

分子筛合成 MTBE 反应精馏工艺的模拟和优化

杨光, 靳权*, 张冰

(中国天辰工程有限公司工艺系统部, 天津 300400)

摘要:提出以改性的分子筛作为催化剂合成甲基叔丁基醚(MTBE)的反应精馏工艺。运用 Aspen Plus 中的 RadFrac 模块模拟反应精馏, 采用平衡级模型, 并且考虑了反应动力学对反应过程的影响, 通过优化工艺参数可以有效避免可能发生的副反应。考察了操作压力、反应区/进料位置、回流比、单板持液量以及甲醇补充量对流程的影响。由模拟结果可知, 反应精馏异丁烯转化率达到 97.1%, MTBE 产品质量分数达到 99.1%, 表明分子筛作为反应精馏催化剂能够得到较高的异丁烯转化率和产品质量分数。

关键词:甲基叔丁基醚; 反应精馏; 分子筛; 反应动力学

中图分类号: TQ064

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)06-0189-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.06.045

Simulation and optimization of reactive distillation process for synthesizing MTBE catalyzed by zeolite

YANG Guang, JIN Quan*, ZHANG Bing

(Process Department, China Tianchen Engineering Corporation, Tianjin 300400, China)

Abstract: Reactive distillation process is proposed for synthesizing methyl tert-butyl ether (MTBE) catalyzed by modified zeolite. The RadFrac module, which is carried out using equilibrium stage model, is chosen to simulate this process in Aspen Plus and the effect of reaction kinetics on reaction is taken into account. The process parameters can be optimized in order to prevent from occurrence of side reactions. The effects of operation pressure, reaction zone/feed stage, reflux ratio, stage liquid holdup and additional methanol flow rate on the process are investigated. The simulation results show that through reactive distillation, the conversion rate of isobutylene reaches 97.1% and the mass concentration of MTBE reaches 99.1%. This indicates that reactive distillation catalyzed by modified zeolite can achieve high conversion rate of isobutylene and high purity of MTBE.

Key words: methyl tert-butyl ether (MTBE); reactive distillation; zeolite; reaction kinetics

甲基叔丁基醚(methyl tert-butyl ether, MTBE)是一种优良的汽油辛烷值改进剂, 有利于暖车和节约燃料。2008年初, 欧盟委员会确认 MTBE 对健康不构成威胁, 因此 MTBE 可以继续作为汽油辛烷值改进剂^[1]。生产 MTBE 的碳四烯烃多为催化裂化和蒸汽裂解的副产物, 而我国催化裂化和蒸汽裂解加工能力巨大。同时, 甲醇制烯烃等新兴煤化工项目同样副产碳四烯烃, 利用碳四烯烃生产 MTBE, 可以提高新兴煤化工项目产品多样性, 提高抵抗市场风险的能力, 实现资源化利用。

目前, 甲醇和异丁烯醚化合成 MTBE 的催化剂多采用大孔强酸性阳离子交换树脂, 虽然树脂催化剂催化活性好, 但是再生难度较大, 热稳定性差, 当温度超过 120℃ 催化剂就会失活, 不利于工业化应

用。分子筛与树脂催化剂相比热稳定性高, 无酸流失, 易于再生, 有利于工业化应用。袁兴东等^[2-4]开发了活性高和稳定性好的改良分子筛催化剂, 研究了甲醇和异丁烯在改性分子筛上的吸附行为, 并探索了不同结构分子筛对反应的影响, 结果表明, β 分子筛性能最佳, 改性的分子筛催化活性能够达到甚至超越交换树脂的催化活性; 研究了 β 分子筛合成甲基叔丁基醚反应的本征动力学, 分析了反应机理, 提出了反应动力学方程, 根据实验结果计算出反应速率常数和活化能, 并对模型进行了检验, 推导出的动力学方程能够很好地与实验结果相吻合, 该研究为反应精馏工艺以改性分子筛作为催化剂合成 MTBE 提供了理论基础。

本文中以改性沸石分子筛为催化剂, 研究了反

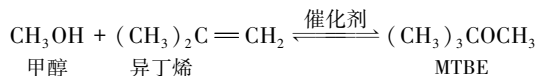
收稿日期: 2016-12-01; 修回日期: 2017-04-06

作者简介: 杨光(1980-), 男, 硕士, 高级工程师, 从事化工工艺研究及设计工作; 靳权(1988-), 男, 硕士, 工程师, 从事工艺和工程设计工作, 通讯联系人, 022-23406743, jinquan@cntcc.cn。

应精馏合成 MTBE 工艺。运用 Aspen Plus 建立流程进行模拟,选择 RadFrac 模块,采用平衡级模型,反应过程考虑了反应动力学的影响,能够准确预测塔板上的气液相组成,优化了操作压力、进料位置、回流比和持液量等工艺参数,为甲基叔丁基醚装置的工艺优化提供了理论基础。

1 反应动力学模型

原料碳四烯烃中的异丁烯和甲醇在一定工艺条件下反应生成 MTBE,该反应是可逆放热反应,反应方程式如下:



袁兴东等^[2-4]研究了以改性分子筛为催化剂合成 MTBE 的反应机理,提出了以分子筛为催化剂的反应动力学方程,反应为液固相催化反应,由于甲醇是强极性物质,液相反应体系是一个非理想体系,分子筛催化剂对甲醇的吸附量远远大于异丁烯和 MTBE,该反应速率是由单组分吸附态的表面化学反应控制,因此以均匀表面吸附理论为基础的 Langmuir-Hinshelwood 型动力学方程可以转化成幂函数型动力学方程,动力学方程如下:

$$r = k_+ a_{\text{IB}} a_{\text{MeOH}}^{-1} - k_- a_{\text{MTBE}} a_{\text{MeOH}}^{-2}$$

式中, r 为反应速率; a_{IB} 、 a_{MeOH} 、 a_{MTBE} 分别为异丁烯、甲醇和 MTBE 的活度; k_+ 和 k_- 为正逆反应速率常数,反应速率常数可用 Arrhenius 方程计算获得:

$$k_+ = 1.12 \times 10^5 \exp(-49.599/RT)$$

$$k_- = 5.06 \times 10^9 \exp(-90.065/RT)$$

式中, T 是反应温度, K; $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。

2 流程模拟

2.1 工艺流程

图 1 为反应精馏合成 MTBE 工艺流程,如图所示反应精馏塔分为精馏段、反应段和提馏段。其中精馏段和提馏段与普通精馏塔相同,可以为填料或者塔板,反应段装填有催化剂分子筛,反应段催化剂的装填是反应精馏技术的关键^[5]。如图 1 所示,原料从提馏段进入反应精馏塔,原料中重组分 MTBE 向塔底富集,轻组分进入反应区,甲醇和碳四烯烃的共沸物进入反应区,在反应区甲醇和异丁烯发生反应生成 MTBE,在精馏作用下,产物 MTBE 不断地移出反应区,打破化学平衡限制,使反应向着 MTBE 生成方向进行,提高了异丁烯的转化率;补充甲醇从反

应区底部进入反应精馏塔,补充甲醇主要是为了使甲醇含量过量,由于催化剂对甲醇的强吸附,可以阻止催化剂对其他组分的吸附,避免副反应的发生,提高反应选择性。经过反应段、精馏段和提馏段的作用,使得塔顶采出未反应的甲醇和碳四,塔底得到高纯度的 MTBE 产品。

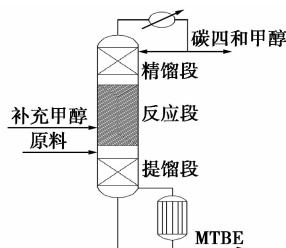


图 1 反应精馏合成 MTBE 流程

2.2 模型参数

选择 Aspen Plus 中的 RadFrac 模块模拟反应精馏塔,采用平衡级模型,考虑反应动力学对反应过程的影响。由于甲醇极性较强,碳四组分是非极性的,甲醇和碳四组成的溶液是一个非理想体系,因此选择 UNIQUAC 方程计算液相活度系数,选择 Redlich-Kwong 方程计算气相逸度^[6]。Aspen Plus 中提供了 MTBE 物系中大部分物质的二元交互作用参数,未提供的组分利用 UNIQUAC 基团贡献法计算缺失的二元交互作用参数。反应精馏塔操作参数如表 1 所示。

表 1 反应精馏塔参数及进料条件

进料条件			反应精馏塔操作参数	
参数	原料	补充甲醇	操作压力/MPa	0.6
温度/°C	60	25	总理论板数	40
压力/MPa	1.0	1.4	反应区理论板数	24
流量/(kmol·h ⁻¹)	411	25	回流比	1.8
			单板催化剂/kg	200

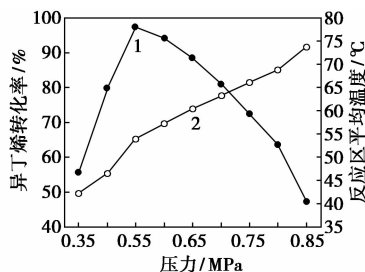
3 流程优化

考察了操作压力、反应区/进料位置、回流比、单板持液量以及甲醇补充量对流程的影响,选择了最优的操作参数。

3.1 操作压力

操作压力是影响反应精馏技术的重要操作参数。操作压力影响反应区温度,反应区温度越高,催化剂活性越好,反应速率越快,但是对于可逆反应,反应区温度过高会导致逆反应速率升高;此外,反应

区温度较高会影响催化剂对甲醇和异丁烯的吸附,甲醇在催化剂表面是强吸附,催化剂表面大部分由甲醇分子占据,对 MTBE 选择性有利,同时抑制了异丁烯的叠合副反应,有利于催化剂热稳定性,当温度升高时,由于异丁烯吸附量增加,聚合副反应的发生几率增加。操作压力对异丁烯转化率和反应区平均温度的影响如图 2 所示。



1—异丁烯转化率;2—反应区平均温度

图 2 操作压力对异丁烯转化率和反应区平均温度的影响

如图 2 所示,当操作压力在 0.35~1.00 MPa 变化时,反应区温度在 42~80℃ 变化,分子筛可耐几百度的高温,因此操作压力在 0.35~1.00 MPa 变化不会使催化剂失活;当操作压力升高时,异丁烯转化率先增加后降低,在 0.55~0.60 MPa 达到最高值,同时考虑塔顶温度达到 50℃ 以上,塔顶冷凝器可以用冷却水作为冷媒,权衡考虑操作压力选择 0.60 MPa。

3.2 反应区/进料位置

反应区是催化剂所在的区域,反应区同时发生反应和传质分离,催化剂可采用填料和塔板 2 种方式装入塔内,反应区越高反应转化率越高,但是塔设备投资和催化剂使用量也会相应增多。固定进料位置不变,改变反应区理论板数,考察理论板对反应转化率的影响如图 3 所示。由图 3 中可以看出,当反应区理论板数增多,异丁烯转化率增高,当理论板数在 24 块以上时,异丁烯转化率变化不大;同时,反应区理论板数越多,设备投资成本和催化剂使用量相应提高。因此反应区选择 7~30 块理论板。

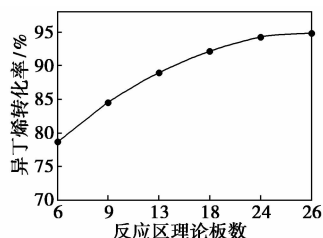


图 3 反应区理论板数对异丁烯转化率的影响

固定反应区位置不变,改变进料位置。由于原料中含有 MTBE,因此为了减少其分解,原料从提馏段进料,在提馏段预分离后轻组分进入反应区;补充甲醇在反应区底部某位置进入反应精馏塔,维持甲醇在整个反应区处于过量状态,促进主反应,抑制副反应。进料位置对异丁烯转化率的影响如图 4 所示,原料进料位置变化范围是第 31~35 块理论板,补充甲醇进料位置变化范围是 18~32 块理论板,2 股进料位置同时影响反应的进行程度。

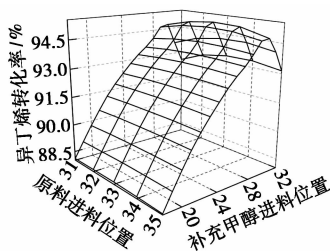


图 4 原料和补充甲醇进料位置对异丁烯转化率的影响

如图 4 所示,当补充甲醇进料位置不变时,原料进料位置改变对异丁烯转化率的影响较小,当补充甲醇进料位置在 28~32 时,原料进料位置改变异丁烯转化率呈现出先增加后减少的趋势,但是转化率变化幅度较小;当原料进料位置不变时,随着补充甲醇进料位置在 18~32 变化,异丁烯转化率先增加后减小。因此原料和补充甲醇最佳的进料位置是第 33 和 30 块理论板。

3.3 回流比

保持其他操作参数不变,考察回流比改变对异丁烯转化率的影响,结果如图 5 所示。随着回流比的增加,异丁烯转化率逐渐增加,当达到最高点时,再缓慢降低。回流比增加时,提高了反应物与催化剂的接触时间,从而提高了异丁烯转化率;当回流过大时,停留时间过长,导致副反应发生,降低了异丁烯转化率,同时较大的回流比会增加塔底热负荷。综上所述回流比选择 1.8。

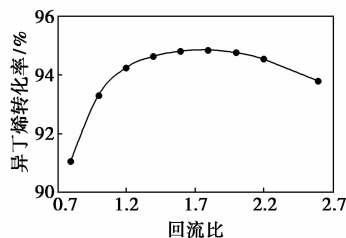


图 5 回流比对异丁烯转化率的影响

3.4 单板持液量

在常规精馏中,持液量对塔内组成分布没有影响。但是对于反应精馏而言,单板持液量会影响停留时间,从而影响反应速率、组成分布和产品纯度等。单板持液量对异丁烯转化率的影响如图 6 所示。当持液量增加时,反应速率增加,异丁烯转化率增加;当持液量超过 200 kg 时,异丁烯转化率变化不大。持液量过大不仅不会加快反应速率,还会导致催化剂用量大和增加塔设备投资等不利影响。综合考虑,适宜的持液量是 200 kg。

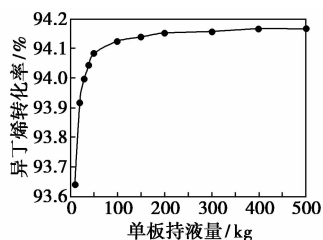
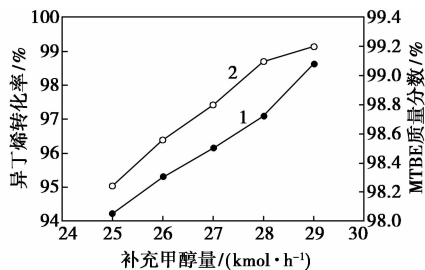


图 6 单板持液量对异丁烯转化率的影响

3.5 甲醇补充量

为了提高异丁烯的转化率,在反应精馏塔中增加 1 股甲醇进料,以确保甲醇过量。考察甲醇进料量改变对异丁烯转化率和 MTBE 纯度的影响,其结果如图 7 所示。随着甲醇补充量逐渐增加,异丁烯转化率也逐渐增加。若补充甲醇较少,会导致异丁烯在催化剂上占据较多的吸附位,从而发生异丁烯二聚副反应,此副反应为放热反应,会造成反应段超温,烧坏催化剂,同时降低产品收率;虽然增加甲醇补充量会使异丁烯转化率升高,但是使用量过高会增加后续甲醇分离塔的分离难度和操作负荷,增加设备投资。当甲醇补充量逐渐增加,塔底 MTBE 纯度逐渐升高,过量的甲醇会与其他碳四以共沸物的形式带向塔顶,从而提高塔底纯度。当甲



1—异丁烯转化率;2—MTBE 质量分数

图 7 补充甲醇量对异丁烯转化率和 MTBE 质量分数的影响

醇补充量高于 28 kmol/h 时,异丁烯转化率在 97% 以上,MTBE 质量分数达到 99% 以上,高于工业级 MTBE 质量分数 98.5%。综合考虑,甲醇补充量选择 28 kmol/h。

4 结果与讨论

流程优化结果如表 2 所示。

表 2 流程模拟结果

参数	反应精馏塔
操作压力/MPa	0.6
反应区	第 7~30 块理论板
原料进料位置	33
补充甲醇进料位置	30
回流比	1.8
单板持液量/kg	200
补充甲醇量/(kmol·h ⁻¹)	28
异丁烯转化率/%	97.1
MTBE 产品质量分数/%	99.1

从表 2 中可以看出,反应精馏异丁烯转化率达到 97.1%,全程转化率达到 99.6%,MTBE 产品质量分数达到 99.1%,高于工业级 MTBE 质量分数,表明分子筛作为反应精馏催化剂能够得到较高的异丁烯转化率和产品质量分数,改进的分子筛能够达到较高的催化活性,并且比树脂催化剂热稳定性高,易于再生,无酸性腐蚀,有利于工业生产中设备维护和降低操作周期,因此沸石分子筛作为反应精馏催化剂合成 MTBE 更有利于工业化应用。

参考文献

- [1] 付静.国内外 MTBE 市场现状及趋势分析[J].齐鲁石油化工,2009,37(2):144-149.
- [2] 袁兴东,李国辉,周敬来.分子筛合成 MTBE 反应本征动力学[J].化学反应工程与工艺,2001,17(3):204-221.
- [3] 袁兴东,李国辉,周敬来.甲醇与异丁烯在改性 β 分子筛上的吸附行为研究[J].离子交换与吸附,2001,17(2):123-130.
- [4] 袁兴东,李国辉,周敬来.合成甲基叔丁基醚的沸石分子筛催化剂的研究[J].石油化工,2000,29(11):826-828.
- [5] 朱炳辰.化学反应工程[M].北京:化学工业出版社,2006.
- [6] Hauan Steinar, Hertzberg Terje, M Lien Kristian. Why methyl tert-butyl ether production by reactive distillation may yield multiple solutions [J]. Industrial Engineering Chemistry Research, 1995, 34(3):987-991. ■