

炼油厂 MTBE 装置技术改造及经济效益分析

王晓芳（淄博齐翔腾达化工股份有限公司，山东 淄博 255400）

摘要：介绍了现有 MTBE 装置采用国内先进的醚化-反应精馏技术，技术成熟、生产稳定、经济合理。拟建 2 万吨 / 年 MTBE 装置技术改造项目仍采用现有装置的醚化-反应精馏技术，结合现有装置的生产经验，进一步优化工艺流程，节能降耗，力争各项技术经济指标达到世界先进水平。按照一体化设计思路，装置各单元紧凑布局，新增部分设备布置与原有装置布置风格保持一致，做到占地面积小、布局合理、生产安全可靠、便于操作、维修及管理。充分利用现有装置的厂房和设备，以及公用工程、辅助设施和生活办公设施等，以节省投资，加快建设进度。本工程的辅助设施及公用工程依托现有设施。

关键词：MTBE；原料碳四；技术改造；经济效益；成本控制

0 引言

齐翔腾达现有一套 2 万吨 / 年 MTBE 装置，该装置为 2 万吨 / 年 甲乙酮装置提供原料碳四。由于齐鲁炼油厂生产工艺的调整，碳四原料的组成经常发生较大变化。现有 MTBE 装置已不能满足为甲乙酮装置提供原料碳四的要求，因此决定对现有 2 万吨 / 年 MTBE 装置进行技术改造，控制成本，提高公司的经济效益。

1 生产规模、产品方案及总物料平衡

1.1 生产规模及产品方案

按照目前碳四原料组成，拟建的 MTBE 装置技术改造工程处理碳四量为 80000 吨 / 年，额定设计规模为 2 万吨 / 年 MTBE。

装置年操作时数为：8000 小时，连续生产。装置操作弹性：60% ~ 110%。

按照目前碳四原料组成，本项目产品方案如下：

1.1.1 产品

甲基叔丁基醚（MTBE）：24664 吨 / 年，全部送齐翔腾达的异丁烯装置作原料。

1.1.2 副产品

醚后碳四：64352 吨 / 年，全部送齐翔腾达的丁烯分离装置作原料。

1.2 总工艺流程及物料平衡

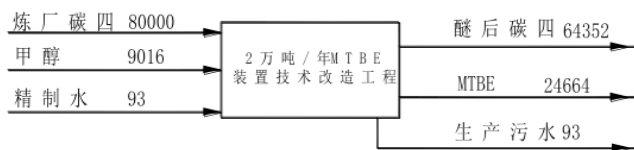
拟建 2 万吨 / 年 MTBE 装置技术改造工程由醚化、反应精馏和甲醇回收三个单元构成。

醚化单元采用筒式外循环醚化技术。来自界外的加氢后炼厂碳四通过醚化单元的筒式反应器，使其碳四中大部分的异丁烯和甲醇反应生成 MTBE（甲基叔丁基醚），然后送入反应精馏单元的反应精馏塔。在反应精馏塔中，残余的异丁烯继续与甲醇进行深度转

化反应。反应精馏塔底部采出的 MTBE 冷却后送出界外；脱除异丁烯的醚后碳四（异丁烯 ≤ 0.25%）由反应精馏塔顶部采出的醚后碳四在碳四水洗塔除去过剩的甲醇后送出界外。

含甲醇的萃取水进入甲醇回收塔，由甲醇回收塔顶部采出的甲醇返回至醚化单元；由甲醇回收塔底部采出的萃取水返回至碳四水洗塔作萃取水。

2 万吨 / 年 MTBE 装置技术改造工程总物料平衡见图 1：



单位：t/a

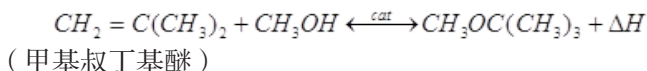
图 1

2 工艺技术路线的选择及工艺流程说明

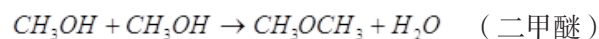
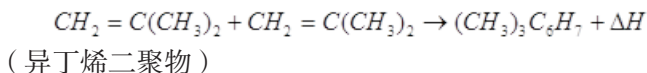
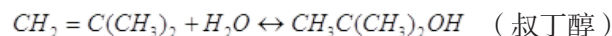
2.1 工艺技术路线的选择

MTBE 是利用混合碳四馏份中的异丁烯和甲醇，在磺酸阳离子树脂催化剂的存在下反应合成的。

其主反应方程式为：



副反应方程式为：



该工艺可以利用来自炼油厂催化裂化装置的碳四

馏份作原料,也可以采用来自裂解装置的碳四馏份作原料,碳四馏份中异丁烯的含量将决定工艺技术方案的选择。

根据淄博齐翔腾达化工股份有限公司提供的原料状况,该装置将主要采用炼厂碳四和外购碳四混合作原料,两股物料混合后异丁烯的平均含量约 19% 左右。醚化工艺主要有筒反与反应精馏工艺相结合技术、混相床技术、多级筒反和多级精馏技术。混相床技术仅适用于炼油型 MTBE 产品。由于反应精馏工艺将反应与精馏结合在一起,不仅回收了反应热而且还改善了反应和精馏的条件使异丁烯的转化率达到最高,并同时得到高纯度的 MTBE 产品。考虑到碳四原料组成可能发生的变化,本报告推荐筒反与反应精馏相结合的醚化技术。

2.2 工艺技术方案比较和选择的理由

目前国内广泛采用的 MTBE 工艺技术主要有:筒式外循环工艺技术、混相床反应工艺技术和催化蒸馏工艺技术。

2.2.1 筒式外循环工艺

筒式外循环工艺既可以用炼厂碳四作原料、也可以用裂解碳四作原料,反应器可按反应后剩余碳四的异丁烯含量分为一段、二段、三段,反应热由段间循环冷却器取出。三段筒式外循环式反应器异丁烯转化率可达 90 ~ 92%。

2.2.1.1 筒式外循环工艺的主要优点

①工艺流程简单、可靠、付反应少,产品收率高;
②对各种碳四原料适应性强,弹性大,操作平稳,开停车容易。

2.2.1.2 筒式外循环工艺技术的主要缺点

①反应热未能有效利用,操作费用高,能耗大;
②反应系统操作压力高,催化剂使用效率低。

2.2.2 混相床反应工艺

混相反应工艺在国内已经在上海、济南、哈尔滨、九江、兰州等 8 家炼油厂的 MTBE 装置上建成投产,国外大部分炼油厂均采用混相床工艺。

该工艺是控制反应压力使异丁烯和甲醇合成 MTBE 的反应热,引起床层物料升温,物料温度升高,反应速度加快,放出更多的热量,当床层温度达到该压力下的泡点温度时,物料开始汽化,反应热被汽化的物料吸收,床层温度始终维持在泡点温度下。合成反应一直在汽液混相状态下进行,经一段反应,异丁烯转化率可达 92 ~ 95%,无需外循环取热设备。

2.2.2.1 混相床反应工艺主要优点

①反应系统压力较低,反应热被充分利用,降低了能耗,节省投资;②催化剂使用效率高,操作平稳、方便;③工艺流程最简单,开停车容易,设备台数少。

2.2.2.2 混相床反应工艺主要缺点

异丁烯含量较高的碳四原料不宜采用。

2.2.3 催化蒸馏工艺

蒸馏是化工过程中的主要单元过程之一,尤其是在近代基本化工生产中,与该过程相关的设备、管道、仪表等的投资往往占到全装置投资的一半以上,所以受到普遍重视,已成为当代化学工程领域中发展的较为完整、成熟的部分。它的设计计算步骤虽然繁琐、复杂,但其根本的思路仍是利用汽液平衡进行平衡级的计算,以确定理论基数、各级的操作条件及其物料和能量衡算数据。

该工艺是将醚化反应与精馏和二为一,利用边反应边蒸馏的同步技术,使化学反应一直向生成 MTBE 的方向进行,达到异丁烯深度转化的目的。

2.2.3.1 催化蒸馏工艺主要优点

①由于及时地移走反应物 MTBE,使醚化反应始终向着生成 MTBE 的方向进行,因而异丁烯转化率高,一般在 98% 以上;②醚化反应和分离 MTBE 在同一设备中进行,反应热可直接用于精馏可节约能源。

2.2.3.2 催化蒸馏工艺主要缺点

①反应蒸馏塔结构复杂,造价高。分上塔和下塔双塔串联操作,停车和催化剂的装卸均比较麻烦;②异丁烯含量较高时,不能单独采用催化精馏技术,应采用筒式外循环反应器与催化精馏相结合的技术。

综上所述,根据齐翔腾达公司提供的原料组成,考虑到下游甲乙酮装置对丁烯原料的要求,本项目采用筒式外循环反应器(二段)与催化蒸馏相结合的工艺技术。

2.3 工艺流程说明

加氢后混合碳四由界外加氢单元送入装置内的碳四缓冲罐,然后由碳四进料泵加压并与甲醇按一定比例混合进入筒式反应器。在此碳四中大多数异丁烯与甲醇反应生成 MTBE。然后送入反应精馏塔。在反应精馏塔中,残余的异丁烯继续与甲醇进行深度转化反应生成 MTBE,同时碳四与 MTBE 在塔中不断地精馏分离,最终反应产物 MTBE(纯度达 98% 以上)由塔底流出经换热及冷却后送往齐翔腾达醚解制异丁烯装置。脱除异丁烯的醚后碳四(异丁烯 $\leq 0.25\%$)在甲

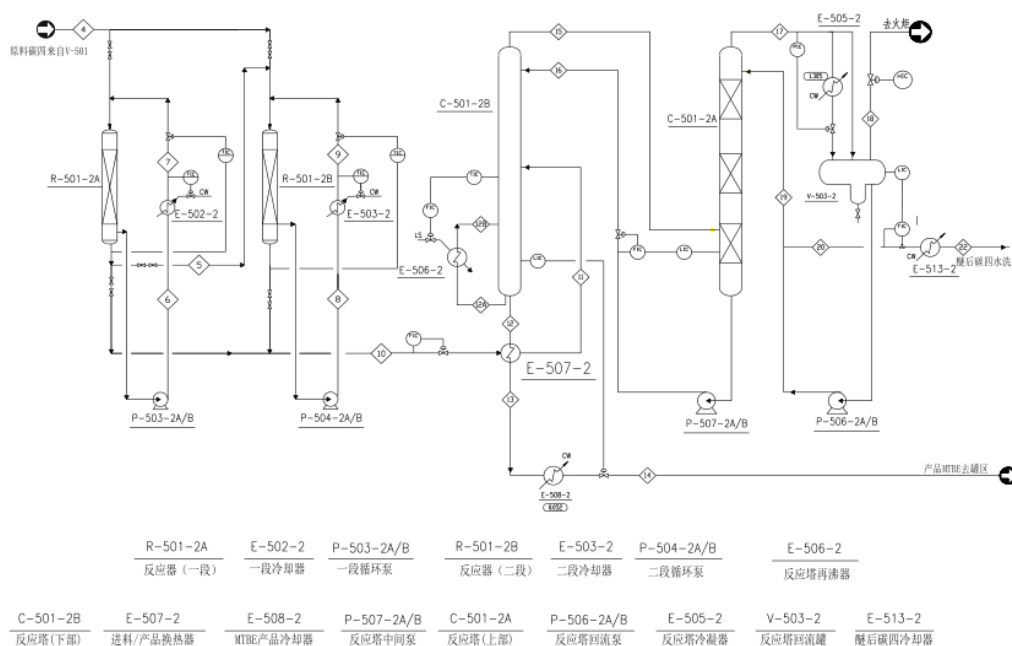


图 2

醇回收单元水洗塔除去过剩的甲醇后，送入齐翔腾达丁烯分离装置。塔底含甲醇吸收剂（富含甲醇水）送入甲醇回收塔回收甲醇后循环使用。由甲醇回收塔顶采出的甲醇返回到甲醇缓冲罐。

工艺流程如图 2。

3 经济效益分析

齐翔腾达化工通过对其现有 MTBE（甲基叔丁基醚）装置的技术改造，不仅提升了碳四资源的利用效率，还构建了一个更加完善的碳四产业链，实现了经济效益与社会效益的双重提升。具体来说，这一策略包括以下关键点：

3.1 原料利用与优化

齐翔腾达利用齐鲁石化公司的碳四资源作为原料，这些碳四资源主要来源于齐鲁炼油厂。

通过 MTBE 装置处理，碳四中的异丁烯被转化为 MTBE，而剩余的醚后碳四则进一步加工成高纯度丁烯。

3.2 技术改造与生产链整合

利用现有设施如 MTBE 装置的框架、管廊、公用工程系统等进行技术改造，降低了成本并加速了项目的实施。

MTBE 装置改造后，产品 MTBE 可以供应给异丁烯装置作为原料，同时产生的甲醇也可以循环使用，形成了一个闭环的原料供给系统。

3.3 经济效益与市场前景

技术改造后的 MTBE 装置能够为下游装置提供稳定的原料，从而减少原料和产品的储运费用，提高生

产链的整体经济效益。

基于齐翔腾达过往的销售数据和市场调研，甲乙酮与异丁烯的市场需求持续增长，确保了产品销路无忧。

3.4 原料供应链的稳定性

主要原料如炼厂碳四和甲醇通过管道直接从齐鲁石化公司输送，保证了原料供应的稳定性和可靠性。

3.5 企业战略与未来发展

这一改造项目不仅增强了齐翔腾达的碳四资源综合利用能力，也为其未来的发展奠定了坚实的基础，增加了企业的市场竞争力和发展潜力。

总之，齐翔腾达通过这一系列措施，成功地将碳四资源转化为高附加值产品，并构建了一条高效、环保且经济的碳四产业链，展现了其在化工行业的创新能力和可持续发展战略。

参考文献：

- [1] 吴德荣, 王玉枫, 等. 炼油 MTBE 装置扩能改造技术分析 [J]. 石油化工, 2022(12):355-356.
- [2] 夏清, 贾绍义. 炼油厂 MTBE 装置所遇问题及技术方案 [J]. 化工原理, 2022(3):10-12.
- [3] 董继军, 李苏芹, 等. 石油化工企业设计防火标准 [J]. 化工管理, 2018(09):50-53.
- [4] 刘国胜, 谢涛. MTBE 装置扩能改造技术路线的选择及分析 [J]. 中外能源, 2019, 14(6):5-6.
- [5] 乌忠理, 李炯, 刘升阳. MTBE 装置小改造的技术经济分析 [J]. 化学工程与装备, 2022(6):3-4.