

# 联产甲基叔丁基醚和叔丁醇的 工艺流程研究

崔秋娟<sup>1\*</sup>, 李仙舟<sup>2</sup>, 艾强<sup>3</sup>, 彭战领<sup>3</sup>

(1. 陕西国防工业职业技术学院化学工程学院, 陕西 西安 710030;

2. 兰州寰球工程有限公司, 甘肃 兰州 730060;

3. 陕西延长石油(集团)有限责任公司, 陕西 延安 727406)

**摘要:**提出了一种联产 MTBE 和 TBA 的工艺,采用 PRO/II 化工流程模拟计算软件对联产工艺进行稳态模拟和分析,通过计算各塔进料位置、回流比、理论板数等参数,对进料温度和操作压力进行了模拟优化。结果表明,该联产工艺方案合理、可靠,具有较强的实用价值,产品质量优,流程操作稳定,经济效益和社会效益良好。

**关键词:**联产工艺;MTBE;TBA;模拟分析;产品质量

**中图分类号:**TQ06

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2017)10-0181-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.10.043

## Study on co-production process flow of MTBE and TBA

CUI Qiu-juan<sup>1\*</sup>, LI Xian-zhou<sup>2</sup>, AI Qiang<sup>3</sup>, PENG Zhan-ling<sup>3</sup>

(1.School of Chemical Engineering and Technology, Shaanxi Institute of Technology, Xi'an 710030, China;

2.HQC (Lanzhou) Company Limited, Lanzhou 730060, China;

3.Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) company Limited, Yan'an 727406, China)

**Abstract:** This paper proposes a new process of co-production of MTBE and TBA. The PRO/II chemical process simulation software is used to carry out steady-state simulation and analysis on this process. The feed temperature and the operating pressure are simulated and optimized through calculating the parameters such as the feed position, the reflux ratio and the theoretical plate number. The results show that the combined production process is reasonable and reliable, and has big practical value with excellent product quality, stable process operations, good economic benefit and nice social benefit.

**Key words:** co-production process; MTBE; TBA; simulation analysis; product quality

在石油炼制和石油化工生产中副产大量 C<sub>4</sub> 烃,对其进行综合利用是提高企业经济效益的必要手段。目前我国炼厂 C<sub>4</sub> 烃类只利用了其中的异丁烯和少量正丁烯。异丁烯的利用途径主要是通过混合碳四与甲醇反应生产甲基叔丁基醚(MTBE),而 MTBE 对人类健康和生存环境的影响已经备受世界各国关注<sup>[1-2]</sup>。其对地下水的污染更是对人类健康的一种潜在威胁,积极寻求新的汽油添加剂替代品已刻不容缓。叔丁醇(TBA)不仅是重要的化工产品,其高辛烷值可作为汽油添加剂使用。而国内大部分厂家都生产 85% 的叔丁醇,生产无水叔丁醇的厂家很少,原因是生产流程过于复杂。含量为 85% 的叔丁醇在国内销量不好,属于微利产品<sup>[3]</sup>。而无水叔丁醇销量很好,且价格是 85% 叔丁醇的 3 倍多,利润空间很大。因此,开发生产无水叔丁醇工艺一直是人们关注的热点<sup>[4]</sup>。

本文中研究改变工艺路线,通过一套生产装置联产 MTBE 和 TBA。一方面可以节省设备投资,另

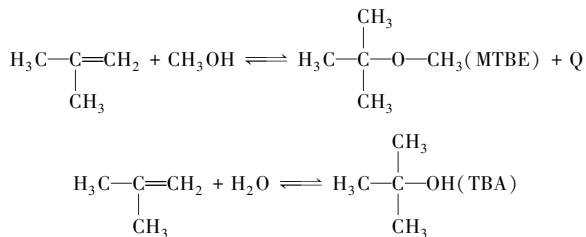
一方面避免了生产无水叔丁醇存在的工艺复杂问题。由于联产工艺和国内单产 MTBE 工艺的主要设备功能和操作条件相似,因此可以通过对单产 MTBE 的工艺进行改造,使其在生产 MTBE 的同时副产 TBA。通过改造,使得工艺产品方案灵活,可以实现单产和联产之间的转换,提高工厂抵御风险的能力<sup>[5]</sup>。本文中采用 PRO/II 化工流程模拟计算软件,对 MTBE 和 TBA 联产工艺进行模拟计算和分析<sup>[6]</sup>。结果表明,联产工艺合理、可靠,具有较强的实用价值。

## 1 联产工艺原理

### 1.1 混相反应原理

在反应器中,混相反应可以使反应热作为气化液体的热原,从而在一定反应压力下,不仅可以保持反应器的温度稳定,同时减少了移走反应热的复杂设备。本联产工艺中,醇化反应器顶馏出物的异丁烯和进料甲醇在醚化反应器催化剂的作用下,于温

度 40~80℃, 压力 0.6~0.8 MPa 操作条件下合成 MTBE。同时, 异丁烯和水大量合成 TBA。反应方程式如下:



上述反应发生在液相中, 反应为可逆放热反应, 反应压力的选择使反应物料在反应器内部分气化, 吸收一部分反应热, 从而达到控制温度的目的。由于反应是放热反应, 因此较低的反应温度更有利于 MTBE 和 TBA 产品的生成, 但是反应温度过低, 反应速率会减慢。工业上不仅考查产品质量, 还要考虑经济效益。因此, 为了异丁烯有较高的转化率。本次工艺方案中醚化反应器温度控制在 40~80℃, 压力 0.6~0.8 MPa。异丁烯和水的醇化反应温度控制在 70~80℃, 压力 0.6~0.8 MPa。

## 1.2 催化精馏原理

将反应和分离相结合的技术称为催化精馏<sup>[7]</sup>。主要结构是在普通精馏塔体内安装一层塔盘, 铺一层理论板厚度的催化剂, 再装一层塔盘。用化工流程模拟软件可计算出所需的催化剂板数。该结构使可逆反应的产品边反应边分离, 使得可逆反应朝单一反应方向进行, 反应原料可以得到较高的转化率。在本次联产工艺中, 催化精馏可以实现异丁烯的深度转化。由于醚化反应是放热反应, 因而在催化精馏塔中, 反应所放出的热量被用于反应物料的气化, 因而可节省能量。

醚化反应是在混相反应器中进行的, 反应温度即为反应器压力下的泡点温度, 而催化精馏塔的设计压力可用模拟软件优化分析后得到。因此, 只要催化精馏塔塔顶压力稳定, 与之相连的醚化反应器压力就能保持稳定, 不会造成温度过高, 催化剂失活。催化精馏的另一功能是精馏, 即起产品分离作用。甲醇和剩余 C<sub>4</sub> 所形成的低沸点共沸物从催化精馏塔塔顶馏出, MTBE 和 TBA 产品则从塔底流出。

## 2 联产工艺流程

### 2.1 甲基叔丁基醚生产工艺流程

国内外生产 MTBE 比较成熟的工艺多由“一反三塔”构成, 即反应器、分离 MTBE 的共沸精馏塔、

回收过量甲醇的萃取塔和甲醇回收塔。其简要工艺流程见图 1。

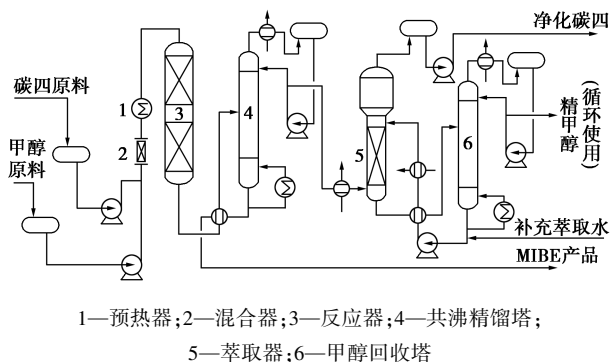


图 1 典型一反三塔生产 MTBE 工艺流程

如图 1 所示, 碳四原料与甲醇按一定摩尔比混合, 预热到一定反应温度后, 进入醚化反应器, 在催化剂的作用下进行反应。反应后的物料经换热器换热后进入共沸精馏塔, 塔底分离出 MTBE 产品。含有少量甲醇的醚后碳四从共沸精馏塔顶部馏出后, 进入萃取塔, 由水萃取出甲醇。从萃取塔顶的馏出物作为净化碳四出装置。萃取水从萃取塔底流出进入甲醇回收塔, 塔顶馏出的甲醇送至甲醇原料罐循环使用, 塔底的水返回萃取塔顶部作为萃取水循环使用。

### 2.2 联产 MTBE 和 TBA 的工艺流程

联产 MTBE 和 TBA 的工艺流程见图 2 (略去泵等次要设备), 该流程包含醇化反应器 (R-101)、醚化反应器 (R-102)、TBA 精馏塔 (T-104)、催化精馏塔 (T-101)、甲醇萃取塔 (T-102)、MTBE 和 TBA 分离塔 (T-103)。

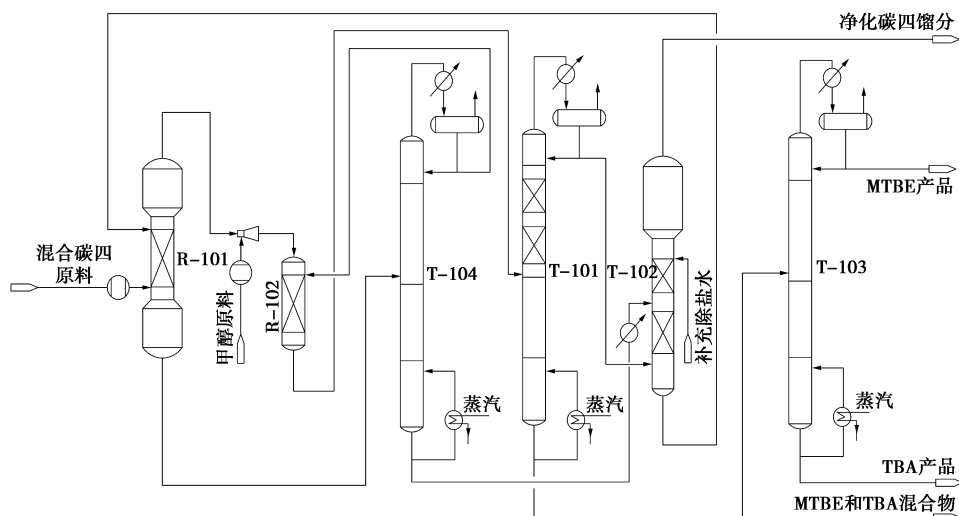
(1) 含有异丁烯的 C<sub>4</sub> 馏分经预热与来自萃取塔 (T-102) 底部含有少量甲醇的水/甲醇溶液在反应器 (R-101) 逆流接触, 在催化剂作用下, 混合 C<sub>4</sub> 中的异丁烯和水/甲醇中的少量甲醇反应生成 MTBE, 同时和大量水反应生成 TBA, 其中较轻的液相从反应器 (R-101) 顶部溢出, 与预热后的甲醇原料经混合器混合后进入醚化反应器 (R-102); 较重的水相从反应器 (R-101) 底部流出并自压至 TBA 精馏塔 (T-104) 中部, 在塔顶得到 85% 左右的 TBA 共沸物, 塔底得到较纯的水, 作为萃取剂返回甲醇萃取塔 (T-102) 中部。

(2) 来自反应器 (R-101) 顶部的油相和来自 TBA 精馏塔 (T-104) 塔顶的醇水共沸物在醚化反应器 (R-102) 催化剂的作用下, 混合 C<sub>4</sub> 中的异丁烯和少量水继续反应生成 TBA, 和过量甲醇

反应生成 MTBE,使异丁烯达到要求的转化率。反应产物(包括 MTBE、TBA、醚后 C<sub>4</sub> 和少量甲醇)从醚化反应器(R-102)底部流出进入催化精馏塔中部。

(3)醚后 C<sub>4</sub> 馏分中残留的少量异丁烯和甲醇在催化精馏塔(T-101)中继续反应生成 MTBE,塔顶馏出的含有少量甲醇的醚后 C<sub>4</sub> 去甲醇萃取塔(T-102)底部,塔底则得到 MTBE 和 TBA 混合物。

该混合物根据生产需要,可作为汽油添加剂出装置,亦可进入分离塔(T-103)分离出 MTBE 和 TBA。从催化精馏塔(T-101)塔顶馏出的含少量甲醇的醚后 C<sub>4</sub> 进入萃取塔底部,分别与来自 TBA 精馏塔(T-104)底部和装置外补充除盐水逆流接触,塔顶得到净化 C<sub>4</sub> 馏分出装置,塔底含少量甲醇的水/甲醇物料则返回反应器(R-101)顶部循环使用。



R-101—醇化反应器;R-102—醚化反应器;T-104—TBA 精馏塔;T-101—催化精馏塔;  
T-102—甲醇萃取塔;T-103—MTBE 和 TBA 分离塔

图2 联产 MTBE 和 TBA 工艺流程图

### 3 原料基础数据

本次模拟计算选取国内某炼厂 MTBE 装置进

表1 甲醇原料组成及物性

组成	常压沸点/℃	$d_4^{20}$	质量分数/%
甲醇	64.70	795.60	99.8
水	100	998.57	0.2

表2 混合 C<sub>4</sub> 组成及组分物性

组成	常压沸点/℃	$d_4^{20}$	质量分数/%
丙烯	-42.04	505.79	0.03
丙烷	-47.69	518.68	0.02
异丁烷	-11.72	563.84	48.57
正丁烯	-6.25	599.48	10.72
异丁烯	-6.90	600.05	13.06
正丁烷	-0.50	584.33	5.58
顺丁烯	3.72	628.41	12.14
反丁烯	0.88	611.00	9.86
碳五	36.07	631.13	0.02

料,其甲醇原料组成及物性见表1,混合 C<sub>4</sub> 馏分进料组成及物性见表2。

通过运用 PRO/II 化工流程模拟计算软件,对整个联产工艺进行优化模拟,工艺的全流程模拟界面如图3所示。

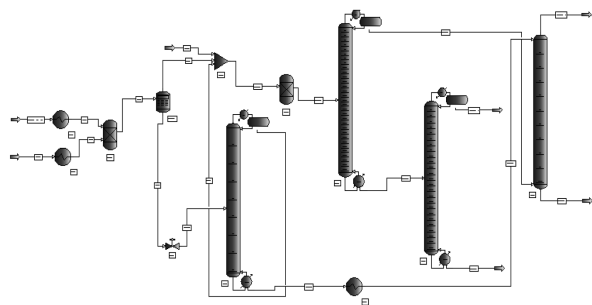


图3 联产 MTBE 和 TBA 全流程模拟图

### 4 模拟结果

设计以 5 000 kg/h 混合 C<sub>4</sub> 进料进行模拟,分别得到质量分数为 99.5% MTBE 和 99.9% TBA 产品,混合 C<sub>4</sub> 中异丁烯转化率为 99.9%。物料平衡见

表 3,各塔主要操作参数模拟优化值见表 4。

表 3 物料平衡

名称	流量/(kg·h <sup>-1</sup> )	质量分数/%
进料		
甲醇	133	2.5
C <sub>4</sub> 馏分	5000	94.9
补充除盐水	137	2.6
合计	5270	100
出料		
未反应 C <sub>4</sub>	4375	83.0
MTBE 产品	399	7.6
TBA 产品	496	9.4
合计	5270	100

表 4 各塔主要操作参数模拟优化值

	T-101 催化 精馏塔	T-102 甲醇 萃取塔	T-103 MTBE 与 TBA 分离塔	T-104 TBA 精馏塔
进料量/(kg·h <sup>-1</sup> )	5292	4903	895	855
塔顶物流/(kg·h <sup>-1</sup> )	4397	4374	399	348
塔底物流/(kg·h <sup>-1</sup> )	895	530	496	507
操作回流比	1.0		5	10
理论板数	33	10	27	7
进料板序号	17		14	5
塔顶压力/MPa	0.65	0.62	0.13	0.12
塔底压力/MPa	0.69	0.66	0.17	0.13
塔顶温度/℃	43.5	43.6	62.9	82.9
塔底温度/℃	135.6	44.5	96	107
进料温度/℃	65		74.5	87.4

## 5 联产工艺特点

(1)方案灵活,可生产 MTBE 和 TBA 单品,或者两者的混合物,还可以单产 MTBE。流程切换简单,

只需更换反应器中的催化剂,并适当调整操作条件。

(2)装置投资低,比建 2 套同规模的装置节省投资近一半,联产还可以大幅降低操作费用。

(3)避免了生产无水叔丁醇所存在的工艺复杂等问题。由于联产工艺和国内单产 MTBE 工艺的主要设备功能和操作条件相似,因此可通过对单产 MTBE 的工艺进行改造,使其在生产 MTBE 的同时副产 TBA。

(4)流程便于实施,只需要通过少量实验,便可以建立小型工业装置,该流程可以很方便恢复到传统 MTBE 生产流程,十分安全,便于实施。

## 6 结论

联产工艺流程采用 PRO/II 化工模拟软件对其模拟分析是可行的。通过模拟分析,可有效地对各种流程、工况、操作参数进行比较,选取优化值。联产 MTBE 和 TBA 工艺方案合理、可靠,具有较强的实用价值,产品质量优良,流程操作稳定。该工艺流程产品方案不仅产生了较大的经济效益,而且通过切换流程,可实现联产和单产之间的转换,提高了工厂抵御风险的能力,具有较好社会意义。

## 参考文献

[1] 邵国强.混合碳四综合利用的讨论[J].天津化工,2001,(6):23-24.

[2] 梅菊梅,戴旭东,贾自成.碳四资源的综合利用[J].石化技术与应用,2005,23(6):456-459.

[3] 冯喜民,尚颖,郭军生.叔丁醇生产方法及应用[J].化学工程师,1998,(5):31-32.

[4] 刘金玉,李东,李吉春,等.C<sub>4</sub> 馏分工业应用技术研究进展[J].石化技术与应用,2007,25(2):176-180.

[5] 褚雅志,王胜利,马晓迅.联产 MTBE 和 TBA 的工艺技术初探[C].第二届石油和化工行业节能节水技术论坛,2007.

[6] 陆恩锡,张慧娟.化工过程模拟-原理与应用[M].北京:化学工业出版社,2011:110-112.

[7] 张永,钟宏,谭鑫.反应精馏应用进展[J].石油化工应用,2010,29(9):1-5.■

## 朗盛推出面向涂饰的新型水性染料

2017 年 8 月 16 日,朗盛推出皮革涂饰产品系列新型水性染料——Levaderm WB 系列。该系列产品包含黄色、橙色、红色、枣红色、蓝色、深蓝色、绿色、浅棕色、中棕色、深棕色、灰色和黑色,适用于喷涂、通过式染色、效应层、底层和顶光。朗盛皮革业务部(LEA)有机皮革化学品业务线负责人 Thomas Brackemeyer 博士表示:“Levaderm WB

系列产品的特点是染色率高、亮度纯、匀染力超强、牢度性能卓越”。

Levaderm WB 染料无溶剂、不易燃。所有产品均符合 REACH 法规附件 XVII 第 43 条关于偶氮染料制造、营销和使用的规定,不含铅、汞、铬(VI)、砷、镍或钴等重金属。(赖怡荣)