



丁烯氧化脱氢制丁二烯

大连工学院、北京化工学院 合编
锦州石油六厂、北京胜利化工厂

22

化学工业出版社

丁烯氧化脱氢制丁二烯

大连工学院、北京化工学院
锦州石油六厂、北京胜利化工厂 合编

化学工业出版社

内 容 提 要

本书重点讲述丁烯氧化脱氢制造“定向聚合”级精丁二烯的生产技术。主要介绍了反应工艺、流化床反应器、直接水冷、多级压缩、吸收、精馏、萃取精馏、精馏脱水等方面的生产原理和技术，对国内外现有生产方法进行了讨论，并从理论上阐述了生产控制和操作方法的要点。最后，还扼要讨论了二甲基甲酰胺法抽提丁二烯的技术。本书是面向丁二烯生产工人的一本技术提高读物，也可供其他从事基本有机合成的工人、技术人员、中等技术学校和大专院校师生参阅。

丁烯氧化脱氢制丁二烯

大连工学院、北京化工学院
锦州石油六厂、北京胜利化工厂 合编

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 $9\frac{7}{8}$ 字数 $21\frac{1}{2}$ 千字 印数 1—6,050

1979年4月北京第1版 1979年4月北京第1次印刷

书号 I5063·3010 定价 0.80 元

内 部 发 行

目 录

第一章 综述	1
一、丁二烯生产的原料路线	1
二、生产方法和主要工序	2
第二章 丁烯氧化脱氢制丁二烯	8
第一节 概述	8
一、原料及丁二烯的性质	8
二、为什么要采用氧化脱氢法制丁二烯	8
三、用流化床进行氧化脱氢的工艺流程	12
第二节 氧化脱氢的催化作用	18
一、催化反应的几项重要工艺指标	18
二、转化率、单程收率、选择性的计算方法	22
三、氧化脱氢的催化剂	33
四、丁烯在铈钼磷催化剂上的反应	35
五、催化过程的几个步骤	37
六、怎样确定催化剂颗粒大小和毛细孔径的大小	39
七、在催化剂表面的反应	42
第三节 反应的工艺条件	47
一、温度条件的选择	50
二、氧烯比和转化率的选择	52
三、空间速度、气体线速和接触时间的选择	58
四、水烯比的选择	65
五、操作压力对反应的影响	67
六、原料组成对反应的影响	68
七、烯烃的热稳定性及后期燃烧	68

八、催化剂的失活、积炭和再生	70
第四节 流化床反应器	73
一、流化床反应器的结构	73
二、流化床的基本特性	76
三、流化床的主要构件	83
四、流化床的操作	95
第五节 采用锡磷铈催化剂的一种工艺方案	103
第六节 开工炉	104
第三章 自氧化脱氢生成气中分出丁烯-丁二烯馏份	108
第一节 分离方案和工艺流程	108
一、常压洗醛、加压油吸收的流程	109
二、压力洗醛的流程	112
三、压力洗醛流程的堵塞现象及解决措施	115
四、国外采用的工艺流程	119
第二节 生成气的压缩、冷却和冷凝	122
一、往复式压缩机的工作原理	124
二、多级压缩	130
三、操作压力、冷凝温度对凝液量的关系	138
第三节 气体的冷却和洗醛	140
一、水冷的原理	140
二、洗酸、洗醛和吹脱的原理	143
第四节 水冷洗醛系统的技术革新	153
一、关于现行流程	153
二、用水冷饱和塔的方案	155
第五节 油吸收	160
一、为什么采用碳六油作吸收剂	160
二、主要工艺条件	161
三、吸收不完全怎么办	165
第六节 碳四(C ₄)的蒸出	165

一、精馏的理论基础	165
二、塔板的结构和操作特性	181
三、解吸塔的流程和工艺条件的制订	188
四、解吸塔的控制方案和操作要点	193
第四章 用萃取精馏法分离丁烯、丁二烯	209
第一节 概述	209
第二节 萃取精馏的基本原理	211
一、什么叫萃取精馏	211
二、溶剂的作用	213
三、怎样衡量溶剂作用的大小	214
四、乙腈作溶剂的特点	217
第三节 用乙腈萃取精馏分离丁烷-丁烯馏份的工艺过程	226
一、工艺流程	226
二、对原料和产品的要求	228
三、丁烯萃取精馏塔的主要工艺条件制订原则	228
第四节 用乙腈萃取精馏分离氧化脱氢的粗丁二烯	230
一、工艺流程	230
二、分离要求和精制塔中烃类的物料平衡	232
三、塔内溶剂浓度及浓度分布	235
四、塔内温度及温度分布	242
五、丁二烯萃取精馏塔的主要工艺条件	243
六、丁二烯萃取精馏塔的自控方案	247
七、精制塔的质量控制	254
八、流程中若干问题的讨论	266
第五节 乙腈的回收和再生	279
一、乙腈-水分离的限度	279
二、生产控制	283
第六节 丁二烯的脱水	284
一、气液平衡组成的关系	285

二、工艺和操作	288
第七节 乙腈法抽提丁二烯	292
第八节 二甲基甲酰胺法抽提丁二烯	295
一、二甲基甲酰胺的技术特性	296
二、二甲基甲酰胺法的工艺流程	298
三、操作控制	302

第一章 综 述

丁二烯是合成橡胶的最重要单体。在合成橡胶中，产量占第一位的丁苯橡胶是由 75%（重量百分数，以下简称重）的丁二烯和 25%（重）的苯乙烯共聚制成；产量占第二位的顺丁橡胶则全部由丁二烯聚合制成；产量很大的丁腈橡胶也是以丁二烯为主，与丙烯腈共聚制成；对氯丁橡胶来说，也正在实现原料路线的转换，其单体氯丁二烯将由丁二烯氯化制成。

一、丁二烯生产的原料路线

丁二烯最早实现工业化生产，是在 1928 年以酒精作原料合成的。随着石油化学工业的迅速发展，1943 年由石油气丁烯催化脱氢生产丁二烯的工业装置投产，到 1950 年左右，除了个别国家以外，用酒精生产丁二烯的技术路线逐步被淘汰，1955 年以后国外新建的丁二烯生产装置几乎全部采用石油气丁烷-丁烯催化脱氢路线。六十年代以后，轻油裂解制乙烯的技术迅速发展，为丁二烯工业生产提供了极其丰富而廉价的副产碳四馏份，此后，世界各国争先发展和采用从轻油裂解副产碳四馏份中提取丁二烯的新技术。与此同时，丁烯氧化脱氢生产丁二烯的研究获得了重大进展，丁烯氧化脱氢的工业装置于 1970 年投产，又为制造丁二烯开辟了一条新的途径。

我国丁二烯生产过去主要是采用苏修进口的、以粮食酒

精作为原料的陈旧的酒精路线。以酒精作原料经甑式催化反应炉后，酒精部分转化成丁二烯，反应气体经凝缩、吸收、蒸馏和精制后得到精丁二烯。此法转化率低，成本高，现正逐步被淘汰。1969年，我国完全依靠自己的力量首次建成了千吨规模丁烯氧化脱氢制丁二烯的工业装置，接着又在1971年建成了大型丁烯氧化脱氢装置。今后，随着我国大型炼油厂的建立，丁烯氧化脱氢制丁二烯的工艺技术路线必将进一步得到发展和完善。

用乙腈作溶剂，从副产碳四馏份中用萃取精馏法抽提丁二烯的工业装置也是于1971年在我国建成的。这套装置经长期运转，获得了良好的结果。最近，我国已建成了以二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂、年产4.5万吨的丁二烯抽提装置。随着轻油裂解制取乙烯工业的迅速发展，用萃取精馏从碳四馏份副产抽提丁二烯必将成为丁二烯的重要途径之一。

我国地大物博，拥有丰富的油田气资源，且有几个较大的石油炼厂可提供一定量的丁烷，为了因地制宜、综合利用，丁烷脱氢制丁二烯的技术也将相应得到发展。

二、生产方法和主要工序

以下就丁烯作原料的氧化脱氢法，轻油作原料、从碳四馏份中抽取丁二烯的萃取精馏法和丁烷作原料的催化脱氢法的主要工序和优缺点作一简要的介绍。

(一) 丁烯氧化脱氢法

目前我国工业生产所用的催化剂是铈、钼、磷为主的催化剂。该反应是放热且实际不可逆的反应，可在不太高的温度下进行而得到收率较高的丁二烯。在丁烯氧化脱氢过程的同时，还生成一氧化碳、二氧化碳以及醛、酮、酸等有机含

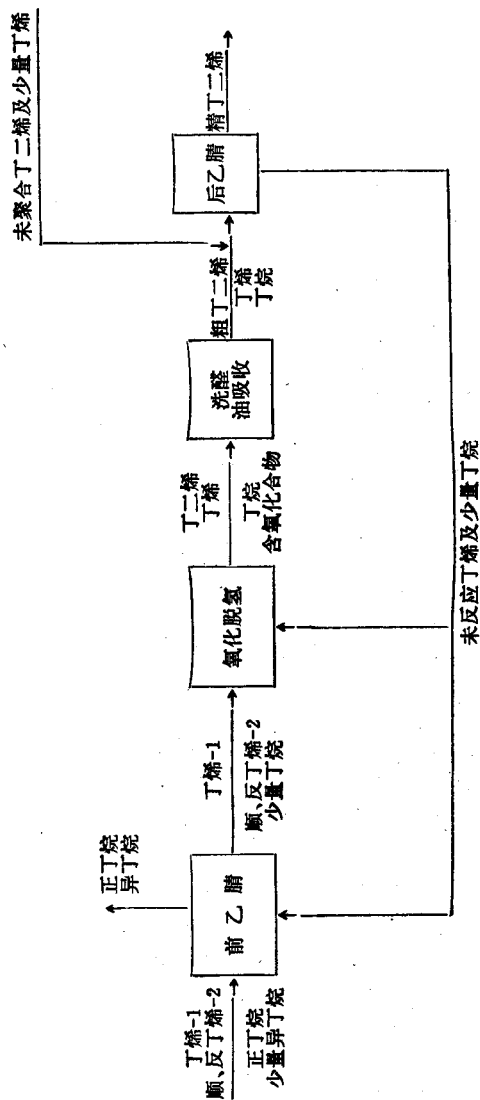


图 1-1 丁烯氧化脱氢法生产丁二烯的工艺流程

氧化合物。丁烯氧化脱氢法生产丁二烯的主要工序有“前乙腈”、氧化脱氢、洗醛和油吸收、“后乙腈”等，如图 1-1 所示。

首先，丁烯馏份送入“前乙腈”工序，在此用乙腈作溶剂，采用萃取精馏法分出正丁烷、异丁烷，将原料提浓后送去氧化脱氢工序。氧化脱氢后含丁二烯的反应气经水洗除去其中醛、酸后，用油把其中丁二烯、未反应掉的丁烯和少量丁烷吸收下来，惰性气体放空。将吸收油中粗丁二烯蒸出送往“后乙腈”工序，再用萃取精馏法分离未反应的丁烯和少量丁烷，得到精丁二烯。

丁烯氧化脱氢法的优点是转化率高，选择性好，投资和运转费用较低，缺点是氧化过程产生副反应物，使精丁二烯中不可避免地会含有少量含氧化合物，影响丁二烯质量，并带来了较严重的污水处理问题。

(二) 从轻油裂解副产碳四馏份中抽提丁二烯

轻油裂解制乙烯所得副产碳四馏份的组成极其复杂，且含有三碳和四碳的炔烃等杂质，其中有些烃类化合物沸点非常接近，因此只有采用萃取精馏技术，才能达到分离的目的。

因所用的溶剂不同，我国现有的工业装置又分为乙腈法和二甲基甲酰胺(DMF)法。

以乙腈为溶剂从碳四馏份中抽提丁二烯的工序有：一级萃取精馏、一级蒸出、二级萃取精馏、二级蒸出。

碳四馏份经第一萃取精馏塔以乙腈为溶剂分出丁烯、丁烷馏份，丁二烯馏份从乙腈中蒸出后进入第二乙腈萃取精馏塔分出炔烃，得到的丁二烯经水洗、精制后即可使用。炔烃在第二蒸出塔中分出，乙腈回收再生。

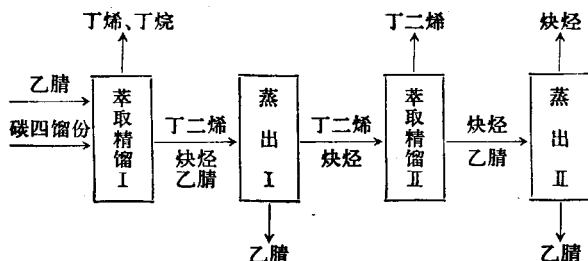


图 1-2 乙腈法碳四抽提丁二烯的流程

乙腈法流程较简单，操作比较容易，我国现有装置生产的丁二烯主要用于丁苯乳液聚合，如果用来生产顺丁橡胶，它的质量还欠佳（炔烃含量和乙腈含量偏高），需要进一步精制和提纯。

用 DMF 法生产丁二烯的工序有：两级萃取精馏和两级普通精馏。

碳四馏份气化后，以 DMF 为溶剂，在一级萃取精馏塔中分出正丁烷和丁烯，丁二烯和高级烃在气提塔中从 DMF 中分出后进入第二萃取精馏塔，在此丁二烯与高级炔烃分开，再经第一精馏塔分出丙炔，粗丁二烯经第二精馏塔提纯，可供顺丁聚合用。

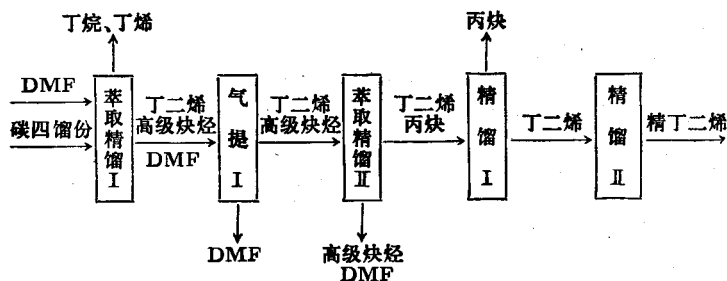


图 1-3 二甲基甲酰胺 (DMF) 法碳四抽提丁二烯流程

DMF 法比较经济, 产品纯度高。由于溶剂性能优良, 循环量小, 所以设备装置也小, 热量回收较好, 因此, 基本建设投资少, 产品成本低。其缺点是溶剂回收设备多而且复杂。此外, 由于二甲基甲酰胺沸点高, 蒸汽压低, 故萃取精馏塔和气提塔等底部要保持较高温度, 因而容易生成聚合物。

(三) 丁烷催化脱氢法

工业上用丁烷作原料制备丁二烯是用丁烷催化脱氢法。以丁烷为原料, 添加氯化氢进行氧化脱氢的方法尚处于研究试验阶段。

丁烷催化脱氢反应是吸热反应, 脱氢后产物总体积增加, 所以温度越高, 压力越低, 就能最大限度地生成主产物。此法所用的催化剂是由氧化铬浸渍的氧化铝所组成, 催化活性较大, 反应时沉积于催化剂上的结炭, 可在再生期间用空气加以烧除。

丁烷催化脱氢的主要生产工序有: 脱氢反应、油吸收分离和萃取精馏等。

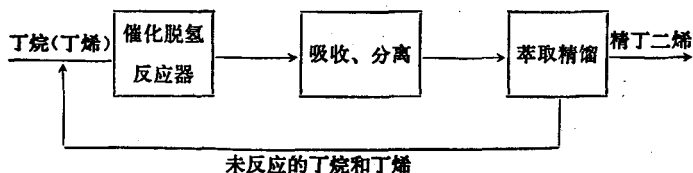


图 1-4 丁烷催化脱氢制丁二烯生产流程

正丁烷(也可用丁烷和丁烯的混合物)在加热炉中加热到反应温度, 在 10 毫米汞柱压力下通过绝热式固定床反应器。反应后气体用冷油骤冷、压缩, 继而通过油吸收、气提和稳定塔(脱丙烷), 最后送到萃取精馏工序, 使未反应的丁烷和丁烯从丁二烯中分离出来, 即得精丁二烯。

丁烷催化脱氢法的原料来源丰富，适用范围较广（也可以用丁烷、丁烯混合原料），反应运转安全可靠，催化剂强度大、活性高，使用寿命长。此法最本质的缺点是转化率低，收率小。此外由于在高温下进行反应，催化剂表面积炭速度很快，需要用几个反应器轮流地进行反应和再生，并且要用大量水蒸汽作稀释剂才能维持在低的丁烷分压下进行反应。

第二章 丁烯氧化脱氢制丁二烯

第一节 概 述

一、原料及丁二烯的性质

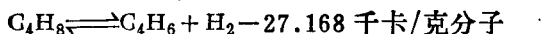
丁烯氧化脱氢所用的原料为正丁烯-1、反丁烯-2、顺丁烯-2、丁烷等的混合物，它们的物理性质相近，在常温常压下都是无色的气体，具有特殊的气味，对呼吸道粘膜有刺激性，比空气重，易集于地面与空气形成爆炸混合物。

丁烷、丁烯、丁二烯的若干重要物理性质见表 2-1。

二、为什么要采用氧化脱氢法制丁二烯

从正丁烷和正丁烯制造丁二烯，国外过去都是采用高温催化脱氢法。催化脱氢制丁二烯有其本质上的弱点，我们以丁烯催化脱氢为例进行剖析。

正丁烯催化脱氢反应是体积增加的吸热可逆反应。每克分子丁烯脱氢成丁二烯要吸热 27.168 千卡(25°C)，反应方程式如下：



所谓可逆反应，就是说丁烯既能脱氢生成丁二烯（这个方向的反应叫做正反应），丁二烯也能加氢生成丁烯（那个方向的反应叫做逆反应），在一定条件下，当正逆方向的反应速度相等时，丁二烯的数量就不会再增加，这时，丁烯转化为丁

表 2-1 丁烷、丁烯、丁二烯的若干重要物理性质

气 体		正 C_4 -1	顺 C_4 -2	反 C_4 -2	C_4 -1,3	C_4
项 目						
分子量		56.1	56.1	56.1	54.1	58.1
气体在标准状态的克分子体积, 升		21.78	21.78	21.78	21.6	21.5
液态时的比重, d_4^{20}		0.5951	0.6213	0.6042	0.6211	0.5788
沸点 (760 毫米汞柱), $^{\circ}\text{C}$		-6.26	3.72	0.88	-4.41	-0.5
自燃点, $^{\circ}\text{C}$		445	439	439	420	430
闪点, $^{\circ}\text{C}$		-80	-80	-80	-40	< -60
蒸汽压公式 $\lg P = A - \frac{B}{C + t}$ 式中: t —温度, $^{\circ}\text{C}$	适用温度 $^{\circ}\text{C}$				-80 $^{\circ}\text{C}$ ~65 $^{\circ}\text{C}$	
	A	6.84290	6.86926	6.86952	6.85941	6.83029
	B	926.10	960.100	960.80	935.531	945.90
	C	240.00	237.00	240.00	239.554	240.00
与空气混合的爆炸范围, 体积%		1.6~9.3	1.75~9.7	1.75~9.7	2.0~11.5	1.86~8.41
极限允许浓度, 毫克/升		0.1	0.1	0.1	0.1	—

二烯的百分数叫做丁烯的平衡转化率。

在常温常压下，丁烯脱氢生成丁二烯的平衡转化率是极小的，所以丁烯脱氢没有可能在常温常压下进行。由于脱氢反应是吸热反应，温度升高，可以提高平衡转化率。但是即使在温度高达 600°C 时，在常压下平衡转化率还不到 16%。如果进一步提高温度，将使丁烯和丁二烯大量裂解成更低的烃类和其他副反应物，并且还会生成大量焦炭沉积在催化剂表面上，从而使反应很难进行或进行得很坏，因此过高地提高反应温度是行不通的。

表 2-2 丁烯脱氢的平衡转化率

温 度, $^{\circ}\text{C}$	正丁烯的平衡转化率, %	
	1 大气压	0.1 大气压
500	5.5	17.1
600	15.9	45.4
700	35.6	76.9

由于脱氢反应是体积增加的反应，降低压力也能提高平衡转化率。当在 600°C 、0.1 大气压下反应时，平衡转化率可达

45.4%，用水蒸汽作稀释剂时，其效果和降低压力相同。正丁烯脱氢的平衡转化率数据如表 2-2 所示。

脱氢转化率低是丁烯催化脱氢最本质的缺点，由于需要高温供热，因此需要使用相当数量的耐热合金钢。为了提高脱氢转化率，就考虑将氧引入丁烯催化脱氢反应中，利用氧来夺取丁烯中的二个氢原子，使生成丁二烯和水，由于氢原子和氧原子结合成水是很牢固的，所以从理论上讲，丁烯是有可能“完全”转化为丁二烯的，也就是说，丁烯的平衡转化率接近于 100%。这个使氧化反应和脱氢反应结合在一起的反应叫做氧化脱氢反应。反应方程式如下：