

# 流程集成的丁烯氧化脱氢制丁二烯技术

侯 亮 (青岛伊科思技术工程有限公司, 山东 青岛 266000)

**摘要:** 丁烯氧化脱氢法是目前国内外除乙烯裂解碳四萃取精馏法制备丁二烯外的另一种方法。上世纪末国内已有的丁烯氧化脱氢技术由于物耗能耗及三废排放量高已经不能满足当前行业发展的要求。本文多方面阐述对原技术的优化内容, 形成改进工艺。经过二次开发及优化后, 流程更加紧凑、能耗物耗更低、环保性能更好, 完全适应目前国家对于先进技术的要求。

**关键词:** 丁烯氧化脱氢; 流程集成; 丁二烯; 优化

## 1 概述

丁二烯是合成高分子材料如橡胶和树脂等材料的重要单体, 主要用于合成丁苯橡胶 SBR、顺丁橡胶 BR、丁腈橡胶 NBR 及 ABS 树脂等。除了合成橡胶外, 其也作为多种涂料和有机化工原料使用。目前, 丁二烯的工业生产方式主要有物理法——碳四萃取精馏法和化学合成法——主要指丁烯氧化脱氢法两大类。近几年随着我国轮胎行业的进步和发展, 轮胎企业对于合成橡胶原料的需求也在日益增加, 仅依赖裂解碳四萃取精馏分离生产丁二烯原料的产量已不能满足国内橡胶原料生产要求, 未来橡胶及化工行业对丁二烯的需求矛盾将会日益突出。另外, 乙烯裂解原料轻质化甚至用乙烷裂解, 导致裂解碳四原料锐减, 进而裂解碳四价格大幅增长, 最终使萃取精馏法因原料成本增加导致盈利性变差, 基于此, 氧化脱氢技术又迎来新的升级发展契机。国内石油化工企业又重新规划和研究氧化脱氢制丁二烯路线, 部分企业已开始建设甚至投产丁烯氧化脱氢装置。

## 2 技术改进措施

虽然丁烯氧化脱氢技术在上世纪末已经验证是成熟可靠的, 但此技术自上世纪后期到现在已停滞多年, 原先高能耗、高污染的流程已不能满足目前社会工业发展需要, 必须经过升级开发才能达到工业装置的要求。为此, 在原技术基础上主要完成了流程、模拟计算优化等方面的优化。

### 2.1 流程优化

流程优化主要有以下几方面: ①采用目前国内最先进的催化剂。在有效提高产品回收率, 同时也减少三废物的排放, 确保反应技术的先进性; ②改进丁烯丁烷分离工序。可以根据客户原料的不同增设不同的预处理设施, 如脱硫、水洗脱甲醇、脱重组分等, 使得装置对原料的适应性更强; ③改进丁二烯精制工序。采用复杂塔技术并且采用流程集成及热集成技术修改原有流程, 使丁二烯质量由丁苯橡胶提高至顺丁橡胶级别, 也即优级品丁二烯, 同时使流程紧凑和更加节能; ④改进氧化脱氢工序。将原反应废气的两级吸收操作改为一级吸收及一级吸附。经处理的废气可达到二级排放标准后直接放空, 降低操作复杂性的同时可降低蒸汽单耗; ⑤在反应生成气后设置废热锅炉及热泵系统, 充分利用生成气中

的显热及部分潜热副产蒸汽。

### 2.2 模拟计算优化

模拟计算主要优化的内容有: ①重建丁二烯的核心计算模块、二元交互参数数据库等参数, 对丁烯氧化脱氢重新进行模拟计算; ②修正及优化精馏系统的精烃比及回流比, 此外, 对于整个流程, 重新匹配了热量利用。

### 2.3 流程集成及热集成的应用

在常规的萃取法抽提丁二烯过程中, 加入萃取溶剂后会使得原来相对挥发度小组分易于分离, 但会增加塔的操作流程, 使生产操作变复杂。而复杂塔的引入可以使本来需要由几个塔完成的分离任务改进成只用一个复杂塔系完成。流程集成是用一个设备完成多个设备的任务, 用一个单元完成多个单元的任务, 其目的是使本来需要多个单元完成的分离任务改进成只用一个或几个复杂单元来完成, 使中间环节减少, 流程结构更加紧凑。在萃取精馏工艺中将复杂塔技术及热集成等新技术进行合理应用, 有可能达到实现流程的集约及提高过程效率最小化的目标。

常规丁烯氧化脱氢技术中的丁二烯精制过程, 为了确保丁二烯达到优级品指标, 通常会根据物料的特性采取两部分萃取精馏过程。加入溶剂后, 碳四中各个组分相对挥发度变化趋势为: 丁烷、丁烯、丁二烯及碳四炔烃, 依次挥发度变小, 由此, 在第一抽提部分, 抽提分离比挥发度最大的丁烷和丁烯等抽余碳四馏分, 在第二抽提部分, 抽提分离比丁二烯更重的碳四炔烃等杂质。通常采用图 1 方案 1 的流程。

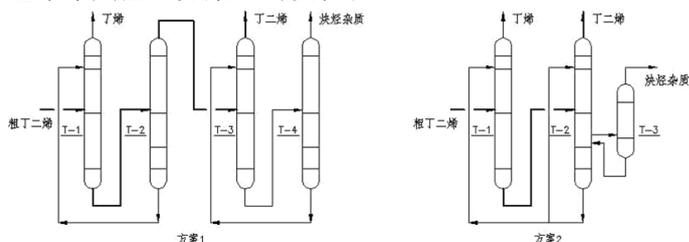


图 1 常规二段萃取流程与流程集成流程

经过优化后的方案 2 中, 碳四炔烃杂质在第二萃取塔 T-2 中会富集在塔的中下部, 将炔烃富集区域, 侧线采出一个物流送入除炔塔 T-3 的底部, 既作为进料, 又作为塔釜加热源, T-3 塔由于由热量就可不设置再沸器,

同时 T-3 塔釜采出液相返回 T-2 中部。经此操作使 T-2 成为复杂塔，上部起主要用于萃取精馏，下部用于碳四与溶剂的解析。经过优化后可以降低二段萃取精馏 20~30% 的热负荷。此外，在热量综合利用方面，充分利用了溶剂解析后热乙腈溶剂的显热，蒸汽凝液的显热，以此进一步降低整个丁二烯精制工序的能量消耗。

### 3 改进流程

经过优化的丁烯氧化脱氢制丁二烯技术共有三部分组成，即丁烯与丁烷分离、丁烯氧化脱氢、粗丁二烯精制工序组成。

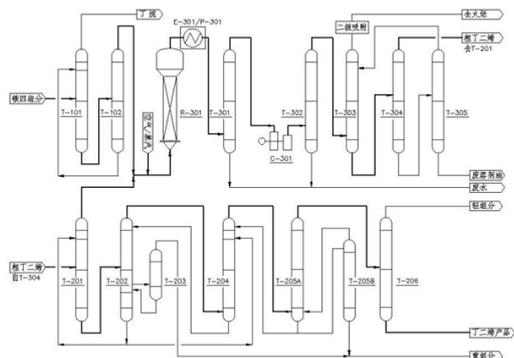


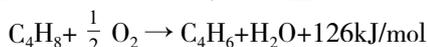
图 2 改进流程简图

#### 3.1 丁烯丁烷分离工序

丁烯馏分根据原料不同采取相应的预处理措施（水洗、脱甲醇、脱碳五等）后进入丁烯萃取精馏塔 T-101，在乙腈溶液的存在下进行萃取精馏操作，塔顶为丁烷副产品，塔釜为富含丁烯的乙腈溶液。经泵输送至丁烯蒸出塔 T-102，塔顶为解析后用于反应的精制丁烯，输送至氧化脱氢工序，塔釜为解析脱除丁烯的乙腈溶液，循环至 T-101 重复使用。

#### 3.2 氧化脱氢工序

自丁烷丁烯分离工序精制的丁烯馏分与一定比例的水蒸汽和压缩空气送入反应器 R-301。在反应器中，高浓度的丁烯与氧气在催化剂表面接触，发生氧化脱氢反应生成丁二烯，由于存在一定的副反应，所以会同时生成少量的苯、酮、呋喃、醛及微量炔烃等杂质。而氧化脱氢属于放热反应，所以生成大量的热。主反应如下：



设置在反应器中的冷却水管将反应放出的热量通过间接换热的方式移出。氧化脱氢反应气自反应器的稀相部分送入顶部的旋风分离器中，在旋风分离其中分离气体中的催化剂粉尘，经收集后返回反应器重复使用。

经旋风分离器除尘后的生成气，在废热锅炉、新增的热泵系统 E-301/P-301 回收热量后进入水冷却塔 T-301。反应生成气在水冷却塔中冷却的同时洗去反应生成的部分易溶于水的醛和酮类物质，洗涤后的水自塔釜排出后送污水处理场处理。洗去大部分含氧化合物的生成气经压缩机 C-301 增压后送入洗醛塔 T-302 中，进一步将生成气中的部分醛类脱除到合格后，送至吸收塔 T-303 中。吸收塔目的是将生成其中易溶于油性溶剂的物质吸收，在此采用溶剂油作为吸收剂，粗丁二烯经过

吸收后送入解吸塔 T-304。经解析后，塔顶为粗丁二烯馏分，作为本工作产品送往下一单元。塔釜为吸收油，经吸收油精制塔 T-305 精制后返回 T-303 重复使用。

为了减少吸收尾气中夹带的吸收油对大气的污染，设置第二吸收（吸附）系统将排出的尾气进行处理。

#### 3.3 丁二烯精制工序

由氧化脱氢工序来的粗丁二烯送入一段萃取精馏塔 T-201 中部。塔顶进入送入溶剂乙腈溶液，在乙腈溶液的存在下进行萃取精馏，塔顶为脱除丁二烯后未反应的丁烯，采出后循环回氧化脱氢工序，以提高丁烯的总收率，塔釜为富含脱除丁烯的丁二烯乙腈溶液，送入溶剂解吸塔 T-202 中。

T-202 塔顶蒸汽进入二段萃取精馏塔 T-204 塔釜，在 T-202 下部炔烃浓度较高的塔板处抽出部分物料进入炔烃塔 T-203，以脱除原料及反应生成的炔烃组分。T-202 塔釜为脱除丁二烯的乙腈溶剂，经热量利用后一部分进入 T-201，另一部分进入 T-204。T-204 塔顶蒸汽进入脱重组分塔 T-205A，脱除部分重组分及在精馏过程中生成的微量丁二烯聚合物，然后在经过脱轻塔 T-206 脱除原料夹带以及反应生成的碳三组分后得到精制丁二烯产品。

### 4 技术指标（表 1）

表 1 经过优化改进的丁烯氧化脱氢技术指标

序号	名称	单位	优化前	二次开发优化
1	丁烯单程转化率	%	70~75	75~80
2	丁二烯选择性	%	88~90	90~92
3	原料消耗	100% 丁烯 / 丁二烯	1.31	1.22
4	催化剂消耗	kg/ 吨丁二烯	5	3
5	蒸汽消耗	t/ 吨丁二烯	11~13	7~9
6	循环水消耗	t/ 吨丁二烯	860~920	650~750
7	废水	t/ 吨丁二烯	13	< 8
8	综合能耗	千克标煤 / 吨丁二烯	1500	< 1000

由表 1 可知，经过二次开发优化后的丁烯氧化脱氢技术与常规技术相比，物耗、能耗以及三废排放量大幅降低，技术指标处于国内先进水平。

### 5 结论

经过二次开发优化后，与常规丁烯氧化脱氢技术相比，流程更加紧凑、能耗物耗更低、产品质量更高，环保性能更好，完全适应目前国家对于先进技术的要求。

#### 参考文献：

[1] 于洪芹. 萃取精馏过程流程集成节能策略的研究 [D]. 青岛科技大学, 2006.  
 [2] 李亲华. 我国丁烯氧化脱氢制丁二烯技术进展 [J]. 石油化工, 1990(03):183-190.

#### 作者简介：

侯亮 (1982-), 男, 山东青岛人, 高级工程师, 注册化工工程师, 注册咨询工程师, 长期从事石化、化工、高分子材料等行业技术研发、项目咨询、工程设计及项目管理工作。