

合成橡胶工业

HECHENG XIANGJIAO GONGYE

合成橡胶工业主要生产工艺和流程

特刊

1978

合成橡胶工业主要生产工艺和流程

П. А. 基尔皮奇尼科夫

В. В. 别列斯涅夫 著

Н. М. 波波夫

江苏工业学院图书馆
藏书章

《合成橡胶工业》编辑部译

朱君尧 审校

目 录

第 一 部 分

单 体 的 生 产

丁二烯的生产.....	(1)
丁烷两步脱氢制丁二烯.....	(1)
丁烷脱氢制丁烯.....	(1)
丁烷-丁烯馏分的提取.....	(3)
丁烷-丁烯馏分的分离.....	(4)
丁烯脱氢制丁二烯.....	(7)
丁二烯的提取和精制.....	(8)
丁烷一步脱氢制丁二烯.....	(12)
丁烷-丁烯馏分的脱氢.....	(12)
从C ₄ 馏分中提取和精制丁二烯.....	(13)
由乙醇生产丁二烯.....	(14)
炉料制备及接触分解.....	(15)
接触气的冷凝及冷凝液的加工.....	(15)
丁二烯的提取和精制.....	(17)
参考文献.....	(18)
异戊二烯的生产.....	(19)
烯醛法制异戊二烯.....	(19)
二甲基二氧六环的合成和油相的加工.....	(22)
水相的加工.....	(23)
二甲基二氧六环的分解.....	(24)
异戊二烯的提取和精制.....	(25)
水相再循环法合成二甲基二氧六环.....	(26)
从异戊烷和异戊烯制异戊二烯.....	(27)
戊烷异构化制异戊烷.....	(27)
异戊烷脱氢制异戊烯.....	(29)
从异戊烷脱氢接触气提取异戊烷-异戊烯馏分.....	(30)
异戊烷-异戊烯馏分的分离.....	(31)
异戊烯脱氢制异戊二烯.....	(32)
异戊二烯的提取和精制.....	(33)
从裂解馏分提取异戊二烯.....	(36)
参考文献.....	(37)
异丁烯的生产.....	(38)

异丁烷脱氢制异丁烯.....	(38)
从异丁烷脱氢接触气提取异丁烷-异丁烯馏分.....	(39)
用离子交换树脂从C ₄ 馏分提取异丁烯.....	(40)
异丁烯水合制叔丁醇.....	(40)
叔丁醇脱水制异丁烯.....	(41)
用硫酸法从C ₄ 馏分提取异丁烯.....	(42)
异丁烯的萃取.....	(42)
叔丁基硫酸的水解和异丁烯的精馏.....	(43)
参考文献.....	(44)
氯丁二烯的生产	(44)
从乙炔制氯丁二烯.....	(45)
乙烯基乙炔的合成.....	(45)
氯丁二烯的合成和精馏.....	(46)
参考文献.....	(48)
苯乙烯的生产	(48)
从乙苯制苯乙烯.....	(48)
乙苯脱氢制苯乙烯.....	(49)
苯乙烯的提取和精制.....	(49)
参考文献.....	(50)
α-甲基苯乙烯的生产	(50)
异丙苯脱氢制 α -甲基苯乙烯.....	(51)
异丙苯的脱氢.....	(51)
α -甲基苯乙烯的提取和精制.....	(51)
参考文献.....	(52)
丙烯腈的生产	(52)
从乙炔和氰化氢制丙烯腈.....	(53)
丙烯腈的合成.....	(53)
丙烯腈的精制.....	(54)
丙烯氨氧化法制丙烯腈.....	(55)
参考文献.....	(57)

第 二 部 分

合 成 橡 胶 的 生 产

溶液聚合法合成橡胶的生产.....	(58)
异戊橡胶的生产	(58)
溶剂的干燥.....	(59)
催化络合物的制备.....	(59)

异戊二烯的聚合	(60)
催化剂的破坏	(60)
聚合液的脱气	(61)
橡胶的析出、干燥和包装	(62)
辅助工序	(63)
СКИ-3 的性能和应用	(65)
顺丁橡胶СКД的生产	(66)
丁二烯的聚合	(66)
СКД的脱气	(66)
回收产物的分离	(68)
СКД的性能和应用	(68)
丁基橡胶的生产	(69)
催化剂溶液的制备	(70)
配料的制备、共聚和橡胶的析出	(70)
回收产物的分离	(72)
丁基橡胶的性能和应用	(73)
乙丙橡胶的生产	(73)
在液态丙烯介质中制取СКЭП	(74)
在烃类溶剂中制取СКЭПТ	(74)
乙丙橡胶的性能和应用	(80)
溶液聚合丁苯橡胶的生产	(81)
ДССК-25 的生产	(81)
ДСТ-30 的生产	(82)
溶液聚合丁苯共聚物的性能和应用	(84)
聚异丁烯的生产	(85)
异丁烯在乙烯介质中的聚合	(85)
聚异丁烯的性能和应用	(86)
参考文献	(87)
乳液聚合法合成橡胶的生产	(87)
乳液聚合丁苯(α-甲基苯乙烯)橡胶的生产	(87)
准备工序和共聚合	(88)
胶乳的脱气	(89)
乳液橡胶的凝聚和干燥	(90)
乳液聚合丁苯(α -甲基苯乙烯)橡胶的性能和应用	(92)
氯丁橡胶的生产	(93)
间歇法制取橡胶	(93)
连续法制取橡胶	(95)
由胶乳中凝聚橡胶	(95)

氯丁橡胶的性能和应用	(95)
合成胶乳的生产	(96)
CKC—C胶乳的制取	(97)
胶乳的脱气、附聚和提浓	(98)
用非乳液法橡胶制取胶乳	(101)
合成胶乳的性能和应用	(102)
参考文献	(103)
某些特种橡胶的生产	(104)
硅橡胶的生产	(104)
环状硅氧烷的制取	(104)
环状硅氧烷的聚合	(105)
硅橡胶的性能和应用	(106)
聚氨酯橡胶的生产	(107)
聚氨酯橡胶的制取工艺	(107)
聚氨酯橡胶的性能和应用	(108)
氯磺化聚乙烯的生产	(108)
氯磺化聚乙烯的制取工艺	(108)
氯磺化聚乙烯的性能和应用	(109)
氯化丁基橡胶的生产	(109)
氯化丁基橡胶的制取工艺	(110)
氯化丁基橡胶的性能和应用	(111)
参考文献	(111)
附表 1	(112)
附表 2	(113)

第一部份

单体的生产

近年来,由于合成橡胶工业的不断发展,使许多单体实现了大吨位生产:用不同方法生产的异戊二烯和丁二烯, α -甲基苯乙烯, 异丁烯, 丙烯腈及其他。按列别捷夫院士早期开发的方法由乙醇生产的丁二烯比例正在逐渐减少。

原料单体的纯度具有决定性意义,聚合级单体的纯度已达到99.9%以上。随着用于单体聚合制取立构合成橡胶СКИ-3、СКД和其他弹性体的现代催化体系的开发,工业上要求掌握单体的精密的制备方法,以除去微量杂质。

众所周知,在合成橡胶工业中生产单体的费用约占总费用的70%,即实际上它决定着整个生产的经济合理性。所以,近年来主要致力于完善已有的和开发以廉价石油烃为原料的新的更先进的工艺过程。结果,在较短时期内不少单体都建立了采用现代化过程和现代化工艺的工业生产装置。建立并成功地掌握了单机能力大的工艺机组,采用了自动管理系统,改善了技术经济指标。总的生产技术水平有了显著的提高。

丁二烯的生产

丁二烯-1,3是合成橡胶工业的基本单体。以它为基础,可制取顺丁橡胶、丁苯橡胶、丁甲苯橡胶、丁腈橡胶以及胶乳。

丁二烯-1,3($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$)在通常条件下是一种带有特殊臭味的无色气体,当温度低于 -4.5°C 时,则变成无色的流动性液体。丁二烯的物理常数列于附录1中。丁二烯不溶于水,难溶于甲醇和乙醇,

易溶于苯、乙醚、氯仿和四氯化碳。丁二烯的特点是反应能力强:在双键上可加氢、卤素和卤化氢,易聚合并易与许多单体共聚。

丁二烯是一种易燃、易爆的气体,接触空气形成易爆混合物,爆炸范围2~11.5%(体积)。有毒。在空气中浓度高时起麻醉剂作用,浓度低时刺激粘膜和呼吸道。生产厂房空气中丁二烯最大允许浓度为100毫克/米³。贮存丁二烯时需加阻聚剂(0.01~0.02%重量):叔丁基苯邻二酚、*n*-羟基二苯胺和其他物质。

当前,工业上利用下列方法制取丁二烯:

- 1) 丁烷和丁烯催化脱氢;
- 2) 从石油产品裂解和炼厂付产 C_4 馏份提取丁二烯;
- 3) 乙醇的催化分解。

用乙醇制取丁二烯的过程是最陈旧的方法,就其技术经济效果而言,目前已远远落后于比较先进的过程,它在整个丁二烯生产中所占的比重日益减少。

目前,脱氢是制取丁二烯的主要方法。丁烷脱氢可用一步或两步法实现。

丁烷两步脱氢制丁二烯

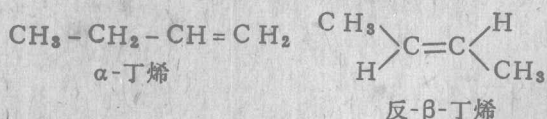
丁烷两步脱氢的工艺过程由下列工序组成:丁烷脱氢制丁烯;从第一步脱氢的接触中提取丁烷-丁烯馏份;分离丁烷-丁烯馏份并使丁烷返回第一步脱氢;丁烯脱氢制丁二烯;从第二步脱氢接触气中提取丁烯-丁二烯馏份;提取和精制丁二烯。

丁烷脱氢制丁烯

丁烷脱氢制丁烯按平衡反应进行：

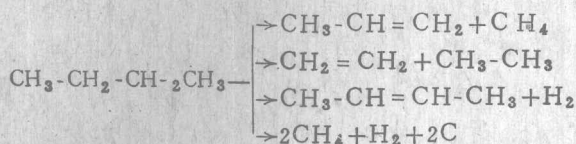


同时得到异构丁烯的混合物[α -丁烯 34%(重量)和 β -丁烯66%(重量)]

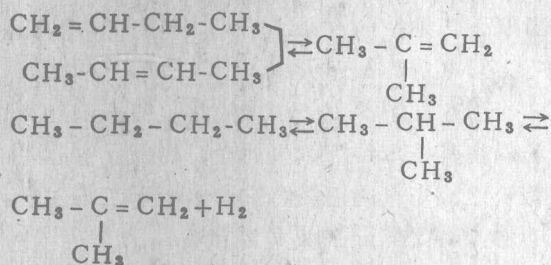


反应的热效应为-126千焦耳/克分子
(-30.1千卡/克分子)

主要付反应是热裂解和异构化。裂解反应按下述方向进行：



与丁烷裂解的同时，还发生丁烯裂解和丁烯局部异构成异丁烯以及丁烷异构成异丁烷的反应，后者也同样发生脱氢反应：



丁烷脱氢在铝铬催化剂(含氧化铬10~20~40%)上进行。原料采用从油田伴生气和石油加工气分离出来的丁烷馏份。预先应仔细脱除丁烷馏份中不利于反应的异丁烷和戊烷。

已知丁烷脱氢有数种工艺方案，其区别在于供热方法和催化剂的再生。

目前，流化床丁烷催化脱氢在工业上得到了广泛应用。该方法为苏联首先开发并掌握了工业规模的生产。

在配有沸腾床反应器的装置上，脱氢和

催化剂的再生是分别在单独的设备中进行的。反应器和再生器可平行配置或者一个在另一个之上同轴配置。在第一种情况下，催化剂借两根相同的U—形管呈密相(200~400公斤/米³)输送，而在第二种情况下，则是借空气通过贯穿设备内部的直管进行输送。

反应器平行配置的沸腾床丁烷脱氢制丁烯(粉状催化剂)的工艺流程示于图1。新鲜和循环的丁烷馏份，通过氯化钙干燥器1进入蒸发器2。在经过过热器3之后，丁烷蒸汽先进入反应器淬冷蛇管，再进入燃气管式炉4进一步过热至550°C。从炉中出来的过热丁烷蒸汽经过分配板从沸腾床下部进入反应器5。

反应器直径为5米左右，高29米左右。反应器用12块萼子板分成区段。为了抑制付反应和降低反应器中接触气的温度，沸腾床上部装有淬冷蛇管。该蛇管亦用作丁烷馏份蒸汽的过热器。

接触气经过淬冷蛇管后进入位于反应器上部的旋风分离器，除去大部份催化剂粉尘，再进入废热锅炉7从580°C冷却到250°C。从废热锅炉出来的接触气先进入过热器3，再进入盘式洗涤塔11冷却到40°C，洗涤塔用隔板分成两段。接触气进入下段，除去夹带的大部分催化剂粉尘。在洗涤塔下段循环的水，不需要补充冷却。送至洗涤塔上段的水在冷却器中冷到35°C。根据催化剂粉尘的集聚情况，将部分水从洗涤塔底部引出送去净化。接触气从洗涤塔11进入分离器14，除去被气体带出的水。由分离器出来的接触气送去提取丁烷-丁烯馏份。废催化剂进入位于反应器下部的蒸出段，用氮气吹洗脱除烃类，然后用预先加热的空气送至再生器6。再生器的结构与反应器相似。

再生器用6块萼子板分成区段，整个再生器分成两个区域：氧化区(下部萼子板)和再生区(上部萼子板)，向此送入燃料气。催化剂在600~650°C和1.2公斤/厘米²

压力下进行再生。再生后的催化剂进入再生器还原筒中还原，为此目的往还原筒中送入废气。还原后的催化剂输送入反应器。再生气经旋风分离器捕集被烟道气带走的催化剂粉尘后，进入废热锅炉8使之冷却到250℃，再进增湿洗涤塔9冷却到150~180

℃，经电滤器10后排入大气。在电滤器沉积下来的催化剂送至料斗，由此再排出系统或返回再生器。损失的催化剂由送入再生器的新鲜催化剂补充。按原料计算的催化剂损耗量约1%（重量）。在开车期间，全系统均用由燃烧炉15来的600℃烟道气加热。

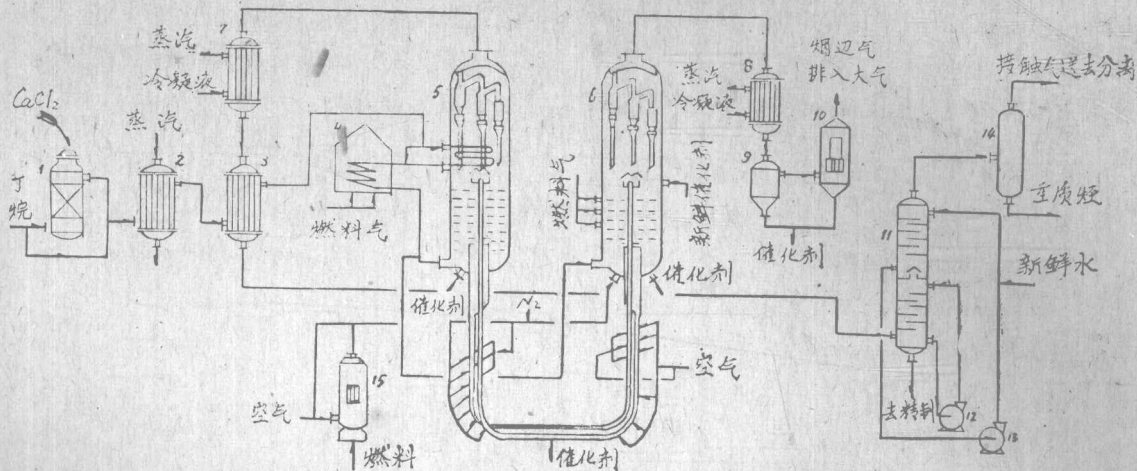


图1 粉状催化剂沸腾床丁烷脱氢制丁烯流程

1—干燥器；2—蒸发器；3—过热器；4—管式炉；5—反应器；6—再生器；7,8—废热锅炉；9—增湿洗涤塔；10—电滤器；11—洗涤塔；12, 13—泵；14—分离器；15—燃烧炉

丁烷脱氢制丁烯过程的条件和指标

反应器入口的原料温度, °C	540~550
送来的催化剂温度, °C	640~650
废催化剂温度, °C	560~565
接触气温度, °C	580~585
压力, 公斤/厘米 ²	1.2
加料体积速度, 小时 ⁻¹	120~200

不饱和C₄烃的收率
(按通过的丁烷计算),

% (重量)	30
选择性, % (重量)	74
转化率, % (重量)	46

丁烷脱氢接触气的组成举例, % (重量)

氢	1.6	异丁烯	1.6
甲烷	1.4	异丁烷	1.0
乙烯	1.1	丁烯	29.7
乙烷	0.9	丁烷	49.9
丙烯	1.9	C ₅ 及更高级烃	2.2
丙烷	1.2	CO	1.0
丁二烯	1.3	N ₂	5.8

丁烷-丁烯馏份的提取

从丁烷脱氢接触气提取丁烷-丁烯馏份包括下列工序：气体压缩和部分冷凝；从不凝气体中吸附和解吸烃类；从烃类冷凝液中蒸出易挥发烃类（C₁~C₃）；从C₄及更高级烃中蒸出丁烷-丁烯馏份。

来自丁烷脱氢车间的接触气（图2），用压缩机2压缩到12~13公斤/厘米²，进入冷凝器3，在40℃下冷凝。冷凝液收集在贮槽6中，而不凝气则送入丙烷冷凝器4进一步冷凝。烃类气液混合物从冷凝器4进入分离器5。冷凝液由此流入贮槽6，而不凝气体则送至吸收塔7萃取C₄烃。吸收剂采用丁烷-丁烯馏份（塔28釜液）精馏时得到的C₅馏份，在进塔之前先在丙烷冷却器8冷却到10℃。

未被吸收的气体（氢、甲烷、C₂、C₃

和 CO_2)从塔上部进入分离器9,除去机械夹带的吸收剂后送入燃料系统。

饱和吸收剂从塔7釜经换热器12进入解吸塔13。解吸塔由蒸汽再沸器14加热。

C_4 烃蒸汽从塔13上部进入回流冷凝器15和丙烷冷凝器16。不凝气送入缓冲器1,得到的冷凝液收集在贮槽18中。部分烃作回流,由贮槽返回塔中,其余烃则用泵打入贮槽6。由塔13釜来的解吸吸收剂经换热器12

后,收集在贮槽10中,经丙烷冷却器冷却到 10°C 后再供给塔7吸收。

用泵20将烃类冷凝液从贮槽6送入 C_2 、 C_3 蒸出塔21。 C_2 、 C_3 蒸汽从塔顶采出,在回流冷凝器23和丙烷冷凝器24冷凝。不凝气体排至燃料系统。冷凝液收集在贮槽26并作回流返回塔中。塔21釜液借压差自流入塔28,除去丁烷-丁烯馏分中的 C_5 及更高级烃。塔28装有再沸器29。

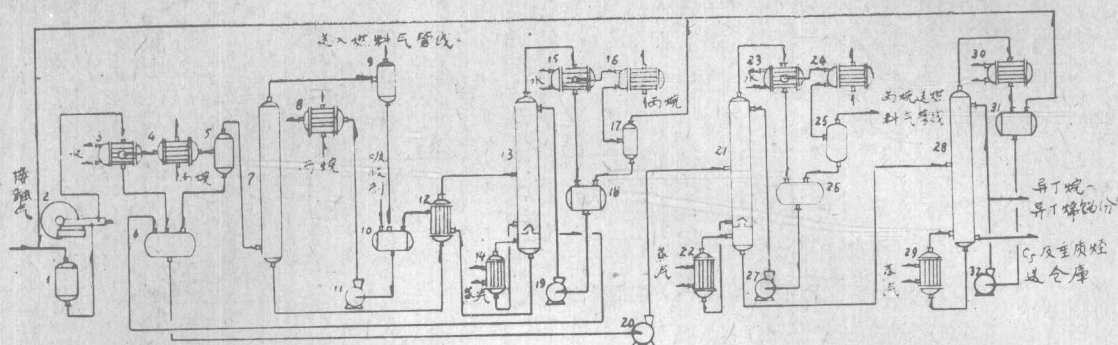


图2 从丁烷脱氢过程的接触气提取丁烷-丁烯馏份的流程

1—缓冲器; 1—压缩机; 3, 15, 23, 30—水冷器; 4, 8, 15, 24—丙烷冷却器; 5, 9, 17, 25—分离器; 6, 10, 18, 26, 31—收集槽; 7—吸收塔; 11, 19, 20, 27, 32—泵; 12—换热器; 13—解吸塔; 14, 22, 29—再沸器; 21, 28—精馏塔

塔28釜液(C_5 及更高级烃)用泵打入仓库。丁烷-丁烯馏份蒸汽送至回流冷凝器30, 冷凝液流入贮槽31, 部分作回流返回塔内, 其余丁烷-丁烯馏份则送去提取丁烯。

丁烷脱氢接触气各分离塔的操作条件

进气温度, $^\circ\text{C}$	吸附 塔7	解吸 塔18	塔21	塔28
	10	80	65	90
温度, $^\circ\text{C}$				
塔顶	10	40	40	45~50
塔底	40	150	90	70~80
压力, 公斤/厘米 ²	12	4.5	12.5	5~6
塔板数	47	45	34	30
回流比	—	4	5	3

丁烷-丁烯馏份的分离

采用萃取精馏法将一段脱氢接触气中提

取出的丁烷-丁烯馏份分离。分离丁烷-丁烯馏份使用丙酮和乙腈作萃取剂。用丙酮萃取精馏分离丁烷-丁烯馏份的工艺流程如图3所示。

送去分离的是从丁烷脱氢接触气提取出的丁烷-丁烯馏份以及再循环丁烯-丁二烯馏份。

丁烷-丁烯馏份进入蒸发器1, 与循环溶剂换热而被蒸发, 并视其组成之不同送至塔3₁的第6、10或14块塔板。丁烯-丁二烯馏份送至用热解吸溶剂加热的予热器2, 然后进入塔3₂。

塔3₁和塔3₂作为一个整体操作, 其塔板总数为145块。饱和溶剂从塔3₁釜用泵5送至塔3₂的上部, 而蒸汽则从塔3₂的上部送至塔3₁的下部。塔3₂装有再沸器4, 塔3₁装有回流冷凝器6。

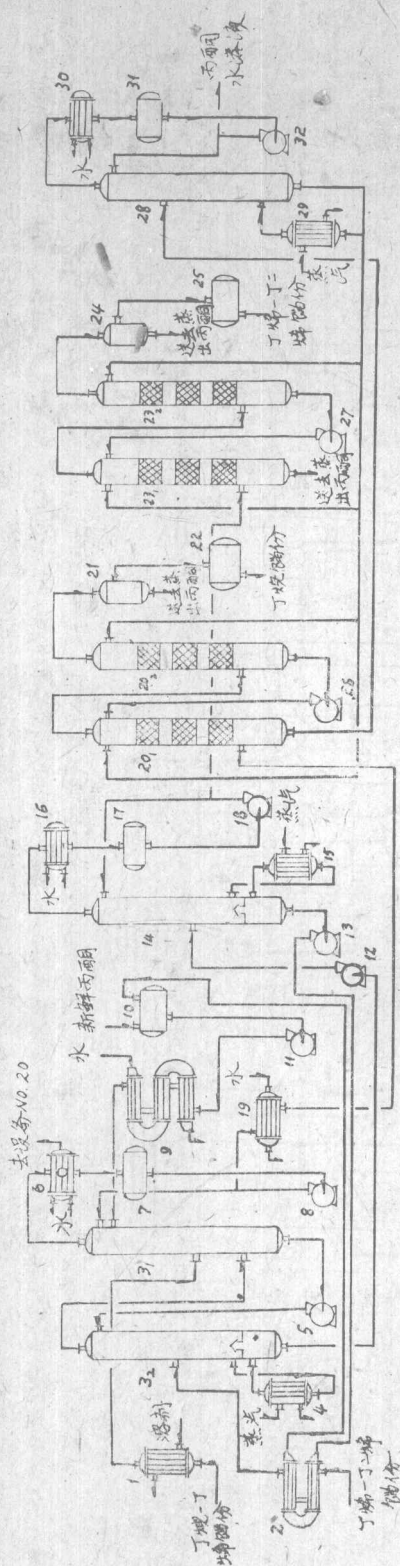


图3 丙酮萃取精馏分离丁烷-丁烯馏份流程

1—蒸发器；2—予热器；3.1，3.2—萃取精馏塔；4，15，29—再沸器；5，8，11，12，13，18，26，27，32—泵；6，16，30—回流冷凝器；7，17，22，25，31—受槽；9，19—换热器；10—贮槽；14—解吸塔；20，21，23，24—洗涤塔；28—沉降槽；29—沉淀槽；28—精馏塔

溶剂（82%的丙酮水溶液）送至塔3.1的上部。

从塔3.1上部来的丁烷和丙酮蒸汽进入回流冷凝器6冷凝。冷凝液（丁烷馏份）流入收集槽7，由此部分送入塔3.1喷淋，其余部分则经过冷却器19送至塔20洗除丙酮。

饱和丁烯和丁二烯的溶剂从塔3.2釜用泵12送解吸塔14，从溶剂中分离丁烯。蒸出的丁烯夹带部分丙酮进入回流冷凝器16，冷凝后自流入受槽17。部分丁烯馏份作为回流由受槽返回塔中，其余部分送至塔23洗除丙酮。

由塔14釜来的解吸溶剂先作热载体用来加热蒸发器1和予热器2，然后收集在贮槽10中，同时于贮槽中送入新鲜丙酮。溶剂重新由贮槽10经冷却器9进入塔3.1。部分溶剂引出再生。

丁烷以及丁烯-丁二烯馏份在塔20₁、20₂和23₁、23₂内用蒸馏废水经两级洗涤除去丙酮，然后送至沉降槽21和24内。沉降下来的水与从塔20₁和23₁来的洗涤水一起送至塔28内，蒸出丙酮中的多余水分。由塔28釜来的蒸馏废水再用来喷淋塔20和23。

丁烷-丁烯馏份分离装置各塔的操作条件

	塔3	塔14	塔20和23	塔28
温度，°C				
塔顶	60~65	55~65	40	60~65
塔底	115~125	110~125	40	105~110
塔釜压力，公斤/厘米 ²	8.5	5.3	4.0~4.4	1.4
塔板数	145	65	—	20
回流比	3~5	5	—	1

供分离的丁烷-丁烯馏份和萃取精馏产品组成举例，%（重量）

	丁烷-丁烯馏份	丁烷馏份	丁烯馏份
丙烷	微量	0.2	—
丁二烯	2.7	—	6.3
异丁烯	17	—	4.0
异丁烷	1.8	3.8	—
丁烯	38.1	5.0	83.4
丁烷	55.2	91.0	5.0
异戊烷	0.5	—	1.3

乙腈是一种比丙酮更有效的溶剂，因此新的丁烷-丁烯混合物萃取精馏装置均打算利用乙腈。乙腈萃取精馏装置的工艺流程，操作条件以及各塔尺寸，均与现用丙酮分离丁烷-丁烯馏份所使用者相似。

丁烷-丁烯馏份经分离器1进入用热解吸溶剂加热的蒸发器2，制成60°C的蒸汽进入萃取精馏塔4的上部（图4）。

再循环丁烯-丁二烯馏份进入蒸发器3，在不超过60°C的温度下进入塔4下部。用乙腈萃取精馏的过程在塔4₁和4₂中进行。溶剂从贮槽15进入塔4₁的上部。乙腈在送入塔内之前，在冷却器13中冷却到50°C。

塔4₁和4₂作为一个整体操作，塔板总数为130块。全塔由一个再沸器5加热。

未被吸收的丁烷馏份从塔4₁的上部进入回流冷凝器7，冷凝后流入贮槽8。部分丁烷馏份从贮槽8作为回流返回塔中，其余部分则送去洗除乙腈。塔4₂釜液为溶于乙腈中的丁烯-丁二烯溶液，送至塔18解吸丁烯和丁二烯。

塔18通过再沸器19用蒸汽加热。丁烯-丁二烯馏份蒸汽从塔上部排出，在回流冷凝器20中冷凝。冷凝液收集在贮槽21中，由此再送至塔35洗除乙腈。从塔18釜来的解吸溶剂先送去加热蒸发器2和3，然后再在冷却器16冷却到50°C，并收集在贮槽15中，由此重新送至塔4₁供萃取精馏使用。

为了中和乙腈水解时生成的乙酸，向再沸器19中加入气态氨。

丁烷馏份在塔25₁和25₂用蒸馏塔（图中未标出）釜来的废水洗涤。洗去乙腈的丁烷馏份经塔25₂后送至贮槽26，再用泵送至共沸干燥塔28。塔28装有再沸器29和回流冷却器30，丁烷与水的共沸混合物从塔上部蒸出，冷凝后收集在沉降槽32中分成碳氢相和水相。碳氢相收集在贮槽33中并作为回流返回塔28中。

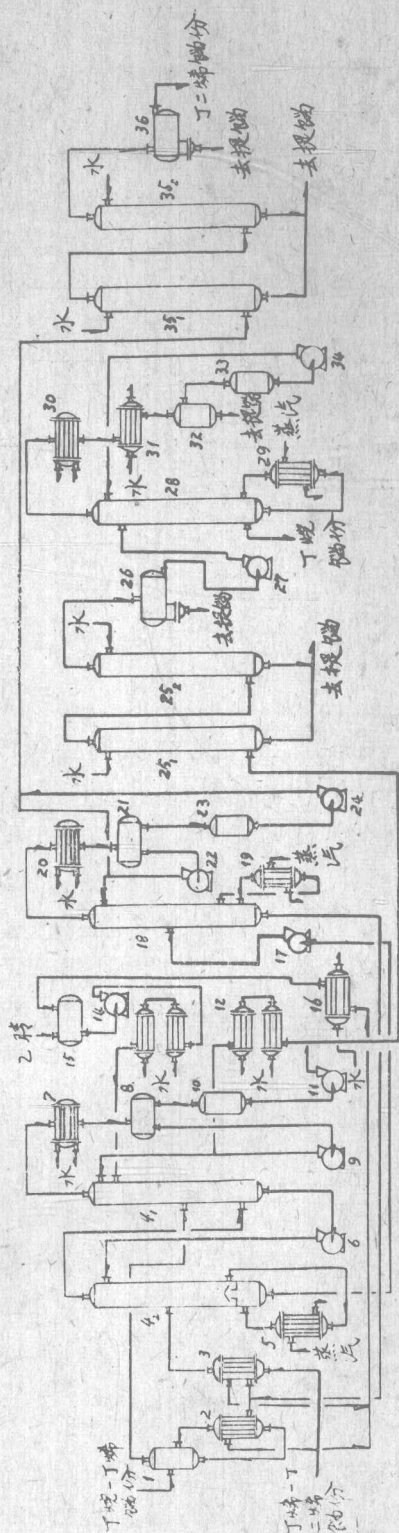


图4 乙腈萃取精馏分离丁烷-丁烯馏份流程：

1—分离器；2,3—蒸发器；4,4₁,4₂—萃取精馏塔；5,19,29—再沸器；6,9,11,14,17,22,24,27,34—泵；7,20,30—回流冷凝器；8,15,21—贮槽；10,23,33—受槽；12,13,16,31—冷却器；18—解吸塔；25₁,25₂,35₁,35₂—洗涤塔；26,32,36—沉降槽；28—共沸干燥塔

干燥后的丁烷馏份从塔28釜用泵打入成品仓库。

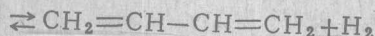
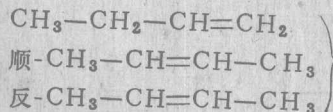
丁烯馏份在塔35₁和35₂中洗涤。洗涤用蒸馏废水的温度不高于50°C。洗涤后的丁烯馏分收集在贮槽36中，由此再用泵打入仓库。

丁烯脱氢制丁二烯

丁烯脱氢成丁二烯是平衡反应：



结果，三种丁烯异构体全部生成丁二烯-1,3:



反应热效应为-113.7千焦耳/克分子 (-27.16千卡/克分子)。

主要付反应为丁二烯聚合以及丁二烯裂解生成更低级烃和焦炭

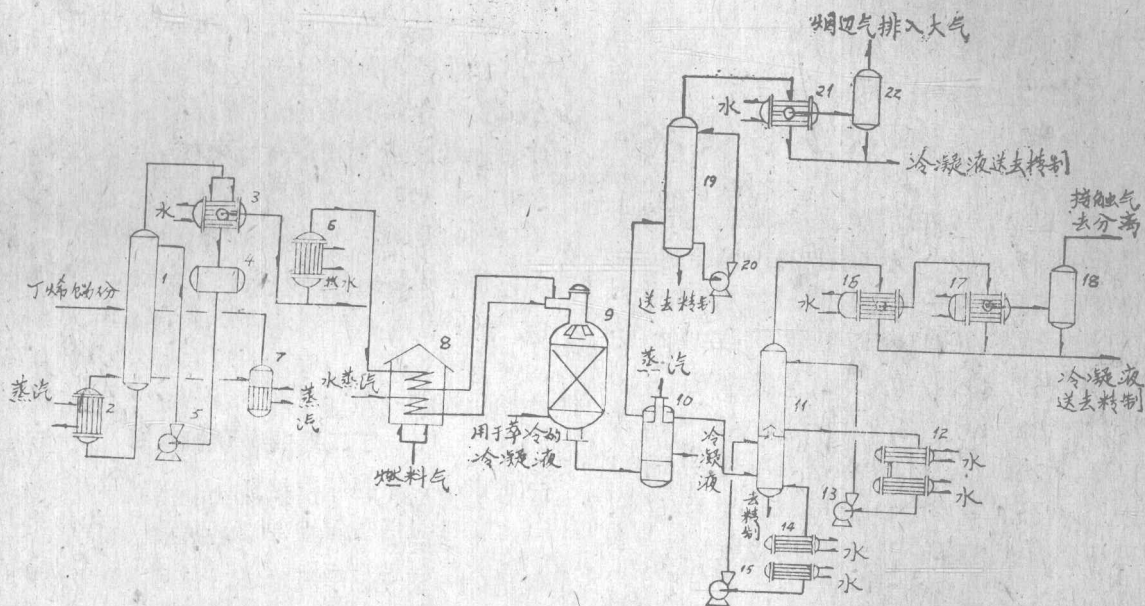
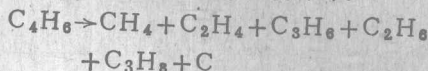
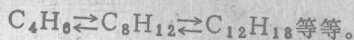
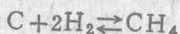
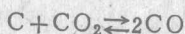
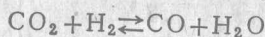
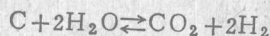
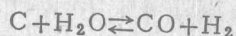


图5 丁烯脱氢制丁二烯流程

1—精馏塔；2—再沸器；3—回流冷凝器；4—贮槽；15,13,15,20—泵；6—过热器；7—蒸发器；8—管式炉；9—反应器；10—废热锅炉；11,19—洗涤塔；12,14—冷却器；16,17,21—冷凝器；18,22—分离器

丁烯异构成异丁烯，水蒸汽与焦炭的反应也属于付反应：



丁烯脱氢在铬-钙-镍磷酸盐催化剂（牌

号IM-2204）的固定床绝热式反应器内进行。装置由两台相同的反应器组成：一台进行接触操作，另一台再生。反应器直径5米，器内装有放置催化剂的花板，催化剂层厚1.8~2米。

由于催化剂结焦很快，故脱氢采用短周期操作，一次循环时间为30分钟。

脱氢	15分
蒸汽吹洗	2分
再生	11分
蒸汽吹洗	2分

丁烯脱氢过程的工艺流程如图5所示。原料丁烯馏份先进入塔1蒸去重质杂质。塔1的蒸出物为气相丁烯馏份，送至过热器6与热水换热，过热到10~15°C。丁烯从过热器进入蒸汽过热炉8，将丁烯馏份加热到450~500°C。为了避免丁烯热分解，过热温度不得超过500°C。水蒸汽在炉中过热到700~750°C。丁烯在反应器9入口处与水蒸汽混合。水蒸汽能降低烃的分压，又是热载体，还能抑制催化剂上积炭。

为了防止烃类二次热分解反应，用喷入蒸汽冷凝液的方法进行急冷，使接触气的温度降到530°C。

经反应器后的接触气进入废热锅炉10冷却到250°C，再送至洗涤塔11进一步冷却，洗涤塔用隔板分成两段。接触气在洗涤塔下段除去催化剂粉尘并冷却到120°C。在洗涤塔上段借循环水的冷却作用，使接触气进一步冷却到102°C，并将其中所含的水蒸汽部分冷凝。接触气从洗涤塔11进入冷凝器16和17进一步冷却，冷却后的接触气温度为45°C，再经分离器18后将丁烯脱氢的接触气送去分离。

脱氢过程完成以后，反应器即切换再生。为了烧去脱氢过程中沉积在催化剂上的焦炭，在接触温度下用蒸汽空气混合气进行再生。再生时送入反应器中的水蒸汽量，为接触反应时送入反应器中水蒸汽量的三分之一。

再生气在废热锅炉中冷却到250°C，进入洗涤塔19。经洗涤塔后的再生气在冷凝器21中再次冷却到95°C，经过空气冷却器后排入大气。

再生结束后反应器用水蒸汽吹洗并再次切换为接触操作。全部切换操作均通过由《指令仪表》控制的液压传动快速切换阀门

自动完成。

丁烯脱氢过程的条件和指标

反应器内温度，°C	620~650
反应器入口蒸汽气体	
混合物温度，°C	630
接触气温度，°C	580~590
加料体积速度，小时 ⁻¹	140~200
丁烯与水蒸汽的克分子比	1:2
丁二烯收率(按通过的丁烯计算)，%(重量)	33
选择性，%(重量)	85
转化率，%(重量)	40

丁烯脱氢接触气组成举例，%(重量)

氢	1.4	异丁烯	6.1
甲烷	0.7	异丁烷	5.4
乙烯	0.7	丁烯	45
乙烷	0.4	丁烷	10
丙烯	0.1	C ⁵ 及更高级烃	0.8
丙烷	0.3	CO和CO ₂	4.3
丁二烯	24.8		

从丁烯脱氢接触气提取丁烯-丁二烯馏份，就其流程而言与提取丁烷-丁烯馏份相似(见图2)。

丁二烯的提取和精制

为了从含丁二烯的馏份中提取丁二烯，工业上主要采用两种方法：萃取精馏法和醋酸铜(I)氨液化学吸附法。利用化学吸附法的过程是陈旧的，新建装置现在已不再采用。提取适用于定向聚合的丁二烯，工业上现在应用最广的是用二甲基甲酰胺和乙腈的两步萃取精馏法。该装置由两台萃取精馏塔(第一台塔用来除去丁二烯中的丁烷-丁烯，第二台塔用来除去丁二烯中的C₄炔烃)和两台丁二烯精馏塔组成。

二甲基甲酰胺萃取精馏法

丁烯-丁二烯馏份借与解吸的二甲基甲酰胺换热而被蒸发，进入萃取精馏塔1，该塔在外观上由两台单独的塔组成(见图6)。

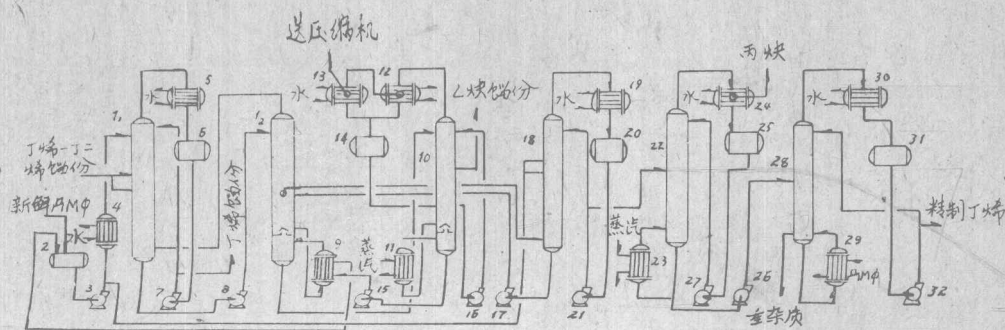


图6 二甲基甲酰胺萃取精馏提取丁二烯流程

1, 12—萃取精馏塔; 2—贮槽; 3, 7, 8, 15, 16, 17, 21, 26, 27, 32—泵; 4, 13—冷却器; 5, 12, 19, 24, 30回流冷凝器; 6, 14, 20, 25, 31—受槽; 9, 11, 23, 29—再沸器; 16—解吸塔; 18—丁二烯除炔烃化合物萃取精馏塔; 22, 28—精馏塔

溶剂(无水二甲基甲酰胺)从贮槽2进入塔1₁的上部。二甲基甲酰胺选择萃取丁二烯和有机炔烃化合物。相对不溶组分主要是丁烷和丁烯,从塔上部采出,送去进一步加工。

饱和溶剂从塔1₂釜进入解吸塔10,由溶剂中蒸出被吸收组分。由塔10釜来的溶剂用来加热再沸器和原料丁烯-丁二烯馏份蒸发器,然后收集在贮槽2中,重新送至萃取精馏塔使用。向贮槽2中补给新鲜的二甲基甲酰胺。

在塔18中用二甲基甲酰胺萃取精馏除去丁二烯中的炔烃化合物。送去除炔烃的丁二烯从塔1₂呈气相采出。气态丁二烯送入塔18釜,而二甲基甲酰胺则由塔上部送入。

在第二台萃取精馏塔所建立的条件,应保证优先萃取炔烃,而丁二烯则作为塔顶产品采出。

饱和溶剂从塔18釜返回塔1₂,而丁二烯蒸汽则送至回流冷凝器19冷凝。粗丁二烯收集在贮槽20中,由此部分作为回流返回塔中,其余部分进入塔22除去低沸点杂质。

塔22釜液送至第二台萃取精馏塔28除去重组份。重组份以釜残液形式采出作燃料使用。

最终产品精馏丁二烯从塔28顶采出,其

纯度不低于99%(重量),杂质含量不应超过%(重量):

炔烃	0.005
丙二烯	0.01~0.03
环戊二烯	0.001
羰基化合物	0.01
含氮化合物	0.001~0.002
(换算成氮)	

二甲基甲酰胺萃取精馏提取丁二烯装置各塔操作条件

温度, °C	塔1	塔10	塔18	塔22	塔28
塔顶	35~40	70~75	40~45	40	35
塔底	90	150~165	50	50	55
釜压					
公斤/厘米 ²	4.6	1.4	4.6	5.5	4.4
塔板数	150	40	50	65	75
回流比	2	—	1	3.5	4

乙腈萃取精馏法

用乙腈萃取精馏分离C₄烃,广泛用于分离丁烷-丁烯混合物以及从不同的含丁二烯馏分中提取丁二烯。用乙腈萃取精馏法提取裂解馏份中丁二烯的工艺流程如图7所示。

原料裂解馏份经蒸发器1呈气态进入萃取精馏塔2。该塔分成两段,但操作上作为一个整体。溶剂为95%(重量)的乙腈和5%(重量)的水,送至塔2₁顶部。该塔通

过再沸器 9 借与解吸溶剂换热进行加热。

饱和溶剂从塔₂釜用泵送至塔₂顶部塔板。从塔₂顶部采出异丁烯-丁烯馏份。冷凝后部分作为回流返回塔中，其余部分送去洗除乙腈。

饱和溶剂从塔₂釜进入解吸塔₁₁，该塔由蒸汽再沸器₁₂加热。解吸出的烃类从塔₁₁顶部采出，部分返回塔₂釜中作循环，其余部分送至塔₁₆除去炔烃。解吸溶剂从塔₁₁釜先进入再沸器₉，然后进入原料馏分蒸发器，收集在贮槽₃中，冷却后再用泵送至塔₂。

在塔₁₆中用乙腈萃取精馏法除去丁二烯中的炔烃化合物。萃取剂由贮槽₁₃经冷却后送至塔的中部。丁二烯蒸汽从塔顶采出，送至冷凝器₁₈。冷凝液收集在贮槽₁₉中，部分粗丁二烯作为回流返回塔中，其余部分送至塔₂₅精制。

饱和萃取剂从塔₁₆釜送至塔₂₂解吸。解吸出的烃从塔₂₂顶部全部返回塔₁₆。气相炔烃馏份从塔₂₂中部采出，送去洗除乙腈。解吸溶剂从塔₂₂釜送去加热再沸器₁₇，然后收集在贮槽₁₃中。

丁二烯的最后精馏在塔₂₅和₃₀中进行。在塔₂₅脱除丁二烯中的轻组分。由塔顶采出的丙炔馏分送去烧掉。丁二烯从塔₂₅釜经换热器₂₄进入塔₃₀，脱除重组分和乙腈。该塔用热水由再沸器₃₁加热。

重组分（丁炔、乙烯基乙炔等）从塔₃₀釜送去洗除乙腈。为了减少热聚合过程，于塔₂₅和₃₀的塔顶管线加入阻聚剂。

用水洗法回收和再生乙腈，接着再用精馏法从洗涤水中浓缩乙腈。

各塔的操作条件与用二甲基甲酰胺萃取精馏分离丁二烯时近似。

铜氨液化学吸附法

用化学吸附法提取丁二烯的基础，是烯烃和二烯烃与变价金属盐形成络合物的能力

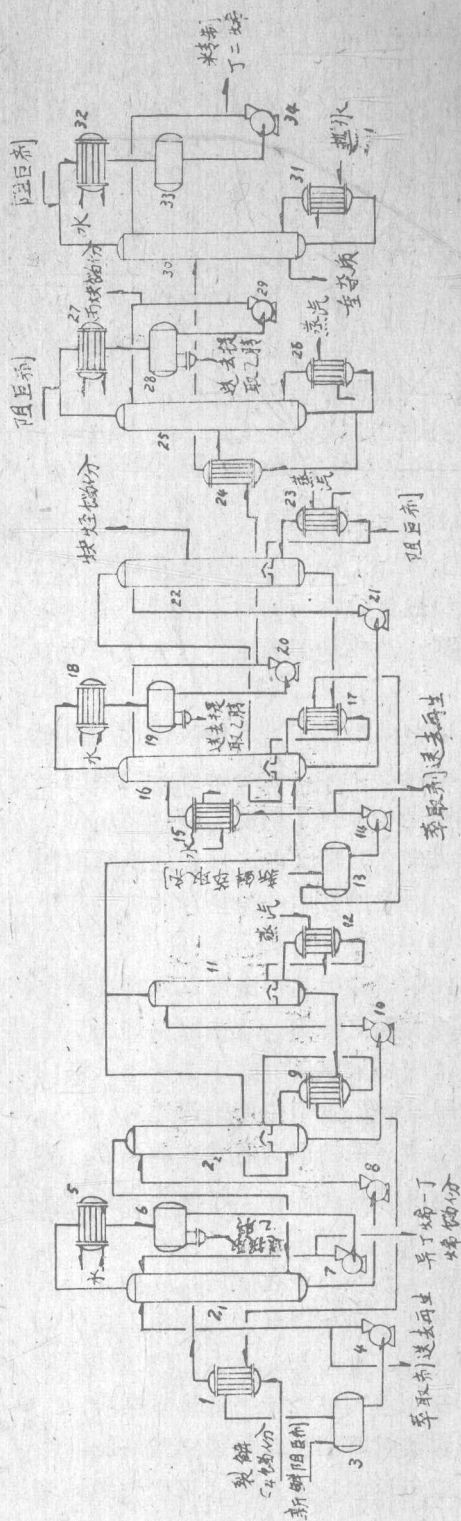


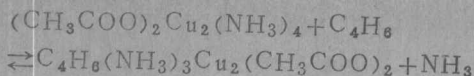
图 7 乙腈萃取精馏提取丁二烯流程
1—蒸发器；2₁，2₂—萃取精馏塔；3，13—贮槽；4，7，8，10，14，20，21，29，34—泵；5，18，27，32—冷凝器；6，19，28，33—受槽；9，12，17，23，26，31—再沸器；11，29—解吸塔；15，24—换热器；16—除炔烃化合物塔；25，30—精馏塔

各不相同。

用化学吸附法提取丁二烯，工业上使用的是醋酸铜（I）氨水溶液，其组成如下，克分子/升：

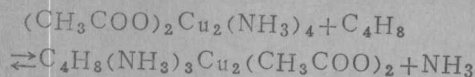
铜（I）	4.0~3.5
铜（II）	0.3
醋酸	4.0~4.8
氨	11~12
水	31.3

丁二烯与醋酸铜（I）氨液相互作用，按下式形成络合物：



除这一基本反应外同时按下列反应吸附

丁烯：



饱和烃（丁烷）不与醋酸铜（I）形成络合盐。

送去进行化学吸附的丁烯-丁二烯馏份，炔烃含量不得大于0.03~0.05%（重量）。后者与吸附剂相互作用生成乙炔铜。由于它的溶解度有限，乙炔铜就会在溶剂中聚集并从溶液中沉淀下来。为了预防形成易爆的乙炔化合物，原料丁烯-丁二烯馏份在化学吸附前，应在钯或镍存在下，在10~20°C和3~10公斤/厘米²压力下进行选择催化加氢。

用化学吸附法提取和精制丁二烯的工艺过程由下列主要工序组成：化学吸附，即将丁二烯及少量其它不饱和烃溶解在醋酸铜（I）氨水溶液中；解吸，即从溶液中放出丁二烯；洗除丁二烯中的氨和羰基化合物；丁二烯最后精馏。

液相化学吸附在三台串联的塔中进行。该过程采用吸收液与烃类逆流操作的原则（图8）。

原料丁烯-丁二烯馏分用盐水冷却到-8~-10°C，进入吸收塔4的下部，-8~-10°C的再生吸收液则送入塔2上部。未吸收的烃从塔4上部进入塔3，再从塔3上

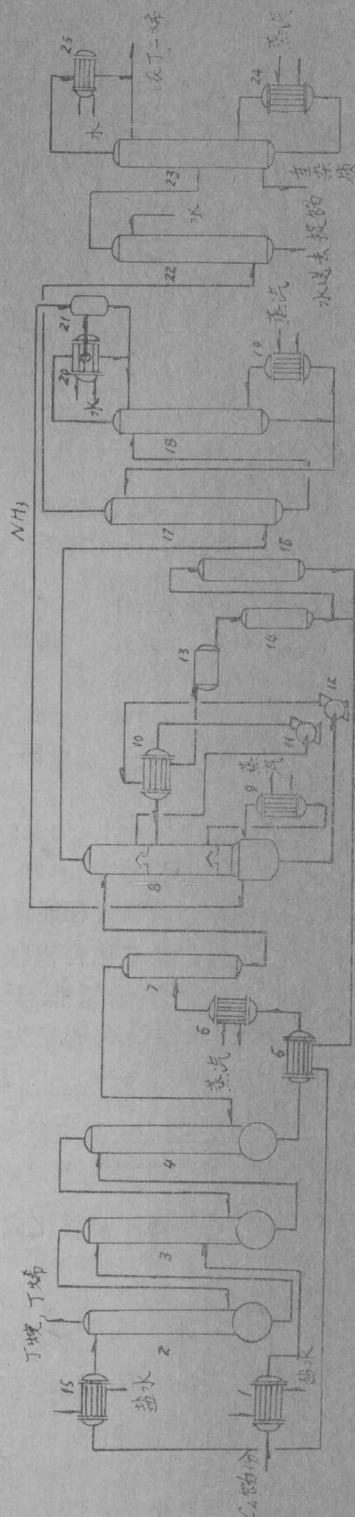


图8 化学吸附法提取丁二烯流程

1,15—冷却器；2,8,4—吸收塔；5,10—换热器；6—加热器；7,21—分离器；8—解析塔；9,19,24—再沸器；11,12—泵；13—贮槽；14—铜屑过滤器；16—活性炭过滤器；17—丁二烯除氨洗涤塔；18—氨除水蒸出塔；20,25—回流冷凝器；22—洗涤塔；23—精馏塔