

# 乙醇法丁二烯精制工艺的设计与模拟

周岩, 刘成, 耿中峰\*

(天津大学石油化工技术开发中心, 天津大学绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072)

**摘要:** 基于当前生产高纯度丁二烯的乙烯副产 C<sub>4</sub> 馏分抽提法, 针对乙醇法粗丁二烯的具体组成, 设计了一级萃取精馏精制乙醇法粗丁二烯的工艺流程。利用 Aspen Plus 对其中的萃取精馏塔和汽提塔进行了模拟和优化。通过模拟计算, 得到了合适的醇烃比以及萃取精馏塔和汽提塔最优的进料位置、理论板数、回流比。在优化所得条件下, 最终可得质量分数 99.83% 的丁二烯产品。

**关键词:** 乙醇法丁二烯; 精制工艺; 萃取精馏; 模拟

中图分类号: TQ221.2; TQ015.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)01-0188-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.01.045

## Design and simulation of refining process of crude butadiene from ethanol

ZHOU Yan, LIU Cheng, GENG Zhong-feng\*

(R&D Center for Petrochemical Technology, Key Laboratory for Green Chemical Technology of the Ministry of Education, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** Basing on the current extractive distillation process for high purity butadiene from the by-product C<sub>4</sub> of ethylene cracking, a new process containing one extractive distillation unit is proposed to refine crude butadiene from ethanol. Key section of this process, the extractive distillation system, is simulated using Aspen Plus. Through the simulation, the suitable mass ratio of acetonitrile to C<sub>4</sub> mixture, the optimal parameters of the extractive distillation column and the stripping column are obtained. Under the optimum conditions, the final purity of butadiene can reach 99.83 wt%.

**Key words:** butadiene from ethanol; refining process; extractive distillation; simulation

1,3-丁二烯(以下简称丁二烯)是重要的基础化工原料,在合成橡胶生产中占有很重要的地位。丁二烯生产的历史上主要经历了3种方法:乙醇法、丁烯丁烷脱氢法、乙烯副产 C<sub>4</sub> 馏分抽提法<sup>[1]</sup>。目前生产丁二烯的主要方法为乙烯副产 C<sub>4</sub> 馏分抽提法,该方法约占丁二烯生产的90%以上<sup>[2]</sup>。

然而,乙烯副产 C<sub>4</sub> 馏分抽提法和丁烯丁烷脱氢法皆为石油路线,随着石油资源的日益紧张,石油路线生产丁二烯的代价逐渐增大,因此从长远来看,发展其他的丁二烯生产路线其重要性不言而喻<sup>[1]</sup>。近些年随着生物乙醇技术的进步,以可再生的乙醇为原料制丁二烯再次进入人们视野<sup>[3]</sup>,众多学者对乙醇法进行了大量的研究,Angelici等<sup>[4]</sup>、Makshina等<sup>[5]</sup>、Sun等<sup>[6]</sup>都对这些研究进行了综述。但对乙醇法的研究主要集中在催化剂上,乙醇法制丁二烯的工艺流程研究较少。20世纪40年代联碳公司的一些专利中设计了乙醇法丁二烯循环工艺流程,最终得到质量分数为95%的丁二烯。宾尼法尼亚大学的Burla等<sup>[7]</sup>利用Aspen Plus设计开发了乙醇两步法生产丁二烯的工艺流程,最终得到质量分数为

98%的丁二烯。这些研究也都没有涉及到乙醇法所得的粗丁二烯的精制。

在当前乙烯副产 C<sub>4</sub> 馏分抽提法制丁二烯工艺的基础上,同样采取萃取精馏的方法,针对乙醇法得到的粗丁二烯设计了相应的一级萃取精馏丁二烯精制工艺,并采用Aspen Plus对其中的萃取精馏塔和汽提塔进行了模拟和优化,为乙醇法丁二烯的工业生产提供了重要的指导。

## 1 乙醇法粗丁二烯组成

乙醇法制丁二烯的反应产物组成较复杂,主要有丁二烯、乙醇、乙醛、水,此外还有较多的氢气、乙炔、乙醚等<sup>[8]</sup>。反应产物经冷凝、压缩、吸收-解吸、水洗等过程后可得到粗丁二烯。粗丁二烯的组成如表1所示,同时表1中也列出了国内某厂乙烯裂解副产的 C<sub>4</sub> 组成。可以看到,二者组成相差较大。总结下来,乙醇法粗丁二烯组成不同于乙烯副产 C<sub>4</sub> 馏分主要有以下几点:①丁二烯质量分数已经很大(94.43%);②杂质 C<sub>4</sub> 质量分数很少(1.41%);③没有炔烃;④含有较多丙烯,且含有乙烯和少量氢气。其中②和③都是由乙醇生成丁二烯的反应所决

收稿日期:2016-05-09

作者简介:周岩(1989-),女,硕士生;耿中峰(1981-),男,博士,副教授,研究方向为化工工艺流程模拟,通讯联系人,022-27402702-8514,

zfgeng@tju.edu.cn.

定的,在反应过程中杂质  $C_4$  的生成量很少,且没有炔烃的生成。

粗丁二烯中杂质  $C_4$  的质量分数虽少,但普通精馏仍很难除去,参照目前乙烯副产  $C_4$  馏分抽提法,本工艺也采用了萃取精馏的方法。乙烯副产  $C_4$  抽提工艺中含两级萃取精馏,但由于乙醇法粗丁二烯中不含乙基乙炔、乙烯基乙炔等炔烃,所以对其精制只需一级萃取精馏即可。对于萃取剂的选择,由于乙醇法粗丁二烯中含有较多的丙烯(乙烯副产  $C_4$  原料中  $C_3$  质量分数要求小于 0.5%<sup>[9]</sup>)、乙烯,甚至还含有少量氢气,为了使萃取精馏塔塔顶温度不至于很低,该塔需要较高的塔压,而由于丁二烯易发生聚合反应,塔釜温度又不能太高,因此选择了3种常见萃取剂中沸点最低的乙腈。

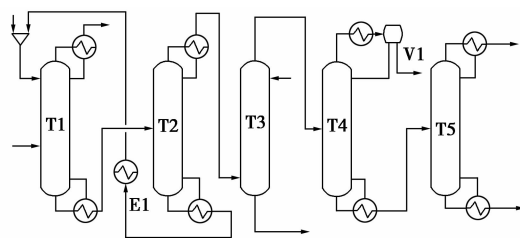
表1 乙醇法粗丁二烯与乙烯副产  $C_4$  馏分质量分数

物质	乙醇法粗丁二烯	裂解 $C_4$ <sup>[10]</sup>
氢气	0.000455	—
乙烯	0.012096	—
丙烯	0.017403	0.000273
丙炔	—	0.000145
丁烷	0.000159	0.092844
1-丁烯	0.007578	0.140177
异丁烯	—	0.251077
反-2-丁烯	0.009523	0.034135
顺-2-丁烯	0.004544	0.026027
1,3-丁二烯	0.944328	0.443189
1,2-丁二烯	—	0.000625
乙烯基乙炔	—	0.008489
乙基乙炔	—	0.001404
戊烯	—	0.001617
水	0.014466	—

## 2 工艺流程简介

乙醇法粗丁二烯的精制工艺主要包括一级萃取精馏以及后续的水洗乙腈塔、脱轻塔和脱重塔。如图1,粗丁二烯馏股以气相形式进入萃取精馏塔(T1),萃取剂乙腈从塔顶以下几块板处进入,氢气、乙烯、丙烯、绝大部分1-丁烯和反-2-丁烯以及部分顺-2-丁烯从塔顶除去,塔底馏股进入汽提塔(T2),汽提塔中萃取剂再生,冷至48℃后循环至萃取精馏塔。汽提塔塔顶的丁二烯馏股含有少量萃取剂乙腈,采用水洗塔(T3)除去。水洗塔塔顶馏股进入脱

轻塔(T4)将“轻组分”水脱除。脱轻塔塔顶冷凝下来的物流进入水烃分相罐(V1),水相排掉,烃相全回流。脱轻塔塔底流股进入脱重塔(T5)脱除阻聚剂、焦油等重组分,塔顶得到合格丁二烯产品。



T1—萃取精馏塔;T2—汽提塔;T3—水洗塔;T4—脱轻塔;  
T5—脱重塔;E1—换热器;V1—水烃分相罐

图1 乙醇法粗丁二烯精制工艺流程

## 3 热力学方法的选择

所模拟物系中  $C_4$  烃-乙腈体系属强极性互溶体系,所以气液平衡的计算选择了活度系数法。王程琳等<sup>[11]</sup>结合文献报道的基于 DECHEMA 数据库的气液相平衡数据对于  $C_4 \sim C_6$  碳氢化合物的最佳拟合频率结果,选取了 Wilson 方程计算丁二烯流程中的热力学性质,相关参数与实际生产操作数据吻合较好。因此,气液平衡中液相活度系数的计算选用了 Wilson 模型,至于气相逸度的计算,采用了 RK 方程。

## 4 模拟与优化

如前所述,乙醇法粗丁二烯的组成与乙烯副产的  $C_4$  馏分组成差别较大,因此萃取精馏工艺中适宜的腈烃比以及各塔最优的参数都会有所不同,需要重新探索。对该工艺中萃取精馏塔和汽提塔进行了模拟与优化,模拟中不考虑体系中阻聚剂和焦油的存在。

### 4.1 腈烃比的选择及萃取精馏塔参数的优化

本部分以萃取精馏塔塔顶馏出物中杂质  $C_4$  的含量和丁二烯的含量为指标,对腈烃比以及萃取精馏塔进料位置、塔板数和回流比进行了研究和优化。

#### 4.1.1 腈烃比的选择

所选萃取剂为含水质量分数 8% 的乙腈,腈烃比即进塔的溶剂量与进塔的粗丁二烯量(均为质量流量)之比。腈烃比越大,乙腈在塔内的浓度越高,分离能力就越强,不过腈烃比若太高,萃取精馏乙腈循环量就大,设备投资、热量消耗、动力消耗就大,但腈烃比太低又会造成分离效果不理想。图2考察了

萃取精馏塔理论板数为 70、进料板为 50、回流比为 2.4 时,腈烃比对分离效果的具体影响。当腈烃比小于 8 时,随着腈烃比的增大,分离效果明显变好,萃取精馏塔顶杂质  $C_4$  含量越来越高,丁二烯含量越来越低。当腈烃比大于 8 时,分离效果增强不明显。因此,合适的腈烃比选为 8。

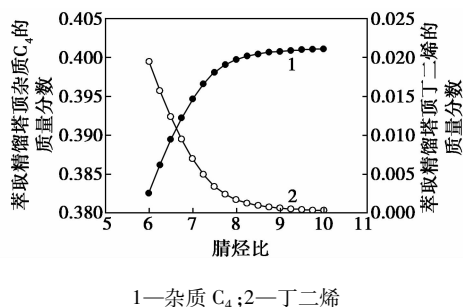


图 2 腈烃比的优化

#### 4.1.2 萃取精馏塔参数优化

图 3(a) 显示了总理论板数为 70 时,粗丁二烯进料位置对分离效果的影响。随着进料位置的下移,塔顶组成中杂质  $C_4$  的质量分数先变大后变小,丁二烯质量分数先变小后变大,即分离效果先变好后变差。很明显,最优的进料板数为 50。

图 3(b) 考察了理论板数对分离效果的影响,随着理论板数的增多,杂质  $C_4$  含量在塔顶逐渐增多,丁二烯在塔顶逐渐减少,当理论板数多于 70 时,再增加塔板数对分离效果的促进作用已不大,所以合适的理论塔板数选为 70。

对于普通精馏来说,回流比越大分离效果会越好,但对于萃取精馏来说,情况是不同的,回流比过大反而会使分离效果变差。这是因为萃取精馏的原理是靠萃取剂的加入来改变液相中被分离组分间的相对挥发度,所以塔内塔板上需要维持比较大的萃取剂浓度。因萃取精馏塔顶馏出的是杂质  $C_4$  等馏分,回流比越大,塔内  $C_4$  量就越多,这势必会造成塔板上乙腈浓度的下降,导致分离效果变差。图 3(c) 呈现了回流比的这种影响。但与以乙烯副产  $C_4$  馏分为原料的萃取精馏不同,乙醇法粗丁二烯萃取精馏的回流比直到 31 才显现出对分离效果的不利影响(乙烯副产  $C_4$  馏分为 2~4<sup>[9]</sup>),而且很不明显。这是由于乙醇法得到的粗丁二烯中杂质  $C_4$  量很少,萃取精馏塔塔顶馏出量很小,因此看似回流比很大,实际上回流量并不大,对塔板上乙腈浓度的影响并不明显。Aspen 计算结果显示,当回流比从 5 增大到 20 时,塔板上乙腈浓度变化在 3% 以内,回流比从 5 增大到 40,塔板上乙腈浓度变化也在 6.5% 左

右。虽然回流比为 31 是分离效果转折点,但越大的回流比毕竟意味着越大的能耗,而且当回流比在 23~31 之间,分离效果变化已不明显,综合考虑,最终选择萃取精馏塔的回流比为 23。

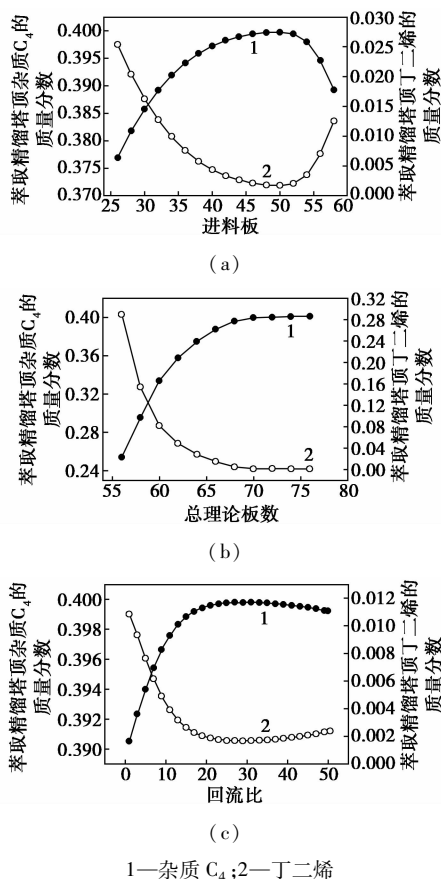


图 3 萃取精馏塔进料位置、理论板数和回流比的优化

#### 4.2 汽提塔参数的优化

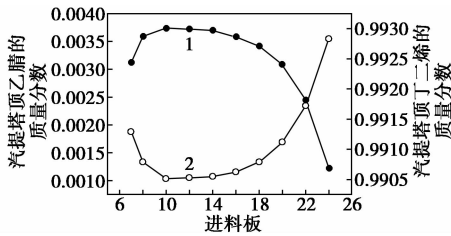
汽提塔的功能是将丁二烯与萃取剂乙腈分离,而乙腈沸点较低,在汽提塔塔顶不可避免会有一部分乙腈进入,应尽量减少。本部分以汽提塔塔顶馏分中乙腈和丁二烯的含量为指标,对汽提塔的进料位置、理论板数和回流比进行了优化。

图 4(a) 是当塔板数为 32 时,进料位置对分离效果的影响,随着进料位置的下移,塔顶馏分中乙腈含量先变少后增多,丁二烯的纯度先增大后减小,合适的进料位置选为第 10 板。图 4(b) 是理论板数对分离效果的影响,当塔板数从 24 增到 28 时,塔顶馏分中乙腈含量迅速降低,丁二烯含量迅速升高,当塔板数多于 32 时,增多塔板数对分离的意义已不大,因此合适的理论板数选为 32。图 4(c) 是回流比对分离效果的影响,很明显,当回流比大于 2.4 时,再增大回流比对分离已没有意义,因此,合适的

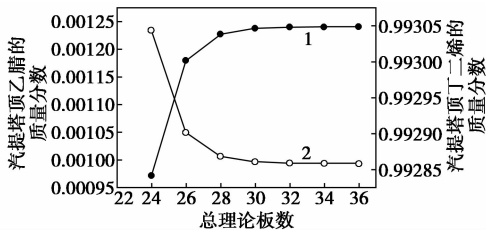
回流比为2.4。

表3 优化后的两塔参数

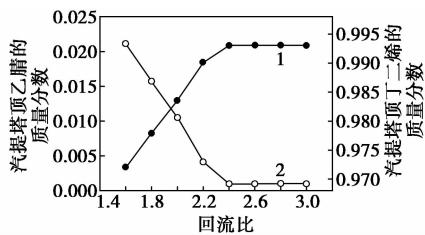
参数	T1	T2
理论板数	70	32
进料位置	50	10
回流比	23	2.4
塔压/kPa	871	506
塔顶温度/℃	25.2	45.4
塔釜温度/℃	125.5	133.3
塔顶负荷/(GJ·h <sup>-1</sup> )	-4.40	-7.12
塔釜负荷/(GJ·h <sup>-1</sup> )	21.26	9.25



(a)



(b)



(c)

1—丁二烯;2—乙腈

图4 汽提塔进料位置、理论板数和回流比的优化

### 4.3 优化结果总结

优化后的萃取精馏塔和汽提塔塔顶流股质量组成见表2,两塔参数优化结果总结于表3。经优化,就此两塔系统来说,丁二烯回收率达99.98%。汽提塔塔顶流股中除丁二烯外还含有质量分数0.101%的乙腈,该流股经水洗塔洗去乙腈,经脱轻塔脱水至合格,经脱重塔脱除焦油等至合格后,可得质量分数99.83%的丁二烯产品。

表2 两塔塔顶流股组成(质量分数)

物质	T1	T2
氢气	0.009015	0
乙烯	0.239655	0
丙烯	0.344863	0
丁二烯	0.002079	0.993049
1-丁烯	0.148930	0.000049
反-2-丁烯	0.180957	0.000393
顺-2-丁烯	0.066947	0.001217
丁烷	0.003146	0
乙腈	0.003125	0.001010
水	0.001283	0.004283

## 5 结论

(1)以乙醇法粗丁二烯为起点,设计了对其进行精制的一级萃取精馏工艺流程,并利用 Aspen Plus 对腈烃比以及萃取精馏塔和汽提塔的进料位置、理论板数、回流比进行了优化,在优化的条件下,最终可得质量分数99.83%的丁二烯产品。

(2)乙醇法粗丁二烯中不含炔烃,杂质 C<sub>4</sub> 含量很少,对于生产聚合级的丁二烯来说是一大优势。

(3)本文中对乙醇法丁二烯精制工艺的设计与模拟,对乙醇法丁二烯的工业生产可提供一定的指导。

## 参考文献

- [1] 童刘,刘宗章,张敏华.乙醇法制备1,3-丁二烯的研究进展[J].化学工业与工程,2012,29(4):38-44.
- [2] 张爱民.丁二烯抽提技术的比较和分析[J].石油化工,2006,35(10):907-918.
- [3] Goldemberg José. Ethanol for a sustainable energy future[J]. Science,2007,315(5813):808-810.
- [4] Angelici Carlo, Weckhuysen Bert M, Bruijninx Pieter C A. Chemocatalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals[J]. Chem Sus Chem,2013,6(9):1595-1614.
- [5] Makshina Ekaterina V, Dusselier Michiel, Janssens Wout, et al. Review of old chemistry and new catalytic advances in the on-purpose synthesis of butadiene[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(22):7917-7953.
- [6] Sun Junming, Wang Yong. Recent advances in catalytic conversion of ethanol to chemicals[J]. ACS Catalysis, 2014, 4(4):1078-1090.
- [7] Burla Jonathan, Fehnel Ross, Louie Philip, et al. Two-step production of 1,3-butadiene from ethanol[OL]. (2012-08-20)[2016-04-05]. http://repository.upenn.edu/cbe\_sdr/42/.
- [8] Toussaint W J, Dunn J T, Jackson D R. Production of butadiene from alcohol[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1947, 39(2):120-125.
- [9] 中国石油化工集团公司职工技能鉴定指导中心.丁二烯装置操作工[M].北京:中国石化出版社,2012.
- [10] 陈雅萍,梁泽生,徐伟,等.N-甲基吡咯烷酮法萃取精馏分离C<sub>4</sub>馏分中1,3-丁二烯的模拟[J].石油化工,2008,37(3):253-257.
- [11] 王程琳,包宗宏.三种萃取精馏法生产1,3-丁二烯的经济评价[J].当代化工,2014,43(7):1252-1256. ■