

甲基叔丁基醚生产技术与国内市场未来发展分析

Production Technology of MTBE and Future Development Analysis of Domestic Market

吴健明 (中海油气(泰州)石化有限公司, 江苏 泰州 225300)

Wu Jianming(CNOOC Taizhou Petrochemical Co., Ltd., Jiangsu Taizhou 225300)

摘要: MTBE 被广泛应用于汽车等领域, 但自 2020 年起 MTBE 不能在作为汽油调和组分, 因此, MTBE 技术急需进一步创新与发展。鉴于此, 本文主要是对 MTBE 技术研究及其未来发展探索, 并以此为相关工作人员提供参考与借鉴。

关键词: MTBE 技术; 未来发展; 应用探索

Abstract: MTBE is widely used in automobile and other fields, but since 2020, MTBE cannot be used as gasoline blending component. Therefore, MTBE technology needs further innovation and development. In view of this, this paper mainly explores the MTBE technology research and its future development, and provides reference for relevant staff.

Keywords: MTBE technology; Future development; Application exploration

0 引言

MTBE 即甲基叔丁基醚, 其本质是一种有机化合物, 分子式为 $C_5H_{12}O$, 在普通条件下表现为无色透明的液态且具备醚的气味, 甲基叔丁基醚性质为易溶于乙醚、乙醇等物质、不溶于水, 其在实际反应中通常充当性能较为优良的抗爆剂或高辛烷值汽油添加剂, 对工业生产十分重要^[1]。因此, 本文的主要内容是分析与研究 MTBE 技术及其未来发展。

1 甲基叔丁基醚 (MTBE) 相关概述

1.1 用途

现阶段, MTBE 通常将其应用于汽车领域以及化工领域等。首先在汽车领域中该物质通常作为汽油添加剂进行使用, 其具备溶于汽油、吸水少、对环境无污染特点, 同时甲基叔丁基醚还拥有强燃烧性、化学结构稳定以及遏制臭氧分子的形成等性质, 因此将其应用于汽油中以此实现缩短汽车冷启动所需时间并提高汽车加速度, 除此之外其在汽车中使用时还可以在在一定程度上降低汽车尾气中一氧化碳的浓度与其他有害物质含量, 如丁二烯、臭氧苯等, 通常情况下一氧化碳浓度会减少 30% 左右。其次在化工领域中使用甲基叔丁基醚时通常将其作为一种较为重要的化工原料, 以裂解工程将甲基叔丁基醚制备为纯度较高的异

丁烯, 而后利用高纯度异丁烯制备丁基橡胶等相关产品。

1.2 储存方式

由于甲基叔丁基醚沸点较低且具备强燃烧性, 因此在存放该物质时需要确保存放位置具备通风、阴凉以及干燥等特点并且温度不得高于 37°C , 确保存放位置附近区域不存在热源、火种以及氧化剂等易燃物品。存放时需要确保存放容器的有效密闭, 切忌混储。杜绝使用易产生火花的设备或机械工具在存放区操作。若出现甲基叔丁基醚泄露情况时, 则首先需要立即疏散泄露区周边人员, 而后立即切断火源、电源, 为紧急处理人员佩戴正压式呼吸机并科学穿戴防护服, 进入泄露现场根据泄露程度不同采用不同应急处理方式进行处理, 在紧急处理期间需要处理人员第一时间判断甲基叔丁基醚泄露位置附近是否存在下水设施, 防止泄漏物沿下水设施流入地下。

2 甲基叔丁基醚生产技术

MTBE 即甲基叔丁基醚的辛烷值较高, MON 可达到 101、RON 可达到 117。此种性质是生产含氧、低芳烃、无铅以及高辛烷值车用汽油的最佳材料。而随着对 MTBE 的不断探索与创新, 通过深化含氧新配方汽油的应用, 有效促进了甲基叔丁基醚高辛烷值组合

物质的发展^[2]。甲基叔丁基醚首次诞生是由 1973 年的意大利通过世界上第一套 0.1Mt/a 的生产装置而生产,自该装置面世以来随着对其进行不断的优化与改进,在 1990 年世界甲基叔丁基醚年产量以达到 10Mt,而在 2000 年 MTBE 的年产值高达 30Mt,随着甲基叔丁基醚的优势与特点不断被人们所挖掘和探索,MTBE 也逐渐成为了世界近几十年间发展最为迅猛的石油化工产品之一。

我国为顺应时代发展、契合时代环境自 70 年代末便开始积极探索并深化石油化工发展、汽油改质条件以及甲基叔丁基醚生产技术等相关研究。在实际生产过程中通常将甲醇和叔丁醇或异丁烯和甲醇作为甲基叔丁基醚的生产原料,除此之外,也可以使用环氧丙烷/甲基叔丁基醚的联产法进行生产。合成 MTBE 的主要工艺为醚化技术。通过不断学习与优化 MTBE 的制备技术,如混相反应蒸馏、催化蒸馏、混相床反应、膨胀床反应、固定床外循环反应以及列管固定床反应等相关技术,我国在上述技术中的部分技术水平已经超过国外同类技术水平。甲基叔丁基醚在化工领域中的主要应用方向便是催化剂和生产工艺等方面。随着我国在甲基叔丁基醚生产方面的不断探索与研究,现阶段我国已拥有百余套正在运行的甲基叔丁基醚生产设备,据市场数据表示 2021 年我国 MTBE 总产值约在 2360 万 t 左右,并且随着社会的不断发展、科技的不断进步以及绿色环保理念的不断深化,甲基叔丁基醚的应用范围也会愈加广泛与科学。

2.1 列管固定床反应技术

在 MTBE 的实际生产与合成过程中使用列管固定床反应技术的原理如下,以列管固定床反应器中的催化剂作为基础反应条件,将甲醇与碳四物料中的异丁烯进行反应,在反应过程中由于存在催化剂因此需要通过壳层冷却水降低反应过程中的热量。在实际生产过程中由于存在多种不确定因素因此无法对生产中损耗与所需物品含量进行精准把控,在反应结束后会残留剩余物质,为确保下次反应过程的顺利则需要将上次的反应剩余物质清除。利用共沸蒸馏塔分离生成的甲基叔丁基醚产品,而未参加反应的甲醇和碳四物料则从共沸蒸馏塔塔顶流出,利用水萃取分离技术与甲醇精馏技术对甲醇和碳四物料的混合物进行操作,将未反应的甲醇析出。在实际生产过程中,由于该工艺流程存在催化剂的使用步骤,因此利用该技术进行甲基叔丁基醚产品生产的效率较高。但所用反应器结构较为复杂且造价较高,并且在实际反应过程中虽然外

反应器利用水冷却技术散热,但催化剂床层中仍存在未彻底消耗的热源,在无法充分清除反应热的前提下会在一定程度上降低反应速率。随着 MTBE 生产技术的不断革新与优化,该技术在 实际生产与新建 MTBE 生产厂中使用较少^[3]。在实际生产过程中会根据对 MTBE 生产质量要求不同和生产原料类型不同改变反应式,流程上有两反应器搭配三分馏塔或一反应器搭配三分馏塔等方式。

2.2 膨胀床反应技术

以膨胀床反应技术为基础开展 MTBE 生产的流程如下,首先将 MTBE 的生产原材料即甲醇和碳四物料根据具体需求按一定比例进行混合。其次将混合后的生产原材料在反应器底部自上而下低流经膨胀床反应器与催化剂反应床层,在催化剂的作用下开始反应,当生产原材料数量达到一定程度时催化剂反应床层便开始膨胀,在膨胀过程中催化剂床层会产生一定幅度的晃动,晃动过程中催化剂会在不规则运动下加大与生产原材料之间的接触面积,有效提高催化剂利用率与其活性,加快催化剂反应床层的传热与传质速率,在一定程度上提高了反应过程中的热扩散速率,使整个床层热量分布均匀、温度一致,消除了局部热点现象。在此种反应条件下会避免催化剂因局部热点现象而导致催化剂活性受损的情况。最后为确保在反应过程中有效控制整体反应温度,则需要以水冷方式对反应后的部分混合物进行降温并将其循环至反应器底部,从新开始自上而下的循环反应。该技术在 实际生产过程中的优势如下,有效降低副产物生成数量、加强催化剂利用率、减少所需能源消耗与成本开销。不仅如此,该技术所使用的反应器结构较为简单,降低了催化剂装卸过程中的复杂度。但是就该生产技术与反应器性质而言,其可操作空间小、操作弹性低,无法根据具体需求与 MTBE 质量要求灵活优化反应步骤与反应原材料,并且由于该反应过程中涉及膨胀晃动,因此对催化剂的耐磨性与强度有一定要求。

2.3 催化蒸馏反应技术

在甲基叔丁基醚的实际生产过程中,若利用上述几种生产技术,则异丁烯的转化率仅能达到 90% 至 95%,若生产需求中存在对甲基叔丁基醚的质量要求,规定异丁烯转化率高于 99.5%,则无法利用上述技术实现此需求^[4]。因此结合实际情况为切实有效提高异丁烯转化率则需要以反应、分离、再反应、再分离的生产流程提高 MTBE 的质量,但此生产流程在实际应用中投资大、耗时长、耗能高。CDTECH 公司研发了

催化蒸馏技术, 催化蒸馏技术本质是将反应步骤与产品分离步骤置于同一台反应器中, 实现并行操作。具体而言, 就是在催化蒸馏塔中同时进行甲基叔丁基醚的合成反应与反应产物分离, 在此过程中精确控制分离产物量, 确保反应全过程处于完全反应状态, 并且利用反应过程中所产生的热量进行分馏作业, 在此种反应环境下不仅可以避免反应区出现热点超温情况, 同时也实现了利用外部冷却设备对反应温度进行有效控制的效果, 在节省投资的同时减少了能源的消耗。从微观角度而言, 在催化蒸馏塔的某个分子反应过程中, 该技术中的分离操作会降低反应分子式中 MTBE 的浓度含量, 在原料浓度不变的前提下降低产物浓度含量会加快整个反应分子式的反应速率, 使整个反应分子式向生成反应物, 即甲基叔丁基醚的方向持续进行, 以此不断提高异丁烯的转化率, 进而确保异丁烯转化率达到 99.5%。

3 国内甲基叔丁基醚未来发展分析

3.1 甲基叔丁基醚在化工领域的应用前景

目前在化工产业中应用 MTBE 的主要目的便是提取高纯度的异丁烯, 而高纯度异丁烯是制备丁基橡胶或聚异丁烯的主要原材料。虽对 MTBE 反应物中存在的芳烃、水以及硫等物质并未提出明显需求, 但制备上述两种材料时所使用的异丁烯纯度需要达到并超过 99%。可见 MTBE 生产反应技术的高要求、高标准^[5]。但是现阶段多数 MTBE 生产厂商所制作的 MTBE 均无法满足化工行业实际需求, 对于化工行业而言 MTBE 是其主要的生产原材料之一, 因此对该物质的需求量较高, 只有 MTBE 质量符合《SH/T1550 工业用甲基叔丁基醚》标准规定, 化工级 MTBE 纯度 $\geq 98.5\%$ (wt), 才可以确保化工行业的高效率、高质量运营。因此需要结合现阶段化工产业发展方向与发展需求, 对现有的 MTBE 生产反应技术与相关设备进行不断的优化与改进, 积极探索新技术的使用方式、使用条件以及使用范围, 以此确保 MTBE 质量不断提高, 产量与质量契合我国现阶段化工行业实际需求^[6]。

3.2 甲基叔丁基醚在调油领域的应用前景

随着社会经济体系的不断发展与壮大, 我国调油行业与炼油行业均以迅猛态势不断发展。在全球化经济体系的背景下, 我国原油对外的依存程度逐渐提高, 而我国作为人口大国对油品的需求量势必会十分庞大。在科技不断发展与进步的环境下, 原油也逐渐被应用于各个领域之中, 导致各行业对原油的需求程度与质量要求急剧提高, 其中包括环保要求、质量要求、

数量要求等各个方面。以汽车行业为例, 未来我国汽油首选的辛烷值调合组分仍为甲基叔丁基醚^[7]。随着我国逐渐深化绿色环保理念, 对汽油的各项新标准也被逐渐提出, 其对硫含量的限值也在随之下降, 如国 II、国 III、国 IV、国 V、国 VI ab 标准的汽车排放标准中对汽油中硫含量要求分别如下, 小于 $500 \mu\text{g/g}$ 、 $150 \mu\text{g/g}$ 、 $50 \mu\text{g/g}$ 、 $10 \mu\text{g/g}$ 。若以国 II 或国 III 的排放标准为例则尽管将汽油中的甲基叔丁基醚成分调至 15% 也不会使汽油中硫含量产生较大波动^[8-9]。但若以国 IV 或国 V 为例, 则尽管将汽油中的甲基叔丁基醚成分控制在 10% 以内, 则也会导致汽油中的硫含量浓度不符合相关排放标准, 提高了汽油中含硫量超标的概率。现阶段我国在优化汽油质量过程中的主要困难便在于如何解决调油市场不会再提高发展、装置需要优化提升以及转型问题。

4 结束语

综上所述, 在未来发展道路中我国对 MTBE 的质量要求会更高, 纯度低于 95% 且硫含量高于 $300 \mu\text{g/g}$ 的 MTBE 会逐渐淡出我国市场。结合我国发展方向与战略目标分析, MTBE 未来发展方向应主要在于优化相应的生产工艺与生产设备方面, 以此降低其中的硫含量浓度, 提高其纯度, 有效推动我国各个战略方针的落实。

参考文献:

- [1] 沈鹏飞, 侯文杰, 许明杰, 蒋里锋. 甲基叔丁基醚的市场现状及工艺技术进展 [J]. 化学工程师, 2018, 32(01): 50-53+61.
- [2] 李金马, 史少君, 蒋俊彦. 螺杆式蒸汽热泵在 MTBE 装置中的应用 [J]. 化工设备与管道, 2021, 58(1): 55-59.
- [3] 易金华, 张甫, 赵丽京. 气体分馏装置改造为 MTBE 装置的工程实践 [J]. 炼油与化工, 2021, 32(4): 21-25.
- [4] 张明辉. MTBE 装置反应系统点蚀问题浅析 [J]. 石油和化工设备, 2021, 24(12): 140-145.
- [5] 李俊. 碳四芳烃联合装置凝液余热利用技术改造实践 [J]. 山东化工, 2021, 50(10): 146-147.
- [6] 丁国勇, 庞日森, 苏瑞康. 基于降低 MTBE 硫含量技术改造的工艺 [J]. 科学与财富, 2020(19): 117.
- [7] 林祥钦, 王圆圆. 碳四分离及深加工技术探讨 [J]. 化工管理, 2020(1): 44-45.
- [8] 罗勤高, 等. 不同原料下甲基叔丁基醚装置的技术经济分析 [J]. 石油化工技术与经济, 2022, 38(1): 9-12.
- [9] 李凯华, 石丕星, 丁苏苏, 等. 我国 MTBE 的生产使用现状及趋势分析 [J]. 化学工业, 2020, 38(1): 36-43.