



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102417432 A

(43) 申请公布日 2012. 04. 18

(21) 申请号 201110423399. 0

(22) 申请日 2011. 12. 16

(71) 申请人 天津市泰亨气体有限公司

地址 300385 天津市西青区西青开发区大寺
工业园鸿泽路 12 号

(72) 发明人 李中元

(74) 专利代理机构 天津市杰盈专利代理有限公
司 12207

代理人 朱红星

(51) Int. Cl.

C07C 11/167(2006. 01)

C07C 5/333(2006. 01)

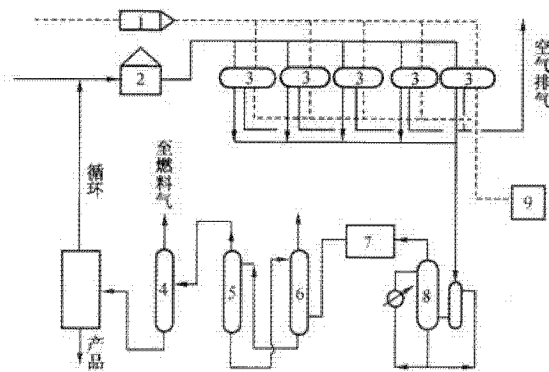
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

采用丁烷催化脱氢制备 1, 3- 丁二烯的方法

(57) 摘要

本发明公开了采用丁烷催化脱氢制备 1, 3- 丁二烯的方法。丁烷脱氢过程得到丁烯和 1, 3- 丁二烯两种产品, 反应也是强吸热反应, 必须在 500℃ 以上高温、较低的丁烷分压及有催化剂存在下进行。丁烷脱氢工业装置的反应温度在 600℃ 左右, 通过缩短接触时间来保持较低的单程转化率。



1. 一种采用丁烷催化脱氢制备 1,3-丁二烯的方法,其特征在于:

(1) 在一个反应器中,采用催化剂 18%-20% 的氧化铬浸渍在氧化铝上,然后将丁烷脱氢成丁烯,丁烯脱氢生成 1,3-丁二烯;反应温度为 550-650℃,压力为 0.0946-0.379kPa (绝对压),空速为 1-3h⁻¹ (体积);其中丁烷与催化剂的重量份数比为 1000:1

(2) 由反应器出来在急冷塔中直接与循环冷却油接触冷却,再经压缩送到吸收-稳定系统;分离出的丁烯和 1,3-丁二烯的混合物经乙腈(用量的重量份数比为 1:1)萃取蒸馏分离出聚合级 1,3-丁二烯。

2. 权利要求 1 所述的制备方法,其中所述的在一个反应器中,指的是:反应器进行的是反应及再生交替操作;其中再生操作的时间为 5-15min,催化剂寿命一般为 18-24 个月。

3. 权利要求 1 所述的制备方法,其中所述的丁烷纯度在 95% 以上。

采用丁烷催化脱氢制备 1,3-丁二烯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种烷类化工产品,特别是一种采用丁烷催化脱氢制备 1,3-丁二烯的方法,适合于化工合成 1,3-丁二烯。

背景技术

[0002] 丁二烯分子内的 C-C 单键内旋转分为顺式和反式构型。反式构型分子稳定。该品为具有微弱芳香气味的无色气体,易液化。熔点 -108.9°C ,沸点 -4.41°C ,相对密度 0.6211 ($20/4^{\circ}\text{C}$),凝固点 -108.91°C ,闪点 $< -6^{\circ}\text{C}$,折射率 1.4292 (25°C),临界温度 152°C ,临界压力 4326.58kPa,临界密度 $0.245\text{g}/\text{cm}^3$ 。与空气形成爆炸性混合物,爆炸极限 2%-11.5% (vol)。溶于醇和醚,也可溶于丙酮、苯、二氯乙烷、醋酸戊酯和糠醛、醋酸铜氨溶液中。不溶于水。在氧气存在下易聚合。贮存时可加少量(1%以下)叔丁基邻苯二酚、对苯二酚、混甲酚、二芳基胺基化合物等作稳定剂。用途:丁二烯是生产合成橡胶的主要原料,例如,丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶等等。随着苯乙烯塑料的发展,利用苯乙烯与丁二烯共聚,生产各种用途广泛的树脂(如 ABS 树脂、SBS 树脂、BS 树脂、MBS 树脂),使丁二烯在树脂生产中逐渐占有重要地位。此外,丁二烯尚用于生产乙叉降冰片烯(乙丙橡胶第三单体)、1,4-丁二醇(工程塑料)、己二腈(尼龙 66 单体)、环丁砜、蒽醌、四氢呋喃等等。因而也是重要的基础化工原料。丁二烯在精细化学品生产中也有很多用处。以丁二烯为原料制取的精细化学品。主要有以下几个方面。(1)与缺电子嗜双烯化合物发生狄尔斯-阿尔德反应,制得蒽醌,其衍生物是重要染料中间体、杀菌剂和杀虫剂。(2)与顺丁烯二酸酐(简称顺酐)反应,进而缩合,制得四氢苯酐,可作聚酯树脂、环氧树脂的固化剂和增塑剂。四氢苯酐再经硝酸氧化,可得丁烷四羧酸,是制造水溶性漆的原料。同样四氢苯酐加氢制得六氢苯二甲酸酐,可用作为环氧树脂的固化剂。(3)与二氧化硫作用,生成环丁烯砜,然后配制成水溶液在骨架镍催化剂存在下加氢,制得环丁砜,是芳烃萃取用的选择性溶剂。环丁砜和二异丙醇胺的混合物可用脱二氧化碳气体用。(4)丁二烯的线型调聚反应在工业上很有用处。线型二聚后得到八碳直链烯烃,再经醛化、加氢即得壬醇,在合成香料、表面活性剂、润滑油添加剂方面都有重要用途。用钴络合物作催化剂,其二聚、三聚、四聚体,都是合成高级醇和大环麝香的原料。

[0003] 现有技术是采用乙烯装置副产 C4 抽提(脂肪烃于 900°C 以上发生水蒸气裂解制取乙烯和其他烯烃时的副产品)。生成的丁二烯可通过乙腈或二甲基甲酰胺等极性非质子溶剂萃取出来,并蒸馏提纯。此方法主要必须与乙烯联产生产,受主产品乙烯生产量及其他产品影响很大,不能控制生产量。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的问题在于,克服现有技术的不足,提供了一种采用丁烷催化脱氢生产 1,3-丁二烯的方法。丁烷脱氢过程得到丁烯和 1,3-丁二烯两种产品,反应也是强吸热反应,必须在 500°C 以上高温、较低的丁烷分压及有催化剂存在下进行。丁烷脱氢工业

装置的反应温度在 600℃左右,通过缩短接触时间来保持较低的单程转化率来制取 1,3-丁二烯。

[0005] 为实现上述目的,本发明公开了如下的技术内容:

(1) 在一个反应器中,采用催化剂 18%-20% 的氧化铬浸渍在氧化铝上,然后将丁烷脱氢成丁烯,丁烯脱氢生成 1,3-丁二烯;反应温度为 550-650℃,压力为 0.0946-0.379kPa (绝压),空速为 1-3h⁻¹ (体积);其中丁烷与催化剂的重量份数比为 1000:1

(2) 由反应器出来在急冷塔中直接与循环冷却油接触冷却,再经压缩送到吸收-稳定系统;分离出的丁烯和 1,3-丁二烯的混合物经乙腈(用量的重量份数比为 1:1)萃取蒸馏分离出聚合级 1,3-丁二烯。

[0006] 本发明所述的制备方法,其中催化剂的制备方法如下:

本发明所述的制备方法,其中所述的在一个反应器中,指的是:反应器进行的是反应及再生交替操作;其中再生操作的时间为 5-15min,催化剂寿命一般为 18-24 个月。

[0007] 本方法用做脱氢制 1,3-丁二烯的原料丁烷纯度必须在 95% 以上。丁烷脱氢过程得到丁烯和 1,3-丁二烯两种产品,反应也是强吸热反应,为了得到工业上可行的转化率和选择性,反应必须在 500℃以上高温、较低的丁烷分压及有催化剂存在下进行。有关反应温度及压力对 1,3-丁二烯及三个丁烯异构体间的平衡关系的数据如下表中列出了典型的平衡转化率的数据。丁烷脱氢工业装置最好的反应温度在 600℃左右,为了减少结炭和副反应发生,通过缩短接触时间来保持较低的单程转化率。

[0008] 丁烷脱氢为 1-丁烯反应平衡转化率

温度/℃	平衡转化率/%	
	101 kPa(1 atm)	10 kPa(0.1 atm)
500	17	50
600	50	84
700	70	95

丁烷脱氢热力学转化率

产品	平衡转化率/%					
	101 kPa(1 atm)			10 kPa(0.1 atm)		
	600℃	700℃	750℃	600℃	700℃	750℃
1,3-丁二烯	6	27.5	45	27.5	69	82
1-丁烯	22.5	26	22.5	23	13	7.5
顺-2-丁烯	16	16	13	16.5	7.5	4
反-2-丁烯	24	23	18	25	11	6

丁烷脱氢成丁烯,丁烯脱氢生成 1,3-丁二烯两步反应在一个反应器中同时进行。过程所用催化剂由 18%-20% 的氧化铬浸渍在氧化铝上而成。反应温度为 550-650℃,压力为

0.0946-0.379kPa (绝压),空速为 $1-3\text{h}^{-1}$ (体积)。由于催化剂具有较高活性,过程无需用水蒸气稀释原料,反应沉积在催化剂上的结炭在催化剂再生时常用常压过热空气烧去,因此一组反应器进行的是反应及再生交替操作。反应时间一般为 5-15min,催化剂寿命一般为 18-24 个月,也有超过 4 年的。丁烷脱氢生成丁烯和 1,3-丁二烯的混合物,由反应器出来在急冷塔中直接与循环冷却油接触冷却,再经压缩送到吸收-稳定系统。分离出的丁烯和 1,3-丁二烯的混合物经乙腈或糠醛萃取蒸馏分离出聚合级 1,3-丁二烯。过程丁烷单程转化率只有 28%-30%,选择性为 55%-65%,总收率为 62%-63%,过程的物料平衡见下表:

过程的物料平衡

组成	产品占原料的质量分数/%			
	原料	燃料气	产品 1,3-丁二烯	其他
干气		16.3		
异丁烯		0.5		
异丁烷	1.0			
正丁烯		2.5	0.3	
正丁烷	99.0	1.8		
1,3-丁二烯		0.6	64.4	
C ₅ +、焦炭、H ₂ 、CO、H ₂ O 等				12
总计	100.0	23.3	64.7	12

本发明制备的 1,3-丁二烯具有如下的性质:

1,3-丁二烯:无色气体,易液化。熔点 -108.9°C ,沸点 -4.41°C ,相对密度 0.6211 ($20/4^{\circ}\text{C}$),凝固点 -108.91°C ,闪点 $< -6^{\circ}\text{C}$,折射率 1.4292 (25°C),临界温度 152°C ,临界压力 4326.58kPa,临界密度 $0.245\text{g}/\text{cm}^3$ 。本发明采用丁烷催化脱氢制备 1,3-丁二烯的方法与现有技术相比,具有以下优点:

(1) 本方法可以连续稳定的制备 1,3-丁二烯,解决了原有间歇精馏的不能稳定生产的弊端。

[0009] (2) 一体化连续投料生产可以更好的利用冷量与热量,使生产成本更低。

[0010] (3) 连续生产后质量稳定,可以大规模工业化生产。

[0011] 附图说明:

图 1 为丁烷一步脱氢工艺流程;其中 1-空气加热器;2-进料加热器;3-反应器;4-稳定塔;5-汽提塔;6-吸收塔;7-压缩机;8-急冷塔;9-废热锅炉。

[0012] 具体实施方式:

下面结合实施例说明本发明,这里所述实施例的方案,不限制本发明,本领域的专业人员按照本发明的精神可以对其进行改进和变化,所述的这些改进和变化都应视为在本发明的范围内,本发明的范围和实质由权利要求来限定。

[0013] 实施例 1

采用丁烷催化脱氢制备 1, 3- 丁二烯的方法：

(1) 在一个反应器中, 采用催化剂 18% 的氧化铬浸渍在氧化铝上, 然后将丁烷(98%) 脱氢成丁烯, 丁烯脱氢生成 1, 3- 丁二烯; 反应温度为 550℃, 压力为 0. 0946kPa (绝压), 空速为 1h⁻¹ (体积); 其中丁烷与催化剂的重量份数比为 1:0. 5。

[0014] (2) 由反应器出来在急冷塔中直接与循环冷却油接触冷却, 再经压缩送到吸收- 稳定系统。分离出的丁烯和 1, 3- 丁二烯的混合物经乙腈或糠醛萃取蒸馏分离出聚合级 1, 3- 丁二烯。过程丁烷单程转化率只有 30%, 选择性为 65%, 总收率为 63%,

实施例 2

(1) 在一个反应器中, 采用催化剂 20% 的氧化铬浸渍在氧化铝上, 然后将丁烷脱氢成丁烯, 丁烯脱氢生成 1, 3- 丁二烯; 反应温度为 650℃, 压力为 0. 379kPa (绝压), 空速为 3h⁻¹ (体积); 其中丁烷与催化剂的重量份数比为 1:0. 8。

[0015] (2) 由反应器出来在急冷塔中直接与循环冷却油接触冷却, 再经压缩送到吸收- 稳定系统; 分离出的丁烯和 1, 3- 丁二烯的混合物经乙腈(用量的重量份数比为 1 :1) 萃取蒸馏分离出聚合级 1, 3- 丁二烯。

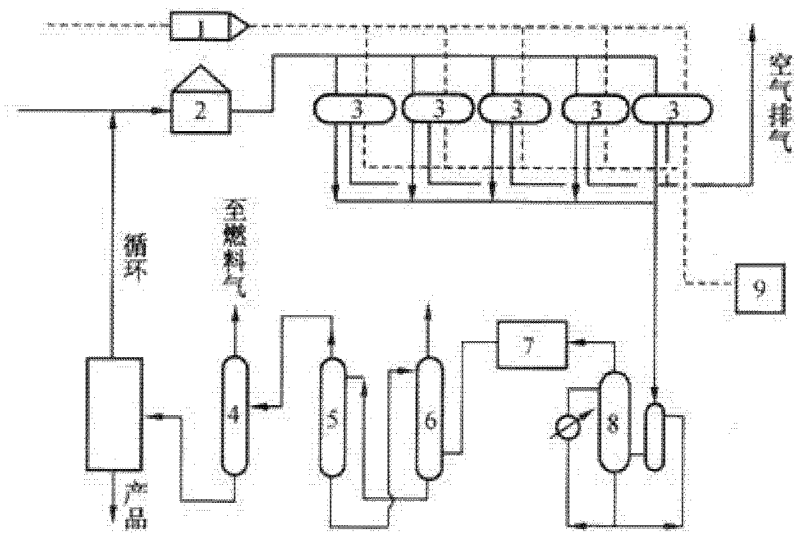


图 1