

碳四抽提装置尾气回收丁二烯和丁烯技术

1 背景及意义

石脑油裂解制乙烯过程中副产品的碳四馏分是生产顺丁橡胶的重要原料，该馏分中的丁二烯含量为 43%~48%，乙烯基乙炔和乙基乙炔含量约为 1.3%~1.5%。前者用于生产顺丁橡胶，后者则是生产顺丁橡胶的有害成分，必须在丁二烯聚合之前除去。目前燕化公司乙烯产量已经扩大到 75 万吨/年，相应碳四馏分年产 25~30 万吨。

目前工业上生产丁二烯装置脱出乙烯基乙炔和乙基乙炔一般采用萃取精馏方法，但分离出来乙烯基乙炔和乙基乙炔尾气因其会含有一定量烯烃和烷烃而易燃易爆，加上无工业应用价值，因此只能放入火炬烧掉，造成浪费，如果将其混入液化石油气中销售有存在安全隐患。

北京石油化工学院采用先进的纳米技术制备催化剂，采用固定床加氢方法，对乙烯基乙炔和乙基乙炔选择加氢，转化率高达 90%以上，使得尾气 C4 可以回收返回到一段萃取塔，增加了丁烯和丁二烯产量，消除丁二烯抽提装置放火炬尾气，具有重要的工业应用价值和前景。

选择性加氢脱除碳四组分中的炔烃回收丁烯-1 及丁二烯单体，此法吸引力在于变废为宝、节能降耗、改革工艺、增加产量，经济效益十分可观。

2 技术路线

尾气加氢的技术难度则在于工艺，后加氢控制炔烃转化率 80%左右，因而出口物料含量为 0.1%~0.3%，从而使丁二烯损失量很小或炔烃有增加，这对于催化剂选择性的要求相对前加氢来说就不那么严格，催化剂更容易得到。但是二段气提塔塔顶为其中乙炔基乙炔和乙基乙炔含量高，易燃易爆，因而催化工艺开发的安全问题至关重要。

C4 选择加氢试验的主要工艺过程为：萃取装置尾气 C4 和稀释 C4 混合，然后液化后增压至 1.0MPa，与氢气混合进入反应器，在一定的反应温度、压力等条件下与反应器内的加氢催化剂进行接触，进行碳四 C4 炔烃选择加氢，除去炔烃，加氢产物再经低压分离系统进行汽液分离。对生成 C4 等进行采样分析。工艺流程图见图 1。

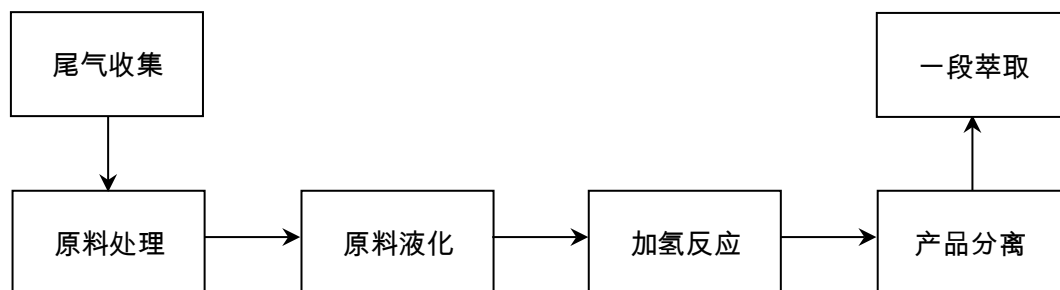


图 1 加氢工艺流程图

图2为本项目的工艺过程。如图1所示，将二段气提塔上部分离出的含高浓度乙炔基乙炔（20%~30%wt）和乙基乙炔（2%~5%wt）物料22和第一精馏塔分离出的含高浓度乙甲基乙炔（30%~40%wt）的物料23与一段萃取精馏塔A顶部的丁烯和-丁烷馏分混合，将物料中的炔烃稀释至7.5%~20%wt，然后采用冷凝的方法将混合物料29液化后增压至1.0MPa，与氢气混合进入反应器预热器将混合物料加热至所需反应温度后送入反应器，在一定的反应温度、压力等条件下与反应器内的加氢催化剂进行接触，进行碳四炔烃选择加氢，使得炔烃转化率控制在80%~95%的范围，加氢产物经过闪蒸分离剩余的氢气之后，液相的C4炔烃组份主要含有丁烯丁烷和丁二烯和微量炔烃送回一段萃取进料，分离丁烯丁烷和丁二烯产品。控制炔烃转化率80%~95%的目的是控制加氢选择性，使得大部分乙炔基乙炔转化为丁二烯，乙基乙炔转化为1-丁烯。

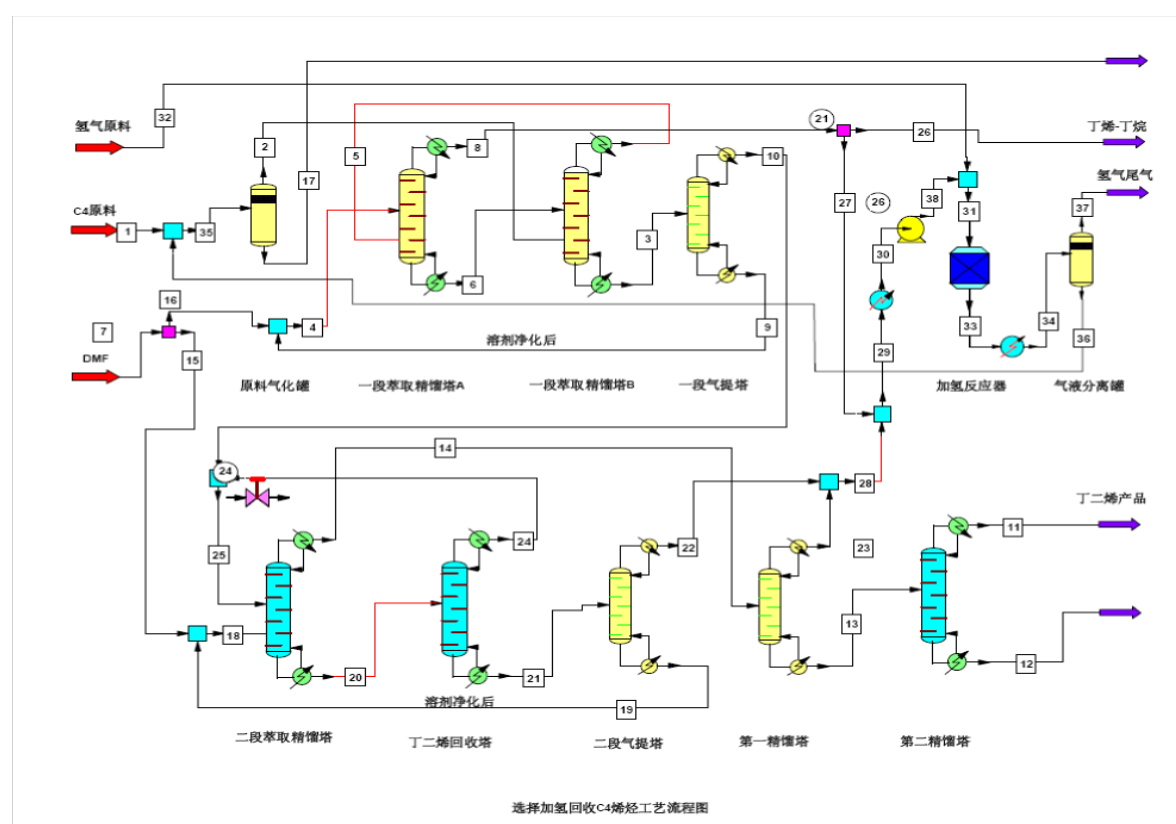


图2 选择加氢回收C4炔烃工艺流程

3 推广应用

(1) 国内外市场现状和需求分析

目前中国乙烯产量超过1800万吨/年，产生的C4馏分约600万吨，其中C4炔烃约10万吨。国内乙烯装置产生的C4馏分均采用两段萃取精馏方法分离丁烯和丁二烯，C4分离装置产生的高炔烃尾气都需要处理，每年因处理炔烃需要稀释的丁烷-丁烯或天然气15~20万吨。采用选择加氢去除炔烃的技术，可以每年增产丁二烯约5~8万吨，丁烯约20万吨，其它C4约10~15万吨。

目前国内有 27 套丁二烯生产装置，都没有尾气回收装置，开发丁二烯回收技术，不仅能够增产丁二烯，而且解决烯烃装置的尾气排放，变废为宝，具有良好的经济效益和社会效益。

(2) 工业化前景、技术经济分析及经济效益和社会效益预测

石脑油裂解制乙烯过程中副产品的 C4 馏分是生产顺丁橡胶的重要原料，石化公司原年产 60 万吨乙烯装置年产约 20 万吨左右的 C4 馏分，该馏分中的丁二烯含量为 40%~50%。乙烯基乙炔和乙基乙炔含量约为 1.3%~1.5%。前者用于生产顺丁橡胶，后者则是生产顺丁橡胶的有害成分，必须在丁二烯聚合之前除去。

燕山分公司橡胶一厂有两套碳四馏分分离装置(7.5 万吨/年和 6.5 万吨/年)，分别采用二甲基甲酰胺和乙腈为萃取剂，萃取精馏分离丁二烯，燕山分公司两套，整个过程丁二烯损失要小于原料中丁二烯的 3%。其中产生一股乙烯基乙炔平均浓度为 23.23%，每小时采出约 1 吨碳四馏分，其中乙烯基乙炔约 0.3 吨，若将这部分炔烃通过加氢反应转化成丁二烯，每小时可多产丁二烯 0.3 吨，同时增产丁烯-1 每小时 0.4 吨。经济效益可观。据测算，装置及催化剂投资小于 2000 万元，每年将产生经济效益超过 2000 万元，经济效益及社会效益相当可观。

4 对接联系

联系人：张谦温（新材料与化工学院 教授）

邮 箱：zhangqianwen@bipt.edu.cn