

MTBE 生产工艺比选及循环经济构建

张晓瑜, 兰涛, 李立新, 武征, 孙愿

(中国地质调查局西安地质调查中心, 陕西 西安 710054)

摘要: 将以异丁烯为原料的传统 MTBE 生产工艺与以异丁烷为原料的 MTBE 生产工艺进行对比。虽然以异丁烷为原料的 MTBE 生产工艺流程长、投资高, 但是解决了传统 MTBE 生产中异丁烯原料紧张的问题, 也为重混合 C₄ 液化气找到了下游出路。此外, 通过对以异丁烷为原料的 MTBE 生产工艺进行优化比选, 确定采用 UOP 移动床异丁烷脱氢技术、镍基催化剂烯烃饱和、热泵技术精馏、混相床 + 催化蒸馏组合工艺合成 MTBE 是目前较优的工艺技术路线。最终构建了 MTBE 在石化厂的循环经济产业链。

关键词: 甲基叔丁基醚; 生产工艺; 循环经济

中图分类号: X383

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)05-0014-04

Comparison and circular economy construction of MTBE production process

ZHANG Xiao-yu, LAN Tao, LI Li-xin, WU Zheng, SUN Yuan

(Xi'an Center of Geological Survey, CGS, Xi'an 710054, China)

Abstract: The MTBE production processes using isobutylene and isobutane as raw materials, respectively, are compared. MTBE production process using isobutane as raw material, despite of its long flow time and high investment, not only solves the shortage of isobutylene for the traditional MTBE one, but also creates new market opportunities for the re-mixed C₄ liquefied gas down-stream products. In addition, through the optimization and selection of MTBE production process with isobutane as raw material, the presently preferred technology for synthesis of MTBE is proposed in conjugation with dehydrogenation of isobutane based on UOP moving bed technology, olefin saturation over nickel-based catalyst, heat pump distillation, and combined process of mixed-bed and catalytic distillation. Eventually, the cyclic economy industrial chain of MTBE process in petrochemical plant is built.

Key words: methyl *tert*-butyl ether; production process; circular economy

甲基叔丁基醚 (MTBE) 的基础辛烷值 RON 118, MON 100, 是优良的汽油添加剂和抗爆剂。MTBE 化学性质稳定, 含氧量相对较高, 在汽油中添加 MTBE 可以改善汽车的冷启动特性和加速性能, 降低尾气中 CO 的含量^[1]。它可以替代四乙基铅作为抗爆剂, 生产无铅汽油。MTBE 也可以重新裂解为异丁烯, 作为橡胶及其他化工产品的原料。质量最好的 MTBE 可以用作医药, 是医药中间体。

现在约有 95% 的 MTBE 用作辛烷值提高剂和汽油中含氧剂, 给 MTBE 的发展带来商机, 令我国的 MTBE 产业迅速增加了 100 多万 t/a 的生产能力^[2]。

1 MTBE 生产工艺路线

1.1 传统 MTBE 生产工艺

传统 MTBE 生产工艺是以含有异丁烯的混和 C₄ 为原料气, 直接与甲醇发生醚化反应生产 MTBE, 是一种最为经济的生产工艺。但是合成 MTBE 所用原料异丁烯主要由乙烯工业的副产 C₄ 及炼油催化裂化装置副产的 C₄ 而得^[3], 值得注意的是这两个石化过程的副产 C₄ 量是在逐渐减少的。并且此类

原料中含有硫醇或二硫化物, 经醚化反应完全进入 MTBE 中, 使 MTBE 中硫体积分数在 $20 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$, 因此用传统工艺生产的 MTBE 不适合国 V 汽油的调和组分。传统 MTBE 生产工艺所用混和 C₄ 原料气主要成分见表 1, 主要工艺流程见图 1。

表 1 传统 MTBE 生产工艺 C₄ 原料气主要成分 %

| 组分 | 丙烯 | 丙烷 | 异丁烷 | 异丁烯 | 正丁烯-1 |
|------|------|------|-------|-------|-------|
| 质量分数 | 0.03 | 0.04 | 31.37 | 21.55 | 11.21 |

| 组分 | 正丁烷 | 反丁烯-2 | 顺丁烯-2 | 异戊烷 | 合计 |
|------|------|-------|-------|------|-----|
| 质量分数 | 7.89 | 16.25 | 11.59 | 0.07 | 100 |

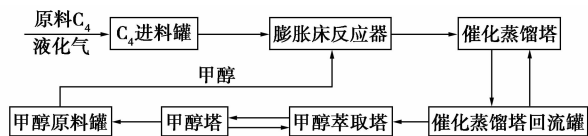


图 1 传统 MTBE 生产工艺流程图

1.2 以异丁烷为原料的 MTBE 生产工艺

以异丁烷为原料的 MTBE 生产工艺采用以炼油厂 C₄ 芳构化装置的副产物重混合 C₄ 为原料来合成

MTBE。重混合 C₄ 是上游芳构化装置的下脚料,以异丁烷为主,常温常压为气相,掺入汽油时易挥发,通常在汽油储运过程中挥发到空气中,不仅带来资源浪费,也带来严重环境污染。同时重混合 C₄ 在 40℃ 下饱和蒸气压约为 0.7 MPa,相对于民用液化石油气国际要求 1.38 MPa 低很多,达不到液化石油气标准,将其掺入液化石油气外卖时严重影响液化石油气的燃烧性能,在液化石油气灶具上燃烧不充分,产生黑烟,腐蚀灶具并带来环境污染。

由于 C₄ 芳构化装置副产的混合 C₄ 液化气主要成分为异丁烷,所以需先将混合 C₄ 原料气精制分离出异丁烷,再以异丁烷为原料脱氢反应生产异丁烯,生成的异丁烯与甲醇醚化反应生成 MTBE。异丁烷脱氢过程经高温临氢环境,原料中含有少量有机硫均被还原为 H₂S,在脱氢产物吸附脱硫中被脱硫剂吸附下来,从而进入醚化单元的混和 C₄ 仅含微量硫,生成的 MTBE 也仅含微量硫,此类产品可作为国 V 汽油调和组分。新型 MTBE 生产工艺所用混和 C₄ 原料气主要成分见表 2,工艺流程见图 2。

表 2 以异丁烷为原料的 MTBE 生产工艺 C₄ 原料气主要成分表

| 项目 | 丙烷及其组分 | 异丁烷 | 正丁烷及其组分 | 硫含量 | 合计 |
|------|--------|------|---------|---------------------|------|
| 质量分数 | 0.20 | 0.60 | 0.20 | $<5 \times 10^{-6}$ | 1.00 |

综上所述,由以上 2 种工艺路线的对比分析看出,虽然以异丁烷为原料的 MTBE 生产工艺流程长、投资高,但是解决了传统 MTBE 生产中异丁烯原料紧张的问题,也为重混合 C₄ 液化气找到了下游出

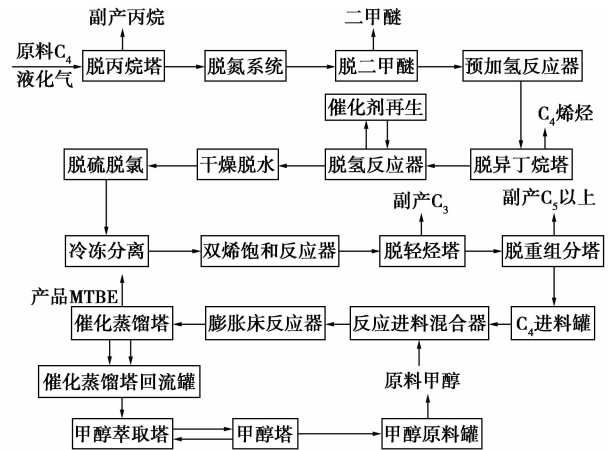


图 2 以异丁烷为原料的 MTBE 生产工艺流程图

路。目前,国内外都在开发由异丁烷直接脱氢制异丁烯再合成 MTBE 的工艺。1990 年世界上有 11% 的 MTBE 来自异丁烷,如今以异丁烷为原料的 MTBE 能力增加了 50% 以上。将异丁烷转化为异丁烯的工艺已在海外合成 MTBE 工艺中广泛使用^[4]。

2 以异丁烷为原料的 MTBE 生产工艺优化比选

2.1 异丁烷脱氢技术比选

异丁烷是一个很稳定的分子,其脱氢过程活化能较高,需要比较高的反应温度,异丁烷脱氢是很强的吸热过程,同时伴有焦炭生成,工程上主要是围绕着如何供热、如何烧焦再生催化剂来进行工程技术开发,一般包括原料精制、反应再生、产品分离 3 个部分。目前有 2 类技术可供选择,其原料精制和产品分离部分基本相同,差别主要在于反应再生系统,下面就反应再生部分加以对比说明,见表 3。

表 3 异丁烷脱氢工艺技术对比分析

| 工艺技术 | 技术特点 | 优点 | 缺点 |
|--------------|---|--------------------------|---------------------------------------|
| LUMMUS 固定床技术 | 采用卧式反应器,每台反应器中装有大量的催化剂,先用燃料燃烧将催化剂升温至反应温度以上,再喷入异丁烷,利用催化剂所蓄热量提供反应热,当催化剂温度下降到一定程度以后重新开始燃烧升温,一个催化剂反应周期时间较短,一般为几分钟,其催化剂为含有钨的条形催化剂。此类技术对于单台反应器而言是切换式的,为了满足装置的连续操作,通常采用 4 台甚至更多的反应器,并列进行反应,不同的反应器同一时间内可能处于不同的催化剂周期,即同一时刻可能的反应器在反应,有的反应器在再生 | 工程实施难度小 | 投资较高、切换频繁、存在安全隐患,并且其催化剂中含有重金属钨,存在环保问题 |
| UOP 移动床技术 | 采用类似连续重整的多台串联的立式径向反应器,反应器之间设置中间加热炉,以提高反应热,反应过程设有循环气压缩机,以作为热载体和保护催化剂,降低生焦率,其催化剂为含有铂等贵金属的小球催化剂,具有很好的流动性,催化剂被不断地从最后一个反应器中移出,并被送至再生系统再生,再生好了的催化剂提升至第一个反应器,同时第一反应器的催化剂也被提升至第二个反应器,直至最后一个反应器 | 反应过程连续、无需切换、操作平稳、消除了安全隐患 | 工程实施难度大,其催化剂为含贵金属铂 |

由表 3 看出,采用 UOP 移动床异丁烷脱氢技术优于 LUMMUS 固定床技术。

2.2 原料精制技术先进性分析

原料精制部分主要包括烯烃饱和与异丁烷的分离,烯烃饱和的作用是将原料中少量的正丁烯饱和成正丁烷,以便于将其与异丁烷精馏分离,同时减少脱氢原料加热炉中烯烃结焦的趋势。

烯烃饱和的催化剂有 2 类,其一为镍基催化剂,另一类为钨基催化剂,综合考虑后续加工流程,采用镍基催化剂、低温液相反应饱和烯烃,可简化后续气液分离流程。

采用精馏原理提纯异丁烷,由于涉及的关键组分是正丁烷和异丁烷,其相对挥发度较小,分离困难,其回流比较高,能耗较大,需要外输热量较多,可采用热泵技术减少对外供热的依存度。所谓热泵技术,即脱异丁烷塔底物料经减压膨胀与脱异丁烷塔顶气相换热后吸收热量气化成气相,再将气相用压缩机加压返回至塔底,同时塔顶物流被吸热后冷凝,进入回流罐形成回流。这与常规精馏流程相比省去了塔底重沸器热量的输入和塔底冷凝热的输出,只需通过压缩机向分馏系统注入少量高品质的能量即可实现循环,大大提高了节能水平。

2.3 MTBE 合成技术先进性分析

目前国内合成 MTBE 工艺方案有^[5-6]固定床 + 共沸精馏、混相床 + 共沸精馏、固定床 + 催化精馏、混相床 + 催化精馏。

(1) 固定床 + 共沸精馏

生产工艺过程为:混合 C₄ 与甲醇按一定比例混合,进入装有净化剂的离子过滤器过滤掉阳离子和水后,与反应器一段循环物料汇合后从顶部进入醚化反应器进行反应。在醚化反应器中绝大部分的异丁烯与甲醇反应生成 MTBE。为防止反应器超温,反应器设有 2 个外循环,循环物料分别从反应器的一段出口和二段出口抽出,由冷却器冷却后再返回到反应器一段入口和二段入口,以控制反应温度,取走反应热。醚化反应后的物料由反应器底部流出,经换热器换热后进入 C₄ 精馏塔进行分离。塔底为 MTBE 产品, C₄ 及甲醇从 C₄ 精馏塔顶馏出去水洗塔,由水萃取后送出装置,萃取水去甲醇回收塔回收甲醇。

(2) 固定床 + 催化精馏

生产工艺过程为:混合 C₄ 与甲醇按一定比例混合,进入装有净化剂的离子过滤器过滤掉阳离子和

水,再经预热后,首先进入反应器进行反应,在反应器中绝大部分的异丁烯与甲醇反应生成 MTBE。从反应器的底部出来的物料再进入反应塔,使在反应器内未转化完的异丁烯在反应塔内进一步反应。醚化反应后的物料由反应塔底部流出,经换热器换热后得 MTBE 产品, C₄ 及甲醇从反应精馏塔顶馏出去水洗塔,由水萃取后送出装置,萃取水去甲醇回收塔回收甲醇。

(3) 混相床 + 共沸精馏

生产工艺过程为:混合 C₄ 与甲醇按一定比例混合,进入装有净化剂的离子过滤器过滤掉阳离子和水后,预热到一定温度后从顶部进入醚化反应器,在催化剂的作用下进行反应,反应热由部分反应物料气化吸收。醚化反应后的物料由反应器底部流出,经换热器换热后进入 C₄ 精馏塔进行分离。塔底为 MTBE 产品, C₄ 及甲醇从 C₄ 精馏塔顶馏出去水洗塔,由水萃取后送出装置,萃取水去甲醇回收塔回收甲醇。

(4) 混相床 + 催化蒸馏

生产工艺过程为:混合 C₄ 与甲醇按一定比例混合,进入装有净化剂的离子过滤器过滤掉残留的胺、碱或碱金属离子后,预热到一定温度从底部进入膨胀床反应器,在催化剂的作用下进行反应,反应热由部分反应物料气化吸收。

醚化反应后的物料由反应器顶部流出,经换热器换热后进入催化蒸馏塔,混合 C₄ 与甲醇反应生成 MTBE 的同时进行蒸馏分离,有利于反应平衡向生成 MTBE 方向进行。塔底为 MTBE 产品,甲醇与未反应 C₄ 以共沸物形式从塔顶馏出,馏出物经催化蒸馏塔冷凝器冷凝后进入催化蒸馏塔回流罐。用催化蒸馏塔回流泵从催化蒸馏塔回流罐抽出的冷凝共沸物一部分作为回流返回催化蒸馏塔顶,另一部分作为萃取塔的进料。

同等规模条件下,4 种工艺方案的设备、转化率、能耗等的比较见表 4。由表 4 看出,混相床 + 催化蒸馏组合工艺与其他几个方案相比,不仅简化了工艺流程,减少了设备,降低了能耗,异丁烯转化率高(可达到 98% 以上),而且投资小、占地小。

综上所述,经工艺技术比选,采用 UOP 移动床异丁烷脱氢技术、镍基催化剂烯烃饱和、热泵技术精馏、混相床 + 催化蒸馏组合工艺合成 MTBE 是目前较优的工艺技术路线。

表4 MTBE 合成工艺方案比较

| 工艺方案 | 流程 | 设备结构 | 能耗 | 转化率 | 投资 |
|------------|----------|------------|----------------|------|-----|
| 固定床 + 共沸精馏 | 流程长, 占地大 | 设备多, 结构简单 | 能耗高, 反应热不能充分利用 | 转化率低 | 投资大 |
| 固定床 + 催化精馏 | 流程长, 占地大 | 设备多, 结构较复杂 | 能耗高, 反应热不能充分利用 | 转化率高 | 投资大 |
| 混相床 + 共沸精馏 | 流程短, 占地小 | 设备少, 结构较简单 | 能耗较低, 反应热能部分利用 | 转化率低 | 投资小 |
| 混相床 + 催化蒸馏 | 流程短, 占地小 | 设备少, 结构复杂 | 能耗低, 反应热能充分利用 | 转化率高 | 投资小 |

3 MTBE 生产工艺循环经济产业链

本文中以一石化厂为例, 构建以异丁烷为原料的 MTBE 生产工艺上下游循环经济产业链, 见图 3。

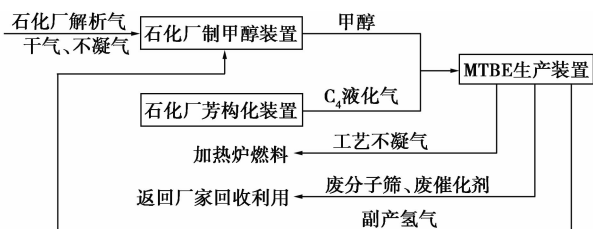


图3 MTBE 生产工艺循环经济产业链

首先, 石化厂变压吸附制氢装置副产大量解析气, 其主要成分为 CO 、 CO_2 、 CH_4 和 H_2 , 将其作为制取甲醇合成气的原料不但可以节省能源, 而且可以降低甲醇的生产成本。然后将石化厂芳构化装置副产的 C_4 液化气以及甲醇进行深加工, 生产下游 MTBE。MTBE 生产过程副产的 H_2 可以返回石化厂作为合成甲醇的原料, 副产的工艺不凝气可作为加热炉、锅炉的燃料用气。

4 结语及展望

以异丁烷为原料的 MTBE 生产工艺不仅解决了传统 MTBE 生产工艺中异丁烯原料紧张的问题, 也为重混合 C_4 液化气找到了下游出路。经工艺技术比选, 采用 UOP 移动床异丁烷脱氢技术、镍基催化剂烯炔饱和、热泵技术精馏、混相床 + 催化蒸馏组合工艺合成 MTBE 是目前较优的工艺技术路线。在石化厂内建设 MTBE 生产装置可将上游产业链延伸, 进行 C_4 液化气深加工, 实现 MTBE 生产的循环经济产业链。

但也应注意到 MTBE 具有一定的毒性^[7]。研

究发现, 它具有致癌性^[8], 且易于与水融合, 可渗入土壤, 对生态和地下水环境都有一定影响^[9]。在美国也有由于地下储油罐及输油管道泄漏造成 MTBE 污染地下水的相关报道, 这也使得 MTBE 作为汽油添加剂备受质疑。

建议开发 MTBE 的其他用途, 如裂解制取高纯度的异丁烯原料用作丁基橡胶的原料; 以 MTBE 作为溶剂进行异戊烯、甲酯、苯酚的烷基化; 将 MTBE 生产装置改造生产异辛烷; 或改造生产 ETBE; 制备叔丁醇、叔丁胺等为其他精细化工提供原料^[10]。同时, 研究 MTBE 作为汽油添加剂的替代品, 开发更加安全、环保的清洁能源, 也是今后发展的一个方向。

参考文献

- [1] 陈井影, 赵晓松, 王玉军. 甲基叔丁基醚 (MTBE) 研究新进展 [J]. 吉林农业大学学报, 2004, 26(2): 182 - 186.
- [2] 高玉生, 刘立群. 甲基叔丁基醚市场分析 [J]. 化学工业, 2010, 28(7): 23 - 25.
- [3] 徐怡珊. 甲基叔丁基醚的研究进展 [J]. 化工环保, 2004, 24(6): 416 - 420.
- [4] 申文杰, 胡津仙. 甲基叔丁基醚的合成 [J]. 合成化学, 1997, 5(4): 331 - 336.
- [5] 李大伟, 项曙光, 韩方煜. 甲基叔丁基醚的生产工艺及应用进展 [J]. 河北化工, 2006, 29(12): 36 - 38.
- [6] 金天胜. 甲基叔丁基醚的工艺技术探讨 [J]. 科技创新导报, 2011, 20(1): 117.
- [7] 周伟, 叶舜华, 朱惠刚. 甲基叔丁基醚毒性研究综述 [J]. 上海环境科学, 1998, 17(1): 43 - 45.
- [8] 周伟, 叶舜华. 甲基叔丁基醚致癌性研究进展 [J]. 中国预防医学杂志, 1997, 31(2): 124 - 125.
- [9] 张维昊, 徐小清, 方涛, 等. 甲基叔丁基醚对生态与环境的影响 [J]. 环境科学研究, 2002, 15(6): 56 - 58.
- [10] 朱玉琴, 陆春龙. 甲基叔丁基醚 (MTBE) 的研究现状及展望 [J]. 辽宁化工, 2012, 41(11): 1183 - 1185. ■