

# 国外石油化工

## 6. 丁烯, 丁二烯部分

上海科学技术情报研究所



**国外石油化工**

**6. 丁烯, 丁二烯部分**

\*

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海东方红印刷厂印刷

\*

1971年12月出版

代号: 1634046 定价: 0.25元

(只限国内发行)

# 毛主席语录

**中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。**

我们不能走世界各国技术发展的老路，跟在别人后面一步一步地爬行。我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

我们一定要有无产阶级的雄心壮志，敢于走前人没有走过的道路，敢于攀登前人没有攀登过的高峰。

## 备战、备荒、为人民。

## 独立自主、自力更生。



# 前 言

随着三大合成材料迅速发展,石油化学工业已经成为国民经济中的重要部门之一。

我国有着丰富的石油资源。在光辉的毛泽东思想照耀下,我国的石油和石油化学工业正在一日千里地迅猛发展。在毛主席关于“工业学大庆”的光辉指示下,大庆式的油田和石油化工厂已在全国遍地开花。

遵照伟大领袖毛主席“独立自主、自力更生”和“知彼知己,百战不殆”,“洋为中用”的教导,我们在上海市化工局、纺织局、轻工业局、手工业局革委会大力支持下,由高桥化工厂、燎原化工厂、上海试剂总厂、上海助剂厂、超声波仪器厂、石油化学研究所、合成树脂研究所、合成纤维研究所、上海化工研究院、日用化学工业研究所、华东化工学院、化工三校、复旦大学、华东师大、上海外国语学院、上海图书馆的革命同志参加,搜集了近三年的国外石油化工方面的部分资料,汇总成《国外石油化工》出版,内容共分八册:1. 综述;2. 裂解;3. 分离;4. 乙烯;5. 丙烯;6. 丁烯与丁二烯;7. 芳烃;8. 其他。将陆续提供给我国奋战在石油化工战线上的广大工人、革命干部和革命技术人员,为在赶超世界先进水平中作参考。

由于我们对毛主席著作认真学习得不够,水平有限,在编写过程中肯定会有缺点错误,希同志们加以指正。

上海科学技术情报研究所

1971 年 12 月

# 目 录

|                                 |      |
|---------------------------------|------|
| 一、C <sub>4</sub> 馏分的来源和性质 ..... | (1)  |
| 二、C <sub>4</sub> 烃的分离和制造 .....  | (2)  |
| 1. 异丁烯的分离和制备 .....              | (2)  |
| (1) 异丁烯的分离方法 .....              | (2)  |
| ① 硫酸吸收法 .....                   | (2)  |
| ② 盐酸吸收法 .....                   | (2)  |
| ③ 聚合分离法 .....                   | (3)  |
| ④ 异丁烯选择聚合分离 .....               | (3)  |
| ⑤ 异丁烯齐聚分离法 .....                | (3)  |
| ⑥ 醋酸叔丁酯法 .....                  | (3)  |
| ⑦ 吸收剂吸收分离法 .....                | (3)  |
| ⑧ 控制加氢法分离异丁烯 .....              | (3)  |
| ⑨ 分子筛分离 .....                   | (4)  |
| (2) 异丁烯制备方法 .....               | (4)  |
| 2. 丁二烯的分离和制备 .....              | (4)  |
| (1) 丁二烯的分离方法 .....              | (5)  |
| ① 醋酸铜氨法(CAA 法) .....            | (5)  |
| ② 乙腈法 .....                     | (5)  |
| ③ 糠醛法 .....                     | (5)  |
| ④ 二甲基甲酰胺法 .....                 | (6)  |
| ⑤ N-甲基吡咯烷酮法(BASF 法) .....       | (6)  |
| ⑥ 二甲基乙酰胺法 .....                 | (7)  |
| ⑦ $\beta$ -甲氧基丙腈法 .....         | (8)  |
| ⑧ 二甲亚砷法 .....                   | (8)  |
| ⑨ 络合物分离法 .....                  | (9)  |
| (2) 丁二烯的制备方法 .....              | (9)  |
| ① 丁烷脱氢法 .....                   | (10) |
| ② 丁烷卤素脱氢法 .....                 | (10) |
| ③ 丁烷氧化脱氢法 .....                 | (10) |
| ④ 丁烯氧化脱氢法 .....                 | (10) |
| ⑤ 蒸汽稀释法 .....                   | (11) |
| ⑥ 其它方法 .....                    | (11) |
| 3. 其它 C <sub>4</sub> 烃的分离 ..... | (11) |

### 三、C<sub>4</sub> 烃的利用 ..... (11)

#### 1. 异丁烯的用途 ..... (11)

- ① 丁基橡胶 ..... (12)
- ② 聚异丁烯 ..... (12)
- ③ 异丁烯多聚物 ..... (12)
- ④ 对二甲苯 ..... (12)
- ⑤ 壬醇 ..... (12)
- ⑥ 甲基丙烯酸酯 ..... (13)
- ⑦ 异戊二烯 ..... (14)
- ⑧ 叔丁醇 ..... (15)
- ⑨ 醋酸叔丁酯 ..... (15)
- ⑩ 用作烷基化剂 ..... (15)
- ⑪  $\beta$ -甲基环氧氯丙烷 ..... (15)
- ⑫ 异丁烯醛 ..... (15)
- ⑬ 科赫酸 ..... (15)

#### 2. 除异丁烯外 C<sub>4</sub> 烃的利用 ..... (16)

- ① 用作合成橡胶的单体 ..... (16)
- ② C<sub>4</sub> 烃的聚合产品 ..... (17)
- ③ C<sub>4</sub> 烃的氧化产品 ..... (18)
- ④ C<sub>4</sub> 烃的羰基化产品 ..... (21)
- ⑤ C<sub>4</sub> 烃的水合产品 ..... (21)
- ⑥ 其它 ..... (21)

# C<sub>4</sub> 馏分的制备和应用

C<sub>4</sub> 烃类包括异丁烯,丁二烯,丁烯,丁烷,异丁烷等。它们不仅是基本有机合成,高分子的重要原料,而且是合成橡胶的主要单体。

国外对于烯烃的利用已逐渐由低碳烯烃向高碳烯烃发展,即从乙烯转向丙烯、丁烯……;并开始注意烷烃的利用问题。石油

化学工业的迅速发展,提供了大量价廉的 C<sub>4</sub> 馏分。当前,在充分利用 C<sub>4</sub> 馏分中各个组分方面面临的问题是: 1. 如何采用简单价廉的方法把 C<sub>4</sub> 馏分的各组分分开; 2. 如何用 C<sub>4</sub> 馏分这个混合物作为原料来合成各种化工产品。

## 一、C<sub>4</sub> 馏分的来源和性质

主要有三方面的来源: 1. 天然气——这种气体的特点是饱和烃含量高,几乎不含有不饱和烃; 2. 炼厂气——石油炼制工厂加工原油时所生成的气体,这种气体中含有约四分之一的 C<sub>4</sub> 馏分,其中除含饱和烃外,烯烃含量高,但不含丁二烯(或含量极少); 3. 石油馏分裂解制乙烯时的副产品——随所用原料及裂解方式等不同,所得 C<sub>4</sub> 馏分的数量和组成也不同(表 1)。一般为乙烯量的 30~50%。这种气体的特点是烯烃的含量很高,而饱和烃的含量则很低。

表 1 C<sub>4</sub> 馏分的组成和数量

| 裂解方式              | BASF<br>裂解法 | 管式炉<br>裂解 | 蒸汽<br>裂解 | 砂子炉<br>裂解     | 低压水蒸<br>汽裂解 |
|-------------------|-------------|-----------|----------|---------------|-------------|
| 裂解原料              | Minas<br>原油 | 石脑油       | 石脑<br>油  | 40~60°C<br>汽油 | —           |
| C <sub>3</sub>    |             | 1~2       | 少量       | 4.5           | 1.3         |
| 正丁烷               | 3.7         | 2~5       | 少量       |               |             |
| 异丁烷               | 1.1         |           |          |               | 0.3         |
| 异丁烯               | 1.95        | 5~10      | 20       | 28.2          | 34.2        |
| 丁烯-1              | 11.5        | 35~40     | 35       | 31.8          | 16.5        |
| 反丁烯-2             | 5.6         | }痕迹量      | } 17     |               |             |
| 顺丁烯-2             | 7.6         |           |          |               |             |
| 丁二烯-1,3           | 50.6        | 45~52     | 25       | 35.5          | 37.7        |
| C <sub>5</sub> 以上 | 200ppm      | 2~5       | 少量       | —             | —           |
| 共 计               | 100         | 100       | 100      | 100           | 100         |

目前美国 90% 的 C<sub>4</sub> 馏分是来自石油馏分裂解制乙烯时的副产品。所得 C<sub>4</sub> 馏分组成非常复杂(图 1), 而且各组分的沸点和相对挥发度都非常接近(表 2)。

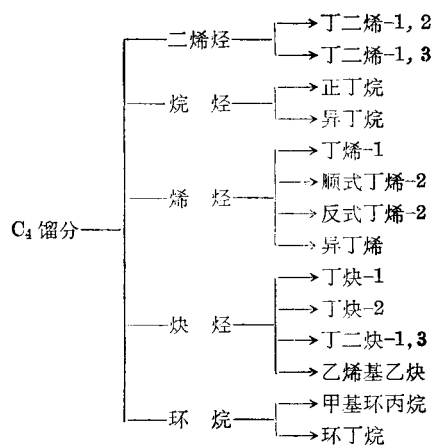


图 1 C<sub>4</sub> 馏分的组成

表 2 C<sub>4</sub> 馏分中主要组分的相对挥发度和沸点

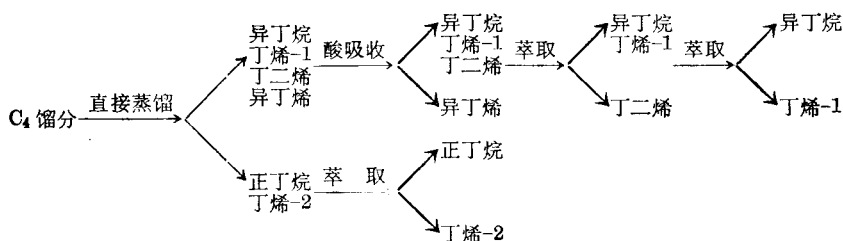
| 主要组分名称   | 相对挥发度<br>(51.6°C, 100 磅/时 <sup>2</sup> 表压) | 沸 点<br>(°C) |
|----------|--------------------------------------------|-------------|
| 异 丁 烷    | 1.14                                       | -11.73      |
| 异 丁 烯    | 1.00                                       | -6.90       |
| 丁 烯-1    | 0.98                                       | -6.26       |
| 丁二烯-1, 3 | 0.97                                       | -4.4        |
| 正 丁 烷    | 0.86                                       | -0.50       |
| 反丁烯-2    | 0.82                                       | +0.88       |
| 顺丁烯-2    | 0.78                                       | +3.72       |

## 二、C<sub>4</sub> 烃的分离和制造

由于 C<sub>4</sub> 馏分的上述性质,因此采用常规蒸馏法无法将 C<sub>4</sub> 馏分中各种组分一一分开,必须采用一些特殊的分离方法才能将它们分离。通常分离 C<sub>4</sub> 馏分的主要目的是提取其

中的异丁烯、丁二烯和丁烯。

一般分离 C<sub>4</sub> 馏分的过程可简单表示如下:



### 1. 异丁烯的分离和制备

异丁烯是制丁基橡胶的主要单体。同时它又大量用于制备提高汽油质量的添加剂等等。

#### (1) 异丁烯分离方法

##### ① 硫酸吸收法<sup>[1]</sup>

通常用 45~65% 的硫酸为吸收剂来回收异丁烯。但由于所用硫酸浓度不同,几种方法稍有差异。

**65% 硫酸法:** 用 65% 硫酸选择吸收 C<sub>4</sub> 馏分中的异丁烯。缺点是异丁烯纯度低(96%); 异丁烯再生前后要进行酸的稀释和浓缩,故酸损失较大。C<sub>4</sub> 馏分中丁二烯的浓度高时,不能采用此法。

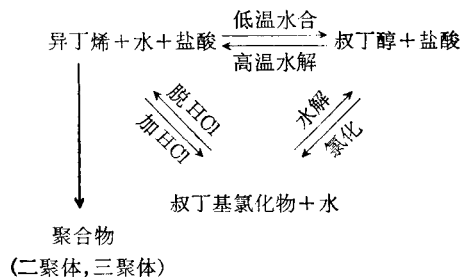
**50% 硫酸法<sup>[2]</sup>:** 用 50% 硫酸选择吸收 C<sub>4</sub> 馏分中的异丁烯。此法在异丁烯再生前后不要进行酸的稀释和浓缩,可以处理含高浓度丁二烯(35%)的 C<sub>4</sub> 馏分,回收异丁烯浓度可达 99%。

**BASF 法<sup>[3~5]</sup>:** 用 45% 硫酸在 30°C 选择吸收 C<sub>4</sub> 馏分中的异丁烯。过程分为三步: (i) 异丁烯在 45% 硫酸中选择吸收,并水解生成叔丁醇。(ii) 叔丁醇经低温真空蒸馏从吸收溶液中分离出来。(iii) 叔丁醇在三氧化铝上于 370°C 以上裂解生成异丁烯和水。脱

水后的异丁烯中尚含有少量的叔丁醇及微量的二异丁烯,需经蒸馏去除。产品收率为 90~95%。异丁烯纯度达 99.93% (体积) 以上,可直接供聚合用。

##### ② 盐酸吸收法<sup>[6~12]</sup>

基本反应式:



此法主要是在催化剂(金属氯化物: ZnCl<sub>2</sub>, SbCl<sub>3</sub>, BiCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub> 等)存在下分为四步进行: (i) 在低温下 C<sub>4</sub> 馏分与含有催化剂的盐酸溶液接触, 异丁烯被选择提取到催化剂溶液中生成叔丁醇。(ii) 含富叔丁醇的溶液加热水解。(iii) 异丁烯再生。(iv) 净化得纯度为 99.9% 以上的异丁烯。

本法优点是: 产品纯度高, 可直接用于丁基橡胶的原料; 其次是费用较低, 可用于从含大范围不饱和化合物的 C<sub>4</sub> 馏分中选择提取异丁烯。但腐蚀问题严重, 需用钛或钛与钯的合金, 或不渗透的石墨和塑料作设备材料。

上述①②两种酸吸收法是目前世界上抽

提异丁烯的主要方法,在美国、西德、日本均有一定规模的工厂用此法回收异丁烯。但由于使用酸性溶液,腐蚀问题严重,故需特殊材料和设备。

### ③ 聚合分离法<sup>[13]</sup>

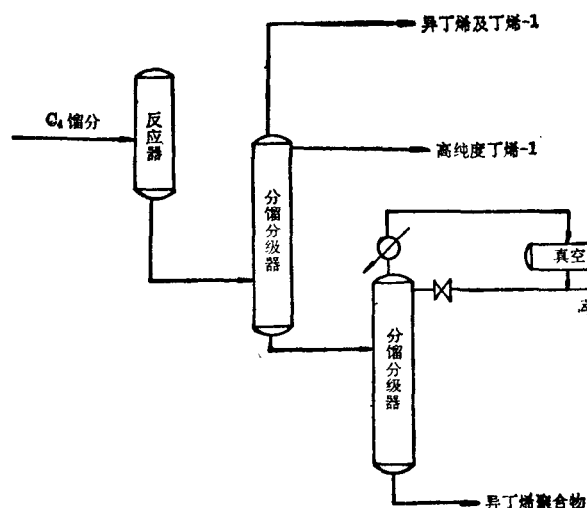


图2 异丁烯聚合分离法

美国到1969年尚在对此法进行中型规模的试验。以C<sub>4</sub>馏分为原料,通过含有催化剂的反应器,在32~52℃、7~14公斤/厘米<sup>2</sup>的条件下,使大于95%的异丁烯在反应器中聚合,然后经过分馏获得异丁烯聚合物。将聚合物(二聚体)解聚即可得异丁烯。

所用催化剂为以硅胶为载体的III-A及IV-B族金属氧化物。

本法不仅可获高纯度的异丁烯,还可得高纯度的丁烯-1。

### ④ 异丁烯选择聚合分离<sup>[14]</sup>

苏联合成橡胶厂研究了一种方法,可以将抽提丁二烯后C<sub>4</sub>馏分中的异丁烯选择聚合成异丁烯油,以达到分离目的。

这种异丁烯选择聚合的最佳反应条件是:温度10℃,反应时间2~5秒,催化剂为1.0克分子无水三氯化铝和1.0克分子丙酮混合制成的液态均相复合物。催化复合物的用量是整个反应物料的1%。生成的聚异丁烯油分子量为550~600。

流程见图2所示。

### ⑤ 异丁烯齐聚分离法

在压力下,100~180℃,以硫酸、磷酸或离子交换树脂为催化剂,聚异丁烯得率为90%。通过温度的控制获得不同的二、三、四聚体比例。将聚异丁烯解聚便可得异丁烯。工业上产物的沸程为99~104℃。

### ⑥ 醋酸叔丁酯法<sup>[15]</sup>

流程见图3所示。

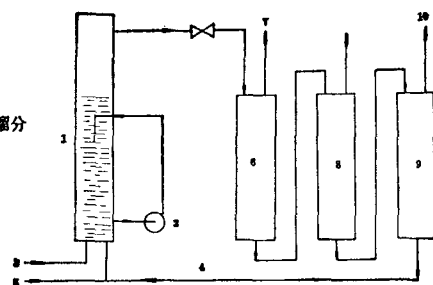


图3 醋酸叔丁酯法分离异丁烯流程图

1—反应器 2—循环泵 3—C<sub>4</sub>进料 4—再循环用醋酸 5—新鲜醋酸进料 6—减压塔 7—不含异丁烯的C<sub>4</sub>馏分 8—汽提塔 9—醋酸叔丁酯分解塔 10—产品异丁烯

此法为西德采用的方法。以含有丁二烯的C<sub>4</sub>馏分为原料,在多磷酸催化下异丁烯和醋酸反应生成醋酸叔丁酯,经减压、汽提和其它C<sub>4</sub>烃类分离。分离得到的醋酸叔丁酯在塔9加热至90~110℃分解得异丁烯。异丁烯纯度为98%以上。

此法尚未工业化,已有半工业规模的生产在进行。

### ⑦ 吸收剂吸收分离法<sup>[16]</sup>

用气体混合物通过酸类吸收剂萃取异丁烯。通过吸收剂的水解使异丁烯饱和,然后将水解产品脱水得异丁烯。所用的吸收剂为酸类石油沥青。

### ⑧ 控制加氢法分离异丁烯<sup>[17]</sup>

原理:由于丁烯-1和异丁烯的挥发度几乎相等(沸点分别为-6.6℃和-6.1℃),故分馏分离是困难的。现采用控制催化加氢法使C<sub>4</sub>馏分中的丁烯-1氢化成挥发度小的

正-丁烷(沸点:  $-0.50^{\circ}\text{C}$ )。在可能引起氢化的条件下, 在氢化反应的同时还产生丁烯-1的异构化, 而丁烯-2挥发度小于丁烯-1。经此处理后, 用一般的蒸馏法或根据需要用萃取蒸馏法回收分离异丁烯。

方法: 以  $\text{C}_4$  馏分为原料, 于原料气体中加适量的氢, 在适当的温度和压力下, 通过周期表第 8 族的金属催化剂完成控制催化加氢过程。

操作条件: 可在气相或液相状态进行。气相条件是: 反应温度从室温到  $150^{\circ}\text{C}$  范围, 尤以  $50\sim 70^{\circ}\text{C}$  为佳。反应可在常压下进行, 如特殊需要也可在加压下进行。加氢量: 对原料气体中 1 克分子的丁烯-1 可加  $1\sim 1/30$  克分子的氢。停留时间:  $5\sim 120$  秒。在  $70^{\circ}\text{C}$  时以  $15\sim 30$  秒为佳。

原料气体经上述处理后, 蒸馏得纯度  $95\sim 96\%$  的异丁烯。流程如图 4 所示。

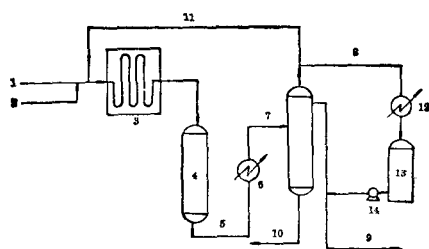


图 4 控制加氢法分离异丁烯流程图

1— $\text{C}_4$  馏分 2—氢气 3—预热器 4—反应塔  
5—反应气体 6—冷却器 7—蒸馏塔 8—异丁烯  
9—回收得异丁烯 10—正丁烷、丁烯-2 等其它馏分  
11—必要时异丁烯可再次加氢处理, 以提高异丁烯纯度  
12—冷却器 13—接受器 14—泵

催化剂: 代表性的有镍催化剂。通常用  $\text{Ni}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Pd}$  等单体金属, 或者在它们中间加入少量铜或铬的氧化物, 或者将这些金属以硅藻土、氧化铝或硅胶作为载体使用。也可采用一般工业生产上用的加氢催化剂。

此法通过加氢量的控制, 增加丁烯-1 的异构化, 这样发热量少, 对装置有益, 从而可以廉价方法分离异丁烯。

#### ⑨ 分子筛分离<sup>[18]</sup>

据报道, 分子筛也可满意地分离正构烃和异构烃, 但无详细内容介绍。

#### (2) 异丁烯制备方法<sup>[101]</sup>

① 异丁烷在氧化铬-氧化铝催化剂存在下脱氢制得异丁烯(类似 Houdry 脱氢法)。

② 异丁烷热裂生产异丁烯和丙烯<sup>[124~125]</sup>。

异丁烷在严格控制裂解条件下可以获得较多的异丁烯和丙烯。从异丁烯的生成也说明了异丁烷在裂解的同时也发生脱氢过程。一般裂解生成的产品是异丁烯、氢气、丙烯和甲烷。它们各占反应掉原料的重量百分比是: 氢气—— $1.2\%$ ; 甲烷—— $17.7\%$ ; 丙烯—— $46.6\%$ ; 异丁烯—— $34.5\%$ 。

反应温度对异丁烯和丙烯的分配有相当大的影响:

|               | 1, $100^{\circ}\text{C}$ 时 | $600^{\circ}\text{C}$ 时 |
|---------------|----------------------------|-------------------------|
| 丙 烯:          | 46.6                       | 34.5                    |
| (均为反应掉原料的重量%) |                            |                         |
| 异丁烯:          | 34.5                       | 50.7                    |

温度高, 有利于丙烯的生成; 反之, 温度低, 有利于异丁烯的生成。烃分压愈大, 愈有利于丙烯的生成。

热裂催化剂为氧化铬-氧化铝。由于反应过程中有碳沉积, 所以要定期通空气烧焦进行再生。

这也是异丁烷应用的一个方面。

## 2. 丁二烯的分离和制备

丁二烯是生产合成橡胶、塑料等的单体。近年来国外  $90\%$  以上的丁二烯用于制备合成橡胶, 品种是: 丁苯、顺丁、氯丁、丁腈等。1970 年国外丁二烯的生产量 270 万吨。

国外丁二烯的来源, 美国主要来自丁烷或丁烯脱氢, 仅极小一部分来自石油馏分裂解时的副产品; 欧洲、日本等国家却相反, 有  $80\%$  以上来自石油馏分裂解时的副产品— $\text{C}_4$  馏分中获得, 并将继续上升, 预计到 1975 年将占  $90\%$ 。

## (1) 丁二烯的分离方法<sup>[38~40]</sup>

从分离  $C_4$  馏分来回收丁二烯, 已成为目前国外获得丁二烯的主要方法。面临的问题是如何获得高纯度和高回收率的丁二烯单体。下面介绍各种选择高效的萃取剂、络合剂的方法。

### ① 醋酸铜氨法(简称 CAA 法)

这是美国埃索公司采用的工业化过程中不用萃取蒸馏的方法。流程见图 5 所示。

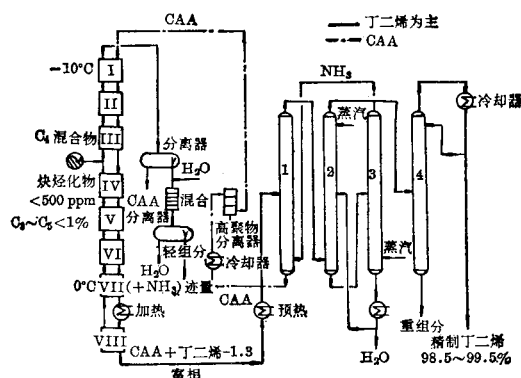


图 5 CAA 吸收丁二烯法流程

1—丁二烯解吸塔 2—水洗塔 3— $NH_3$  分离塔  
4—丁二烯精制塔 I~VIII—混合塔

此法系化学吸收过程, 故适于低温进行 ( $-10\sim 10^\circ C$ )。  $C_4$  馏分中的丁二烯可被醋酸铜氨溶液选择吸收形成络合物而达到分离之目的。

由于醋酸铜氨(CAA)与烯烃所形成的络合物的稳定性随烯烃不饱和度增加而增加, 所以对于含有炔烃的  $C_4$  馏分必须经过预处理方可作为原料, 否则炔烃和铜氨溶液优先形成炔烃铜沉淀析出, 会堵塞管道、设备, 并在一定条件下有发生爆炸的危险。常用的预处理方法是采用低温加氢法来除去炔烃。加氢条件是:  $23\sim 100^\circ C$ ,  $600\sim 940$  磅/时<sup>2</sup>, 催化剂(含有铁、铜、镍、钨等)存在下进行。

此法虽在技术上较成熟, 已工业化二十多年, 但腐蚀性大, 附属设备多, 基建投资大, 并且对于丁二烯和丁烯的分离有困难。

### ② 乙腈法<sup>[38, 41~42]</sup>

这是美国壳牌公司采用的溶剂萃取蒸馏法, 已工业化十多年, 采用含  $5\sim 10\%$  水的乙腈溶液为萃取剂, 单元操作温度  $20^\circ C$  以上。流程见图 6 所示。

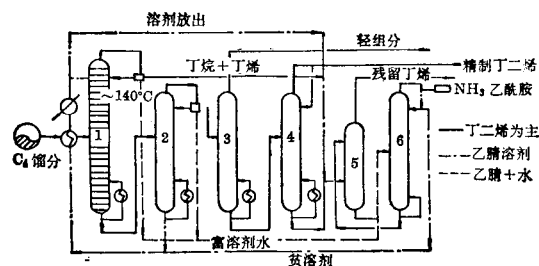


图 6 乙腈萃取丁二烯法流程

1—萃取蒸馏塔 2—溶剂洗涤塔 3—粗馏塔  
4—精馏塔 5—水洗塔 6—溶剂回收塔

随着丙烯腈生产的迅速发展, 可获得大量价廉的乙腈溶剂。而且乙腈溶液具有选择性好、化学稳定性好、中等毒性、利于贮存及再生、对碳钢无腐蚀、易净化等优点, 所以此法消耗蒸汽少, 基建投资少, 动力和维修费省。缺点是由于乙腈沸点低 ( $80\sim 82^\circ C$ ), 故损耗大, 同时对于丁二烯和丁烯-2 之间的分离有困难。

### ③ 糠醛法<sup>[38, 43]</sup>

此法早在 1940 年已工业化。目前采用的糠醛法是对过程控制进行了改进的糠醛法, 已工业化十年。美国 80% 丁二烯用此法回收。国外 60% 的丁二烯用此法回收。流程见图 7 所示。

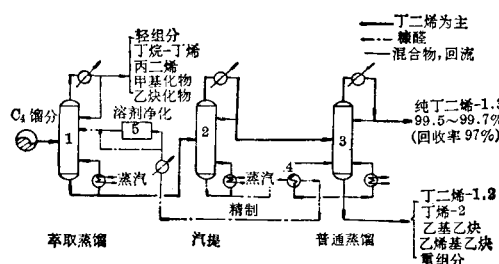


图 7 糠醛萃取丁二烯法流程

此法以无腐蚀性、低粘度的糠醛为萃取剂, 适用于含有丁二烯的各种不同来源的原料的提取。所得丁二烯可直接用于溶液聚合。

此法的主要优点是:设备及维修费用低;可回收 98% 丁二烯;溶剂再生容易;在二甲基甲酰胺中加入特殊的抑制剂可解决聚合物堵塞设备、管路的问题。

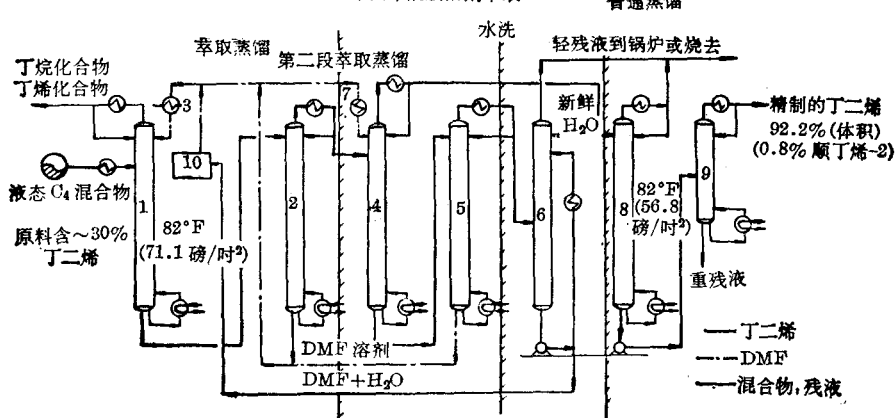
⑤ N-甲基吡咯烷酮法 (简称 BASF 法) [38, 51~58]

西德的巴登鲁奇公司采用 N-甲基吡咯烷酮从 C<sub>4</sub> 馏分中萃取回收丁二烯。

流程见图9。此流程自1968年3月工业化以来又进行了一些改进,如图10所示。

N-甲基吡咯烷酮具有对热稳定、抗水解、粘度低、无毒、可分解升华等特性,常在使用时加入5~10%的水形成N-甲基吡咯烷酮溶液,以降低沸点和便于溶剂的回收。这个方法可以使丁二烯、顺丁烯-2、丙烯和乙炔系化合物之间很好地分离,使丁二烯中炔烃

### 二甲基甲酰胺溶剂萃取



1—第一萃取蒸馏塔 2—汽提塔 3—冷却器 4—第二萃取蒸馏塔 5—汽提塔  
6—水洗塔(不锈钢) 7—冷却器 8、9—普通蒸馏塔 10—溶剂回收

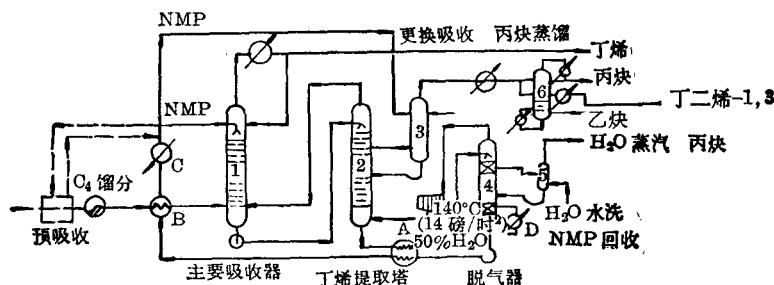


图9 BASF 萃取丁二烯法流程

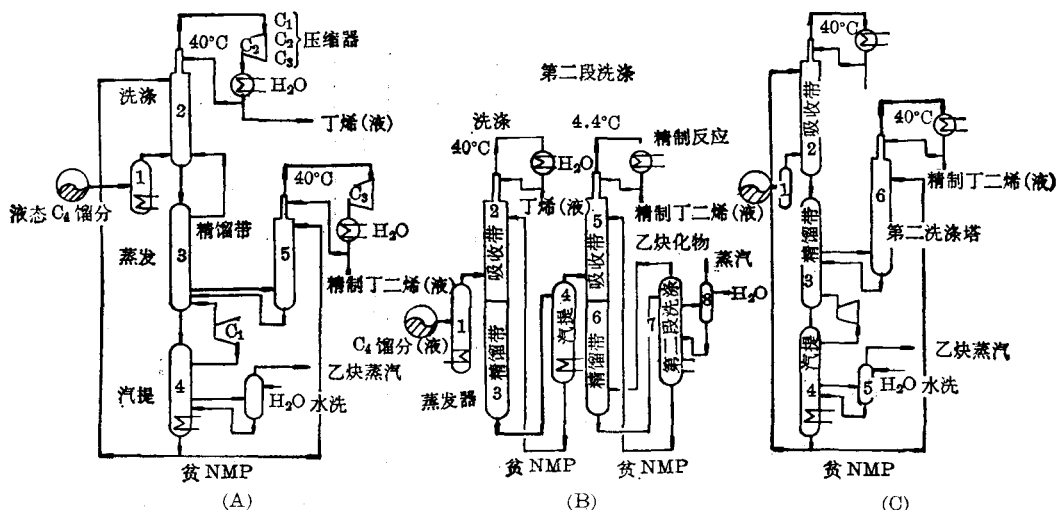


图 10 改进后的 BASF 萃取丁二烯法流程

(A) 三级压缩丁二烯, 萃取操作接近大气压。 (B) 压缩 NMP、丁二烯, 萃取操作在压力下对水冷凝, 再在第二个洗涤器中液化精馏。 (C) 一级压缩流程图。对于 NMP、丁二烯萃取一般采用热水。

化物少于 20ppm。所以, N-甲基吡咯烷酮还可应用在气体精制 (如 BASF 乙炔过程, 芳烃萃取等过程)。又由于它无毒性, 故也用于生物净化。

这一溶剂也是萃取  $C_5$  馏分中异戊二烯的有效溶剂。

假如用此法萃取丁二烯的得率为 95~97% 时, 丁二烯纯度高于 99.9%。

N-甲基吡咯烷酮在 40°C 和 760 毫米汞柱时的选择性

| 系 统               | 相 对 值                                                  |
|-------------------|--------------------------------------------------------|
| 丁二烯-1, 3/异丁烷      | 8.52                                                   |
| 丁二烯-1, 3/正丁烷      | 4.37                                                   |
| 丁二烯-1, 3/丁烯-1     | 2.66                                                   |
| 丁二烯-1, 3/顺丁烯-2    | 1.65                                                   |
| 丁二烯-1, 3/丙炔       | 1.09 (丙炔沸点是 -47.7°C, 丁二烯-1, 3 是 -4.41°C 时, 则蒸馏分离是可能的)。 |
| 丁二烯-1, 2/丁二烯-1, 3 | 1.88                                                   |
| 乙烯基乙炔/丁二烯-1, 3    | 5.44 (炔烃可移去, 而无聚合物生成, 故不必事先氢化 $C_4$ 原料。)               |

#### ⑥ 二甲基乙酰胺法 (DMAC) [38, 59~61]

美国联碳公司采用的以二甲基乙酰胺水溶液萃取回收  $C_4$  馏分中的丁二烯的方法, 流

程见图 11。变化后的流程见图 12。

处理乙炔含量高的  $C_4$  馏分, 可通过萃取塔来实现。此法流程较复杂, 萃取蒸馏塔在加压下操作。可采用含少量丁二烯的  $C_4$  馏分作为原料, 不需要预先氢化原料中含有的炔烃。丁二烯的回收率为 98%, 产品纯度高达 99.6%。不存在腐蚀问题。聚合物的污秽问题不必考虑。乳剂和溶剂的损失不大。

此法已工业化, 投资较低, 成本较低。

上述六种方法的萃取溶剂的一般性质见表 3。

表 3 用于丁二烯萃取溶剂的一般性质

| 物 理 性 质            | 二甲基乙酰胺 | N-甲基吡咯烷酮 | 二甲基甲酰胺  | 乙腈    | 糠醛    |
|--------------------|--------|----------|---------|-------|-------|
| 分 子 量              | 87.12  | 99.13    | 73.09   | 41.05 | 96.08 |
| 沸 点 (°C)           | 165    | 204~209  | 153~155 | 80~82 | 162   |
| 比 重 (20°C)         | 0.9429 | 1.030    | 0.944   | 0.788 | 1.164 |
| 粘度 (P, 20°C)       | —      | 1.02     | 0.80    | 0.38  | 1.710 |
| 比 热                | —      | 46.5     | 35.8    | 23.6  | 37.6  |
| 溶 解 度 (20°C, 体积 %) |        |          |         |       |       |
| 丁 二 烯-1, 3         | —      | 77       | 82      | 63.4  | —     |
| 正 丁 烷 (重量 %)       | —      | 30       | 39      | 26    | 16    |
| 选择性 (40°C)         | —      | 1.66     | 1.60    | 1.47  | 1.59  |

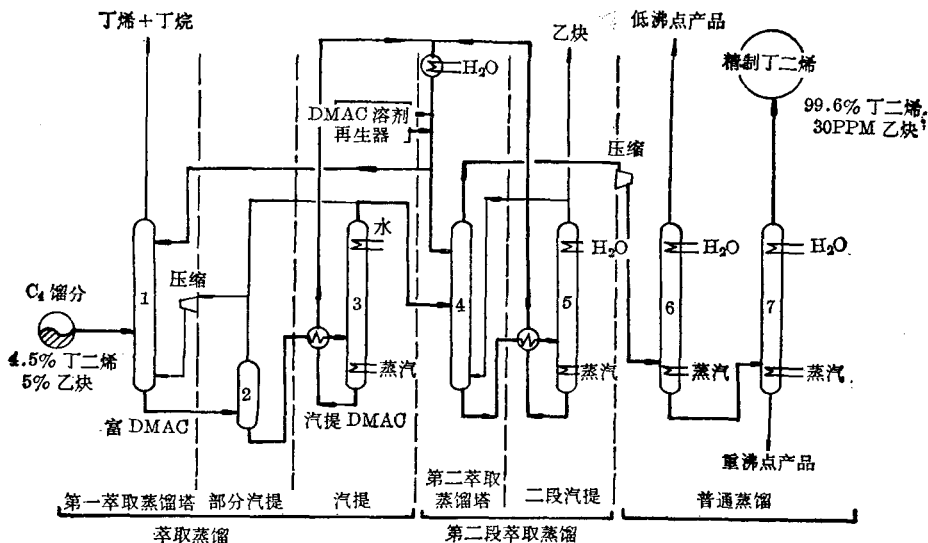


图 11 DMAC 萃取丁二烯法流程

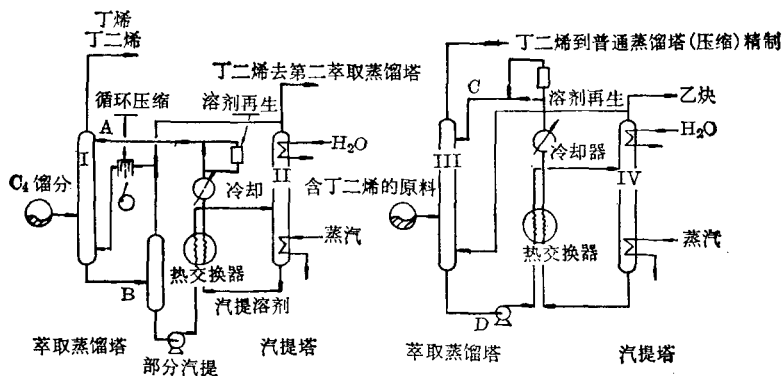


图 12 变更的 DMAC 法流程

$$I > II; A > B \qquad III < IV; C > D$$

⑦  $\beta$ -甲氧基丙腈( $\beta$ -MOPN)法<sup>[61~63]</sup>

$\beta$ -甲氧基丙腈溶剂的物性类似于糠醛，而其对丁二烯的选择性大大高于糠醛。如在用糠醛为萃取剂的设备中改用  $\beta$ -甲氧基丙腈为萃取剂，只需少量修改即可取代现有丁二烯提取工厂所用的糠醛，而设备生产能力至少可提高 60%。热  $\beta$ -甲氧基丙腈对软钢不腐蚀，稳定性好 (170°C)，并可改善反丁烯-2 与丁二烯之间的分离，从而减少了最终丁二烯净化塔的负荷。

此法经济优点明显。如在4,500吨/年抽提丁二烯的装置中,糠醛流速需142,000

立升/时, 最小溶剂-原料比为 12:1。而使用  $\beta$ -甲氧基丙腈为萃取剂时, 溶剂量就大为减少, 相应就提高了  $C_4$  馏分的处理量, 溶剂-原料比降为 6:1。

流程如图 13 所示。

⑧ 二甲亚砜(DMSO)法<sup>[64~65]</sup>

近年来发现二甲亚砆是对丁二烯选择性最高的溶剂，具有优良的化学稳定性和不水解性，粘度低。

可用此法通过萃取蒸馏回收  $C_4$  馏分中的丁二烯,而其中所含乙炔化物要预先除去。除去的方法是:使用低含量炔烃的  $C_4$  馏分

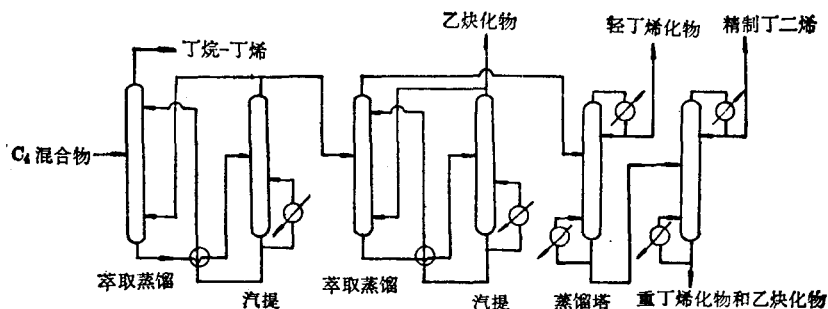


图 13  $\beta$ -MOPN 法从  $C_4$  馏分中分离丁二烯流程图

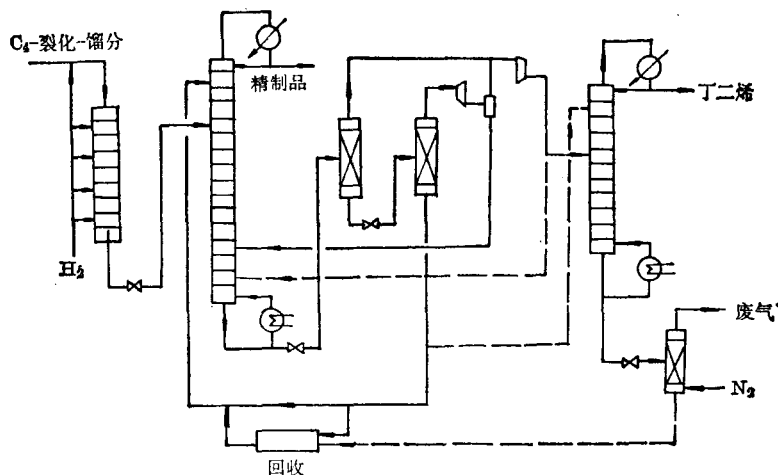


图 14 DMSO 法从  $C_4$  中分离丁二烯的流程图

时,进行低温氢化。在氢气流中于  $10\sim 40^{\circ}\text{C}$  将液态  $C_4$  烃喷淋通过钯催化剂数次,可以选择性地将炔烃氢化。当使用含高量炔烃的  $C_4$  馏分时,采用二次萃取蒸馏或气体洗涤方法来处理。即液相低温氢化,用溶解的氢作为氢化剂,催化剂是含有贵金属的化合物。

所得产品丁二烯纯度达 99.5%,杂质主要是反丁烯-2。图 14 为简单流程。

#### ⑨ 络合物分离法<sup>[66]</sup>

上述萃取过程中的问题是如何选择高效的萃取剂,但如何同时满足既获得高纯度 99.5% 的单体,又有高效的回收率尚存在困难。为此,络合物分离法引起了相当的注意。国外不少国家在从事这方面的研究工作。不饱和烃和某些过渡金属元素的盐之间可形成可逆的无水络合物,然后再离解,达到分离的目的。

有不少过渡金属元素的氟化物、溴化物、碘化物、硫化物、氧化物、硝化物,均能与不饱和烃之间形成络合物并离解。

已有用氟硼酸银来分离烯烃、烷烃和芳香烃的工业生产。

#### (2) 丁二烯的制备方法

脱氢法是美国采用的制取丁二烯的主要方法,估计还会继续下去。而国外其它国家(如西德、日本等)以脱氢法制丁二烯已趋于逐步消灭。从总的发展趋势看,以  $C_4$  馏分为原料来回收丁二烯的方法将逐步取代脱氢法<sup>[67~68]</sup>。

现将美国制取丁二烯的主要方法——脱氢法简介如下:

此法所用原料主要有:丁烷,丁烯,抽去丁二烯和异丁烯后的  $C_4$  馏分;也有个别的采用环己烷,甲基环己烷,乙醇,4-甲基戊烯-2

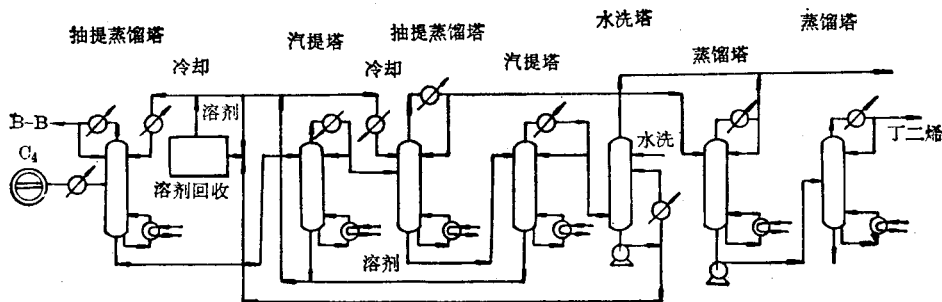


图 15 Houdry 法丁烷脱氢

等。各个过程都在特定的催化剂存在下脱氢转化为丁二烯。因此，如何选择高效的催化剂，以生产大量的丁二烯是此法的关键。

### ① 丁烷脱氢法<sup>[67~70]</sup>

这是美国 Houdry 工厂采用的由丁烷脱氢制丁二烯的方法。也可以丁烷-丁烯混合气为原料脱氢制取丁二烯。常用的催化剂有：氧化铬（截在氧化铝上），钼酸铅，钨酸铝及（或）钨酸钴。选择性尚好，但转化率偏低（仅 30%）。流程见图 15 所示。

### ② 丁烷卤素脱氢法<sup>[71~73]</sup>

丁烷脱氢生产丁二烯时，加入 0.05~0.06 克分子碘/克分子丁烷可以增加得率，降低裂解量<sup>[74]</sup>。此法在较低温度下进行，可制取高得率丁二烯。

此法的过程是以丁烷和含有碘蒸汽的空气为原料。 $I_2:C_4H_{10}:O_2:水蒸汽=0.1:1:1:1$ （3~4）（克分子比）。丁烷空速为 60/小时。于 500~560°C 催化剂存在下，丁二烯的平均单收为 39.8%。催化剂为载在  $Al_2O_3$  或  $SiO_2$  上的碱和稀土金属氯化物。

在丁烷脱氢为丁二烯的同时，卤素转变为卤化氢。常用的卤化氢固态接受体有  $Li_2O$ ， $K_2O$ ， $Na_2O$ ， $BaO$ ， $CaO$ ， $MnO$ ， $Na_2CO_3$ ， $BaCO_3$  等。使卤化氢转变为卤素可以重复使用。将含有碘的接受体沉积于多孔性的载体上（如  $Al_2O_3$ ），再加入 Si、Na 的混合氧化物（ $Si:Na=1.2:2$ ），可以提高接受体的效率。

最佳的脱氢卤素是碘。卤素的次序是碘>溴>氯。但此法尚存在下述问题：卤化

氢对设备的腐蚀性；卤素的损失；生成物中混有卤化物的分离；由于卤化、分解所造成的二烯烃损失等等。故采用卤素脱氢法来生产丁二烯的报道很少。

### ③ 丁烷氧化脱氢法<sup>[75~76]</sup>

以丁烷为原料，于 550~590°C 进行反应。 $C_4H_{10}:O_2:HCl=1:1:2$ 。反应时将烃类和 HCl 水溶液通过一种无机催化剂（如  $BaO$ ， $SrCO_3$ ， $MgO$  或  $CaO$  等）。盐酸在此是起助催化作用。通过非均相氧化可获得丁二烯，得率为 25~50%。

### ④ 丁烯氧化脱氢法

采用氧化脱氢的目的就是移动化学平衡，使反应中生成的氢气和氧化合成水，在较低的温度下获得高收率的丁二烯。

原料丁烯和空气（或氧气）同时进入装有催化剂的反应器。国外使用的催化剂种类很多，主要的有下列几种：锡、铈氧化物<sup>[77~78]</sup>；钼、铈氧化物<sup>[79,80,80]</sup>；磷酸钙，磷酸镍<sup>[81~82]</sup>；含镁铬的铁酸盐；含锌铬的铁酸盐；含镧铬的铁酸盐<sup>[83]</sup> 等等。以锡、铈的氧化物为催化剂时，固定床气固相反应条件为：400~500°C，0~10 个大气压，丁烯：氧气=1:1，原料空速 900~1,500/小时，再加入 2~4 倍体积原料的蒸汽。反应的单程转化率为 55~70%。选择性>80%。（也可用抽提去丁二烯、异丁烯后的  $C_4$  馏分为原料）。

国外进行的研究认为：

（a）钼、铈氧化物催化剂中添加少量氧化铈，可使丁二烯得率提高到 76%<sup>[84~86]</sup>。

(b) 采用含有氧化铝的催化剂时,有大量异构化现象存在;采用锡、铈的氧化物为催化剂时,不存在异构化现象<sup>[87]</sup>。

(c) 以共沉淀法制备的钼、铋氧化物催化剂为最佳<sup>[88~89]</sup>。

(d) 以氧气代替空气作为氧化剂,可提高丁二烯的得率。如以空气为原料,在其中加入10~20%的氧气,丁二烯得率可提高25%。氧浓度过高,虽可提高转化率,但却会降低选择性<sup>[90]</sup>。

近年来也有用氧及卤素进行丁烯或含丁烯的C<sub>4</sub>馏分的氧化脱氢过程,以获得高收率的丁二烯和80~90%的转化率。

#### ⑤ 蒸汽稀释法<sup>[91,97]</sup>

此法在原料中加入大量的水蒸汽。通常蒸汽的用量是原料的8~20倍,大大降低丁烯在原料中的分压,并供应反应热和除焦。美国40%的丁二烯用此法获得。

国外研制了一些得率高(40%)、转化率高、水蒸汽用量小(8~10倍烯烃)的催化剂。已报道的有:Ca-Ni-PO<sub>4</sub>和Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的混合物;Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>~Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和K<sub>2</sub>O的混合物;以及Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和9%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的混合物等催化剂。

此法也可用抽提去丁二烯和异丁烯后的含丁烯的C<sub>4</sub>馏分为原料。

#### ⑥ 其它方法

##### (a) 开环脱氢法<sup>[92]</sup>

苏联以环己烷或甲基环己烷为原料,以第八族金属氧化物为催化剂,裂解脱氢制取丁二烯。

环己烷:蒸汽=1:9.2,以Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>~MgO为催化剂,760°C,空速2.5/小时,丁二烯得率49%。

甲基环己烷:蒸汽=1:12,催化剂同上,740°C,空速2.5/小时,丁二烯得率25.4%。

##### (b) 热裂法<sup>[93]</sup>

美国以4-甲基戊烯-2为原料,在酸性催化剂——硅胶上异构化为己烯,然后热裂解获得丁二烯和异戊二烯。

##### (c) 乙醇法<sup>[67,94]</sup>

美国以乙醇为原料,在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>~ZnO催化剂上,用一步法得到丁二烯。

苏联也采用此法生产一部分丁二烯。

##### (d) 西德采用乙醛、乙炔法制丁二烯<sup>[67]</sup>。

### 3. 其它C<sub>4</sub>烃的分离

按前述方法分离去异丁烯、丁二烯的C<sub>4</sub>馏分,通过分馏得到异丁烷与正丁烯-1和正丁烷与正丁烯-2两馏分。此两种馏分再经萃取蒸馏分离。已用的萃取剂有糠醛和丙酮等。

## 三、C<sub>4</sub>烃的利用

C<sub>4</sub>馏分中除丁二烯外,其它各组分过去往往作为燃料烧去。六十年代以来,国外逐渐开始注意综合利用石油裂解所得各种产品。除丁二烯已用于合成橡胶领域外,其它C<sub>4</sub>组分也被广泛用来合成多种化工产品。由于C<sub>4</sub>馏分中的组分复杂,而且各组分之间相对挥发度接近,因此,分离问题比较复杂。目前国外一方面着手寻找低价分离C<sub>4</sub>馏分各组分的方法,另一方面着手扩大C<sub>4</sub>烃各组分的用途,并力图寻找高选择性的催化剂,以不经分离的C<sub>4</sub>馏分为原料来合成各种化工产品。

### 1. 异丁烯的用途

