

关于 MTBE 装置检修换剂处理的工艺优化

李栋

山东玉皇化工有限公司

摘要: 针对 MTBE 装置检修时卸除旧催化剂中残留物料的安全问题, 分析了强酸性醚化催化剂腐蚀机理, 并提出了一种优化卸剂工艺。通过调整处理温度及采用低压蒸汽与氮气混合吹扫, 有效控制温度在 80 ~ 100℃, 减少磺酸基团脱落, 降低设备腐蚀风险。实践证明, 该工艺不仅能彻底去除残留物, 避免腐蚀带来的设备损害和成本增加, 还缩短了检修时间, 保障了生产的快速恢复, 具有重要参考价值。

关键词: MTBE 装置; 催化剂卸载; 蒸汽蒸煮; 腐蚀问题; 工艺优化; 安全环保

MTBE 生产工艺是以混合碳四中异丁烯和甲醇原料, 在酸性催化剂的作用下进行酸化反应生成甲基叔丁基醚(MTBE)的过程。在运行周期期满后, 要对无活性的催化剂进行卸除和更换。传统卸剂处理工艺是系统压料操作完成后, 用蒸汽蒸煮 24 h 或更长时间, 然后取样分析, 分析合格即可打开人孔卸剂。但在最近几年的检修换剂过程中出现了蒸煮过程旧催化剂对设备内构件甚至设备本体造成严重腐蚀的情况, 祁有彬认为腐蚀的机理为生成的氧化铁物质进入了萃取塔中, 导致堆料腐蚀^[1]。张明辉对 MTBE 装置点蚀问题进行了分析, 提出加装不锈钢保护层和保护丝网的措施, 以及从技术方面提出防腐建议, 有效降低了装置在圣生产运行中的受腐蚀程度^[2]。本文对 MTBE 装置检修换剂处理进行了分析和研究, 根据装置的实际情况对传统的卸剂工艺进行进一步的优化。

1 腐蚀原因分析

MTBE 装置使用强酸性醚化催化剂, 在进行换剂时, 需要将催化剂中残留 C4、甲醇、MTBE 等物料脱除, 在

进行蒸煮时, 温度较高, 会造成催化剂中的磺酸根脱落, 脱下来磺酸基团会对设备及内件造成严重腐蚀。韩毅指出醇回收过程中, 水的介入导致形成酸性电解质溶液, 进而引发设备腐蚀问题^[3]。在对催化剂进行处理的过程中, 过热蒸汽致磺酸基团脱落, 形成高温酸性水, 最终汇集到设备底部, 酸性水在长时间高温的条件下对设备内件及设备本身很容易造成腐蚀, 尤其对碳钢材质的反应器及催化蒸馏塔更为严重。

长时间高温蒸汽处理造成腐蚀情况如下所示: 蒸煮处理后丝网的腐蚀情况如图 1 所示, 蒸煮处理后格栅的腐蚀情况如图 2 所示, 蒸煮处理后塔壁形成的点蚀情况如图 3 所示。

2 优化方案的理论依据

卸剂前旧剂处理的目的是在较高温度下去除剂中残留的碳四、甲醇、MTBE 等, 达到安全、环保的要求。

2.1 从残留物料的物性考虑处理温度

主要残留物料常压下沸点见表 1, 从几种物料沸点可以看出, 设备内温度 65℃ 以上, 就可以保证催化剂吸附的甲



图 1 蒸煮处理后丝网的腐蚀情况



图 2 蒸煮处理后格栅的腐蚀情况



图 3 蒸煮处理后塔壁形成的点蚀

表 1 残留物沸点 (单位: °C)

组分	异丁烷	异丁烯	1-丁烯	1,3-丁二烯	正丁烷	反-2-丁烯	顺-2-丁烯	甲醇	MTBE
沸点	-11.73	-6.9	-6.26	-4.41	-0.5	0.88	3.74	64.6	55

醇、MTBE、C4 全部挥发出去, 没有必要控制很高的温度。

2.2 从催化剂脱磺酸根速率角度选择处理温度

低于 80 °C 时脱磺酸根速率几乎为零, 对设备基本没有腐蚀; 90 ~ 100 °C 时, 发现脱磺酸根现象, 速度较慢, 设备基本没有腐蚀; 超过 120 °C 时, 脱磺酸根速率很快, 对设备有明显腐蚀。

2.3 优化方案的温度控制范围

可以看出, 处理温度 80 ~ 100 °C 时, 既可以保证吹扫速度较快、催化剂内残余物料处理得干净, 又保证了催化剂脱磺酸根脱落很少, 很大程度地减少设备的腐蚀。

3 卸剂处理工艺优化方案的实施

本文在对化工生产过程中的卸剂处理工艺进行深入研究与实际操作观察的基础上, 识别到现有方法在效率 and 安全性上存在的一系列限制。传统的处理方式使用中低压蒸汽直接对物料进行吹扫蒸煮, 在某些情况下导致物料温度控制不当, 进而影响最终产品的质量与处理过程的安全性。本文提出了一种改进的处理工艺, 旨在通过优化处理温度与时长来提升卸剂处理的效率 and 安全性。

改进的工艺采用了低压蒸汽与氮气混合吹扫的方法, 此举基于对物料热力学性质及吹扫过程动力学的综合考量。具体操作过程为先使用低压蒸汽对设备进行预热和吹扫, 待温度稳定达到 100 °C 时, 再引入氮气进行冷却吹扫。此方法的关键在于控制混合后的吹扫介质温度保持在 80 ~ 100 °C, 确保床层温度不超过 100 °C, 从而避免因温度过高而对物料造成损害或引发安全风险。吹扫过程持续 8 ~ 12 h, 期间通过采样

分析监控可燃气含量, 一旦达到合格标准, 即刻停止吹扫。

4 优化方案的应用效果

采用优化方案处理旧剂后, 可燃气体含量合格, 卸剂时设备内气味很小, 设备基本没有被腐蚀。

某装置在 2020 年与 2023 年前后两次检修中发生了这些情况: 2020 年催化蒸馏塔采用 1.0 MPa 蒸汽吹扫, 造成烧结式丝网腐蚀破损; 在 2023 年采用低压蒸汽和氮气混合优化方案处理后, 本次丝网完好。直接蒸煮处理后腐蚀情况如图 4 所示, 优化方案处理后腐蚀情况如图 5 所示。



图 4 直接蒸煮处理后腐蚀情况



图 5 优化方案处理后腐蚀情况

5 结语

在综合考虑了优化后的卸剂处理工艺的环境、设备保养、操作时间及产品质量等方面的影响后, 本研究得出以下结论。

1) 经过优化处理的卸剂程序不仅有效减少了处理旧剂过程中的环境污染, 通过将置换过程中产生的全部废气

安全导入火炬系统进行焚烧处理, 从而实现了对环境的影响最小化。该处理方案显著降低了废酸的排放量, 进一步强化了其在环境保护方面的表现。

2) 在该优化工艺下, 旧剂在置换过程中的稳定性得到了显著提高, 几乎不会发生磺酸根的脱落现象。此工艺对于设备及其内部构件和管线的保护具有重要意义, 有效避免了由于磺酸根脱落引起的腐蚀问题, 从而延长了设备的使用寿命并减少了维护成本。

3) 该工艺采用此优化方案的吹扫时间相较于直接使用蒸汽的方法有所增加, 卸剂后的清扫时间却得到了显著缩短, 特别是在保持丝网完好无损的情况下, 部分情况下甚至无需更换丝网。从整体检修时间来看, 该方案并未增加额外的维护时间, 并且在多数情况下还缩短了总检修时间。

4) 通过该优化工艺的应用, 有效避免了因丝网腐蚀严重而导致的催化剂散落问题, 这一问题在传统处理方法中常常导致清扫困难, 从而影响生产开工和产品的质量。优化方案的实施, 在提高生产效率和保证产品质量方面展现了显著的优势。

综上所述, 通过本文提出的优化处理方案, 使得 MTBE 装置在环境保护、设备保养、操作效率以及产品质量等方面取得了显著的改进, 为类似的化工处理过程提供了一种有效的参考模式。

参考文献:

- [1] 祁有彬. MTBE 装置甲醇回收系统腐蚀研究 [J]. 化工管理, 2022 (12): 108-110. DOI:10.19900/j.cnki.ISSN1008-4800.2022.12.032.
- [2] 张明辉. MTBE 装置反应系统点蚀问题浅析 [J]. 石油和化工设备, 2021, 24 (12): 140-145.
- [3] 韩毅. MTBE 装置甲醇回收系统腐蚀原因分析及对策 [J]. 广东化工, 2019, 46 (02): 175-176.