

MTBE 中的副产物含量控制

胡国敬（东明石化润泽化工，山东 菏泽 274500）

摘 要：东明石化润泽化工 MTBE 装置设计产量为 5 万 t/a，每年可加工处理原料碳四 16.8 万 t，生产的 MTBE（甲基叔丁基醚）作为汽油添加剂或其他用途，原料碳四液化气主要为本公司气分装置所产混合碳四。MTBE 是装置的主要产品，其中副产物主要有异丁烯低聚物、叔丁醇、甲基仲丁基醚、二甲醚等。若副产物含量过高造成 MTBE 纯度较低，将对后续使用带来不利影响，严重影响装置的经济效益，在实际控制过程中可通过优化工艺操作对副产物含量加以控制。

关键词：MTBE；副产物；副反应；醇烯比

MTBE 产品纯度是 MTBE 生产和使用过程中严格控制的指标之一，其影响因素主要有碳五含量以及副产物含量，其中碳五含量可通过优化上游装置操作来加以控制，因此副产物含量的控制便成为 MTBE 纯度控制的关键。欲有效控制 MTBE 中的副产物含量，首先需要确定副产物产生的原因，然后方能根据具体原因来制定相应的控制措施。东明石化 5 万 t/a MTBE 装置通过大量摸索实验，与菏泽化工高级技工学校联合，优化操作参数，通过工艺手段将 MTBE 中副产物含量控制在 1% 左右。

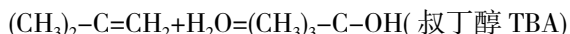
1 MTBE 产品中副产物含量过高主要原因

MTBE 生产的原理是在所选择的工艺条件下，原料 C₄ 馏分中的异丁烯和工业甲醇混合后通过催化剂床层反应合成 MTBE，反应方程式如下^[1]：

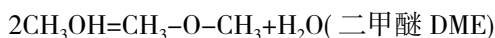


在合成 MTBE 的过程中，还同时发生少量的下列副反应：

$2(\text{CH}_3)_2\text{-C}=\text{CH}_2=(\text{CH}_3)_3\text{-C-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ （异丁烯二聚物 DIB）



$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2+\text{CH}_3\text{OH}=\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-CH}_3$ （甲基仲丁基醚 MSBE）



$\text{CH}_3\text{-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2+\text{CH}_3\text{OH}=\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-O-CH}_3$ （甲基异戊基醚 TAME）

由上可以看出，MTBE 产品中副产物理论上可能有异丁烯的低聚物、异丁烯与原料中的水分反应生成的叔丁醇、正丁烯与甲醇反应生成的甲基仲丁基醚、甲醇缩合生成的二甲醚以及碳五中的异戊烯组分与甲醇反应生成的甲基异戊基醚等。^[3]因二甲醚沸点较低，将混入未反应碳四中由催化蒸馏塔顶随未反应碳四馏出，MTBE 中二甲醚含量一般可忽略，甲基异戊基醚可通过控制原料中碳五含量来加以避免。由此可见，MTBE 中的副产物主要为低聚物、叔丁醇以及甲基仲丁基醚，其主要原因如下：

1.1 醇烯比控制不当

由于 MTBE 的合成反应是由甲醇和异丁烯在大孔径强酸性阳离子交换树脂的作用下进行的，因此醇烯比是

影响 MTBE 产品纯度的关键因素。^[2]醇烯比过低时，甲醇量少，过量的异丁烯在催化剂的作用下发生聚合反应生成低聚物（主要为二聚物），由于二聚物的沸点较高，将由催化蒸馏塔塔底与 MTBE 产品一起采出，造成 MTBE 产品中二聚物含量高。醇烯比过高时，过量的甲醇缩合生成二甲醚，造成 MTBE 中二甲醚和甲醇含量增加，从而导致 MTBE 产品纯度较低，所以要控制合适的醇烯比，才能确保 MTBE 产品的纯度。

在装置原始开工初期，按设计要求，醇烯比控制在 1.05~1.10，产出的 MTBE 副产物含量较高，产品纯度较低。通过分析相关化验数据确定为低聚物含量较高（后经化验定性确认），附相关化验数据对比图（图 1）：

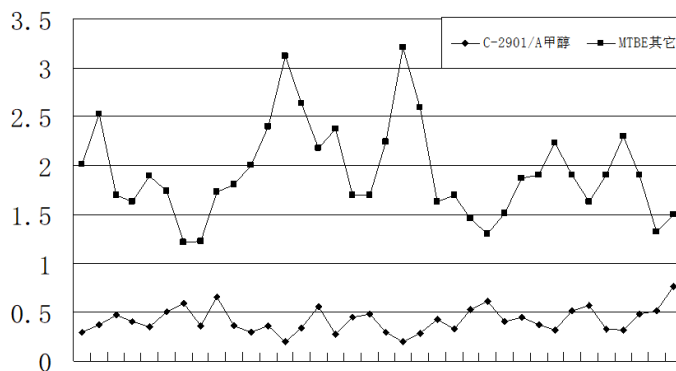


图 1

因原料碳四中异丁烯含量较低，一般不超过 10%，远低于装置设计计算点（20.44%），理论上需要更多的甲醇与其形成共沸物，遂逐渐将醇烯比进行上调，最高控制醇烯比在 1.8 左右，副产物（不含叔丁醇）可降低至 1% 左右。

甲基仲丁基醚的控制。新更换催化剂后的开工初期，因新鲜催化剂活性较高，同样条件下正丁烯与甲醇的副反应程度加深，提高醇烯比至较高状态可抑制该条件下的反应选择性。装置更换催化剂开工初期，MTBE 中副产物含量较高，经分析化验结果，催化蒸馏塔顶及未反应碳四中正丁烯含量低于理论值（由原料中正丁烯含量计算而得），初步判断因醇烯比过高（> 1.2）导致正丁烯参与反应，遂降低醇烯比。但调整效果不理想，副

产物含量仍然较高且不断反复,同时未反应碳四中正丁烯含量仍然低于理论值,催化蒸馏塔顶甲醇含量大幅降低(最低至0.03%)。之后调整操作思路,依然以较高醇烯比控制并根据实际化验结果灵活调整,最高曾将醇烯比提至1.8以上,副产物逐渐得以控制(见表1)。

表1 调整期间副产物含量统计表

日期	副产物 %	日期	副产物 %	日期	副产物 %
7月22日 (醇烯比 1.2)	1.33	7月26日 (醇烯比 1.2)	7.89	7月30日 (醇烯比 1.6)	3.37
	2.25		8.03		2.44
	6.19		5.56		2.96
7月23日 (醇烯比 1.2)	4.81	7月27日 (醇烯比 1.2)	6.62	7月31日 (醇烯比 1.6)	2.13
	4.47		11.43		2.87
	12.08		10.11		2.97
7月24日 (醇烯比 1.2)	7.33	7月28日 (醇烯比 1.6)	7.3	8月1日 (醇烯比 1.8)	1.58
	4.31		3.9		1.37
	4.18		3.24		1.15
7月25日 (醇烯比 1.2)	8.35	7月29日 (醇烯比 1.6)	3.13	8月2日 (醇烯比 1.8)	1.24
	3.94		3.14		1.81
	4.82				1.98

1.2 原料中带水

因原料液化气在上游装置脱硫过程中会经过碱洗、水洗工序,在此过程中原料液化气多次与水充分接触,会携带(溶解)一定量水分进入气分装置,大部分水分会与液化气形成共沸物上升至塔顶,少量明水或溶解水会由塔底随混合碳四组分进入MTBE装置,其次,罐区并付混合碳四中也可能混有少量水分。除此之外,原料甲醇中也会含有少量水分,因外购甲醇含水量由采购部门监管,装置上主要控制回收甲醇中含水量。原料中的水分可与异丁烯反应生成叔丁醇,从而造成MTBE中副产物含量升高。

1.3 反应温度、压力控制不当

醚化反应器操作压力的大小,影响混合反应物通过催化剂床层的空速,从而影响MSBE和二甲醚的含量。由于MTBE生产的化学反应是可逆反应同时为放热反应,随着温度的升高,反应向逆方向移动,不利于MTBE的合成且随着温度的升高甲醇缩合生成二甲醚及正丁烯和甲醇反应生产MSBE的反应就越容易发生。因此,醚化反应器的床层温度越高MTBE的生成量越少,副产物二甲醚和MSBE的生成量越多。

2 控制MTBE中副产物含量的措施

2.1 控制合适的醇烯比

由上述原因分析不难得出醇烯比的控制要点。

开工初期,因催化剂经过甲醇浸泡后,孔径内携有大量甲醇,此时醇烯比应以低限控制。^[4]当原料碳四中异丁烯含量较低时,惰性碳四组分较多,可携带较多甲醇形成共沸物,此时应提高醇烯比,特殊情况下(如异丁烯含量在10%以下时)可将醇烯比提高至1.8甚至以上,否则将会发生异丁烯自聚产生低聚物。当异丁烯含量较高时,应以正常醇烯比控制(1.1左右)。更换催化剂初期,因新鲜催化剂活性较高,同样条件下正丁烯与甲醇的副反应程度加深,提高醇烯比可抑制该条件下的反应选择性。除此之外,较高的醇烯比也可减少叔丁醇生成的机率。

2.2 加强系统脱水并严格控制回收甲醇含水量

系统含水量过大有利于叔丁醇的生成,从而引起MTBE中副产物的升高。首先需要对原料碳四罐加强脱水以减少明水带入系统,其次是工艺操作上醇烯比不宜控制过低以减少叔丁醇的生成。除此之外,甲醇回收塔顶温度不宜控制过高以控制回收甲醇含水量。

2.3 严格控制反应压力及温度

反应压力控制较高时,可降低反应物料空速,有利于MSBE以及二甲醚的生成引起副产物升高。反应压力较低时,反应物料空速较高,反应物料在催化剂床层停留时间较短,不利于MTBE的合成。因此,MTBE生产中须控制合适的反应压力,一般以0.6~0.8MPa控制为宜。

因MTBE合成反应为可逆放热反应,反应温度较高时,反应平衡将向逆方向进行,不利于异丁烯的转化,且较高温度状态下,将增加正丁烯与甲醇的反应机率以及二甲醚的生成。当反应温度较低时,反应速率较低,不利于异丁烯转化,影响装置效益。因此,因此,MTBE生产中必须控制合适的反应温度,一般以50~60℃控制为宜。

3 结束语

综上所述,通过工艺操作的方式调整控制醇烯比、反应温度、反应压力以及优化调整甲醇回收塔操作降低回收甲醇中含水量,可有效降低MTBE中副产物含量,提高MTBE纯度,为汽油添加或后续化工提供高质量的MTBE产品。

参考文献:

- [1] 周原等. 甲基叔丁基醚装置操作工[M]. 北京: 中国石化出版社, 2011.
- [2] 胡国敬等. 5万吨/年MTBE装置操作规程[M]. 菏泽: 山东东明石化集团, 2017.
- [3] 李建来等. D006催化剂在MTBE装置的应用[J]. 甘肃科技, 2007, 23(4): 109-110.
- [4] 王爽. 低异丁烯含量混合碳四生产MTBE纯度的调节[J]. 山东化工, 2012, 41(9): 41-43.