

煤基烯烃混合碳四增产丁烯-1 工艺路线探讨及应用

吴春雷 (中煤陕西榆林能源有限公司化工分公司, 陕西 榆林 719000)

摘要: 随着我国化工产业的不断发展, 尤其是石油化工、煤化工行业中副产混合碳四资源的不断增加, 通过碳四分离方法产生的 1-丁烯也在逐年增加, 从而带动了 1-丁烯产业的发展。1-丁烯产业的发展促进对 1-丁烯的下游产品及其生产工艺的开发利用的深入研究。丁烯-1 是生产线性低密度聚乙烯树脂、高密度聚乙烯、聚丁烯等树脂的关键原料, 在国际国内丁烯-1 日趋紧缺的形式下, 如何选择恰当的、可实际运用的工艺路线制取丁烯-1, 以延长下游树脂产业链是研究的重点。本文介绍了可以用来制取丁烯-1 的多种工艺路线, 最终确定了以混合碳四为原料, 在催化剂作用下, 制取丁烯-1 的工艺路线, 同时详细介绍了项目采用的原理和项目的成功应用情况。

关键词: 丁烯-1; 混合碳四; 工艺路线; 制取; 催化剂

1 引言

丁烯-1 是一种化学性质比较活泼的 α -烯烃, 是炼厂碳四和裂解碳四烃的重要组分。高纯度丁烯-1 (98% 以上) 主要用于生产线性低密度聚乙烯树脂 (LLDPE)、高密度聚乙烯 (HDPE)、聚丁烯 (PB) 树脂等。对于地处大西北的煤制烯烃装置而言, 由于下游 LLDPE 的产能较大, 煤制烯烃装置副产的碳四中丁烯-1 不能满足 LLDPE 的生产要求, 存在不同程度的缺口。目前, 全球对聚丁烯-1 的需求量正以每年 4%~5% 的速率增长, 国内的需求量也逐年增大, LLDPE 和 HDPE 的全球总产能超过 8400 万 t。国产的低密度聚乙烯树脂远不能满足国内市场的需求, 每年有近 50% 的原料需要进口。而对于高密度聚乙烯及聚丁烯-1 树脂而言同样面临原料供需紧张的矛盾。

2 工艺路线选择

丁烯-1 生产路线主要有两种, 一种是以乙烯为原料的齐聚工艺, 另一种是以碳四烃为原料的抽提或分离工艺。近些年来, 由于乙烯供需矛盾十分突出, 且价格较高, 采用乙烯二聚生产丁烯-1 的技术路线面临生产成本偏高的巨大压力, 并已逐步退出市场。碳四馏分通过抽提工艺得到丁烯-1 的技术路线, 通常先抽提丁二烯或加氢除去丁二烯, 然后通过异丁烯醚化脱除异丁烯后, 再精密分离后得到纯度较高的丁烯-1 产品, 同时得到富含丁烯-2 的烃类混合物 (主要是丁烯-2 及正丁烷), 与丁烯-1、异丁烯和丁二烯相比, 丁烯-2 的工业应用价值较低, 世界上大多数石化公司均把富含丁烯-2 的剩余碳四烃用作燃料。如果将这部分丁烯-2 通过丁烯-2 异构增产丁烯-1 反应转化为丁烯-1, 实现增产高纯度丁烯-1 的目的, 对于提高碳四烃综合利用价值, 提升企业经济效益意义非常重大。

国内外丁烯-1 工艺技术分析。1-丁烯产品的生产方法主要分为混合碳四分离方法和化学合成方法 (乙烯二聚法)。目前, 我国 1-丁烯的生产主要以混合碳四分离方法为主。混合碳四主要来源于石油化工行业的蒸汽裂解装置、催化裂化 (FCC) 装置及煤化工行业煤制

烯烃 MTO 装置。石油化工及煤化工行业副产的混合碳四虽然在成分上不尽相同, 但均含有大量的 1-丁烯, 此外, 还含有丁烷、丁二烯、2-丁烯、异丁烯等组分。

德国 Krupp Uhde 公司在芳香烃萃取精馏方面有着丰富的经验, 开发出能够分离正丁烯 1-丁烯、2-丁烯和丁烷的先进萃取精馏技术。该技术采用吗啉和 N 甲酰吗啉混合物作萃取剂, 具有较高的选择性、溶解性、化学稳定性及热稳定性, 能够简单有效地分离正丁烯与丁烷, 其分离效果远远超过 DMF 及乙腈等传统萃取剂, 并且不产生缩聚、结胶等现象, 从而降低了萃取剂的消耗量, 提高了萃取剂的利用率。

Krupp Uhde 公司的萃取精馏工艺流程, 首先将含混合碳四原料送至萃取精馏塔, 通过萃取过程, 在塔底得到含有正丁烯的萃取剂 (塔顶为丁烷及其他低碳烯烃)。其次再将其送至汽提塔, 采用普通精馏将正丁烯从萃取剂中分离出来, 即可获得纯度为 97% 左右的正丁烯口。最后若要进一步得到 1-丁烯可采用催化异构的方法将正丁烯中的 2-丁烯进行丁烯-2 异构增产丁烯-1, 最终获取 1-丁烯产品。

瑞翁 (Zeon) 法 GPD 工艺是以 GPB 工艺生产丁二烯工艺为基础, 采用极性溶剂将 1,3 丁二烯和异丁烯从混合碳四馏分中脱除, 再将 1-丁烯进一步分离的工艺。该工艺所采用的极性溶剂溶解性好, 相对挥发性优于其他溶剂, 混合碳四首先进入第一萃取精馏塔, 通过萃取精馏分离, 塔底为丁烯与溶剂混合物, 塔顶为丁烷。由第一萃取精馏塔塔底出来的丁烯与溶剂再进入第一溶剂回收塔中进行丁烯与溶剂分离。丁烯由第一溶剂回收塔顶部产出, 进入第一精馏塔分离出 2-丁烯, 剩余物料再经过第二次萃取精馏后即可得到 1 丁烯产品。

UOP 公司采用的工艺也是首先将混合碳四进行醚化, 而后采用 FLEX 工艺, 用于吸附、分离烯烃和烷烃及丁烯丁烯-2 异构增产丁烯-1 工艺相结合的方法来生产 1 丁烯。该工艺对 1-丁烯产品的收率可达 90%。

法国石油研究院开发的 Alphabutol 工艺, 生产 1-丁烯采用的化学合成方法为乙烯二聚法。该工艺采用

Zegler-Netta 型系列催化剂, 通过乙烯二聚生产高纯度 1-丁烯。Alphabutol 工艺简单, 操作压力小, 操作温度低, 该反应过程均在液相中进行, 易于操作控制。但是, 该工艺生产的 1-丁烯成本较高, 仅适合于没有混合碳四或产量较小, 而又迫切需要 LLDPE 共聚单体的情况。

随着我国化工技术的不断进步, 国内各研究院所也提出了分离混合碳四生产 1-丁烯的工艺。这些工艺基本上是以化学反应脱除混合碳四中的丁二烯和异丁烯, 再分离生产 1-丁烯。如烟台大学的萃取精馏工艺和齐鲁石化的两段精馏工艺等。这些工艺根据混合碳四来源的不同而各自具备自身的优势, 并且已有了多套工业化装置。

本项目根据混合碳四中的各种组分沸点相差不大的特点, 采用化学反应分离法将丁二烯、异丁烯从混合碳四中脱除。脱除丁二烯主要采用加氢法与萃取精馏相组合的方法。脱除异丁烯主要采用甲醇醚化反应法及异丁烯聚合反应法, 生成中、小分子聚丁烯以及两种反应的组合。混合碳四脱除丁二烯、异丁烯后, 再通过精馏工艺将其他组分分离, 最终获得纯度为 95%~99% 的 1-丁烯产品。

3 项目简介

3.1 装置概况

某煤制烯烃的年产丁烯-1 (折纯后) 2 万 t/a 丁烯-2 异构增产丁烯-1 工业装置, 能够利用丁烯-1 装置的副产重碳四作为丁烯-2 异构增产丁烯-1 原料, 反应产物经热量回收、提浓后返回到丁烯-1 装置的第一精馏塔, 依托丁烯-1 装置分离精制得到丁烯-1 产品, 实现增产丁烯-1 的目的。该装置从 2016 年 10 月 12 日一次性开车成功, 开车至今运行稳定, 已创造了累计运行超过 12000h 的佳绩, 碳四年处理量达到 8.75 万 t, 增产丁烯-1 产品 3.1 万 t, 稳定运行时间处于世界领先水平。

3.2 项目工艺原理

原料混和碳四在丁烯-2 异构增产丁烯-1 催化剂作用下, 在固定床反应器内发生催化反应。由于烯烃性质比较活泼, 因此, 碳四烯烃在优先进行顺反丁烯-2 异构增产丁烯-1 和双键丁烯-2 异构增产丁烯-1 主反应的同时, 不可避免会发生骨架丁烯-2 异构增产丁烯-1 反应、聚合反应、裂解反应以及氢转移反应, 这些副产物的生成不仅会影响目的产物选择性及收率, 同时可能影响到产品的纯度和等级, 严重时可能导致产品不合格。因此, 催化剂活性中心的种类及分布的控制尤为重要, 尤其要修饰催化剂表面的酸性位, 不宜太强, 也不宜太弱, 从而在保证丁烯双键丁烯-2 异构增产丁烯-1 反应的同时, 避免异丁烯及其他裂解、聚合副产物的生成。另外, 更为关键的是高温状态下烯烃比较活泼的性质造成极易在催化剂表面结焦导致催化剂失活, 大大缩短催化剂的活性周期。在本工艺中采用特殊制备的固体酸催化剂, 充分利用固体酸在宽泛的反应条件下均具有良好

的反应性能, 以及较强的抗杂质、抗结焦性能, 以实现丁烯-2 异构为丁烯-1 的反应。

3.2.1 丁烯-2 异构增产丁烯-1 反应系统原理、作用

丁烯-2 异构增产丁烯-1 反应系统包括进料汽化、进/出料换热、进料加热、丁烯-2 异构增产丁烯-1 反应等部分。来自丁烯-1 装置第二精馏塔的混合碳四作为本装置的原料进入进料缓冲罐, 并与丁烯-1 提浓塔塔釜返回的碳四混合。进料缓冲罐设有热虹吸式的进料蒸发器将物料汽化, 汽化热源采用低低压蒸汽, 蒸汽凝液收集至蒸汽凝液罐, 送至蒸汽凝液总管。汽化后的混合碳四在进/出料换热器中与反应气进一步换热至 250℃ 左右进入加热器, 加热器采用电加热的方式将原料加热到反应所需温度后从顶部进入反应器, 进行丁烯-2 异构增产丁烯-1 反应。反应器出口气体与进料混合碳四在进/出料换热器中换热, 换热后的反应气体温度降至 114℃ 左右, 进入丁烯-1 提浓塔。

开工期间, 利用氮气吹扫, 置换出系统中残留的空气, 并完成对反应器的预热。之后, 来自丁烯-1 装置的混合碳四在进料蒸发器中汽化后由加热器加热后至反应温度, 进入丁烯-2 异构增产丁烯-1 反应器。丁烯-2 异构增产丁烯-1 反应器为立式轴向单段反应器, 反应空速为 4h^{-1} 左右。反应器内装填丁烯-2 异构增产丁烯-1 催化剂, 为监控反应器催化剂床层的温度、反应器压降和反应器进出料组分变化, 反应器催化剂床层设置有三个层面的测温点, 进出口设置压差仪和在线分析仪。

反应系统设置有进出料换热器进料量低低、加热器出口温度高高、丁烯-1 提浓塔塔顶压力高高等紧急停车联锁系统。

3.2.1.1 化学反应

丁烯-2 双键丁烯-2 异构增产丁烯-1 制丁烯-1 过程是多个平行顺序反应耦合在一起的复杂反应体系。在丁烯-2 双键丁烯-2 异构增产丁烯-1 制丁烯-1 的过程中, 除双键异构生成丁烯-1 外, 丁烯还会发生顺反异构、骨架异构、裂解、聚合及氢转移反应等。

从动力学角度, 顺反丁烯-2 之间的丁烯-2 异构增产丁烯-1 反应优于丁烯-2 与丁烯-1 之间的双键丁烯-2 异构增产丁烯-1 反应, 而正丁烯骨架丁烯-2 异构增产丁烯-1 反应生成异丁烯的活化能要高于正丁烯之间丁烯-2 异构增产丁烯-1 反应的活化能。一般认为, 丁烯双键丁烯-2 异构增产丁烯-1 反应以单分子机理为主, 双分子机理为辅, 但双分子机理的存在可能导致轻重组分等副产物的生成。对于增产丁烯-1 的烯烃丁烯-2 异构增产丁烯-1 技术而言, 催化剂的关键之一是有有效控制催化剂活性中心的种类及分布, 尤其要抑制丁烯双键丁烯-2 异构增产丁烯-1 反应过程中碳八中间体的形成, 从而避免骨架异构体异丁烯及其他裂解及聚合副产物的生成。

3.2.1.2 影响反应的因素

在催化反应过程中,影响反应过程的因素主要有:温度、压力、空速等。操作过程中需要综合考虑这多种因素的影响,以达到目的产物收率和选择性的最大化。

3.2.1.2.1 温度

丁烯丁烯-2异构增产丁烯-1反应是典型的可逆反应,一般情况下丁烯丁烯-2异构增产丁烯-1产物分布主要受热力学因素控制。反应温度越高越有利于提高丁烯-1的收率,但温度越高,带来的问题是丁烯-1的选择性降低。温度过高的另外一个缺点是导致催化剂寿命缩短。适宜的反应温度区间在250~350℃之间。

3.2.1.2.2 压力

丁烯双键丁烯-2异构增产丁烯-1过程中主反应为等分子反应,从热力学角度看,反应压力不改变反应过程中丁烯-1的平衡收率。因此,总体而言,反应对压力变化的影响不敏感。但是伴随主反应而发生的裂解及聚合等副反应是增分子及分子数减少的反应,压力太低或太高对丁烯-1选择性均不利。推荐的压力范围在0.3~1.5MPaG之间。

3.2.1.2.3 空速

空速是影响丁烯丁烯-2异构增产丁烯-1过程非常重要的因素,空速的高低不仅在一定程度上影响到反应器的尺寸、催化剂的负荷、再生周期,而且对催化剂的寿命及目的产物的收率均产生影响。

在温度、压力、稀释比、催化剂型号等因素一定的条件下,随空速的增加,丁烯-2的转化率及丁烯-1的收率逐渐降低,丁烯-1的选择性逐渐升高。这是因为空速低时,停留时间长,副反应发生的几率增加,转化率高,选择性低,反之转化率低,选择性提高。另外,空速太低,反应器的处理效率太小,空速过高催化剂负荷过重,对催化剂的寿命以及床层压降等均产生不利影响。本工艺反应器的适宜反应空速为3~7h⁻¹。

3.2.2 丁烯-1提浓系统原理、作用

丁烯-1提浓系统包括丁烯-1提浓塔及其附属的设备等部分。气相反应产物进入丁烯-1提浓塔中段,塔顶获得浓度为50%左右的粗丁烯-1。塔顶冷凝器采用循环冷却水冷凝,塔顶回流罐液相经丁烯-1提浓塔回流泵升压后,一部分作为回流返回丁烯-1提浓塔,一部分作为本装置产品送往选择性加氢装置。在装置开车初期或不正常运行时,此部分出料作为不合格产品送往中间罐。塔底出料主要为丁烯-2的混合碳四馏分,部分作为循环进料返回至进料缓冲罐循环利用,部分经过釜液冷却器冷却后送至丁烯歧化制丙烯装置。

塔顶设有压力超高联锁控制,塔顶压力由回流罐来调节。塔顶回流流量与回流罐液位串级调节,塔顶出料流量则采用定流量调节。在塔顶泵和釜液出料泵出口处设置取样分析口,分析组分浓度。塔釜再沸器为立式热虹吸式,热源采用低低蒸汽,低低蒸汽流量定流量

调节。蒸汽凝液收集至蒸汽凝液罐,送至蒸汽凝液总管。

3.2.3 选择加氢系统原理、作用

由于丁二烯的浓度较低,为了保证丁烯-1的收率,选择加氢单元采用单台反应器。加氢反应器为绝热固定床反应器,在Pd催化剂的作用下,对二烯烃进行选择性加氢,加氢反应为放热反应,反应床层有一定的温升,加氢反应器床层间的温升一般控制在12℃左右,温升的大小主要取决于原料中丁二烯的浓度。为降低因反应热引起的加氢反应器床层间剧烈温升,将加氢后的物料循环一部分至加氢反应器入口(碳四原料缓冲罐),降低反应器入口的丁二烯浓度,实现床层间的平稳温升,加氢后的轻物料,经冷却器冷却后进入下一生产工序。

混合碳四经过加氢脱二烯烃和炔烃工艺应达到以下目的:二烯烃和炔烃残余量最少;丁烯-1异构成丁烯-2的量最少;正构丁烯加氢成丁烷的量最少,即:丁烯和异丁烯加氢成丁烷。

二烯烃和炔烃的加氢反应涉及相当复杂的机理,连串反应和和反应都会发生。丁烯-1异构成丁烯-2的反应速率比二烯烃和炔烃的反应速率低,单烯烃的加氢反应速率比丁烯-1异构成丁烯-2的反应速率低,带侧链的单烯烃的加氢反应速率更低,只有当反应条件不适和二烯烃和炔烃几乎已完全被加氢之后,这些副反应才能显著表现出来,所以只要控制合适的工艺条件,可以做到丁烯-1的高收率和单烯烃不损失。

4 结论

混合碳四通过丁烯-2异构反应转化为丁烯-1,实现增产高纯度丁烯-1的目的,对于提高碳四综合利用价值、提升企业经济效益意义非常重大。2016年,该技术成功应用于某煤制烯烃项目,建成世界上规模最大的采用煤化工副产碳四增产2万t/a丁烯-1的工业装置。该技术的成功应用,不但提高了丁烯生产装置的效率,又提升了碳四资源的综合利用价值,具有良好的经济效益,为我国西北地区提供了稀缺的丁烯-1货源,产生了良好的社会效益,同时为同行业丁烯-2异构增产丁烯-1技术广泛应用提供了经验借鉴,在煤化工行业中起到了示范作用,促进了国内丁烯-1产业快速稳定的发展。

参考文献:

- [1] 苟荣恒.煤制烯烃碳四的综合利用[J].广东化工,2014,41(27):13175-176.
- [2] 闫国春.甲醇制烯烃工艺副产碳四的综合应用[J].内蒙古石油化工,2007,20(08):47-50.
- [3] 张兴山,李亚弟.煤制烯烃混合碳四的利用探讨[J].化工管理,2017,43(03):147+149.
- [4] 杨为民.碳四炔转化与利用技术研究进展及发展前景[J].化工进展,2015,34(28):8-16.