

甲基叔丁基醚裂解制异丁烯 系统扩能改造

刘丽艳¹, 于凤武², 张孟博², 黄国强¹, 李鑫钢¹

(1. 天津大学化工学院精馏技术国家工程研究中心, 天津 300072;

2. 锦州石化精细化工有限公司, 辽宁 锦州 121001)

摘要:某厂原有异丁烯分离精制系统已不能满足生产能力扩大和异丁烯产品纯度提高的要求。针对原有工艺存在问题进行改造, 增加一冷却吸收塔, 采用先脱轻组分, 再脱重组分的工艺, 原装置塔体利用, 内件更换为天津大学高效规整填料、新型液体分布装置和液体收集再分布装置。流程改造后生产的产品质量提高, 高效新型塔内件的使用将装置处理生产能力提高 1 倍。异丁烯纯度达到 99.8%, 收率提高 3.7%, 大幅节约了水和蒸汽的消耗。

关键词:甲基叔丁基醚; 裂解; 聚合级异丁烯; 改造

中图分类号: TQ203.8; TQ221.213

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)06-0061-02

Process improvement for separation of methyl tert-butyl ether decomposition for isobutene

LIU Li-yan¹, YU Feng-wu², ZHANG Meng-bo², HUANG Guo-qiang¹, LI Xin-gang¹

(1. National Engineering Research Center for Distillation Technology, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Jinzhou Petrochemical Fine Chemical Co., Ltd., Jinzhou 121001, China)

Abstract: A process improvement for the separation of methyl tert-butyl ether (MTBE) decomposition for isobutene in a petrochemical factory is introduced. The original separating problems are seen not only in throughput capacity but also in product purity. To increase the capacity and improve the quality of the products, some renovations have been carried out. In this project, some novel packings and liquid internals of Tianjin University are successfully adopted and a new cooling-adsorbing tower has been erected. The final manufacture practice shows that the new process has been improved a lot. As a result, the purity quality of isobutene product is up to 99.8%, and its present yield has been increased by 3.7% compared with the former. Steam, cooling water and energy consumption are all cut down sharply.

Key words: methyl tert-butyl ether; decomposition; polymer-grade isobutene; improvement

异丁烯是重要的有机化工原料, 广泛用于丁基橡胶、聚异丁烯、叔丁基硫醇、叔丁基胺、醋酸叔丁酯、甲基丙烯酸甲酯、叔丁醇、甲基丙烯酸、甲基丙烯腈、新戊醛和异戊二烯等石油化工生产领域。这些应用过程对异丁烯的质量要求很高, 尤其要严格控制异丁烯中的杂质含量, 因此在异丁烯生产过程中需设立原料精制装置和异丁烯精制装置。

某厂原有异丁烯分离系统处理能力和异丁烯纯度不能满足企业发展的需要和市场需求, 亟需对原有异丁烯分离系统进行扩能改造。天津大学采用现代精馏理论与流程模拟技术相结合的方式, 对其进行了系统的技术改造, 实现改造后生产能力翻番, 异丁烯纯度提高的目标。

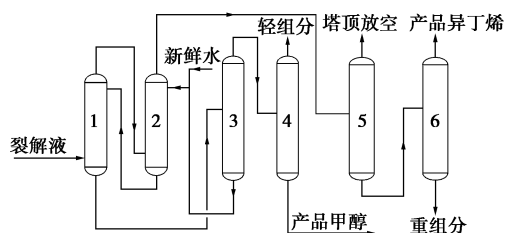
1 工艺分析

该厂的异丁烯生产装置是利用高纯度甲基叔丁基醚(MTBE)为原料, 在催化剂的作用下进行裂解, 裂解反应产物中主要有异丁烯(IB)、甲醇(MeOH)、未反应的 MTBE 及少量的甲基仲丁基醚(MSBE)、叔丁醇(TBA)、二甲醚(DME)等杂质, MTBE 裂解制异丁烯的分离工艺目的就是脱除裂解液中的甲醇、MTBE 及少量的杂质, 得到聚合级异丁烯及甲醇。原异丁烯分离工艺中裂解液首先进入冷却吸收塔脱除甲醇并降温, 冷却吸收塔塔顶轻组分进入异丁烯脱重塔脱除异丁醇和未反应的 MTBE 等重组分, 塔顶异丁烯等轻组分进入脱轻塔, 脱除二甲醚等轻

组分,塔底得到异丁烯产品,冷却吸收塔塔底的水洗液进入甲醇脱水塔脱除水分,脱水后的甲醇进入甲醇精制塔获得高纯度甲醇产品。原异丁烯精制工艺的冷却吸收效果不理想,温度降不下来,且甲醇脱除不彻底,被带入异丁烯后续处理系统。异丁烯富液经过脱重塔、脱轻塔后,异丁烯产品质量指标达不到聚合级要求,并且甲醇含水量高。

2 流程模拟

原工艺流程中裂解液经过一个冷却吸收塔吸收甲醇,然后进入异丁烯脱重塔、脱轻塔精制,所得异丁烯纯度只能达到 98%。分析原工艺流程,异丁烯纯度达不到聚合级的原因主要是单塔冷却吸收甲醇效果不好,部分甲醇被带到异丁烯系统,无法从其中分离,造成异丁烯产品质量不合格。笔者采用流程模拟软件 Pro II 对原工艺上述问题进行改进计算,改造后的工艺流程见图 1,增加一冷却吸收塔,并将异丁烯脱轻、脱重工艺互换,即先脱轻组分,再脱重组分。



1—冷却吸收塔 A;2—冷却吸收塔 B;3—甲醇脱水塔;
4—甲醇精制塔;5—异丁烯脱轻塔;6—异丁烯脱重塔

图 1 改造后工艺流程图

2.1 热力学方法

流程模拟计算过程中选用基团贡献法 (UNIFAC),该法基于由剩余吉布斯自由能(活度系数的对数)表示的 UNIQUAC 模型。UNIFAC 模型将分子间作用简化为官能团之间的作用,与化工生产过程中涉及的众多化学物质相比,官能团的数量就少得多,可避免为获得二元交互作用参数而进行的大量相平衡实验。该方法一般适用于压力低于 0.1 MPa、温度为 0~280℃ 的临界点以下的所有组分系统。

2.2 流程模拟结果

MTBE 裂解液主要组成(质量分数,下同):异丁烯 58.75%,甲醇 34.52%,MTBE 4.92%,异丁烯产品指标为聚合级,其中:异丁烯质量分数大于 99.7%,甲醇质量分数小于 5×10^{-6} 。裂解液与一定量的水逆向进入冷却吸收塔 A,裂解液中的甲醇被

水吸收,塔顶轻相为质量分数 89% 左右的粗异丁烯,甲醇质量分数可控制在 10×10^{-6} 。粗异丁烯与一定量的水逆向进入冷却吸收塔 B,塔顶轻相中已基本不含甲醇,异丁烯质量分数高于 90%。粗异丁烯进入异丁烯脱轻塔脱除二甲醚等轻组分,塔底异丁烯中二甲醚的质量分数可低于 0.01%;脱除轻组分的粗异丁烯进入异丁烯脱重塔,未反应的 MTBE 等重组分在异丁烯中的质量分数低于 0.30%。冷却吸收塔塔底为富含甲醇的吸收液,该股物料进入甲醇脱水塔,甲醇质量分数由 20% 提高到 97%,脱除甲醇后的水回到冷却吸收塔作为吸收液进行冷却吸收操作,该工艺实现了水的循环利用。

为减少设备投资,降低改造工作量,对原有精馏装置塔体进行了核算,结果见表 1。

表 1 设备核算结果

设备名称	最高泛点率	泛点率(300 Pa/m)
冷却吸收塔 A	61.78	79.38
冷却吸收塔 B	62.74	78.97
甲醇脱水塔	67.28	75.20
甲醇精制塔	49.74	62.66
异丁烯脱轻塔	33.04	56.52
异丁烯脱重塔	31.40	46.99

注:泛点率为操作时的空塔气速与发生液泛时的空塔气速的比值,是用来估算雾沫夹带量的指标。300 Pa/m 是通过填料后允许的最大压降,以此为 100% 参考。

由表 1 可见,改造可以利用原有精馏装置塔体,但要求内件通量和传质效率必须保证高性能。在改造过程中,受旧塔体自身尺寸影响,液体收集和再分布装置一般考虑采用能够节省空间的结构。此次改造采用了天津大学的高效规整填料,在每 2 段填料之间均采用新型收集式槽式气液再分布器,可同时起到收集和分布液体的作用,不需另外设液体收集器,塔内占位低,节省空间。

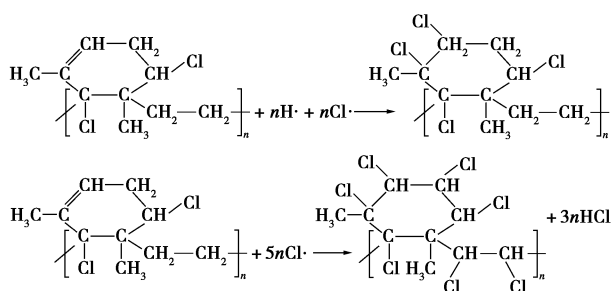
3 改造效果及效益评价

表 2 所示是改造前后产品质量及物耗对比数据。

表 2 改造前后产品质量及物耗

	改造前	改造后
原料投放量/ $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$	768	1325
异丁烯产量/ $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$	375	696
甲醇产量/ $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$	240	445
异丁烯纯度/%	98.0	99.8
甲醇纯度/%	97.00	99.85
水耗量/ $\text{t} \cdot \text{t}^{-1}$	2.42	1.60
蒸汽耗量/ $\text{t} \cdot \text{t}^{-1}$	3.0	2.5

(下转第 64 页)



氯化反应分 3 个阶段进行,在氯化开始阶段主要发生 α -亚甲基上的取代反应,大多生成—CHCl—CHCl—序列,具有一定的偶极矩,能使分子间力增强,随后进行环化反应。取代反应按游离基历程进行,为不可逆放热反应,在这一阶段开始反应速度较慢,并逐渐加快,使用催化剂和适当提高反应温度有利于加快反应速度,并促进环化反应的完成,生成的产物中氯含量为 21%~44%。

第二阶段主要是发生 Cl_2 的加成反应,并部分地在环化反应后剩余的亚甲基上发生取代反应,大量生成—CHCl—CCl—、—CHCl—CCl₂—、—CH—CHCl 多种链接,随着氯化度的提高,分子链的不规整度提高,结晶的可能性更小,分子链极性增大,分子链间作用力增强。这一阶段反应速度较快,应控制通氯量。在大量放热的情况下,应适当控制温度,这一过程可使产物氯含量进一步增大到 44%~61%。最后,氯气与剩余的亚甲基发生取代反应,使产物氯含量进一步提高到 62% 以上。

影响氯化橡胶性能的主要因素是分子质量或表征分子质量大小的黏度,其主要用途是依照分子质量大小或黏度高低划分不同品种型号而用于不同领域。

2 工艺流程和操作

以天然胶乳为原料,在搪瓷或钛质反应釜中按

(上接第 62 页)

因原料供应等问题,目前该装置未能满负荷运行,扩能改造后工艺在保证装置成品合格率为 100% 的前提下,异丁烯收率提高了 3.70%,甲醇收率提高 2.33%,反应温度降低,燃料油消耗减少。蒸汽、水消耗均有较大幅度的下降,装置总能耗下降。

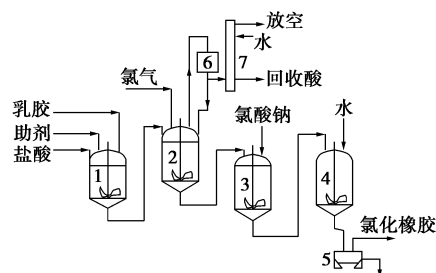
4 结论

(1) 新工艺增加一冷却吸收塔,异丁烯先脱轻组

分,后脱重组分,改善了异丁烯精制效果,大幅提高了异丁烯产品的质量指标并实现循环水的零排放,降低了水、电和蒸汽的消耗,此次工艺改造是成功的。

(2) 精馏装置改造需保留原有塔体,并要求处理能力翻番,对内件传质性能要求严格。改造结果表明,采用天津大学高效规整填料、新型液体分布装置和液体收集再分布装置实现了改造目标。

(3) 装置改造在原有装置的基础上进行的,尽量减少对设备的改动量。原来的塔体利旧,减少了投资和设备制造现场安装的工作量。■



1—混料釜;2—氯化釜;3—降解釜;4—中和釜;
5—分离机;6—冷凝器;7—吸收塔

图 1 水相法氯化橡胶装置流程

3 反应影响因素

由于氯化反应的氯化速度受氯气扩散程度的控制,即氯化速度取决于 Cl_2 在由胶初级微粒附聚构成的高分子结聚体中的扩散程度,所以任何对氯气扩散有利的因素都能加快氯化反应速度。

3.1 胶乳的性质

氯化橡胶是乳胶经氯化改性后的产物,在生产过程中,为了提高氯化橡胶的综合性能,除改进氯化条件、提高氯化技术水平外,选用质量好的胶乳也是至关重要的。

分,后脱重组分,改善了异丁烯精制效果,大幅提高了异丁烯产品的质量指标并实现循环水的零排放,降低了水、电和蒸汽的消耗,此次工艺改造是成功的。

(2) 精馏装置改造需保留原有塔体,并要求处理能力翻番,对内件传质性能要求严格。改造结果表明,采用天津大学高效规整填料、新型液体分布装置和液体收集再分布装置实现了改造目标。

(3) 装置改造在原有装置的基础上进行的,尽量减少对设备的改动量。原来的塔体利旧,减少了投资和设备制造现场安装的工作量。■