

# 基于 Aspen Plus 联产 MTBE 及烷基化油的工艺流程模拟

杨雄武<sup>1</sup>, 戴咏川<sup>1\*</sup>, 孙大力<sup>2</sup>

(1. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺 113001;

2. 中国石油天然气股份有限公司抚顺石化分公司石油三厂, 辽宁抚顺 113001)

**摘要:**为综合利用炼厂 C<sub>4</sub> 资源, 探索了某炼厂的 C<sub>4</sub> 综合加工方案。采用炼厂混合 C<sub>4</sub> 馏分为原料, 以该厂生产装置为基础数据, 利用 Aspen Plus 软件对制备 MTBE 及烷基化油的工艺流程进行了模拟。首先采用炼厂混合 C<sub>4</sub> 馏分醚化技术使原料中的异丁烯与甲醇反应生产 MTBE; 其次, 以醚后 C<sub>4</sub> 为原料生产烷基化油。并对烷基化单元精馏塔的操作参数进行优化, 最终得到质量分数高于 99.9% 的烷基化油产品。

**关键词:** Aspen Plus; 炼厂混合 C<sub>4</sub>; 烷基化; MTBE; 流程模拟

**中图分类号:** TQ018

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2019)01-0213-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.01.046

## Simulation on combining production process of MTBE and alkylation gasoline by Aspen Plus

YANG Xiong-wu<sup>1</sup>, DAI Yong-chuan<sup>1\*</sup>, SUN Da-li<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China; 2. Refinery No.3, PetroChina Fushun Petrochemical Company, Fushun 113001, China)

**Abstract:** In order to make comprehensive use of C<sub>4</sub> resources in refinery, the comprehensive processing scheme for C<sub>4</sub> hydrocarbons is explored for a certain refinery. The MTBE and alkylation gasoline combining production process is simulated by Aspen Plus software, using mixed C<sub>4</sub> fractions in this refinery as raw material and the production facility of this refinery as the basic data. Firstly, the etherification technology is used to make isobutylene in raw materials react with methanol to produce MTBE. Secondly, the alkylate gasoline is produced by using the C<sub>4</sub> after etherification reaction in the first section as raw material. The operation parameters of distillation column in alkylation unit are optimized and alkylation gasoline with a purity higher than 99.9 wt% is produced.

**Key words:** Aspen Plus; mixed C<sub>4</sub> from refinery; alkylation; MTBE; process simulation

近几年由于天然气工业的发展较快, 混合 C<sub>4</sub> 作为传统民用液化气的用量将逐渐减少。如何充分利用这些 C<sub>4</sub> 资源, 进行深加工产品的开发与利用, 将 C<sub>4</sub> 烃资源从低附加值燃料变成高附加值的化工产品已经引起了广泛关注。

烷基化油的重要组成为 C<sub>8</sub> 饱和烷烃, 没有不饱和烃、芳香族化合物和硫, 蒸气压低。异构烷烃与低分子烯烃在酸催化剂的作用下生成的烷基化油除了有以上优点外, 还具有燃烧完全度高的特点, 可以降低对环境的污染<sup>[1]</sup>。到现在为止, 烷基化油的生产工艺包括液体酸和固体酸 2 种<sup>[2]</sup>。其中固体酸工艺技术比较安全且污染小, 对装置的损耗也相对比较

低, 但是固体酸工艺使用的催化剂费用却比较昂贵, 催化剂容易由于产生的大分子不饱和烃影响而失活, 而且该工艺还具有对原料要求严格、流程复杂等缺点<sup>[3]</sup>, 所以固体酸工艺还在试验当中, 不能工业化。液体酸法包括传统酸跟离子酸<sup>[4]</sup>。如今使用最多的还是传统液体酸, 根据催化剂的不同分为硫酸法烷基化和氢氟酸法烷基化技术<sup>[5-6]</sup>。但氢氟酸的沸点高、蒸气压高、泄漏时气体拥有毒性、不易散开等特性, 潜在着棘手的安全问题, 所以这个技术的发展受到限制<sup>[7]</sup>。与氢氟酸对比, 硫酸没有毒性, 安全问题不是很严重, 并且硫酸产量比较多, 价格比较低廉, 出来的产品油质量好。所以, 综合考虑使用

收稿日期: 2018-06-05; 修回日期: 2018-11-07

基金项目: 中海油项目 (HL00FW(P)2014-0005)

作者简介: 杨雄武 (1993-), 男, 硕士生; 戴咏川 (1968-), 女, 博士, 副教授, 从事石油化工领域相关的教学与科研工作, 通讯联系人, ych\_dasic@163.com。

硫酸烷基化法<sup>[8-10]</sup>。

烷基化工艺自工业化以后,经过了巨大的发展。随着科学研究和生产实践,人们对反应原理及生产操作更加熟知和透彻,装置设计和物料投放以及能量利用更加优化节能<sup>[11-12]</sup>。而中国的环保法规日趋严格,新型环保、安全、低成本的烷基化油生产技术将是未来新建烷基化装置的优先选择。预计未来我国燃料的损耗将会继续迅速升高,烷基化油的发展仍有广阔的空间<sup>[13]</sup>。

本设计基于中石油某炼厂生产装置的基础之上,扩建烷基化油生产工段,利用 Aspen Plus 软件对 MTBE 和烷基化联合工艺进行全流程模拟。此工艺旨在合理利用炼厂 C<sub>4</sub> 资源,同时生产 MTBE 及烷基化油,开发 C<sub>4</sub> 资源的综合利用。

## 1 流程模拟

C<sub>4</sub> 烃资源作为炼油副产品,也是重要的化工原料<sup>[14]</sup>。近些年来,随着技术的发展,C<sub>4</sub> 馏分作为化工原料的应用得到了飞速的发展。以催化裂化的混合 C<sub>4</sub> 烃为原料,将其中的以异丁烷及丁烯为主的组分通过烷基化反应生产高辛烷值的烷基化汽油,是催化裂化混合 C<sub>4</sub> 烃的一个很好的利用途径<sup>[15-16]</sup>。本设计原料的催化裂化混合 C<sub>4</sub>,每年所消耗的原料量为 22 万 t,得到的主要产物是 MTBE 及烷基化汽油,年生产量分别为 5.5 万 t 和 13.6 万 t。本流程分为以下 4 个单元。

### 1.1 MTBE 合成单元

尽管催化精馏反应有能够减少能耗、提高产品转化率的特点,但是催化精馏装置不能够完全单独

地去运作,本项目中将反应精馏塔与固定床反应器联合使用,即该精馏塔装置放置在反应器的后面。由于醚化反应属于放热反应,在该设备中比较容易使设备内流体温度变高,会导致异丁烯转化率变低以及副产物增加,催化剂寿命缩减等不利结果,所以本项目选择水冷却列管反应器。

混合 C<sub>4</sub> 与甲醇分别通过原料进料泵加压后,首先以一定比例进入到混合器当中进行搅拌混合,混合器出来的物流中甲醇与异丁烯的摩尔比大约为 1.018。然后该物流进入到原料预热器加热到反应需要温度,预热后的物料则送入到反应器反应。该单元中的反应器外壳采用温度在 60℃ 的冷却水吸收反应放出热量,维持反应温度。

从列管式反应器出来的物料由泵加压力后进入到反应精馏塔,同时还有部分补充甲醇也被送入到反应精馏塔,该部分原料比大约为 1.14。反应塔剩余的原料在塔内继续反应,并且在塔内进行精馏分离。在塔底部获得质量分数高于 98% 的 MTBE 产物,从塔底出来的产物通过冷凝器降温后送出设备。醚后混合 C<sub>4</sub> 组分从塔顶分出进入到甲醇萃取塔。

从反应精馏部分出来的醚后 C<sub>4</sub> 从甲醇萃取塔最下方部分流入,工艺水由精馏塔上方进入,工艺水跟醚后 C<sub>4</sub> 相向混合,由工艺水吸收混合物中的甲醇,塔顶出来的混合 C<sub>4</sub> 中甲醇质量分数低于  $50 \times 10^{-6}$ ,塔底的物流则进入下一个工段,送到污水处理系统。脱甲醇后的 C<sub>4</sub> 进入分子筛干燥器进行脱水,脱水后的 C<sub>4</sub> 送往缓冲罐准备进入烷基化反应单元。

MTBE 合成工段流程见图 1。

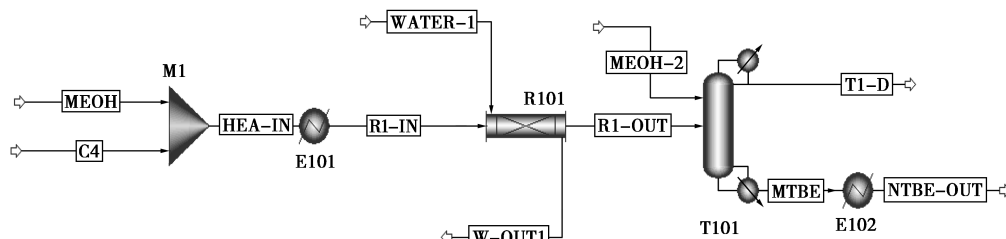


图 1 MTBE 合成工段流程

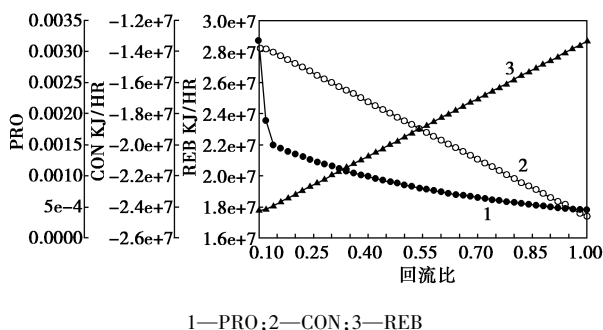
### 1.2 烷基化反应单元

醚后 C<sub>4</sub> 通过缓冲罐经泵加压,与来自原料罐区新鲜异丁烷质量比为 7 进行混合,然后跟来自产品分离塔顶出来的循环混合烃以及来自制冷部分的冷剂进入混合器,之后送入到 Stratco 反应器,混合物流中烷烯摩尔比大约是 9.5。该反应器内分别进入

反应物流和浓硫酸,通过搅拌叶轮设备搅拌成酸溶液混合物然后开始反应,反应结束之后进入到分离器分离,分离出来的酸循环回到反应器继续反应,分离出来的混合物流通过减压阀使其温度降低。降温后的物流进入到反应器的管束内吸收烷基化反应热,维持反应温度变化不大。烷基化反应单元流程



用灵敏度分析工具栏做回流比对塔底正丁烷含量以及与该塔有关的相关负荷的灵敏度分析。模拟数据结果见图 5。



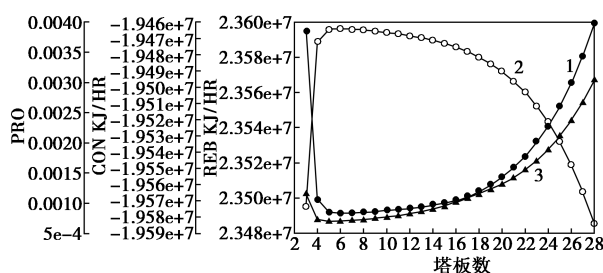
1—PRO; 2—CON; 3—REB

图 5 回流比的影响

根据图上变化趋势,以及对塔底正丁烷含量的要求和与该塔有关的相关负荷变化情况,最终选择回流比为 0.58。

### 3.2 进料塔板的影响

对进料板位置做灵敏度分析,得到的结果见图 6。



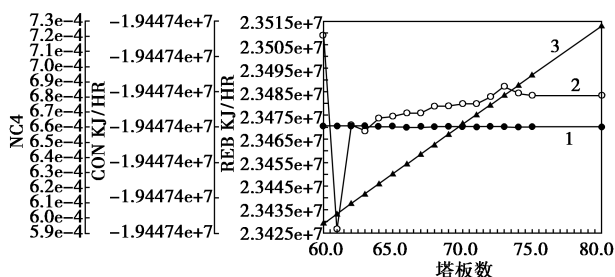
1—PRO; 2—CON; 3—REB

图 6 进料塔板的影响

综合以上数据选用择优选择最佳的位置是第 10 块板。

### 3.3 塔板数的影响

对本设计中该产品塔的板数采用软件分析优化,并且确定选择最合适的塔板数量。得到结果见图 7。分析图 7 数据,最终确定并且选择该塔最佳塔板数为 70 块。



1—PRO; 2—CON; 3—REB

图 7 塔板数的影响

## 4 换热网络优化

在化工生产当中,公用工程的消耗是整个化工厂能耗的主要组成部分,其中精馏系统所消耗的能量大约占整个工厂能耗的 1/5。在化工工艺中,一部分流体必须提高温度,而一部分流体则需要降低温度,所以,适当地把这些流体进行一定的配对,就能够充分利用系统中的热物流去加热冷物流,利用系统中的冷物流去给热物流降温,以提高过程中的能量回收效率,尽可能地降低公用工程的使用,从而减少工厂生产的运行费用。利用软件模拟,得到以下 9 种换热结果,见表 4 所示。

表 4 换热结果表

项目	总花费/万元	单元数	壳数	总换热面积/m <sup>2</sup>
方案 1	4.97×10 <sup>-2</sup>	22	28	1096.835030
方案 2	4.98×10 <sup>-2</sup>	22	31	1120.040950
方案 3	5.06×10 <sup>-2</sup>	23	35	1247.675960
方案 4	5.00×10 <sup>-2</sup>	22	31	1090.290864
方案 5	5.08×10 <sup>-2</sup>	24	29	1158.803552
方案 6	5.03×10 <sup>-2</sup>	23	30	1088.898630
方案 7	5.02×10 <sup>-2</sup>	22	28	1071.860078
方案 8	5.07×10 <sup>-2</sup>	24	35	1285.882945
方案 9	4.95×10 <sup>-2</sup>	20	24	1057.917824

对比表 4 中参数,最终选择方案 9。方案 9 中热交换流股形成热交换网络相比初始换热网络总共节约成本 14.8%,节约热量 15.3%,节约冷量 12.4%。

## 5 结论

利用 Aspen Plus 软件对工艺流程进行模拟,通过查阅相关文献资料,设计了一套年处理量 22 万 t 混合 C<sub>4</sub>,年生产 5.5 万 t MTBE 和 13.6 万 t 烷基化油的联合工艺流程方案。根据原料组成以及工艺条件,首先采用醚化技术使原料中的异丁烯与甲醇反应生产 MTBE,后利用烷基化技术对醚后 C<sub>4</sub> 进行处理得到烷基化油。并且利用 Aspen energy analyzer 软件对全流程进行最优换热网络的优化设计,最终达到减少能耗的目的。

### 参考文献

[1] 郑拥军,谢省宾,刘辉.新型硫酸法烷基化反应器的研究[J].精细与专用化学品,2017,25(10):32-35.  
 [2] 张帆.固体酸烷基化催化剂研究[J].精细石油化工进展,2004,5(3):15-16.

(下转第 218 页)

## 1 工艺流程及反应机理

### 1.1 工艺流程

前置臭氧技术结合湿法脱除法的工艺流程如图 1 所示。鼓风机将空气压缩送入处理设备 A 和 B, 在处理设备 A 和 B 中进行空气分离, 得到  $O_2$ , 然后  $O_2$  被送入到缓冲罐, 通过氧压机将其送入臭氧发生设备, 将部分  $O_2$  转化为  $O_3$ , 形成  $O_3$  与  $O_2$  混合的气体——臭氧载流气体; 空气及其他气体成分通过真空泵排出。臭氧载流气体通过臭氧投加设备与烟气混合并与低价  $NO_x$  和  $SO_2$  等发生氧化反应。经过氧化反应的烟气进入吸收塔中被脱除高价  $NO_x$  和  $SO_2$  等污染物。控制单元调整臭氧载流气体的投加量。

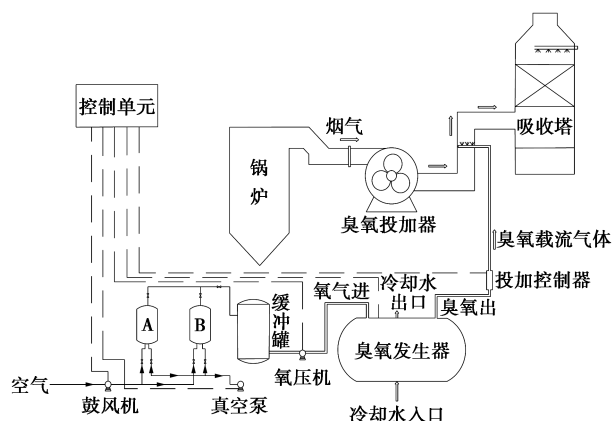
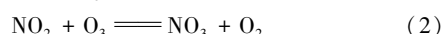
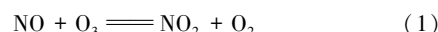


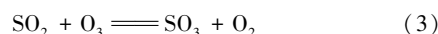
图 1 前置臭氧技术结合湿法脱除法的工艺流程

### 1.2 氧化机理

一些研究者<sup>[7-11]</sup>建立了 12 步详细的臭氧氧化  $NO_x$  的反应机理。温正成<sup>[12]</sup>对文献[7-11]构建的反应机理进行敏感性分析, 认为  $O_3$  和  $NO$ 、 $NO_2$  的 2 个氧化反应是关键, 且  $O_3$  和  $NO$  的反应起决定性作用。此外, 王智化<sup>[3]</sup>认为  $O_3$  分解反应时间远大于  $NO$  的氧化反应时间, 且该烟气在臭氧投加设备的停留时间小于  $O_3$  分解需要的时间。因此, 本文中只考虑  $O_3$  与  $NO$  和  $NO_2$  的氧化反应, 不考虑  $O_3$  的分解反应。



$O_3$  对烟气中  $SO_2$  也存在氧化作用, 王静<sup>[13]</sup>在 121 步臭氧多脱反应机理的基础上, 建立起均相中 50 步  $O_3$  氧化  $SO_2$  的基元反应, 且关键反应为  $O_3$  与  $SO_2$  的氧化反应。因此本文中仅考虑  $O_3$  与  $SO_2$  的氧化反应。



## 2 物理模型与数学模型

### 2.1 物理模型

臭氧投加设备由 7 根相互平行的喷管和 126 个喷嘴构成, 每根喷管布置 18 个喷嘴, 交叉布置, 喷嘴与喷管水平线呈  $45^\circ$  倾角。烟气垂直喷管自下往上流动, 臭氧载流气体从喷嘴喷射进入烟道, 臭氧载流气体与烟气在烟道中混合发生氧化反应, 模型如

(上接第 216 页)

[3] 阮宇红, 刘耀芳. 异丁烷与丁烯烷基化催化剂的历史及研究进展[J]. 石油与天然气化工, 2001, (4): 172-175.

[4] Hommeltoft S I, Ekelund O, Zavilla J. Role of ester intermediates in isobutane alkylation and its consequence for the choice of catalyst system[J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36: 3491-3497.

[5] 何奕工, 舒兴田. 异丁烷与丁烯烷基化反应工艺[J]. 石油化工, 2002, (9): 759-763.

[6] Alderman N, Danos L, Grossel M, et al. Large surface photovoltages observed at methyl-terminated silicon surfaces synthesised through a two-step chlorination-alkylation method[J]. Rsc Advances, 2012, 2(20): 7669-7672.

[7] Lyle F Albright. Alkylation of isobutane with  $C_3$ - $C_5$  olefins to produce high-quality gasolines: Physicochemical sequence of events[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42(19): 4283-4289.

[8] 李明伟, 李涛, 任保增. 烷基化工艺及硫酸法烷基化反应器研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(5): 1573-1580.

[9] 林士贤, 赵作有, 栾锡林. 流出物制冷硫酸法烷基化的应用[J].

炼油技术与工程, 1991, (3): 12-15.

[10] 王亚林. 硫酸法烷基化工艺进展[J]. 广州化工, 2016, 44(13): 29-30.

[11] Hommeltoft S I, Ole Ekelund A, Zavilla J. Role of ester intermediates in isobutane alkylation and its consequence for the choice of catalyst system[J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36(9): 3491-3497.

[12] 李铁夫, 杨雅钧, 霍军, 等. 2-丁烯综合利用现状[J]. 当代化工, 2014, 43(5): 165-167.

[13] 孙立娟, 王佳, 齐鹏. 某化工系统流程的 Aspen Plus 软件模拟分析[J]. 安徽化工, 2015, 41(2): 48-50.

[14] 李涛, 柏基业, 姚小利.  $C_4$  烃的综合利用研究[J]. 石油化工, 2009, 38(11): 1245-1252.

[15] 宋帮勇, 许江, 杨利斌, 等. 异丁烷与丁烯烷基化反应的热力学计算与分析[J]. 当代化工, 2017, 46(3): 500-502.

[16] 李涛.  $C_4$  馏分中异丁烷的利用方案研究[J]. 石油化工技术与经济, 2015, (2): 1-6.

[17] 陈述卫. 烷基化装置工艺技术方案比选[J]. 炼油技术与工程, 2014, (8): 35-38. ■