**丁二烯装置**

 丁二烯是一种重要的石油化工基础有机原料和合成橡胶单体，是C4馏分中最重要的组分之一，在石油化工烯烃原料中的地位仅次于乙烯和丙烯。由于其分子中含有共轭二烯，可以发生取代、加成、环化和聚合等反应，使得其在合成橡胶和有机合成等方面具有广泛的用途，可以合成顺丁橡胶(BR)、丁苯橡胶(SBR)、丁腈橡胶、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯弹性体(SBS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂等多种橡胶产品，此外还可用于生产己二腈、己二胺、尼龙66、1,4-丁二醇等有机化工产品以及用作粘接剂、汽油添加剂等，用途十分广泛。

**丁二烯的生产方法**

目前，世界丁二烯的来源主要有两种，一种是从炼油厂C4馏分脱氢得到，该方法目前只在一些丁烷、丁烯资源丰富的少数几个国家采用。另外一种是从乙烯裂解装置副产的混合C4馏分中抽提得到，这种方法价格低廉，经济上占优势，是目前世界上丁二烯的主要来源。根据所用溶剂的不同，该生产方法又可分为乙睛法(ACN法)、二甲基甲酰胺法(DMF法)和N-甲基吡咯烷酮法(NMP法)3种。

**1 、乙腈法**

 该法最早由美国Shell公司开发成功，并于1956年实现工业化生产。它以含水10%的乙腈(ACN)为溶剂，由萃取、闪蒸、压缩、高压解吸、低压解吸和溶剂回收等工艺单元组成。1977年Shell公司在改造中增加了冷凝器和水洗塔，并将闪蒸和低压解吸的气相合并压缩，其中约8%经冷凝送往水洗塔洗去溶剂，塔顶气相返回原料蒸馏塔，这样就除去了C4烃中的C5烃。其余气体一部分送往高压解吸塔，另一部分作为再沸气体送往萃取蒸馏塔塔底以提供热能，从而省去了一台再沸器，降低了蒸汽用量。水洗塔底溶剂的约1%送往溶剂回收精制系统，以保证循环溶剂的质量。对炔烃含量较高的原料需要进行加氢处理，或采用精密精馏、两段萃取才能得到纯度较高的丁二烯。目前，该方法以意大利SIR工艺和日本JSR工艺为代表。

 意大利SIR工艺以含水5%的ACN为溶剂，采用5塔流程(氨洗塔、第一萃取精馏塔、第二萃取精馏塔、脱轻塔和脱重塔)。在第一萃取精馏塔前加一氨水洗涤塔，用以除去原料中0.04%-0.08%(质量百分数)的醛酮。炔烃由第二萃取蒸馏塔第75块塔板侧线采出，送往接触冷凝器。脱重塔塔底和接触冷凝器底部物料合并，其热能回收后用于原料蒸发器。该工艺不仅能使丁二烯收率达到96%-98%，还能使丁二烯与炔烃分离，丁二烯产品纯度可以达到99.5%以上。该技术的特点是流程简单，溶剂解吸在萃取精馏塔下段完成；第一萃取精馏塔采用两点进料，有利于改善塔内液相的浓度分布，减少该塔上段的液相负荷，降低能耗；在第一萃取精馏塔下部设置一台换热器，起中间再沸器的作用，可充分利用塔底热能提高烃类从溶剂中的分离效率；采用在第二萃取精馏塔第75块塔板侧线除炔烃的技术，使丁二烯与炔烃几乎完全分离。

日本JRS工艺以含水10%的ACN为溶剂，采用两段萃取蒸馏，第一萃取蒸馏塔由两塔串联而成。该工艺经过了1980年和1988年两次重大的改造。1980年的改造采用热偶合技术，即将第二萃取蒸馏塔顶全部富含丁二烯的蒸汽，不经冷凝直接送入脱重塔中段，同时将脱重塔内下降液流的一部分从中段塔盘上抽出，送往第二萃取蒸馏塔作为塔顶回流液，这样第二萃取蒸馏塔塔顶不需要冷凝器，这部分的热量将全部加到脱重塔，使该塔塔底再沸器的热负荷比热偶合前降低40%左右，从而实现大幅度节能。1988年的改造主要解决系统热能回收问题，即在提浓塔和脱轻塔安装中间冷凝器，将提浓塔从进料板附近上、下两段串联相接，这样即可使上塔负荷大幅度降低，又不会影响塔的操作条件。将塔分为上下两段，下塔操作压力提高，塔内温度相应升高，这样中间冷凝器就可回收到高品位的热能。此外，溶剂回收塔塔底废水的热能，可用于该塔进料管线的预热器，加上解析塔从侧线采出炔烃也可回收部分热能，因而该工艺在同类工艺中的能耗是最低的。

采用ACN法生产丁二烯的特点是：(1)沸点低，萃取、汽提操作温度低，易防止丁二烯自聚；(2)汽提可在高压下操作，省去了丁二烯气体压缩机，减少了投资；(3)粘度低，塔板效率高，实际塔板数少；(4)毒性微弱，在操作条件下对碳钢腐蚀性小；(5)丁二烯分别与正丁烷、丁二烯二聚物等形成共沸物，溶剂精制过程复杂，操作费用高；(6)蒸汽压高，随尾气排出的溶剂损失大；(7)用于回收溶剂的水洗塔较多，相对流程长。

**2、 二甲基甲酰胺法**

二甲基甲酰胺法(DMF法)又名GPB法,由日本瑞翁公司于1965年实现工业化生产，并建成一套4.5万吨/年生产装置。该生产工艺包括四个工序，即第一萃取蒸馏工序、第二萃取蒸馏工序、精馏工序和溶剂回收工序。原料C4汽化后进入第一萃取精馏塔，溶剂DMF由塔的上部加入。溶解度小的丁烷、丁烯、C3使丁二烯的相对挥发度增大，并从塔顶分出，而丁二烯、炔烃等和溶剂一起从塔底导出，进入第一解吸塔被完全解吸出来，冷却并经螺杆压缩机压缩后进入第二萃取精馏塔进一步分离。不含C4组分的溶剂从解吸塔底高温采出，用作萃取精馏、精馏、蒸发等工序的热源，热量回收后重新循环使用。炔烃、丙二烯、硫化物、羰基化合物这些有害杂质在溶剂中的溶解度较高，为防止乙烯基乙炔爆炸，并进一步回收溶剂中的丁二烯，第二萃取塔底排出的富溶剂送往丁二烯回收塔，塔顶为粗丁二烯。回收塔塔顶馏出的丁二烯和少量杂质返回第二萃取塔前的压缩机人口，塔釜含炔烃的溶剂送至第二解吸塔，从该塔塔顶分出乙烯基乙炔，稀释后用作锅炉燃料，釜液为溶剂，循环回萃取精馏塔。经两段萃取精馏得到的粗丁二烯中的杂质采用普通精馏除去。比丁二烯挥发度大的C3、水分等，在脱轻塔顶除去，比丁二烯挥发度小的残余2-丁烯、1，2-丁二烯、C5以及在生产过程中产生的少量丁二烯二聚物在脱重塔塔底除去。脱重塔顶可以得到纯度在99.5%以上的聚合级丁二烯。

DMF法工艺的特点是：(1)对原料C4的适应性强，丁二烯含量在 15%-60%范围内都可生产出合格的丁二烯产品；(2)生产能力大，成本低，工艺成熟，安全性好、节能效果较好，产品、副产品回收率高达97%；(3)由于DMF对丁二烯的溶解能力及选择性比其他溶剂高，所以循环溶剂量较小，溶剂消耗量低；(4)无水DMF可与任何比例的C4馏分互溶，因而避免了萃取塔中的分层现象；(5)DMF与任何C4馏分都不会形成共沸物，有利于烃和溶剂的分离，但由于其沸点较高，溶剂损失小；(6)热稳定性和化学稳定性良好；(7)由于其沸点高，萃取塔及解吸塔的操作温度都较高，易引起双烯烃和炔烃的聚合；(8)无水情况下对碳钢无腐蚀性，但在水分存在下会分解生成甲酸和二甲胺，因而有一定的腐蚀性。

3、N-甲基吡咯烷酮法

N-甲基吡咯烷酮法(NMP法)由德国 BASF公司开发成功，并于1968年实现工业化生产，建成一套7.5万吨/年生产装置。其生产工艺主要包括萃取蒸馏、脱气和蒸馏以及溶剂再生工序。粗C4馏分气化后进入主洗涤塔底部，含有8%水的N-甲基吡咯烷酮萃取剂由塔顶进入，丁二烯和更易溶解的组分及部分丁烷和丁烯被吸收，同时不含丁二烯的丁烷和丁烯从塔顶排出。主洗塔底部的富溶剂进入精馏塔，在此溶剂吸收的丁烷和丁烯被更易溶的丁二烯、丙二烯和乙炔置换出来，含有乙炔和丙二烯的丁二烯从精馏塔侧线以气态采出进入后洗塔。在后洗塔中，用新鲜溶剂将其他组分溶解，粗丁二烯由其塔顶蒸出后冷凝液化进入蒸馏工序，塔釜富溶剂返回精馏塔的中段。精馏塔釜的富溶剂先进入闪蒸罐中部分脱气，再进人脱气塔脱烃，并控制NMP中的水平衡，少量炔烃从侧线离开脱气塔，其余脱下的烃经冷却塔进入循环压缩机，最后返回精馏塔底部。从后洗塔出来的粗丁二烯在第一蒸馏塔脱除甲基乙炔，在第二蒸馏塔中脱除1，2一丁二烯和C5烃，由第二蒸馏塔顶得到丁二烯产品。汽提后的溶剂抽出总量的0.2%进行再生，以免杂质积累。

NMP法工艺的特点是：

(1)溶剂性能优良，毒性低，可生物降解，腐蚀性低；(2)原料范围较广，可得到高质量的丁二烯，产品纯度可达99.7%-99.9%；(3)C4炔烃无需加氢处理，流程简单，投资低，操作方便，经济效益高；(4)NMP具有优良的选择性和溶解能力，沸点高、蒸汽压低，因而运转中溶剂损失小；(5)热稳定性和化学稳定性极好，即使发生微量水解，其产物也无腐蚀性，因此装置可全部采用普通碳钢。

4、生产工艺新进展

近年来，美国UOP和BASF公司共同开发出抽提联合工艺,即将UOP的炔烃选择加氢工艺(KLP工艺)与BASF公司的丁二烯抽提蒸馏工艺结合在一起,先将C4馏分中的炔烃选择加氢,然后采用抽提蒸馏技术从丁烷和丁烯中回收1,3-丁二烯。在加氢工序中,原料C4馏分与一定计量的氢气混合,进入装有KLP-60催化剂的固定床反应器中,并采用足够高的压力使反应混合物保持液相。随后KLP反应器流出物进入蒸馏塔中进行汽化,并作为抽提工序的原料,同时移除工艺过程中形成的少量重质馏分。在丁二烯抽提工序中,从蒸发器顶部出来的蒸汽进入主洗涤塔,并用NMP进行抽提蒸馏。塔底富含丁二烯的物流进入精馏塔,然后再进入最后一个蒸馏塔,可产出纯度大于99.6%的1,3-丁二烯。该工艺的优点是丁二烯产品纯度高,收率高,公用工程费用低,维修费用低,操作安全性高。

对于丁二烯抽提过程,最近有报道称采用一种分壁式技术(Divided-wall Technology)可以改进传统的抽提工艺,降低装置能耗和投资成本。传统的丁二烯抽提工艺为浓缩的粗C4馏分先通过吸收工序(含主洗涤器、精馏器和后洗涤器),再将从后洗涤器顶部馏出的粗丁二烯在两个精馏塔中进行精馏。在第一个精馏塔中馏出轻质馏分;在第二个精馏塔中,重质馏分被分离后从塔底移除,丁二烯产品从塔顶馏出。采用分壁式技术后,可使两步精馏工序在一个装备中进行,这样就可节省1-2个热交换器和外围设备。

分壁式精馏塔由6个区域组成,分别为第1区域(精馏段,重组分和轻组分/丁二烯分离)、第2区域(提馏段,轻组分和重组分/丁二烯分离)、第3区域(精馏段,丁二烯和轻组分分离)、第4区域(提馏段,丁二烯和重组分分离)、第5区域(提馏段,丁二烯和轻组分分离)、第6区域(精馏段,丁二烯和重组分分离)。对这几个区域进行优化设计,如调整分壁长度、进料塔板位置及塔顶回流比等,可进一步降低精馏的投资和操作成本。在该塔设计中可应用计算机软件模拟技术,按照装置的实际运行条件进行模拟试验,整个过程的物料平衡达到99.99%以上。除精馏工序外,分壁式技术还可应用于吸收工序的设计,基本思路是将精馏器和后洗涤器结合在一个分壁塔中。将设计的分壁接近于塔的顶部,以使粗丁二烯和C4气相混合物流从塔顶溢出。在整个丁二烯抽提过程中两处采用分壁式技术后,工艺流程大大简化,从而降低了投资成本和维修成本,同时也降低了因丁二烯自聚导致爆炸的可能性。