

## 工艺与设备

# 1-丁烯产品生产工艺路线的探讨

张之平

(天津石化公司石油化工厂,天津 300380)

**摘要:**介绍了 1-丁烯产品已工业化的生产工艺路线,重点说明了混合碳四法中脱除异丁烯和丁二烯的工艺方法。探讨了脱除丁二烯的完全加氢法和脱除异丁烯的 3 种方法:水合-选择性叠合反应法、水合-醚化反应法和聚合-醚化反应法。通过综合比较,确定了一条最佳的工艺路线。

**关键词:**1-丁烯;混合碳四;工艺

中图分类号:TQ221.213

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)02-0037-03

## Discussion on production process of 1-butene

ZHANG Zhi-ping

(Petrochemical Plant, Tianjin Petrochemical Co., Tianjin 300380, China)

**Abstract:** The industrialized technological process of 1-butene production is introduced, with the method of removing iso-butene and butadiene from  $C_4$  mixture being emphasized. Complete hydrogenation to remove butadiene and three methods of removing iso-butene such as hydration and selective congruence, hydration and reacting-etherization, polymerization-etherization are discussed here. The best technological process is determined by comparison.

**Key words:** 1-butene;  $C_4$  mixture; technology

天津石化公司乙烯厂有 14 万 t/a 乙烯装置和与其配套的聚乙烯、聚丙烯、环氧乙烷、乙二醇等装置。同时年产近 5 万 t 的裂解  $C_4$ , 其中含有丁二烯、1-丁烯、异丁烯等组分, 乙烯厂对这部分裂解  $C_4$  没有综合利用, 仅作为民用液化气出售。而线型低密度聚乙烯(LLDPE)装置所需的 1-丁烯只有一部分自行解决(采用乙烯二聚法), 其余外购。乙烯二聚法的缺点是成本高, 且消耗乙烯资源。天津石化公司决定在乙烯厂乙烯装置扩容改造的同时, 停掉乙烯二聚法制 1-丁烯装置, 新上混合  $C_4$  法 1-丁烯装置。为了确定一条较佳的生产工艺路线, 乙烯厂和石油化工厂做了大量的探索工作。

## 1 1-丁烯产品生产工艺路线

### 1.1 混合 $C_4$ 分离方法

目前 1-丁烯的生产主要以混合  $C_4$  分离方法为主, 只有在缺乏资源, 或缺乏加工装置的场合, 才采用乙烯二聚法生产 1-丁烯。混合  $C_4$  的来源一般是

乙烯装置的裂解  $C_4$ , 其中含有丁烷、丁二烯、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯等组分, 这些组分的沸点相差很小, 采用简单蒸馏方法难以有效分离。也可以采用超级精馏的方法进行分离, 但能量消耗大, 且在双烯烃存在下难以进行精馏操作。所以, 生产 1-丁烯的难点在于如何脱除丁二烯和异丁烯。

目前  $C_4$  馏分的分离方法有:

(1) 分子筛吸附法。该方法是利用  $C_4$  馏分中各分子半径的不同或其在沸石上面的化学吸附力差进行分离的一种方法, 可以分离出 1-丁烯、异丁烯。该方法已进行了中试, 但未实现工业化。

(2) 萃取精馏法。该方法是在  $C_4$  馏分中加入某种极性强的溶剂(萃取剂), 使其  $C_4$  馏分中各组分之间的相对挥发度差值增大, 以便实现精馏分离的目的。丁二烯的分离就是广泛采用的萃取精馏。萃取精馏以萃取剂的不同分为乙腈(ACN)法、二甲基甲酰胺(DMF)法、N-甲基吡咯烷酮(NMP)法等。

(3) 化学反应分离法。该方法是目前各生产装

置普遍采用的方法。其根本原理就是利用化学反应把  $C_4$  馏分中的丁二烯、异丁烯脱除,然后利用精密精馏把比 1-丁烯轻或重的  $C_4$  分离掉,得到高纯度的 1-丁烯产品。脱除丁二烯的方法除萃取精馏外,还有加氢法及二者的组合。脱除异丁烯的方法有:①异丁烯与甲醇醚化反应法;②异丁烯水合反应法;③异丁烯二聚的叠合反应法;④异丁烯的聚合反应法(生成中、低分子聚丁烯)以及两种反应的组合。

## 1.2 化学合成方法

化学合成方法生产 1-丁烯是属成熟的 Ziegler-Netta 型系列催化剂技术,1-丁烯由乙烯二聚生产。该工艺简单,操作便利,产品质量高,副产物生成少。但该方法存在以下缺点:①生产成本低;②占用了宝贵的乙烯资源,而  $C_4$  资源又没有充分利用,仅仅是作为燃气烧掉。所以,最近上马的 1-丁烯装置均是以混合  $C_4$  分离法为主。

## 2 国内现有 $C_4$ 法生产 1-丁烯的工艺

### 2.1 两次性脱除丁二烯和 1-丁烯的工艺

该工艺路线见图 1。

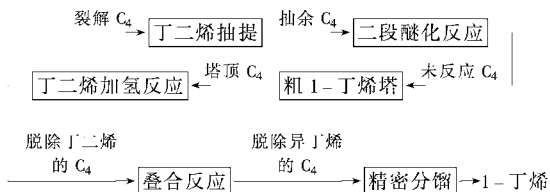
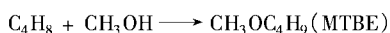


图 1 两次性脱除丁二烯和 1-丁烯工艺

从乙烯装置来的裂解  $C_4$  经萃取精馏和普通精馏产出丁二烯产品,抽余  $C_4$  中 1,3-丁二烯的质量分数  $\leq 0.3$ (影响 1-丁烯的精密精馏)。抽余  $C_4$  与甲醇进入两段醚化反应器,采用常规技术使异丁烯与甲醇发生醚化反应,生成甲基叔丁基醚(MTBE)。未反应的  $C_4$  与 MTBE 分离后, $C_4$  中异丁烯的质量分数在 0.5% 左右(影响 1-丁烯的精密精馏)。

醚化反应方程式



未反应的  $C_4$  进入粗 1-丁烯塔,把部分重  $C_4$  脱除,塔顶  $C_4$  中异丁烯质量分数  $\leq 1.5\%$ ,1,3-丁二烯质量分数  $\leq 0.6\%$ 。粗 1-丁烯塔顶  $C_4$  进入加氢反应器,1,3-丁二烯在 2.0 MPa,40~60℃ 的情况下与氢气反应,除去残余的 1,3-丁二烯,经过加氢反应  $C_4$  中 1,3-丁二烯的质量分数可达到  $(4\sim 5) \times 10^{-5}$ 。脱除丁二烯的  $C_4$  进入二段叠合反应器,异丁烯在催化剂的作用下生成异丁烯二聚物(叠合油)。经过叠合反

应,异丁烯的质量分数下降到 0.15%(不影响 1-丁烯的精密精馏),脱除了丁二烯和异丁烯的  $C_4$ ,再进行精密精馏,即可得到聚合级的 1-丁烯产品。

该工艺路线是针对前道工序中脱除丁二烯及异丁烯不彻底,影响 1-丁烯的精密精馏而开发的。对  $C_4$  中残余的丁二烯经加氢脱除,残余的异丁烯用叠合反应脱除。从整体流程上看,丁二烯是利用丁二烯抽提和加氢反应脱除,异丁烯是经醚化反应和叠合反应脱除。该工艺流程长,操作复杂,在生产中存在的问题集中在丁二烯加氢及异丁烯脱除上。

### 2.2 一次性脱除丁二烯和 1-丁烯工艺

该工艺路线见图 2。

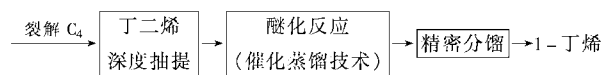


图 2 一次性脱除丁二烯和 1-丁烯工艺

该工艺路线与两次性脱除法工艺路线相比,流程简化,首先是对萃取精馏法抽提丁二烯的工艺进行了改进,能使抽余  $C_4$  中丁二烯的质量分数  $\leq 4 \times 10^{-5}$ ,该组成已不影响 1-丁烯的精密精馏,省掉了丁二烯加氢处理工艺。

同样,脱除异丁烯的 MTBE 技术也进一步提高,开发并采用了催化蒸馏技术,使异丁烯的转化率达到了 99% 以上,剩余  $C_4$  中异丁烯的质量分数  $\leq 0.28\%$ ,这种浓度的异丁烯不需要进行异丁烯叠合反应。脱除了丁二烯和异丁烯的混合  $C_4$ ,通过精密分馏,分离出高纯度的 1-丁烯产品。

萃取蒸馏技术的改进和催化蒸馏技术的应用使混合  $C_4$  中丁二烯和异丁烯的脱除一次到位,简化了流程,减少了投资,降低了能耗,催化蒸馏技术是合成 MTBE 工艺路线的一次飞跃。该工艺的 1-丁烯产品质量能否合格,关键在于丁二烯质量分数能否小于  $4 \times 10^{-5}$ ,异丁烯质量分数能否小于 0.28%。

## 3 天津石化公司 1-丁烯装置工艺路线的确定

### 3.1 混合 $C_4$ 中丁二烯的脱除

脱除丁二烯的方法有深度丁二烯抽提法或丁二烯抽提与丁二烯加氢法组合。天津石化公司结合整体加工流程的布局,决定采用一种新技术来脱除混合  $C_4$  中的丁二烯,即 IFP  $C_4$  选择加氢专利技术,并于 1997 年 4 月进行了工业规模的试车。采用固相催化剂选择加氢,将丁二烯尽可能加氢转化为 1-丁烯。经过二次加氢,混合  $C_4$  中丁二烯质量分数  $< 1 \times 10^{-5}$ 。

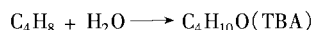
经过试车,可以较稳定地将原  $C_4$  中的 1-丁烯质量分数由  $\leq 12\%$  提高了 40% 左右,并使产品中残余丁二烯质量分数  $< 2\%$ 。再经过二次加氢反应,丁二烯降低到  $< 1 \times 10^{-5}$ ,为 1-丁烯的精密精馏创造了条件。

### 3.2 混合 $C_4$ 中异丁烯的脱除

#### 3.2.1 水合-选择性叠合反应法

叔丁醇(TBA)装置原有生产能为 4 000 t/a,以催化裂化所产液化气为原料,经过两段固定反应器异丁烯与无离子水发生水合反应,生成 TBA。进料量为 1.5 t/h,异丁烯的总转化率为 50% ~ 60%。

异丁烯水合反应方程式:



水合-选择性叠合采用的工艺路线见图 3。

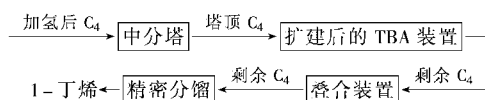
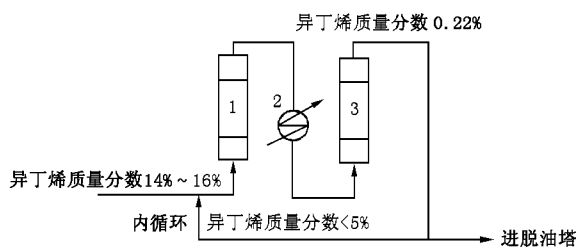


图 3 水合-选择性叠合工艺

TBA 装置和选择性叠合装置都已有工业化装置,但二者结合生产 1-丁烯的工艺路线是一条新工艺路线。天津石化公司委托北京设计院进行了可行性研究和初步设计工作。据此要新建中分塔系,并扩建原 TBA 装置及相应的储运系统扩容(见图 4)。



1—叠合反应器;2—换热器;3—叠合反应器

图 4 叠合反应系统的内循环流程

该工艺路线具有如下优点:①充分利用了原有的 TBA 装置,TBA 装置由 4 000 t/a 扩产到 1 万 t/a;②生产的叠合油可以进一步开发下游产品,为发展精细化工提供了原料。存在的问题有:①该工艺方案中的叠合反应为选择性叠合中的 polyfining 工艺,该工艺要求进叠合反应的原料异丁烯质量分数  $< 5\%$ ,而经过两段水合反应的混合  $C_4$  中异丁烯质量分数为 14% ~ 16%。所以叠合反应采用了循环的方式来降低异丁烯的含量,而如果异丁烯的含量再提高,就会造成叠合反应的飞温并降低了催化剂的使用寿命。②虽然 TBA 工艺和选择性叠合工艺均

是成熟的,但二者组合起来生产 1-丁烯是没有先例的,有成功的可能性,也有一定的风险。③在叠合反应时有 8% 左右的 1-丁烯参与叠合,损失较大,对生产 1-丁烯不利。

在 1-丁烯装置的设计过程中,由于 TBA 的价格大幅降低,使 TBA 产品的效益降低,此时石化厂决定对 TBA 装置不再扩建,TBA 的产量保持 4 000 t/a,进入叠合反应的异丁烯质量分数增加到 20% ~ 24%,这样只能增大叠合反应系统的内循环量来降低进叠合反应系统中的异丁烯的质量分数( $\leq 5\%$ ),这样的后果是要增大叠合反应器的体积,增大投资,并且技术风险也增大。

TBA 选择性叠合的工艺路线适合于水合反应深度转化,大部分异丁烯水合生成 TBA,剩余  $C_4$  中异丁烯的质量分数接近 5%,再通过残余异丁烯的叠合反应脱除异丁烯。而异丁烯的深度水合转化在工业上是可行的,所以,当 TBA 产品效益转好时,该工艺是一条可行的工艺路线。

#### 3.2.2 水合-醚化反应法

该工艺路线与上述方案比较,是以醚化反应代替了叠合反应,以异丁烯醚化反应脱除异丁烯。该工艺路线是比较成熟的,随着 MTBE 催化蒸馏技术的发展,异丁烯的深度转化率可达 99% 以上,对进醚化反应器的异丁烯的浓度高低没有严格的限制,这比叠合反应有较大的适用性。所以现在国内外的 1-丁烯装置大部分是以催化蒸馏技术醚化反应脱除异丁烯的。醚化反应和叠合反应相比存在的缺陷是引进了另一组分——甲醇,增加了甲醇回收的流程。

水合-醚化反应法的工艺路线为:裂解  $C_4$  直接进入 TBA 装置(该装置不再扩建),脱除部分异丁烯后的  $C_4$  进入 MTBE 装置,脱除  $C_4$  中的异丁烯,使其质量分数到 0.28% 以下,再进行精密分馏,分离出合格的 1-丁烯产品。水合-醚化反应法生产 1-丁烯的工艺技术成熟,先进可靠,目前国内外广泛采用。

#### 3.2.3 聚合-醚化反应(或叠合反应)法

以含有异丁烯的混合  $C_4$  为原料,通过专用催化剂使混合  $C_4$  的异丁烯发生聚合反应,反应产物为聚丁烯。聚丁烯是一种混合物,其中有少量异丁烯和少量 1-丁烯共聚物,由于催化剂和反应条件以及混合  $C_4$  中异丁烯、1-丁烯含量的不同,所生成的聚合物中的 1-丁烯的含量也不同,一般为 5% ~ 20%,且聚合物分子质量不同。按分子质量的不同可分为低分子聚丁烯和中分子聚丁烯。随着条件的不同,聚

(下转第 42 页)

2.84%, 创造出了较高的经济效益。

表 2 吸收稳定系统改造前后产品分布情况

	产品收率/%					
	汽油	柴油	液化气	油浆	烧焦	损失
改造前	52.73	16.51	15.81	1.51	8.15	5.23
改造后	51.70	16.73	18.65	1.38	8.11	5.23

### (3) 解决了分馏中段热源不足的问题

双股进料工艺充分合理地利用了稳定汽油的热源, 减少了解析气的流量, 进而减少了凝缩油的量, 对分馏系统的取热就随之减少, 解决了过去分馏、稳定系统争抢热源的问题。同时由于吸收、解析负荷的减轻, 可以比改造前少开 1 台空冷, 节约了电能。

### (4) 汽油腐蚀问题得到了彻底解决

改造前, 由于汽油腐蚀问题的存在, 汽油碱洗系统负荷很大, 碱水质量分数至少维持在 10% 以上, 年耗碱量高达 30~40 t 才可维持汽油腐蚀达标。改造后, 目前碱水质量分数在 5% 以内, 就足以确保汽油腐蚀达标(见表 3)。

表 3 改造前后用碱消耗情况

年度	1999	2000	2001	2002
用碱量/t	37.8	52.4	16.6	15.8

稳定塔在日处理量 800~1 200 t 之间波动时, 稳定系统表现出了良好的适应能力, 自投用以来, 没有出现过一次产品质量不合格的现象, 甚至在 2002 年上半年原料性质劣化时也没有出现汽油腐蚀不合格等问题, 说明吸收稳定装置的改造是成功的, 新技术应用的效果明显。

(上接第 39 页)

合反应后混合 C<sub>4</sub> 中残余异丁烯的质量分数一般在 0.5%~5%, 所以如果以此 C<sub>4</sub> 分离 1-丁烯还需通过醚化反应或叠合反应脱除残余的异丁烯。该工艺路线见图 5。

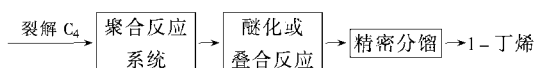


图 5 聚合-醚化反应(叠合反应)法工艺

该工艺路线的最大特点是: 在生产 1-丁烯的同时副产聚丁烯产品, 该产品具有广阔的发展前景。混合 C<sub>4</sub> 生产聚丁烯的技术路线是成熟的, 国外如英国 BP 公司、德国的 BASF 公司都有生产装置, 国内大庆石化总厂、锦州石化公司、新疆乌鲁木齐石油化

## 3 经济效益分析

①提高液化气收率。技术改造全部完成后的 2002 年与技改前的 2000 年相比, 解决了干气带液及汽油饱和蒸气压低的问题, 使综合液化气收率提高了 1.81%, 按照中国石化总公司吨标准油 500 元计, 年处理量 30 万 t, 可提高经济效益 271.5 万元/a。

②解决了汽油腐蚀的问题, 大大减少了化工碱的消耗, 与改造前相比, 每年至少少消耗碱 20 t, 降耗节资 4.2 万元/a。

③由于减少了稳定系统空冷的负荷, 可以少开风机 4 台(15 kW 3 台, 22 kW 1 台), 少开软化水泵 1 台(22 kW), 按年开工 8 000 h、0.65 元/kWh 计, 由此降耗节资 46.28 万元/a。

经过对稳定系统的技术改造, 可产生直接经济效益 321.98 万元/a。

## 4 结论及问题

①JF 复合浮阀塔板在吸收稳定系统的应用是成功的。改造后稳定塔的操作条件得到极大改善, 对不同的处理量、不同的原料性质的适应能力大大加强, 产品合格率大幅度提高。

②双股进料工艺较好地改善了装置分馏、稳定系统的状况, 优化了产品分布, 确保了产品质量的提高, 具有较大的经济效益和社会效益, 有一定的推广价值。

存在的问题是双股进料工艺将温度不同而组成相同的凝缩液分别进入塔的不同位置, 破坏合理的浓度分布, 导致轴向传质返混, 对 C<sub>3</sub> 的分离仍然不够彻底, 这对下一步的整改提出了新的课题。■

工厂也均有生产装置。但这些装置均是以生产聚丁烯为目的的产物的装置。而以聚丁烯装置 + MTBE 装置(叠合装置)以脱除 C<sub>4</sub> 中异丁烯而生产 1-丁烯为目的的产品的装置国内还没有。但通过与北京化工大学等科研单位的共同探讨, 认为该工艺路线生产 1-丁烯是完全可行的。

针对乙烯厂的 C<sub>4</sub> 原料组成, 石油化工厂与大庆石化总厂研究院和北京化工大学分别进行了聚丁烯的模拟实验, 得到了合格的产品, 为聚合-醚化反应法脱除 C<sub>4</sub> 中的异丁烯的工业化奠定了基础。

通过上述 3 种生产 1-丁烯的工艺路线的综合比较, 天津石化公司 1-丁烯装置脱除混合 C<sub>4</sub> 中异丁烯的工艺采用了水合反应-醚化反应法工艺路线。■