MTBE 生产工艺中甲醇回收酸性腐蚀酸碱中和应用浅析

本文根据长达半年的实际运用经验，针对 pH 下降问题及调整对策进行应用分析——目前 ,MTBE 作为汽油提高汽油辛烷值的主要添加剂，在醚化生产工艺甲醇回收系统循环水 pH 值偏低，存在设备腐蚀及影响安全稳定生产等问题。

文 / 朱利丹 赵立强

我国 MTBE 生产企业在 40 家以上，生产装置约有 100 多套，MTBE 作为目前汽油提高汽油辛烷值的主要添加剂，同时也可反向裂解生产高纯度异丁烯。

随着国内经济发展，自 2014 年的 1 414 万 t 到 2020 年增长至 2 314 万 t，6 年增幅约 63.65%，但在醚化工艺中 MTBE 生产中甲醇回收系统循环水因 pH 值偏低 , 对回收系统塔、重沸器、泵以及管道存在腐蚀现象，不利于装置安全运行，又因腐蚀淤泥问题极大影响萃取塔的萃取效果 , 现采用脱酸剂及频繁排放甲醇回收塔底液，补加新鲜除盐水，来降低循环水的酸度、提高萃取循环水的 pH 值，存在着增加水耗和外排废水量、安全生产操作不稳定、萃取塔效果逐步降低等一系列问题，脱酸剂使用成本同样较高，还牵扯到危废处理环保问题及更换施工安全问题。

在注碱系统试验摸索调整中总结出使用经验，正式实施后效果明显 , 不但解决了 pH 值降低问题，而且运行成本较低，与现有主流的 2 种控制方法相比，降低约 1/552 的成本。

MTBE 生产工艺介绍及甲醇回收管线腐蚀缺陷

MTBE（甲基叔丁基醚），是一种高辛烷值（研究法辛烷值 117）汽油添加剂，化学含氧量较甲醇低得多，利于暖车和节约燃料，蒸发潜热低，对冷启动有利，常用于无铅汽油和低铅油的调合。也可以重新裂解为异丁烯，作为橡胶及其他化工产品的原料。由 20% ~ 46% 异丁烯含量的液相烃物料与甲醇在大孔磺酸阳离子交换树脂催化剂作用下反应生成，并经催化精馏塔顶将 C4 和甲醇的共沸物蒸出，塔底产出 99% 含量的 MTBE 产品。利用甲醇溶于水的特性，用水萃取法从塔顶 C4 和甲醇混合物中回收甲醇，C4 从萃取塔顶进入下游工序，甲醇水溶液从萃取塔底计入甲醇塔，然后再从甲醇水溶液中蒸出甲醇返回 MTBE 反应器中。

在其生产过程中因 MTBE 醚化反应催化剂为大孔强酸阳离子树脂催化剂，塔顶 C4 和甲醇共沸物在萃取过程中甲醇水溶液程酸性，随着时间积累甲醇回收系统 pH 值会缓慢降低变成酸性，设备严重腐蚀，萃取水 pH 值低于 6，循环甲醇中带一些金属离子（如：铁离子、钠离子等）进入甲醇罐。金属阳离子又是大孔强酸阳离子树脂催化剂的毒物，造成硫酸根脱落，使催化剂失活。硫酸根随物料进入甲醇回收系统造成回收系统酸性大，腐蚀设备，恶性循环。

本文作者供职于山东玉皇化工有限公司。

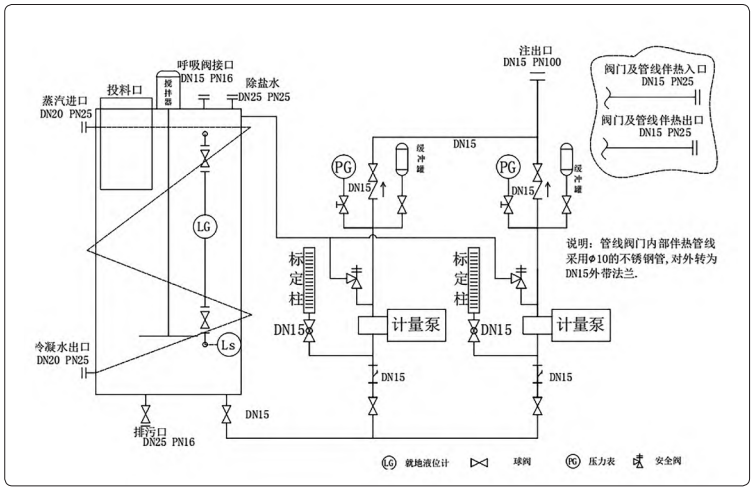

图 1 撬装加药系统撬装图

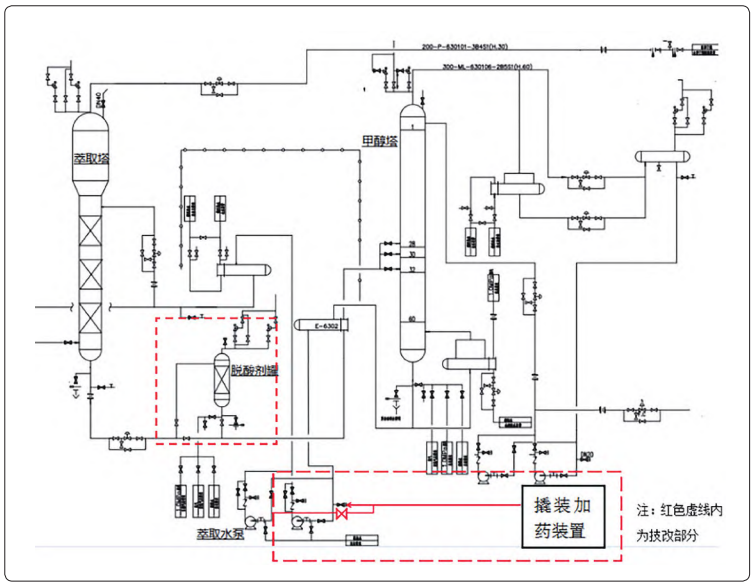

图 2 萃取塔萃进料泵入口改造图

在 Catofin 异丁烷脱氢 30 万 t/a 联合装置的 50 万 t/a MTBE 生产工艺中，自异丁烷脱氢装置来的，含 46% 左右异丁烯的碳四混合物料，经过 3 个膨胀床反应器醚化反应后，通过催化精馏塔反应精馏后，塔顶 C4 和甲醇的共沸物进入萃取塔，萃取完的甲醇水溶液程酸性 pH 值在 5~6，通过净化剂罐（脱酸剂）把水 pH 值控制在 6.5~7.6，萃取水脱酸 pH 值控制使用的是脱酸剂中和工艺，在使用过程中脱酸罐净化剂使用不到 3 个月左右就失去调节 pH 值效果，最少需 4 个月更换一次（设计使用寿命 3 个月更换），需定期除盐水全部全排置换酸性水进入污水处理，管线及阀门经常性腐蚀漏水，DN150、DN100、DN80 的 Sch30 标号 20# 钢无缝钢管和 DN80 PN2.0WCB 闸阀使用 16 个月左右就会出现腐蚀砂眼出现漏点，需补水排放割除更换腐蚀阀门及管线，除盐水用量大，管线及阀门材料及施工成本浪费，并存在一定安全环保隐患，塔盘腐蚀浮阀脱落，造成甲醇塔分离效果差，影响设备正常运行使塔压升高且能耗增加。

在经过脱酸剂修复，除盐水中和稀释，萃取水加注液碱等方法中，注碱方案最有效直接，正常情况下 MTBE 装置原料进料 86 t/h。进料异丁烯浓度在 46% 左右的生产工况下，未反应 C4 及甲醇混合物进入萃取塔量为 48.45t/h，其中甲醇含量 2.86%，C3 0.9%，异丁烷 94.26%，甲醇塔及萃取塔系统内总水量约 80 t，新补充除盐水 pH 值 12，在生产运行的 4 年中，脱酸剂失效至萃取水 pH 值至降到 6 以下前期 3 个月，后期更换 2 个月左右就失去脱酸净化作用，导致萃取及甲醇回收系统管线腐蚀，每次更换脱酸剂会产生危废，污水等，且在更换施工过程中具有吊装作业、密闭空间作业，高空作业等特种作业安全风险。

改造方案

改造方案是安装一套撬装加药系统，撬装图如图 1 所示，注碱计量泵出口用 DN15/DN20 管接在萃取塔萃进料泵入口处，改造图如图 2 所示，具体实施步骤：1）增加一套加碱系统在甲醇塔底导淋处注入循环萃取水系统，调节 pH 值，减少中和掉部分铁离子；2）从甲醇塔出口至脱酸净化罐进料条件阀前，接相同口径阀门和管线，跨过脱酸净化罐至出口至萃取塔管线上，把脱酸净化罐进出闸阀关闭加盲板隔离。

改造效果及收益

调节系统 pH 值及减少金属离子带入甲醇罐，减缓设备的腐蚀，增加使用年限，起到保护设备的作用。注液碱中和后，连续运行 6 个月，管线及阀门未发现漏点几腐蚀，脱酸净化剂灌切出，停止净化剂使用及采购，运行平稳。

采用净化剂净化成本

1. 直接成本：单罐用净化剂

5 m³，单价 55 000 元 /m³, 加上更换维修成本 5 000 元，共 28 万元，按每更换一次能用 3 个月，合每月 9.33 万元,按每更换一次能用2个月计算，每月约 14 万元。除盐水：7.2 元 /t；污水处理：13 元 /t；排至二污处理费用：7.7 元 /t；

2. 废剂处理费用为：3 100 元 /m³ × 5=15 500 元，按 3 个月更换一次，每月处理费用约 5 167 元，按 2 个月更换一次，每月处理费用约 7 750 元。

3. 污水处理成本为：10 t/d × 30 d × 13 元 /t=3 900 元。

4. 月正常运行换水成本为：10 t/d × 30 d × 7.2 元 /t=2 160 元。合计每月：按 3 个月 1+2+3+4=104 527 元 / 月。按工艺包设计 8 000 h/a 运行时长：104 527 × 11=1 149 797 元 /a。

3.2改造注碱中和成本

注减整套系统采购费用约 5 万元左右，管线及阀门约 2 000 元，施工费用 2 000 元，电动机功率 0.25 kW，每度电约 0.68 元（含税），液碱 0.6 元 /kg，液碱平均使用 0.039 kg/h，除盐水 7.2 元 /m³，平均 0.067 元 /h。

注液碱系统投用后，减少腐蚀后施工费用、阀门管件、管线以及除盐水不计，按 8 000 h/a 运行时长，(0.25 × 8 000 × 0.68) + (0.039 × 8 000 × 0.6)+(0.067 × 8 000) =2 083.2 元 /a。改造投入成本：54 000 元（一次性投入）。

两种方案控制方法，注碱中和实施效果对比

1. 使用脱酸剂调整（原设计工艺）：脱酸剂使用过程中，甲醇塔出口分两路一路经过脱酸剂净化罐，一路跨过脱酸剂净化罐然后汇合总管，根据萃取水化验结果 pH 值大小，调节管线阀门大小控制经过脱酸剂净化罐萃取水量，新更换脱酸剂后经过脱酸剂净化罐管线阀门开度较小，随着在线时间延长脱酸效果变差，直到所有萃取水全部经过脱酸剂净化罐，当出口 pH 值降低到 6 以下后，脱酸失效更换。

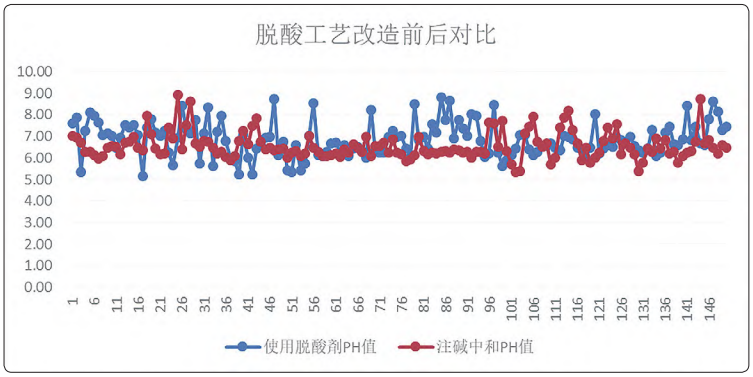

图 3 脱酸工艺改造前后对比

2. 每次用计量容器取 32% 氢氧化钠溶液（液碱）7 kg，加入撬装加药系统注碱罐内，打开除盐水补水阀，注碱罐液位至 100 cm（注碱罐 100 cm 位置为 1 m³）刻度时停止，稀释后氢氧化钠溶液浓度为 0.30%，pH 值约 12.8。根据化验萃取水 pH 值变化情况总结注碱下降液位刻度，每 8 h 注液碱位下降 7 cm，萃取水 pH 值保持在 6~7，可以控制在指标范围之内。

1）注碱罐配比除盐水 1 000 L（100 cm 刻度），氢氧化钠溶液 7 kg。

2）每班次（8 h）注碱不低于 3 cm，不高于 7 cm，3~4 cm 为主，具体根据萃取水 pH 值上下浮动微做调整。在 pH 值低于 6 时，注液碱位要达到 6 个液位，在 pH 值高于 7.5 时，可停止注碱泵不注碱，在注碱时根据 pH 值连续上升或下降趋势，适当减少或增加注碱量。

3）当液碱罐液位低于 20 cm 时，按照注碱配比要求加注液碱和除盐水重新配制液碱溶液。

3. 实施效果前后对比，如图 3 所示。

方案应用

在 MTBE 工艺中，可在设计时把注碱系统配套设计，同时考虑酸碱度对下游化工生产工艺的影响，在甲醇塔底部去萃取塔管线上安装在线 pH 值分析，注碱阀设计成调节阀，注碱计量泵设计回流管线，以 pH 值控制注碱泵条件阀大小调整注碱量，调节阀 PID 自动控制每隔 2 h 调整一次，做好阀门开度与注入量对应关系，把公式写入阀门调整逻辑控制内，减少人员手动操作，响应国家的“机械化换人、自动化减人”指导意见，如装置已经使用可参照上述方案进行实施。

结语

综上所述，作为 MTBE 生产工艺中不可避免的萃取水 pH 值控制和酸性腐蚀问题，使用脱酸剂能起到酸性控制，但在脱酸剂失效更换新剂过程中 pH 值将无法控制，致使管线酸性腐蚀造成跑冒滴漏环保及安全问题，同时更换过程中存在作业安全风险。使用注碱系统投入较少运行成本低，同样能达到 pH 值控制效果，控制手段灵活操作安全，同类装置可复制使用，避免作业安全风险，减少企业危废处理成本及运行成本达到节能创效。