

# 混合碳四催化异构丁烯提浓工艺研究

林祥钦<sup>1\*</sup>, 王圆圆<sup>2</sup>, 孙丹凤<sup>2</sup>, 杨峰<sup>3</sup>, 潘会会<sup>4</sup>, 郭爱军<sup>4</sup>

(1. 山东海成石化工程设计有限公司, 山东 淄博 255400;

2. 山东三维石化工程股份有限公司, 山东 淄博 255434;

3. 中国石油化工股份有限公司洛阳分公司, 河南 洛阳 471012;

4. 中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266580)

**摘要:**介绍了混合碳四催化异构丁烯提浓工艺流程、原理、特点及工业应用。混合碳四中低沸点组分1-丁烯经固定床反应器、催化蒸馏塔深度异构化为高沸点的2-丁烯组分,提高了轻重关键组分沸点差。催化蒸馏塔顶得到异丁烷产品,塔底得到高烯烃碳四。与萃取精馏工艺相比,该工艺具有流程短、投资省、能耗低、产品质量好、总烯烃损失率低、无废水产生、环境友好、易于操作等优点,已有数套工业装置应用。

**关键词:**催化异构;丁烯提浓;催化蒸馏;萃取精馏;节能

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)05-0211-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.05.046

## Study on butene enrichment technology by catalytic isomerization of mixed C<sub>4</sub> hydrocarbons

LIN Xiang-qin<sup>1\*</sup>, WANG Yuan-yuan<sup>2</sup>, SUN Dan-feng<sup>2</sup>, YANG Feng<sup>3</sup>, PAN Hui-hui<sup>4</sup>, GUO Ai-jun<sup>4</sup>

(1. Shandong Haicheng Petrochemical Engineering Design Co., Ltd., Zibo 255400, China;

2. Shandong Sunway Petrochemical Engineering Share Co., Ltd., Zibo 255434, China;

3. Sinopec Luoyang Petrochemical Company, Luoyang 471012, China;

4. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

**Abstract:** This paper introduces the process flow, principle, characteristics and industrial application of butene enrichment technology by catalytic isomerization of mixed C<sub>4</sub> hydrocarbons. 1-Butene, a low boiling point component in mixed C<sub>4</sub> hydrocarbons, is deeply isomerized into 2-butene with a high boiling component by fixed bed reactor and catalytic distillation column, which enlarges the boiling-point difference between light key components and heavy key components. Isobutane can be obtained at column overhead and high-concentration C<sub>4</sub> olefin can be gained at column bottom. Compared with the extractive distillation process, this enrichment process has the advantages of short flow, low investment, low energy consumption, stable product quality, lower total olefins loss, no wastewater, environment-friendliness and easy operation. There are already several industrial plants employing this process.

**Key words:** catalytic isomerization; butene enrichment; catalytic distillation; extractive distillation; saving energy

随着碳四深加工技术的深入和发展,其中烷烃通过异丁烷脱氢得到异丁烯进而生产 MTBE、正丁烷生产顺酐等工艺得到了充分利用。对烯烃进行深加工项目也在迅速推进,其中包括碳四裂解制丙烯、正丁烯异构制异丁烯等<sup>[1]</sup>。此类装置以高烯烃碳四为原料,一般混合碳四丁烯浓度较低,目前常采用萃取精馏丁烯提浓工艺得到高烯烃碳四。萃取精馏工艺存在流程长、投资高、能耗高、产废水等问题<sup>[2]</sup>。为解决以上问题,本文中介绍了混合碳四催化异构丁烯提浓工艺流程、原理、特点及工业应用情况。

## 1 工艺方案

混合碳四主要来源于炼厂催化裂化、延迟焦化等装置,典型组成见表 1<sup>[3]</sup>,其中异丁烷质量分数 40%~50%,正丁烷质量分数 10%~15%,正丁烯质

表 1 混合碳四典型组成 %

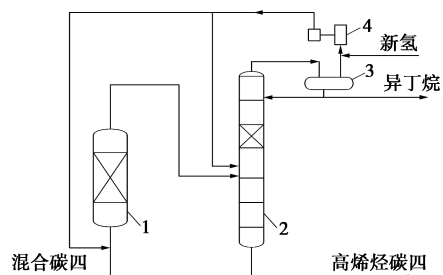
名称	异丁烷	异丁烯	1-丁烯	正丁烷
质量分数	46.7	0.2	13	12
名称	反-2-丁烯	顺-2-丁烯	1,3-丁二烯	合计
质量分数	13.8	14	0.3	100

收稿日期:2020-01-17;修回日期:2020-03-09

作者简介:林祥钦(1985-),男,硕士,工程师,研究方向为化工工艺流程模拟计算及设计,通讯联系人,hlclinxq@163.com。

量分数 35%~50%, 异丁烯质量分数约 0.2% (异丁烯已由其他工艺脱除), 丁二烯质量分数约 0.3%。需要将混合碳四烯烃质量分数提高至 78% 以上。

混合碳四原料与循环氢按一定比例混合, 进入选择加氢反应器, 丁二烯选择加氢转化为正丁烯, 转化率 99.9% 以上, 同时 50% 以上 1-丁烯异构化为 2-丁烯, 反应器操作压力 1.5~2.0 MPa, 操作温度 40~80℃。加氢产物进入催化蒸馏塔中部, 催化蒸馏塔操作压力 0.55~0.7 MPa, 温度 55~75℃, 精馏段装填催化剂。经过精馏, 2-丁烯得以分离进入塔底, 反应平衡被打破, 1-丁烯进一步异构化为 2-丁烯, 使得 1-丁烯总转化率达到 90% 以上。催化蒸馏塔回流罐液相采出质量分数 96% 以上的异丁烷产品, 回流罐顶富氢气相经循环氢压缩机增压后, 循环回反应器, 塔底得到高烯烃碳四。循环氢压缩机入口注入系统所需新氢。工艺流程如图 1 所示。



1—选择加氢反应器; 2—催化蒸馏塔; 3—回流罐;  
4—循环氢压缩机

图 1 催化异构丁烯提浓工艺流程

## 2 工艺原理及特点

### 2.1 工艺原理

混合碳四主要含异丁烷、异丁烯、1-丁烯、正丁烷、反-2-丁烯、顺-2-丁烯等组分, 各组分沸点如表 2 所示。

表 2 混合碳四各组分沸点

名称	异丁烷	异丁烯	1-丁烯	正丁烷	反-2-丁烯	顺-2-丁烯
沸点/℃	-11.72	-6.9	-6.25	-0.5	0.88	3.72

丁烯提浓主要是分离出混合碳四中的异丁烷组分, 烯烃得以浓缩的过程。分离过程中轻关键组分为异丁烷, 沸点为 -11.72℃; 重关键组分为 1-丁烯, 沸点为 -6.25℃, 两者沸点差为 5.47℃。1-丁烯异构化为 2-丁烯是可逆平衡放热反应, 受热力学平衡限制, 1-丁烯转化率较低。催化蒸馏是催化反应与

分离在 1 个设备内同时进行, 反应同时, 生成物 2-丁烯得以分离, 破坏了反应平衡, 平衡向右移动, 进而大幅度提高 1-丁烯的转化率至 90% 以上。1-丁烯异构化为 2-丁烯后, 重关键组分由沸点 -6.25℃ 的 1-丁烯变为沸点 0.88℃ 的反-2-丁烯或 3.72℃ 的顺-2-丁烯, 轻重关键组分沸点差由 5.47℃ 提高至 12.6℃ 以上, 使得异丁烷与丁烯分离难度降低, 回流比、塔板数、塔径降低, 投资、能耗降低。

### 2.2 工艺特点

混合碳四催化异构丁烯提浓工艺与萃取精馏丁烯提浓工艺相比, 具有以下特点。

(1) 流程短、投资低、能耗低

催化蒸馏工艺比萃取精馏工艺少 2 个塔、6 台罐、6 台换热器、6 台机泵, 设备规格小, 流程短, 投资低 38% 以上。塔回流比降低, 能耗降低。

(2) 异丁烷产品纯度高、丁烯损失量低、高烯烃碳四质量好

与异丁烷沸点接近的 1-丁烯 90% 以上转化为高沸点的 2-丁烯, 分离时精馏系统中的 1-丁烯量降低, 异丁烷产品纯度高, 总烯烃损失率低。由于不使用甲乙酮、N-甲酰吗啉等萃取剂, 高烯烃碳四中不含影响后续装置催化剂性能的氧化物、氮化物等杂质, 高烯烃碳四质量好。

(3) 无废水产生、环境友好、易于操作

萃取精馏工艺使用甲乙酮、N-甲酰吗啉等萃取剂, 产品要进行水洗, 水洗水循环系统会定期排放废水, 增加了污水处理难度。同时萃取操作难度大、装置操作不稳定、容易波动。催化异构工艺不产废水, 环境友好。主要设备为操作条件缓和的低温选择加氢反应器及脱异丁烷塔, 易于操作。

## 3 工业应用

以设计规模 30 万 t/a 碳四综合利用装置进行说明。选择加氢反应器操作压力 1.5~2.0 MPa, 操作温度 40~80℃, 直径 1 200 mm, 装填催化剂 15 m<sup>3</sup>, 氢气与丁二烯摩尔比为 3。催化蒸馏塔操作压力 0.55~0.70 MPa, 操作温度 55~75℃, 直径 2 800 mm, 设置 100 层浮阀塔盘, 精馏段装填 8 m<sup>3</sup> 催化剂。

由工艺物料平衡表 3 可见, 1-丁烯质量分数从 13.49% 降至 6.01%, 50% 以上 1-丁烯转化为 2-丁烯。催化蒸馏后, 1-丁烯总转化率 92.05%, 异丁烷产品质量分数 96.61%。高烯烃碳四产品丁烯质量

分数 78.79%, 丁二烯质量分数  $< 100 \times 10^{-6}$ , 可直接作为碳四裂解制丙烯、正丁烯异构制异丁烯等装置的原料。

表 3 催化蒸馏工艺物料平衡(质量分数)

	混合碳四 原料	加氢 产物	异丁烷 产品	高烯烃 碳四
氢气/%		0.03	0.01	
碳三/%	0.1	0.02	0.2	
异丁烷/%	44.26	46.65	96.61	2.34
正丁烷/%	10.81	10.37	1	18.67
1-丁烯/%	13.49	6.01	1	1.13
异丁烯/%	0.2	0.19	0.32	0.1
顺-2-丁烯/%	17.53	21.04	0.7	44.3
反-2-丁烯/%	13.21	15.59	0.16	33.26
1,3-丁二烯	0.3%	$< 100 \times 10^{-6}$	$< 100 \times 10^{-6}$	$< 100 \times 10^{-6}$
碳五及以上/%	0.1	0.1	0	0.2
合计/%	100	100	100	100
流量/( $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ )	37500	39232	16700	20808

催化蒸馏工艺与萃取精馏工艺对比情况如表 4 所示。对比可见,催化蒸馏工艺所耗蒸汽少 11.5 t/h, 节能约 30%。脱异丁烷塔底 75℃、0.35 MPa 蒸汽即可满足要求,而萃取精馏汽提塔塔底 160℃,需使用 1.6 MPa 蒸汽,热源品位较高。催化蒸馏仅 1 个脱异丁烷塔,萃取精馏需萃取塔、汽提塔、溶剂再生塔 3 个塔,催化蒸馏设备总数量少 22 台。另外催化蒸馏投资低 40%,异丁烷产品质量分数高 2.61%,丁烯损失量低 2.3%,不产生废水,容易操作。

(上接第 210 页)

(2) 实现有效的资源回用,变废为宝,给油田生产带来较高的经济效益。

(3) 烟道气的利用率与进气流量、水温度、水质条件等因素有关,对提高烟道气利用率需要进行深入研究。

#### 参考文献

- [1] 邹启贤,陆正禹.油气废水处理综述[J].工业水处理,2001,21(8):1-3.
- [2] 陈晓峰,黄箫,张宇.影响离子交换树脂使用寿命因素的探讨[J].炼油与化工,2003,3(14):17-19.

表 4 2 种工艺对比

项目	萃取精馏	催化蒸馏
蒸汽耗量/( $\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$ )	37.5	26
蒸汽规格/MPa	1.6	0.35
塔数量/台	3	1
设备总数量/台	37	15
投资/万元	3000	1800
异丁烷产品质量分数/%	96.61	94
总烯烃损失率/%	4.5	2.2
是否产废水	是	否
操作难易	难	易

#### 4 结论

(1) 混合碳四中低沸点组分 1-丁烯经固定床反应器、催化蒸馏塔深度异构化为高沸点的 2-丁烯组分,轻重关键组分沸点差由 5.47℃ 提高至 12.6℃ 以上,降低了分离难度,回流比降低,能耗降低 30%。

(2) 催化异构工艺设备数量少、流程短,节省投资 40%。另外具有热源品位低、产品质量好、总烯烃损失率低、无废水产生、环境友好、容易操作等优点,已有数套工业装置。

#### 参考文献

- [1] 林祥钦,王圆圆.碳四分离及深加工技术探讨[J].化工管理,2020,(1):44-45.
- [2] 王春生,冯玉坤,袁树成,等.一种催化异构丁烯提浓的方法:CN,103772114 B[P].2015-09-16.
- [3] 曹子英,赵云雨,龚鹏.国内混合 C<sub>4</sub> 分离技术及利用[J].化学工程师,2006,(2):22-24.■
- [3] 李柄缘,刘光全,王莹,等.高盐废水的形成及其处理技术进展[J].化工进展,2014,22(2):493-497.
- [4] 周本省.循环冷却水系统中的水垢及其控制[J].腐蚀与防护,2006,27(1):26-31.
- [5] 郭春梅,陈进富,张忠智.注气锅炉含盐废水的分析及回用技术研究[J].工业水处理,2003,23(12):19-21.
- [6] 王素芳,林蓓,吴涛,等.高含盐才有污水特性研究[J].工业水处理,2011,31(8):45-47.
- [7] 张华,崔柳华,吴百春.国内外除硬技术现状研究[J].工业水处理,2011,31(12):5-8.
- [8] 刘成斌.二氧化碳降低废水硬度的技术应用[J].硫酸工业,2014,(3):37-39.
- [9] 王春娜,张育德.油田污水深度处理与回用技术[J].油气田环境保护,2008,(2):12-15.■