

MTBE 转产二异丁烯生产技术及工业实践

孟 隆*, 王 雅

(洛阳炼化宏达实业有限责任公司, 河南 洛阳 471012)

摘要:在对甲基叔丁基醚(MTBE)及二异丁烯工艺的化学反应、热力学、动力学分析的基础上,讨论了甲基叔丁基醚装置工艺转产二异丁烯工艺的技术方案以及二异丁烯装置的操作控制和工艺指标。工业运行结果表明,以催化裂化装置混合 C₄ 为原料,异丁烯的转化率达到 98%,二异丁烯在叠合产品中的质量分数为 91%,相对于原料的产率为 14.9%。理论分析显示,二异丁烯产率仍有提升空间。

关键词:异丁烯; MTBE; 二异丁烯; 叠合反应; 工业应用

中图分类号: TE624.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)03-0222-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.03.045

Revamping MTBE unit to diisobutylene process and operation experiences

MENG Long*, WANG Ya

(Luoyang Lianhua Hongda Industrial Co., Ltd., Luoyang 471012, China)

Abstract: Through analyzing chemical reactions, thermodynamics and kinetics of methyl tert-butyl ether (MTBE) and diisobutylene production processes, the technical scheme for revamping MTBE production unit to diisobutylene production unit is explored, and the operation control and process parameters of diisobutylene unit are discussed. Commercial operation results show that the conversion of isobutylene can reach 98% and the content of diisobutylene in the oligomerization products is 91%, and the yield is 14.9% relative to the feedstock when mixed C₄ from fluid catalytic cracking unit is used as feedstock. It is revealed from the theoretical analysis that the yield of diisobutylene still has room for improvement.

Key words: isobutene; MTBE; diisobutene; oligerimization; commercial application

我国国Ⅵ汽油标准(GB 17930—2016)规定,汽油的芳烃体积分数不大于 35%,烯烃体积分数不大于 15%,苯体积分数不大于 0.8%,氧含量不大于 2.7%,50%点不高于 110℃。由于甲基叔丁基醚(MTBE)及由二异丁烯(DIB)加氢生成的烷基化油都不含芳烃、烯烃和苯,沸点分别为 55.2、99.3℃(异辛烷),均有较低的蒸气压,所以二者都是理想的汽油添加组分。但随着我国乙醇汽油政策性的推广,MTBE 将不能作为汽油的添加组分,因此把 MTBE 装置改造成 DIB 装置,进而生产烷基化油,不仅解决了异丁烯的出路问题,同时也使闲置的 MTBE 装置得以充分利用。

此外,DIB 还是一种重要的有机中间体,具有广泛的应用,可用于生产辛基酚叔碳酸以及聚异丁烯相对分子质量调节剂等^[1-2]。因此国内外许多公司都开发了 MTBE 与 DIB 互转产和联产的工艺技术,以适应不同的市场需求。

国外在 20 世纪 90 年代即对 MTBE 与 DIB 互转

产和联产技术进行了研究,开发的典型工艺技术与 Snamprogetti 公司与 CDTECH 公司共同开发的 CDIsoether 工艺^[3-4]、Fortum 油气公司和 KBR 公司联合开发的 NexOctane 工艺^[5]和 UOP 公司开发的 InAlk 工艺^[6]。国内,中国石化齐鲁分公司研究院、中国石化石油化工科学研究院、丹东明珠特种树脂有限公司等单位也相继开发了利用 MTBE 装置转产 DIB 的生产工艺技术^[7-9]。CDIsoether 工艺、NexOctane 工艺、InAlk 工艺及国内生产工艺普遍采用的催化剂与 MTBE 工艺催化剂类型相同,均为阳离子交换树脂催化剂,个别技术如 InAlk 工艺也可采用固体磷酸催化剂。

洛阳炼化宏达实业有限责任公司宏利分公司(下称宏利公司)原有 2 套 4 万 t/a 的 MTBE 装置,为了适应不断变化的市场需求,增强企业的灵活性,宏利公司于 2019 年 11 月把其中 1 套 MTBE 装置改造转产为产能 3.6 万 t/a 的 DIB 装置,采用的技术为丹东明珠特种树脂有限公司开发的固定床+催化

蒸馏技术。转产改造完成后,装置开工一次成功,产品达到质量指标要求,实现 DIB 装置正常平稳运行。表明 MTBE 装置转产 DIB 装置工艺路线和技术方案可行,可有效解决 MTBE 装置及异丁烯的出路问题。

1 MTBE 转产 DIB 的理论基础

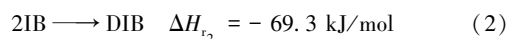
1.1 化学反应

工业 MTBE 和 DIB 生产过程均为液、固非均相催化反应,采用的催化剂均为表面含 $-\text{SO}_3\text{H}$ 官能团的大孔强酸性阳离子交换树脂,采用的原料前者为甲醇与含异丁烯(IB)的混合 C_4 组分,后者只有混合 C_4 组分。混合 C_4 组分可以来源于催化裂化、蒸汽裂解、异丁烷脱氢、甲醇制烯烃过程等。

MTBE 过程发生的主反应为甲醇与 IB 加成生成 MTBE,副反应有 IB 二聚生成 DIB、甲醇脱水生成二甲醚、IB 与水反应生成叔丁醇、甲醇与直链丁烯反应生成甲基仲丁基醚。MTBE 合成主反应方程为:



在 DIB 过程中,由于 Bronsted 酸不仅是 IB 二聚的活性中心,也是烯烃骨架异构和 DIB 及 IB 深度齐聚的催化活性位。因此,为了提高 DIB 的选择性,需要加入选择性促进剂如叔丁醇(TBA)等极性物质对催化活性中心进行修饰^[10-11]。DIB 过程发生的主反应为 IB 二聚生成 DIB,包括 2,4,4-三甲基-1-戊烯和 2,4,4-三甲基-2-戊烯,副反应有 IB 与 1-丁烯、2-丁烯的共聚、1-丁烯、2-丁烯之间的二聚、TBA 的脱水以及 IB 的三聚、四聚反应等。主反应方程如下:



1.2 反应热力学

平衡常数的一般表达式为:

$$K_{\text{eq}} = \prod_{i=1}^N \alpha_i^{\nu_i} = \prod_{i=1}^N x_i^{\nu_i} \times \prod_{i=1}^N \gamma_i^{\nu_i} \quad (3)$$

式中, K_{eq} 为平衡常数; N 为反应组分数; α_i 为*i*组分的活度; x_i 为*i*组分的摩尔分数,%; ν_i 为*i*组分的化学计量系数; γ_i 为*i*组分的活度系数。

由于 IB、DIB、IB 三聚物(TRIB)几无极性,可视作理想溶液^[3],MTBE 虽有极性,但极性很弱,也可看作理想溶液^[12],即 $\gamma_{\text{IB}}、\gamma_{\text{DIB}}、\gamma_{\text{TRIB}}、\gamma_{\text{MTBE}} \approx 1$ 。因此,对于 MTBE 过程:

$$K_{\text{eq1}} = (x_{\text{MTBE}}/x_{\text{IB}}x_{\text{MeOH}}) \times (1/\gamma_{\text{MeOH}}) \quad (4)$$

γ_{MeOH} 可以采用改进的 UNIFAC 基团贡献法^[13]求算。

对于 DIB 过程:

$$K_{\text{eq2}} = x_{\text{DIB}}/x_{\text{IB}}^2 \quad (5)$$

因为:

$$x_i = (n_{i0} + \nu_i \lambda) / (\sum_{i=1}^N n_{i0} + \sum_{i=1}^N \nu_i \lambda) \quad (6)$$

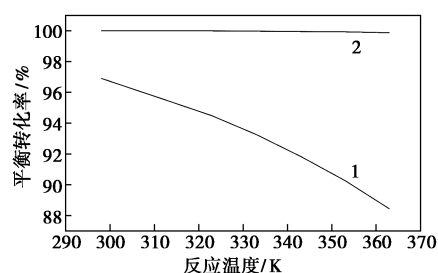
式中, λ 为反应(1)或反应(2)的反应进度; n_{i0} 为*i*组分的初始摩尔量,mol。

当每一组分在原料中的摩尔数 n_{i0} 确定后,由于平衡常数与温度的关系是已知的,因此求得不同温度下的反应进度 λ 值即可以得到不同反应温度下的 IB 平衡转化率。

宏利公司 MTBE 装置的醇烯摩尔比为 1.06,改造为 DIB 装置后,选择性促进剂 TBA 的加入量为分数 1.0%,原料为外购催化裂化装置的 C_4 组分,组成见表 1。由此算得的 MTBE 过程和 DIB 过程在不同温度下的 IB 平衡转化率如图 1 所示。

表 1 C_4 原料组成(质量分数) %

项目	数值	项目	数值
碳三	0.10	反丁烯	10.97
丁烷	58.23	丁二烯	0.20
正丁烯	12.99	其他	0.01
异丁烯	11.01	总计	100
顺丁烯	6.49		



1—反应(1);2—反应(2)

图 1 平衡转化率与温度的关系图

由图 1 可以看到,MTBE 过程受化学平衡限制,要想实现 IB 的完全转化,一方面可以采用低的终端反应温度,另一方面也可以采用催化蒸馏技术,使生成的 MTBE 及时移出,使最终结果超越平衡。DIB 过程却不受化学平衡限制,也就是说它为不可逆反应,在树脂催化剂可承受的温度范围内,均为适宜操作温度。实际上,在耐高温的固体磷酸催化剂上进行 IB 的二聚时,反应温度可以到 200℃ 以上^[14]。

1.3 反应动力学

MTBE 过程中,由于 MeOH 的强极性,普遍认为反应动力学行为为:当甲醇浓度较高时,催化剂活性中心全部被甲醇所覆盖,正反应速度与甲醇浓度(活度)无关,对 IB 是一级反应,逆反应对 MTBE 是一级反应;当甲醇反应到一定程度,浓度较低时,甲醇就像 DIB 过程中的 TAB 一样,对正反应有抑制作用,这时正反应速度对甲醇是负一级反应,对 IB 是一级反应,逆反应对 MTBE 仍是一级反应^[15-16]。

DIB 过程中,由于在 TBA 存在下 IB 的四聚物生成量非常低^[12],反应过程中可以不予考虑,因此其反应过程可表达为:



研究表明,上述反应具有一级串联不可逆反应特征^[16],因此:

$$x_{\text{IB}} = x_{\text{IB0}} \exp(-k_1 t) \quad (8)$$

$$x_{\text{DIB}} = [x_{\text{IB0}} k_1 / (k_2 - k_1)] \times [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (9)$$

式中, k_1 、 k_2 分别为反应(2)、反应(7)的反应速度常数, mol/(min·g); t 为反应时间, min。

文献[16]得到的反应速度常数 k_1 、 k_2 与温度的关系为:

$$k_1 = 8.8 \times 10^5 \exp(-60300/RT) \quad (10)$$

$$k_2 = 9.02 \times 10^{-3} \exp(-26410/RT) \quad (11)$$

式中, R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为反应温度, K。

利用上述反应动力学模型,即可以对反应过程进行优化,以期得到更多的 DIB。

2 MTBE 转产 DIB 的技术方案

2.1 原料与催化剂

DIB 装置所用混合 C_4 原料与 MTBE 装置相同,均为来自催化裂化装置的混合 C_4 组分,组成见表 1。DIB 装置所用选择性促进剂为 TBA 水溶液,组成见表 2。

表 2 TBA 规格指标

项目	指标
色度(铂-钴)	≤10
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	0.778~0.783
水溶性试验	澄清
含水量/%	≤15
酸度(以乙酸计)/%	≤0.003
蒸发残渣质量分数/%	≤0.002

催化剂为丹东明珠特种树脂有限公司提供的专用大孔强酸性阳离子交换树脂催化剂,物化性质见表 3。

表 3 催化剂性质

项目	指标
全交换容量/(mmol·g ⁻¹)	4.7~4.9
堆密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	0.64~0.68
平均粒度/mm	0.55~0.60
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	40~70
平均孔半径/Å	200~500
孔容/(mL·g ⁻¹)	0.3~0.5
含水量/%	20~30
外观	灰黄至灰褐色不透明球状颗粒

2.2 DIB 工艺流程

MTBE 装置改造成 DIB 装置后,工艺流程如图 2 所示。主要改造内容如下。

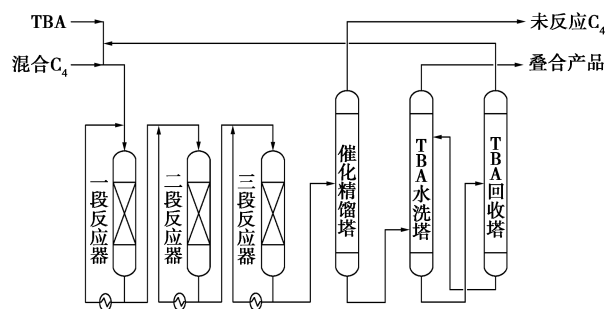


图 2 DIB 工艺流程

(1) DIB 过程即使在低温下反应即进行得非常快,且是放热反应,反应也不受化学平衡的限制,因此其反应控制比 MTBE 过程困难,反应器更容易出现飞温,导致催化剂失活。为此 DIB 过程采用三段固定床外循环冷却反应器以实现对其反应过程的控制,而 MTBE 过程一般只采用一段反应器。

(2) 催化蒸馏塔利旧,与 MTBE 过程不同,催化蒸馏塔塔顶出未反应 C_4 , TBA 与生成的 DIB 进入塔釜,然后一起进入 TBA 水洗塔。

(3) 甲醇水洗塔利旧改为 TBA 水洗塔,塔顶出 DIB、TRIB 等产品,塔釜出叔丁醇水溶液。TBA 水溶液经过换热后进入 TBA 回收塔。

(4) 甲醇回收塔利旧改为 TBA 回收塔,塔顶产出 TBA 循环利用,塔釜水循环至水洗塔继续使用。

如果以生产化工原料为目的,需要对叠合产品进行精制,这时可以把 MTBE 精制塔利旧改为 DIB

精制塔,以提高 DIB 产品的纯度。

2.3 DIB 工艺的操作控制及工艺指标

固定床反应系统的操作控制主要有 3 个因素,①TBA 加入量。TBA 主要通过控制催化剂活性中心的叠合反应量抑制反应,是调整选择性和转化率最细致的手段,其对 IB 深度叠合生成 TRIB 及更重组分的抑制作用明显。TBA 添加量为混合 C₄ 进料量的摩尔分数 0.5%~2.0%。②预热温度。通过控制蒸汽量调整进料预热温度,使原料尽快达到反应温度,通过调整反应床层温度及床层温度分布的手段实现调整转化率和反应选择性的目的。③外循环量及外循环温度。通过调整外循环固定床反应器的循环量和循环物流温度实现调整反应器空速、稀释反应器进口烯烃含量等方式,控制反应床层温度;因此调整外循环量和温度是调整反应床层温度及其分布、控制反应转化率和选择性最直接、最有效的手段。各项参数调整优先级为:先外循环量及外循环温度,后预热温度,再 TBA 加入量。

催化蒸馏塔操作控制因素有塔顶压力、回流量、塔底加热量,通过 3 个参数的调整,实现催化蒸馏塔顶不带 TBA,底不带 C₄ 的操作目标。

固定床反应器、催化蒸馏塔、TBA 水洗塔、TBA 回收塔、DIB 脱重塔的工艺指标见表 4。

表 4 DIB 工艺各单元工艺指标

项目	数值	项目	数值
固定床反应器		TBA 水洗塔	
入口温度/°C	40	操作压力/MPa	微正压
出口温度/°C	67	操作温度/°C	39
入口压力/MPa	0.68	TBA 回收塔	
TBA 加入量/%	1.0	塔顶压力/MPa	微正压
物料循环比	1.0	塔顶温度/°C	85
循环冷却器温度/°C	40	塔底温度/°C	115
催化蒸馏塔		回流量/(m ³ ·h ⁻¹)	6
塔顶压力/MPa	0.45	回流温度/°C	50
塔顶温度/°C	60		
塔底温度/°C	180		
塔顶回流量/(m ³ ·h ⁻¹)	17		
塔底回流量/(m ³ ·h ⁻¹)	5		

3 MTBE 转产 DIB 的运行结果及分析

3.1 产品性质、产率及转化率

MTBE 装置改造成为 DIB 装置后,主产品为叠

合产品,副产品为未反应 C₄,产率分别为 14.9%、85.1%。叠合产品的收率大于原料中 IB 质量分数(11.01%),说明 C₈ 烯烃、TRIB 等的生成不只来源于 IB,其他烯烃也发生了叠合或共聚反应。叠合产品的性质见表 5。可以看出,由于选择性促进剂 TBA 的引入,叠合产品中 C₈ 烯烃质量分数达到 91%,并且没有沸点超出汽油馏程范围的四聚物的生成。

表 5 叠合产品性质

项目	数值	项目	数值
DIB/%	91	初馏点/°C	90
TRIB 及更重/%	9	终馏点/°C	201
密度(20°C)/(kg·m ⁻³)	0.73	辛烷值(RON)	102

未反应 C₄ 的组成列于表 6,由此计算得到的各组分的产率、转化率也列于表 6。由表 6 可以看出:①正丁烯、IB、反-2-丁烯的量在反应过程中发生了显著的变化,顺-2-丁烯几乎不发生反应。②由于 IB 在酸性树脂催化剂上只发生叠合或共聚反应,不发生骨架异构等反应^[12],因此在总叠合产品产率 14.9%中,由 IB 反应而来的叠合或共聚产品的产率为 10.79%,C₈ 烯烃相对于 IB 的产率为 10.79%×91%÷11.01%=89.18%。③正丁烯既发生叠合或共聚反应,也发生骨架异构等反应,在总叠合产品产率 14.9%中,由正丁烯反应而来的叠合或共聚产品的产率为 14.9%-10.79%=4.11%,C₈ 烯烃相对于正丁烯的产率为 4.11%×91%÷12.99%=28.79%,骨架异构生成反-2-丁烯的产率为 7.8%-4.11%=3.69%。④反-2-丁烯的量在 DIB 过程中不降反增,增加量与正丁烯非叠合反应的消失量相当,说明反-2-丁烯的增加量来自于正丁烯的骨架异构。

表 6 剩余 C₄ 的组成及各组分转化率 %

项目	组成	产率	转化率
碳三	0.12	0	0
丁烷	68.42	0	0
正丁烯	6.11	-7.80	58.69
异丁烯	0.26	-10.79	98.00
顺丁烯	7.63	-0.31	4.78
反丁烯	17.27	3.70	-33.97
其他	0.19	—	—
总计	100	—	—

注:负号表示消失的产率。

3.2 叠合产品中 DIB 的最大产率

为了工艺优化,可以根据 IB 叠合的动力学结果进行一些理论分析。IB 叠合具有典型一级连串反应动力学特征。令:

$$dx_{\text{DIB}}/dt = 0 \quad (12)$$

由式(8)、式(9)及式(12)可以得到不同温度(综合温度)下相对于 IB 的最大 DIB 产率为^[17]:

$$n_{\text{DIB}}/n_{\text{IBO}} = x_{\text{DIB}}/x_{\text{IBO}} = [k_1/(k_1 - k_2)] \times [(k_2/k_1)^{k_2/(k_1-k_2)} - (k_2/k_1)^{k_1/(k_1-k_2)}] \quad (13)$$

式中, n_{DIB} 为 DIB 的摩尔量, mol。

根据表 1 原料组成数据及式(13)可以得到相对于 IB 的最大 DIB 产率与温度的关系,计算结果见图 3。

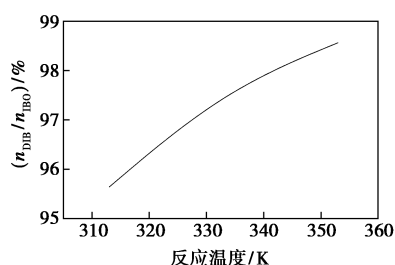


图 3 最大 DIB 产率与温度的关系图

从图 3 可以看出,当温度超过 40℃ 时,相对于 IB 的最大理论 DIB 产品就超过了 95%,并且这一数值随温度的升高而增大。虽然这一结果是对特定的大孔强酸性阳离子交换树脂催化剂在一定条件下得到的,但对于其他催化剂,甚至固体磷酸催化剂、分子筛催化剂,动力学基本特性并没有发生变化,因此这些结论具有方向性的指导作用。

工业实际相对于 IB 的 DIB 产率为 89.18%,与最大理论 DIB 产率还有一定差距,说明还有提升空间,可以通过改善催化剂、优化工艺条件和工艺流程得到提升。

4 结论

(1) DIB 过程是一级、不可逆、强放热、快反应,这些因素是 MTBE 装置改造成 DIB 装置重点考虑的因素。

(2) 以催化裂化装置混合 C_4 为原料, DIB 工艺的 IB 转化率达到 98%, DIB 在叠合产品中的质量分数为 91%,产率为 14.9%。

(3) 最大理论 DIB 产率随温度的升高而增大,

工业装置实际 DIB 产率还有提升空间。

参考文献

- [1] 金山.二异丁烯的应用[J].精细石油化工,2003,20(3):19.
- [2] 靳丽强,陈凯庆,张净.二异丁烯/顺丁烯二酸酐两亲共聚物复鞣剂的制备及应用[J].中国皮革,2010,39(11):7-10.
- [3] Marco D G, Lorenzo T. MTBE and alkylate co-production: Fundamentals and operating experience [J]. Catalysis Today, 1999, 52(3):307-319.
- [4] Sahay N, Marchionna M. Low cost conversion of MTBE to alternative [C]. 2002, NPRA Annual meeting, AM-02-08.
- [5] Sloan H D, Gilbert M F. Isooctane production from C_4 as an alternative to MTBE [C]. 2000, NPRA Annual Meeting, AM-00-24.
- [6] Mahdi H I, Muraza O. Conversion of isobutylene to octane-booster compounds after MTBE phaseout: The role of heterogeneous catalysis [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(43):11193-11210.
- [7] 黄镇,夏玥瞳,温朗友,等.异丁烯选择性叠合技术研究开发进展[J].石油炼制与化工,2019,50(9):110-115.
- [8] 张祥剑,王伟,郝兴仁,等.混合碳 4 烯烃叠合利用工艺技术研究[J].齐鲁石油化工,2004,32(4):255-258.
- [9] 高桐,孙楠楠,马兴亮,等.甲基叔丁基醚装置转产碳四叠合工艺[J].石化技术与应用,2019,37(6):410-412.
- [10] 徐泽辉,叶军明,瞿卫国,等.叔丁醇对异丁烯二聚反应选择性的影响[J].化学反应工程与工艺,2007,23(2):152-156.
- [11] 徐泽辉,房鼎业.异丁烯二聚反应[J].化学进展,2007,19(9):1413-1418.
- [12] Maija L H, Krouse A O. Kinetic modeling of the dimerization of isobutene [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 43(13):3251-3260.
- [13] Antje J, Hans G, Lohmann J, et al. Further development of modified UNIFAC (Dortmund): Revision and extension 5 [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(3):7924-7933.
- [14] 苏德香,田福平,贺民,等.用于烯烃齐聚反应的固体酸催化剂的研究进展[J].石油化工,2008,37(11):1211-1217.
- [15] 单寅生,费黎明,吕德伟,等.用混合碳四中异丁烯和甲醇合成甲基叔丁基醚的反应动力学研究[J].浙江大学学报,1985,19(3):28-42.
- [16] 张维轲.甲基叔丁基醚合成反应动力学研究[J].化工学报,1985,36(3):356-365.
- [17] 徐泽辉,叶军明,瞿卫国,等.叔丁醇中强酸性阳离子交换树脂催化异丁烯齐聚动力学[J].石油化工,2007,36(3):261-266.
- [18] 刘大状,徐海升.反应过程工艺条件优化—连串反应最佳工艺条件确定[M].北京:化学工业出版社,1993:5-20. ■