

MTBE 生产技术及市场前景分析

董满祥^{1,2}, 马智¹, 常侃³

(1. 天津大学 天津 300072; 2. 兰州石油化工工程公司, 甘肃 兰州 730060;

3. 兰州石化公司石油化工厂 甘肃 兰州 730060)

摘要:介绍了甲基叔丁基醚的生产技术、国内外的需求情况以及在美国部分地区遭到禁用后, MTBE 的市场前景分析和后市发展建议。

关键词: MTBE; 技术; 市场; 需求; 建议

中图分类号: TQ223.24

文献标识码: A

文章编号: 1673-5285(2007)01-006-04

甲基叔丁基醚(Methyl-tertiary-butyl ether)简称 MTBE, 分子式 $\text{CH}_3\text{OC}_4\text{H}_9$, 是一种透明、无色、高辛烷值的液体, 具有醚类所特有的气味, 氧含量为 18% (质量分数)。MTBE 能与汽油很好地互溶, 是生产无铅、高辛烷值、含氧汽油的理想调合组分, 作为汽油添加剂已经在全世界范围内普遍使用。它不仅能有效提高汽油辛烷值(添加 2% MTBE 的汽油产品的辛烷值可增加 7%)和汽油燃烧效率, 汽车尾气中不含铅, 而且还能改善汽车性能, CO 排放量减少 30%, 同时减少了其他有害物质(如臭氧、苯、丁二烯等)的排放, 降低汽油的成本。

自 1978 年意大利斯纳姆公司建成世界第一套 10 万吨/年 MTBE 装置以来, 引起了全世界的重视。到 20 世纪末, 全世界 MTBE 总产量已达 2300 万吨, 成为石化产品中发展最快的品种之一。

1 MTBE 生产技术

MTBE 的生产工艺发展大体上可分为四代: 20 世纪 70 年代的管式反应器, 壳程走冷却水为第一代; 20 世纪 70 年代后期的筒式反应器, 外循环除热为第二代; 20 世纪 80 年代把反应器与产品分馏合并的催化蒸馏工艺为第三代; 20 世纪 90 年代后, 丁烷异构化脱氢、再与甲醇醚化生成 MTBE 的联合工艺, 称为第四代。

从反应机理和利用的核心工艺设备来看, 制备 MTBE 的主要工艺有: 固定床反应技术、膨胀床反应技术、催化蒸馏反应技术、混相反应技术和混相反应蒸馏技术。

工业上由于异丁烯的来源不同而形成了不同的合成路线。主要有(1)裂解制乙烯副产的 C_4 馏分;(2)

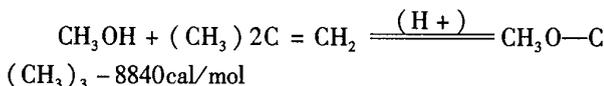
炼油厂催化裂化装置副产的 C_4 馏分;(3)以正丁烷为原料经异构化和脱氢。

1.1 MTBE 的制备工艺

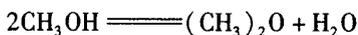
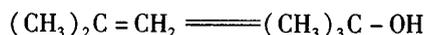
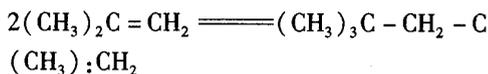
1.1.1 反应机理 MTBE 一般是以甲醇和异丁烯为原料, 在酸性催化剂的作用下合成的。合成 MTBE 的催化剂主要有: 氢氟酸、硫酸、苯乙烯系阳离子交换树脂、固体酸、分子筛、杂多酸等, 在工业上用得最多的是树脂催化剂。

1.1.2 反应方程式 MTBE 的反应是一个选择性加成反应, 烯烃中的叔碳原子在酸性催化剂的存在下形成正碳离子, 再与醇结合形成醚。其反应是一个可逆放热反应。

主反应



副反应



1.2 国外生产工艺 由碳四合成 MTBE 各国诸多公司拥有自己的技术, 较有代表性的有: 意大利斯纳姆·普罗盖蒂/阿尼克(SNAM PROGETTI/ANIC)工艺、法国石油研究院 IFP 工艺, 美国催化蒸馏及联合工艺等。

1.2.1 意大利 SNAM 工艺 1973 年意大利开发了世界上第一套 MTBE 工业装置。早期开发的 MTBE 生产

* 收稿日期: 2006-10-19

作者简介: 董满祥, 1967 年出生, 男, 1990 年毕业于沈阳化工学院有机化工专业, 高级工程师, 从事设计工作, 现攻读天津大学化工学院工程硕士, 发表论文章数篇。

工艺大多是以许尔斯(HULS)工艺为代表的列管式固定床反应技术,反应温度 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$,产品MTBE的含量在98%以上。催化剂是聚苯乙烯-二乙烯苯离子交换树脂。反应器外多用冷却水移走反应热,产物用一个或多个分馏塔分离MTBE和甲醇以及剩余的 C_4 馏分。此工艺的缺点是难以消除反应区中的热点,因此在最近几年新建厂中已较少采用。

1.2.2 法国 IFP 工艺 IFP 工艺的主要特点是反应器采用上流式膨胀床,与管式反应器相比,进料是自下而上进入反应器,其中催化剂处于蠕动状态,有利于传质及传热。它具有结构简单、投资少、能耗低、催化剂装卸方便等优点。另外,采用上流式操作,可防止催化剂堆集成块,减少压力降,催化剂使用寿命长,副反应少等优点。

1.2.3 美国催化蒸馏工艺 催化蒸馏工艺是由美国 Chem. Research & Licensing 公司首先开发成功的,于1987年工业化。其核心是把反应与共沸蒸馏巧妙地结合起来,使醚化反应和产物分离在同一塔中同时进行,反应放出的热直接用来分馏,既减少了外部冷却设备又控制了反应温度,可最大限度地减少逆向反应和副产品的生成,防止了反应区热点超温现象,降低了能耗,节省了投资。

但该技术也有其不足的地方,主要是中部催化剂的填装比较困难,要严格用玻璃丝布外加不锈钢丝网将催化剂包起来置于反应段中,依靠包与包之间的空隙,使气液两相能够对流通过催化床,减少因催化剂颗粒小造成阻力大的问题。但由于催化剂置于包中,反应物料必须扩散进入布包中才能与催化剂接触进行反应,反应后产物还要扩散出来,故对反应不利。

1.2.4 美国 UOP 公司的联合工艺 该工艺主要是以油田气或炼厂气中的丁烷为原料,异构化反应转化为异丁烷,进而脱氢生成异丁烯,异丁烯再与甲醇醚化反应生成 MTBE。联合工艺使 MTBE 生产具有更为广泛的原料来源,且可降低成本,单程转化率高,设备投资低,可靠性好。

1.3 国内生产工艺 我国自20世纪70年代末由齐鲁石化公司研究院、上海石化研究院、清华大学等单位先后开始 MTBE 合成技术的研究和开发,第一套生产装置于1983年在齐鲁石化公司橡胶厂投产,规模为 5500t/a 。国内 MTBE 研发机构先后开发出多种合成工艺,主要有以下三种。

1.3.1 常规工艺 由反应、共沸蒸馏和甲醇回收三部分组成,使用固定床反应器,在强酸性阳离子交换树脂存在下液相合成 MTBE。反应压力 $0.98\sim 1.47\text{MPa}$,温度 $40\sim 80^{\circ}\text{C}$,醇烯比为1.0左右,利用外循环方式取出部分反应热来控制反应温度。异丁烯转化率可达90%~95%,接近平衡转化率。

1.3.2 催化蒸馏法工艺 由齐鲁石化公司开发出的

一种新催化蒸馏工艺,它克服了美国催化蒸馏工艺催化剂填装的缺陷,采用一种新型的散装筒式催化蒸馏塔,催化剂直接散装入催化床层中,相邻两床层间设至少一个分馏塔盘,且床层中留有气体通道,整个反应段类似若干个重叠放置的小固定床反应器和若干个分设在各床层间的分馏段,反应与分馏交替进行,破坏其平衡组成,使反应不受平衡转化率的限制。

1.3.3 混相床反应蒸馏工艺 该工艺是由齐鲁石化公司研究院、北京石油设计院和上海高桥石化公司炼油厂等单位在混相反应技术基础上开发的合成 MTBE 新技术,它融合了混相反应技术和催化蒸馏技术的优点。其特点是将混相反应与分离相结合,在反应塔内设一固定床反应段,控制反应压力使反应在沸点温度下进行,反应热使部分物料汽化而使反应温度恒定,形成汽-液混相状态。该技术分为炼油型和石油化工型两种类型:炼油型工艺反应塔的中部是混相反应段,上部和下部分别为精馏段和提馏段。催化剂装填容易、投资省、能耗和费用低,异丁烯转化率可达90%~98%。化工型工艺是将炼油型工艺反应塔上部的精馏段改为催化蒸馏反应段,即异丁烯和甲醇先在混相反应段内预反应,异丁烯转化率可达90%~95%,然后再在催化蒸馏反应段进行深度转化,使异丁烯转化率达到了99.5%以上。

2 MTBE 市场情况

2.1 国外 MTBE 生产与需求

2.1.1 生产情况 自20世纪70年代 MTBE 工业化生产以来,在美国和西欧掀起了建设 MTBE 装置的热潮,MTBE 由此一跃而成新兴的大吨位石化产品,产年均增长率为2.1%,增长最快的地区是亚洲和拉美。

截至1999年美国共有 MTBE 生产装置48套,合计生产能力为1091万吨/年。其中生产能力最大的前5家公司分别是:Lyondell、Huntsman、Valero、Texas、ExxonMobil,合计生产能力为538万吨/年,占国内总生产能力的49.3%。

截至2003年,西欧共有38套 MTBE 生产装置,合计生产能力为412万吨/年。最大的 MTBE 生产商为 Lyondell 公司。

截至2001年,亚洲(不包括中东)共有 MTBE 生产装置46套,合计生产能力为328万吨/年,总产量达260万吨。

中东 MTBE 生产能力增长迅速,已由1995年的259万吨/年增长到2000年的412万吨/年,年均增长率约为10%。

2.1.2 需求情况 美国是世界上 MTBE 的第一生产和使用大户。1999年,由于发现地下水受到了汽油储罐等设施泄漏的微量 MTBE 的污染,美国加利福尼亚

州率先宣布禁用 MTBE 作汽油添加剂。随后,由于掺混了 MTBE 的汽油储罐泄漏而造成地下水污染的事件也在美国其他一些州出现,这些州也开始追究和责备 MTBE 的使用。也可以得出结论:今后美国 MTBE 生产和使用的缩减是确定无疑的。有关人员预测,到了 2005 年,美国 MTBE 的年增长率为 -7.9% ^[8]。

迄今为止,欧洲和亚洲尚无禁用 MTBE 的迹象。欧洲的一些媒体认为,MTBE 有害没有科学依据,加州的政治家也承认加州的问题来自地下汽油储罐的渗漏,而欧洲的汽油储罐则是以地上为主,没有渗漏问题。只要加强地下汽油储罐的管理,就不会出现这种泄漏问题。亚洲各国没有对 MTBE 禁用做出反应,这是因为亚洲面临的最严重的问题是城市的空气污染。因此,预计 10 年内亚洲的 MTBE 需求量会成倍增长。2000 年,全球 MTBE 需求量约为 2200 万吨,约占全球汽油总产量的 2% (体积)。美国是全球最大的 MTBE 消费市场,其次是西欧和东亚地区。

根据化学系统公司提供的数据,近年来世界各地 MTBE 消费情况见表 1。

表 1 近年来世界各地 MTBE 消费情况 万吨

国家或地区	1998 年	1999 年	2000 年
美国	1250	1360	1340
加拿大	32	32	32
拉美	147	134	139
日本	35	35	36
亚洲其它	214	237	252
中东/非洲	27	32	44
西欧	269	291	326
东欧/前苏联	59	61	62
合计	2 033	2 182	2 211

近年来美国 MTBE 的进口量都超过 300 万吨,主要来自沙特、加拿大、委内瑞拉和阿联酋,同时也从欧洲进口一部分 MTBE。2001 年的进口量稍有下降,为 338 万吨。

目前,西欧 MTBE 市场大体平衡,消费量约 240 ~ 270 万吨,向美国和东欧出口部分 MTBE,是净出口地区,但是随着该地区取消含铅汽油和降低汽油中的芳烃含量等法规的实行,预计 2005 年该地区的 MTBE 需求量将增长到 440 万吨,进口量估计为 85 万吨。2008 年,欧盟地区销售汽油的硫含量进一步降低到 10×10^{-6} ,这将有力地促进 MTBE 需求量的增长^[8]。

2.2 国内 MTBE 生产及需求

2.2.1 生产情况 我国从上世纪 70 年代末开始进行 MTBE 生产技术的开发研究,先后开发出膨胀床技术、列管反应、绝热外循环反应、混相床反应、催化蒸馏技术和混相反应蒸馏等五代 MTBE 生产技术,并用于工业生产。据不完全统计,目前我国有 MTBE 生产装置

有 40 多套,总年生产能力达到 180 万吨左右。2004 年实际生产量约为 148.1 万吨。

国内最大规模的一套 MTBE 装置在大庆炼化公司,其设计生产能力为每年 14 万吨。其它的如大连石化公司、北京燕化、浙江镇海炼化公司的 MTBE 的产量居于全国的前几位。

2.2.2 需求情况 我国于 1997 年正式禁止在汽油中加 TEL (四乙基铅),1999 年我国颁布车用汽油新标准 (GB17930-1999),从 2000 年开始我国停止生产、销售和使用含铅汽油。要求使用环保、高效、绿色的汽油抗爆剂。随着这种绿色浪潮的兴起,全国对无铅汽油的需求也在不断增长。从而对汽油抗爆剂的消费也在大幅度增长,MTBE 消费量迅速增加到目前的近百万吨。

MTBE 的国内消费主体绝大部分为中石化、中石油下属的子公司,很多炼油企业既是生产者,目前我国 MTBE 的消费主要是作为提高汽油辛烷值的添加剂,作为化工原料裂解制异丁烯用途的消费量很小。截止到 2004 年底,国内 MTBE 生产企业的 2004 年总产量约为 148.1 万吨,而进口量和出口量都在 3 万吨左右,这说明 2004 年国内 MTBE 的表观消费量约在 148.1 万吨水平。而我国 MTBE 裂解制异丁烯生产装置有 7 套,每年大约需 17 万吨 MTBE,仅占国内 MTBE 表观消费量的 11.5%。汽油添加剂用途的 MTBE 在 2004 年的实际消费量约在 131.1 万吨,占国内 MTBE 表观消费量的 88.5%。

除此之外,国内 MTBE 的主要用户为中国石油、中国石化系统内的无 MTBE 装置炼油企业和地方小型炼厂。即便是在没有 MTBE 生产装置的两大系统内炼油企业,对 MTBE 的采购大多也不在市场层面上进行,而是系统内的互供。所以,目前国内 MTBE 的市场层面操作,主要是地方炼厂的采购行为。目前国内 MTBE 的典型外购用户见表 2。

表 2 国内 MTBE 的典型外购用户

序号	企业名称	年需求量/(万吨)
1	中国石油呼和浩特分公司	1.5
2	中国石化荆门分公司	1.0
3	中国石化安庆分公司	0.5
4	杭州顺达集团高分子材料有限公司	1.7
	合计	4.7

3 MTBE 的后市发展及对策

3.1 MTBE 还有发展空间 从 MTBE 的市场看,虽然目前我国有 MTBE 生产装置 40 多套,总年生产能力达到 150 万吨,但与车用汽油的增量相比仍是微不足道的,随着国民经济的快速发展,特别是加入 WTO 之后,中国人的汽车拥有量将飞速增长,可能会是加入 WTO 之前的几倍,无铅汽油的需求不可避免地快速增加,短期

内不会受到 MTBE 禁用的冲击,从而国内的 MTBE 需求在一段时间内还将稳步增长。

近一个时期,国内外都在试用乙醇汽油。而乙醇也有它不利的一面,一是乙醇成本高需要国家补贴;二是乙醇与汽油的互溶性不好,存放过久会分层,只能现用现配,使用不便;三是新建大规模乙醇生产基地,需巨大投资。综合分析,通过添加 MTBE 提高辛烷值是目前提高我国汽油质量的最经济的手段。特别是我国的西气东输工程投用后,催化裂化副产的 C_4 必须寻找新的出路。近两年来,东部地区的许多炼油企业纷纷扩大或新上 MTBE 生产规模,一方面解决了当前车用汽油辛烷值不高不能上市的燃眉之急,同时也为日后的 C_4 产品解决后路。可以预见,西气东输工程投用后,我国 MTBE 在近 10 年还会有大的增长。

3.2 MTBE 发展的建议

3.2.1 新建装置应慎重 从近年世界汽油标准的发展来看,很多国家基本上紧随美国标准,只存在实施时间的差异。因此可以预计:美国禁用 MTBE 的行动迟早会扩散到世界其它地区,估计禁用时间将比美国晚 10-15 年。

虽然迄今为止,国内尚没有在汽油中禁用 MTBE 的意向,在一定时期内,MTBE 仍将继续成为清洁汽油的主要组分,但从长远看,美国加州等禁用和全美可能适时禁用 MTBE 的趋势,可能对全球 MTBE 的生产和应用前景带来消极影响,这些方面也应该引起国内 MTBE 生产厂家的注意。虽然国内的 MTBE 产能和产量在逐年增加,国内 MTBE 的表观消费量也在不断增长,但可以预见到:随着替代产品的工艺的迅猛发展和乙醇汽油在国内推广力度加大,炼油企业对 MTBE 的依赖性将有所下降,我国的 MTBE 产业也必将遭受严重的冲击。国内企业继续扩建和新建 MTBE 装置应慎之又慎。

3.2.2 未雨绸缪,关注转产技术 从 MTBE 的发展前景

来看,及早为现有的装置找出出路是明智之举,一旦汽油中禁止添加 MTBE,可以占据主动,因此,对现有装置的转产技术应密切关注。目前最主要的拟烷基化技术将 MTBE 装置改产异辛烷,添加于汽油中以代替 MTBE。如美国催化蒸馏技术公司和意大利斯纳姆普罗盖蒂(Snamprogetti)公司合作研究的 CD Isorther^[1]技术、芬兰 Fortum 油气公司和凯洛格·布朗路特公司(KBR)的 NexOctane^[2]工艺,该技术在加拿大埃德蒙顿的 MTBE 装置上成功的实现了工业化。此外,还有美国 UOP 公司开发的 InAlk^[3]工艺、法国石油研究院(IFP)开发的 Selectopol^[4]工艺等都可以将 MTBE 装置很容易的改产异辛烷。

另外,将 MTBE 装置转产乙基叔丁基醚(ETME),代替 MTBE 添加于汽油中,ETME 与 MTBE 相比,除了氧含量稍低外,它具有调和辛烷值高、雷德蒸汽压低、易于汽油混溶、沸点高、水中的溶解度低、对环境的污染小、原料乙醇无毒等优点,该项技术我国齐鲁石化公司研究院已完成了百吨级中试。这些都将为已建、在建的 MTBE 装置提供很好的出路。

3.2.3 大力开发 MTBE 的用途,进行深加工 MTBE 除了作汽油添加剂外,还是良好的反应溶剂和试剂,如异戊烯、甲酯、苯酚的烷基化等都用 MTBE 作为溶剂;制备叔丁胺、三甲基乙酸、叔丁醇、叔丁氧基乙酸为其他精细化工提供优质的原料等。通过裂解制取高纯度的异丁烯可用作丁基橡胶的原料。

参考文献:

- [1] World Refining[J], 2002,12(7):34~40
- [2] Europe chemical News[J], 2000,72(1893):35
- [3] Hydrocarbon Processing[J], 2000,79(5):63~75
- [4] NPRA[J], AM-00-61, 2000

MTBE Production Technology and Market Prospect Analyse

DONG Manxiang^{1,2}, MA Zhi¹, CHANG Kan³

(1. Tianjin university Tianjin 300072 China; 2. Lanzhou Petroleum & Chemical Engineering Company, Lanzhou 730060, China; 3. Petrochemical plant of Lanzhou Petrochemical Company, PetroChina, Lanzhou, 730060, China)

Abstract :The paper introduces the technology and supply/demand status of MTBE; analyses the market prospect due to prohibition of MTBE in Gasoline in our country, and gives some development advices briefly.

Keywords : MTBE; production technology; market, ; status of supply/demand ; development advices

MTBE生产技术及市场前景分析

作者: [董满祥](#), [马智](#), [常侃](#), [DONG Manxiang](#), [MA Zhi](#), [CHANG Kan](#)
 作者单位: [董满祥, DONG Manxiang \(天津大学, 天津, 300072; 兰州石油化工工程公司, 甘肃, 兰州, 730060\)](#), [马智, MA Zhi \(天津大学, 天津, 300072\)](#), [常侃, CHANG Kan \(兰州石化公司石油化工厂, 甘肃, 兰州, 730060\)](#)
 刊名: [石油化工应用](#)
 英文刊名: [PETROCHEMICAL INDUSTRY APPLICATION](#)
 年, 卷(期): 2007, 26(1)
 引用次数: 1次

参考文献(4条)

1. [查看详情](#) 2002(7)
2. [查看详情](#) 2000(1893)
3. [查看详情](#) 2000(5)
4. [NPR, AM-00-61](#) 2000

相似文献(10条)

1. 期刊论文 [吕路明](#), [朱妙军](#), [胡勤海](#), [LU Luming](#), [ZHU Miaojun](#), [HU Qin Hai](#) [地下水MTBE的污染及生物降解技术研究进展 - 科技通报](#) 2008, 24(5)

甲基叔丁基醚(MTBE)被广泛用作汽油添加剂,因此其通过各种途径进入环境的数量不断增加;由于MTBE水溶性较强,在地下水扩散速度很快,可在地下水中造成持久性的危害,对地下水构成了潜在的污染;而MTBE具有人体可疑致癌性,因此,研究MTBE的环境污染问题及降解修复技术具有重要的现实意义.本文综述了国外有关地下水中MTBE的监测调查结果及污染状况,对MTBE的微生物-植物等生物降解技术研究进展进行了归纳,为国内开展MTBE的污染防治研究及指导MTBE的安全使用提供理论依据.

2. 期刊论文 [郑艳梅](#), [李鑫钢](#), [王战强](#), [姜斌](#), [黄国强](#), [ZHENG Yan-mei](#), [LI Xin-gang](#), [WANG Zhan-qiang](#), [JIANG Bin](#), [HUANG Guo-qiang](#) [AS技术修复MTBE污染地下水的传质研究 - 农业环境科学学报](#) 2005, 24(3)

建立一维柱模拟装置,研究AS技术去除甲基叔丁基醚(MTBE)的传质.考虑了介质渗透率及曝气机制的影响,结果显示:不同粒径的土壤导致多孔介质的渗透率不同,多孔介质的渗透率越大,形成的空气孔道越密,MTBE的去除效率越高,在渗透率低的土壤中有严重的拖尾现象.对于粗砂而言,脉冲曝气和连续曝气相比,其曝气效果并没有明显改善,二者的去除效果基本一致,但是在细砂中,脉冲曝气比连续曝气效果要好,通过改变曝气机制可以改善拖尾现象.

3. 学位论文 [张巍](#) [生物活性炭技术去除地下水中BTEX和MTBE的基础研究](#) 2008

随着近代石油的大规模勘探、开采和汽油的广泛使用,导致了BTEX(benzene, 苯; toluene, 甲苯; ethylbenzene, 乙苯; xylene, 二甲苯)和MTBE(methyl tea-butyl ether, 甲基叔丁基醚)对于地下水的污染越来越严重.地下水异位修复中的基于抽出-处理技术的颗粒活性炭吸附处理工艺(GAC)已有几十年的实践经验累积,技术成熟,便于监测、控制污染水体的处理效果,可以保证得到预期的处理效果,所以具有较强的实用性.本课题通过研究BTEX和MTBE在活性炭上的吸附、竞争吸附,各自降解微生物的驯化方法等,成功建立了一套基于抽出-处理技术的BTEX生物活性炭(Biological activated carbon, BAC)处理工艺,评价其处理负荷范围和对于溶解氧等进水指标的要求,从而更加深入地探讨和理解BAC及其应用前景.此外,本课题对于BTEX和MTBE的挥发性、活性炭选型等重要基础环节也建立了具有特色的简便快速的评价方法.

为了评价BTEX和MTBE在活性炭上的吸附性能,进行了BTEX和MTBE的平衡吸附容量实验和MCRB穿透测试.结果表明,活性炭对于这些有机物的吸附能力大小顺序为:乙苯>邻二甲苯>甲苯>苯>MTBE,这验证了溶解度越小的吸附质越容易吸附的经验.椰壳炭相比原煤和果壳炭来说是吸附BTEX和MTBE的最佳炭型,其对于BTEX和MTBE的吸附性能大小次序和三种炭的苯酚值一致,说明苯酚值可以预测活性炭对于BTEX和MTBE的吸附容量大小. BTEX在活性炭上的吸附能力高于MTBE,所以在进行竞争吸附穿透实验时, BTEX会集中吸附在活性炭床层的进水端,而MTBE则会分布在整个床层中,这致使BTEX和MTBE在床层中可以分布在不同的区域.而微生物对于BTEX较为快速的降解也使得其保持在进水端的区域中,这样就可以避免BTEX对于MTBE降解的抑制作用.如果没有生物降解作用,苯系物的传质区则会逐渐向出水端移动,在此过程中将取代已吸附的MTBE,导致在活性炭表面的MTBE发生解吸附.

在MTBE降解菌培养阶段,以两种石油化工厂废水处理单元污泥为菌源,采用了批式密封摇瓶的方法在30℃下进行了MTBE降解微生物的培养.结果表明,经过一段时间(15天)的接触驯化,一些密封摇瓶中的MTBE含量明显下降,经使用亨利常数计算扣去挥发值,两种菌群均对MTBE产生一定的降解能力降解速率为1-1.5 mg/g dry cell/h左右.当存在甲苯时,降解菌对于MTBE的降解不同程度的受到了抑制,说明和BTEX共存不利于MTBE的降解,这侧面说明了它们在活性炭床层中的分离可以增强BAC对于其的去除作用.将两种MTBE降解菌接种于生物活性炭(5-10 mg/L, EBCT=20 min)后,运行9周后处理效果并不明显.有必要需要进一步驯化得到如文献中降解能力更强的高效菌(34-50 mg/g cell/h)并在BAC处理开始阶段使用更长的EBCT,才能达到长期有效去除MTBE的目的.

对于BTEX的生物活性炭而言,进行驯化和接种就比较简单.采用石化污泥上清液,以10 min EBCT循环接种炭柱2 h进行接种,之后通过10 mg/L BTEX开始柱内驯化处理过程.在EBCT为3.2 min的条件下,除苯之外,其余BTEX的BAC出水中均未检出苯系物.在最初的吸附作用阶段之后,吸附和可生化性均较差的苯的出水浓度逐渐上升(至4 mg/L),之后又缓慢下降到检测限以下(<0.5 mg/L).

为了检验BAC在高BTEX负荷情况时的处理效果,在进水浓度为30-50 mg/L左右时,EBCT为1.2 min条件下对于BTEX分别进行了BAC处理.同样地,只有苯的出水浓度上升(至10 mg/L, C/C0为0.29),然后略有下降,保持在5-10 mg/L (C/C0为0.2左右)的水平,其余的苯系物出水均一直保持小于5 mg/L的水平.实验结果表明BAC可以长期有效地处理高负荷BTEX(38.4-50.4 kg/m³/d)的进水.

虽然BAC出水中的BTEX大部分在炭柱内降解,但其中只有小部分转化成CO₂.比较了BAC进出水中的DOC和溶解氧差值,结果表明,即便考虑部分DOC转化为生物量的因素, BAC内溶解氧的实际消耗量也小于理论消耗量(DOC去除量乘以2.67而得).由于BAC具备高BTEX负荷的处理能力,所以可以大大减少其建设场地和费用,而对于溶解氧的低消耗量也降低了的操作费用;其体现出的长期显著的污染物去除能力,也证明其炭柱内的活性炭不需要进行的定期更换再生,从而进一步节省了处理费用.

通过生物活性炭(Coal II和Coconut II)的甲苯吸附容量测定,验证了生物再生对于活性炭吸附容量的维持作用.从两种炭的生物再生效率可见,生物再生和活性炭孔径分布相关,单一酸值可以表征生物再生的快慢.生物活性炭的作用分为微生物降解和活性炭吸附两部分.在实际运行中,活性炭剩余的吸附容量将在接受冲击负荷、吸附其余相对难吸附、难降解有机污染物(如MTBE)时发挥关键作用.虽然在生物活性炭较低负荷,长期稳定运行时,活性炭炭型对于工艺效果的影响不大,但选择吸附容量大的活性炭作为载体,在生物活性炭工艺开始阶段和有冲击高负荷的情况下能保证工艺出水稳定;在水中存在难降解、高毒性有机物,需要较长时间进行柱内驯化适应时也推荐使用. BTEX生物活性炭在不同负荷条件下的运行情况,均和文献中的模型预测结果相

一致。

4. 期刊论文 [牛治刚, 周健, NIU Zhi-gang, ZHOU Jian 混相催化蒸馏法生产MTBE的技术及质量控制 -化工技术与开发](#)

2006, 35(3)

从MTBE装置的生产过程的特点及基本原理出发,对反应及分离工序的控制因素分析,通过生产实践证明采取降低反应温度,调整醇烯比等方法,可提高产品转化率,抑制杂质组分生成,从而提高MTBE产品质量。

5. 期刊论文 [夏少青 MTBE替代新技术 -齐鲁石油化工](#)2003, 31(1)

甲基叔丁基醚(MTBE)作为汽油辛烷值的改进剂已在美国部分地区受到禁用,并有大规模禁用的可能性。介绍了MTBE替代品生产技术及工业应用情况,分析了MTBE装置向异辛烷或乙基叔丁基醚(ETBE)装置转型的发展趋势。

6. 学位论文 [刘涉江 生物固定化双层PRB技术去除地下水中MTBE的研究](#) 2006

可渗透反应格栅(Permeable Reactive Barrier, PRB)是一种新兴的地下水原位修复(in situ remediation)技术,能够有效去除地下水中各类污染物。本文首先建立污染物在土壤-地下水环境中迁移转化基本控制方程,并针对所提出的生物固定化双层PRB结构设计,从过程参数、相间传质、生物降解和流体力学等方面对地下水中甲基叔丁基醚(MTBE)的复杂修复过程进行了系统研究。

由吸附平衡实验确定了MTBE在不同粘性土壤中的吸附行为为线性关系;通过土柱弥散实验计算得到MTBE在夹砂粉质粘土中的弥散系数和阻滞系数,由阻滞系数仅为1.004可知土壤对MTBE几乎没有任何截留和净化能力。

用渗透仪获得微生物固定化载体-膨胀珍珠岩的渗透特性;通过静态间歇实验确定了MTBE在膨胀珍珠岩中的吸附规律符合Freundlich模型,且为一吸热过程,能够自发进行;采用摇瓶振荡法,确定了MTBE好氧降解条件:温度20~25℃、pH8.0、接种量1:10(V/V)。

对过氧化钙(CaO₂)释氧过程中的pH调节表明,一定配比的KH₂PO₄和(NH₄)₂SO₄可将pH值控制在6.5~8.5范围;电气石和饱和区土壤作为辅助调节手段可减少缓冲剂用量,避免地下水二次污染;通过测定混合菌的生长曲线,确定CaO₂及其相应配比的培养基能够满足好氧微生物的新陈代谢需要。

采用土柱实验研究了MTBE在双层PRB系统中的去除过程。通过对pH、溶解氧(DO)、MTBE和叔丁醇(TBA)的浓度监测发现,释氧材料层能够为系统中微生物提供足够的DO含量和适宜的pH环境;固定有微生物的降解层不仅可以去除模拟地下水中的MTBE,其降解产物TBA经历一段积累期后也进一步发生了降解。根据污染物在地下水环境中迁移转化基本控制方程,建立了包含对流、水动力弥散、相间传质及生物降解作用的一维PRB传质模型。通过比较模型计算结果和土柱实验数据,表明本文模型能够描述实验室的PRB修复过程。

基于连续性方程和多孔介质流体动量方程及MTBE迁移转化模型,采用有限元方法求解,对PRB系统捕获区宽度的各种影响因素、MTBE在PRB系统及其附近区域的浓度分布场进行了二维模拟。模拟结果可用于指导现场PRB及其附属设施的设计、安装以及地下水修复效果的正确评价。

7. 期刊论文 [张向东, 梁守新, 张雪松 运用混相床技术提高MTBE生产装置的生产能力 -湿法冶金](#)2003, 22(1)

在不改变现有设备前提下,运用混相床技术,通过优化操作参数,可以将甲基叔丁基醚(MTBE)生产装置的生产能力提高到原设计能力的230%。

8. 学位论文 [李影 活性炭吸附技术去除水中BTEX和MTBE的研究](#) 2009

汽油组分BTEX(benzene, 苯; toluene, 甲苯; ethylbenzene, 乙苯; xylene, 二甲苯)和MTBE(methyl tert-butyl ether, 甲基叔丁基醚)是水体中常见的有机污染物。活性炭吸附是一种高效、低耗的水处理工艺,适合去除水体中多种有机污染物,研究活性炭对于水体中BTEX和MTBE的吸附规律对治理当前日趋严重的汽油添加剂污染现状意义重大。为了评价BTEX和MTBE在活性炭上的吸附性能,进行了BTEX和MTBE的平衡吸附容量实验和穿透测试(MCRB)。结果表明,活性炭对于这些有机物的吸附能力大小顺序为:乙苯>二甲苯>甲苯>苯>MTBE,符合溶解度越小的吸附质越容易吸附的规律。苯酚值可以预测活性炭对于BTEX和MTBE的吸附容量大小;椰壳炭相比原煤和果壳炭而言是吸附BTEX和MTBE的最佳炭型。BTEX与MTBE共同存在时,BTEX的存在会明显降低活性炭对于MTBE的吸附性能,甲苯、乙苯的存在同样会降低活性炭对苯的吸附容量,这种竞争效应的强弱受到竞争化合物初始浓度、竞争化合物的吸附性能及其组成、活性炭炭型等因素的影响。多组分共存吸附的穿透曲线表明了竞争吸附过程中,会发生强吸附质置换已被吸附的弱吸附质现象,从而造成出水中弱吸附质的浓度高于进水浓度的现象。IAST模型和ILCA模型均可定性预测BTEX二元组分的平衡吸附趋势,其中IAST模型的预测值与实验值更加接近。

9. 期刊论文 [吴海霞, WU Hai-xia MTBE 裂解法工业生产高纯度异丁烯技术 -洛阳师范学院学报](#)2008, 27(2)

本文介绍了MTBE裂解法制备异丁烯的生产条件、原理、工艺流程。综合比较,该法是目前国内外工业生产异丁烯的最先进方法之一。

10. 期刊论文 [张向东 MTBE催化技术 -当代化工](#)2002, 31(2)

介绍了MTBE工业化生产中,合成反应过程的一般特点。对于MTBE合成反应的催化机理,目前生产装置中所使用的主要催化剂大孔径强酸性阳离子交换树脂的主要性能指标,以及这类催化剂的使用性能和操作参数的关系进行了论述,分析了实际生产中导致催化剂失活的影响因素和失活过程。对目前尚未工业化的新型催化剂沸石催化剂、杂多酸催化剂的主要优缺点进行了探讨。

引证文献(1条)

1. [米多 甲基叔丁基醚全球市场分析及预测\[期刊论文\]-精细与专用化学品](#) 2009(13)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_syhygy200701002.aspx

下载时间: 2010年5月25日