

甲基叔丁基醚生产和应用

杭道耐 赵福龙 编

中国石化出版社

甲基叔丁基醚 生产和应用

杭道耐 赵福龙 编

中国石化出版社

(京) 新登字048号

内 容 简 介

本书重点叙述了目前国内外生产甲基叔丁基醚的各种工艺过程, 以及甲基叔丁基醚在汽油添加剂、化工试剂等方面的应用情况, 并对生产甲基叔丁基醚的原料作了介绍。对于甲基叔丁基醚在国民经济中的作用、热力学、动力学及催化剂等方面的理论基础, 技术经济分析及过程控制分析也作了介绍。

本书可供从事生产与使用甲基叔丁基醚的科研、生产、设计的科技人员阅读, 也可供高等院校有关专业师生参考。

甲基叔丁基醚生产和应用

杭道耐 赵福龙 编

*

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码: 100029)

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米 32开本 7¹/₂印张 167千字印1—3000

1993年6月北京第1版 1993年6月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-280-7/TQ·146 定价: 4.80元

前 言

甲基叔丁基醚的生产和应用，在近十年来国内外均得到了蓬勃发展。我国已建成或正在建设多套万吨级的装置，在科学研究方面也取得了许多进展，并有文献发表。为了将甲基叔丁基醚的生产等内容全面、系统地介绍给读者，编者特写本书，奉献给在甲基叔丁基醚的科研、生产等方面工作的同志们。

本书共分六章，第二章的第二节、第三章的第二节及第六章由赵福龙编写，其余由杭道耐编写。

全书由吉林化工公司研究院的夏念伦高级工程师审阅。天津大学化工系的马沛生副教授，也在百忙中审阅了热力学和动力学方面的内容，并提出了宝贵意见。中国石化总公司生产部王幼林高级工程师，对本书的大部分内容进行了仔细的审阅，不仅提出了修改意见，还提供了大量有价值的资料。

本书在编写过程中得到了齐鲁石化公司橡胶厂、研究院的有关领导和同志的大力支持和帮助，在此表示衷心的感谢。

限于编者的水平和实践经验，书中的疏漏和错误在所难免，衷心地希望读者指正。

编 者

1991年11月于天津大学

目 录

第一章 绪言	1
第一节 甲基叔丁基醚.....	1
一、简介.....	1
二、甲基叔丁基醚在国民经济中的作用.....	2
三、甲基叔丁基醚在改善环境中的作用.....	5
第二节 甲基叔丁基醚生产装置概况.....	9
第三节 甲基叔丁基醚的生产技术路线简介.....	13
第二章 合成甲基叔丁基醚的理论基础	18
第一节 化学热力学.....	18
一、主、副反应及反应的热效应.....	18
二、化学平衡.....	30
三、汽-液平衡	46
第二节 反应动力学.....	55
第三节 催化剂.....	60
一、基本知识.....	60
二、合成甲基叔丁基醚所用的催化剂.....	61
第三章 生产甲基叔丁基醚的原料	75
第一节 甲醇.....	75
一、甲醇的物理和化学性质.....	75
二、甲醇的工业生产方法简介.....	77
三、甲醇的质量要求.....	78
第二节 工业碳四馏分.....	79

一、工业碳四馏分的来源	80
二、工业碳四馏分的产量	83
三、工业碳四馏分的分离技术	87
第四章 甲基叔丁基醚的生产工艺过程	93
第一节 生产工艺中的影响因素	93
一、常用指标	93
二、影响因素	97
第二节 反应器	108
一、反应器类型	108
二、各种型式反应器的特点	110
第三节 工艺流程组织	112
一、反应部分	113
二、分离部分	114
三、典型流程	115
第四节 生产过程技术经济分析	119
一、原料	120
二、转化率	126
三、装置规模	126
四、产品价格	128
五、其它	129
第五节 生产工艺技术路线	130
一、意大利斯纳姆普罗吉蒂/阿尼克	130
二、德国赫斯工艺	136
三、美国化学研究和许可证/新化学工艺	139
四、法国石油研究院工艺	146
五、德国EC工艺	150
六、德国德士古(Deutsch Texaco) 工艺	154

七、德国戴维工艺	156
八、齐鲁石化公司工艺	158
九、吉林化工公司工艺	165
十、上海高桥石油化工公司工艺	169
十一、洛阳炼油厂工艺	172
第五章 甲基叔丁基醚生产过程控制及安全	175
第一节 生产过程控制	175
一、原料分析	175
二、中间过程分析	180
三、产品甲基叔丁基醚分析	187
第二节 安全	189
第六章 甲基叔丁基醚的性质及应用	194
第一节 甲基叔丁基醚的性质	194
一、理化性质	194
二、规格	198
第二节 甲基叔丁基醚的应用	199
一、作为汽油添加剂	199
二、制取异丁烯	212
三、作为反应溶剂和试剂	226

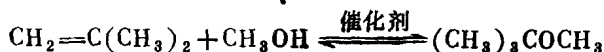
第一章 绪 言

第一节 甲基叔丁基醚

一、简 介

甲基叔丁基醚 (methyl tert-butyl ether, 简称 MTBE) 是一种优良的高辛烷值汽油添加剂和抗爆剂。沸点为 55.2°C , 20°C 时在水中溶解度为 4.30% , 水在 MTBE 中溶解度为 1.30% 。

MTBE 是以碳四馏分 (所含异丁烯) 和甲醇为原料, 用大孔强酸性阳离子交换树脂为催化剂制得的。



MTBE 的优良性能可概括如下。

(1) MTBE 有良好的抗爆性, 辛烷值高其研究法辛烷值 (RON) 为 117, 马达法辛烷值 (MON) 为 101。

(2) MTBE 与汽油的混溶性好, 可以同汽油以任何比例混溶, 不发生掺和时的相分离现象, 这是甲醇、乙醇等辛烷值改进剂所不及的。

(3) MTBE 具有良好的化学安定性和物理安定性, 在空气中不易生成过氧化物, 所以在生产和贮存过程中有可靠的安全性。

(4) MTBE 的水溶性低, 在允许的 MTBE 掺和范围内, 不会使调和汽油出现混浊现象。

(5) MTBE毒性很低,因此在生产和使用过程中不会有严重毒害人体健康的问题。

MTBE与其它汽油添加剂甲醇、叔丁醇的性能见表1-1。

表 1-1 MTBE、甲醇、叔丁醇的性能

性 能	添 加 剂 名 称		
	MTBE	甲 醇	叔 丁 醇
密 度, g/ml(20℃)	0.7406	0.7928	0.7881
沸 点, ℃	55.2	64.7	82.8
冰 点, ℃	-108.6	-97.8	25.5
辛烷值			
RON	117	123	106
MON	101	91	89
$(R+M)/2$ ①	109	107	97.5
热 值, kJ/kg	35148	19468	32682
在水中溶解度			
g/100g溶液(20℃)	4.30	∞	∞
与烃类物质形成共沸物	无	有	有

① $(R+M)/2$ 为抗爆指数。

二、MTBE在国民经济中的作用

由于MTBE作为汽油添加剂具有优良的性能,因而自七十年代以来,西欧、美国先后开发了生产MTBE的各种工艺路线,使MTBE的生产呈现了蓬勃发展的趋势。在这种形势下,八十年代初期,尤其是近几年来,我国不少科研、生产单位也开展了MTBE生产和应用方面的开发、研究工作,取得了很大进展。

MTBE不仅有很高的净辛烷值,而且对于直馏汽油、烷基化汽油、催化裂化汽油、催化重整汽油等各种汽油有着良

好的调和效应，有较高的调和辛烷值。在汽油中加入少量的MTBE，就能使汽油辛烷值有较大的增加。特别是近十多年来，由于对环境保护方面的要求提高，限制了四乙基铅的使用，因此MTBE作为无铅汽油添加剂更具有重要的实际工业意义。据有关资料介绍，若要求汽油中铅含量从0.6克/升降到0.4克/升，炼厂必须将其重整深度从97提高到99，以保持原有的辛烷值水平。但重整深度的提高将使原料轻油的用量增加5%。而且由于重整时间的延长可使重整能力下降20~30%。当添加5%MTBE就可在恒定的重整深度下，使研究法辛烷值(RON)为98/99的汽油铅含量从0.6克/升降到0.4克/升。若掺和10%MTBE，则铅含量可降到0.15克/升。我国的汽油结构以催化裂化汽油为主，可用MTBE、烷基化汽油、宽馏分重整汽油来调配。由于MTBE的调和辛烷值高于其净辛烷值，烷基化汽油的调和辛烷值与其净辛烷值接近，而宽馏分重整油的调和辛烷值低于其净辛烷值（见表1-2）。因此，要使催化汽油的抗爆指数由84提高到87，需掺入烷基化汽油30%左右，或宽馏分重整油50%左右，而掺入MTBE，只需11%。即MTBE的用量约为所需烷基化汽油的1/3，为宽馏分重整油的1/4.5。试验结果表明，用催化裂化汽油和直馏汽油作为基础油，在加铅量不大于0.29克/升的情况下，添加MTBE不足10%，即可得到85#汽油。这意味着，对于一个生产能力为年产2万吨MTBE的炼油厂，一年即可生产20万吨85#汽油，显然其经济效益是可观的。据统计我国1990年的汽油产量比例为70#汽油是车用汽油的63%，而80#以上汽油仅为37%。随着我国国民经济和汽车工业的发展，以及汽油出口的需要，市场上对无铅或低铅高标号汽油的需要量必然会大大增加。因此，MTBE作为理想的高辛

烷值汽油添加剂，其生产技术的不断发展正好适应了国民经济发展的需要。

表 1-2 调和辛烷值比较

调和组分与催化汽油的调和比例	调 和 辛 烷 值								
	MTBE			烷基化汽油			宽馏分重整油		
	MON	RON	$\frac{(M+R)}{2}$	MON	RON	$\frac{(M+R)}{2}$	MON	RON	$\frac{(M+R)}{2}$
1:9	102	121	112	94	98	96	81	100	90.5
2:8	103	119	111	—	—	—	—	—	—
3:7	—	—	—	91	95	93	82	97	89.5
1:1	—	—	—	91	98	94.5	83	97	90
1:0	101	117	109	92	93.4	93	86	97	91.5
(净辛烷值)									

此外，由于MTBE掺合到汽油中有较高的辛烷值，在使用过程中可以采用较高的汽缸压缩比，从而可降低汽油的消耗。

MTBE的生产工艺可以作为分离碳四馏分的一种方法，即通过生产MTBE，将碳四馏分中的异丁烯除掉。分离异丁烯后的碳四馏分可作为生产甲乙酮、顺丁烯二酸酐、碳五烷基化合物和醋酸等物质的原料，也可经进一步分离、提纯得到高纯度的1-丁烯和2-丁烯，或经脱氢制成丁二烯。另一方面，MTBE可作为中间产物，在催化剂存在和一定的工艺条件下，将MTBE进行裂解，得到高纯度的异丁烯供化工利用（如生产丁基橡胶或聚异丁烯）。这对促进碳四馏分的综合利用，也有着十分重要的意义。此种分离碳四馏分的方法比硫酸萃取法、异构化法或吸附分离法更为经济有效，从而可

大大提高MTBE生产技术的工业意义。此外，MTBE生产工艺简单、原料丰富、操作条件缓和，对设备及其材质无特殊要求、工程投资少、建设周期短，并且对环境的污染少，可节省用于三废处理的费用。

MTBE除了作为高辛烷值汽油添加剂以外，在化学方面也有着许多用途，如可作为化学试剂、反应溶剂等。例如，在叔丁基化反应过程中作为叔丁基化试剂，也可代替二乙醚或四氢呋喃作为反应溶剂。

综上所述，MTBE生产和应用的开发，在国民经济中不仅有很重要的作用，而且有着十分广阔的发展前景。

三、MTBE在改善环境中的作用

在汽车燃料的排放物中，含有对人体有害的物质，如氮氧化物、臭氧、一氧化碳、二氧化碳、芳烃等。氮氧化物对人体危害最大的是NO和NO₂，对呼吸系统有毒害作用，对血液循环系统也不利。大气中的氮氧化物（主要是NO₂）吸收紫外线后，发生光化学分解，生成游离氧原子，活性高的氧原子与普通氧分子结合成臭氧。臭氧对人体的呼吸、肺和心脏有不利的影 响。它能把大气中的烃类氧化成甲醛、乙醛、丙烯醛、酮类等复杂的含氧化物和高活性游离基。一些高活性游离基还可进一步与氮氧化物反应生成过氧酰基硝酸酯以及其它过氧化物。这些反应的生成物加上大气中的水蒸气，在特定条件下就构成了浅蓝色的光化学烟雾，刺激呼吸道和眼睛，使人患红眼病，并危害植物。一氧化碳是剧毒物质，进入血液后使血红蛋白失去携氧作用，引起组织缺氧。芳烃中的苯和苯并芘类是致癌物质，它从大气中降落到地面后，可使水和土壤受到污染。二氧化碳污染大气，降低空气

质量，可导致地球温室效应。

在八十年代，曾通过改进汽油配方，即增加汽油中丁烷、芳烃和烯烃的含量，来满足市场对汽油低铅含量和高辛烷值的需要，如1988年美国汽油配方（见表1-3）。虽然正

表 1-3 1988年美国汽油配方

组 分	% (体)	平均辛烷值
丁 烷	7.0	92
轻直馏分	3.3	65
异构化油	5.0	84
催化裂化汽油	35.5	87
加氢裂化汽油	2.0	86
焦化汽油	0.6	65
烷基化油	11.2	93
重整油	34.0	91.5
MTBE	1.4	109

丁烷有较高的辛烷值，但由于其挥发性较高可造成夏季汽车排放的烃类较多。由于芳烃在汽车发动机中不可能完全燃烧，因此芳烃含量高的燃料，汽车排气中的芳烃含量也较高。烯烃比其它烃类更易形成烟雾，存在于挥发性的排放物中，是形成烟雾的主要物质。

现在，世界各地对环境保护的要求愈来愈高，如1990年底，美国国会对空气中的臭氧、芳烃、一氧化碳等含量均有具体的规定。

为了减少汽车排放并改善燃料的排放特性，以改善空气质量，适应当今社会对环境保护的要求，除了调整汽车燃料及排放系统外，可适当降低汽油中在低温下蒸发的烃类含量，减少苯和高沸点烃含量，减少烯烃等光化学活性烃类含量。但是，汽油的辛烷值将受到一定的损失。

表1-4为汽油和排放管排放气中的挥发性化合物的 大气活性。它可以用某种化合物的羟基反应速率来表示。如表1-4所示, 烯烃一般是活泼的, 含氧化合物大都不活泼, 而且含氧化合物有很好的调合辛烷值, 因此可以通过在汽油中加入含氧化合物来弥补由于减少芳烃和烯烃所带来的辛烷值损失, 并减少汽车排放管的排放物。

燃料用的含氧化合物有醇类和醚类, 如甲醇、乙醇、甲基叔丁基醚、乙基叔丁基醚 (ETBE)、甲基叔戊基醚 (MTAE)等。这些醇类和醚类的有关调合特性列于表1-5。若调合汽油中使用甲醇、乙醇时, 当汽油中含水, 会出现相分离现象, 而且甲醇和乙醇的蒸汽压高, 从环境保护方面来

表 1-4 汽油和排放管排放气中的挥发性
化合物的大气活性

名 称	烃 类 型	大气活性(—OH反应速率)
甲 醇	含氧化合物	1.0
叔丁醇	含氧化合物	1.1
丙 烷	石蜡烃	1.2
苯	芳香烃	1.3
异丁烷	石蜡烃	2.5
甲基叔丁基醚	含氧化合物	2.6
正丁烷	石蜡烃	2.7
乙 醇	含氧化合物	3.4
异戊烷	石蜡烃	3.6
正戊烷	石蜡烃	5.0
异己烷	石蜡烃	5.0
正己烷	石蜡烃	5.6
甲 苯	芳香烃	6.4
正庚烷	石蜡烃	7.3
乙 烯	烯 烃	8
对二甲苯	芳香烃	11

续表

名 称	烃 类 型	大气活性(—OH反应速率)
甲 醛	含氧化合物	11
丙 烯	烯 烃	17
间二甲苯	芳香烃	23
1-戊烯	烯 烃	30
1-丁烯	烯 烃	30
3-甲基-1-丁烯	烯 烃	32
1-己烯	烯 烃	36
异丁烯	烯 烃	55
2-丁烯	烯 烃	65
2-戊烯	烯 烃	68
2-甲基-1-丁烯	烯 烃	70
2-甲基-2-丁烯	烯 烃	85

表 1-5 燃料用含氧物的调合特性

含 氧 物	雷德蒸汽压(RVP) MPa	辛 烷 值 (R+M/2)	氧 含 量 % (重)
甲 醇	413.7	107	50
MTBE	55.2	109	18
ETBE	27.6	111	16
MTAE	6.9	106	16

看,使用它们是不可行的,乙醇本身的价格较高,作为汽油调合组分是不经济的。MTBE、ETBE和MTAE均可作为汽油的调合组分,其中MTBE不仅经济,而且还有如前所述的 各种良好的物理、化学性能。MTBE具有高的调合辛烷值和 低的蒸汽压,不仅满足了汽油的辛烷值要求,而且可以减少蒸发排放物。此外,由于MTBE是一种含氧物质,在发动机中 有助于燃料的完全燃烧,从而减少汽车排放气中的烃类和一

氧化碳含量。因此，从环境保护方面来看，MTBE是一种优良的汽油添加剂。

第二节 甲基叔丁基醚生产装置概况

1973年意大利阿尼克公司建成了世界上第一套年产10万吨MTBE的工业装置。其后，MTBE作为优良的高辛烷值无铅汽油添加剂而获得迅速发展。1981年全世界已建成了20多套生产装置，年产量为185万吨左右。1984年全世界MTBE的年生产能力已达485万吨（包括正在设计中的），已投产的工业生产装置有32套，年生产能力约为285万吨。

MTBE的生产以西欧和美国发展最快。在西欧，1974年至1979年MTBE的产量年增长为38%，1980年由于经济危机等原因，其年产量只增长5~6%，而在1981年至1985年期间增长较快，每年达50万吨，1985年至1990年期间大约每年增长12~15%。美国自1979年以来，MTBE生产迅速增长，1985年生产能力大约是145万吨，1989年约为410万吨。

英国、荷兰、沙特阿拉伯、以色列、日本等国，也已建成或将建成各种规模、各种工艺路线的工业生产装置。

1983年，齐鲁橡胶厂用我国自己的技术建成了的第一套年产5500吨MTBE生产装置投产。吉林化工公司年产2.75万吨的装置已于1986年10月投产。在最近几年中我国已陆续建成9套不同规模的MTBE生产装置，生产能力共计为15.55万吨，如上海炼油厂的2万吨装置，大庆石油化工总厂的1.5万吨装置等。正在设计中的有广州、福建等6套装置，生产能力共计15万吨。1990年我国MTBE实际产量已达7~8万余吨。

一些国家和地区的工业装置概况和规模列于表1-6、表1-7、表1-8和表1-9。

表 1-6 一些国家MTBE工业装置概况

国 别	公 司	地 点	规 模 万吨/年	投产日期	生产方法
美国	菲利浦化学公司	得克萨斯州, 博格 (Borger)	10.0	1979.5	Phillips
	石油-得克萨斯化学公司 (Petro-Tex Chem Co)	得克萨斯州, 休斯敦	28.0	1979.12	Snam
	阿尔科化学公司 (ARCO Chem Co)	得克萨斯州	20.0	1979	ARCO
	埃克森化学公司	得克萨斯州, 贝敦 (Baytown)	10.5	1981.10	H&ls
	德士古化学公司 (Texaco Chem Co)	得克萨斯州, 奈斯港 (Port Neches)	27.0	1982	Texaco
	壳牌化学公司	路易斯安那州, 纳尔柯 (Louisiana. Nar Co)	20.0	1982	H&ls
	菲利浦石油公司	得克萨斯州, 斯威尼 (Sweeny)	12.0	1983	Phillips
意大利	阿尼克公司 (ANIC S.p.A)	拉文纳 (Ravenna)	10.0	1973.7	Snam
德 国	赫斯化学公司 (Chemische Werk H&ls AG)	马 尔 (Marl)	12.0	1978.5	H&ls
荷 兰	壳牌荷兰化学公司	佩尼斯 (Pernis)	7.5	1981	Shell