

# MTBE 生产过程中催化剂性能优化技术研究

谢景林

中国石油化工股份有限公司茂名分公司 广东茂名 525000

**【摘要】**针对MTBE装置运行后期催化剂活性逐渐下降,导致异丁烯转化率低、产品纯度低等问题,研究以某石化企业为例,分析MTBE生产后期出现的问题及原因,并从提升进料温度、反应压力、控制醇烯比等方面提出催化剂性能优化策略。优化后结果表明,在进行相应的优化后,异丁烯转化率维持在93%以上、MTBE纯度始终超过98.88%>98.50% (厂控指标),合格率达到100%、催化剂延长使用4个月。

**【关键词】**MTBE装置;醚化反应;异丁烯;醇烯比

Study on catalyst performance optimization in MTBE production process

Xie Jinglin

MAOZHOU Branch of China Petroleum and Chemical Corporation Guangdong Maoxing 525000

**【Abstract】**To address the gradual decline in catalyst activity during the later stages of MTBE unit operation, which leads to low isobutene conversion rates and product purity issues, this study analyzes problems and causes in MTBE production through a petrochemical enterprise case. Optimization strategies for catalyst performance were proposed by adjusting feed temperature, reaction pressure, and alkyline ratio control. Post-optimization results demonstrated that after implementing these improvements, isobutene conversion rate remained above 93%, MTBE purity consistently exceeded 98.88%>98.50% (plant control indicators), qualification rate reached 100%, and catalyst service life was extended by 4 months.

**【Key words】**MTBE unit; etherification reaction; isobutene; alkyline ratio

甲基叔丁基醚 (MTBE) 作为高辛烷值汽油添加剂及重要化工原料,其生产效率与产品质量高度依赖催化剂性能。MTBE 因其优异的辛烷值提升能力及环保特性,成为全球炼油企业调节汽油品质的核心组分<sup>[1]</sup>。对于 MTBE,其主要是通过醚化反应制备而成,催化剂选用大孔径强酸性阳离子交换树脂。然而,传统生产工艺中催化剂失活快、副产物生成率高、能耗大等问题制约了产业可持续发展。

为此,本研究以某石化企业为研究对象,首先分析了该企业概况及制备 MTBE 的工艺流程,并详细阐述的反应机理。其次,深入剖析 MTBE 生产后期出现的问题及原因分析。最后,针对 MTBE 装置生产后期存在的问题,提出催化剂性能优化策略,以期能为 MTBE 产业绿色转型提供技术支撑。

## 1 案例介绍

### 1.1 企业概况

某石化企业的 MTBE 生产装置年设计产能为 10 万 t,选用大孔强酸性阳离子交换树脂作为催化剂。该装置投产后,醚化反应器的连续运行周期可维持 18 至 24 个月,与催化蒸馏塔内催化剂的服役周期基本一致,因此两者的催化剂更换

频率保持同步<sup>[2]</sup>。至 2024 年 4 月,该装置催化剂已持续使用三年,此时出现产品质量下降及 MTBE 合成效率降低等异常现象。

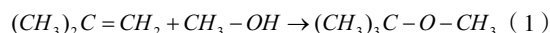
### 1.2 工艺流程

MTBE 生产单元通过混相反应器 (低温液-液强传质主反应)、催化蒸馏塔 (反应-分离深度耦合)、甲醇梯级循环回收三大模块的协同创新,构建了“高转化-高纯度-低能耗”的工艺闭环:混相反应器以大孔磺酸树脂催化填料与螺旋湍流强化技术实现异丁烯单程转化率突破 92%,配合在线红外监测动态调控原料配比;催化蒸馏塔通过规整填料-催化塔盘交替布置与热力学耦合设计,将未转化异丁烯深度转化至 99.5% 以上,同步完成 MTBE 侧线采出 (纯度  $\geq 99.7\%$ ) 与未反应组分分离;甲醇萃取-回收单元以热泵精馏与工艺水循环技术实现溶剂纯度  $\geq 99.9\%$ 、循环利用率  $> 95\%$ ,废水 COD 排放量降低至 50mg/L 以下。全流程通过磁稳定床流化催化、反应热梯级利用及智能前馈控制,使吨产品综合能耗降至 80-85kgce (降幅 30%)、碳排放强度缩减 35% (年减碳 1.1 万吨),并实现副产物 TBA 生成量从 1.2% 压缩至 0.3%,异构化增值效益达 1200-1500 万元/年,为炼化行业 MTBE 装置的低碳升级与质量跃迁提供了从单元设计到系统集成

的全链条技术范式<sup>[3]</sup>。

### 1.3 反应机理

在 MTBE 合成工艺中,工业甲醇与 C<sub>4</sub>馏分所含的异丁烯组分,主要在恒定的温度条件下,通过大孔强酸性阳离子交换树脂的催化作用,发生醚化反应生成甲基叔丁基醚,反应过程可表示为:



同时,在生产过程中,上述反应为主反应,同时也伴随着多种副反应:(1)原料中的水分与异丁烯发生水合反应生成叔丁醇(TBA);(2)异丁烯分子间发生聚合反应形成二异丁烯(DIB)等低聚物;(3)甲醇分子间脱水缩合生成二甲醚(DME)。

## 2 MTBE 生产后期出现的问题及原因分析

### 2.1 问题分析

#### (1) MTBE 质量分数降低

至 2024 年 4 月,该装置生产产品出现不合格情况,具体详见表 1。

#### (2) 异丁烯转化率降低

至 2024 年 5 月,异丁烯转化率逐渐下降,在对其装置进行调整后逐渐好转,但在运行两个月后,于 5 月再次下降,具体详见表 2。

表 1 MTBE 质量分数 (w/%)

| 时间   | 甲醇   | 碳四   | 叔丁醇  | MTBE  | 碳五   | 丙酮   | MSBE | 碳八   |
|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|
| 4-10 | 0.00 | 0.39 | 0.09 | 98.60 | 0.54 | 0.00 | 0.31 | 0.01 |
| 4-11 | 0.00 | 0.42 | 0.08 | 98.50 | 0.65 | 0.00 | 0.29 | 0.01 |
| 4-12 | 0.00 | 0.46 | 0.09 | 98.40 | 0.71 | 0.00 | 0.27 | 0.01 |
| 4-13 | 0.00 | 1.57 | 0.08 | 98.15 | 0.83 | 0.00 | 0.28 | 0.01 |
| 4-14 | 0.00 | 0.33 | 0.09 | 98.85 | 0.43 | 0.00 | 0.19 | 0.01 |
| 4-15 | 0.00 | 0.14 | 0.11 | 99.20 | 0.11 | 0.00 | 0.35 | 0.02 |

表 2 异丁烯转化率

| 时间  | 2024 年 5 月 |        |        | 2024 年 6 月 |        |        |
|-----|------------|--------|--------|------------|--------|--------|
|     | 10 日       | 11 日   | 12 日   | 18 日       | 19 日   | 20 日   |
| 转化率 | 93.58%     | 92.19% | 90.77% | 93.15%     | 91.48% | 89.44% |

### 2.2 原因分析

#### (1) 反应温度

在 MTBE 装置中,主要是在混相反应器发生可逆放热反应。在此过程中反应物料部分出现汽化现象,由于汽化吸热,可有效降低反应温度,使其保持在稳定状态。现有研究指出,在 MTBE 反应处于稳定状态时,若提升反应温度,则会影响异丁烯转化率<sup>[4]</sup>。但是,在 MTBE 反应未达到平衡状态时,可通过提升反应温度的方式促进异丁烯转化。在催化剂加入后,由于活性较高,可使反应在短时间内达到平衡,此时若提升反应温度,反而会影响异丁烯的转化。在生产后期,催化剂的活性逐渐降低,打破反应平衡,此时便可通过提升反应温度的方式,促进异丁烯转化。因此,为确保异丁烯转化率达到最大,需严格控制反应温度。

#### (2) 反应压力

在混合反应器运行过程中,其运行压力需维持在反应物料出口温度对应的饱和蒸气压水平<sup>[5]</sup>。也就是说,通过调节反应压力,便可实现反应温度的限制。在催化剂投入初期与中期,由于催化剂活性较高,即使反应温度相对较低,体系也能快速达到化学平衡状态,完全符合工艺需求,因此该阶段可采取较低的操作压力。然而,随着催化剂使用进入后期,

其活性逐渐下降,此时适度提升反应温度将有效促进异丁烯转化率的提高。基于此,通过调高反应压力来相应提升反应温度,可以抵消因催化剂活性衰减导致的转化率下降问题。

#### (3) 醇烯比

在 MTBE 装置中,进料醇烯比为原料中甲醇与异丁烯的摩尔比。在装置运行过程中,甲醇与异丁烯的质量消耗相同。在醇烯比较高,甲醇过量的情况下,易反应生成二甲醚,使得产品纯度降低,增加未反应甲醇的残留量,影响后续分离。在醇烯比较低,甲醇不足的情况下,异丁烯易发生自聚生成二聚物,在堵塞催化剂通道的同时,导致催化剂失活,进而降低异丁烯转化率,严重影响产品纯度。

#### (4) 原料中碳五 (C<sub>5</sub>) 组分的影响

在 MTBE 装置运行过程中,C<sub>5</sub>基本不参与反应,但由于其沸点高于 C<sub>4</sub>和甲醇形成的共沸物,且属于 C<sub>4</sub>混合物中的高沸点组分,最终会残留在 MTBE 产品中,导致产品质量下降。此外,由于 C<sub>5</sub>的沸点低于 MTBE,难以通过塔顶排出,容易在催化蒸馏塔内不断富集。在富集量相对较大的情况下,则会影响催化蒸馏塔的正常运行,进而产生相应的温度波动,严重影响分离效果。在此种情况下,只能通过降低塔底蒸汽量的方式,促使温度平衡,使 C<sub>5</sub>顺利从塔底排除。

但是,此种方式获导致 MTBE 产品中  $C_5$  含量增加,未完全分离的  $C_4$  组分残留增多,进一步影响产品纯度。

### 3 优化方案

#### 3.1 控制合适的醇烯比

在 MTBE 装置运行过程中,甲醇进料系统主要分为主进料路径与辅助进料路径。其中,前者主要为甲醇与  $C_4$  馏分混合后进入反应器,后者作为充甲醇直接注入催化蒸馏塔反应段。通过控制甲醇的进料量,可显著提升异丁烯转化率,故需将醇烯比控制在 1.05–1.20 范围内。在催化剂高活性阶段(生产初期与中期),反应器进料醇烯比保持在标准控制值(1.15),催化蒸馏塔补充甲醇量需控制在最佳操作区间(0.20–0.25 t/h)。在催化剂失活阶段(运行超过 1 年设计周期),需将醇烯比下调至 1.10,以此来维持适宜的反应器操作条件(温度/压力),避免甲醇过量富集,影响催化剂活性。同时,将补充甲醇量提升至 0.45–0.55 t/h,确保塔内反应段充分转化,补偿反应器转化效率下降。通过上述调整方式,既保证了反应器的稳定运行,又为催化蒸馏塔提供了充足的反应原料,实现了全流程的优化控制。

#### 3.2 严格控制原料质量

对于 MTBE 装置,  $C_4$  原料的质量控制需实施全流程协同管理,从催化裂化(FCC)源头优化反应条件(控制 500–510  $^{\circ}\text{C}$  反应温度、60–70 催化剂活性)以抑制  $C_5$  生成,并通过分馏系统(塔顶温度  $\leq 85^{\circ}\text{C}$ 、压力  $\geq 1.2\text{MPa}$ )降低液化气中的  $C_5$  含量;在碱洗塔环节,优化碱洗塔操作条件:控制碱液( $\text{NaOH}$ )浓度一般控制在 5%–15%,过高易导致碱液夹带,调节碱洗温度温度适宜(40–60  $^{\circ}\text{C}$ ),降低碱液挥发,减少夹带,适当提高碱洗塔压力在(如 0.5–1.0 MPa),可减少碱液雾沫夹带。碱洗后的  $C_4$  馏分进入水洗塔,用软化水或脱盐水洗涤,去除残留的微量碱液( $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$  等),在碱洗塔出口或水洗后  $C_4$  管线安装 pH 计,确保  $C_4$  馏分呈中性( $\text{pH} \approx 7$ );在脱戊烷塔环节,采用双参数调控(塔底温度 70–75  $^{\circ}\text{C}$ 、回流比 1.8–2.2)并配套在线分析,确保  $C_5$  脱除率  $\geq 99.5\%$ ;同时建立三级质量指标( $C_5 \leq 0.5\%$ 、二烯烃

$\leq 1000\text{ppm}$ 、硫  $\leq 50\text{ppm}$ ),结合前馈–反馈控制及原料溯源系统,实现上下游数据互通与异常快速响应,确保 MTBE 装置进料符合工艺要求,为后续工序创造良好条件。

#### 3.3 控制进料量

在生产后期,由于催化剂活性较低,故需维持稳定的进料流量,负荷调整应采取小幅度阶梯式调节(建议幅度  $\pm 5\%$ ,速率  $\leq 2\%/h$ ),确保  $C_4$  与甲醇充分混合预热。此阶段推荐装置在 85–90%设计负荷下运行,既可提高异丁烯转化率 3–5 个百分点,又能提升装置平稳率 15%以上,同时严格禁止超负荷操作。通过优化进料控制和负荷管理,可有效补偿催化剂活性衰减,延长催化剂使用寿命,并保障产品质量稳定。

### 结论:

MTBE 是一种优良的高辛烷值汽油添加剂和抗爆剂,可提高汽油的辛烷值,增加氧含量,使燃烧更充分,从而减少发动机爆震,降低一氧化碳排放。催化剂作为 MTBE 生产过程中的重要部分,其生产后期容易出现失活的情况,严重影响 MTBE 生产效率。为有效提升 MTBE 装置运行后期催化剂活性逐渐下降问题,本文以某石化企业为研究对象,并从提升进料温度、反应压力、控制醇烯比等方面提出催化剂性能优化策略,并得出以下结论:

- (1) 通过严格控制进料温度,可有效提升反应效率。
- (2) 在生产后期,通过提升反应器内部压力,可在提升反应温度的同时,促进异丁烯转化。
- (3) 通过合理的控制醇烯比,可确保塔内反应段充分转化,补偿反应器转化效率下降。
- (4) 通过合理控制原料质量,可确保 MTBE 装置进料符合工艺要求,为后续工序创造良好条件。
- (5) 通过优化碱洗塔操作,可有效减少碱洗过程中碱性物质夹带,确保  $C_4$  馏分的清洁度,避免对下游 MTBE 催化剂造成毒害。
- (6) 通过优化进料控制和负荷管理,可有效补偿催化剂活性衰减,延长催化剂使用寿命,提升产品质量。

### 参考文献

- [1]崔盼.MTBE 生产过程中的催化剂性能优化与经济效益分析[J].中国化工贸易, 2024, 16: 55–57.
- [2]翟凤阁,秦胜,陈豹.MTBE 反应精馏塔更换催化剂的流程优化改造[J].当代化工, 2018, 47(2): 3.
- [3]谭捷.甲基叔丁基醚生产技术研究进展[J].精细与专用化学品, 2021, 29(3): 3.
- [4]侯宝珍,李治明.MTBE 装置催化剂运行后期出现的问题及优化对策[J].云南化工, 2023, 50(10): 116–119.
- [5]苏俊杰.MTBE 装置运行中催化剂活性变化趋势分析及应对措施分析[J].中国石油和化工标准与质量, 2019(2): 2.