**丁烯-1装置**

丁烯（butylene）是重要的基础化工原料之一，常态下均为无色气体，不溶于水，溶于有机溶剂，易燃、易爆。丁烯有正丁烯和异丁烯两种，正丁烯有微弱芳香气味，异丁烯有不愉快臭味。有四种异构体：[1-丁烯](https://baike.sogou.com/v4208583.htm)（CH3CH2CH=[CH2](https://baike.sogou.com/v7734847.htm)）；[2-丁烯](https://baike.sogou.com/v229900.htm%22%20%5Ct%20%22_blank)（CH3CH=CHCH3），其中2-丁烯又分为顺式和反式；[异丁烯](https://baike.sogou.com/v258843.htm%22%20%5Ct%20%22_blank)（CH3C([CH3](https://baike.sogou.com/v55286254.htm))=CH2）。丁烯各异构体的理化性质基本相似。

正丁烯主要用于制造[丁二烯](https://baike.sogou.com/v103816977.htm%22%20%5Ct%20%22_blank),其次用于制造[甲基乙基酮](https://baike.sogou.com/v747420.htm%22%20%5Ct%20%22_blank)、[仲丁醇](https://baike.sogou.com/v6384518.htm)、[环氧丁烷](https://baike.sogou.com/v10559098.htm)及丁烯聚合物和[共聚物](https://baike.sogou.com/v747552.htm)。异丁烯主要用于制造丁基橡胶、聚异丁烯橡胶及各种塑料。在许多场合，1-丁烯和2-丁烯无需分离，可一起进行化学加工生产许多重要[基本有机化工](https://baike.sogou.com/v10996751.htm%22%20%5Ct%20%22_blank)产品，如水合为仲丁醇进而生产甲基乙基酮，[氧化脱氢](https://baike.sogou.com/v73014229.htm)制丁二烯，催化氧化制[顺丁烯二酸酐](https://baike.sogou.com/v107189.htm)以及醋酸。1-丁烯在[高分子化工](https://baike.sogou.com/v8897165.htm%22%20%5Ct%20%22_blank)中可聚合制成具有高温耐蠕变性、耐磨性及耐应力开裂性的[聚1－丁烯](https://baike.sogou.com/v66414145.htm),与乙烯共聚为[线型低密度聚乙烯](https://baike.sogou.com/v7690337.htm%22%20%5Ct%20%22_blank)（见聚乙烯）。后者是一种新兴的聚合物。

丁烯为重要的基础化工原料之一。1-丁烯是合成仲丁醇、脱氢制丁二烯的原料;顺、反2-丁烯用于合成C4、C5衍生物及制取[交联剂](https://baike.sogou.com/v160495.htm%22%20%5Ct%20%22_blank)、叠合汽油等;异烯是制造丁基橡胶、聚异丁烯橡胶的原料,与甲醛反应生成[异戊二烯](https://baike.sogou.com/v6384502.htm%22%20%5Ct%20%22_blank),可制成不同分子量的[聚异丁烯](https://baike.sogou.com/v517909.htm%22%20%5Ct%20%22_blank)聚合物以用作[润滑油添加剂](https://baike.sogou.com/v141259.htm)、树脂等。

**一、生产工艺**

工业上主要由[碳四馏分分离](https://baike.sogou.com/v101561894.htm%22%20%5Ct%20%22_blank)获得。不同来源碳四馏分中丁烯含量（质量）有所不同。催化裂化所得C4馏分中约含1-丁烯13%、[顺-2-丁烯](https://baike.sogou.com/v69888602.htm%22%20%5Ct%20%22_blank)12%、[反-2-丁烯](https://baike.sogou.com/v70645499.htm%22%20%5Ct%20%22_blank)13%;裂解C4馏分中约含1-丁烯14%、顺-2-丁烯5%、反-2-丁烯6%。由C4馏分分离丁烯各异构体时，一般是先分出丁二烯和异丁烯，然后再对剩余物料进行精馏（或[异构化](https://baike.sogou.com/v286687.htm%22%20%5Ct%20%22_blank)、吸附等），即可获得纯度高于99%的1-丁烯。丁烯在一些化工利用中（如水合制仲丁醇）三种异构体均可作为原料，而丁烷、[异丁烷](https://baike.sogou.com/v333597.htm%22%20%5Ct%20%22_blank)作为惰性物又不影响反应。因此，在这些场合下，不必进行丁烯间的分离，也不必进行丁烯、[正丁烷](https://baike.sogou.com/v151364.htm)和异丁烷的分离。

乙烯催化二聚法是在缺少碳四资源的情况下采用的工艺。如在钛酸酯（丁酯或芳酯）及[三乙基铝](https://baike.sogou.com/v517215.htm%22%20%5Ct%20%22_blank)存在下，使乙烯进行二聚反应,可获得1-丁烯。乙烯在[镍催化剂](https://baike.sogou.com/v70983270.htm%22%20%5Ct%20%22_blank)作用下进行齐聚反应生成长链α－烯烃时，也生成相当数量 1-丁烯；丙烯进行[歧化反应](https://baike.sogou.com/v600066.htm%22%20%5Ct%20%22_blank)时，可生成乙烯和2-丁烯。此法曾进行工业生产，目前已停产。

目前，国内外较大规模的丁烯-1装置多数采用的是混合碳四分离工艺，特别是与MTBE装置联合，在保证MTBE装置醚后碳四异丁烯含量小于0.2%的前提下，可减少丁烯-1装置设备数量，缩短流程。

**1、国外工艺技术概述**

目前，国外工业上主要使用德国Kruup Uhde公司的萃取精馏工艺、日本瑞翁（Zeon）法、NPC法及UOP技术等。

（1）德国Kruup Uhde技术

该技术采用1：1的吗啉和N-甲基吗啉混合物作为萃取剂，对丁烯的选择性高，溶解性能好。由于采用的萃取剂中不含水，因此不会在C4组分中混入水，方便后续工艺，产品收率可达到95%。目前已在国内3套甲乙酮装置中应用，效果较好。该方法流程简单，设备台数少，有热油作加热介质，空冷器作冷却设备，几乎不消耗循环水，能耗较低。

（2）瑞翁（Zeon）法

该法又称GPD工艺，其特点是在原有DMF萃取精馏法抽提丁二烯的工艺技术（GPB）的基础上，将GPB工艺中第1萃取精馏塔改为新型萃取精馏塔，改变其部分操作条件，使抽余C4馏分中的丁二烯可降至20～50μg/g，因而在丁烯-1生产装置无需在进行加氢处理。经萃取精馏抽丁二烯后的抽余C4如通过MTBE或其它异丁烯分离装置，使其中的异丁烯低于0.3%，则只需经过2个塔就可以得到丁烯-1产品。

在第1个分馏塔中，塔顶为丙烷、丙烯、丙二烯、异丁烯和水，塔釜液送入第2精馏塔，在第2精馏塔塔釜分离出顺反丁烯，塔顶为产品丁烯-1，产品收率可达97%。

（3）日本石油化学公司的NPC法

该方法在以乙烯装置副产C4馏分为原料时，一般先通过萃取精馏装置抽提丁二烯。抽余液中丁二烯一般为0.3～0.5%左右。抽余液中的异丁烯，如以MTBE法脱除，醚后C4馏分中的异丁烯含量可控制在0.5%以下。NPC法在处理这种原料时，通过加氢方法脱除丁二烯，通过异丁烯二聚方法脱除异丁烯，然后通过超精密精馏获得产品丁烯-1。其收率为87%。

（4）UOP公司工艺技术

UOP公司从C4馏分制取丁烯-1的工艺，是以催化裂化C4馏分为原料，经加氢脱除丁二烯后，用吸附分离法制取丁烯-1。该工艺的丁烯-1收率可达90%。

**2、国内工艺技术概述**

目前，国内丁烯-1分离工艺主要是烟台大学的萃取精馏工艺和齐鲁石化研究院的两段精馏工艺。

（1）烟台大学的萃取精馏工艺

该方法已在国内申请专利。其方法是采用甲乙酮和极性溶剂，如用氮－甲酰吗啉、吗啉、氮－甲酰吗啉与吗啉混合物、环丁砜、氮－甲基吡咯烷酮等的混合物作溶剂，萃取精馏分离丁烷与丁烯，溶剂对碳四溶解性好而且粘度小，塔内基本无双液相、无发泡现象，萃取精馏塔和解析塔都在加压下操作，塔顶温度45℃左右，塔釜温度低于170℃，溶剂比9～15，丁烯产品纯度＞97％，必要时可以达到99％以上，丁烯收率95％～97％。

采用此工艺在国内一套甲乙酮装置上应用，效果较好，丁烯-1的浓度可达到98%。 由于采用的萃取剂的选择性比吗啉和N-甲基吗啉差一些，要达到同样的萃取效果，设备要大一些。由于甲乙酮的沸点较低（80℃），C4中带的甲乙酮较多，导致甲乙酮消耗较大。

(2) 齐鲁石化研究院MTBE/丁烯-1工艺

该工艺是将原料C4经过MTBE醚化脱除异丁烯，再水洗除去醚后C4中的甲醇，然后用普通精馏方法精制丁烯-1，一个塔脱除轻组分，一个塔脱除重组分。采用此种工艺，流程简单，以丁烯转化率高，丁烯-1纯度可达99.6%，无特殊、剧毒原料，对环境无不利影响，对污水处理无特殊要求。但分离丁烯-1塔板数目较多，回流比过大，能耗较高，丁烯-1收率较低，生产操作要求较高。故该工艺多应用于乙烯厂裂解C4中的丁烯-1分离。

国内外丁烯-1的分离技术主要分为两大类，即萃取精馏工艺和超精密精馏工艺。两种工艺在能耗和物耗上差别较大。萃取精馏工艺消耗最低，但该工艺主要用在丁烯-1制甲乙酮装置，其产品纯度低，杂质含量高，如要得到聚合级丁烯-1还需要做进一步的处理。超精密精馏工艺虽然消耗高，但产品纯度高，生产聚合级的丁烯-1产品流程简单。国内采用C4为原料路线的丁烯-1分离装置多采用此类技术。

目前国内利用混合碳四分离制取丁烯-1的工业化方法是超精密精馏法。该方法虽然分离难度大，但流程简单，易于组织；没有复杂设备，生产周期长；如与MTBE装置联合并保证醚后碳四异丁烯含量小于0.2%，可以使装置流程最短，投资最低。该技术已经完全国产化，且国内有多家填料企业可以提供高效填料，并在丁烯-1装置上进行了实际应用，因此，本项目推荐采用国产的超精密精馏工艺。该工艺是将MTBE装置的醚后C4经加氢（根据原料中丁二烯含量）后，进行脱轻和脱重两次精馏得到纯度大于99%的聚合级丁烯-1。

**3、醚后碳四制丁烯工艺流程概述**

来自界区的粗丁烯通过粗丁烯加热器E-101进入粗丁烯原料贮罐V-101。V-101中的粗丁烯由原料泵P-101抽出，由流量控制阀和进料预热器E-111加热后进入加氢反应器R-101，进料温度控制在40～60℃。

来自界区的氢气经流量控制，与加热后的原料粗丁烯在线混合，进入R-101。进入R-101的物料在贵重金属钯的催化作用下，粗丁烯中的丁二烯与氢气进行反应，反应压力控制在0.9～1.3MPa(G)。

从R-101出来的物料经压力调节进入脱轻塔下塔T-201B，T-201A/B塔再沸器E-201用0.35MPa蒸汽加热，蒸汽的量由流量调节控制。塔顶蒸出的异丁烷等轻组份进入脱轻塔冷凝器E-202进行冷凝。塔顶压力由冷凝器的冷却水量控制。在此异丁烷等组份被冷凝下来，而较轻的组份包括氢气作为燃料气通过流量控制送出界区。冷凝下来的异丁烷馏份进入脱轻塔回流罐V-201。冷凝液通过回流泵P-201一部分打入T-201B塔顶回流，其余量在控制V-201液面稳定的前提下，作为C4LPG送出界区。T-201B塔釜液经液位调节由塔中间泵P-202送至T-201A塔顶。T-201A塔釜液由液位与流量串级调节，由塔釜液泵P-203送至冷却器E-203冷却，再经干燥器R-201脱除物料中的水份，然后进入脱重塔T-202B。

T-202B塔再沸器E-204用0.35MPa蒸汽加热,，蒸汽的量由流量调节控制。T-202A塔塔顶蒸汽进入塔顶冷凝器E-205，冷凝后进入回流罐V-202。塔顶压力由冷凝器的冷却水量控制。冷凝液通过回流泵P-206一部分打入T-202A塔顶，其余量在控制V-202液面稳定的前提下，采出至成品贮罐V-203。T-202A塔釜液经液位调节由塔中间泵P-205送至T-202B塔顶。T-202B塔釜液由液位与流量串级调节，由塔釜泵P-204送至C4LPG管线。V-203中的成品丁烯-1间断地由成品泵P-207送往罐区。

**4、工艺装置“三废”排放**

正常生产时排放的废气为丁烯-1脱轻塔塔顶不凝气，主要是碳三、碳四烃、氢气、一氧化碳及氮气等，作为燃料气送出装置。当加氢反应器再生时，排除的废气主要是氢气；但干燥器再生时，排除的废气主要是含烃氮气，均送到火炬系统烧掉。事故状态下排出的物料经管线送到火炬管网。

正常生产时排出的废水主要是机泵冷却水、丁烯-1脱轻塔塔顶回流罐分水包排出的少量水、化验室排放水等，经管线排入生产污水管网。

装置产生的废渣主要是加氢催化剂和干燥剂。加氢催化剂每三年更换一次，由厂家回收或集中处理；干燥剂每两年更换一次，送到堆埋场堆埋。