

MTBE 装置的全流程模拟与优化

金波, 叶启亮*, 李玉安, 刘玉兰, 齐鸣斋

(华东理工大学化工学院, 上海 200237)

摘要:采用 Aspen Plus 软件, 对 MTBE(甲基叔丁基醚)装置进行了全流程模拟, 模拟结果与实际值吻合良好。在此基础上, 考察了工艺参数对催化精馏塔、萃取塔和甲醇回收塔影响, 得到了优化的工艺参数: 醇烯比为 1.5, 催化精馏塔回流比为 1.05, 萃取塔溶剂比为 0.21, 甲醇回收塔塔顶采出率为 0.107, 甲醇回收塔回流比为 5。通过工艺参数优化, MTBE 产品质量分数达 98.8%, MTBE 回收率达 99.71%, 异丁烯转化率达 98.52%, 催化精馏塔和甲醇回收塔的总热负荷可降低 7.4%。

关键词: MTBE; 流程模拟; 优化; Aspen Plus

中图分类号: TQ015.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)07-0146-05

Process simulation and optimization of MTBE unit

JIN Bo, YE Qi-liang*, LI Yu-an, LIU Yu-lan, QI Ming-zhai

(Department of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Process simulation of methyl *tert*-butyl ether (MTBE) unit is carried out by using Aspen Plus simulation software. The simulation results agree well with the actual value. The effect of process parameters on catalytic distillation column, extraction column and methanol recovery column is investigated. The optimized process parameters are obtained as follows: 1.5 of ratio of methanol to isobutene, 1.05 of reflux ratio of catalytic distillation column, 0.21 of solvent ratio of extraction column, 0.107 of overhead recovery ratio of methanol recovery column and 5 of reflux ratio of methanol recovery column. Under the optimized condition, the mass fraction and the recovery ratio of MTBE can reach 98.8% and 99.71%, respectively. Isobutene conversion can reach 98.52%. The total heat duty of catalytic distillation column and methanol recovery column is reduced by 7.4%.

Key words: MTBE; process simulation; optimization; Aspen Plus

MTBE 是由碳四组分中的异丁烯与甲醇在催化剂作用下经醚化反应生成的, 是无铅、高辛烷值汽油的理想调和组分, 具有广泛应用。自从 20 世纪 60 年代初 MTBE 生产工艺开发成功以来, MTBE 装置投产逐年增加。MTBE 生产工艺^[1-2]主要有固定床工艺、膨胀床工艺、催化精馏工艺和混相反应精馏工艺, 其中催化精馏工艺可大幅度提高异丁烯转化率、降低设备投资和能耗, 已经成为生产 MTBE 的主要工艺。

为了实现新建 MTBE 装置的工艺设计和生产优化, 研究该装置的流程模拟具有重要意义。国外学者基于平衡级模型对 MTBE 合成反应动力学和催化精馏塔做了部分试验和模拟研究^[3-7]。在我国, 李金柱^[8]对 MTBE 装置萃取塔进行了模拟优化, 使萃余碳四中的甲醇质量含量达到了设计指标。焦子华等^[9]对 MTBE 催化精馏塔进行了模拟计算, 分析了催化精馏过程的影响因素, 提出了优化方案。单廷亮等^[10]模拟分析了 MTBE 反应精馏过程, 为开发新的反应精馏过程提供了理论支持。然而, 这些研究

大多着眼于装置中某特定设备, 对 MTBE 装置的全流程模拟研究较少。

本文中采用 Aspen Plus 软件对某厂 MTBE 装置进行流程模拟研究, 并在此基础上, 考察了醇烯比、催化精馏塔回流比、萃取塔溶剂比、甲醇回收塔塔顶采出率、甲醇回收塔回流比对装置的影响, 得到了优化的工艺参数, 为同类装置的设计和 optimization 提供了重要依据。

1 工艺流程模拟

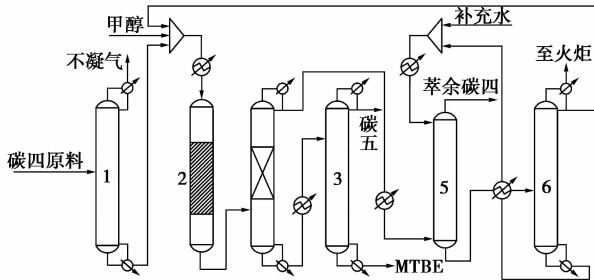
1.1 模拟流程

MTBE 装置采用催化精馏工艺。碳四原料首先进入脱轻塔脱除不凝气、碳三等轻组分, 塔釜含异丁烯的重组分与甲醇充分混合后经换热器换热, 从顶部进入醚化反应器, 使大部分异丁烯与甲醇反应生成 MTBE。将醚化反应产物送入催化精馏塔完成异丁烯深度转化, 同时, 及时分离出 MTBE。催化精馏塔塔釜粗 MTBE 产品经脱碳五塔脱除碳五组分, 可得到合格的 MTBE 产品。

收稿日期: 2015-01-18; 修回日期: 2015-05-04

作者简介: 金波(1989-), 男, 硕士生; 叶启亮(1969-), 男, 博士, 副教授, 主要从事分离工程及塔内件设计研究, 通讯联系人, 021-64252351, yql@ecust.edu.cn。

从催化精馏塔塔顶馏出的混合物料经换热后进入萃取塔,与水逆流接触萃取甲醇,塔顶萃余碳四可送入丁烯-1 工段,富含水和甲醇的萃取液进入甲醇回收塔完成水和甲醇的回收。甲醇回收塔回收的甲醇送入甲醇原料罐循环使用,尾气送至火炬系统,塔底物料作为萃取剂返回萃取塔。工艺流程如图 1 所示。

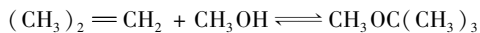


1—脱轻塔;2—醚化反应器;3—催化精馏塔;
4—脱碳五塔;5—萃取塔;6—甲醇回收塔

图 1 MTBE 装置的工艺流程图

1.2 反应动力学模型

异丁烯与甲醇在催化剂作用下合成 MTBE, 主反应化学方程式如下:



在进行醚化反应时,同时发生副反应生成多种副产物如二异丁烯(DIB)、叔丁醇(TBA)、二甲醚(DME)、甲基仲丁基醚(MSBE)。主副反应均为放热反应,降低反应温度有利于异丁烯转化但反应速率低,升高温度可加快反应速率,但主反应平衡转化率降低,副产物增加,所以反应温度控制在 40 ~ 80℃ 为宜。为使反应在液相下进行,反应压力控制在 0.75 MPa 左右。模拟计算时,主副反应均采用幂指数型动力学方程^[9,11]。

1.3 热力学模型及模块选择

MTBE 装置处理的碳四原料为烃类,极性较小,可视为非极性物系,故脱轻塔选择适用于烃类系统的 SRK 状态方程进行相平衡计算;脱轻塔之外的单元设备处理的物系除了烃类,还有水、甲醇、MTBE

和其他极性物质存在,物系的非理想性增加,同时萃取塔还存在液-液平衡,所以应选择液相活度系数模型。其中,UNIFAC 和 NRTL 液相活度系数模型对 MTBE 体系的相平衡计算比较适用^[11],特别地,萃取塔采用适用于液-液系统的 UNIF-LL 模型,甲醇回收塔采用 NRTL 模型,其他单元设备均采用 UNIFAC 模型。

MTBE 装置主要单元设备均采用 Aspen Plus 内置模块^[12]来进行模拟计算。反应器采用 RStoic 模块,精馏塔采用 RadFrac 模块,萃取塔采用 Extract 模块。

2 模拟结果

某厂 MTBE 装置碳四原料流量 13 021 kg/h, 温度 77.5℃, 压力 1.3 MPa, 组成如表 1 所示。催化精馏塔、萃取塔、甲醇回收塔模拟条件如表 2 所示。

表 1 碳四原料组成

组分	氢气	乙烯	C ₃	异丁烷	异丁烯	正丁烯
质量分数	0.048	0.022	0.22	0.20	7.10	22.57
组分	丁二烯	正丁烷	反丁烯	顺丁烯	异戊烷	
质量分数	0.003	5.84	34.88	27.03	2.10	

表 2 催化精馏塔、萃取塔、甲醇回收塔模拟条件

	催化精馏塔	萃取塔	甲醇回收塔
理论板数	39	10	49
进料位置	23	1/10	22
塔顶温度/℃	66	40	95
塔底温度/℃	125	40	139
塔顶压力/MPa	0.75	0.60	0.30
塔底压力/MPa	0.80	0.85	0.35

按以上方法建立的模拟流程对该厂 MTBE 装置进行了全流程模拟计算,主要物流模拟结果和工厂实际值对比如表 3 所示。由表 3 可知,模拟结果与实际值吻合良好,符合实际生产工况,可利用上述模型对 MTBE 装置进行流程模拟与参数优化。

(上接第 145 页)

- [4] Latchem R R. Method for handling liquified natural gas (LNG): US,6517286[P]. 2003-02-11.
- [5] Farzaneh-Gord M, Deymi-Dashtebayaz M. Recoverable energy in natural gas pressure drop stations: A case study of the khangiran gas refinery[J]. Energy, Exploration & Exploitation, 2008, 26(2): 71-82.
- [6] 熊永强, 华贵, 罗东晓. 用于燃气调峰和轻烃回收的管道天然气液化流程[J]. 天然气工业, 2006, 26(5): 130-132.

- [7] 邵华. 燃气调压站的安全装置及其安全性分析[J]. 煤气与热力, 2009, 29(6): B01-B04.
- [8] 徐文东, 郑惠平, 郎雪梅, 等. 高压管网天然气压力能回收利用技术[J]. 化工进展, 2010, (12): 2385-2389.
- [9] 熊永强, 华贵, 罗东晓. 用于燃气调峰和轻烃回收的管道天然气液化流程[J]. 天然气工业, 2006, 26(5): 130-132.
- [10] 万宇飞, 邓道明, 刘人玮, 等. 利用系统压差膨胀液化天然气流程模拟[J]. 天然气与石油, 2013, 31(4): 33-36. ■

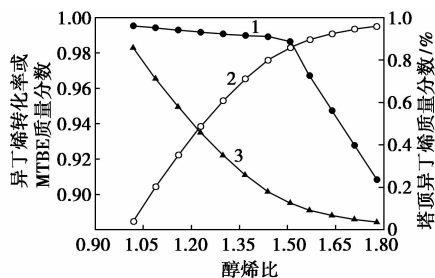
表 3 主要物流模拟结果

	催化精馏塔塔顶物流		萃取塔塔顶物流		甲醇回收塔塔底物流		MTBE 产品物流	
	模拟值	实际值	模拟值	实际值	模拟值	实际值	模拟值	实际值
流量/(kg·h ⁻¹)	11996	11996	11706	11704	2494	2495	1389	1389
质量分数/%								
氢气	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
乙烯	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
异丁烷	0.19	0.19	0.20	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00
异丁烯	0.12	0.12	0.12	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00
正丁烯	23.79	23.85	24.37	24.33	0.00	0.00	0.00	0.00
丁二烯	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
正丁烷	6.32	6.32	6.47	6.47	0.00	0.00	0.00	0.00
反丁烯	37.86	37.81	38.65	38.61	0.00	0.03	0.00	0.00
顺丁烯	29.37	29.35	29.98	29.97	0.00	0.00	0.00	0.00
异戊烷	0.14	0.14	0.15	0.10	0.00	0.00	0.00	0.03
甲醇	2.07	2.07	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00
水	0.03	0.04	0.10	0.10	1.00	99.94	0.00	0.00
DME	0.11	0.14	0.10	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00
TBA	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18	0.17
MTBE	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	98.10	98.02
MSBE	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.45	1.46
DIB	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.32	0.32
温度/℃	63.9	66.5	41.0	40.0	139.0	139.2	98.9	98.7
压力/MPa	0.75	0.77	0.60	0.60	0.35	0.35	0.35	0.35

3 工艺参数优化

3.1 醇烯比的优化

甲醇与异丁烯的摩尔比(醇烯比)是影响 MTBE 合成反应的重要因素之一。保持催化精馏塔理论板数、进料位置不变,考察了醇烯比对 MTBE 反应转化率及催化精馏塔分离效果的影响,如图 2 所示。



1—MTBE 质量分数;2—异丁烯转化率;3—异丁烯质量分数

图 2 醇烯比对 MTBE 反应和催化精馏塔分离效果的影响

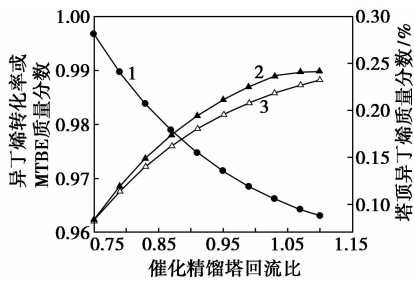
由图 2 可知,随着醇烯比增加,异丁烯转化率增

加,催化精馏塔塔顶异丁烯质量分数相应降低。当醇烯比大于 1.5 时,异丁烯转化率大于 98%,催化精馏塔塔顶异丁烯质量分数小于 0.2%,满足了分离要求。这主要是因为增大醇烯比相当于增大甲醇含量,有利于 MTBE 平衡反应向正方向进行,异丁烯转化率增加,从而使塔顶异丁烯质量分数降低。

此外,由图 2 可知,当醇烯比小于 1.5 时,MTBE 产品质量分数变化不明显,其质量分数均大于 98%;当醇烯比大于 1.5 时,MTBE 产品质量分数显著下降,不能满足产品要求,原因是部分甲醇与碳四形成低沸点共沸物从塔顶馏出,剩余甲醇落入催化精馏塔底部,影响了产品纯度。因此,综合考虑,醇烯比应控制在 1.5 左右。

3.2 催化精馏塔回流比的优化

回流比是精馏塔的关键操作参数^[13],不仅影响 MTBE 产品质量,还影响催化精馏反应过程。保持催化精馏塔理论板数、进料位置不变,考察了催化精馏塔回流比对 MTBE 反应转化率及催化精馏塔分离效果的影响,如图 3 所示。



1—异丁烯质量分数;2—MTBE 质量分数;3—异丁烯转化率

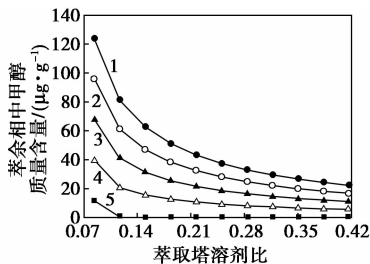
图3 催化精馏塔回流比对 MTBE 反应和催化精馏塔分离效果的影响

由图3可知,随着回流比从0.75增大到1.10,异丁烯转化率增加至98.5%,塔顶异丁烯质量分数降至0.1%以下,说明增大回流比,更多反应物料与催化剂接触,反应速率加快,异丁烯转化率增加,降低了塔顶异丁烯的质量分数。

此外,由图3可知,增加回流比,MTBE产品质量分数增加。当回流比大于1.05时,MTBE产品质量分数变化缓慢,达到98.8%左右,达到了产品要求。但回流比的增加会使装置的能耗增加,综合考虑,回流比控制在1.05左右比较适宜。

3.3 萃取塔溶剂比的优化

萃取塔溶剂比是溶剂质量流量与碳四进料质量流量比值,其大小直接关系到萃取塔萃取效果。保持萃取塔温度、理论板数不变,考察了萃取水中不同甲醇质量含量情况下,萃取塔溶剂比对萃取效果的影响,如图4所示。



萃取水中甲醇质量含量:1—1 000 $\mu\text{g/g}$;2—750 $\mu\text{g/g}$;
3—500 $\mu\text{g/g}$;4—250 $\mu\text{g/g}$;5—0 $\mu\text{g/g}$

图4 溶剂比、萃取水中甲醇质量含量对萃取塔萃取效果的影响

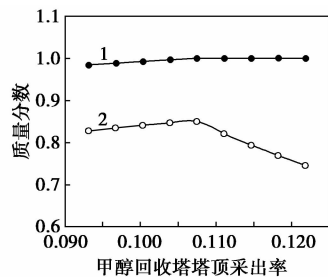
由图4可知,在萃取水中甲醇质量含量不变情况下,随着萃取水量增加,即溶剂比的增加,萃余碳四中甲醇质量含量逐渐降低,萃取效果明显。当溶剂比大于0.21时,继续增加溶剂比,萃余碳四中甲醇质量含量变化不大,均小于50 $\mu\text{g/g}$,达到了设计要求。但是,溶剂比不能过高,否则会增加甲醇回收

塔分离难度。

萃取塔溶剂比选择时,既要考虑萃取塔又要兼顾甲醇回收塔。正常操作条件下,甲醇回收塔塔底萃取水中甲醇质量分数在0%~0.1%,保证萃取水中甲醇质量含量在此范围内,考察其对萃取效果的影响,如图4所示。由图4可知,同一溶剂比下,萃余碳四中甲醇质量含量随萃取水中甲醇质量含量增加而增加,所以应严格控制甲醇回收塔操作条件,尽可能地降低萃取水中甲醇质量含量,保证萃取效果。综合考虑,萃取塔溶剂比应在0.21左右。

3.4 甲醇回收塔塔顶采出率的优化

保持甲醇回收塔理论塔板数、进料位置不变,改变甲醇回收塔塔顶采出率,考察了采出率对甲醇回收塔分离效果的影响,如图5所示。



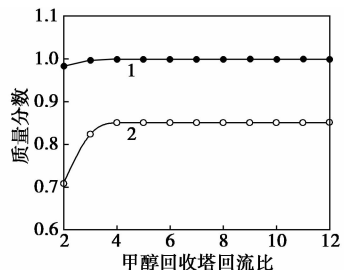
1—塔底水质量分数;2—塔顶甲醇质量分数

图5 甲醇回收塔塔顶采出率对回收效果的影响

由图5可知,随着塔顶采出率的增加,甲醇回收塔塔底水质量分数接近1且基本稳定不变,达到了甲醇回收塔分离要求。但是,甲醇回收塔塔顶甲醇质量分数随采出率的增加呈先增加后下降的趋势,是因为过多的塔顶采出,使部分水从塔顶带出,降低了甲醇的质量分数。为保证塔顶高质量分数的甲醇作为反应器反应进料,采出率应控制在0.107。

3.5 甲醇回收塔回流比的优化

保持甲醇回收塔理论塔板数、进料位置不变,考察了回流比对甲醇回收塔分离效果的影响,如图6所示。



1—塔底水质量分数;2—塔顶甲醇质量分数

图6 甲醇回收塔回流比对回收效果的影响

由图 6 可知,甲醇回收塔塔底水质量分数稳定在 1 附近,基本不受回流比影响,满足甲醇回收塔分离要求。但是,甲醇回收塔塔顶甲醇质量分数随回流比增大而增加,当回流比大于 4 之后,塔顶甲醇质量分数稳定在 85%。回流比的增大,增加了塔内的物料循环量,有利于甲醇、水的分离,但过大的回流比对塔的分离影响不大反而会使装置能耗增加,甚至引起液泛,因此应严格控制回流比,综合考虑,甲醇回收塔回流比控制在 5 左右。

4 优化结果

根据以上分析,确定了催化精馏塔、萃取塔和甲醇回收塔的最优工艺参数:醇烯比为 1.5,催化精馏塔回流比为 1.05,萃取塔溶剂比为 0.21,甲醇回收塔塔顶采出率为 0.107,甲醇回收塔回流比为 5。在上述工艺条件下,得到的模拟结果如表 4 所示。

表 4 优化前后模拟结果

	优化前	优化后
MTBE 质量分数/%	98.10	98.80
MTBE 回收率/%	99.66	99.71
异丁烯转化率/%	98.44	98.52
催化精馏塔总热负荷/kW	4683	4845
甲醇回收塔总热负荷/kW	1733	1165

由表 4 可知,优化后 MTBE 质量分数为 98.8%,回收率为 99.71%,异丁烯转化率为 98.52%,达到了产品要求,与优化前相比,催化精馏塔和甲醇回收塔的总热负荷降低 7.4%。

5 结论

(1)采用 Aspen Plus 软件,选择了合适的反应动力学模型和热力学模型,对 MTBE 装置进行了全流程模拟,模拟结果与实际值吻合良好,可用于指导装置的工艺设计和生产优化。

(2)在建立正确的流程模拟基础上,考察了催化精馏塔、萃取塔、甲醇回收塔工艺参数对装置的影

响,确定了最优的工艺参数:醇烯比为 1.5,催化精馏塔回流比为 1.05,萃取塔溶剂比为 0.21,甲醇回收塔塔顶采出率为 0.107,甲醇回收塔回流比为 5。通过优化工艺参数,MTBE 产品质量分数达 98.8%,MTBE 回收率达 99.71%,异丁烯转化率达 98.52%,催化精馏塔和甲醇回收塔的总热负荷降低 7.4%。

参考文献

- [1] 李学. 碳四馏分分离技术研究进展[J]. 炼油与化工, 2011, 22(6): 13-15.
- [2] 刘国胜, 谢涛. MTBE 装置扩能改造技术路线的选择及分析[J]. 中外能源, 2009, 14(6): 82-86.
- [3] Ralph Jacobs, Rajamani Krishna. Multiple solutions in reactive distillation for methyl tert-butyl ether synthesis[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1993, 32: 1706-1709.
- [4] Nijhuis S A, Kerkhof F P J M, Mak A N S. Multiple steady states during reactive distillation of methyl tert-butyl ether[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1993, 32: 2767-2774.
- [5] Fengrong Chen, Robert S Huss, Michael F Malone, et al. Simulation of kinetic effects in reactive distillation[J]. Computers and Chemical Engineering, 2000, 24: 2457-2472.
- [6] Rehfinger, Hoffmann. Kinetics of methyl tertiary butyl ether liquid phase synthesis catalyzed by ion exchange resin-I. Intrinsic rate expression in liquid phase activities[J]. Chemical Engineering Science, 1990, 45: 1605-1617.
- [7] David Parra, Javier Tejero, Fidel Cunill, et al. Kinetic study of MTBE liquid-phase synthesis using C₄ olefinic cut[J]. Chemical Engineering Science, 1994, 24: 4563-4578.
- [8] 李金柱. MTBE 装置萃取塔的操作与优化[J]. 石油炼制与化工, 2008, 39(1): 53-57.
- [9] 焦子华, 周传光, 赵文. MTBE 催化精馏过程模拟分析[J]. 青岛科技大学学报, 2004, 25(4): 314-317.
- [10] 单廷亮, 胡仰栋, 温雅. 模拟甲基叔丁基醚反应精馏的过程[J]. 计算机与应用化学, 2007, 24(8): 1067-1069.
- [11] 刘国芬. MTBE 装置流程模拟[J]. 炼油设计, 1998, 28(6): 56-60.
- [12] 孙兰义. 化工流程模拟实训——Aspen Plus 教程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [13] 陈敏恒, 从德滋, 方图南, 等. 化工原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. ■

赢创上海催化剂中试工厂建成投产

赢创工业集团 2015 年 7 月 2 日宣布,其在上海的贵金属粉末催化剂(PMPC)中试工厂近期正式竣工投产。新厂的生产装置以 2010 年在上海建立的催化剂工厂为原型,旨在推动催化剂的商品化生产进程,并为客户项目快速提供中试化量产的 PMPC 样品。设立中试工厂是继 2014 年在

上海建立新的催化剂研发和技术服务实验室之后,赢创拓展本地催化剂市场的一个重要举措,有利于更好地满足本地市场对 PMPC 产品的增长需求。新中试工厂建成后,赢创能为中国制药、精细化工和工业化学领域的客户提供更加灵活、快速和定制化的解决方案。(施嘉)