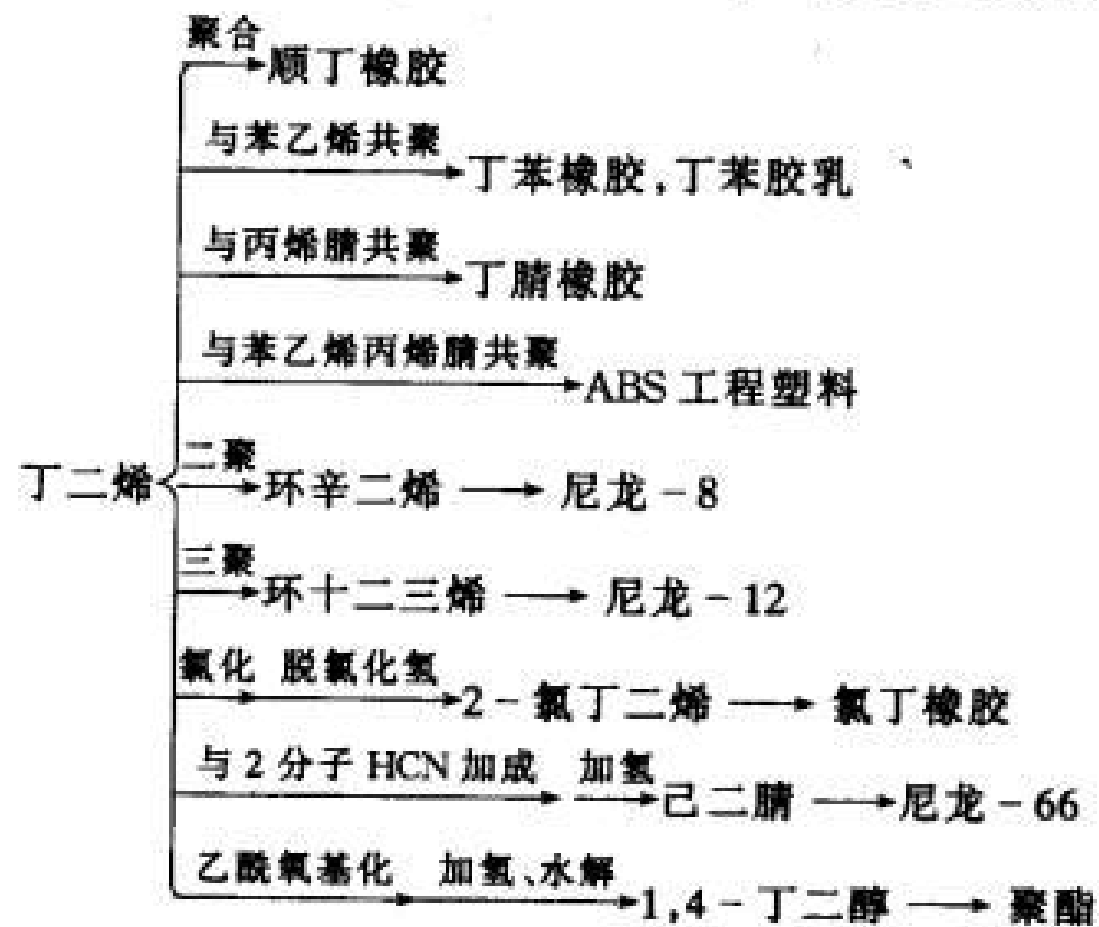


## 六、正丁烯氧化脱氢制丁二烯

丁二烯是最简单的具有共轭双键的二烯烃,易发生齐聚和聚合反应,也易与其它具有双键的不饱和化合物共聚,因此是重要的聚合物单体,主要用来生产合成橡胶,也用于合成塑料和树脂,丁二烯的主要用途见表 3-2-22。

表 3-2-22

丁二烯的主要用途



## 1. 生产方法

(1) 从烃类热裂解制低级烯烃的副产  $C_4$  馏分得到。

目前获取丁二烯的最经济和最主要的方法。 $C_4$  馏分产量约为乙烯的 30% ~ 50%，其中丁二烯含量可高达 40% 左右。

由  $C_4$  馏分制取丁二烯的一种分离方案示于图 3-2-37。由于  $C_4$  馏分各组分的沸点相近(正丁烯,异丁烯和丁二烯的沸点分别为 $-6.3$ ,  $-6.9$ 和 $-4.4^{\circ}C$ ),工业上通常采用萃取精馏法将它们分离,所用的萃取剂有: $N$ -甲基吡咯烷酮,二甲基甲酰胺和乙腈等。

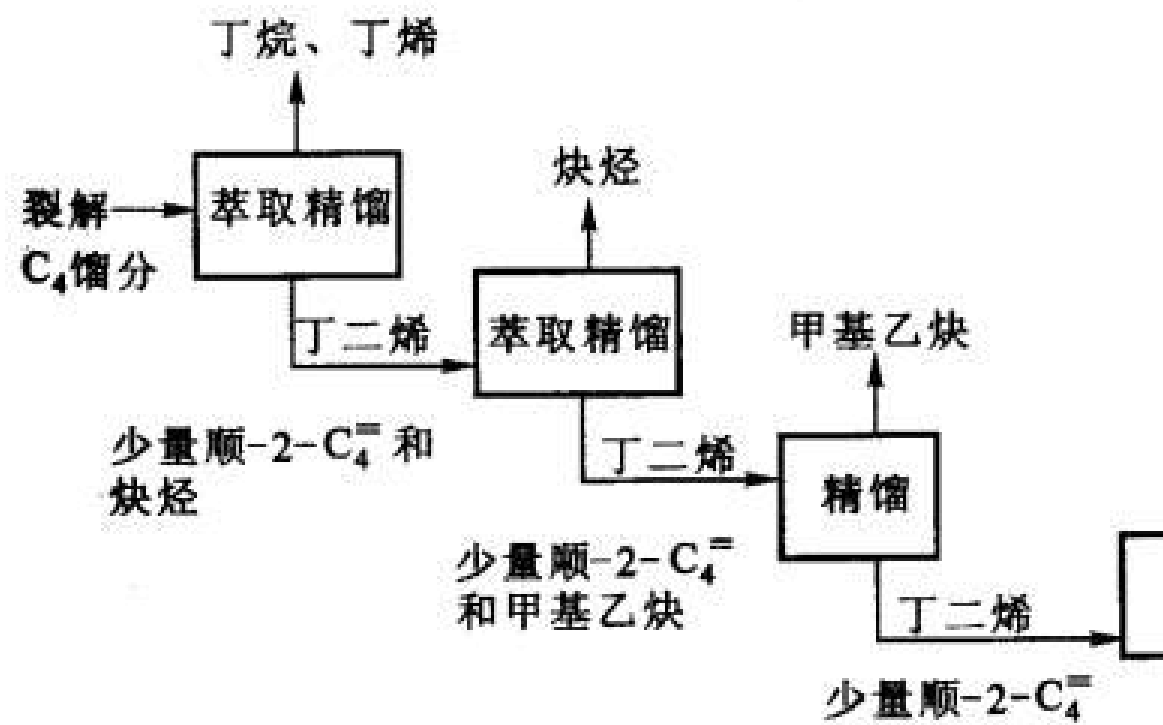
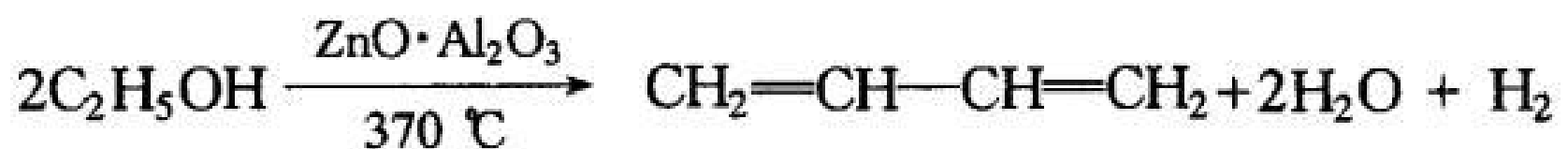


图 3-2-37 由  $C_4$

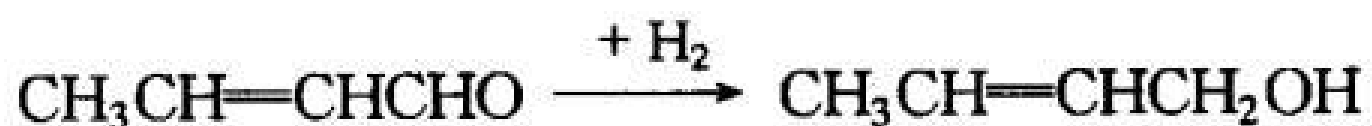
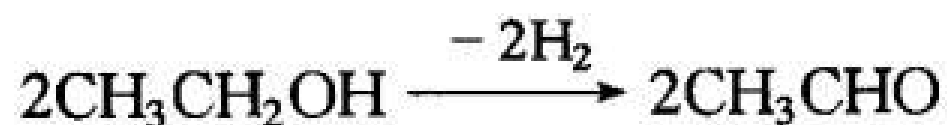
馏分制取丁二烯的工艺流程

## (2)由乙醇生产丁二烯

乙醇合成丁二烯的总反应式为

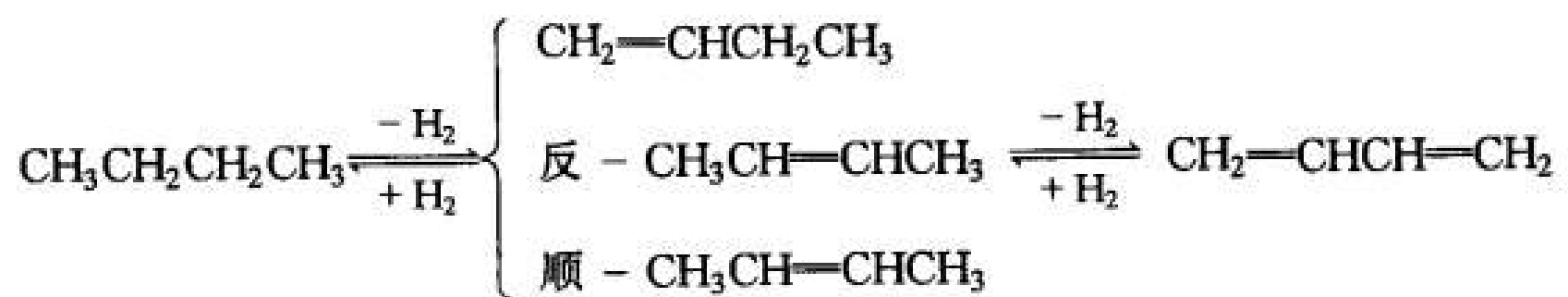


实际上反应经过一系列阶段



属气-固相催化反应,在常压或减压下进行,从丁二烯中分离出的乙醛返回反应系统。世界上采用本法生产丁二烯的不多。

(3)由正丁烷和正丁烯脱氢生产丁二烯  
正丁烷脱氢是连串可逆反应



脱氢反应第一阶段得到三种正丁烯异构体,第二阶段三种丁烯异构体继续脱氢得到1,3-丁二烯。两个阶段的热效应分别为-126kJ/mol 和-113.7kJ/mol。脱氢是吸热而且是摩尔数增加的反应,因而采用高温和低压(甚至负压)对脱氢反应是有利的,由于高温下副反应激烈,副产物增加,故要采用催化活性高,选择性好的催化剂。如同乙苯脱氢一样,在反应第二阶

段尚需添加水蒸气以降低丁烯的分压,提高反应平衡转化率,减少副反应(特别是丁烯热分解以及缩聚成焦反应),帮助清除催化剂表面结炭以及为脱氢反应提供热量等。由于烯烃缩聚成焦反应比较利害,为保持催化剂活性,需频繁再生,因此脱氢周期较短,一般为几小时,甚至几分钟,需专门设置再生器或设置几台(一般为2~3台)反应器切换输流使用,为此需要设置复杂的自动控制系统。

将正丁烷脱氢制丁二烯分二步进行的方法称为二步脱氢法。由正丁烷脱氢制混合丁烯为第一步,在540~550℃,0.12MPa 下进行,采用负载在氧

化铝上的氧化铬催化剂(氧化铬含量为10% ~20%,甚至高达40%),助催化剂是氧化钾、氧化铈、氧化铍、氧化锆、氧化铯和氧化铷等。这种铝铬催化剂对水很敏感,要求原料必须严格脱水。脱氢反应器和再生器均为沸腾床反应器,丁烷单程转化率41% ~45%,选择性71% ~74%,丁烯和丁二烯单程收率30% ~32%(其中含2.5%的丁二烯)。未转化的原料丁烷经回收后循环使用。

经与原料丁烷分离后的混合丁烯,进入正丁烯脱氢制丁二烯系统(即第二步),采用铁系催化剂(例如 Shell 205)和磷酸铬钙镍催化剂,反应温度650℃左右,水

蒸气-正丁烯(重量)为 8~20 : 1。单程转化率 20% ~30%，选择性 75% ~85%，丁二烯单程收率 25% 左右。采用两台并联的绝热式反应器,脱氢和再生轮流切换使用。由于使用大量水蒸气,第二步能耗大约是第一步的 5 倍,从而使整个脱氢过程生产成本大大提高。

由正丁烷在同一台反应器内经二次脱氢直接制取丁二烯的方法称为一步脱氢法。采用铝铬催化剂,反应温度 590 ~ 630 °C,压力 0.017MPa, 正丁烷单程转化率约 20%，选择性约 60%，丁二烯单程收率约 11.1%，并联 5~8 台绝热式反应器，脱氢和再生轮流切换使用。由于不配入

水蒸气,催化剂极易因表面结炭而失活,操作周期仅为 13~22.5 分钟,其中接触脱氢 5~9 分钟,水蒸气吹扫 1.5~1.8 分钟,再生 5~9 分钟,再生气排空 1.5~2.7 分钟,因而阀门切换频繁,自控要求高。

一步脱氢法省去了回收丁烷的工序和设备,原料丁烷消耗比二步脱氢法低得多(一步法为 1.9t/t 丁二烯,二步法为 2.2~2.4t/t 丁二烯),能量消耗也低,因此生产成本低,经济性比二步法好。在工业上有较强的竞争力。

二步脱氢法或一步脱氢法得到的脱氢接触气,首先利用沸点差,采用蒸馏方法脱除甲烷、氢、 $C_3$  馏分和  $C_5$  及  $C_5$  以

得到的丁烷-丁烯-丁二烯馏分因沸点接近,常用萃取蒸馏法分离。

(4)正丁烯氧化脱氢法制丁二烯 在脱氢反应气中加入适量的氧来迅速除去脱氢反应中产生的氢,这就是氧化脱氢法。它有利于化学平衡和反应速度的提高。氧化脱氢法有如下优点:

反应温度较低 正丁烯制丁二烯只需  $400 \sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,比通常的脱氢反应低  $100 \sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;

②通常脱氢是吸热反应(约  $126\text{kJ/mol}$ ),需补给热量,而氧化脱氢却是放热的,可省去原先的供热设备;

下工作 结炭极少,所以催化剂没有必要再生就可以长期运转;

④在通常脱氢反应中,压力对平衡转化率有很大影响,但在氧化脱氢时,压力影响甚微,所以减压或用水蒸气稀释并非一定必要;

⑤由于使用温度较低,有可能让转化率及选择性都获得提高。在通常的脱氢法中,升高温度转化率可以提高,但选择性因副反应激烈往往是下降的。

因此,烃类的氧化脱氢工艺有着光明的前景。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/937003146133006051>