

MTBE 生产技术及市场前景分析

冉 硕 (中国昆仑工程有限公司沈阳分公司, 辽宁 沈阳 110000)

摘要: MTBE 作为一种新型的车用燃料添加剂, 具有较好的环保特性, 已被欧美国家广泛使用。由于我国石油资源短缺, 石油产品市场竞争激烈, 导致 MTBE 的价格一直居高不下。目前国内 MTBE 的年生产能力为 30 万 t。据国际能源机构统计, 2010 年美国汽车产量约为 950 万辆, 其中大约有 650 万辆汽车使用了 MTBE 作为汽油添加剂; 中国的汽车产量也已突破 1000 万辆, 但汽车用 MTBE 的用量仅为 60 万 t 左右。未来随着我国加入世贸组织, 外国能源进口进一步放开, MTBE 市场将进一步扩大, MTBE 价格有望再创新高。鉴于此, 本文介绍了甲基叔丁基醚的生产技术、国内外的需求情况以及在美国部分地区遭到禁用后, MTBE 的市场前景分析和后市发展建议。

关键词: MTBE; 生产技术; 市场前景分析

随着经济的快速发展, 环保意识越来越强, 尤其是为了改善燃料品质, 降低废气中的各类有毒物质。MTBE 不仅可以提高汽油的辛烷值, 还可以提高汽油的催化活性, 提高汽油的化学成分, 提高其燃烧效率, 并可以有效地抑制空气中的二氧化碳。因而, 它在国内得到了广泛的应用。

1 MTBE 的生产技术

1.1 国外 MTBE 生产工艺

国外生产 MTBE 工艺比较有代表性的有: 意大利的 SNAM 工艺、法国 IFP 工艺, 美国 CDTECH 公司催化蒸馏工艺和美国 UOP 公司的联合工艺等。

1.1.1 意大利 SNAM 工艺

SNAM 工艺是 1986 年由意大利的 Lurgi 公司开发, 该工艺与传统的 MTBE 工艺相比具有以下优势: ①采用先进的反应工程技术, 甲醇转化率达 98% 以上, 异丁烯转化率达 98% 以上, 产品收率达 99% 以上; ②采用低温反应、高纯度甲醇的催化蒸馏工艺, 产品质量优于 MTBE; ③与传统工艺相比, 该工艺能耗降低 25% 左右、投资减少 15% 左右; ④采用专用催化剂可使 MTBE 的产品收率达到 90% 以上。该工艺以异丁烯为原料、甲醇为反应介质, 以美国 UOP 公司的催化蒸馏技术为核心技术, 产品质量达到国际同类产品水平。

SNAM 反应的反应器是一种在管状的固定床反应器, 其反应条件是在 50-60℃ 之间通过冷却的方式进行, 产物中 MTBE 的质量分数大于 98%。然而, 很难去除反应器中的热源, 目前几乎没有几个精炼企业会使用这种方法。

1.1.2 法国 IFP 工艺

法国 IFP 法以含有异丁烯的水热分解水蒸气和

FCC 炭四馏份为原料, 在上流膨胀床中进行了实验研究。经过实验研究表明, 反应温度在 800℃, 氢分压为 6-8kPa, 反应时间在 50min 内, MTBE 收率达到 90% 以上。其优点是: ①采用了逆流膨胀床技术, 反应物料在膨胀床中停留时间短、接触时间短; ②反应器是串联的, 反应物料在膨胀床中能全部反应。

1.1.3 美国 EDTECH 公司的催化蒸馏工艺

该工艺是把反应与共沸蒸馏结合在一起的工艺, 这样反应的同时可连续蒸馏出产品, 大量地减少逆反应和副产品的生成; 另一方面, 放出的反应热还可用于产物的分离, 达到明显的节能效果。但催化剂装卸比较困难。该工艺由两部分组成, 第一部分是反应原料催化剂装入反应器, 催化剂与反应原料直接接触, 不需预热, 直接催化蒸馏。

该工艺的特点是: ①操作温度较低, 操作条件比较平稳; ②反应在反应器内进行, 反应热直接用于反应物料的循环加热和产物分离; ③反应器采用无内件的结构; ④催化剂装填密度高, 催化剂的装填率可达 98%; ⑤催化剂装填采用双组份技术; ⑥采用新工艺解决了因加氢反应器内件结构不合理而造成催化剂装填密度不高和催化剂装填率低的问题。该工艺在美国已有 30 年左右的运行历史, 但未有生产记录。

1.2 国内 MTBE 生产工艺

1.2.1 固定床反应蒸馏合成工艺

与其他合成方法相比, 固定床反应蒸馏合成工艺具有以下优点: ①不使用强酸性阳离子交换树脂和催化剂, 因此可以减少反应器和分离塔等设备的投资; ②反应器内部采用了均相催化剂, 因而避免了反应过程中生成副产物, 且由于原料中异丁烯和甲醇的量比

较均匀，因而可以减少不均衡现象；③反应过程中温度比较稳定，有利于产品质量的控制。该工艺的缺点是反应温度不易控制，而且存在着副产物，故现在已经较少采用。

固定床反应蒸馏合成工艺一般有以下几种：

首先，均相反应蒸馏合成工艺该技术是指异丁烯和甲醇在强酸性阳离子交换树脂上的均相催化体系下液相合成 MTBE。反应原料从反应器上部进入，将反应热送入反应蒸馏塔内，经蒸馏塔分出后冷凝而得到 MTBE 产品。该工艺的特点是操作稳定可靠，生产成本低。但由于反应物和催化剂的混合不均匀，需在蒸馏塔中进行分馏，不便于操作控制。

其次是气相反应蒸馏合成工艺，特点是在进料位置采用机械泵作为进料和排气阀，采用气液两相流作为反应物料的流动方式。该工艺利用冷却设备以外循环方式取出部分反应热来控制反应温度，降低了能耗。但反应床层仍会出现热点且很难消除，反应速率较低，现在已经较少采用该工艺。

1.2.2 催化蒸馏法合成工艺

本技术是一种将催化和分馏法相联接的工艺，目前已经用于酯化、水合等的合成工艺。利用反应放热进行分馏，不仅降低了装置的制冷，而且还可以有效地抑制反应区域的热点过热，从而实现了节能。它的技术关键在于反应段催化剂的充填，国内已经研制成功了固体酸催化剂、阳离子交换树脂（含铅的催化剂）、分子筛催化剂（沸石催化剂、B 型沸石催化剂）等。目前，国内大多数的石油化工企业都在使用这种技术。

1.2.3 混相床反应蒸馏合成工艺 (MRD)

MRD 技术是北京石化研究院、北京石化研究院与上海高桥石化公司合作研制的一种新型 MRD 技术，其特点是在塔内设一混相反应器，无需制冷。此方法可分成精制和化工两种。第一步是将一个混合反应区加入到蒸馏柱的中部，其余的都不改变，从上到下依次进行精馏和提纯，投资省，能源消耗少；第二步则是将第一步的提纯部分转变成了第二步的催化剂，使第二步的效率达到 99.5%，再用热能进行再生，节约了成本。

2 MTBE 对环境的影响

MTBE 对大气的作用主要是由于 MTBE 和 NOX 在太阳照射下所生成的臭氧层而引起的光化学反应。美国 1990 洁净大气法规规定，MTBE 是一种危险的大气污染，由于其在水中溶解度高，不易分解，因此，当

原油泄漏时，会对地下水造成严重的影响，难以对其进行生物分解。其对地下水的污染，是由地下石油库和石油管线引起的。由于 MTBE 具有极高的可溶性，因此，MTBE 在地下石油库渗漏和管线渗漏后，会迅速渗入地下水并以放射状传播。此外，大量的实验结果显示，MTBE 对人的呼吸道和粘膜有强烈的刺激，容易引起头昏、头痛、眼鼻刺激、喉咙发干、咳嗽等症，对肾脏有一定的损伤。

3 MTBE 的后市发展及对策

MTBE 发展空间广阔。从 MTBE 的销售情况来看，尽管国内现有 40 余台 MTBE，年产能约为 150 万 t，但相对于汽车用汽油的增长来说，仍然是杯水车薪。中国人拥有的小轿车数量将迅速增长，比入世前还要多出数倍，对无铅化的汽油需求量必然会迅速上升，但近期 MTBE 禁止对中国市场造成影响，因此，我国 MTBE 的需求量仍将持续稳定地增长。最近一段时间里，国内和国际上都有使用酒精燃料的尝试。而酒精也有其弊端，首先是酒精生产的高费用要政府补助；二是酒精和汽油之间的相容性差，储存时间长了容易出现分层现象，所以必须立即用，而且很难操作；三是要建设大型的酒精生产设施，投入很大。综合来看，MTBE 是当前改善国内石油品质最有效的途径。近年来，国内很多石油公司都在加大或新增 MTBE 产能，以缓解目前我国汽车用汽油的高辛烷值无法销售的问题，并为今后的发展做准备。产品的解决方案。可以预计，未来 10 年，随着西部天然气东输项目投入使用，MTBE 将会有较大幅度的发展。

4 MTBE 发展的建议

4.1 新建装置应慎重

从各国最近几年的发展情况来看，许多国家都是遵循美国的标准，只是执行的时机不同而已。所以可以预见：美国禁止 MTBE 的行为早晚会在蔓延到全球其他地方，而且被禁止的时限可能要比美国迟 10-15 年。由于中国经济持续快速发展，MTBE 的市场需求增长很快，MTBE 产能也在迅速扩大，所以应该注意新建 MTBE 装置的风险。

如果新建装置在中国国内没有进行充分的环境影响评价工作，不能严格遵守环境影响评价程序，未对环境质量和环保要求进行充分的分析论证，就盲目上马，则会造成很大的损失。因为 MTBE 属于典型的恶臭污染物，它对环境质量有很强的破坏作用。并且还会对人体健康造成极大危害。同时还要注意如果

不能满足环保要求和安全生产要求,也可能带来巨大的经济损失。因此,新建装置应充分进行环境影响评价工作。

虽然国内还没有计划禁止 MTBE 的应用,但是 MTBE 在短期内将成为国内的主要能源,但是从长远来看,美国和加州等国家的禁令将会影响到 MTBE 在全球的应用和生产。虽然国内 MTBE 产量逐年增加,产量逐年增加,而 MTBE 对 MTBE 的需求也在不断增长,但随着 MTBE 技术的快速发展和在国内的推广,MTBE 对 MTBE 的依赖性将逐渐减弱,从而对我国的 MTBE 产业产生更多的冲击。在国内 MTBE 装置的模式越来越大,施工也越来越严格。

4.2 未雨绸缪,关注转产技术

鉴于 MTBE 技术的发展趋势,尽早找到解决方案是明智的选择,而在不加入 MTBE 的情况下,更能抢占先机,所以应该重视对已有设备的改造技术。当前最重要的一种拟烷基化工艺是将 MTBE 设备改造成异辛烷,并在汽油中加入取代 MTBE。例如,美国的催化精制技术与意大利的斯纳姆普罗盖蒂公司(Sn Progetti)共同研发的 CD Isonher 1 技术、芬兰 Fo Komm 石油天然气公司以及凯洛格·布朗路特(KBR)的 NexOctane(NexOctane)。这一技术已在加拿大埃德蒙顿 MTBE 工厂取得了很好的应用。另外,由美国 UOP 公司研发的 InAlk 1 工艺、法国国际原油研究所研发的 SelectopolL41 工艺等,均能使 MTBE 设备轻松转化为异辛烷。

此外,MTBE 设备改用乙基丁基醚(ETME)代替 MTBE 作为汽油的代用品,ETME 与 MTBE 相比,其混合的辛烷值较高,雷德蒸汽压低,易于混合汽油,沸点高,水中溶解度低,对环境污染小,原料乙醇无毒性,此工艺目前国内齐鲁石油化工研究所已经实现百吨的中试生产。为现有和在建 MTBE 设备的开发工作带来了良好的发展前景。

4.3 大力开发 MTBE 的用途,进行深加工 MTBE

MTBE 不仅用作汽油的助燃剂,而且也是很好的反应介质,例如异戊烯、甲酯、苯酚的烷基化等。生产叔丁胺,三甲基乙酸、叔丁醇、叔丁氧基乙酸,为其他精细化学品生产的高质量原材料。MTBE 是一种常用的丁二烯,也就是丁二烯的一种特殊的产品。目前,国内已有十多家企业建有异丁烯装置。国内生产异丁烯的厂家很多,主要分布在山东、河南、江苏等地。在山东鲁南化工、洛阳石化、天津石化等地,建有 2 套异丁烯装置;在广东湛江、茂名等地,建有 2 套异

丁烯装置;在山西大同、鄂尔多斯,建有 2 套异丁烯装置。异丁烯的价格为每吨 2000-3000 元。异丁烯经裂解制得的液体产品——苯乙烯,占异丁烯总生产规模的 70% 以上,主要用于生产改性苯乙炔、苯乙烯/聚苯乙烯等下游产品,而苯乙烯可用于生产增塑剂和增粘剂。MTBE 可用作溶剂和反应试剂,也可通过与丁烯或戊烯等其他轻烃反应制取叔丁醇,可用作乙腈、邻苯二甲酸二辛酯等精细化学品的原料。MTBE 可以用作有机合成中的催化剂和溶剂,其最大的优点是无毒害,因此可作为合成有机化合物催化剂。

5 结语

MTBE 对空气、地下水、饮用水造成了严重的污染和危害,目前美国多数城市均已禁用 MTBE。但是,由于我国的经济高速发展,汽车数量将迅速增长,对汽油的需求也将迅速上升,而目前 MTBE 的禁止对我国市场造成了一定的影响,所以,对 MTBE 的需求在未来一定时期内会持续上升。MTBE 在新厂或改扩建时,应该采取 MTBE 组合或改型工艺,既可以有效地解决能耗问题,也可以避免 MTBE 在实际应用中的应用。我们应当积极发展 MTBE 的其他应用,例如将 MTBE 作为丁基橡胶的原材料进行热解生产;用 MTBE 作为溶剂进行异戊烯、甲酯和苯酚的合成;对 MTBE 的生产设备进行了改造,以制备异辛烷;用于生产其他精细化学品的叔丁醇、叔丁胺、叔丁氧基醋酸等。为解决未来我国汽车尾气净化过程中遇到的问题提供了有益的借鉴。此外,在防渗工作中,我们应该吸取外国的经验和教训,尽早制订有关的法律和条例,使我们能够更好地防止 MTBE 的危害。

参考文献:

- [1] 张军. 烷基化油生产技术与市场前景分析 [J]. 中国石油和化工经济分析, 2017(03):54-56.
- [2] 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.
- [3] 李玉芳, 李明. 乙二醛生产技术进展及市场前景分析 [J]. 精细石油化工进展, 2011,12(01):46-52.
- [4] 董满祥, 马智, 常侃. MTBE 生产技术与市场前景分析 [J]. 石油化工应用, 2007(01):6-9.
- [5] 杭道耐. 甲基叔丁基醚生产现状及展望 [J]. 化学工业与工程, 2018(04):23-30.

作者简介:

冉硕(1981-),男,汉族,硕士研究生,毕业于辽宁石油化工大学化工学院,研究方向:石油化工。