

# 二甲基甲酰胺抽提丁二烯工艺流程的集约化改造

宋小军

(中国石化扬子石化股份有限公司烯烃厂, 江苏 南京 210048)

**摘要:** 二甲基甲酰胺抽提丁二烯工艺由于设备管线易聚合、易堵塞、易腐蚀, 通过添加适当的管线、阀门对原有工艺流程进行了集约化改造, 流程的集约化改造用较少的投入增强了装置操作的灵活性, 减少了因堵塞腐蚀而造成的损失, 延长了装置的运行周期, 大大降低了装置因为停车带来的损失, 提高了经济效益。

**关键词:** 二甲基甲酰胺; 丁二烯; 抽提工艺; 集约化; 改造

**中图分类号:** TQ225.261; TQ221.223

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2006)06-0056-03

## Intensive transformation of dimethylformamide extraction butadiene process

SONG Xiao-jun

(Olefin Plant of YangZi Petrochemical Co., Ltd., SINOPEC, NanJing 210048, China)

**Abstract:** To resolve three problems (easily polymerized, blocked and eroded) in the dimethylformamide (DMF) extraction butadiene process, an intensive revamping for the original process was carried out just by adding some valves and pipeline, which has improved the agility of device operating, reduced the loss which resulted from blockade and erosion, prolonged the running period of device and enhanced the economic efficiency.

**Key words:** dimethylformamide; butadiene; extraction process; intensive; transformation

近年来随着我国对丁二烯需求的快速增长, 使得丁二烯市场供需不平衡, 导致了丁二烯价格的一路上涨, 为了抓住市场商机, 各企业均在对其生产装置进行改造、扩建或新建。由于丁二烯特有的性质制约了装置的长周期运行, 因此各企业在改造、扩建或新建装置的同时也在积极寻找高负荷时丁二烯装置长周期运行的对策。

我国一些企业已有装置改造后或新建装置完成后将具备 2 套相同工艺的丁二烯装置, 鉴于 2 套相同丁二烯装置间的共性以及装置高负荷运行的要求, 流程的集约化将给装置在高负荷条件下的运行带来极大的灵活性, 能延长装置的运行周期、提高装置的经济效益。笔者以某厂 2 套二甲基甲酰胺 (DMF) 抽提丁二烯装置集约化改造为例进行了介绍。

### 1 现有工艺及存在问题

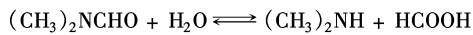
目前我国的丁二烯主要来源于 C<sub>4</sub> 馏分抽提法, 抽提工艺路线基本相同, 即首先通过萃取精馏将来自上游乙烯装置混合 C<sub>4</sub> 馏分中的丁烯、丁烷、乙炔基乙炔等组分脱除, 再通过普通精馏将其他烃类 (如甲基乙炔) 及水脱除, 最终得到纯度一般为 99.5% ~

99.9% 的丁二烯产品。根据萃取精馏采用萃取剂的不同, 丁二烯抽提法的生产工艺主要分为 3 种, 即: 乙腈法 (ACN 法)、DMF 法、N-甲基吡咯烷酮法 (NMP 法)<sup>[1]</sup>。

以上 3 种主要抽提工艺中的 DMF 法在我国具有较高的技术经济优势<sup>[2]</sup>。尽管如此, DMF 法本身的工艺条件决定了在生产过程中设备管线会出现易聚合、易堵塞、易腐蚀等缺点。

1,3-丁二烯是具有共轭双键的最简单的二烯烃, 它的化学性质非常活泼<sup>[1]</sup>, 在丁二烯生产过程中易生成多种聚合物, 如: 橡胶状聚合物、丁二烯过氧化自聚物、丁二烯端基聚合物等。糠醛为 DMF 抽提工艺中添加至萃取系统常用的阻聚剂, 糠醛极易与混合馏分中的 C<sub>5</sub>、二烯烃等聚合生成焦油, 焦油的黏度较大, 当系统中焦油含量高时, 其流动性降低, 从而在浓度高的地方积聚而堵塞设备管线。设备管线的堵塞给装置的长周期、高负荷运行带来了很大的影响, 橡胶状聚合物和糠醛聚合物是造成萃取系统堵塞的主要原因, 而在压缩机系统和普通精馏系统则经常发现有丁二烯过氧化自聚物和丁二烯端基聚合物。

抽提法生产丁二烯的3种主要生产工艺中所使用的溶剂都要在汽提塔中进行分离,汽提塔塔釜温度是塔釜物料的泡点温度。乙腈、二甲基甲酰胺、*N*-甲基吡咯烷酮3种溶剂的沸点分别为82、153、205℃,由于工艺条件的不同、溶剂中含水量的差异使得这3种丁二烯抽提工艺的汽提塔塔釜温度在实际生产中分别为163(DMF法)、148(NMP法)、130℃(CAN法)<sup>[2]</sup>。不难看出DMF法是3种丁二烯抽提工艺中循环溶剂温度最高的,DMF法抽提工艺的高釜温加速了系统中聚合物的生成。另外,DMF法中所使用的萃取剂DMF在生产过程中易与微量水发生水解反应,反应式如下:



系统的高温及水含量的上升均会促进DMF的水解,DMF水解后生成甲酸,水解产生的甲酸对设备有较强的腐蚀作用,对萃取系统高温设备的正常运行构成威胁,设备一旦严重腐蚀就必须切出检修;而水解产生的二甲胺与水溶性醛类物质缩合,产生的褐色聚合物也易堵塞设备。

尽管目前各企业已针对上述问题做了一些富有成效的改造和优化,但是一旦出现必须停车才能处理的设备堵塞、腐蚀等问题时,生产必然将因停车检修而造成较大的损失。借助现有条件进行流程的集约化改造,将有助于把损失降到最低;对于2套相同工艺的丁二烯抽提装置,流程的集约化则可以保证装置在非正常状况下的平稳运行,进而延长装置的运行周期,提高装置的经济效益。

## 2 工艺流程的集约化

### 2.1 蒸汽再沸器流程的集约化

如图1所示,EA203A和EA203B为第一萃取精

馏塔的溶剂再沸器(串联操作),用来回收第一、第二汽提塔塔釜出来的热溶剂显热,给第一萃取精馏塔塔釜物料加热,使第一萃取精馏塔第116块塔板和第117块塔板上的物料温度从85℃上升至116℃左右。EA203A/B任何一台出现堵塞将必然导致EA203A/B整体换热效果的降低,进而导致第一萃取精馏塔塔釜温度达不到工艺操作的要求。

由于EA203A/B为串联操作,因此当2台再沸器中任何1台再沸器发生堵塞,不能满足正常的生产需要时,则必须全线停车将EA203A/B切出系统进行清理检修。通过对EA203A/B 2台再沸器工艺流程的集约化改造,适当增加管线阀门,将原来再沸器的串联流程改为并联,改造结果如图1所示,图中虚线示意部分为新增管线。改造后使EA203A/B 2台再沸器实现了在线切换、在线清理的功能,当其中任一再沸器发生堵塞时就可以将其单独切出清理而不用将装置全线停车,保证了装置的平稳运行。

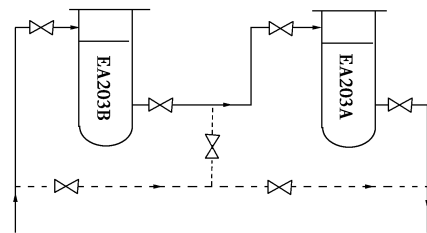


图1 EA203A/B 集约化流程

### 2.2 蒸汽再沸器流程的集约化

DMF法第二萃取精馏系统包括第二萃取精馏塔DA203塔、丁二烯回收塔DA204塔、第二汽提塔DA205塔。3塔釜蒸汽再沸器分别为EA211、EA213、EA215,其中DA203塔、DA205塔能否正常运行直接影响到能否生产出合格的产品、能否保证整个装置

乙醇的工业化提供了一条可行的参考途径。

### 参考文献

- [1] Pinto R T P, Wolf-Maciel M R, Lintomen L. Saline extractive distillation process for ethanol purification[J]. Computers and Chemical Engineering, 2000, 24(2-7): 1689-1694.
- [2] Lelkes Z, Lang P, Benadda B, et al. Feasibility of extractive distillation in a batch rectifier[J]. AIChE Journal, 1998, 44(4): 810-822.
- [3] Seader J D, Ernest J H. Separation Process Principles[M]. New York: Wiley, 1998.
- [4] Lang P, Yatim H, Moszkowicz P, et al. Batch extractive distillation under constant reflux ratio[J]. Computers and Chemical Engineering, 1994, 18(11/12): 1057-1069. ■

(上接第55页)

时,改进流程中的产品收率与普通分批萃取精馏的变化相反,即产品收率随溶剂流率的增大而增加。因此可以适当增加溶剂流率以获得一个合理的产品回收率。

## 5 结语

在制药、化妆品、电子、油漆、染料、橡胶等生产行业中,有效地回收和再利用无水乙醇,对降低生产成本意义重大。优化的BED工艺流程避免了溶剂乙二醇在再沸器中的累积,使得分批萃取精馏塔的设计和釜温的控制更容易,从而为BED法回收无水

的平稳运行。DA203 塔、DA205 塔釜蒸汽再沸器均为 1 台,没有备用再沸器,一旦发生堵塞将全线停车检修。考虑到 DA204 塔是用来回收来自 DA203 塔溶剂中少量的丁二烯,以降低丁二烯的损失,因此在紧急情况下可以将 DA204 塔停止运行,通过对第二萃取系统蒸汽再沸器流程的集约化改造,将 DA204 塔再沸器 EA213 作为 DA203 塔或 DA205 塔的备用再沸器,图 2 所示为第二萃取系统蒸汽再沸器改造后的集约化流程,图中虚线部分为改造后增加的管线及阀门。集约化改造后实现了 DA203 塔再沸器或 DA205 塔再沸器在出现紧急情况下的在线抢修。

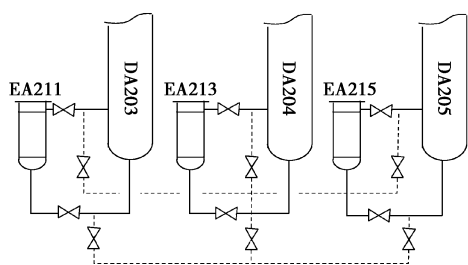


图 2 蒸汽再沸器集约化流程

### 2.3 装置间流程的集约化

装置本身易聚合、易堵塞、易腐蚀的缺点再加上高负荷长周期运行,使得管线、塔堵塞现象越来越明显,严重制约了装置的平稳运行。比如当塔内发生严重堵塞,必然导致塔内液泛,塔内温度、物料液面、压力、压差等工艺参数将难以控制,在只有 1 套装置的情况下必须停车检修。对于精馏系统,在高负荷、长周期运行条件下,由于丁二烯爆聚而导致管线、设备堵塞的概率大大增加,一旦爆聚严重就必须对发生爆聚的管线、设备进行紧急处理,以免发生重大的安全事故,在只有 1 套装置的情况下也只能停车检修。

对于 2 套相同工艺的装置,通过装置间流程的集约化改造可以有效地解决了因设备堵塞而必须停车处理的问题。由于 2 套装置采用了相同的工艺,其操作条件以及各控制指标均相同,因此 2 套装置各部分的物料组成基本相似,各塔的温度、压力也基本相同。鉴于以上这些条件,通过集约化改造就可以将部分堵塞设备切出系统进行临时检修消缺。

以 2 套装置中第一精馏塔间的流程集约化改造

为例进行说明,图 3 为 2 套装置中第一精馏塔间流程集约化改造后的示意图,图中虚线示意部分为新增管线。当 1# 装置中第一精馏塔 DA106 发生堵塞的情况下,通过降低 2 套装置的生产负荷,控制好 2 套装置的工艺指标,通过新增管线将原来应该进入 DA106 塔的前系统的物料引入到第一精馏塔 DA206 进行生产,则保证了 1# 萃取系统包括压缩机的正常运行,待 DA106 塔检修完毕再将其切入系统。装置间的流程集约化不仅降低了装置的全线停车次数,而且还缩短了开停车时间,减少了因停车放空物料而导致的巨大损失,保证了装置在非正常运行状况下的平稳运行。

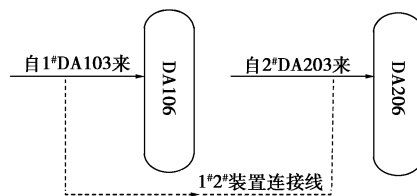


图 3 DA106/DA206 集约化流程示意图

### 3 结语

(1) 工艺流程的集约化仅仅通过添加适当的管线、阀门就可实现对原有工艺流程的优化,提高了装置操作的灵活性,且投资少、见效快、经济实用。

(2) 工艺流程的集约化方便了关键阀门、管线、设备在发生紧急状况下的临时处理,大大降低了装置因为停车带来的损失,保证了装置在紧急状况下的平稳运行。

(3) 对于 DMF 法抽提工艺,装置间的凝液系统也可以通过配置相应的管线、阀门,实现装置间能量的互补,提高能量的利用率,从而达到降低装置能耗的目的。

(4) 工艺流程的集约化还方便了检修,延长了装置平稳运行的周期,实现了用较少的资金获得较大的投资回报,体现了集约化经营带来的高效益。

### 参考文献

- [1] 魏文德. 有机化工原料大全: 上卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 425 - 456.
- [2] 张爱民. 丁二烯生产技术现状及发展方向[J]. 石化技术, 2002, 9(2): 105 - 110. ■