

C₄ 烃下游产品开发利用

吴煜¹, 王红卫², 刘学军^{1*}, 孔望欣², 黄进², 卢美贞¹, 计建炳¹

(1. 浙江工业大学化学工程学院, 浙江 杭州 310014;

2. 浙江医药股份有限公司昌海生物分公司, 浙江 绍兴 312000)

摘要: 简要介绍了我国 C₄ 烃的资源量、利用现状与发展情况, 并概述了其来源与组成。对 C₄ 烃中用途较为广泛的组分丁二烯、正丁烯、异丁烯、正丁烷、异丁烷的分离方法及国内外主要利用技术进行了详细的阐述, 并介绍了其中一些较为先进的工艺技术。针对目前国内外 C₄ 烃利用所面临的问题, 尤其是国内 C₄ 烃利用所遇到的技术难题与发展瓶颈, 结合我国的市场与国情, 提出了一些针对性的建议与期望, 并对我国 C₄ 烃的未来发展方向进行了相应的展望。

关键词: C₄ 烃; 丁二烯; 正丁烯; 异丁烯; 正丁烷; 异丁烷; 技术; 应用

中图分类号: TQ221

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)05-0013-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.05.003

Utilization of C₄ hydrocarbon downstream products

WU Yu¹, WANG Hong-wei², LIU Xue-jun^{1*}, KONG Wang-xin², HUANG Jin²,
LU Mei-zhen¹, JI Jian-bing¹

(1. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

2. Changhai Biology Branch, Zhejiang Medicine Company Limited, Shaoxing 312000, China)

Abstract: The resource amount, utilization status and development situation of C₄ hydrocarbons in China are briefly reviewed, and the main sources and related compositions of C₄ hydrocarbons are outlined. The separation methods and main utilization technologies at home and abroad for the C₄ components with wider applications such as butadiene, *n*-butylene, *i*-butylene, *n*-butane and *i*-butane are discussed in details, some advanced processes and technologies of which are introduced. Given the problems met in the utilization of C₄ hydrocarbon currently around the world, especially the technical difficulties and developing bottlenecks faced in China's utilization of C₄ hydrocarbon, together with China's market and special situation, some related suggestions and expectations are proposed. In addition, the future development tendencies of C₄ hydrocarbon in China are prospected correspondingly.

Key words: C₄ hydrocarbon; butadiene; *n*-butylene; *i*-butylene; *n*-butane; *i*-butane; technology; utilization

我国的 C₄ 资源非常丰富, 石油炼制和化工生产中副产大量的 C₄ 烃, 由于工艺方面的落后, 其利用率一直不高, 仅为 40% 左右, 几乎只有欧美等国家的一半, 其中大部分的 C₄ 烃都用作燃料, 仅有少量用于化学品市场。20 世纪 80 年代以前, 石油化工蒸汽裂解的 C₄ 馏分, 只有丁二烯部分得到有效利用, 而在石油催化裂化过程中副产的 C₄ 馏分, 仅一部分用作生产烷基化汽油与叠合汽油, 大多数都作为燃料直接烧掉, 其中大量的高价值成分都未得到高效利用。20 世纪 90 年代以来, 得益于分离技术的进步, 在精细化工方面, C₄ 馏分得到了充分的利用^[1]。2012 年后, 随着 C₄ 烃芳构化深加工的衰落, 异构化、烷基化异军突起, C₄ 烃深加工开始步入多元化发展^[2]。因此, 在现有工艺技术的基础上, 最大限度地开发 C₄ 烃的利用价值, 发展能耗低、污染小、利用率高、附加值高的下游产品, 将成为提高石化企业综合竞争力的一个重要手段。生产具有较高

附加值的 C₄ 烃燃料产品, 开发 C₄ 烃绿色应用新技术, 是国内外 C₄ 烃利用发展的总趋势, 也是我国石油石化行业的必然选择。

1 组成与来源

目前, C₄ 烃的主要成分包括丁二烯、正丁烯(包括 1-丁烯与 2-丁烯)、异丁烯、正丁烷、异丁烷。工业上的 C₄ 烃主要来源于炼油厂催化裂化、减粘裂化等装置与化工厂的裂解制乙烯装置, 其中炼油厂副产的 C₄ 烃占 80% (质量分数, 下同) 以上^[3], 而炼油厂副产的 C₄ 烃又主要来自于催化裂化装置, 占其总数的 60% 以上。典型的催化裂化和蒸汽裂解馏分的组成如表 1 所示。

从表 1 中可以看出, 催化裂化 C₄ 烃中丁二烯含量较少, 而蒸汽裂解 C₄ 烃则含有较多的丁二烯, 二者丁烯含量相近。因为烯烃尤其是丁二烯会在裂解炉中发生聚合、环化、缩合和结焦反应, 堵塞炉

收稿日期: 2016-12-29

基金项目: 国家自然科学基金(21306174); 浙江省自然科学基金(LQ14B060002); 浙江省海洋经济创新发展区域示范成果转化及产业化项目(2015-83)

作者简介: 吴煜(1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事能源与生物质方向的研究; 刘学军(1979-), 男, 博士, 副教授, 从事生物质能源与化工方面研究, 通讯联系人, 0571-88320598, zjutjib@163.com。

表 1 催化裂化及蒸汽裂解 C₄ 馏分组成(质量分数) %

组成	正丁烷	异丁烷	1-丁烯	2-丁烯	异丁烯	丁二烯	炔烃	合计
催化裂化	10	34	13	28	15	—	—	100
蒸汽裂解	2	1	14	11	22	48	2	100

管^[4],所以必须先将丁二烯分离出来,然后再对其其他组分进行化工利用。

2 C₄ 馏分分离及利用工艺

对于各种不同来源的 C₄ 烃,其组成有一定的差异,因此其对应的加工方法与利用途径也有所不同。C₄ 烃的主要组分有丁二烯、正丁烯(包括 1-丁烯与 2-丁烯)、异丁烯、正丁烷和异丁烷,工业上一般是对其中的单一组分进行加工利用,因此首先必须对各组分进行分离与提纯。不同的组分对应于不同的分离方法,各分离方法的优劣又制约着各组分的后处理与利用工艺,同一组分的工业应用还包括很多方面。

2.1 丁二烯

丁二烯是一种重要的烯烃资源,在石油化工烯烃原料中的地位仅次于乙烯和丙烯,我国丁二烯大部分来自乙烯装置副产的 C₄ 烃。近期全球丁二烯市场供应紧张,尤其是亚洲市场对丁二烯的需求量较大,2016 年 8 月份亚洲丁二烯合同价格为 1 064.06 美元/t,较之年初上涨了约 28%^[5],从我国近几年丁二烯进出口情况来看(见表 2),目前国内对丁二烯的需求量较大,因此如何从 C₄ 烃中分离出较高纯度的丁二烯再次引起了人们的关注。目前工业上对丁二烯主要是通过抽提方法进行分离,主要有二甲基甲酰胺(DMF)法、乙腈(ACN)法、N-甲基吡咯烷酮(NMP)法 3 种,其中 NMP 法选择性好、能耗低、溶剂毒性与腐蚀性小、丁二烯回收率高达 99%,与前两种方法相比具有一定的先进性,自开发以来已建成 30 余套装置,总生产能力达 120 万 t/a^[6]。这 3 种工艺在我国都建有生产装置,自国外引进以来经过多年的改良与发展,现已能较好地适应国内石化行业。由于烯烃厂裂解制乙烯装置副产的 C₄ 烃中,丁二烯含量很高,因此建设丁二烯抽提装置和相应的配套装置,不仅能带来直观的经济效益,而且也能为 C₄ 烃的进一步利用提供了保障。

表 2 2011—2015 年我国丁二烯的进出口情况 万 t

年份	2011	2012	2013	2014	2015
进口量	18.30	34.48	37.05	20.27	27.78
出口量	7.46	3.95	0.82	1.17	0.29

丁二烯的传统应用包括生产合成顺丁橡胶(BR)、丁苯橡胶(SBR)、丁腈橡胶(NBR)、合成树脂、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)弹性体,还可以作为有机合成原料和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂等合成树脂的原料等。在其他应用方面,国外已经成功开发出以丁二烯为原料,生产 1,4-丁二醇、2-乙基己醇、羰基化制己内酰胺/己二酸、环化制乙苯和苯乙烯、氢氰化制己内酰胺/己二胺等工艺;在化工利用新途径方面,由 Eastman Chemical 公司在 20 世纪 80 年代末发明的丁二烯经气相环氧化反应生成环氧丁烯及下游产品的工艺^[7],近年来得到了一定的改进与发展;此外将丁二烯与苯乙烯和异戊二烯三单体聚合形成三元共聚物,可以制备高性能绿色集成橡胶,此橡胶具有优异的物理性能和动力学性能^[8]。目前国内的丁二烯量产装置在技术、设备与管理等方面都比较落后,无论是国内的还是引进的工艺,其生产的丁二烯在产品、收率与能耗等方面与国际先进水平都有一定的差距^[9]。

2.2 正丁烯

正丁烯主要来源于炼油厂和乙烯厂的副产回收装置,包括 1-丁烯和 2-丁烯(包括顺式和反式)两种异构体。其中 1-丁烯分离的主要工艺路线^[10]为:混合 C₄ 经新型萃取精馏塔抽提丁二烯之后,通过 MTBE 或其他异丁烯分离装置,脱除其中大部分异丁烯,然后进入分馏塔 1 脱除异丁烯、水以及一些轻烃类,底液再进入精馏塔 2 中分离,塔底产物为 2-丁烯(包括顺式和反式),塔顶则可得到高纯度的 1-丁烯产品。自 1987 年从日本瑞翁公司引进 1-丁烯分离装置以来,国内 1-丁烯分离装置经过几十年的发展,现已全部实现国产化。

目前,1-丁烯的主要用途之一是与异丁烷反应生产烷基化汽油,此外 1-丁烯可通过直接水合法或间接水合法生产仲丁醇,并进一步脱氢生产甲乙酮,其中直接水合法具有工艺简单、选择性高、原子利用率高等特点^[11],淄博齐翔公司已成功建成生产能力为 2 万 t/a 与 8 万 t/a 的两套直接水合甲乙酮的生产装置。近年来 1-丁烯的研究热点是将 1-丁烯齐聚制长链烃类,并进一步用于合成其他产品,如将 1-丁烯齐聚制聚 1-丁烯、1-己烯、1-辛烯和十二碳烯,经羰基合成制异壬醇和异十三醇,可开发一系列精细化工产品,此路线具有良好发展前景,目前国外已成功开发了几套用于 1-丁烯齐聚的工艺流程。

过去,2-丁烯在工业上的应用较少,大部分作

为燃料用于工业装置。随着回收与综合利用技术的不断完善以及经济性优化的要求,现已开发出多种2-丁烯利用技术^[12]:①水合-脱氢两步法生产甲乙酮;②通过与异丁烷烷基化可以制得辛烷值为100的三甲基戊烷;③二聚制辛烯;④在过渡络合物催化剂作用下与合成气生成2-甲基丁醇;⑤与冰醋酸在酸性催化剂作用下制仲丁酯;⑥歧化、催化裂解生产乙烯与丙烯。

正丁烯的另一个主要用途是通过脱氢生产丁二烯,其代表工艺为陶氏化学的催化脱氢工艺和氧化脱氢工艺^[13],随着近期国际丁二烯市场的不断需求,此工艺越来越引起人们的关注。近年来,正丁烯的国内外研究热点是将其转化成乙烯和丙烯等附加值较高的产品,一般是通过催化歧化与催化裂解两种方法^[14],此工艺已经在多家企业成功实现了工业化的生产。而目前我国对正丁烯的化工利用率还很低,丁烯衍生物不仅品种少,产量低,而且工艺技术落后。如何高效、高价值地利用正丁烯,在我国具有重要的价值意义与发展前景。

2.3 异丁烯

异丁烯的工业分离方法很多,主要包括甲基叔丁基醚(MTBE)裂解法、硫酸萃取法、吸附分离法、树脂水合脱水法等。其中,MTBE裂解法可获得高纯度的异丁烯,此方法无腐蚀、污染小、能耗低、灵活性大,自开发成功到现在一直是国内外生产异丁烯最主要的方法之一。不同的分离方法对异丁烯的纯度有一定影响,而异丁烯的纯度又进一步影响着其在化工方面的利用。当异丁烯纯度只有50%时,一般用于生产甲基叔丁基醚、叔丁醇、聚丁烯等产品;当异丁烯纯度超过90%时,可以用于生产甲基丙烯酸甲酯、异戊二烯等产品;而如果是纯度大于99%的高纯度异丁烯时,可以生产丁基橡胶、聚异丁烯、2,4-二叔丁基甲酚、甲基丙烯腈等高附加值产品。

由于聚异丁烯在二冲程机油配方中表现出来的低灰分性能,由高纯度异丁烯制备聚异丁烯的市场日益增大,2011—2015年间全球聚异丁烯产量以每年约3%的增速持续上涨,近年来欧美地区对聚异丁烯的需求虽然有所放缓,但由于亚洲经济的高速发展,全球异丁烯的需求一直保持在一个高速增长的状态。

目前异丁烯最重要的用途依然是生产甲基叔丁基醚(MTBE),作为汽油添加剂以提高汽油的辛烷值。在很长的一段时间内,MTBE的国内市场还具

有较大的需求,而随着欧美等国家对MTBE的限制使用,MTBE市场受到一定的制约。因此须开发MTBE的替代产品和替代技术,如采用烷基化汽油替代使用MTBE以提高汽油的辛烷值,近年来发展较快的工艺有异丁烯二聚为异辛烯,再加氢间接烷基化生成异辛烷;异丁烷和丁烯反应直接烷基化得到异辛烷^[15]。异辛烷在发达国家的成功应用,表明其是用作代替MTBE最理想的清洁汽油添加剂。此外异丁烯还可用于生产丁基橡胶、甲基丙烯酸甲酯、聚丁烯、聚异丁烯或生产其他精细化学品等。

2.4 正丁烷

正丁烷的分离目前采用精馏方法得到,如天津大学化学工程研究所的LPG分离技术^[16]。首先在预分离塔中脱除LPG中的轻组分C₂、C₃和少量的异丁烷,塔底物流进入原混合C₄塔中,塔顶分离出较高纯度的异丁烷,塔底物流再进入正丁烷精馏塔,精馏分离后由塔顶得到高纯度的正丁烷产品。

正丁烷最重要的用途是作为燃料掺合物,可直接掺入汽油作为车用燃料,也能与异丁烷、丙烷等低碳烷烃混合作为民用燃料或用于工业装置。正丁烷在化工上利用很广泛,包括正丁烷脱氢制丁二烯(Houdry工艺和Philips工艺);异构化制异丁烷(壳牌公司技术、Butamer工艺和BP工艺);催化氧化制顺酐(P-V-O催化体系);蒸汽热裂解制乙烯与丙烯^[17](最佳反应温度640℃,乙烯和丙烯收率分别为19.6%和17.8%);卤化制卤化丁烷;硝化制硝基丁烷;用作气溶剂和发泡剂等。当前正丁烷最合适的用途是选择性氧化制顺酐,由于我国焦炭产量大,国内生产顺酐还是以苯氧化法为主,但考虑当前国内市场的原料价格成本与技术成本,由正丁烷选择性氧化制顺酐工艺,特别是后来开发的ALMA流化床工艺,具有较大技术优势与成本优势。

目前,正丁烷及其下游产品的市场已经饱和,利润率不断降低,其新的发展方向为基于正丁烷的深加工路线,如Huntsman-Kvaerner和BASF-Kvaerner的氧化-酯化-加氢工艺、DuPont公司的THF工艺、BPAmoco-Lurgi合作开发的Geminox工艺等。正丁烷热解制乙烯是正丁烷最具潜力的利用工艺,但其原料占总成本的60%~80%,因此发展受到一定制约。

2.5 异丁烷

异丁烷的分离主要有常规精馏与热泵精馏两种方法,其中热泵精馏法较为节能,操作费用较低^[18]。

国外有人研究了通过介孔金属有机骨架材料来分离异丁烷与其他低碳烃类,具有较好的分离效果^[19]。异丁烷的化工利用主要有:与丁烯反应生成烷基化汽油、脱氢生产异丁烯、共氧化法生产环氧丙烷、芳构化制芳烃、选择性氧化生产甲基丙烯酸甲酯等。当前,工业上应用异丁烷的工艺主要有:①异丁烷与烯烃烷基化工艺,包括 Lummus 公司和 Akzo Nobel 公司开发的 Alkyclean 工艺、UOP 公司的 Alkeylene 工艺等基于负载型磺酸盐/SiO₂ 催化剂工艺与固体酸催化工艺^[20]。②异丁烷与丙烯共氧化工艺,包括 ARCO 工艺与 Texaco 工艺。③异丁烷脱氢制异丁烯,主要有异丁烷无氧脱氢和异丁烷催化氧化脱氢两种技术路线,国外已经开发的工业化技术有 UOP 公司的 Oleflex 工艺、ABB Lummus 公司的 Catofin 工艺、Phillips 公司的 STAR 工艺、Snamprogetti-Yarsintez 公司的 FBD-4 工艺、Linde 公司的 Linde 工艺等。

3 展望

随着天然气工业的快速发展与资源合理化利用的内在要求,混合 C₄ 烃作为传统民用燃气的用量逐步减少,而在化工利用方面呈现出快速增加的趋势,因此对 C₄ 烃下游产品的开发与利用将成为关键。当前我国 C₄ 烃的化工应用虽已初具规模,但与美国、日本和西欧等发达国家差距还是很大。因此建议密切关注国内外 C₄ 烃馏分分离技术与工艺开发的研究进展,在学习国外先进工艺技术的同时优化国内的生产工艺,开发 C₄ 烃利用的新技术,并立足于国内的市场与技术行情,对 C₄ 烃下游产品的市场进行全面分析,不要盲目追求化工利用率,须统筹考虑行业发展情况,避免出现高利润行业扎堆现象。

由于高辛烷值汽油需求的不断增长与环保要求的不断提高,在相当长的时间里,生产环保型汽油调合原料仍是 C₄ 烃最主要利用途径。而 C₄ 烃的化工利用受到分离技术水平的严重制约,必须从提高 C₄ 烃分离技术水平入手,如提高乙烯装置副产 C₄ 烃的分离水平,分离出高纯度的丁烯和丁二烯,降低分离成本。同时积极寻求拓宽 C₄ 烃利用的新途径,开发 C₄ 烃综合利用的关键技术,例如将催化裂化的 C₄ 烃组分加氢饱和后,作为裂解制乙烯的原料;C₄ 烷烃或烯烃芳构化制轻质芳烃;C₄ 烯烃选择性催化裂解制乙烯、丙烯等。基于当前国内的技术瓶颈与市场行情,用单一工艺来加工利用 C₄ 烃,难以取得可观的经济效益,因此鼓励各企业走集约化道路,将

C₄ 烃资源集中起来,并建设经济化、混合工艺的大型装置,统筹考虑 C₄ 烃的综合化利用,最大限度地开发 C₄ 烃的利用价值,使各企业的效益最大化。

参考文献

- [1] 包世忠. 碳四馏分的综合利用[J]. 炼油设计, 2002, 32(5): 18-19.
- [2] 王斌. C₄ 深加工兴起及发展历程[J]. 中国石油和化工经济分析, 2013, (12): 38-40.
- [3] 白颐. 我国 C₄ 烃和芳烃及其下游产品发展机会分析[J]. 化学工业, 2009, 27(1): 1-9, 13.
- [4] 李涛, 柏基业, 姚小利. 碳四烃的综合利用研究[J]. 石油化工, 2009, 38(11): 1245-1251.
- [5] 杨妍. 全球丁二烯市场供应趋紧[N]. 中国石化报, 2016-09-23(007).
- [6] 于风叶. 丁二烯抽提工艺探讨[J]. 辽宁化工, 2016, 45(10): 1362-1364.
- [7] Monnier J R, Muehlbauer P J. Selective monoepoxidation of olefins: US, 4897498[P]. 1990-01-30.
- [8] 刘宝勇, 魏绪玲, 王小见, 等. 苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三元共聚集成橡胶合成与应用进展[J]. 功能材料, 2016, 47(3): 3040-3046.
- [9] 常红, 童莉, 李广茹, 等. 丁二烯生产技术应用及发展建议[J]. 现代化工, 2013, 33(5): 8-12.
- [10] 王海. 1-丁烯分离工艺的技术对比[J]. 当代化工, 2004, 33(3): 134-135, 152.
- [11] 吴承明, 任伟峰, 周佳, 等. 仲丁醇合成工艺研究进展[J]. 化学工程师, 2016, (7): 61-65.
- [12] 封娜, 姚日远, 徐忠娟. 催化裂化 C₄ 烃分离化工应用进展及开发设想[J]. 广东化工, 2010, 37(3): 42-44.
- [13] Dow Chemical CO. Method of dehydrogenation compounds: GB, 1357920A[P]. 1974-06-26.
- [14] 张立岩, 戴伟. 碳四烃综合应用技术的进展[J]. 石油化工, 2015, 44(5): 640-646.
- [15] 王家祥, 王凯, 袁本旺. 异辛烷生产技术进展[J]. 当代化工, 2016, 45(7): 1480-1484.
- [16] 王红艳, 王淑君, 金晓晨. 12 kt/a 正丁烷分离工程的工艺设计[J]. 化工设计, 2001, 11(3): 9-11.
- [17] 林春光. 正丁烷应用方案研究[J]. 辽宁化工, 2015, 44(7): 827-829.
- [18] 张伟, 荆举祥, 满建明. 异丁烷分离工艺对比及经济性分析[J]. 齐鲁石油化工, 2015, 43(1): 58-61.
- [19] Plaza M G, Ribeiro A M, Ferreira A, et al. Separation of C₃/C₄ hydrocarbon mixtures by adsorption using a mesoporous iron MOF: MIL-100(Fe), microporous and mesoporous materials[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 153: 178-190.
- [20] Jan Deng-Yang, Johnson James A, Schmidt Robert J, et al. Alkylation process using UZM-8 zeolite: US, 7268267[P]. 2007-09-11. ■