

煤基混合碳四生产 MTBE/1-丁烯的问题探索

刘尚清*, 张 军

(国能包头煤化工有限责任公司, 内蒙古 包头 014010)

摘要:介绍了煤基混合碳四生产 MTBE/1-丁烯产品的工艺过程, 针对生产过程中发生的产品纯度低、新装填催化剂超温、产品产率低的问题, 通过工艺技术路线改造、新更换催化剂生产调整、工艺优化等措施, 使产品纯度、新催化剂使用、产品转化率得到了大幅改善, 推进了企业提质增效的能力, 且对同类型的装置生产提供了新的解决思路。

关键词:煤基混合碳四; MTBE; 1-丁烯; 产品纯度; 催化剂

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)12-0222-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.12.045

Exploration on production of MTBE/1-butene from coal-based mixed C₄

LIU Shang-qing*, ZHANG Jun

(China Energy Baotou Coal Chemical Co., Ltd., Baotou 014010, China)

Abstract: The process for producing MTBE/1-butene from coal-based mixed C₄ fractions is introduced. In view of the problems such as poor product purity, over-temperature of the newly-loaded fresh catalyst, and low yield of products in the production, some measurements including technological route renovation, production adjustment for newly-loaded fresh catalyst and process optimization are taken, which improves greatly the product purity, the use of fresh catalyst and the conversion rate. It promotes the ability of enterprises to improve product quality and economic efficiency, providing new ideas for similar plants.

Key words: coal-based mixed C₄ fractions; MTBE; 1-butene; product purity; catalyst

“十三五”期间,我国现代煤化工生产在技术研究、产业发展、能效提升、节能降耗等方面都取得了可喜的成绩。混合碳四是以煤为原料通过甲醇制烯烃(MTO)生产,随着MTO项目的迅速发展,产量在逐年增加。据统计,到2020年,共建成甲醇制烯烃项目32套,产能1582万t,配套聚烯烃产能1393万t/a,产量1277.3万t^[1],以年产60万t的聚烯烃项目来说,副产的混合碳四为8万~12万t/a。MTO副产混合碳四中,异丁烯和1-丁烯约占30%,因异丁烯与1-丁烯的沸点仅相差0.6℃,很难用一般的物理方法进行分离,而通过醚化反应生成甲基叔丁基醚(MTBE),即可得到高辛烷值汽油添加剂和抗爆剂的MTBE,又可生成聚乙烯装置所需的共聚单体1-丁烯,用于生产线性低密度聚乙烯(LLDPE)和线性高密度聚乙烯(HDPE)^[2]。

某公司C₄综合利用项目MTBE/1-丁烯单元,自开工以来通过工艺技术路线改造、催化剂更换、工

艺优化等方面摸索,在产品纯度、新催化剂使用、产品转化率方面得到了大幅改善。MTBE/1-丁烯单元作为下游产品的原料供应,平稳运行率、产品质量和产量的情况将直接影响到下游聚乙烯装置和C₄装置2-PH单元的生产运行及产品质量。本文中针对装置实际运行情况,通过生产过程中发生的产品纯度低、新装填催化剂超温、产品产率低等问题,分析总结应对这些问题的有效措施,从而稳定装置生产,确保顺利完成企业下达的“降本增效”和“能耗双控”的目标任务,同时也为同类型装置的生产问题提供解决思路。

1 装置概况

以煤作原料通过甲醇制烯烃技术生产聚乙烯、聚丙烯,副产C₄、煤基戊烯等产品,出于公司的生产特性、经济性及C₄能源的有效利用性综合考虑,建设了C₄综合利用装置,该装置采用DMTO副产

收稿日期:2021-07-28;修回日期:2021-10-10

作者简介:刘尚清(1985-),女,硕士,工程师,研究方向为煤质烯烃混合碳四综合利用的生产及研究,通讯联系人,376896685@qq.com。

冷却器,以控制醚化反应器进料温度在 30℃ 左右。改造后,生产过程中发现催化蒸馏上塔床层温度仍然偏高,随后在保证 MTBE 产品中 C₄ 组分合格(质量分数<0.3%)的情况下对原设计工艺参数进行了调整,将催化蒸馏下塔灵敏板温度由 95℃ 以上降至 65℃,压力由 0.70 MPa 降至 0.45 MPa,通过降低催化蒸馏上、下塔温度和压力,避免了因床层温度偏高而导致的副反应的发生。技术路线改造前后 MTBE 产品质量分析如表 1 所示。

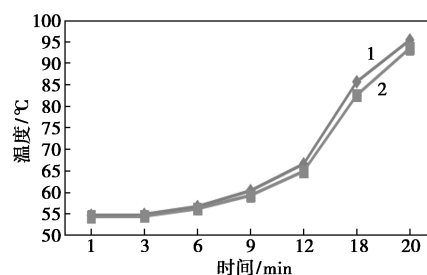
表 1 技术路线改造前后 MTBE 产品质量分析(质量分数)

分析项目	MTBE	MSBE	二聚物	三聚物	碳五及以上馏分
改造前	86.09	1.42	3.71	2.94	3.86
改造后	93.10	4.24	0.15	0.04	1.26

2.2 新更换催化蒸馏塔催化剂超温问题及解决方案

2.2.1 问题分析

酸性离子交换树脂醚化催化剂是 MTBE 生产过程中最重要的反应催化剂,不仅可以提高醚化反应速度,而且使异丁烯和甲醇的选择性在 98% 以上,并能抑制正丁烯的醚化和异丁烯的自聚。新更换后的催化剂含有大量水,需用甲醇对催化剂进行醇洗,醇洗合格后才能进料。投料初期,催化蒸馏系统反应过程中没有出现明显异常,经 1 d 时间的反应后,催化蒸馏上塔床层温度出现异常,第 2、3 床层温度上涨较快,由正常的 54℃ 左右快速上涨至 95℃。其余床层温度涨幅较小,取样后产品 MTBE 颜色较正常时偏黄。分析主要原因有:①投料初期,系统负荷偏低,催化蒸馏反应系统内由于醇洗后有大量甲醇残留,反应系统未发生明显异常,但随着负荷的缓慢提高及床层内过量的甲醇消耗,进料的醇烯比偏低,使得反应过程中除发生醚化反应外,还发生了聚合反应,反应温度急剧升高所引起。②投料初期醚化反应器内转化率偏低,未反应的异丁烯进入催化蒸馏系统内进行反应。③主要温升出现在催化蒸馏上塔第 2 床层和第 3 床层的原因,催化蒸馏塔反应段是由 12 个固定床叠合组成的,各固定床的反应是不同的,最下面的 1~3 层转化量最大,在往上的床层的醚化量依次降低,故温升主要发生在这 2 个床层上。④MTBE 颜色偏黄的原因是异丁烯自聚生成的副产物颜色呈黄色。催化蒸馏上塔第 2、3 床层温度趋势图如图 2 所示。



1—第 2 床层;2—第 3 床层

图 2 催化蒸馏上塔第 2、3 床层温度趋势图

2.2.2 处理措施

催化蒸馏塔超温会使催化剂上的磺酸根脱落,一旦脱落将导致催化剂失活;另外脱落的磺酸根有很强的酸性,随物料流动,对设备造成腐蚀,并且大量聚合物的生成会堵塞催化剂反应孔道,也会造成催化剂失活^[5]。为避免催化剂的失活及不必要的经济损失,确保装置的安全运行,当催化蒸馏塔出现迅速超温时,要及时停止反应进料,停止催化蒸馏塔内加热量,将塔内产品排至不合格产品罐,避免不合格产品进入产品罐。同时要加大甲醇进料量,尽快往催化蒸馏上塔内补充甲醇,对催化剂再次进行甲醇淋洗。加大催化蒸馏上塔的回流量,给上塔降温,必要时可通过回流罐内加入甲醇,往系统内注入甲醇。待催化剂床层温度慢慢恢复正常后再次进料,通过进料组分分析,将醇烯比量控制在 2.2~2.5。待反应稳定后,结合原料组分分析、醚化反应器出口组分分析,缓慢降低醇烯比至 1.5~2.0。

2.3 1-丁烯产品产率偏低问题及解决方案

2.3.1 问题分析

煤基混合碳四组成随 MTO 装置催化剂的改变和工艺参数的调整变化很大,其中 1,3-丁二烯组分含量较以往增加且波动较大,而 1-丁烯含量减少。MTBE/1-丁烯单元加氢反应系统出口 1,3-丁二烯体积分数一旦超过 25×10^{-6} ,因 1,3-丁二烯很难通过精馏塔中与 1-丁烯分离,会导致 1-丁烯产品中 1,3-丁二烯体积分数超过 120×10^{-6} 。超标的二烯烃在一定条件下容易聚合堵塞下游催化剂孔道使催化剂失活,降低催化剂使用寿命;进入到 1-丁烯产品中还会影响聚乙烯装置的生产及产品质量,因此必须在加氢系统予以脱除。由于该系统加氢选择性较差,为保证加氢反应合格,装置只能通过提高氢炔比的方式来降低原料波动影响,导致正常操作中氢炔比高达 2.25:1。高氢炔比下 1-丁烯产品加氢损失较大,1-丁烯产品的平均收率仅为 0.210 t/t。

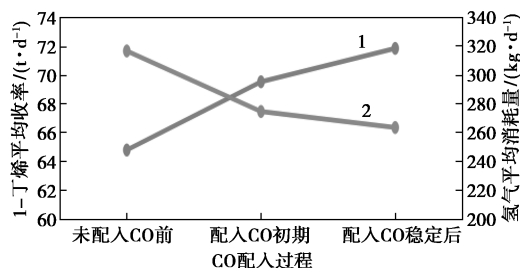
为了解决公司内下游装置 1-丁烯需求量不足的问题,经查阅文献和试验发现,加氢前注入少量的 CO 调整氢气量的加入,不仅没有影响生产,反而提高了 1-丁烯的质量和收率。装置通过科技创新的转化,为推进企业“提质增效”添砖加瓦。

2.3.2 工艺优化措施

控制加氢的催化剂种类很多,有无定型氧化铝(AlO_3)或沸石分子筛作载体的镍-钴(Ni-Mo)体系的加氢催化剂,还有以贵金属钯作催化剂的钯-氧化铝(Pd/AlO_3)体系加氢催化剂。该系统催化剂采用 Pd/AlO_3 体系加氢催化剂,一氧化碳作为加氢反应选择性的良好调节剂,在钯系催化剂上的吸附能力为:炔烃>一氧化碳>二烯烃>单烯烃>烷烃^[6],CO 对钯系催化剂有一定的毒性,通过控制 CO 的浓度及加入量使催化剂表面部分暂时失活,现有的催化剂活性能满足加氢反应朝目标反应方向丁二烯加氢生成 1-丁烯,满足丁二烯脱除深度 $\leq 1 \times 10^{-6}$,同时催化剂失活部分能够避免副反应丁二烯完全加氢生成丁烷、1-丁烯异构成顺反 2-丁烯,满足 1-丁烯收率 $\geq 99.5\%$ 。

该单元通过 CO 钢瓶注入加氢系统内,CO 配入后加氢催化剂的选择性显著增强,由于副反应减少(主要是单烯烃加氢反应减少),床层放热量明显降低,一段加氢反应出入口温差由配入前的 18.13℃ 降至 12.88℃。在混合碳四 12.5 t/h 的进料负荷下,通过往加氢系统内注入 8 L/h 的 CO,1-丁烯的收率明显提高,氢气的消耗量反而减少,最终 1-丁烯的产率由 64.8 t/d 提高至 71.8 t/d,而氢气每日单耗由 316.23 kg/d 降至 263.5 kg/d,1-丁烯产品产量的提高基本满足了聚乙烯装置的生产需要,有效减少因 1-丁烯产量不足被迫切换生产牌号而增加的生产风险和生产成本。CO 配入对收率及 H_2

消耗量的影响如图 3 所示。



1—1-丁烯平均收率;2—氢气平均消耗量

图3 CO 配入对收率及 H_2 消耗量的影响

3 结论

经过一系列的有针对性的措施,解决了煤基混合碳四生产 MTBE/1-丁烯单元生产过程中存在的问题,深入剖析了导致这些问题的原因及处理措施。对于同类型的装置,可通过先加氢后醚化工艺技术路线,新更换催化剂通过监测催化剂床层温度和组分及时调整醇烯比,通过加氢系统配入微量 CO 以增加 1-丁烯产量和降低氢气消耗量。

参考文献

- [1] 亢万忠.我国“十四五”煤化工技术创新与产业发展趋势分析[J].大氮肥,2020,43(5):289-294.
- [2] 齐薇.DMTO 装置副产 C_4 综合利用工艺的选择与应用[J].合成树脂及塑料,2017,34(2):98-102.
- [3] 吴海旋,黄日江,吴启龙,等.MTBE/丁烯-1 装置运行情况分析[J].化工科技,1997,7(3):61-64.
- [4] 李铁.煤基碳四生产 MTBE/1-丁烯工艺技术的优化及调整[J].化工管理,2014,33(11):170-172.
- [5] 王金丹.MTBE 催化剂失活原因及解决方案[J].当代化工,2016,45(1):96-97.
- [6] 陈滨.乙烯工业[M].北京:化学工业出版社,1997.■
- [7] based catalyst[J].China Pet Process Pe,2015,17:30-360.
- [13] 李桂军,刘庆,袁德明,等.采用 RLG 技术消减低价值 LCO、调节柴汽比的工业实践[J].石油炼制与化工,2018,49(12):52-56.
- [14] Upare D P, Park S, Kim M S, et al. Selective hydrocracking of pyrolysis fuel oil into benzene, toluene and xylene over CoMo/beta zeolite catalyst[J].J Ind Eng Chem, 2017, 46:353-363.
- [15] 孙磊.RLG 技术在 1.0 Mt/a 加氢裂化装置的工业应用[J].炼油技术与化工,2018,48(8):38-42.■

(上接第 221 页)

- [10] Gutiérrez A, Arandes J M, Castaño P, et al. Effect of temperature in hydrocracking of light cycle oil on a noble metal-supported catalyst for fuel production[J]. Chem Eng Techn, 2012, 35:653-660.
- [11] 葛泮珠.催化裂化柴油综合利用技术及其发展[J].化工进展, 2016, 35(S1):79-86.
- [12] Chong P, Xuejing Y, Xiangchen F, et al. Developing of light cycle oil hydrocracking (LCO) technology over a commercial Ni-W