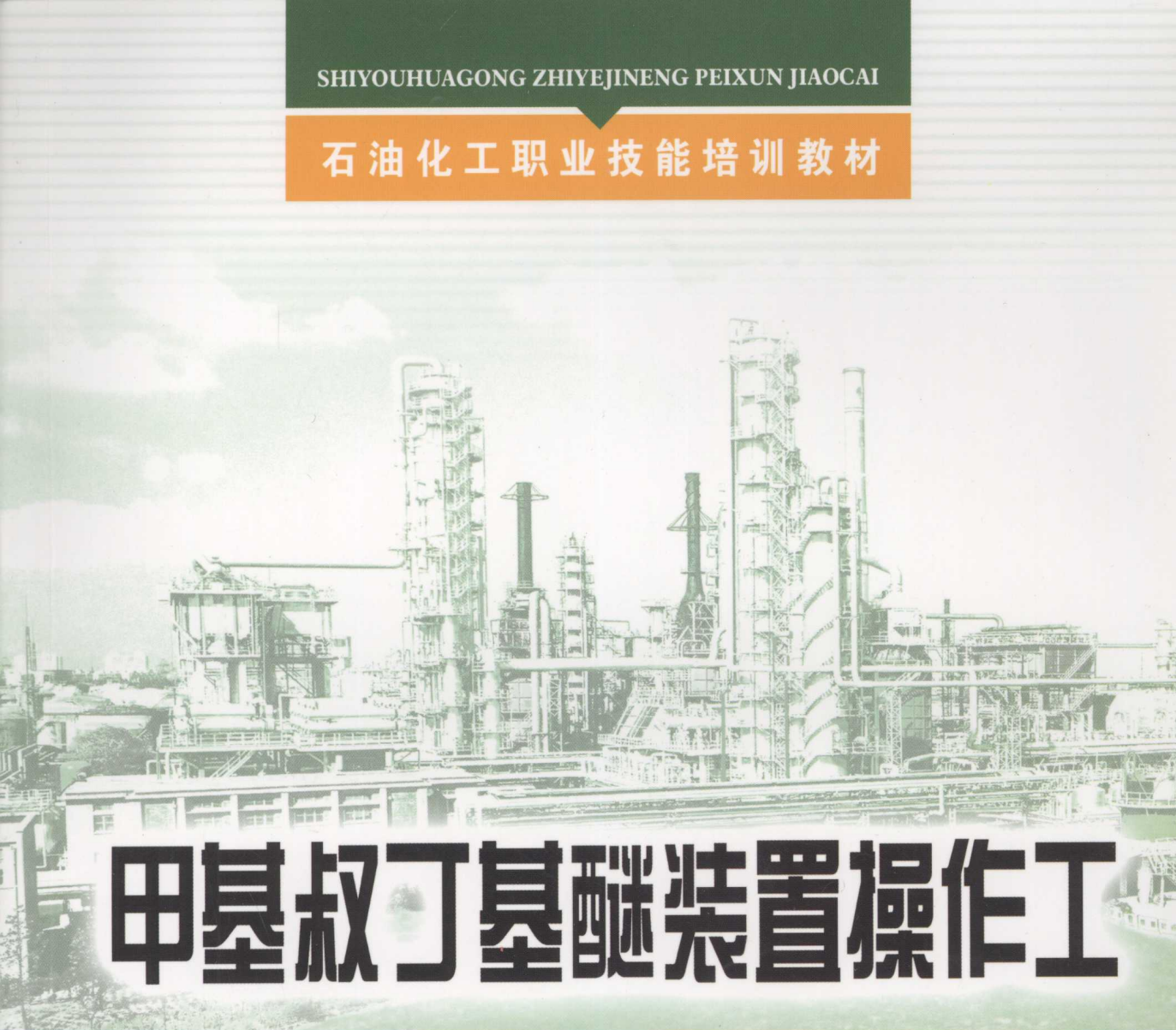


SHIYOUHUAGONG ZHIYEJINENG PEIXUN JIAOCAI

石油化工职业技能培训教材



甲基叔丁基醚装置操作工

中国石油化工集团公司人事部 编
中国石油天然气集团公司人事服务中心

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

内 容 提 要

《甲基叔丁基醚装置操作工》为《石油化工职业技能培训教材》之一,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》中对该工种初级工、中级工、高级工、技师、高级技师五个级别的专业理论知识和操作技能的要求,主要内容包括:原料及产品的基础知识、MTBE 醚化反应及分离的工艺流程及技术特点、MTBE 装置的主要设备、装置的开停车及正常操作、事故判断及处理预案、安全与环保基本知识以及节能措施等。

本书是甲基叔丁基醚装置操作人员进行职业技能培训的必备教材,也是专业技术人员必备的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

甲基叔丁基醚装置操作工/中国石油化工集团公司人事
部,中国石油天然气公司人事服务中心编.

—北京:中国石化出版社,2007

石油化工职业技能培训教材

ISBN 978-7-80229-451-6

I. 甲… II. ①中…②中… III. 甲基-特丁基-醚-
化工设备-操作-技术培训-教材 IV. TQ223.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 166190 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

金圣才文化发展(北京)有限公司排版

河北天普润印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 8.25 印张 194 千字

2007 年 12 月第 1 版 2007 年 12 月第 1 次印刷

定价:20.00 元

《石油化工职业技能培训教材》

开发工作领导小组

组 长：周 原

副组长：王天普

成 员：(按姓氏笔画顺序)

于洪涛	王子康	王玉霖	王妙云	王者顺	王 彪
付 建	向守源	孙伟君	何敏君	余小余	冷胜军
吴 耘	张 凯	张继田	李 刚	杨继钢	邹建华
陆伟群	周赢冠	苟连杰	赵日峰	唐成建	钱衡格
蒋 凡					

编审专家组

(按姓氏笔画顺序)

王 强	史瑞生	孙宝慈	李兆斌	李志英	岑奇顺
杨 徐	郑世桂	姜殿虹	唐 杰	黎宗坚	

编审委员会

主 任：王者顺

副主任：向守源 周志明

成 员：(按姓氏笔画顺序)

王力健	王凤维	叶方军	任 伟	刘文玉	刘忠华
刘保书	刘瑞善	朱长根	朱家成	江毅平	许 坚
余立辉	吴 云	张云燕	张月娥	张全胜	肖铁岩
陆正伟	罗锡庆	倪春志	贾铁成	高 原	崔 昶
曹宗祥	职丽枫	黄义贤	彭干明	谢 东	谢学民
韩 伟	雷建忠	谭忠阁	潘 慧	穆晓秋	

前言

为了进一步加强石油化工行业技能人才培养队伍建设,满足职业技能培训和鉴定的需要,中国石油化工集团公司人事部、中国石油天然气集团公司人事服务中心联合组织编写了《石油化工职业技能培训教材》。本套教材的编写依照劳动和社会保障部制定的石油化工生产人员《国家职业标准》及中国石油化工集团公司人事部编制的《石油化工职业技能培训考核大纲》,坚持以职业活动为导向,以职业技能为核心,以“实用、管用、够用”为编写原则,结合石油化工行业生产实际,以适应技术进步、技术创新、新工艺、新设备、新材料、新方法等要求,突出实用性、先进性、通用性,力求为石油化工行业生产人员职业技能培训提供一套高质量的教材。

根据国家职业分类和石油化工行业各工种的特点,本套教材采用共性知识集中编写,各工种特有知识单独分册编写的模式。全套教材共分为三个层次,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》各职业(工种)对初级、中级、高级、技师和高级技师各级别的要求。

第一层次《石油化工通用知识》为石油化工行业通用基础知识,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》对各职业(工种)共性知识的要求。主要包括:职业道德,相关法律法规知识,安全生产与环境保护,生产管理,质量管理,生产记录、公文和技术文件,制图与识图,计算机基础,职业培训与职业技能鉴定等方面的基本知识。

第二层次为专业基础知识,分为《炼油基础知识》和《化工化纤基础知识》两册。其中《炼油基础知识》涵盖燃料油生产工、润滑油(脂)生产工等职业(工种)的专业基础及相关知识,《化工化纤基础知识》涵盖脂肪烃生产工、烃类衍生物生产工等职业(工种)的专业基础及相关知识。

第三层次为各工种专业理论知识和操作技能,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》对各工种操作技能和相关知识的要求,包括工艺原理、工艺操作、设备使用与维护、事故判断与处理等内容。

《甲基叔丁基醚装置操作工》为第三层次教材,在编写时采用传统教材模式,

不分级别，在编写顺序上遵循由浅到深、先基础理论知识后技能操作的编写原则，在章节安排上打破了常规操作法按操作顺序编写的惯例，把设备使用(操作)知识和工艺操作知识分开编写，使得技能人员通过对有关设备从理论到技能的学习后，达到自觉把所学知识应用到操作中的目的。主要分为以下几部分：原料及产品的基础知识，MTBE 醚化反应、分离的工艺流程及技术特点，MTBE 装置的主要设备，装置的开停车及正常操作，事故判断及处理预案，安全、环保和节能，消防、气防要求等。

《甲基叔丁基醚装置操作工》教材由高桥石化负责组织编写，主编邹家敏(高桥石化)，参加编写的人员有郝兴仁(齐鲁石化)、朱学军(中国石化工程公司)、刘金华(茂名石化)、费水中(上海石化)；本教材已经中国石油化工集团公司人事部、中国石油天然气集团公司人事服务中心组织的职业技能培训教材审定委员会审定通过，主审高鸿顺，参加审定的人员有王连群、戴建川。审定工作得到了齐鲁石化、燕山石化、镇海石化等单位的大力支持。中国石化出版社对教材的编写和出版工作给予了通力协作和配合，在此一并表示感谢。

由于石油化工职业技能培训教材涵盖的职业(工种)较多，同工种不同企业的生产装置之间也存在着差别，编写难度较大，加之编写时间紧迫，不足之处在所难免，敬请各使用单位及个人对教材提出宝贵意见和建议，以便教材修订时补充更正。

目 录

第1章 基础知识

1.1 概述	(1)
1.2 原料	(2)
1.2.1 碳四(C ₄)	(2)
1.2.2 甲醇	(3)
1.2.3 C ₄ 烯烃物化性质	(3)
1.2.4 甲醇物化性质	(4)
1.2.5 催化剂	(6)
1.3 产品	(11)
1.3.1 甲基叔丁基醚理化指标	(11)
1.3.2 MTBE 的物理性质	(12)
1.3.3 MTBE 的化学性质	(12)
1.3.4 MTBE 的主要用途	(13)

第2章 工艺流程及技术特点

2.1 MTBE 合成反应	(16)
2.1.1 MTBE 化学反应热力学	(17)
2.1.2 MTBE 化学反应动力学	(17)
2.1.3 MTBE 反应典型工艺流程及技术特点	(18)
2.1.4 MTBE 反应技术特点	(19)
2.1.5 MTBE 反应的主要影响因素	(21)
2.2 MTBE 分离技术	(26)
2.2.1 热旁通压力控制原理及工艺流程	(26)
2.2.2 三通阀塔顶压力控制原理及工艺流程	(27)
2.2.3 卡脖子压力控制原理及工艺流程	(27)
2.2.4 用冷却水量控制塔顶压力	(27)
2.3 甲醇的萃取和回收	(28)
2.3.1 甲醇萃取	(28)
2.3.2 甲醇回收	(29)
2.3.3 甲醇回收塔闪蒸罐的设置	(30)
2.4 1-丁烯分离	(30)
2.4.1 分离原理	(30)
2.4.2 分离流程	(31)

第3章 主要设备

3.1 MTBE 合成反应器	(33)
3.1.1 结构和作用	(33)
3.1.2 检查和维护	(34)
3.2 共沸蒸馏塔	(35)
3.2.1 结构和作用	(35)
3.2.2 检查和维护	(37)
3.3 催化蒸馏塔	(38)
3.3.1 结构和作用	(38)
3.3.2 检查和维护	(38)
3.4 萃取塔	(39)
3.4.1 结构和作用	(39)
3.4.2 检查和维护	(39)
3.5 甲醇回收塔	(40)
3.5.1 结构和作用	(40)
3.5.2 检查和维护	(40)
3.6 MTBE 精制塔	(40)
3.6.1 结构和作用	(40)
3.6.2 检查和维护	(41)

第4章 装置开车操作

4.1 开车准备	(42)
4.1.1 检查	(42)
4.1.2 引公用工程介质	(42)
4.1.3 气密	(44)
4.1.4 氮气吹扫、置换	(45)
4.1.5 填装催化剂	(49)
4.1.6 催化剂水洗	(51)
4.1.7 催化剂醇洗	(52)
4.1.8 甲醇回收	(54)
4.1.9 联锁调校	(54)
4.2 醚化开车	(55)
4.2.1 注意事项	(55)
4.2.2 开车	(55)
4.3 分离开车	(56)
4.3.1 注意事项	(56)
4.3.2 开车	(57)
4.4 萃取开车	(58)
4.4.1 注意事项	(58)

4.4.2 开车	(58)
4.5 回收开车	(58)
4.5.1 注意事项	(58)
4.5.2 开车	(58)
4.6 1-丁烯分离开车	(59)
4.6.1 注意事项	(59)
4.6.2 开车	(59)

第5章 装置正常操作

5.1 常规操作	(62)
5.1.1 切水操作	(62)
5.1.2 联锁操作	(62)
5.1.3 取样操作	(62)
5.1.4 升降负荷的操作	(62)
5.1.5 控制阀改副线的操作	(62)
5.2 醚化反应的操作	(62)
5.2.1 醇烯比调整的操作	(62)
5.2.2 醚化反应转化率的调节	(64)
5.2.3 醚化反应床层温度的调节	(64)
5.2.4 醚化反应器催化剂甲醇浸泡指标	(66)
5.2.5 外循环流量的调节	(66)
5.2.6 反应器内催化剂的跑损及处理方法	(67)
5.2.7 转化率的计算	(67)
5.2.8 醇烯比的计算	(68)
5.3 MTBE 催化蒸馏的操作	(69)
5.3.1 催化蒸馏塔中的催化剂装填结构	(69)
5.3.2 MP-Ⅲ型催化剂的装填方法	(69)
5.3.3 催化蒸馏塔反应段补加甲醇	(70)
5.3.4 催化床层温度的调节	(70)
5.3.5 塔顶压力的调节	(71)
5.3.6 塔顶回流量的调节	(71)
5.3.7 MTBE 产品质量的调节	(71)
5.3.8 优质 MTBE 产品质量的调节	(72)
5.3.9 选择性的计算	(72)
5.3.10 收率的计算	(72)
5.4 MTBE 共沸分离的操作	(73)
5.4.1 共沸混合物的特性及进料组成	(73)
5.4.2 共沸蒸馏塔的主要控制条件及指标	(73)
5.4.3 共沸蒸馏塔液泛的处理	(74)
5.4.4 共沸蒸馏塔灵敏点温度控制	(74)

5.4.5	共沸蒸馏塔的回流比影响	(75)
5.4.6	共沸蒸馏塔操作压力和供热蒸汽量对 MTBE 纯度的影响	(75)
5.4.7	回流比的计算	(76)
5.5	萃取塔的操作	(77)
5.5.1	萃取塔界面失灵处理方法	(77)
5.5.2	萃取塔压控失灵处理方法	(78)
5.5.3	萃取塔塔顶未反应 C ₄ 带水原因	(78)
5.5.4	萃取水对萃取效果的影响及调节	(78)
5.6	甲醇回收塔的操作	(78)
5.6.1	进料温度的调节	(79)
5.6.2	塔顶温度的调节	(79)
5.6.3	甲醇回收塔的甲醇进料调整	(80)
5.6.4	甲醇回收塔的主要操作条件	(80)
5.6.5	灵敏板温度的调节	(81)
5.6.6	甲醇回收塔进料前闪蒸罐的设置	(81)
5.7	1-丁烯分离的操作	(81)
5.7.1	精馏塔液位调节	(81)
5.7.2	精馏塔回流罐液位调节	(82)
5.7.3	精馏塔塔顶压力调节	(82)
5.7.4	1-丁烯中间罐的使用	(83)
5.7.5	第一精馏塔塔底粗 1-丁烯中杂质含量超标的调整	(83)
5.7.6	第一精馏塔塔顶采出物料中 1-丁烯含量的调整	(84)
5.7.7	第二精馏塔塔顶 1-丁烯产品中重组分含量超标的调整	(85)
5.7.8	第二精馏塔塔底采出物料中 1-丁烯含量超标的调整	(85)

第 6 章 装置停车操作

6.1	停车注意事项	(86)
6.2	停车准备	(86)
6.3	醚化反应停车	(87)
6.4	醚化分离停车	(87)
6.4.1	共沸蒸馏塔的停车	(87)
6.4.2	催化蒸馏塔的停车	(87)
6.4.3	MTBE 精制塔的停车	(88)
6.5	甲醇萃取停车	(88)
6.6	甲醇回收停车	(88)
6.7	1-丁烯分离停车	(89)
6.7.1	正常停车	(89)
6.7.2	临时停车	(91)

第7章 事故判断及处理

7.1 事故判断	(94)
7.2 事故处理的原则	(94)
7.2.1 实施紧急事故处理的组织原则	(94)
7.2.2 实施紧急施工处理的操作原则	(94)
7.3 停公用工程事故的处理	(95)
7.3.1 停水的处理	(95)
7.3.2 停电的处理	(95)
7.3.3 停汽的处理	(96)
7.3.4 停仪表风的处理	(96)
7.4 设备超压、超温的应急预案	(96)
7.4.1 停循环水	(96)
7.4.2 停电	(97)
7.4.3 停蒸汽	(97)
7.4.4 停仪表风	(97)
7.5 危险化学品泄漏的应急预案	(98)
7.5.1 甲醇泄露的应急预案	(98)
7.5.2 MTBE 泄露的应急预案	(99)
7.6 防雷防震预案	(100)
7.6.1 防雷预案	(100)
7.6.2 防震预案	(100)
7.7 防台防汛预案	(101)
7.8 火灾爆炸事故的处理	(101)
7.9 典型事故案例分析	(102)

第8章 安全、环保与节能

8.1 原料及产品的规格、特性及安全规定	(105)
8.1.1 原料	(105)
8.1.2 催化剂	(105)
8.1.3 MTBE 的产品标准	(106)
8.1.4 危害性及安全规定	(106)
8.2 安全与防护	(110)
8.2.1 潜在危险性分析	(110)
8.2.2 主要安全卫生防范措施	(111)
8.2.3 特殊安全防护要求的设备	(112)
8.2.4 安全仪表系统(SIS)	(113)
8.2.5 预期效果评价	(113)

8.2.6 各类装置安全设施的使用方法	(113)
8.3 消防、气防要求	(114)
8.4 装置的“三废”治理	(114)
8.4.1 采用的主要标准规范	(114)
8.4.2 主要污染物及其排放	(115)
8.4.3 环保措施	(115)
8.4.4 预期效果	(116)
8.5 节能降耗	(116)
8.5.1 节能的管理途径	(116)
8.5.2 节能的技术途径	(116)
附表	(117)

第1章 基础知识

1.1 概述

甲基叔丁基醚(methyl tertiary butyl ether, 简称 MTBE, 又称 2-甲氧基-2-甲基丙烷(2-methoxy-2-methyl-propane), 结构式 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$, 分子式 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, 相对分子质量 88.15。MTBE 在 1904 年首次被合成并被表征其特性。在第二次世界大战期间, 美国的研究工作验证了 MTBE 作为汽油高辛烷值添加剂的作用。

20 世纪 50 年代末、60 年代初, 国际上开发了 MTBE 的生产工艺。60~70 年代进行中型试验, 开发 MTBE 的工业生产工艺和工程技术的同时, 进行 MTBE 作为汽油高辛烷值添加剂的使用试验和 MTBE 裂解生产纯异丁烯的开发工作。世界上第一套 MTBE 工业装置于 1971 年在意大利建成投产。1979 年 12 月美国第一套 MTBE 工业装置投产。

70 年代中期以来, 为了保护环境, 减少汽车使用含四乙基铅汽油造成的大气污染, 美国先后采取了限制和禁止汽油中添加四乙基铅的措施。为了满足提高汽油辛烷值的要求, 美国环保局 1979 年正式批准无铅汽油中使用 MTBE 添加剂。美国 1990 年颁布的清洁空气法修正案规定: 降低汽油的蒸汽压和芳烃含量, 在汽油中添加含氧化合物以减少汽车排出废气中含有的 CO 、 NO_x 和挥发性有机化合物; 在 CO 排放不达标的地区, 实施使用含氧化合物汽油计划, 汽油中最低含氧量(摩尔分数)不得低于 2.7%; 在臭氧污染严重的地区, 常年使用新配方汽油, 其最低含氧量(摩尔分数)为 2.0%。1979 年美国使用 MTBE 16kt, 1980 年 278kt, 1985 年 1395kt, 1990 年 3945kt, 1995 年 9927kt。西欧 1973 年开始把 MTBE 用作提高汽油辛烷值的添加剂。其他地区和国家从 80 年代开始, 逐步推行汽油限铅、禁铅和使用 MTBE 添加剂的计划。1985 年世界 MTBE 生产能力为 2449kt。

MTBE 作为具有高辛烷值车用汽油添加组分, 对国内车用汽油无铅化、汽油质量升级以及清洁汽油生产和出口均发挥了积极作用。已成为我国无铅汽油, 特别是高标号汽油不可缺少的调和成分。

我国依靠自己的科技力量成功地开发了不同类型的 MTBE 合成工艺, 其技术水平与国外相比毫不逊色。MTBE 的工业应用, 为我国炼油和石油化工事业的发展和环境保护作出了贡献。

中国的 MTBE 技术开发起步较晚, 在 20 世纪 70 年代末, 先后有十多家单位开始研究。在 80 年代初期, 国内有组织地进行了 MTBE 生产技术开发。1984 年, 齐鲁石化公司橡胶厂建成我国第一套 5500t/a MTBE 生产装置。在有关单位密切合作下, 先后完成了一系列 MTBE 生产技术的开发。齐鲁石化公司研究院、北京设计院等单位联合开发了列管反应技术、筒式外循环反应技术、混相反应技术、催化蒸馏技术和混相反应蒸馏技术。洛阳工程公司开发了膨胀床反应技术, 吉林化学工业公司开发了筒式外循环反应技术。到 2006 年, 采用国内开发的技术在我国已建成 60 余套 MTBE 装置, 总生产能力已超过 $250 \times 10^4 \text{t/a}$ 。

随着 MTBE 需求量的增长, 促进了 MTBE 生产技术的发展。近 20 年来, 在扩大原料来源、改进生产工艺、降低生产成本、扩大生产装置规模、提高经济效益等方面都取得了很大

进展。

目前,世界上有 40 多个国家和地区生产 MTBE,2006 年年产量已经超过 $3000 \times 10^4 \text{ t}$,我国投产和在建的 MTBE 装置生产能力达到 $250 \times 10^4 \text{ t/a}$ 。详细生产能力见附表 2。

准确预测 MTBE 的发展趋势需要掌握大量的统计数据,根据我国的汽油现状、规格改变的趋势以及石化工业的发展,预计在今后相当长的一段时间内 MTBE 仍将在我国继续使用。

美国禁用 MTBE 已引起世界炼油工业对 MTBE 应用与市场前景及其替代品的密切关注。应从美国禁用 MTBE 的争论中汲取有益经验,既不能忽视,也不能盲从。

合成 MTBE 作为脱除异丁烯有效手段这一先进工艺,将因 1-丁烯和甲乙酮的短缺会有较大发展。

1.2 原 料

其原料异丁烯的来源为:乙烯厂 66%,炼油厂 23%,叔丁醇 11%。1994 年世界 MTBE 生产能力为 19853kt,其原料异丁烯的来源为:油田丁烷 34%,炼油厂 28%,乙烯厂 20%,叔丁醇 18%。如果把目前已经投产、正在建设和正在设计的以油田丁烷为原料的 MTBE 装置都包括在内,用油田丁烷得到的异丁烯生产 MTBE 的装置能力约占目前世界 MTBE 生产能力的 50%。美国是世界上生产和消耗 MTBE 最多的国家。美国的炼油能力、乙烯产能和石化产品产能均居世界首位,同时美国又有比较丰富的油田气资源,所以美国生产 MTBE 的原料异丁烯来源不同于其他国家。90 年代初,炼油厂和乙烯厂的异丁烯约占 33%,从叔丁醇得到的异丁烯约占 51%,使用油田气得到的异丁烯约占 16%。

1.2.1 碳四(C_4)

我国制造 MTBE 的 C_4 原料有两种来源:一是炼油厂的催化裂化装置(即 FCC)石油液化气中的 C_4 ;另一种是轻油裂解制乙烯的副产 C_4 。国外除以上两种来源外,还有一种来源是利用油田气正丁烷经异构化和脱氢制取的异丁烯。因受上游装置的限制,以 FCC 副产 C_4 和乙烯副产 C_4 为原料,MTBE 的年产量多在 $10 \times 10^4 \text{ t}$ 以下。油田气来源丰富,以此为原料,MTBE 的年产量可达 $(50 \sim 70) \times 10^4 \text{ t}$ 。

FCC 副产 C_4 用来进行醚化反应时,放热量不大,反应比较缓和,容易控制。醚后 C_4 是烷基化的优质原料。乙烯副产 C_4 用来进行醚化反应时,放热量大,反应剧烈,特别是开车时,稍有不慎,床层就可能超温。醚后 C_4 中 1-丁烯的含量可高达 60% 左右,是制取高纯度 1-丁烯的优质原料。

1.2.1.1 C_4 原料来源

中国石化和中国石油两家大公司 1998 年统计有 76 套催化裂化装置,共加工 $5260 \times 10^4 \text{ t}$ 原料,这 76 套催化裂化装置中,又分别采用 MGG、ARGG 工艺技术, M10 工艺技术和 MGD 工艺技术。其液化气量以加工原料的 8% 计算,而 C_4 烃又在液化气中的比例以 60% 计算,约副产 C_4 烃 $250 \times 10^4 \text{ t}$ 。如到 2010 年,我国催化裂化加工量将达 10^8 t ,乙烯产量 $1000 \times 10^4 \text{ t}$,则副产 C_4 总量可达 $880 \times 10^4 \text{ t}$ 。

石油裂解乙烯过程,副产大量的 C_4 组分(约占乙烯产量的 1/3)。这些 C_4 组分中含有大量的双烯烃,经过抽提(例如用 DMF),脱除其中双烯烃后,抽余 C_4 可作为 MTBE 原料。这种 C_4 中的 $i\text{C}_4$ 含量约 40% ~ 45%,1-丁烯含量约 35%。若乙烯产量 $600 \times 10^4 \text{ t}$,按 C_4 含量

40%计,则可副产 C_4 烃 $240 \times 10^4 t$ 。

1.2.1.2 不同 C_4 原料的典型组成

FCC 副产 C_4 的组成中异丁烯含量在 15% ~ 20% 之间,异丁烷含量在 40% ~ 45%,其余为正丁烷和丁烯(1-丁烯、顺 2-丁烯和反 2-丁烯)。

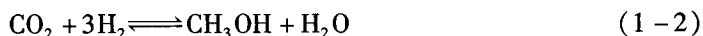
乙烯副产 C_4 中异丁烯含量在 40% ~ 45% 之间,1-丁烯含量为 35% 左右,其余为顺 2-丁烯、反 2-丁烯和正丁烷、异丁烷。

1.2.2 甲醇

天然气、石脑油、重油、煤及其加工产品(焦炭、焦炉煤气)、乙炔尾气等均可作为生产甲醇合成气的原料。不同原料中氢、碳比不同,所以生产流程也不同。

目前工业上几乎都是采用一氧化碳、二氧化碳加压催化氢化法合成甲醇。典型的流程包括原料气制造、原料气净化、甲醇合成、粗甲醇精馏等工序。

一氧化碳、二氧化碳加氢合成甲醇是可逆放热反应



为了加速反应,必须采用催化剂,因此甲醇合成的操作条件决定于催化剂活性。

目前甲醇生产主要采用两类催化剂:锌、铬催化剂和铜基催化剂。

甲醇生产的特点是工艺复杂、技术密集。天然气与石脑油的蒸汽转化需在结构复杂造价很高的转化炉中进行。转化炉设置有辐射室与对流室,在高温、催化剂存在下进行烃类蒸汽转化反应。转化炉的设计、操作,炉管的材料都有非常严格的要求。重油部分氧化需在高温气化炉中进行。炭黑的回收,热量的利用,高温下油、气混合喷嘴的结构与材料等都是很复杂的技术问题。甲醇的合成是在高温、高压、催化剂存在下进行的,是典型的复合气-固相催化反应过程。由于甲醇合成铜基催化剂很易受含硫化合物的毒害,所以原料气在送往甲醇合成前需净化,去除毒物。甲醇生产的发展与脱硫等气体净化技术的发展有十分密切的联系。粗甲醇存在水分、高级醇、醚、酮等杂质,需要进行精制。因此,甲醇生产总流程长,工艺复杂,根据不同原料与不同的净化方法可以演变为多种流程。

1.2.3 C_4 烯烃物化性质

C_4 烯烃是分子式为 C_4H_8 的单烯烃异构体及丁二烯的统称。没有天然来源,主要来自炼厂催化裂化、石脑油裂解及天然气的 C_4 馏分。烯烃分子里由于具有双键,性质非常活泼,可进行加成、取代、氧化、齐聚、聚合等多种化学反应,是现代石油化学工业重要的基础原料。

分子式为 C_4H_8 的单烯烃异构体统称丁烯,由于各异构体的物理性质及化学性质均很接近,往往放在一起讨论。而丁二烯通常指 1,3-丁二烯。

1.2.3.1 丁烯的物理性质

丁烯的相对分子质量为 56.80,在常温及常压下为气体,密度大于空气。不同丁烯的主要物理性质见附表 3。

1.2.3.2 丁烯的化学性质

丁烯具有典型烯烃的化学性质,其分子中的双键是由一个 σ 键和一个 π 键所组成,当原子间的距离一定时, π 键的能量高于 σ 键,因此在化学反应中, π 键比较活泼,容易发生许多按亲电子、金属化及自由基机理进行的反应。丁烯的主要化学反应是加成反应、异构化反应和聚合反应。

(1) 加成反应 丁烯的加成反应是各种原子或原子团分别加到双键两个碳原子上的反应。不同的丁烯异构, 具有不同的反应速度, 它们的加成反应速度次序是异丁烯 > 1-丁烯 > 顺2-丁烯 > 反2-丁烯。

丁烯的加成反应规律与一般不对称烯烃化合物基本一致, 有亲电子加成反应和自由基加成反应两种类型。

(2) 异构化反应 丁烯的四种异构体之间存在着热力学平衡关系, 在适宜的条件下, 各异构体可以相互转化。



式(1-3)所示的顺-反异构化反应, 在适当的催化剂存在下, 可在室温下进行。式(1-4)是双键移位反应, 反应条件较为苛刻。式(1-5)是“骨架”异构化反应, 要求在强酸性催化剂作用下, 于450℃左右进行。

(3) 聚合反应 在催化剂存在下, 丁烯可进行齐聚、均聚和共聚反应, 从而生成一系列重要的高分子化合物。

可作为丁烯聚合催化剂的物质如下: ① 含氧的质子酸, 例如硫酸、磷酸等无机酸; ② 路易斯酸(如 BF_3 、 AlCl_3 、 AlBr_3 、 TiCl_4 、 SnCl_4 以及其他吸电子剂如 AlR_3 等), 大多数路易斯酸中还需加入一些水、甲醇等作为助催化剂; ③ 正碳离子盐, 例如 RBF_4 等; ④ 其他正碳离子型化合物, 例如 I_2 、 ICl 等; ⑤ 齐格勒-纳塔型催化剂。

上述这些物质, 随着聚合反应的类型和丁烯异构体结构的不同, 而有不同的配伍。但主要都是按阳离子聚合机理进行反应。

1.2.3.3 丁烯的主要用途

1-丁烯主要作为共聚单体, 与乙烯共聚, 生产线性低密度聚乙烯(LLDPE)。LLDPE 主要应用领域是薄膜制品, 其次是注塑品, 在管材、板材、电缆电线等的加工应用方面也很有竞争力。为满足不同应用领域的要求, 国外已开发出一系列相应的专用料, 如长寿农膜专用料、着色农膜专用料、拉伸缠绕膜专用料、农用滴灌管专用料、绝缘电缆专用料等等。

1-丁烯还用于均聚生产聚1-丁烯树脂。1-丁烯的均聚随催化剂和聚合工艺的不同, 可制得无规、等规或间规聚合物。聚1-丁烯树脂的最大用途是制作大型管道、供水系统管道等, 可以代替铜管和铝管。它具有价廉、耐腐蚀等优异性能。此外还用于制作板材、薄膜、容器、金属嵌件、涂层、器材、单丝、密封件、垫圈、缓冲器及其他工业用品。聚1-丁烯薄膜作为温室材料既透明又耐紫外线, 比其他塑料的风蚀性小。单向拉伸的聚1-丁烯膜宜作压敏胶带及简易包装材料。

1.2.4 甲醇物化性质

1.2.4.1 甲醇的理化指标

甲醇的理化指标见表1-1。

1.2.4.2 甲醇的物理性质

名称: 甲醇

CAS 号: 67-56-1

相对分子质量: 32.04

分子式: CH_3OH , CH_4O

组成: 含量 98%

表 1-1 甲醇理化指标

物 态	液 体	自燃点	385℃
外 观	无色澄清液体	闪 点	11℃
气 味	刺激性气味	爆炸下限	5.5 % (v/v)
pH	无	爆炸上限	44.0 % (v/v)
蒸气压	13.33kPa(21.2℃)	水溶性	溶于水,可混溶于醇、醚等有机溶剂
蒸气相对密度	1.11(Air=1)	相对密度	0.79
沸 点	64.8℃	分子式	CH_3OH
熔 点	-97.8℃	相对分子质量	32.04

1.2.4.3 甲醇的化学性质

(1) 稳定性和反应性

稳定性 稳定。

聚合危害 不聚合。

禁配物 酸类、酸酐、强氧化剂、碱金属。

(2) 毒理学资料

急性毒性 LD₅₀: 5628 mg/kg(大鼠经口); 15800 mg/kg(兔经皮)

LC₅₀: 83776mg/m³, 4h(大鼠吸入)

亚急性与慢性毒性 大鼠吸入 50mg/m³, 12h/天, 3 个月, 在 8~10 周内可见到气管、支气管黏膜损害, 大脑皮质细胞营养障碍等。

致突变性 微生物致突变: 啤酒酵母菌 12pph。DNA 抑制: 人类淋巴细胞 300mmol/L。

其他毒理作用 大鼠经口最低中毒剂量(TDLO): 7500mg/kg(孕 7~19 天), 对新生鼠行为有影响。大鼠吸入最低中毒浓度(TCLO): 20000mg/kg/7h(孕 1~22 天), 引起肌肉骨骼、心血管系统和泌尿系统发育异常。

(3) 环境资料

该物质对环境可能有危害, 对水体应给予特别注意。

(4) 废弃

废弃处置方法: 建议用焚烧法处置。

(5) 运输信息

危险货物编号 32058

UN 编号 1230

包装标志 易燃液体; 有毒品

包装类别 II 类包装

包装方法 小开口钢桶; 安瓿瓶外普通木箱; 螺纹口玻璃瓶、铁盖压口玻璃瓶、塑料瓶或金属桶(罐)外普通木箱

1.2.4.4 甲醇的主要用途

甲醇含有一个甲基与一个羟基。因它含有羟基, 所以具有醇类的典型反应; 因它又含有甲基, 所以又能进行甲基化反应。甲醇可以与一系列物质反应, 所以甲醇在工业上有着十分广泛的应用。

1.2.5 催化剂

1.2.5.1 催化剂的作用和基本特征

(1) 催化剂的作用

催化剂是一种物质,它能改变化学反应的速度,但它本身并不进入化学反应的化学计量。例如 C_4 和甲醇混合物在 $60 \sim 70^\circ\text{C}$ 是不发生醚化反应的,但是在有树脂催化剂参与下,醚化反应速度大大提高,达到 95% 以上。在反应完成之后,树脂催化剂又恢复到原来的化学状态。因此,它可以长久使用。称这种酸性离子交换树脂是合成 MTBE 的催化剂。

(2) 催化剂的基本特征

对化学反应具有选择性。例如醚化反应催化剂,它主要促使异丁烯和甲醇进行醚化反应,生成 MTBE,异丁烯和甲醇的选择性在 98% 以上,并抑制正丁烯的醚化和异丁烯的齐聚反应。

它只能改变化学反应速度,而不能改变化学平衡。例如异丁烯和甲醇在树脂催化剂作用下,很快使反应达到化学平衡(如 80°C 时异丁烯平衡转化率是 93.1%, 90°C 时异丁烯平衡转化率是 91.4%),无论是放置更多量的催化剂,还是将这些物料体系放置更长时间,都不能改变这个化学平衡。

它只能加速热力学上可能进行的化学反应,而不能加速热力学上无法进行的反应。例如常温、常压,且无其他功能的情况下,异丁烷不能变成氢和异丁烯,因而也不存在任何能加快这一反应的催化剂。

1.2.5.2 催化反应中的活化能

反应分子在固体催化剂表面上进行化学吸附的结果,首先是改变了反应能量因素。所谓能量因素主要是指活化能(严格地说是活化自由能)。反应过程中反应分子要克服分子与分子之间、电子与电子之间、原子核与原子核之间的排斥力,断裂部分旧键,生成部分新键,并把自己变成一种活化体(或称活化络合物),才能进一步转化成产物分子。因为活化体的能量比反应分子的平均能量要高些,因而在反应坐标上,就出现了一个与活化体能量相对应的能量高峰,这个能量高峰就称之为活化能,如图 1-1 所示。

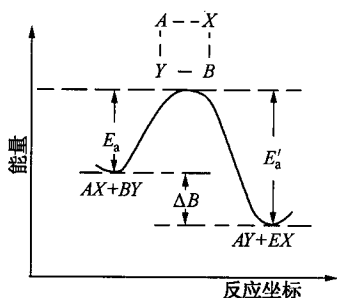


图 1-1 反应过程中能量的变化

1.2.5.3 催化剂活性

催化剂的活性(催化活性)是表示催化剂加快化学反应速度的一种量度。换句话说,催化剂活性是指催化反应速度与非催化反应速度之差。非催化反应速度小到可以忽略不计时,催化剂的活性就相当于催化反应速度。

催化剂的活性,可以用催化反应的比速度常数来表示。其中包括表面比速度常数、体积比速度常数、质量比速度常数。还有引用酶催化中的转化数来表示催化剂的活性。这个转化数定义为单位时间内每个活性中心上生成的目的产物的分子数,其目的意义更明确。此外,量度催化剂活性的方法还有:单位时间内、单位体积催化剂上生成所需要的产物的重量,它被称之为时空得率或催化剂利用系数($t/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 或 $\text{g}/\text{mL} \cdot \text{h}$)。还可以反应后产物的浓度、反应后某反应物的残余浓度、给定转化率所要求的温度(活性温度)、给定转化率所对应的空速等,量度催化剂活性。

对 MTBE 合成反应来讲,用在给定温度、压力和空速条件下,反应原料异丁烯的转化率