

150 kt/a 甲基叔丁基醚装置的扩能改造与优化

周 铁

(中国石化镇海炼化分公司, 浙江宁波, 315207)

摘要 结合镇海 150 kt/a MTBE 装置扩能改造后的工业运行过程, 对出现的问题进行了分析, 就采取的措施及取得的效果进行总结。

关键词 扩能改造 MTBE 催化剂 异丁烯 优化

中图分类号: TE624.8 **文献标识码**: B **文章编号**: 1009-9859(2010)04-0281-05

1 前言

国内 MTBE 工艺的开发始于 20 世纪 80 年代初。1983 年, 中国石化齐鲁分公司橡胶厂用国产技术建成第一套 5 500 t/a MTBE 装置投产, 目前最大的 MTBE 装置规模达到 150 kt/a。在合成 MTBE 领域, 我国先后开发成功了管式反应器、固定床、膨胀床、混相床以及催化蒸馏等各种反应技术和共沸蒸馏产品分离技术; 研究了催化剂中毒机理及原料净化方法。其中不少已成为专有技术。为增产 MTBE 以满足市场的需要, 近年还开发了由正丁烷异构化、脱氢生产异丁烯进而生产 MTBE 的新技术。

中国石化镇海炼化分公司 MTBE 装置原设计规模为年产 20 kt MTBE, 采用炼油型膨胀床合成工艺, 于 1989 年 11 月建成投产。为增加清洁汽油产量, 1999 年 11 月对装置进行了改造, 改为混相工艺, 规模至 40 kt/a; 2005 年 1 月改造至 100 kt/a; 2007 年 4 月扩能改造至 150 kt/a, 5 月开工正常, 年开工 8 400 h, 是目前国内在建和已投产的同类规模最大的装置。

2 主要技术改造方案

改造时维持了原膨胀床混相反应 + 共沸塔工艺不变, 保持了反应压力低、反应热有效利用等特点, 取消了原预处理系统, 新增加一固定床反应器作为二级反应器 (Dg3200), 原反应器作为一级反应器兼作原料净化器, 定期切换, 二级反应器为主反应器, 约 1 a 左右更换一次催化剂。

(1) 改造后工艺流程

MTBE 装置分反应、产品分离、甲醇回收等单元, 设计反应醇烯比 0.95, 用 D-005 II 树脂为催化剂。装置工艺流程示意图见图 1。

(2) 反应器类

原料预处理部分取消了净化器; 反应部分一级反应器为利旧原有的一级反应器和二级反应器, 新增二级反应器。

(3) 塔类

装置共设 3 台塔, 其中板式塔 2 台, 填料塔 1 台。①共沸塔利旧, 60 层塔板采用高效塔盘; ②萃取塔更换, 壳体材料选用碳钢, 内构件采用 SMR + 超级扁环填料; ③甲醇塔壳体利旧, 塔内件改造, 60 层塔板采用高效塔盘。

(4) 容器、冷换设备类

装置容器均利旧。共有换热器 14 台。其中共沸塔进料换热器、MTBE 冷却器更新; 反应进料加热器利用原有的反应进料冷却器; 新增一台共沸塔进料加热器。共沸塔顶空冷器 18 片, 其中新增 4 片。

3 改造后装置运行分析

3.1 装置运行标定

装置改造后进行了 24 h 工业运行标定, 原料组成及主要操作条件、物料平衡分别见表 1、表 2、表 3。

收稿日期: 2010-09-25; 修回日期: 2010-10-21。

作者简介: 周 铁, 男, 高级工程师, 1991 年毕业于天津大学化学过程专业。现在中国石化镇海炼化分公司炼油三部从事炼油生产和管理工作。电话: 0574-86445591。

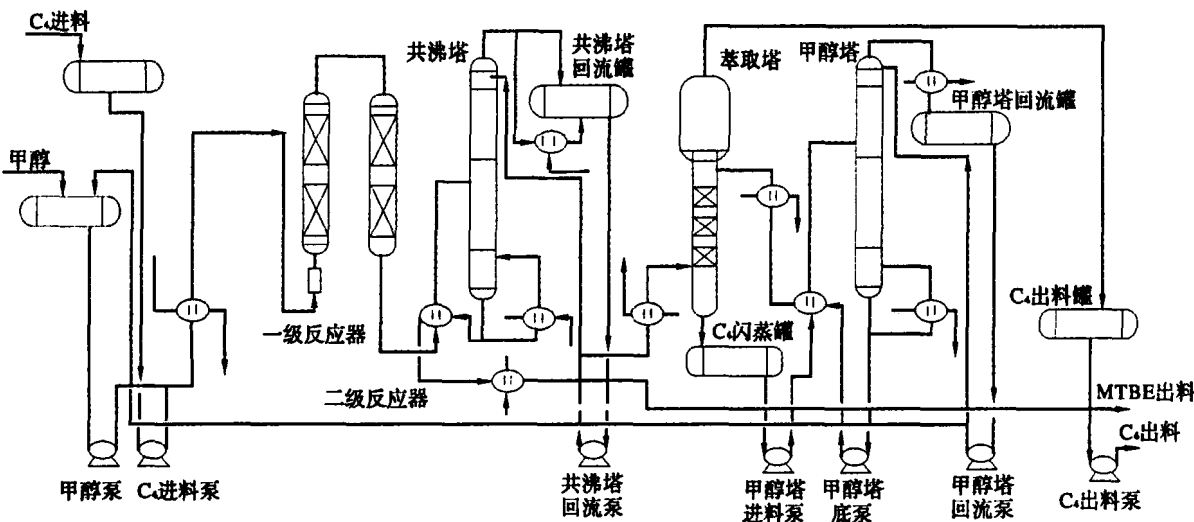


图 1 改造后装置工艺原则流程示意

表 1 原料组成 体积分数, %

项目	丙烷	丙烯	异丁烷	异丁烯	正丁烯	正丁烷+ 顺丁烯	丁二烯	反丁烯	C ₅	总计
标定值	0.01	0.00	39.85	17.14	11.30	18.25	0.04	12.23	1.18	100
设计值	0.40	0.14	40.07	16.75	10.81	19.95	0	11.19	0.58	100

表 2 标定期间主要操作条件

项目	设计值	标定值
C ₄ 进料量/(t·h ⁻¹)	72.2	72.53
甲醇进料量/(t·h ⁻¹)	6.7	5.70
醇烯比	0.95	0.86
一级反应器 A 进料温度/℃	<40	39.5
一级反应器 D 进料温度/℃	<40	39.5
反应压力/MPa	1.0	0.760
共沸塔底流量/(t·h ⁻¹)	17.86	17.41
共沸塔回流量/(t·h ⁻¹)	61.05	58.04
共沸塔顶 C ₄ 出料量/(t·h ⁻¹)	61.05	59.65
共塔进料温度/℃	73.5	67.8
共沸塔顶温度/℃	56.5	57.6
共沸塔底温度/℃	130.5	131.0
共沸塔回流温度/℃	51.9	51.7
共沸塔顶压力/MPa	0.6	0.60
萃取塔顶未反 C ₄ 量/(t·h ⁻¹)	60.06	60.18
甲醇塔回流量/(t·h ⁻¹)	4.12	4.92
萃取水流量/(t·h ⁻¹)	7.21	8.47
萃取塔进料温度/℃	40	30.4
萃取塔顶压力/MPa	0.5	0.50
萃取水温度/℃	40	28.4
甲醇塔顶温度/℃	65.7	66.3
甲醇塔底温度/℃	106.5	107.2

28 t, 每小时少加工 1.17 t, MTBE 产量比设计低 13 t/d。

表 3 物料平衡对比

项目	数量/t	收率, %	设计值/ (t·d ⁻¹)	设计收率, %
进料				
C ₄	1 736	93.43	1 733	92.0
甲醇	122	6.57	150	8.0
合计	1 858	100.00	1 883	100.0
出料				
MTBE	416	22.39	429	22.75
液化气	1 438	77.40	1 454	77.25
损失	4	0.21	0	0

3.2 标定结果分析

反应器出口组成分析结果如表 4 所示。一级反应器 A、D 出口组成中 MTBE 含量在标定时间里变化较大,这主要与一级反应器的功能有关,4 个一级反应器采取二开二备的形式,实际上承担了部分原料净化的功能,并与进料分配的大小导致实际空速不同等原因有关。二级主反应器出口物料组成保持稳定,说明二级反应器催化剂反应活性良好。从运行情况看,初期一级反应器催化剂的寿命约 5 个月,后期缩短到 2.5 个月左右。

标定期间反应异丁烯总转化率平均为 80%,与设计值 90% 有较大差距。分析原因:①反应空

装置改造后标定:加工 C₄ 1 736 t,基本与设计 C₄处理能力 1 733 t 持平,原料组成与设计值相近。但是由于回收系统液化气产品质量超标的限制,甲醇进料量仅为 122 t,较设计 150 t/d 少加工

速在 2.8 h^{-1} 左右,在 150 kt/a 改造前反应空速为 2.6 h^{-1} ,改造后反应空速相对较高导致了反应物料在反应器内停留时间较短;②反应醇烯比(实际 0.9)较低,导致反应选择性平均值仅为 92%,也低于 99% 的设计值;③装置投用的 2 个一级反应器中仅膨胀床反应器出口有冷却器,在装置开

工初期二级反应器入口温度较高,导致反应器内部物料气化量较大,影响了异丁烯总转化率,而且还因为床层温度较高(大于 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$)增加了二甲醚的生成量。因此,反应空速较大、催化剂活性降低及二反入口温度过高等是导致反应平均转化率低于设计值的主要原因。

表 4 反应器出口组成分析

项目	质量分数, %												
	MEOH	丙烷	丙烯	异丁烷	异丁烯	正丁烯	正丁烷+ 顺丁烯	丁二烯	反丁烯	C ₅	MTBE	DIB	TBA
一级反应器 A	1.53	0.01	0.00	33.35	5.13	11.61	19.59	0.04	14.66	1.68	12.10	0.21	0.10
一级反应器 D	0.78	0.14	0.02	33.65	4.17	11.43	19.60	0.05	14.45	1.34	14.05	0.16	0.16
二级反应器	0.60	0.39	0.04	34.80	2.86	10.18	18.60	0.05	14.34	2.05	15.56	0.34	0
设计总组成	0.50	0.32	0.11	35.03	1.50	10.09	15.81	0.06	13.83	0.57	21.95	0.12	0.11

4 提高 MTBE 装置产量的途径

由于近年高辛烷值汽油需求旺盛且效益较好,为了提高 MTBE 产量,先后采取了多种有效措施:①借助原料异丁烯在线色谱的实时功能,提高精细调控水平,动态调整 C₄ 进料量,优化醇烯比控制,在主催化剂运行后期将一反改为三开一备,发挥装置潜力;②通过控制反应条件,调整汽化率,保持稳定的转化率。初期控制二反较低反应温度,提高平衡转化率,末期适当提高二级反应器入口温度,加快异丁烯转化的反应速度;③评估催化剂工况,合理确定换剂时间,在主催化剂运行中后期,加快一反切换及换剂频率,改一级反应器二组切换为单台切换,保持平稳减少波动。这样在后期仍可保持较理想的转化率,相比 MTBE 的增产,多消耗的催化剂代价较小。

改造后经过不断优化调整,在 2007 年改造当年生产 133.9 kt MTBE 的基础上,2008、2009 年分别生产 161.5 kt 和 160.2 kt。由于高标号汽油与液化气、甲醇的价差呈逐步扩大趋势,近年来 MTBE 装置增产的经济效益还是十分显著的。

5 装置节能优化

装置改造后初期标定与设计能耗对比见表 5。实际能耗(标油)110.16 kg/t,远高于设计能耗(标油)89.46 kg/t,主要有以下原因:①由于实际反应醇烯比偏低,原料异丁烯转化率低于设计值,MTBE 产量减少,从而造成单位能耗升高;②由于反应实际情况与设计有一定差异,导致共沸塔蒸汽用量增加;③共沸塔进料加热的低温热水

设计用量无法满足,增加了共沸塔蒸汽用量;④甲醇回收塔由于需要满足萃取塔的料水比要求,进料量增加,同时进料甲醇含量在 3% 左右,低于设计值 5.2%,甲醇塔操作回流量也要高于设计回流量,造成甲醇塔底蒸汽用量增加。

表 5 标定与设计能耗对比

项目	消耗量/ ($\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$)	设计耗量/ ($\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$)	能耗/ ($\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$)	设计能耗/ ($\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$)
新鲜水	13.00	0	0.01	0
循环水	14 735.0	9 777.6	3.54	2.28
凝结水	-515.0	-439.2	-4.52	-7.84
蒸汽	516.0	439.2	94.27	77.89
电/(($\text{kW} \cdot \text{h}$) · d^{-1})	11 590.0	10 332	7.24	8.52
热水	4.00(折油)	1 601	9.62	8.63
能耗合计			110.16	89.46

在其后的优化工作中,重点放在了共沸塔的回流比调整上,通过借助模拟软件建立与装置实际较为吻合的模型,利用模型对装置做进一步优化计算并指导实际操作。先由设计回流比 1.0 下调到 0.9 左右,回流量由 65 t/h 降低到 53 t/h,经过一段时间的运行摸索,产品质量可以满足要求。在得出产品质量的富裕度后,逐步降至 46 t/h,实际回流比约为 0.7。此外,通过内部系统流程优化,共沸塔进料加热器的低温位热水使用量由 50 t/h 提高到约 100 t/h,改善了塔的热量利用效率。通过回收系统的调整,甲醇塔进料改善,减少了蒸汽用量。在改造当年能耗 101.59 kg/t 的基础上,到 2008 年能耗降到 90.02 kg/t,2009 年能耗为

75.95 kg/t,较改造初期有了明显下降。

6 产品质量控制

6.1 MTBE 产品质量的影响因素

MTBE 产品质量标定分析结果与设计值对比见表 6。

表 6 MTBE 产品质量								质量分数, %	
项目	MEOH	C ₄	C ₅	MTBE	DIB	TBA	总计	总硫/(mg·kg ⁻¹)	辛烷值
标定	0.00	0.54	5.95	90.30	1.94	1.27	100.00	140	110.2
设计	0.00	0.03	2.34	97.00	0.00	0.35	100		

由表 6 可见,产品 MTBE 纯度低于设计值。原料 C₅ 含量较高是影响 MTBE 产品纯度的重要原因之一。据统计测算,MTBE 装置 C₄原料(3 套气分装置脱丙烷塔底物料混合后)中 C₅ 含量与 MTBE 产品 C₅ 含量呈现一定比例关系,见表 7。MTBE 产品中 C₅ 含量平均在 8% 左右,这也是 MTBE 辛烷值偏低的主要原因。

控制较低的醇烯比可以减少萃取塔进料中的甲醇含量,但是在低醇烯比条件下,容易发生异丁烯聚合等副反应,影响 MTBE 反应选择性,DIB 的含量高于设计值。也影响了 MTBE 产品纯度。另外原料中及回收甲醇夹带的水分偏多,使 TBA 含量偏高也是原因之一。

表 7 原料与产品中 C ₅ 含量对照				质量分数, %
原料 C ₅ 含量	1.18	0.88	1.70	1.02
MTBE 产品中 C ₅ 含量	5.73	5.95	12.30	5.86

纯度偏低尚不影响其汽油调合的性能,从产品质量升级的长远角度考虑,2008 年初又新建了

原料脱硫塔 T-324,兼有脱 C₅、脱硫和提纯原料异丁烯的功能。在按脱 C₅ 工况运行期间,对 MTBE 产品质量的影响主要体现在以下方面:①总硫的含量大幅下降,平均值从 220 mg/kg 下降到 45 mg/kg 左右,下降接近 90%。但辛烷值并没有明显上升;②运行期间 MTBE 产品中 C₅ 含量由 3.07% 下降到 1.72%,相应 MTBE 产品纯度由 91.71% 上升到 93.12%,说明原料精制后有利于 MTBE 产品纯度提升。

6.2 降低醚后 C₄ 中甲醇含量

萃取塔开工不久醚后 C₄ 物料中甲醇含量开始持续超标,最高达到 1 900 mg/kg,远远大于设计指标(不大于 50 mg/kg)。主要原因是二级反应器内的溶胀甲醇开工初期带入后续系统,使得萃取塔进料甲醇含量过高所致。至反应器内残余甲醇基本带尽后,萃取塔进料中甲醇含量回到 0.6% 左右的正常值,萃取后的醚后 C₄ 中甲醇含量逐步回落到 300 mg/kg 以内,但一直在 200 mg/kg 左右波动。标定期间也一直超标,如表 8。

表 8 醚后 C ₄ 产品质量													质量分数, %
项目	MEOH/ (mg·kg ⁻¹)	DME/ (mg·kg ⁻¹)	MTBE/ (mg·kg ⁻¹)	丙烷	丙烯	异丁烷	正丁烷	异丁烯	正丁烯	丁二烯	反丁烯	顺丁烯	C ₅
标定	152	439	<10	1.31	0.29	45.04	12.36	3.04	12.36	0.10	16.02	8.72	0.02
设计	≤50	0	0	0.15	0.41	45.58	6.78	1.94	13.11	0.77	17.97	13.24	0.05

通过降低料水比,萃取水量由设计 7.2 t/h 提高到 8.6 t/h 的动设备最大能力,适当降低萃取塔界位控制值,醚后 C₄ 中甲醇含量有减少趋势,但是仍然徘徊在 150~200 mg/kg。分析认为萃取塔内部水相可能返混比较严重,导致液化气中甲醇无法得到足够的推动力溶解到水相。一方面对萃取塔内部甲醇水进行置换,另一方面逐步调整塔

顶部水烃界位,减少含较高浓度甲醇的水存量,由于增加了新鲜萃取水与液化气的接触空间改善了萃取效果,醚后 C₄ 中甲醇含量逐步下降到 10 mg/kg 以下的正常值。其他 MTBE 装置也有类似情况,说明在对萃取塔内相的变化及水力学计算、尤其在设备大型化后的模拟上还需要进行不断的优化。

6.3 处理反应器催化剂泄漏

改造运行4个月后,在MTBE产品中首次发现较多的催化剂颗粒。在随后的MTBE产品采样过程中,不断发现样品内含有催化剂,在二级反应器出口、共沸塔进料产品换热器管/壳程低点、共沸塔底进行采样,均发现有不同程度数量催化剂颗粒。催化剂流失会影响产品质量,导致设备腐蚀、缩短运行周期等一系列问题。

处理方案:先在产品线上增加了过滤器,基本可阻止产品中带催化剂,压升高时可切换。在新的一级反应器投用后切出二级反应器处理,期间MTBE反应主要集中在一反内进行,对MTBE生产整体影响较小。

打开人孔检查,二级反应器3个床层催化剂均有跑损,上部床层催化剂跑损量最大。分析认为由于二级反应器床层直径(3 m)较大,每层压板由24块不锈钢板组成,钢板整体安装平整度较低,压板下的中间丝网仍有一定的上下活动空间,每层丝网均由4块拼接而成,之间重叠70 mm左右,重叠处没有密封措施。反应物料由下而上流经催化剂床层,流速的变化可能导致上下两层丝网错开,从而造成催化剂由丝网间随物料进入共沸分馏塔。

采取的措施:①定制宽度更大的丝网,减少丝网的接缝数量;②对丝网接口处采用对接加固;③为减少丝网压板不平整,在反应器壁支撑环上添加石棉板垫片;④在压板接缝处,添加固定钢板。

重新投入运行后,过滤器由原来3~4 d就需要对滤网进行清洗延至几个月才切换一次,说明跑剂情况有了明显好转。造成催化剂跑损的原因比较复杂,既有结构设计的问题,也有催化剂颗粒度大小分布不均的因素。目前国内、外MTBE催化剂的制备普遍采用的是悬浮聚合,其母体为具有一定交联结构的大孔径型苯乙烯-二乙烯基苯共聚物,催化剂颗粒度的大小可以由催化剂制备工艺控制。颗粒度大,则反应床层压力降小,但是整个床层催化剂活性中心数量减少;颗粒度小,则床层压力降大,但是活性中心数量增加。合适且大小均匀的催化剂颗粒度对于催化剂的使用寿命影响较大。一般其粒度有一定规定范围,可以被规定目数的丝网所阻挡,但这一指标往往被忽略或因不具备条件而很少去验证。

在装置规模扩大,尤其是反应器大型化后,对

其内部床层结构与物料运行参数间的关系值得进行深入研究,通过改进结构设计和施工标准,根本解决催化剂跑损问题,也可在反应器出口安装过滤器。另外在丝网安装、催化剂装填方式、甲醇溶胀过程等对其的影响情况也须不断探索总结。

7 结语

(1)作为国内同类型最大规模,镇海炼化150 kt/a MTBE装置扩能改造达到了预期目标。在C₄原料满足设计指标的前提下,装置的生产能力、产品质量达到设计要求,经济效益明显。

(2)反应转化率总体偏低,与设计的反应空速、反应器运行方式及参数控制条件的限制等因素有关,通过对生产过程和反应条件的优化调整,在提高产品产量方面取得了理想效果。

(3)通过借助模拟软件建立与装置实际较为吻合的模型,优化调整将回流比由设计的1.0逐步降到0.7,节能效果显著。

(4)MTBE产品纯度低于设计值,原料C₅含量是主要原因之一,这与上游装置的质量控制有直接关系,但对炼油型MTBE用于汽油调合影响不大。着眼今后高品质汽油调合需要新建了脱硫塔,运行期间MTBE中C₅含量有所减少,特别是总硫含量降至45 mg/kg左右,下降约90%,但其运行的经济性还要从总体异丁烯资源、对MTBE产量的影响及汽油标准等方面综合考虑。

(5)醚后C₄中甲醇含量超标的难题,经过反复摸索得到了较好解决,对行业内其他装置的同类问题有一定借鉴。

(6)针对改造后出现的催化剂泄漏问题,在现有反应器结构下,通过改变丝网连接方式,提高压板密封性能及强度等办法,得到了明显改善。

参考文献

- 1 李大伟,项曙光,韩方煌. 甲基叔丁基醚的生产工艺及应用进展. 河北化工,2006,29(12):37~38
- 2 杭道耐,赵福龙. 甲基叔丁基醚生产和应用. 北京:中国石化出版社,1993
- 3 杨宗仁,郝兴仁. MTBE催化蒸馏技术开发. 齐鲁石油化工,1997,25(1)
- 4 吴继红. MTBE生产工艺的技术改进. 齐鲁石油化工,2003,31(2):124~127

(下转第295页)

trial water and chlorine sterilization were the major factors influencing chloridion concentration in the circulating cooling water system. A weak - base anion exchanger was added behind the weak - acid cation exchanger to remove chloridion in the water, which can reduce effectively the influence of industrial water on chloridion concentration in the circulating water.

Key words circulating water, chloridion, influence, countermeasure

(上接第 285 页)

SUMMARY ON CAPACITY EXPANSION AND REFORM OF 150 kt/a MTBE DEVICE

Zhou Tie

(SINOPEC Zhenhai Refining & Chemical Company, Ningbo, Zhejiang, 315200)

Abstract Combined the industrial running course of Zhenhai 150kt/a MTBE device after the capacity expansion and reform, the problems existing in the device operation were analyzed, and the applied measures and acquired effectiveness were summarized.

Key words capacity expansion and reform, MTBE, catalyst, isobutene, optimization

(上接第 291 页)

APPLICATION OF DBD PLASMA TECHNOLOGY IN TREATMENT OF STINK GAS OF ACRYLIC FIBER PLANT

Qiu Chunshu

(Qilu Branch Company of SINOPEC, Zibo, Shandong, 255400)

Abstract Dimethylamine existed in evacuation gas of solvent recovery unit in Acrylic Fiber Plant of Qilu Branch Company, which caused stink emission in the complex zone. After the evacuation gas was treated with low - temperature plasma generated by DBD, the removal rate of dimethylamine reached over 99.6%. The stench concentration in the chimney off - gas was less than 1000, which met the discharge standard requirement of the state environmental protection. The stink emission problem in the complex zone was solved.

Key words stink, dimethylamine, DBD plasma body, dielectric barrier discharge

聚合釜 DCS 生产 PVC 温控技术获专利

天业化工中发公司研发的小型聚合釜 DCS 生产 PVC 反应温度的控制方法获得国家发明专利。该技术首次使用 DCS 控制聚合反应釜的升温、过渡、恒温、停釜过程,预设 3 个辅助参数值,进行顺序投料后再打开蒸汽调节阀至指定阀位控制,由程序进行判断,达到设定值进入反应阶段。该技术能使反应温度达到理想控制标准,从而使反应平稳,保证并优化了产品质量,实现了聚合生产关键工序的自动控制。

(本刊摘编)