

# 降低 MTBE 装置原料杂质的技术改造

李桂云 胡伟 刘加伟

(中国石化济南分公司, 山东济南, 250101)

**摘要** 原料轻 C<sub>4</sub> 中的杂质, 导致 MTBE 装置催化剂失活较快。为减少杂质含量, 将气体分馏装置碳四塔轻 C<sub>4</sub> 的出塔方式由塔顶馏出改为侧线抽出, 延长了 MTBE 催化剂的使用寿命, 提高了 MTBE 的产量, 减少了催化剂的消耗量, 降低了废催化剂处理成本。

**关键词** 气体分馏 失活 含氮化合物 金属离子

中图分类号: TE624.8 文献标识码: B 文章编号: 1009-9859(2011)02-0107-03

## 1 MTBE 装置催化剂中毒概况

中国石化济南分公司 MTBE 装置加工能力 40 kt/a 原料为催化裂化装置液化气经脱硫、脱臭后由气体分馏装置分离得到的轻 C<sub>4</sub> 和外购甲醇, 要求原料中碱性物质及金属离子等杂质含量不大于 1 μg/g<sup>[1]</sup>。

该装置采用净化器脱除原料中的杂质, 净化器内的催化剂平均运行 4~5 个月即需要更换, 预反应器和催化蒸馏塔内催化剂的平均使用期在 2.5 a。因催化剂易失活, 需停工更换催化剂, 导致装置产量下降。

## 2 催化剂中毒原因分析

经分析认为, 原料中杂质含量偏高是导致催化剂失活的主要原因。而甲醇原料目前采用优级品, 质量稳定, 杂质含量满足要求, 故杂质主要来源于轻 C<sub>4</sub> 原料, 并对杂质种类及造成催化剂失活的具体原因进行分析。

### 2.1 原料轻 C<sub>4</sub> 中的杂质种类

#### 2.1.1 含氮化合物

MTBE 装置所使用 C<sub>4</sub> 原料的来源分为催化裂化装置的液化气和丁二烯抽提装置的抽余 C<sub>4</sub> 两种。前者的催化剂更换周期更短, 单耗也远高于后者, 这是因为炼厂液化气一般都采用乙醇胺脱硫工艺<sup>[2]</sup>。乙醇胺是常见的含氮化合物, 其水溶液用于大部分炼厂液态烃和气态烃的脱硫, 脱硫后的液态烃经气体分馏装置分离出轻 C<sub>4</sub> 组分用于 MTBE 的生产。在这个过程中, 微量的乙醇

胺带入 MTBE 装置, 而一旦脱硫部分出现液泛等异常情况, 就会有比较多的乙醇胺进入 MTBE 装置<sup>[3]</sup>。乙醇胺进入催化剂床层, 与催化剂中的酸中心结合, 使催化剂失活。

#### 2.1.2 金属离子

轻 C<sub>4</sub> 原料中所含的金属离子, 会导致树脂催化剂中毒。尤其是液化气脱硫醇工序大多采用 Merox 法, 其原理是采用 10%~20% 的 NaOH 溶液, 在磺化钛菁钴催化剂的作用下, 与液化气逆流接触脱硫醇。一旦操作不当, 发生液泛, 便有大量的金属钠离子进入 MTBE 工段, 污染催化剂。

## 2.2 催化剂中毒的方式及主要原因

胺污染和金属离子污染形式不同, 效果也不一样。金属离子与催化剂接触后, 即使催化剂失去活性, 在反应器内催化剂失活是层析式失活, 这样离子保护器(净化器)能够有效脱除这类杂质。而弱碱性有机氮化物, 如有机胺等含氮化合物, 与催化剂接触后中毒反应较慢, 不能立即反应掉的毒性物向床层下游流动, 能够穿透净化器床层<sup>[4]</sup>。由于净化器的作用不能有效发挥, 造成主反应器甚至催化蒸馏塔内催化剂的失活, 因此含氮化合物是对主反应器内催化剂产生危害的最主要的因素。从某同类装置失活催化剂的采样分析情况看(见表 1), 含氮化合物占 MTBE 催化剂致

收稿日期: 2011-01-24 修回日期: 2011-03-09

作者简介: 李桂云(1968-), 女, 工程师, 毕业于江苏化工学院计算机专业。主要从事油品质量分析。电话: 0531-88833551, E-mail huwei\_jn@sinopee.com。

毒离子的 95% 以上, 是造成催化剂中毒的主要原因。

表 1 失活催化剂的分析

取出位置	N (胺)	Na	Mg	Ca	Fe	S(硫化胺盐)
预反应器上部	921.29	15.47	0.51	1.85	18.75	5.50
预反应器中部	866.76	16.13	0.51	1.82	2.00	4.63
预反应器下部	886.41	14.94	1.68	2.17	1.98	9.33

注: 废催化剂经酸洗涤后的分析数据。

在济南分公司气体分馏装置中, 混合 C<sub>4</sub> 进入碳四塔分离, 塔顶抽出轻 C<sub>4</sub> 作为 MTBE 装置原料, 塔底抽出重 C<sub>4</sub> 作为甲乙酮装置原料。在碳四塔的分馏过程中, 其杂质中大部分水分、金属离子等重组分进入塔底重 C<sub>4</sub> 中, 而一部分含氮化合物及其分解物、硫化物、少量的水分则以轻组分的形式分离到塔顶轻 C<sub>4</sub> 组分中。

从装置的特点看, 碳四塔的分馏结合使用净化器, 使金属离子对催化剂的影响基本消除, 但是含氮化合物及其分解物、硫化物不能全部消除, 其对催化剂的扩散性致毒, 不仅造成净化器内催化剂的缓慢中毒, 而且能穿透净化器达到主反应器、催化蒸馏塔反应段中, 造成全部催化剂中毒。

### 3 延长催化剂使用寿命的技术改造措施

#### 3.1 防止催化剂中毒的主要方法

要延长催化剂的使用寿命, 必须对原料进行净化处理。一般要求进入预反应器的原料中的金属阳离子总含量不超过 1 μg/g 越低越好。

目前脱除催化 C<sub>4</sub> 中杂质的方法有 2 种: 一种

是水洗; 另一种是用酸性阳离子交换树脂作净化剂, 使 C<sub>4</sub> 在进醚化反应器之前先经过保护床, 即牺牲净化器中的催化剂来保护反应器中的催化剂<sup>[5]</sup>。水洗法是脱除含氮化合物和金属离子的有效方法; 而设置净化器对含氮化合物类杂质的处理效果不好, 而且置换下来的 H<sup>+</sup> 带入醚后 C<sub>4</sub>、MTBE 产品及甲醇回收系统, 会造成产品酸值不合格, 甲醇回收系统酸性腐蚀严重。

#### 3.2 改造措施

如果增加水洗工艺, 不仅要增加新设备, 设置水洗塔、循环水泵及配套控制系统, 且运行费用高, 消耗软化水, 定期排放、置换水洗污水, 污水需要进污水处理装置进行处理。与更换催化剂的成本相比, 增设水洗工艺不具备成本及环保优势。

济南分公司根据 MTBE 装置催化剂中毒较快的原因, 对气体分馏装置的工艺流程进行了改进, 在碳四塔增设一条侧线抽出产品流程, 将轻 C<sub>4</sub> 由塔顶馏出改为侧线抽出, 然后经自压进入 MTBE 原料罐, 塔顶则抽出纯度较高的异丁烷产品。改造后工艺流程见图 1。

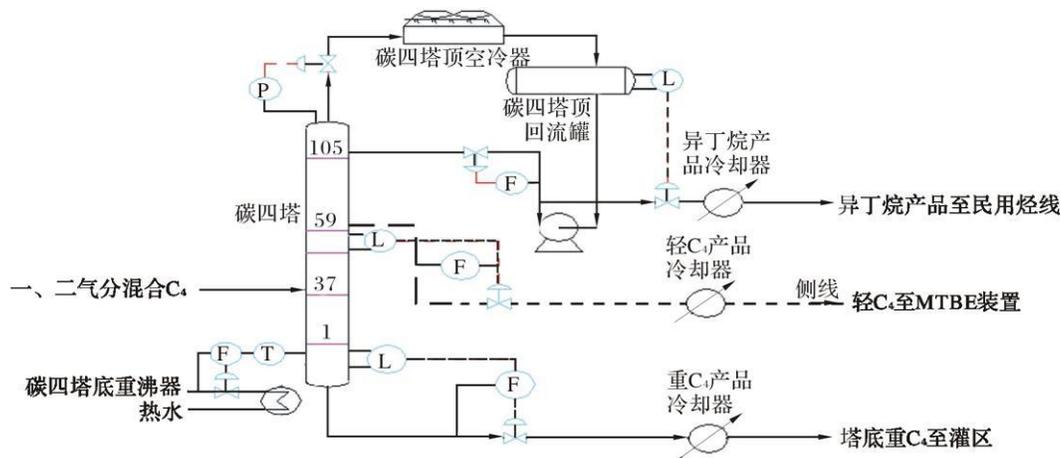


图 1 改造后碳四塔工艺流程

轻 C<sub>4</sub> 原料由侧线抽出, 进料中的杂质根据其轻、重情况在一个精馏塔中实现了脱轻和脱重, 分

别由塔底脱除重杂质(主要是金属离子和部分含氮化合物),塔顶脱除轻杂质(剩余的含氮、含硫化合物),而由中间侧线抽出杂质含量很低的轻 C<sub>4</sub> 作为 MTBE 原料。原来在塔顶馏出的与轻 C<sub>4</sub> 不能分离的含氮、含硫化合物杂质则进入异丁烷产品,达到了脱除轻组分杂质的目的。

#### 4 改造效果

改造前净化器出口 MTBE 含量一般在 4 个

月左右即突降至 5% 以下(见图 2),催化剂活性降到较低水平后需立即更换,年耗剂量为 3.3 t。从实际生产效果看(见图 3),改造后 1 a 内净化器出口 MTBE 含量一直保持在 15% 以上,净化器的催化剂活性基本保持不变,实现了装置的长周期运行。

侧线抽出轻 C<sub>4</sub> 不增加运行成本,反而较塔顶抽出提高了异丁烯的浓度,进而使 MTBE 装置产量增产 20% 左右,增加了高价值产品的产量。

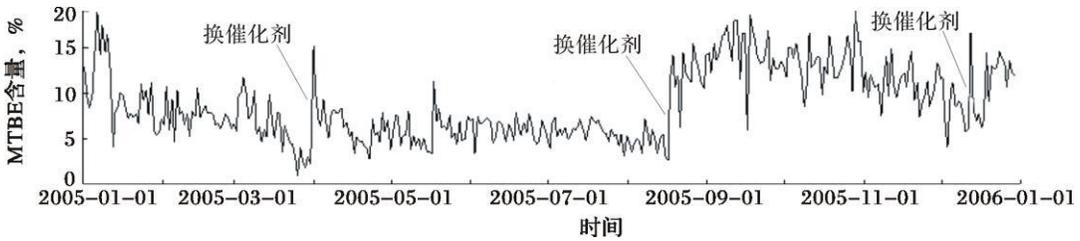


图 2 改造前(2005年1月至2006年1月)净化器出口 MTBE 含量趋势

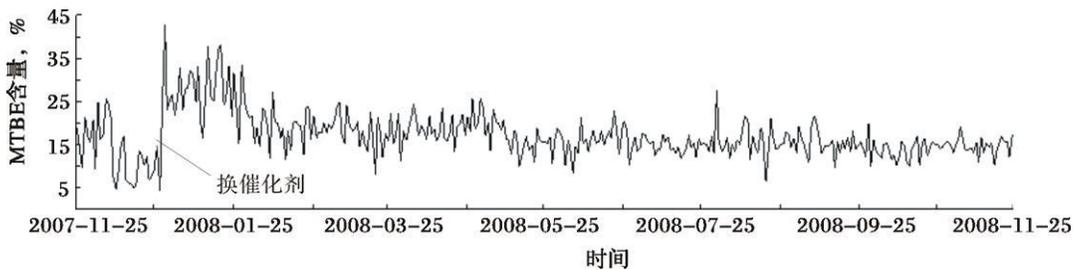


图 3 改造后(2007年11月至2008年11月)净化器出口 MTBE 含量趋势

通过采用侧线抽出的方法生产轻 C<sub>4</sub>, 异丁烯含量增加, MTBE 装置产能提高, 产量达到 48 000 t/a 同比增产 8 000 t/a。同时, 净化器催化剂的消耗量大幅减少, 由年消耗 3.3 t 降低为 1.1 t 降低催化剂成本 13.2 万元/a。按每吨 MTBE 比液化气价格高 2 000 元计, 合计增加经济效益为 1 613.2 万元/a。

#### 5 结论

(1) 济南分公司将气体分馏装置碳四塔轻 C<sub>4</sub> 的出塔方式由塔顶馏出改为侧线抽出, 脱除了轻 C<sub>4</sub> 中原工艺流程无法脱除的杂质, 优化了 MTBE 原料, 延长了净化器内催化剂使用寿命, 也有利于保护主反应器内催化剂, 从而保证了 MTBE 装置的长周期运行。

(2) 将轻 C<sub>4</sub> 的出塔方式由塔顶馏出改为侧

线抽出, 提高了 MTBE 装置的产能, 具有较好的经济效益。

#### 参考文献

- [1] 杨宗仁. MTBE 生产技术知识问答. MTBE 技术协作组, 2003.
- [2] 邹家敏, 郝兴仁, 朱学军, 等. 甲基叔丁基醚装置操作工技能培训教材. 北京: 中国石化出版社, 2007.
- [3] 孟繁明, 朱建华, 董晓坤, 等. 气体分馏装置重沸器结焦原因剖析. 石油炼制与化工, 2005, 36(7): 15-19.
- [4] 李正西. 甲基二乙醇胺的物化性质. 炼油设计, 1995, 25(6): 55-61.
- [5] 毛进池. 延长 MTBE 合成催化剂使用寿命的探讨. MTBE 与轻烃加工, 2007(1).

(下转第 114 页)

应对重整反应器精细管理,精心操作,才能将生产操作对四反中心管的影响降到最低。为此,制定了详细的反应器特护方案,对正常运行、生产调整、事故状态下应急处理过程中温度波动范围、升降温速率等影响重整反应器安稳运行的重要参数进行了严格的规定,每日检查参数控制情况并及时考核。

通过以上方案的实施,自 2009年 1月份消缺以来,重整反应器运行非常稳定,为重整装置的高负荷安稳运行打下坚实的基础。

#### 4 结论

(1)连续重整反应器内催化剂不停流动的特殊性决定了其脆弱性,一旦检修、操作不慎,反应器极可能出现压差异常升高、进出口法兰泄漏着火、催化剂跑损等事故。

(2)通过对反应器中心管、扇形管、膨胀圈、

支耳等内件的改造,提高重整反应器运行的本质安全。

(3)通过采用弹性垫圈及对反应系统恒力吊架进行改造,基本可解决重整还原区、反应器进出口法兰泄漏着火的问题。

(4)鉴于重整反应器的重要性,虽然已采取了一些改进措施,但仍必须在管理、操作上多做文章,细心呵护重整反应器,为重整装置高负荷安稳运行创造条件。

#### 参考文献

- [1] 沈锡柱. 重整反应器约翰逊外网损坏造成的危害及原因分析. 石油化工设备技术, 2005, 26(2), 9-11.
- [2] 张忠刚. 连续重整四合一反应器内件修复. 石油化工设备, 2008, 37(3), 55-59.
- [3] 高广胜. 重整反应器扇形管失效分析与对策研究. 上海:华东理工大学, 2007, 36-37.

## INFLUENCING FACTORS AND COUNTERMEASURES OF THE STABLE OPERATION OF REFORMING REACTOR

Ji Aiqun<sup>1</sup>, Chen Lan ei<sup>2</sup>

(1. Yangzi Petrochemical Co., Ltd, SINOPEC, Nanjing, Jiangsu, 210048;

2. Nanjing College of Chemical Technology, Nanjing, Jiangsu, 210048)

**Abstract** This paper analyzed the factors for various failures occurred during the operation of reforming reactor, proposed specific measures and suggestions, and the implementation of them provided good fundamentals for the high-load operation of the reforming unit.

**Key words** catalyst, center tube, spring washer, special care

(上接第 109页)

## REVAMP OF MTBE UNIT TO REDUCE IMPURITIES IN MATERIALS

Li Guiyun, Hu Weijiu, Liu Jiawei

(Jinan Branch Co., SINOPEC, Jinan, Shandong, 250101)

**Abstract** Impurities in the light C<sub>4</sub> feedstock lead to the rapid catalyst deactivation in MTBE unit. To reduce the content of impurities, light C<sub>4</sub> is separated from a side line of the C<sub>4</sub> distillation column instead of as a top fraction in Jinan Branch Co., SINOPEC. As a result, the operation time of MTBE catalyst is prolonged, the production rate of MTBE is increased, and the catalyst consumption is reduced, which lowers the treatment cost of waste catalyst.

**Key words** gas fractionation, deactivation, nitrogen compound, metal ion