热总面积上都有很大的减少,虽然冷热公用工程的用量有所增加,但是总操作费用比优化前有了显著减少。

4 结论

(1) 采用 Aspen Plus 软件,选择了合适的反应动力学模型和热力学模型,可以从碳四分离-异丁烷脱氢-MTBE 醚化-MTBE 裂解全工艺流程进行模拟,其结果可用于指导装置的工艺设计和生产优化。

(2) 采用 Aspen Plus 软件对碳四分离-异丁烷脱氢-MTBE 醚化-MTBE 裂解全工艺流程进行换热网络的优化,优化后换热总面积减少了 20.6%。

参考文献

[1] 张丽丽.生物异丁醇脱水制异丁烯催化剂的研究[D].北京:北京化工大学,2013.
 [2] 刘冰辉.异丁烯齐聚反应研究[D].杭州:浙江大学,2012.
 [3] 张永军,刘剑,汲永刚.C₄ 制低碳烯烃技术进展[C].第八届全国工业化催化技术及应用年会,2011.
 [4] 张淑梅,吕志辉,翟庆铜,等.甲基叔丁基醚裂解制备高纯度异

丁烯[J].燃料化学学报,2003,(2):156-160.

[5] Yang Boa, Jiayang Cuia, Yangben Caia, et al. Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate) and poly(maleic anhydride-co-diallyl phthalate) grafted carbon black through γ -ray irradiation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2016, 119: 236-246.
 [6] 王玉瑛.异丁烯生产技术及国内外市场分析[J].上海化工, 2009,(7):33-37.
 [7] Li'e Zhanga, Jian Qinb, Zhiyong Zhangb, et al. Concentrations and potential health risks of methyl tertiary-butyl ether (MTBE) in air and drinking water from Nanning, South China[J]. Science of The Total Environment, 2016, 541: 1348-1354.
 [8] Pamela R D Williamsa. Methyl tertiary butyl ether (MTBE) and other volatile organic compounds (VOCs) in public water systems, private wells, and ambient groundwater wells in new jersey compared to regulatory and human-health benchmarks[J]. Environmental Forensics, 2014, 15(1):97-119.
 [9] 董满祥,马智,常侃.MTBE 生产技术及市场前景分析[J].石油化工应用,2007,26(1):6-9
 [10] 雷鸣,阳铁军,赵岚,等.MTBE 裂解制异丁烯催化剂表面酸性及活性的研究[J].石油化工,2000,30(11):838-840.
 [11] 王万成.甲基叔丁基醚裂解制异丁烯的研究[D].杭州:浙江大学,2007.
 [12] 问智高.甲基叔丁基醚裂解制异丁烯催化剂的研究[D].大连:大连理工大学,2002.
 [13] 李崇杰,宋海岩,张晗,等.基于 Aspen Plus 的合成气制乙二醇流程模拟及设计创新[J].现代化工,2016,36(11):179-182.
 [14] 毛松柏,汪东,朱道平.流程模拟在 NCMA 脱碳装置设计方面的应用[J].化学工程,2016,44(10):70-73.
 [15] 史志强.四氯丙烯分离的流程模拟与优化[J].现代化工,2016, 36(1):168-170.
 [16] 韩飞.氯乙烷精馏过程 Aspen 模拟[J].应用化工,2014,(7): 1356-1358.
 [17] 张艳博.甲基叔丁基醚(MTBE)生产装置流程模拟与分析[D].大连:大连理工大学,2014.
 [18] 金波,叶启亮,李玉安.MTBE 装置的全流程模拟与优化[J].现代化工,2015,35(7):146-150.
 [19] 杨艳文.利用 Aspen Plus 对 MTBE 裂解制异丁烯分离工艺的模拟[D].上海:上海师范大学,2012.
 [20] 付磊.烷烃脱氢制烯烃技术及工艺比较[J].辽宁化工,2016,(9):1210-1212.
 [21] 刘家琏.生产异丁烯和丙烯的 CATOFIN 工艺进展[J].石油炼制与化工,1993,(7):11.
 [22] Farsi M, Jahanmiri A, Rahimpour M R. Steady state modeling and simulation of the oleflex process for isobutane dehydrogenation considering reaction network[J]. Asia-Pac J Chem Eng, 2013, 8(6): 235-239.
 [23] Farsi M. Optimal condition of radial flow moving bed reactors to enhance isobutene production through heat coupling of isobutane dehydrogenation and nitrobenzene hydrogenation [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2014, 19: 295-302.
 [24] Farsi M. Heat integration of isobutane dehydrogenation and hydrogenation of nitrobenzene to aniline in radial flow moving bed reactors: Modelling and operability investigation [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2014, 19: 23-31. ■