

丁二烯抽提尾气选择加氢方法及选择加氢装置

技术领域

本发明涉及石油化工领域，更具体地，涉及一种丁二烯抽提尾气选择加氢方法和
5 其选择加氢装置。

背景技术

目前丁二烯抽提装置一般通过两段萃取精馏和普通精馏的方法从乙烯装置裂解
碳四馏分中回收 1,3-丁二烯，同时副产一股富含炔烃及二烯烃的尾气。因丁二烯抽提
10 装置采用的工艺技术不同，副产的炔烃尾气有液相和气相两种状态，但共同特点为尾
气中乙烯基乙炔（VA）、乙基乙炔（EA）浓度较高，其中 VA 含量通常为 20%，最
高可达 40wt%。目前，为确保安全性，这股富含炔烃及二烯烃的尾气还需要采用碳四
抽余液稀释，随后作为液化气销售，或直接排放火炬燃烧。若将这股尾气进行回收及
利用，将会创造很好的经济效益和社会效益。

15 目前，针对这股富含炔烃及二烯烃的碳四资源，工业上主要还是通过加氢精制的
办法将其转化为高附加值的产品，其中一种方法即是选择加氢精制。虽然不饱和烃类
的加氢活性随着其不饱和程度的增加，碳四组分中的炔烃优先于二烯烃及单烯烃与氢
气发生反应，但在催化剂的作用下，碳四组分中的二烯烃与单烯烃也可以在较低温度
下与氢气发生激烈反应生成烷烃。碳四组分选择加氢反应是气、液、固三相反应，但
20 由于反应所需氢气量小，氢气受限溶解于碳四组分，再与碳四组分中的反应物如炔烃
及二烯烃等通过质量传递穿过液膜到达催化剂表面进行反应。发明人研究发现：加氢
反应受到氢气限制，在催化剂表面，氢气不足的地方，炔烃无法发生加氢反应，导致
产品中无法脱除干净，且容易发生聚合反应生成重组分降低催化剂性能；氢气过量的
地方导致炔烃加氢反应生成的二烯烃和丁烯进一步发生加氢反应生成烯烃和烷烃，导
25 致炔烃加氢反应选择性降低。

CN102285859A 公开了一种碳四物流选择加氢方法，采用以氧化铝作为载体的钨
银双组份或钨银多组分催化剂，将丁二烯含量高的碳四物流选择加氢得到富含 1-丁烯
的产品，产品中丁二烯和炔烃含量低于 10ppm，可作为 MTBE 装置的原料，但该专
利并未涉及富含乙烯基乙炔（VA）及乙基乙炔（EA）的丁二烯尾气，且氢气是通过

在反应器入口直接配入，分布容易受到设备及管道布置影响，很难确保氢气分布均匀，进而限制催化剂选择性的发挥。

CN103121905A 公开了一种丁二烯抽提尾气的回收方法，采用镍钨铜银多金属催化剂，将炔烃选择加氢得到富含丁二烯的产品，送入丁二烯装置进一步回收丁二烯。

- 5 在该方法中，氢气是通过在反应器入口直接配入，分布容易受到设备及管道布置影响，很难确保氢气分布均匀，进而限制催化剂选择性的发挥，且用于稀释原料的加氢碳四未脱除选择加氢反应产生的多聚物等重组分，容易在系统内累积从而导致催化剂的性能及寿命降低。

- 10 CN108863697A 公布了一种炔烃选择加氢回收丁二烯的方法，采用钨-钼系选择加氢催化剂，碳四物流中的炔烃经加氢后乙烯基乙炔含量低于 1.0wt%，丁二烯选择性高于 46%，产品满足丁二烯抽提装置进料要求。但该专利采用含有贵金属的钨催化剂，成本较高，且并未涉及丁二烯尾气选择加氢装置的工艺流程。

- 15 CN103787811A 公开了一种丁二烯尾气的利用方法，采用以氧化钛-氧化铝复合物作为载体的 Ni 基催化剂，将尾气中的炔烃、二烯烃及单烯烃全部加氢，产品中烯烃含量小于 5%，作为乙烯装置裂解原料，但该专利并未涉及选择加氢领域。

CN109806885A 公布了一种碳四选择加氢的 Pd_x/Cu 单原子催化剂及其制备方法，碳四物流中的不饱和烯烃经加氢后总丁烯的选择性大幅提高，但其反应温度较高，将消耗更多能耗，且未公布工艺流程。

- 20 近年来，碳四组分选择加氢催化剂研究工作较多，且催化剂的活性及选择性均得到了较大提高。但正如上文所述，氢气的非精确控制及分布不均匀严重限制了催化剂选择性的发挥，导致选择加氢反应很难同时满足炔烃及二烯烃转化率高和单烯烃收率高的要求。实际工业装置相比于实验室的小试装置，生产规模增加百倍，氢气的精确控制更困难，分布更不均匀。针对工业装置的特点，从工艺及控制方面对选择加氢反应条件进行改进显得更有必要。

- 25 因此，仍需要一种丁二烯抽提尾气的选择加氢方法及其选择加氢装置，其能够促进选择加氢反应中氢气的均匀分布，提高选择加氢反应选择性，延长催化剂的使用寿命。

发明内容

- 30 本发明的目的是为解决现有技术存在的缺陷，提供一种丁二烯抽提尾气的选择加

氢方法及其选择加氢装置。通过改进选择加氢反应所需氢气的配入及计量方法，可以解决氢气分布不均导致的反应器温度分布不均、进而导致加氢反应选择性降低的问题。在确保氢气得到精确计量的同时，促进了选择加氢反应中的均匀分布，提高选择加氢反应选择性，减少副反应的发生，延长催化剂的使用寿命。

- 5 为了实现上述目的，本发明的一方面提供一种丁二烯抽提尾气选择加氢方法，其特征在于，该选择加氢方法包括：

（1）将来自丁二烯抽提装置的含炔烃尾气送入原料罐，任选地在送入原料罐之前脱除所述含炔烃尾气中夹带的杂质；

- （2）原料罐内的碳四原料经进料泵增压至反应所需压力后，与来自一段反应器
10 出口缓冲罐的循环碳四汇合后进入一段混合器，在所述一段混合器中与氢气混合后进入一段反应器进行一段加氢反应，反应得到的一段反应物流进入一段反应器出口缓冲罐；

所述一段反应器反应所需氢气通过第一加入方式或第二加入方式配入；

- 所述第一加入方式为：反应所需的全部氢气通过所述一段反应器出口缓冲罐进
15 入，然后通过所述一段反应器出口缓冲罐出口的第一路进入所述一段反应器；

所述第二加入方式为：反应所需的部分氢气通过所述一段反应器出口缓冲罐进入，然后通过所述一段反应器出口缓冲罐出口的第一路进入所述一段反应器；另一部分氢气通过所述一段混合器进入，然后进入所述一段反应器；

- （3）所述一段反应器出口缓冲罐无气相排放，液相产品至少分为两股，第一股
20 作为所述循环碳四返回所述一段反应器，第二股作为稳定塔进料或经过进一步加氢处理后进入稳定塔；

（4）经所述稳定塔分离后采出碳四加氢产品。

- 本发明的另一方面提供一种丁二烯抽提尾气选择加氢装置，用于进行本发明的丁二烯抽提尾气选择加氢方法，其特征在于，所述装置包括：原料罐、进料泵、聚结器、
25 一段混合器、一段反应器、一段反应器出口缓冲罐、循环碳四冷却器、稳定塔和氢气进料管线；

所述原料罐、所述进料泵、所述聚结器、所述一段混合器、所述一段反应器和所述一段反应器出口缓冲罐依次连接；

- 所述一段反应器出口缓冲罐出口管线至少分为两路，第一路与所述循环碳四冷却器、所述一段混合器和所述一段反应器依次连接，第二路与所述稳定塔直接或间接连
30 接；

接；

所述氢气进料管线至少分为第一管线和任选的第二管线，第一管线与所述一段反应器出口缓冲罐连接，第二管线与所述一段混合器连接；

优选地，所述一段反应器为固定床反应器；

5 优选地，所述第一路经循环泵与所述循环碳四冷却器连接。

本发明的技术方案具有至少如下有益效果：

10 采用本发明所述的方法及装置，能够对丁二烯抽提尾气（来自丁二烯抽提装置的含炔烃尾气）充分安全地回收利用，并通过优化选择加氢工艺的氢气配入方式，采用氢气溶解的方式配入氢气，有效改善选择加氢反应中氢气的分布，解决了因氢气分布不均导致的反应器温度分布不均，提高了丁二烯尾气选择加氢反应烯烃的选择性；

15 另外，本发明可通过优化原料的稀释方式，采用 1,3-丁二烯、丁烯-1 及重组分等杂质含量低的碳四加氢产品稀释原料，可以解决原料罐高炔烃浓度的问题，可以克服气相高浓度炔烃尾气原料升压液化回收的难题，同时降低稀释碳四返混导致的 1,3-丁二烯及丁烯-1 再次加氢的几率，有效减少产品损失，提高产品收率，降低重组分杂质对催化剂的影响，延长催化剂使用寿命；

此外，本发明还可通过设置水洗塔，对丁二烯抽提尾气原料中的水溶性杂质进行脱除，提高原料适应性。

本发明的其它特征和优点将在随后的具体实施方式部分中予以详细说明。

20 附图说明

通过结合附图对本发明示例性实施方案进行更详细的描述。

图 1 示出了根据本发明的一个实施例的丁二烯抽提尾气选择加氢方法的示意图，其中：

设备标记说明：

25 11 原料罐；12 进料泵；13 聚结器；14 一段混合器；15 一段反应器；16 一段反应器出口缓冲罐；17 循环泵；18 循环碳四冷却器；19 稀释碳四冷却器；110 稳定塔；111 塔顶冷凝器；112 回流罐；113 回流泵；114 尾气冷凝器；115 稀释碳四泵；116 氢气进料管线；

物流标记说明：

30 1101 来自丁二烯抽提装置的含炔烃尾气（丁二烯尾气）；1102 稀释碳四；1107

一段反应器原料；1108 一段反应器产品；1109 循环碳四；1112 稳定塔进料；1115 稳定塔回流；1116 不凝气；1117 重组分；1118 碳四加氢产品；1201 反应补压氢气；1202 反应补充氢气。

图 2 示出了根据本发明的一个实施例的丁二烯抽提尾气选择加氢方法的示意图，
5 其中：

设备标记说明：

21 原料罐；22 进料泵；23 聚结器；24 一段混合器；25 一段反应器；26 一段反应器出口缓冲罐；27 循环泵；28 循环碳四冷却器；29 稀释碳四冷却器；210 二段进料冷却器；211 二段混合器；212 二段反应器；213 二段反应器出口缓冲罐；214 稳定塔；
10 215 塔顶冷凝器；216 回流罐；217 回流泵；218 氢气进料管线；

物流标记说明：

2101 来自丁二烯抽提装置的含炔烃尾气（丁二烯尾气）；2102 稀释碳四；2107 一段反应器原料；2108 一段反应器产品；2109 循环碳四；2115 二段反应器原料；2116 二段反应器产品；120 稳定塔回流；2121 不凝气；2122 碳四烯烃产品；2123 重组分；
15 2201 反应补压氢气；2202 一段反应混合氢气；2203 二段反应混合氢气。

图 3 示出了根据本发明的一个实施例的丁二烯抽提尾气选择加氢方法的示意图，
其中：

设备标记说明：

31 鼓风机吸入罐；32 鼓风机；33 液化冷凝器；34 碳四收集罐；35 增压泵；36
20 水洗塔；37 原料罐；38 进料泵；39 聚结器；310 一段混合器；311 一段反应器；312 一段反应器出口缓冲罐；313 循环泵；314 循环冷却器；315 稳定塔；316 塔顶冷凝器；
317 回流罐；318 回流泵；319 尾气冷凝器；320 氢气进料管线；

物流标记说明：

3101 来自丁二烯抽提装置的含炔烃尾气（丁二烯尾气）；3103 液化碳四原料；
25 3105 碳四进料；3107 一段反应器原料；3108 一段反应器产品；3109 循环碳四；3112 稳定塔进料；3115 稳定塔回流；3116 不凝气；3117 重组分；3118 碳四加氢产品；
3119 稀释碳四；3201 反应补压氢气；3202 反应混合氢气。

具体实施方式

30 下面结合具体实例对本发明进行具体的描述，有必要在此指出的是，以下实施例

只用于对本发明的进一步说明，不能理解为对本发明保护范围的限制，本领域技术人员根据本发明内容对本发明做出的一些非本质的改进和调整仍属本发明的保护范围。

另外需要说明的是，在以下具体实施方式中所描述的各个具体技术特征，在不矛盾的情况下，可以通过任何合适的方式进行组合。为了避免不必要的重复，本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

本发明的一方面提供了一种丁二烯抽提尾气的选择加氢方法，其特征在于，该选择加氢方法包括：

(1) 将来自丁二烯抽提装置的含炔烃尾气送入原料罐，任选地在送入原料罐之前脱除所述含炔烃尾气中夹带的杂质；

(2) 原料罐内的碳四原料经进料泵增压至反应所需压力后，与来自一段反应器出口缓冲罐的循环碳四汇合后进入一段混合器，在所述一段混合器中与氢气混合后进入一段反应器进行一段加氢反应，反应得到的一段反应物流进入一段反应器出口缓冲罐；

所述一段反应器反应所需氢气通过第一加入方式或第二加入方式配入；

所述第一加入方式为：反应所需的全部氢气通过所述一段反应器出口缓冲罐进入，然后通过所述一段反应器出口缓冲罐出口的第一路进入所述一段反应器；

所述第二加入方式为：反应所需的部分氢气通过所述一段反应器出口缓冲罐进入，然后通过所述一段反应器出口缓冲罐出口的第一路进入所述一段反应器；另一部分氢气通过所述一段混合器进入，然后进入所述一段反应器；

(3) 所述一段反应器出口缓冲罐无气相排放，液相产品至少分为两股，第一股作为所述循环碳四返回所述一段反应器，第二股作为稳定塔进料或经过进一步加氢处理后进入稳定塔；

(4) 经所述稳定塔分离后采出碳四加氢产品。

在本发明中，“来自丁二烯抽提装置的含炔烃尾气”指的是，丁二烯抽提装置在从乙烯装置裂解碳四馏分中回收 1,3-丁二烯时，所产生的富含炔烃及二烯烃的尾气。来自丁二烯抽提装置的含炔烃尾气可与丁二烯抽提尾气互换使用。在尾气中乙烯基乙炔（VA）、乙基乙炔（EA）浓度较高，其中 VA 含量通常为 20%，最高可达 40wt%。因丁二烯抽提装置采用的工艺技术不同，所产生的炔烃尾气包括液相和气相两种状态。

步骤 (1)

在一个实施方案中，可将来自丁二烯抽提装置的含炔烃尾气直接送入原料罐。

含炔烃尾气中乙烯基乙炔等炔烃具有自分解爆炸的特性，会存在安全风险，因此一般需要对尾气进行稀释处理以降低浓度并防止爆炸。根据本发明，可以采用包含低含量的 1,3-丁二烯、丁烯-1 及容易对催化剂活性和寿命产生影响的重组分的物料作为
5 稀释剂。

在一个实施方案中，含炔烃尾气可采用来自稳定塔的侧线稀释碳四进行稀释。优选地，该稀释碳四与含炔烃尾气的质量流量比为 1~30: 1，例如 1~20: 1，例如 1~10: 1。在本发明中，稳定塔的侧线稀释碳四主要包括低含量的 1,3-丁二烯、丁烯-1 及容易对催化剂活性和寿命产生影响的重组分。

10 在一个实施方案中，含炔烃尾气还可采用来自一段反应器出口缓冲罐的稀释碳四进行稀释。优选地，该稀释碳四与含炔烃尾气的质量流量比为 1~5: 1，例如 1~4: 1。

选择来自稳定塔的稀释碳四还是来自一段反应器出口缓冲罐的稀释碳四，主要取决于选择加氢反应中所用的催化剂以及稀释碳四所含重组分的含量。

在本发明中，含炔烃尾气还会夹带乙腈 (ACN)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 及
15 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 等杂质。为了降低这些杂质对后续工艺的影响，可在送入原料罐之前对含炔烃尾气进行处理以脱除其中包含的杂质。例如，可设置水洗塔以脱除含炔烃尾气中的水溶性杂质，从而提高原料适应性。

在一个实施方案中，可将含炔烃尾气进入水洗塔，脱除含炔烃尾气中夹带的杂质后，进入原料罐。

20 在一个实施方案中，当含炔烃尾气为气相含炔烃尾气时，可先将气相含炔烃尾气加压液化为液相含炔烃尾气，然后送入水洗塔。例如，将含炔烃尾气进入鼓风机吸入罐，采用鼓风机增压并通过液化冷凝器冷凝液化后，进入碳四收集罐，然后经增压泵增压进入水洗塔，脱除含炔烃尾气中夹带的杂质。

根据本发明，在气相含炔烃尾气经历杂质脱除处理的情况下，可将鼓风机吸入罐
25 中的含炔烃尾气进行稀释处理。

在一个实施方案中，鼓风机吸入罐中的气相含炔烃尾气可采用来自稳定塔的侧线气相碳四加氢产品进行稀释。优选地，该气相碳四加氢产品与气相含炔烃尾气的质量流量比为 1~30: 1，例如 1~20: 1，例如 1~10: 1。

在一个实施方案中，鼓风机吸入罐中的气相含炔烃尾气还可采用来自一段反应器
30 出口缓冲罐的稀释碳四进行稀释。优选地，该稀释碳四与含炔烃尾气的质量流量比为

1~5: 1, 例如 1~4: 1。

选择来自稳定塔的稀释碳四还是来自一段反应器出口缓冲罐的稀释碳四，主要取决于选择加氢反应中所用的催化剂以及稀释碳四所含重组分的含量。

根据本发明，原料罐的操作压力为 0.5~1.0MPaG。

5 根据本发明，优选地，鼓风机吸入罐的操作压力为 0~20KPa。

根据本发明，液化冷凝器中的冷凝液化气温度为 0~20℃。

根据本发明，液化冷凝器的压力为 50~100Kpa。

根据本发明，水洗塔操作压力为 0.5~1.0MPaG。

根据本发明，水洗塔中的洗涤水与碳四原料的质量比为 1~5: 1。

10 步骤 (2)

原料罐内的碳四原料经进料泵增压至反应所需压力后，与来自一段反应器出口缓冲罐的循环碳四汇合后进入一段混合器，在一段混合器中与氢气混合后，进入一段反应器进行一段加氢反应，反应得到的一段反应物流进入一段反应器出口缓冲罐。优选地，原料罐内的碳四原料为经稀释后的碳四原料。

15 根据本发明，一段反应器反应所需氢气通过第一加入方式或第二加入方式配入。

在第一加入方式中，反应所需的全部氢气通过一段反应器出口缓冲罐进入到一段反应器中。在第二加入方式中，反应所需的部分氢气通过一段反应器出口缓冲罐进入到一段反应器中，反应所需的另一部分氢气通过一段混合器进入到一段反应器中。

20 根据本发明，在第一加入方式中，一段加氢反应器所需氢气通过补压控制反应系统压力，全部氢气通过溶解的方式进入到液相碳四中，随着一段反应器循环碳四进入一段加氢反应器。在第二加入方式中，反应所需的部分氢气通过一段反应器出口缓冲罐配入，这部分氢气通过补压控制反应系统压力，同时通过溶解的方式进入到液相碳四中，随着一段反应器循环碳四进入一段加氢反应器。

25 在本发明中，通过采用氢气溶解的方式来部分或全部替代现有技术所用的反应器入口氢气直接配入的方式，确保了加氢反应中氢气的均匀分布，提高了加氢反应的选择性。

在第二加入方式中，反应所需的部分氢气与一段加氢反应所需氢气的质量比不小于 0.3，优选不小于 0.5，所述一段加氢反应所需氢气为反应所需的部分氢气与另一部分氢气之和。

30 在第二加入方式中，反应所需的部分氢气和另一部分氢气的计量之和等于加氢反

应所需的全部氢气的计量。

根据本发明，原料罐内的碳四原料由进料泵增压至 1.0~4.0MPaG，循环碳四与碳四原料的质量流量比为 5~30: 1。一段反应器的入口温度为 5~60℃，例如 20~60℃；液体空速为 1~50h⁻¹，一段反应器的压力由一段反应器出口缓冲罐补压氢气控制，反应的压力为 1.0~4.0MPaG。

优选地，一段反应器为固定床反应器。在反应器内装填选择加氢催化剂

根据本发明，选择加氢反应可选用现有技术领域中的选择加氢催化剂，优选 CN102240547 公开的选择加氢催化剂。以催化剂的总重量计，优选含钨催化剂包括以下组分：0.015~2.00wt% 的钨，0.005~3.0wt% 的助剂金属，余量为载体，所述助剂金属选自铅、银、锡、镁和钙中的至少一种，所述载体选自氧化铝、氧化钛和氧化镁中的至少一种。

根据本发明，选择加氢反应还可选用现有技术如 CN102886262、CN10886397 和/或 CN104707622 中公开的选择加氢催化剂，优选 CN104707622 中公开的选择加氢催化剂。以催化剂的总重量计，优选不含钨催化剂包括以下组分：5~15wt% 的铜，0.1~3wt% 的铈，0.1~3wt% 的磷，0.5~3.0wt% 的助剂金属，余量为载体，所述助剂金属选自镍、钴、铅及锡中的至少一种，所述载体选自氧化铝、氧化钛、氧化硅、氧化钛-氧化铝复合氧化物、氧化钛-氧化硅复合氧化物和氧化铝-氧化硅复合氧化物中的至少一种。

对于 1,3-丁二烯的生产，既可使用含钨催化剂，也可使用不含钨催化剂。相比于不含钨催化剂，含钨催化剂的选择性和烯烃收率均更高。然而，由于含钨催化剂含有贵金属，因此使得选用含钨催化剂的装置投资及运行成本会高于不含钨催化剂。采用不含贵金属的催化剂，能够有效降低装置投资及运行成本。因此，在选择催化剂时，需权衡成本与烯烃收率之间的关系。对于丁烯-1 的生产，由于含钨催化剂的选择性和烯烃收率高得多，因此选用含钨催化剂。

25 步骤 (3)

一段反应器出口缓冲罐无气相排放，液相产品至少分为两股，第一股作为循环碳四返回一段反应器；第二股作为进料直接进入稳定塔，或者第二股经过进一步加氢处理后进入稳定塔。

在本发明中，根据产品的需求来考虑是否需要一段反应器出口缓冲罐的第二股进行进一步加氢处理。例如，当产品中需要较高含量的 1,3-丁二烯时，第二股可作为

进料直接进入稳定塔而不需要再进行加氢反应。当产品中需要较高含量的丁烯-1、但较低含量的 1,3-丁二烯时，则还需将第二股经过进一步加氢处理，然后再进入稳定塔。

第二股经过进一步加氢处理后进入稳定塔包括：第二股作为二段反应器进料经二段进料冷却器和二段混合器进入二段反应器，进行二段加氢反应，然后二段反应器中反应得到的二段反应物流通过二段反应器出口缓冲罐进入稳定塔。

与一段反应器类似，二段反应器反应所需氢气通过第三加入方式或第四加入方式配入。在第三加入方式中，反应所需的全部氢气通过一段反应器出口缓冲罐进入，然后通过一段反应器出口缓冲罐出口的第二路进入二段反应器。在第四加入方式中，反应所需的部分氢气通过一段反应器出口缓冲罐进入，然后通过一段反应器出口缓冲罐出口的第二路进入二段反应器；另一部分氢气通过二段混合器进入，然后进入二段反应器。

在第三加入方式中，二段反应器所需氢气通过补压控制一段反应系统压力，全部氢气通过溶解的方式进入到液相碳四中，随着二段反应器进料进入二段反应器。在第四加入方式中，反应所需的部分氢气通过一段反应器出口缓冲罐配入，这部分氢气通过补压控制一段反应系统压力，同时通过溶解的方式进入到液相碳四中，随着二段反应器进料进入二段反应器。

在第四加入方式中，反应所需的部分氢气与二段加氢反应所需氢气的质量比为不小于 0.3，优选不小于 0.5，二段加氢反应所需氢气为反应所需的部分氢气与另一部分氢气之和。

在第四加入方式中，反应所需的部分氢气和另一部分氢气的计量之和等于二段反应所需的全部氢气的计量。

在一个实施方案中，为生产丁烯-1，含炔烃尾气可采用两段加氢工艺，通过溶氢的方式将含炔烃尾气中的炔烃及二烯烃选择性加氢生产单烯烃，经稳定塔脱除轻重组分后得到优质碳四烯烃产品。

一段反应器和二段反应器的入口温度各自独立地为 20~60℃；一段反应器液体空速为 10~50h⁻¹，二段反应器液体空速为 1~10 h⁻¹；一段反应器和二段反应器的压力由各自反应器出口缓冲罐补压氢气控制，各自独立地为 1.0~4.0MPaG。

一段反应器和二段反应器均为固定床反应器，反应器内装填选择加氢催化剂。如上文所述，生产丁烯-1 时，由于含钨催化剂的选择性和烯烃收率高得多，因此选用含钨催化剂。

一段选择加氢反应及二段选择加氢反应可选用现有技术领域中的选择加氢催化剂，优选 CN102240547 公开的选择加氢催化剂，以催化剂的总重量计，含钨催化剂优选包括以下组分： 0.015~2.00wt% 的钨，0.005~3.0wt% 的助剂金属，余量为载体，所述助剂金属选自铅、银、锡、镁和钙中的至少一种，所述载体选自氧化铝、氧化钛和氧化镁中的至少一种。

步骤 (4)

经稳定塔分离后采出碳四加氢产品，所述碳四加氢产品包括 1,3-丁二烯和丁烯-1。

根据本发明，在采用一段加氢工艺生产 1,3-丁二烯时，稳定塔塔顶采用冷凝器、优选两级冷凝器回收不凝气中夹带的碳四组分，塔顶回流罐液相采出 1,3-丁二烯及丁烯-1 含量高的加氢产品，从塔釜脱除重组分，从侧线得到含量低的 1,3-丁二烯、丁烯-1 及容易对催化剂活性和寿命产生不利影响的重组分的碳四加氢产品。侧线产品可用于稀释碳四尾气原料。稳定塔的侧线采出相态为气相或液相。

根据本发明，在采用两段加氢工艺生产丁烯-1 时，二段反应器出口碳四产品（二段反应器反应得到的二段反应物流）进入二段反应器出口缓冲罐，缓冲罐底碳四进入稳定塔，经稳定塔从塔顶脱除不凝气，塔顶无液相采出，全回流；从塔釜脱除重组分；从侧线得到高品质的碳四烯烃产品。

稳定塔的操作压力为 0.4~1.2MPaG，理论板数为 10~40，侧线采出理论板位置为 5~35。

在本发明中，液相丁二烯尾气经稀释升压后，采用催化剂、例如不含贵金属的催化剂进行选择加氢反应，并经稳定塔脱除轻重组分得到炔烃含量低，富含 1,3-丁二烯的碳四烯烃产品，其可返回丁二烯抽提装置进一步回收 1,3-丁二烯及单烯烃。

在一个具体实施方案中，本发明提供了一种丁二烯抽提尾气的选择加氢方法，其特征在于，该选择加氢方法包括：

(1) 来自丁二烯抽提装置的含炔烃尾气进入原料罐；

(2) 原料罐内的原料经进料泵增压至反应所需压力后与来自一段反应器出口缓冲罐的循环碳四汇合后进入一段混合器，在一段混合器中与氢气混合后进入一段反应器进行加氢反应，反应得到的一段反应物流进入一段反应器出口缓冲罐；

一段反应器反应所需氢气通过第一加入方式或第二加入方式配入；

第一加入方式为：反应所需的全部氢气通过一段反应器出口缓冲罐进入，然后通过一段反应器出口缓冲罐出口的第一路进入一段反应器；

第二加入方式为：反应所需的部分氢气通过一段反应器出口缓冲罐进入，然后通过一段反应器出口缓冲罐出口的第一路进入一段反应器；另一部分氢气通过一段混合器进入，然后进入一段反应器；

（3）一段反应器出口缓冲罐无气相排放，液相产品分为两股，第一股作为循环碳四返回一段反应器，第二股作为稳定塔进料；

（4）一段反应器反应得到的一段反应物流通过一段反应器出口缓冲罐进入稳定塔，经稳定塔分离后采出碳四加氢产品。

在一个优选实施方案中，在步骤（1）中，含炔烃尾气采用来自稳定塔的侧线稀释碳四进行稀释，优选地，稀释碳四与含炔烃尾气的质量流量比为 1~30: 1。

在一个优选实施方案中，在步骤（2）中，第二加入方式中，反应所需的部分氢气与加氢反应所需氢气的质量比不小于 0.3，优选不小于 0.5，所述加氢反应所需氢气为反应所需的部分氢气与另一部分氢气之和。

在一个优选实施方案中，在步骤（1）中，原料罐的操作压力为 0.5~1.0MPaG；

在步骤（2）中，稀释后的碳四原料由进料泵增压至 1.0~4.0MPaG，循环碳四与稀释后的碳四原料的质量流量比为 5~30: 1，一段反应器的入口温度为 5~60℃，液体空速为 1~40h⁻¹，一段反应器的压力由一段反应器出口缓冲罐补压氢气控制，反应的压力为 1.0~4.0MPaG；

在步骤（4）中，稳定塔的操作压力为 0.4~1.0MPaG，理论板数为 10~40，侧线采出理论板位置为 5~35。

在一个具体实施方案中，本发明提供了一种丁二烯抽提尾气的选择加氢方法，其特征在于，该选择加氢方法包括：

（1）来自丁二烯抽提装置的含炔烃尾气进入原料罐，原料罐中的含炔烃尾气采用来自一段反应器出口缓冲罐的稀释碳四进行稀释；

（2）原料罐内经稀释后的原料经进料泵增压至反应所需压力后与来自一段反应器出口缓冲罐的循环碳四混合后进入一段混合器，与氢气混合后进入一段反应器进行一段加氢反应，反应得到的一段反应物流进入一段反应器出口缓冲罐；

一段反应器反应所需氢气通过第一加入方式或第二加入方式配入；

第一加入方式为：反应所需的全部氢气通过一段反应器出口缓冲罐进入，然后通过一段反应器出口缓冲罐出口的第一路进入一段反应器；

第二加入方式为：反应所需的部分氢气通过一段反应器出口缓冲罐进入，然后通

过一段反应器出口缓冲罐出口的第一路进入所述一段反应器；另一部分氢气通过一段混合器进入，然后进入一段反应器；

(3) 一段反应器出口缓冲罐无气相排放，液相产品分为三股，第一股作为循环碳四返回一段反应器，第二股作为二段反应器进料经二段进料冷却器和二段混合器进入二段反应器，进行二段加氢反应；第三股作为稀释碳四进入原料罐；

二段反应器反应所需氢气通过第三加入方式或第四加入方式配入；

第三加入方式为：反应所需的全部氢气通过一段反应器出口缓冲罐进入，然后通过一段反应器出口缓冲罐出口的第二路进入二段反应器；

第四加入方式为：反应所需的部分氢气通过一段反应器出口缓冲罐进入，然后通过一段反应器出口缓冲罐出口的第二路进入二段反应器；另一部分氢气通过二段混合器进入，然后进入二段反应器；

(4) 二段反应器反应得到的二段反应物流通过二段反应器出口缓冲罐进入稳定塔，经稳定塔分离后侧线采出碳四烯烃产品。

在一个优选实施方案中，在步骤(2)中，第二加入方式中，反应所需的部分氢气与一段加氢反应所需氢气的质量比不小于 0.3，优选不小于 0.5，所述一段加氢反应所需氢气为反应所需的部分氢气与另一部分氢气之和。

在一个优选实施方案中，在步骤(3)中，第四加入方式中，反应所需的部分氢气与二段加氢反应所需氢气的质量比为不小于 0.3，优选不小于 0.5，所述二段加氢反应所需氢气为反应所需的部分氢气与另一部分氢气之和。

在一个优选实施方案中，在步骤(1)中，原料罐的操作压力为 0.5~1.0MPaG，稀释碳四与含炔烃尾气的质量流量比为 1~5: 1；

在步骤(2)中，经稀释后的原料由进料泵增压至 1.0~4.0MPaG，循环碳四与稀释后碳四原料的质量流量比为 5~30: 1；

在步骤(4)中，稳定塔的操作压力为 0.6~1.2MPaG，理论板数为 10~40，侧线采出理论板位置为 5~35；

其中，一段反应器和二段反应器的入口温度各自独立地为 20~60℃，一段反应器液体空速为 10~50h⁻¹，二段反应器液体空速为 1~10 h⁻¹；一段反应器和二段反应器的压力由各自反应器出口缓冲罐补压氢气控制，各自独立地为 1.0~4.0MPaG。

在一个具体实施方案中，本发明提供了一种丁二烯抽提尾气的选择加氢方法，其特征在于，该选择加氢方法包括：

(1) 来自丁二烯装置的气相含炔烃尾气进入鼓风机吸入罐，气相含炔烃尾气采用鼓风机增压并通过液化冷凝器冷凝液化后进入碳四收集罐，经增压泵增压进入水洗塔，脱除含炔烃尾气中夹带的杂质后进入原料罐；

(2) 原料罐内碳四原料经进料泵增压至反应所需压力后与来自一段反应器出口缓冲罐的循环碳四汇合后进入一段混合器，在一段混合器中与氢气混合后进入一段反应器进行加氢反应，反应得到的一段反应物流进入一段反应器出口缓冲罐；

一段反应器反应所需氢气通过第一加入方式或第二加入方式配入；

第一加入方式为：反应所需的全部氢气通过一段反应器出口缓冲罐进入，然后通过一段反应器出口缓冲罐出口的第一路进入一段反应器；

第二加入方式为：反应所需的部分氢气通过一段反应器出口缓冲罐进入，然后通过一段反应器出口缓冲罐出口的第一路进入一段反应器；另一部分氢气通过一段混合器进入，然后进入一段反应器；

(3) 一段反应器出口缓冲罐无气相排放，液相产品分为两股，第一股作为循环碳四返回一段反应器，第二股作为稳定塔进料；

(4) 一段反应器反应得到的一段反应物流通过一段反应器出口缓冲罐进入稳定塔，经稳定塔分离后采出碳四加氢产品。

在一个优选实施方案中，在步骤(1)中，鼓风机吸入罐中的气相含炔烃尾气采用来自稳定塔的侧线气相碳四加氢产品进行稀释；优选地，气相碳四加氢产品与气相含炔烃尾气的质量流量比为 1~30: 1。

在一个优选实施方案中，在步骤(2)中，第二加入方式中，反应所需的部分氢气与加氢反应所需氢气的质量比不小于 0.3，优选不小于 0.5，所述加氢反应所需氢气为反应所需的部分氢气与另一部分氢气之和。

在一个优选实施方案中，在步骤(1)中，鼓风机吸入罐的操作压力为 0~20KPa；液化冷凝器中的冷凝液化气温度为 0~20℃，液化冷凝器的压力为 50~100Kpa；水洗塔操作压力为 0.5~1.0MPaG，水洗塔中的洗涤水与碳四原料的质量比为 1~5: 1；原料罐操作压力为 0.5~1.0MPaG；

在步骤(2)中，碳四原料由进料泵增压至 1.0~4.0MPaG；

一段反应器的入口温度为 5~60℃，液体空速为 10~50h⁻¹；一段反应器的压力由一段反应器出口缓冲罐补压氢气控制，反应的压力为 1.0~4.0MPaG；

在步骤(4)中，稳定塔的操作压力为 0.4~1.0MPaG，理论板数为 10~40，侧线采

出理论板位置为 5~35。

本发明的一方面提供了一种丁二烯抽提尾气选择加氢装置，用于进行本发明所述的丁二烯抽提尾气选择加氢方法，其特征在于，所述装置包括：原料罐、进料泵、聚结器、一段混合器、一段反应器、一段反应器出口缓冲罐、循环碳四冷却器、稳定塔和氢气进料管线；

原料罐、进料泵、聚结器、一段混合器、一段反应器和一段反应器出口缓冲罐依次连接；

一段反应器出口缓冲罐出口管线至少分为两路，第一路与循环碳四冷却器、一段混合器和一段反应器依次连接，第二路与稳定塔直接或间接连接；

10 氢气进料管线至少分为第一管线和任选的第二管线，第一管线与一段反应器出口缓冲罐连接，第二管线与一段混合器连接；

优选地，一段反应器为固定床反应器；

优选地，第一路经循环泵与循环碳四冷却器连接。

在本发明中，原料罐设置有丁二烯抽提尾气进料口和稀释碳四接口。

15 在一个实施方案中，原料罐的稀释碳四接口可与稳定塔的一个出口连接，优选地稳定塔的一个出口经过稀释碳四泵和/或稀释碳四冷却器与稀释碳四接口连接。

在一个实施方案中，原料罐的稀释碳四接口可与一段反应器出口缓冲罐出口管线连接，优选地原料罐的稀释碳四接口与一段反应器出口缓冲罐出口管线之间还设置有稀释碳四冷却器。

20 在一个实施方案中，稳定塔的顶部出口依次连接有塔顶冷凝器、回流罐和回流泵，所述回流泵的出口与所述稳定塔的一个入口连接。

在一个实施方案中，稳定塔的顶部出口依次连接有塔顶冷凝器、回流罐和回流泵，所述回流罐的一个出口与尾气冷凝器连接，所述尾气冷凝器的一个出口与所述回流罐的一个入口连接，所述回流罐的另一个出口经回流泵与稳定塔的一个入口连接。

25 根据本发明，丁二烯抽提尾气选择加氢装置还可包括鼓风机吸入罐、鼓风机、液化冷凝器、碳四收集罐、增压泵和水洗塔，它们依次连接，并且水洗塔的碳四原料出口与原料罐连接。

在一个实施方案中，稳定塔的一个出口与鼓风机吸入罐的稀释碳四接口连接。

30 在一个实施方案中，水洗塔顶部设置有洗涤水入口及碳四原料出口，底部设置有液化碳四原料进料口及洗涤水出口，增压泵与液化碳四原料进料口连接。

根据本发明，丁二烯抽提尾气选择加氢装置还可包括二段进料冷却器、二段混合器、二段反应器和二段反应器出口缓冲罐，它们依次连接，并且一段反应器出口缓冲罐出口管线的第二路与所述二段进料冷却器连接，所述二段反应器出口缓冲罐与所述稳定塔连接；优选地，第二路经循环泵与二段进料冷却器连接；优选地，二段反应器为固定床反应器。

在一个实施方案中，氢气进料管线至少分为第一管线以及任选的第二管线和第三管线，第一管线与一段反应器出口缓冲罐连接，第二管线与一段混合器连接，第三管线与二段混合器连接；优选地，氢气进料管线还可包括与二段反应器出口缓冲罐连接的补压管线。

在一个实施方案中，一段反应器出口缓冲罐出口管线分为两路，第一路与循环碳四冷却器、一段混合器和一段反应器依次连接，第二路与稳定塔直接连接。

在一个实施方案中，一段反应器出口缓冲罐出口管线分为三路，第一路与循环碳四冷却器、一段混合器和一段反应器依次连接，第二路与二段进料冷却器连接，第三路与原料罐的稀释碳四接口连接；和氢气进料管线至少分为第一管线以及任选的第二管线和第三管线，第一管线与一段反应器出口缓冲罐连接，第二管线与一段混合器连接，第三管线与二段混合器连接。

在一个具体实施方案中，本发明提供了一种丁二烯抽提尾气选择加氢装置，用于进行本发明所述的丁二烯抽提尾气选择加氢方法，其特征在于，所述装置包括：原料罐、进料泵、聚结器、一段混合器、一段反应器、一段反应器出口缓冲罐、循环碳四冷却器、稳定塔及氢气进料管线；

原料罐、进料泵、聚结器、一段混合器、一段反应器和一段反应器出口缓冲罐依次连接；

一段反应器出口缓冲罐出口管线分为两路，第一路与循环碳四冷却器、一段混合器和一段反应器依次连接；第二路与稳定塔连接；

氢气进料管线至少分为第一管线和任选的第二管线，第一管线与一段反应器出口缓冲罐连接，第二管线与一段混合器连接。

在一个优选实施方案中，稳定塔的一个出口与原料罐的稀释碳四接口连接。

在一个优选实施方案中，稳定塔的一个出口、稀释碳四泵、稀释碳四冷却器和原料罐的稀释碳四接口依次连接。

在一个优选实施方案中，反应器出口缓冲罐出口管线的第一路经循环泵与所述循

环碳四冷却器连接。

在一个具体实施方案中，本发明提供了一种丁二烯抽提尾气选择加氢装置，用于进行本发明所述的丁二烯抽提尾气选择加氢方法，其特征在于，所述装置包括：原料罐、进料泵、聚结器、一段混合器、一段反应器、一段反应器出口缓冲罐、循环碳四冷却器、二段进料冷却器、二段混合器、二段反应器、二段反应器出口缓冲罐、稳定塔及氢气进料管线；

原料罐、进料泵、聚结器、一段混合器、一段反应器和一段反应器出口缓冲罐依次连接；

二段进料冷却器、二段混合器、二段反应器、二段反应器出口缓冲罐和稳定塔依次连接；

原料罐设置有丁二烯抽提尾气进料口和稀释碳四接口；

一段反应器出口缓冲罐出口管线分为三路，第一路与循环碳四冷却器、一段混合器和一段反应器依次连接，第二路与二段进料冷却器连接，第三路与原料罐的稀释碳四接口连接；

氢气进料管线至少分为第一管线以及任选的第二管线和第三管线，第一管线与一段反应器出口缓冲罐连接，第二管线与一段混合器连接，第三管线与二段混合器连接。

在一个优选实施方案中，一段反应器出口缓冲罐出口管线的第一路经循环泵与所述循环碳四冷却器连接；一段反应器出口缓冲罐出口管线的第二路经循环泵与二段进料冷却器连接。

在一个优选实施方案中，一段反应器出口缓冲罐出口与原料罐的稀释碳四接口间还设置有稀释碳四冷却器。

在一个优选实施方案中，氢气进料管线还包括与二段反应器出口缓冲罐连接的补压管线。

在一个具体实施方案中，本发明提供了一种丁二烯抽提尾气选择加氢装置，用于进行本发明所述的丁二烯抽提尾气选择加氢方法，其特征在于，所述装置包括：鼓风机吸入罐、鼓风机、液化冷凝器、碳四收集罐、增压泵、水洗塔、原料罐、进料泵、聚结器、一段混合器、一段反应器、一段反应器出口缓冲罐、循环冷却器、稳定塔及氢气进料管线；

鼓风机吸入罐、鼓风机、液化冷凝器、碳四收集罐、增压泵和水洗塔依次连接；水洗塔的碳四原料出口、原料罐、进料泵、聚结器、一段混合器、一段反应器和

一段反应器出口缓冲罐依次连接；

一段反应器出口缓冲罐出口管线分为两路，第一路与循环冷却器、一段混合器和一段反应器依次连接；第二路与稳定塔连接；

5 氢气进料管线至少分为第一管线和任选的第二管线，第一管线与一段反应器出口缓冲罐连接，第二管线与一段混合器连接。

在一个优选实施方案中，稳定塔的一个出口与鼓风机吸入罐的稀释碳四接口连接。

在一个优选实施方案中，水洗塔顶部设置有洗涤水入口及碳四原料出口，底部设置有液化碳四原料进料口及洗涤水出口，增压泵与所述液化碳四原料进料口连接。

10 在一个优选实施方案中，一段反应器出口缓冲罐出口管线的第一路经循环泵与循环冷却器连接。

实施例

以下通过实施例进一步说明本发明。

15 实施例 1

如图 1 所示，本实施例提供一种丁二烯抽提尾气选择加氢装置，该装置包括：原料罐 11、进料泵 12、聚结器 13、一段混合器 14、一段反应器 15、一段反应器出口缓冲罐 16、循环泵 17、循环碳四冷却器 18、稀释碳四冷却器 19、稳定塔 110、塔顶冷凝器 111、回流罐 112、回流泵 113，尾气冷凝器 114，稀释碳四泵 115 及氢气进料管
20 线 116；

其中，原料罐 11 设置有丁二烯抽提尾气进料口和稀释碳四接口，所述原料罐 11 底部、进料泵 12、聚结器 13、一段混合器 14、一段反应器 15 和一段反应器出口缓冲罐 16 依次连接；

一段反应器出口缓冲罐 16 出口管线分为两路，第一路与循环碳四冷却器 18、一段混合器 14 和一段反应器 15 依次连接；第二路与所述稳定塔 110 连接；其中，所述
25 一段反应器出口缓冲罐 16 出口管线的第一路经循环泵 17 与所述循环碳四冷却器 18 连接；

氢气进料管线 116 至少分为第一管线和任选的第二管线，第一管线与所述一段反应器出口缓冲罐 16 顶部入口连接，第二管线与所述一段混合器 14 连接；

30 其中，所述稳定塔 110 的一个出口、稀释碳四泵 115、稀释碳四冷却器 19 和所述

原料罐 11 的稀释碳四接口依次连接；所述稳定塔 110 的顶部出口依次连接有塔顶冷凝器 111 和回流罐 112；所述回流罐 112 的一个出口与尾气冷凝器 114 连接，所述尾气冷凝器 114 的一个出口与所述回流罐 112 的一个入口连接；所述回流罐 112 的另一出口和回流泵 113 连接，所述回流泵 113 出口与所述稳定塔 110 的一个入口连接。

5 其中，所述加氢反应器 15 为固定床反应器。

利用本实施例的丁二烯抽提尾气选择加氢装置进行丁二烯抽提尾气的选择加氢方法，该选择加氢方法包括：

(1) 来自丁二烯抽提装置的含炔烃尾气 1101（以含炔烃尾气的总重量计，含炔烃尾气的主要组成：丁烯 58.69%，丁二烯 10.35%，乙基乙炔 17.65%和乙烯基乙炔 10 4.00%，碳五及以上 2.05%，水 0.02%）进入原料罐 11，原料罐中的含炔烃尾气采用来自稳定塔 110 的侧线经冷却后的稀释碳四 1102 进行稀释；其中，含炔烃尾气 1101 的流量为 1825kg/h，压力为 0.8MPaG；稀释碳四 1102 流量为 5000kg/h，稀释后原料罐 11 中液相乙烯基乙炔含量为 5.32%，气相中乙烯基乙炔含量为 4.75%。

(2) 原料罐 11 内经稀释后的原料经进料泵增压至 2.7MPaG 后与来自一段反应器 15 器出口缓冲罐 16 的循环碳四 1109 汇合后进入一段混合器 14，在一段混合器中与氢气混合后（即得到加氢反应器原料 1107）进入一段反应器 15 进行加氢反应，反应得到的一段反应物流（加氢反应器产品 1108）进入一段反应器出口缓冲罐 16；循环碳四 1109 流量为 45000kg/h，混合后的碳四进料流量为 46825kg/h，温度为 20℃。

所述一段反应器 15 反应所需氢气通过第一加入方式配入；

20 所述第一加入方式为：反应所需的全部氢气通过所述一段反应器出口缓冲罐 16 进入，然后通过所述一段反应器出口缓冲罐 16 出口的第一路进入所述一段反应器 15；其中，一段反应器 15 反应所需氢气通过补压控制反应系统压力，压力为 2.3MPaG，氢气通过溶解的方式进入到液相碳四中，随反应器循环碳四 1109 进入加氢反应器，循环碳四 1109 流量为 45000kg/h，溶解于其中的氢气流量为 34.0kg/h，一段反应器 15 25 入口设置的一段混合器 14 不再配入氢气，反应液相总空速为 15 h^{-1} ；一段反应器 15 的入口温度为 20℃；

(3) 所述一段反应器出口缓冲罐 16 无气相排放，液相产品分为两股，第一股作为所述循环碳四 1109 返回加氢反应器，第二股作为稳定塔进料 1112；稳定塔进料 1112 的流量为 6853kg/h。

30 (4) 一段反应器 15 反应得到的一段反应物流（一段反应器产品 1108）通过一段

反应器出口缓冲罐 16 进入稳定塔 110，经稳定塔 110 分离后采出碳四加氢产品 1118。其中，稳定塔 110 从塔顶脱除不凝气 1116，从塔釜脱除重组分 1117，从塔顶采出富含 1,3-丁二烯及单烯烃的液相碳四加氢产品 1118，从侧线采出用于稀释原料的稀释碳四 1102，流量为 5000kg/h。稳定塔 110 理论板数为 30 块，操作压力为 0.5MPaG，塔顶温度为 56.7℃，塔釜温度为 100.2℃，回流（稳定塔回流 1115）量为 5600kg/h，侧线采出理论板位置为 25。

各主要物流结果见表 1。

实施例 1 和 2 所用催化剂为：以催化剂的总重量计，催化剂由以下组分组成：含量为 7wt% 的铜，含量为 0.3wt% 的铈，含量为 2wt% 的磷，含量为 3wt% 的镍，余量为载体，所述载体氧化钛-氧化铝复合氧化物。

表 1

物流号	1101	1102	1108	1118	1201	1202
相态	液	液	液	液	气	气
温度[℃]	40.0	20.1	35.3	15.0	15.8	15.8
压力[MPa(g)]	0.80	0.65	2.30	0.50	2.40	2.40
摩尔组成	%	%	%	%	%	%
氢气	0.00	0.00	0.00	0.17	95.00	95.00
甲烷	0.00	0.00	0.46	0.60	5.00	5.00
丙烷	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
丙烯	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
丙炔	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
正丁烷	2.57	4.14	3.91	3.40	0.00	0.00
异丁烷	4.67	0.84	1.87	4.75	0.00	0.00
丁烯-1	14.20	11.32	14.57	23.10	0.00	0.00
异丁烯	22.05	9.32	12.72	22.57	0.00	0.00
顺-2-丁烯	18.79	44.13	37.31	19.70	0.00	0.00
反-2-丁烯	3.65	11.48	10.47	8.06	0.00	0.00
1,3-丁二烯	6.35	9.30	10.78	16.29	0.00	0.00
1,2-丁二烯	4.00	5.06	3.93	0.91	0.00	0.00
乙基乙炔	4.00	0.31	0.26	0.12	0.00	0.00
乙烯基乙炔	17.63	0.76	0.64	0.31	0.00	0.00
正戊烷	1.80	3.21	2.82	0.00	0.00	0.00
碳五+	0.25	0.06	0.27	0.00	0.00	0.00
水	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
摩尔流量[kmol/h]	32.78	88.56	1186.79	31.02	12.51	0.00
质量流量[kg/h]	1825.00	5000.00	66825	1724.50	34.00	0.00

由表 1 可见，在产品中，1,3-丁二烯含量较原料提高约 10 个百分点，炔烃含量小于 0.5%，炔烃总转化率大于 97%，可满足丁二烯抽提装置的原料要求。

实施例 2

如图 1 所示，本实施例与实施例 1 相比，有以下不同：

- 步骤（2）中，一段反应器 15 反应所需氢气通过第二加入方式配入；所述第二加入方式为：反应所需的部分氢气通过所述一段反应器出口缓冲罐 16 进入，然后通过所述一段反应器出口缓冲罐 16 出口的第一路进入所述一段反应器 15；另一部分氢气通过一段混合器 14 进入，然后进入所述一段反应器 15；其中，大部分氢气通过一段反应器出口缓冲罐 16 配入，这部分氢气通过补压控制反应系统压力，同时通过溶解的方式进入到液相碳四中，随反应器循环碳四 1109 进入一段反应器，循环碳四 1109 流量为 32000kg/h，溶解于其中的氢气流量为 20.0kg/h；少部分氢气通过一段反应器 15 入口设置的一段混合器 14 配入，流量为 17.0kg/h。

各主要物流结果见表 2。

表 2

物流号	1101	1102	1108	1118	1201	1202
相态	液	液	液	液	气	气
温度[℃]	40	20	41.7	15	15.8	15.8
压力[MPa(g)]	0.8	0.65	2.3	0.5	2.4	2.4
摩尔组成	%	%	%	%	%	%
氢气	0	0	0	0.18	95	95
甲烷	0	0	0.50	0.55	5	5
丙烷	0	0	0.00	0.00	0	0
丙烯	0.01	0	0.00	0.01	0	0
丙炔	0	0	0.00	0.00	0	0
正丁烷	2.57	4.01	3.76	3.22	0	0
异丁烷	4.67	0.86	1.88	4.75	0	0
丁烯-1	14.2	12.06	15.36	25.20	0	0
异丁烯	22.05	9.52	12.84	22.55	0	0
顺-2-丁烯	18.79	44.78	37.78	19.61	0	0
反-2-丁烯	3.65	12.55	11.40	8.65	0	0
1,3-丁二烯	6.35	8.76	10.07	14.12	0	0
1,2-丁二烯	4	4.06	3.16	0.72	0	0
乙基乙炔	4	0.41	0.34	0.13	0	0
乙烯基乙炔	17.63	0.96	0.80	0.33	0	0
正戊烷	1.8	1.93	1.88	0.00	0	0
碳五+	0.25	0.10	0.22	0	0	0
水	0.02	0	0	0	0	0
摩尔流量[kmol/h]	32.78	88.87	695.1	30.75	7.36	6.26
质量流量[kg/h]	1825	5000	38842	1710	20	17

由表 2 可见，在产品中，1,3-丁二烯含量较原料提高约 7.8 个百分点，炔烃含量小于 0.5%，炔烃总转化率大于 97%，可满足丁二烯抽提装置的原料要求。与实施例 1 相比，本实施例由于氢气未完全通过溶解的方式进入反应器，导致氢气分布的均匀性略差于实施例 1，进而使得部分 1,3-丁二烯发生加氢反应被消耗，导致产品中 1,3-丁二烯含量较原料增加值降低。

实施例 3

如图 2 所示，本实施例提供一种一种丁二烯抽提尾气选择加氢装置，该装置包括：原料罐 21、进料泵 22、聚结器 23、一段混合器 24、一段反应器 25、一段反应器出口缓冲罐 26、循环碳四冷却器 28、循环泵 27、稀释碳四冷却器 29、二段进料冷却器 210、二段混合器 211、二段反应器 212、二段反应器出口缓冲罐 213、稳定塔 214、塔顶冷凝器 215、回流罐 216、回流泵 217、氢气进料管线 218；

其中，所述原料罐 21 底部、进料泵 22、聚结器 23、一段混合器 24、一段反应器 25 和一段反应器出口缓冲罐 26 依次连接；

所述二段进料冷却器 210、二段混合器 211、二段反应器 212、二段反应器出口缓冲罐 213 和稳定塔 214 依次连接；

所述原料罐 21 设置有丁二烯抽提尾气进料口和稀释碳四接口；

所述一段反应器出口缓冲罐 26 出口管线分为三路，第一路与循环碳四冷却器 28、一段混合器 27 和一段反应器 25 依次连接；第二路与二段进料冷却器 210 连接；第三路与所述原料罐 21 的稀释碳四 2102 接口连接；

氢气进料管线 218 至少分为第一管线以及任选的第二管线和第三管线，所述第一管线与所述一段反应器出口缓冲罐 26 连接，所述第二管线与所述一段混合器 24 连接，所述第三管线与所述二段混合器 211 连接。其中，所述氢气进料管线还包括与二段反应器出口缓冲罐 213 连接的补压管线。

其中，所述一段反应器出口缓冲罐 26 出口管线的第一路经循环泵 27 与所述循环碳四冷却器 28 连接；

所述一段反应器出口缓冲罐 26 出口管线的第二路经循环泵 27 与所述二段进料冷却器 210 连接。

所述一段反应器出口缓冲罐 26 出口与所述原料罐 21 的稀释碳四接口间还设置有稀释碳四冷却器 29。

其中，所述稳定塔 214 的顶部出口依次连接有塔顶冷凝器 215、回流罐 216 和回流泵 217，所述回流泵 217 出口与所述稳定塔 214 的一个入口连接。

其中，所述一段反应器 25 和二段反应器 212 均为固定床反应器。

利用本实施例的丁二烯抽提尾气选择加氢装置进行丁二烯抽提尾气的选择加氢方法，该选择加氢方法包括如下步骤：

(1) 来自丁二烯抽提装置的含炔烃尾气 2101 (以含炔烃尾气的总重量计，含炔烃尾气的主要组成：丁烯 58.69%，丁二烯 10.35%，乙基乙炔 17.65% 和乙烯基乙炔 4.00%，碳五及以上 2.05%，水 0.02%) 进入原料罐 21，原料罐 21 中的含炔烃尾气 2101 采用来自一段反应器出口缓冲罐 26 的稀释碳四 2102 进行稀释；其中，含炔烃尾气 2101 的流量为 1825kg/h，原料罐 21 的操作压力为 0.5MPaG，稀释碳四 2102 流量为 3000kg/h，稀释后原料罐中液相乙烯基乙炔含量为 6.85%，气相中乙烯基乙炔含量为 3.18%。

(2) 原料罐 21 内经稀释后的原料经进料泵 22 增压至 2.7MPaG 后与来自一段反应器出口缓冲罐 26 的循环碳四 2109 混合后进入一段混合器 24，与氢气混合后 (即得到一段反应器原料 2107) 进入一段反应器 25 进行一段加氢反应，反应得到的一段反应物流 (一段反应器产品 2108) 进入一段反应器出口缓冲罐 26；其中，循环碳四 2109 流量为 85000kg/h，混合后的碳四进料流量为 89759kg/h，温度为 35℃。

所述一段反应器 25 反应所需氢气通过第一加入方式配入；所述第一加入方式为：反应所需的全部氢气通过所述一段反应器出口缓冲罐 26 进入，然后通过所述一段反应器出口缓冲罐 26 出口的第一路进入所述一段反应器 25；其中，一段反应器 25 反应所需氢气通过补压控制反应系统压力，压力为 2.2MPaG，氢气通过溶解的方式进入到液相碳四中，随一段反应器 25 循环碳四 2109 进入一段反应器 25，循环碳四 2109 流量为 85000kg/h，溶解于其中的氢气流量为 48.2kg/h，一段混合器 24 不再配入氢气。

(3) 所述一段反应器出口缓冲罐 26 无气相排放，液相产品分为三股，第一股作为所述循环碳四 2109 返回一段反应器 25，第二股作为二段反应器进料经二段进料冷却器 210 和二段混合器 211 进入二段反应器 212，进行二段加氢反应，第三股作为所述稀释碳四 2102 进入原料罐 1；其中，第二股作为二段反应器进料 (二段反应器原料 2115) 的流量为 1807kg/h，温度为 35℃。

二段反应器 212 反应所需氢气通过第三加入方式配入；所述第三加入方式为：反应所需的全部氢气通过所述一段反应器出口缓冲罐 26 进入，然后通过所述一段反应

器出口缓冲罐 26 出口的第二路进入二段反应器 212，这部分溶解方式进入的氢气流量为 1.8kg/h；二段反应器入口设置的二段混合器不再配入氢气。

(4) 二段反应器 212 反应得到的二段反应物流（二段反应器产品 116）通过二段反应器出口缓冲罐 213 进入稳定塔 214，经稳定塔 214 分离后侧线采出碳四烯烃产品 2122；其中，二段反应器反应得到的二段反应物流进入二段反应器出口缓冲罐，压力控制在 2.2MPaG，二段反应器出口缓冲罐底碳四进入稳定塔，经稳定塔从塔顶脱除不凝气 2121，从塔釜脱除重组分 2123，从侧线得到高品质的碳四烯烃产品 2122，碳四烯烃产品 2122 流量为 1710kg/h。稳定塔 214 理论板数为 20 块，塔顶温度为 71.5℃，塔釜温度为 126℃，回流（稳定塔回流 2120）量为 2500kg/h。稳定塔 214 的操作压力为 0.85MPaG。

其中，一段反应器 25 和二段反应器 212 的入口温度各自独立地为 40℃，一段反应器液体空速为 20h⁻¹，二段反应器液体空速为 3h⁻¹；一段反应器 25 和二段反应器 212 的压力由各自反应器出口缓冲罐补压氢气控制，各自独立地为 2.20MPaG。

各主要物流结果见表 3。

实施例 3 和 4 所用催化剂为：以催化剂的总重量计，催化剂由以下组分组成：含量为 0.3wt% 的 Pd，含量为 0.3wt% 的金属银，余量为载体，载体为氧化铝。

实施例 3 和 4 中烯烃收率的计算方法按照下式 1 进行计算：

$$\text{烯烃收率} = \frac{\text{二段反应器出口丁烯含量 (mol\%)}}{\text{原料中丁烯 + 丁二烯 + 炔烃含量之和 (mol\%)}} \times 100\% \quad \text{式 1}$$

式 1 中：

丁烯包括丁烯-1、顺-2-丁烯、反-2-丁烯和异丁烯；

丁二烯包括 1,3-丁二烯和 1,2-丁二烯；

炔烃包括乙基乙炔和乙烯基乙炔；

二段反应器出口丁烯含量 (mol%)：二段反应器出口组成扣除氢气和甲烷的含量，进行归一化处理后的丁烯-1、顺-2-丁烯、反-2-丁烯和异丁烯的 mol% 之和。

表 3

物流号	2101	2108	2116	2122	2201
气相分率	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00
温度[℃]	40.0	46.9	50.4	74.0	15.8
压力[MPa(g)]	0.80	2.20	2.20	0.88	2.40
摩尔组成	%	%	%	%	%
氢气	0.00	0.26	0.37	0.00	95.00
甲烷	0.00	1.64	1.69	0.05	5.00
丙烷	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
丙烯	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00
丙炔	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
正丁烷	2.57	2.60	2.92	3.06	0.00
异丁烷	4.67	4.52	4.52	4.62	0.00
丁烯-1	14.20	32.69	26.20	27.19	0.00
异丁烯	22.05	21.52	21.48	22.25	0.00
顺-2-丁烯	18.79	19.89	22.59	23.65	0.00
反-2-丁烯	3.65	14.31	18.08	18.93	0.00
1,3-丁二烯	6.35	0.10	<30ppm	<30ppm	0.00
1,2-丁二烯	4.00	0.07			0.00
乙基乙炔	4.00	0.05	<5ppm	<5ppm	0.00
乙烯基乙炔	17.63	0.19	<5ppm	<5ppm	0.00
正戊烷	1.80	1.81	1.80	0.24	0.00
碳五+	0.25	0.32	0.32	0.00	0.00
水	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
摩尔流量[kmol/h]	32.78	1605.46	32.36	30.39	17.74
质量流量[kg/h]	1825.00	89758.80	1807.00	1710.00	48.20

由表 3 可见，在产品中炔烃含量低于 5ppm，二烯烃含量低于 30ppm，以二段反应器出口组成计算，选择加氢反应烯烃收率达到 99.5%。

5 实施例 4

如图 2 所示，本实施例与实施例 3 相比，有以下不同：

步骤（2）中，一段反应器 25 反应所需氢气通过第二加入方式配入；所述第二加入方式为：反应所需的部分氢气通过所述一段反应器出口缓冲罐 26 进入，然后通过所述一段反应器出口缓冲罐 26 出口的第一路进入所述一段反应器 25；另一部分氢气通过一段混合器 24 进入，然后进入所述一段反应器 25；其中，大部分氢气通过一段反应器出口缓冲罐 26 配入，这部分氢气通过补压控制反应系统压力，同时通过溶解的方式进入到液相碳四中，随一段反应器 25 循环碳四 2109 进入反应器，循环碳四 2109 流量为 52000kg/h，溶解于其中的氢气流量为 29.0kg/h；少部分氢气通过一段反应器

25 入口设置的一段混合器 24 配入，流量为 23.0kg/h。

步骤（3）中，二段反应器 212 反应所需氢气通过第四加入方式配入；所述第四加入方式为：反应所需的部分氢气通过所述一段反应器出口缓冲罐 26 进入，然后通过所述一段反应器出口缓冲罐 26 出口的第二路进入二段反应器 212，通过溶解方式进入的氢气流量为 1.8kg/h；另一部分氢气通过二段混合器 211 进入，然后进入所述二段反应器 212；其中，通过二段反应器 212 入口二段混合器 211 配入氢气的流量为 1.5kg/h。

各主要物流结果见表 4。

表 4

物流号	2101	2108	2116	2122	2201	2202	2203
气相分率	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	1.00	1.00
温度[C]	40.0	54.4	71.6	74.3	15.8	15.8	15.8
压力[MPa(g)]	0.80	2.20	2.20	0.88	2.40	2.40	2.40
摩尔组成	%	%	%	%	%	%	%
氢气	0.00	0.42	0.25	0.00	95.00	95.00	95.00
甲烷	0.00	1.74	1.88	0.06	5.00	5.00	5.00
丙烷	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
丙烯	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
丙炔	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
正丁烷	2.57	5.72	7.94	8.31	0.00	0.00	0.00
异丁烷	4.67	5.16	5.16	5.27	0.00	0.00	0.00
丁烯-1	14.20	29.48	21.78	22.57	0.00	0.00	0.00
异丁烯	22.05	20.85	20.85	21.57	0.00	0.00	0.00
顺-2-丁烯	18.79	19.86	22.34	23.42	0.00	0.00	0.00
反-2-丁烯	3.65	14.23	17.67	18.50	0.00	0.00	0.00
1,3-丁二烯	6.35	0.08	<30ppm	<30ppm	0.00	0.00	0.00
1,2-丁二烯	4.00	0.11			0.00	0.00	0.00
乙基乙炔	4.00	0.01	<5ppm	<5ppm	0.00	0.00	0.00
乙烯基乙炔	17.63	0.19	<5ppm	<5ppm	0.00	0.00	0.00
正戊烷	1.80	1.80	1.80	0.28	0.00	0.00	0.00
碳五+	0.25	0.31	0.31	0.00	0.00	0.00	0.00
水	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
摩尔流量[kmol/h]	32.78	1016.49	32.27	30.32	10.67	8.46	0.55
质量流量[kg/h]	1825.00	56775.06	1805.56	1710.00	29.00	23.00	1.50

由表 4 可见，在产品中炔烃及二烯烃含量低于 30ppm，以二段反应器出口组成计算，烯烃收率达到 93.0%，与实施例 3 相比，本实施例由于氢气未完全通过溶解的方式进入反应器，导致氢气分布的均匀性略差于实施例 3，进而使得部分单烯烃与氢气继续发生加氢反应生成烷烃，导致烯烃选择性略有下降。

实施例 5

如图 3 所示, 本实施例提供一种丁二烯抽提尾气选择加氢装置, 该装置包括: 鼓风机吸入罐 31、鼓风机 32、液化冷凝器 33、碳四收集罐 34、增压泵 35、水洗塔 36、原料罐 37、进料泵 38、聚结器 39、一段混合器 310、一段反应器 311、一段反应器出口缓冲罐 312、循环泵 313、循环冷却器 314、稳定塔 315、氢气进料管线 320、塔顶冷凝器 316、回流罐 317、回流泵 318 及尾气冷凝器 319;

其中, 所述鼓风机吸入罐 31、鼓风机 32、液化冷凝器 33、碳四收集罐 34、增压泵 35 和水洗塔 36 依次连接; 所述鼓风机吸入罐 31 设置有丁二烯抽提尾气进料口和稀释碳四接口;

所述水洗塔 36 的碳四原料出口、所述原料罐 37、进料泵 38、聚结器 39、一段混合器 310、一段反应器 311 和一段反应器出口缓冲罐 312 依次连接; 其中, 所述水洗塔 36 顶部设置有洗涤水入口及碳四原料出口, 底部设置有液化碳四原料进料口及洗涤水出口, 所述增压泵 35 与所述液化碳四原料进料口连接;

所述连接反应器出口缓冲罐 312 出口管线分为两路, 第一路与所述循环冷却器 314、混合器 310 和加氢反应器 11 依次连接; 第二路与所述稳定塔 315 连接; 其中, 所述反应器出口缓冲罐 312 出口管线的第一路经循环泵 313 与所述循环冷却器 314 连接;

氢气进料管线 320 至少分为第一管线和任选的第二管线, 第一管线与所述一段反应器出口缓冲罐 312 连接, 第二管线与所述一段混合器 310 连接;

其中, 所述稳定塔 315 的一个出口与所述鼓风机吸入罐 31 的稀释碳四接口连接。

其中, 所述稳定塔 315 的顶部出口依次连接有塔顶冷凝器 316 和回流罐 317; 所述回流罐 317 的一个出口与尾气冷凝器 319 连接, 所述尾气冷凝器 319 的一个出口与所述回流罐 317 的一个入口连接; 所述回流罐 317 的另一出口和回流泵 318 连接, 所述回流泵 318 出口与所述稳定塔 315 的一个入口连接。

其中, 所述一段反应器 311 为固定床反应器。

利用本实施例的丁二烯抽提尾气选择加氢装置进行丁二烯抽提尾气的选择加氢方法, 该选择加氢方法包括:

(1) 来自丁二烯抽提装置的含炔烃尾气 3101 (以含炔烃尾气的总重量计, 含炔烃尾气的主要组成: 丁烯 58.69%, 丁二烯 10.35%, 乙基乙炔 17.65% 和乙烯基乙炔 4.00%, 碳五及以上 2.05%, 水 0.02%) 流量为 1825kg/h, 压力为 10 Kpa; 尾气进入

鼓风机吸入罐 31 前采用稳定塔侧线气相碳四产品（即稀释碳四 3119）进行稀释，稀释碳四 3119 流量为 5000kg/h。尾气进入鼓风机吸入罐 31，气相采用鼓风机 32 增压至 80KPa，并通过液化冷凝器 33 使用冷剂将碳四原料冷却至 5℃液化后进入碳四收集罐 34，经增压泵 35 增压从水洗塔 36 底部进入水洗塔 36，脱除丁二烯尾气中夹带的杂质
5 后从水洗塔 36 顶部进入原料罐 37，水洗塔 36 操作压力为 0.7MPaG，洗涤水温度为 40℃，流量为 8000kg/h；原料罐压力为 0.65 MPaG。

（2）原料罐 37 内碳四原料经进料泵 38 增压至 2.7MPaG 后（得到碳四进料 3105）与来自一段反应器出口缓冲罐 312 的循环碳四 3109 汇合后进入一段混合器 310，在一段混合器 310 中与氢气混合后（即得到反应器原料 3107）进入一段反应器 311 进行加
10 氢反应，反应得到的一段反应物流（一段反应器产品 3108）进入一段反应器出口缓冲罐 312；其中，循环碳四 3109 流量为 45000kg/h，混合后的碳四进料流量为 51826kg/h，一段反应器入口温度为 20℃，液体空速为 20h⁻¹。

所述一段反应器 311 反应所需氢气通过第一加入方式配入；所述第一加入方式为：反应所需的全部氢气通过所述反应器出口缓冲罐 312 进入，然后通过所述反应器出口
15 缓冲罐 312 出口的第一路进入所述一段反应器 311；其中，一段反应器 311 反应所需氢气通过补压控制反应系统压力，压力为 2.3MPaG，氢气通过溶解的方式进入到液相碳四中，随反应器循环碳四 3109 进入一段反应器 311，循环碳四 3109 流量为 45000kg/h，溶解于其中的氢气流量为 34.0kg/h，一段反应器 311 入口设置的一段混合器 310 不再配入氢气。

（3）所述一段反应器出口缓冲罐 312 无气相排放，液相产品分为两股，第一股作为所述循环碳四 3109 返回加氢反应器 311，第二股作为稳定塔 315 进料 3112，作为
20 稳定塔 315 进料 3112 的流量为 6853kg/h，温度为 35℃；

（4）一段反应器 311 反应得到的一段反应物流（一段反应器产品 3108）通过一段反应器出口缓冲罐 312 进入稳定塔 315，经稳定塔 315 分离后采出碳四加氢产品
25 3118；其中，稳定塔 315 从塔顶脱除不凝气 3116，从塔釜脱除重组分 3117，从塔顶采出富含 1,3-丁二烯及单烯烃的液相碳四加氢产品 3118，从侧线采出用于稀释原料的气相稀释碳四 3119，流量为 5000kg/h。稳定塔 15 理论板数为 30 块，侧线采出位置为第 25 块理论板，操作压力为 0.5MPaG，塔顶温度为 56.7℃，塔釜温度为 100.2℃，回流（稳定塔回流 3115）量为 5600kg/h。

30 各主要物流结果见表 5。

实施例 5 和 6 所用催化剂为：以催化剂的总重量计，催化剂由以下组分组成：含量为 0.3wt% 的 Pd，含量为 0.3wt% 金属银，余量为载体；所述载体为氧化铝。

表 5

物流号	3101	3103	3108	3118	3119	3201	3202
相态	气	液	液	液	气	气	气
温度[℃]	40	5	36.1	15	51.7	15.8	15.8
压力[MPa(g)]	0.01	0.08	2.3	0.5	0.01	2.4	2.4
摩尔组成	%	%	%	%	%	%	%
氢气	0	0	0	0.18	0	95	95
甲烷	0	0	0.44	0.52	0	5	5
丙烷	0	0	0	0	0	0	0
丙烯	0.01	0	0	0.01	0	0	0
丙炔	0	0	0	0	0	0	0
正丁烷	2.57	3	3.02	2.67	3.17	0	0
异丁烷	4.67	1.84	1.83	4.72	0.8	0	0
丁烯-1	14.2	11.3	13.83	22.10	10.23	0	0
异丁烯	22.05	12.48	12.42	22.4	8.95	0	0
顺-2-丁烯	18.79	36.16	36.14	19.35	42.54	0	0
反-2-丁烯	3.65	7.18	8.2	6.41	8.48	0	0
1,3-丁二烯	6.35	9.76	12.57	19.37	11	0	0
1,2-丁二烯	4	8.85	7.73	1.8	10.63	0	0
乙基乙炔	4	1.37	0.3	0.14	0.4	0	0
乙烯基乙炔	17.63	5.61	0.87	0.33	1.18	0	0
正戊烷	1.8	2.39	2.38	0	2.61	0	0
碳五+	0.25	0.07	0.17	0	0.01	0	0
水	0.02	0.01	0	0	0	0	0
摩尔流量[kmol/h]	32.78	121.88	925.2	30.84	89.1	12.51	0
质量流量[kg/h]	1825	6825	51826.91	1712.2	5000	34	0

由表 5 可见，在产品中，1,3-丁二烯含量较原料提高约 13 个百分点，炔烃含量小
5 于 0.5%，炔烃总转化率大于 97%，可满足丁二烯抽提装置的原料要求。

实施例 6

如图 3 所示，本实施例与实施例 5 相比，有以下不同：

步骤（2）中，一段反应器 311 反应所需氢气通过第二加入方式配入；所述第二
10 加入方式为：反应所需的部分氢气通过所述一段反应器出口缓冲罐 312 进入，然后通过所述一段反应器出口缓冲罐 312 出口的第一路进入所述一段反应器 311；另一部分氢气通过一段混合器 310 进入，然后进入所述一段反应器 311；其中，大部分氢气通过一段反应器出口缓冲罐 312 配入，这部分氢气通过补压控制反应系统压力，同时通

过溶解的方式进入到液相碳四中，随反应器循环碳四 3109 进入一段反应器，循环碳四 3109 流量为 32000kg/h，溶解于其中的氢气流量为 20.0kg/h；少部分氢气通过一段反应器 311 入口设置的一段混合器 310 配入，流量为 15.5kg/h。

各主要物流结果见表 6。

5

表 6

物流号	3101	3103	3108	3118	3119	3201	3202
相态	气	液	液	液	气	气	气
温度[℃]	40	5	41.3	15	51.5	15.8	15.8
压力[MPa(g)]	0.01	0.08	2.3	0.5	0.01	2.4	2.4
摩尔组成	%	%	%	%	%	%	%
氢气	0	0	0	0.18	0	95	95
甲烷	0	0	0.48	0.54	0	5	5
丙烷	0	0	0.00	0.00	0	0	0
丙烯	0.01	0	0.00	0.01	0	0	0
丙炔	0	0	0.00	0.00	0	0	0
正丁烷	2.57	3.02	3.08	2.69	3.17	0	0
异丁烷	4.67	1.85	1.87	4.75	0.8	0	0
丁烯-1	14.2	11.67	14.32	23.66	10.23	0	0
异丁烯	22.05	12.52	12.68	22.58	8.95	0	0
顺-2-丁烯	18.79	36.30	36.89	19.49	42.54	0	0
反-2-丁烯	3.65	7.59	8.48	6.51	8.48	0	0
1,3-丁二烯	6.35	9.63	11.75	17.26	11	0	0
1,2-丁二烯	4	8.30	7.77	1.80	10.63	0	0
乙基乙炔	4	1.31	0.27	0.13	0.4	0	0
乙烯基乙炔	17.63	5.39	0.75	0.36	1.18	0	0
正戊烷	1.8	2.35	1.55	0.00	2.61	0	0
碳五+	0.25	0.07	0.13	0	0.01	0	0
水	0.02	0.01	0	0	0	0	0
摩尔流量[kmol/h]	32.78	121.84	693.1	30.81	89	7.36	5.70
质量流量[kg/h]	1825	6825	38826.91	1710	5000	20	15.5

由表 6 可见，在产品中，1,3-丁二烯含量较原料提高约 11 个百分点，炔烃含量小于 0.5%，炔烃总转化率大于 97%，可满足丁二烯抽提装置的原料要求。与实施例 5 相比，本实施例由于氢气未完全通过溶解的方式进入反应器，导致氢气分布的均匀性略差于实施例 5，进而使得部分 1,3-丁二烯发生加氢反应被消耗，导致产品中 1,3-丁二烯含量较原料增加值降低。

10

以上已经描述了本发明的各实施例，上述说明是示例性的，并非穷尽性的，并且也不限于所披露的各实施例。在不偏离所说明的各实施例的范围和精神的情况下，对于本技术领域的普通技术人员来说许多修改和变更都是显而易见的。

权 利 要 求

1.丁二烯抽提尾气的选择加氢方法，其特征在于，该选择加氢方法包括：

(1) 将来自丁二烯抽提装置的含炔烃尾气送入原料罐，任选地在送入原料罐之前脱除所述含炔烃尾气中夹带的杂质；

(2) 原料罐内的碳四原料经进料泵增压至反应所需压力后，与来自一段反应器出口缓冲罐的循环碳四汇合后进入一段混合器，在所述一段混合器中与氢气混合后进入一段反应器进行一段加氢反应，反应得到的一段反应物流进入一段反应器出口缓冲罐；

所述一段反应器反应所需氢气通过第一加入方式或第二加入方式配入；

所述第一加入方式为：反应所需的全部氢气通过所述一段反应器出口缓冲罐进入，然后通过所述一段反应器出口缓冲罐出口的第一路进入所述一段反应器；

所述第二加入方式为：反应所需的部分氢气通过所述一段反应器出口缓冲罐进入，然后通过所述一段反应器出口缓冲罐出口的第一路进入所述一段反应器；另一部分氢气通过所述一段混合器进入，然后进入所述一段反应器；

(3) 所述一段反应器出口缓冲罐无气相排放，液相产品至少分为两股，第一股作为所述循环碳四返回所述一段反应器，第二股作为稳定塔进料或经过进一步加氢处理后进入稳定塔；

(4) 经所述稳定塔分离后采出碳四加氢产品。

2.根据权利要求1所述的丁二烯抽提尾气的选择加氢方法，其中，在步骤(1)中，所述含炔烃尾气采用来自所述稳定塔的侧线稀释碳四进行稀释，优选地所述稀释碳四与所述含炔烃尾气的质量流量比为1~30:1。

3.根据权利要求1所述的丁二烯抽提尾气的选择加氢方法，其中，在步骤(1)中，所述含炔烃尾气采用来自所述一段反应器出口缓冲罐的稀释碳四进行稀释，优选地所述稀释碳四与所述含炔烃尾气的质量流量比为1~5:1。

4、根据权利要求 1-3 任一项所述的选择加氢方法，其中，在步骤（2）中，所述第二加入方式中，所述反应所需的部分氢气与一段加氢反应所需氢气的质量比不小于 0.3，优选不小于 0.5，所述一段加氢反应所需氢气为反应所需的部分氢气与另一部分氢气之和。

5、根据权利要求 1-4 任一项所述的选择加氢方法，其中，在步骤（3）中，第二股经过进一步加氢处理后进入稳定塔包括：第二股作为二段反应器进料，经二段进料冷却器和二段混合器后进入二段反应器，进行二段加氢反应，然后所述二段反应器中反应得到的二段反应物流通过二段反应器出口缓冲罐进入稳定塔。

6、根据权利要求 5 所述的选择加氢方法，其中，在步骤（3）中，所述二段反应器反应所需氢气通过第三加入方式或第四加入方式配入；

所述第三加入方式为：反应所需的全部氢气通过所述一段反应器出口缓冲罐进入，然后通过所述一段反应器出口缓冲罐出口的第二路进入二段反应器；

所述第四加入方式为：反应所需的部分氢气通过所述一段反应器出口缓冲罐进入，然后通过所述一段反应器出口缓冲罐出口的第二路进入二段反应器；另一部分氢气通过所述二段混合器进入，然后进入所述二段反应器。

7、根据权利要求 6 所述的选择加氢方法，其中，在步骤（3）中，所述第四加入方式中，所述反应所需的部分氢气与所述二段加氢反应所需氢气的质量比为不小于 0.3，优选不小于 0.5，所述二段加氢反应所需氢气为反应所需的部分氢气与另一部分氢气之和。

8、根据权利要求 1-7 任一项所述的选择加氢方法，其中，在步骤（1）中，所述原料罐的操作压力为 0.1~1.0MPaG，优选 0.5~1.0MPaG。

9、根据权利要求 1-8 任一项所述的选择加氢方法，其中，在步骤（2）中，所述原料罐内的碳四原料由进料泵增压至 1.0~4.0MPaG，所述循环碳四与所述原料的质量流量比为 5~30：1；

所述一段反应器的入口温度为 5~60℃，优选为 20~60℃，液体空速为 1~50h⁻¹；所

述一段反应器的压力由所述一段反应器出口缓冲罐补压氢气控制，反应的压力为 1.0~4.0MPaG。

10、根据权利要求 1-9 任一项所述的选择加氢方法，其中，在步骤（4）中，所述稳定塔的操作压力为 0.4~1.2MPaG，理论板数为 10~40，侧线采出理论板位置为 5~35。

11、根据权利要求 1-10 任一项所述的选择加氢方法，其中，在步骤（1）中，来自所述丁二烯抽提装置的含炔烃尾气进入原料罐，而无需对所述含炔烃尾气进行杂质脱除处理。

12、根据权利要求 11 所述的选择加氢方法，其中，

在步骤（3）中，所述一段反应器出口缓冲罐无气相排放，液相产品分为两股，第一股作为所述循环碳四返回所述一段反应器，第二股作为稳定塔进料；

在步骤（4）中，所述一段反应器反应得到的一段反应物流通过所述一段反应器出口缓冲罐进入稳定塔，经稳定塔分离后采出碳四加氢产品。

13、根据权利要求 12 所述的选择加氢方法，其中，

在步骤（1）中，所述含炔烃尾气采用来自所述稳定塔的侧线稀释碳四进行稀释，优选地，所述稀释碳四与含炔烃尾气的质量流量比为 1~30：1。

14、根据权利要求 12 或 13 所述的选择加氢方法，其中，

步骤（1）中，所述原料罐的操作压力为 0.5~1.0MPaG；

步骤（2）中，稀释后的碳四原料由进料泵增压至 1.0~4.0MPaG，循环碳四与稀释后的碳四原料的质量流量比为 5~30：1；

所述一段反应器的入口温度为 5~60℃，液体空速为 1~40h⁻¹；所述一段反应器的压力由所述一段反应器出口缓冲罐补压氢气控制，反应的压力为 1.0~4.0MPaG；

步骤（4）中，所述稳定塔的操作压力为 0.4~1.0MPaG，理论板数为 10~40，侧线采出理论板位置为 5~35。

15、根据权利要求 11 所述的选择加氢方法，其中，

在步骤（1）中，将所述含炔烃尾气进入原料罐，原料罐中的含炔烃尾气采用来自所述一段反应器出口缓冲罐的稀释碳四进行稀释；

在步骤（3）中，所述一段反应器出口缓冲罐无气相排放，液相产品分为三股，第一股作为所述循环碳四返回所述一段反应器，第二股作为二段反应器进料经二段进料冷却器和二段混合器进入二段反应器，进行二段加氢反应，第三股作为稀释碳四进入所述原料罐稀释所述含炔烃尾气；

所述二段反应器反应所需氢气通过第三加入方式或第四加入方式配入；

所述第三加入方式为：反应所需的全部氢气通过所述一段反应器出口缓冲罐进入，然后通过所述一段反应器出口缓冲罐出口的第二路进入二段反应器；

所述第四加入方式为：反应所需的部分氢气通过所述一段反应器出口缓冲罐进入，然后通过所述一段反应器出口缓冲罐出口的第二路进入二段反应器；另一部分氢气通过所述二段混合器进入，然后进入所述二段反应器；

在步骤（4）中，所述二段反应器反应得到的二段反应物流通过二段反应器出口缓冲罐进入稳定塔，经稳定塔分离后侧线采出碳四烯烃产品。

16、根据权利要求 15 所述的选择加氢方法，其中，

在步骤（1）中，所述原料罐的操作压力为 0.5~1.0MPaG，所述稀释碳四与所述含炔烃尾气的质量流量比为 1~5：1；

在步骤（2）中，稀释后的碳四原料由进料泵增压至 1.0~4.0MPaG，所述循环碳四与所述稀释后的碳四原料的质量流量比为 5~30：1；

在步骤（4）中，所述稳定塔的操作压力为 0.6~1.2MPaG，理论板数为 10~40，侧线采出理论板位置为 5~35；

其中，所述一段反应器和所述二段反应器的入口温度各自独立地为 20~60℃，一段反应器液体空速为 10~50h⁻¹，所述二段反应器液体空速为 1~10 h⁻¹；所述一段反应器和所述二段反应器的压力由各自反应器出口缓冲罐补压氢气控制，各自独立地为 1.0~4.0MPaG。

17、根据权利要求 1-10 任一项所述的选择加氢方法，其中，在步骤（1）中，所述含炔烃尾气进入水洗塔，脱除所述含炔烃尾气中夹带的杂质后，进入所述原料罐。

18、根据权利要求 17 所述的选择加氢方法，其中，在步骤（1）中，当所述含炔烃尾气为气相含炔烃尾气时，所述含炔烃尾气进入鼓风机吸入罐，采用鼓风机增压并通过液化冷凝器冷凝液化后进入碳四收集罐，经增压泵增压进入水洗塔，脱除所述含炔烃尾气中夹带的杂质后，进入所述原料罐。

19、根据权利要求 18 所述的选择加氢方法，其中，在步骤（3）中，所述一段反应器出口缓冲罐无气相排放，液相产品分为两股，第一股作为所述循环碳四返回所述一段反应器，第二股作为所述稳定塔进料。

20、根据权利要求 19 所述的选择加氢方法，其中，

在步骤（1）中，所述含炔烃尾气采用来自所述稳定塔的侧线稀释碳四进行稀释，优选地所述稀释碳四与所述含炔烃尾气的质量流量比为 1~30: 1。

21、根据权利要求 19 或 20 所述的选择加氢方法，其中，

在步骤（1）中，所述鼓风机吸入罐的操作压力为 0~20KPa；所述液化冷凝器中的冷凝液化气温度为 0~20℃，所述液化冷凝器的压力为 50~100Kpa；所述水洗塔操作压力为 0.5~1.0MPaG，所述水洗塔中的洗涤水与所述碳四原料的质量比为 1~5: 1，所述原料罐的操作压力为 0.5~1.0MPaG；

在步骤（2）中，所述碳四原料由进料泵增压至 1.0~4.0MPaG；所述一段反应器的入口温度为 5~60℃，液体空速为 10~50h⁻¹；所述一段反应器的压力由所述一段反应器出口缓冲罐补压氢气控制，反应的压力为 1.0~4.0MPaG；

在步骤（4）中，所述稳定塔的操作压力为 0.4~1.0MPaG，理论板数为 10~40，侧线采出理论板位置为 5~35。

22、丁二烯抽提尾气选择加氢装置，用于进行根据权利要求 1-21 所述的方法，其特征在于，所述装置包括：原料罐、进料泵、聚结器、一段混合器、一段反应器、一段反应器出口缓冲罐、循环碳四冷却器、稳定塔和氢气进料管线；

所述原料罐、所述进料泵、所述聚结器、所述一段混合器、所述一段反应器和所述一段反应器出口缓冲罐依次连接；

所述一段反应器出口缓冲罐出口管线至少分为两路，第一路与所述循环碳四冷却

器、所述一段混合器和所述一段反应器依次连接，第二路与所述稳定塔直接或间接连接；

所述氢气进料管线至少分为第一管线和任选的第二管线，第一管线与所述一段反应器出口缓冲罐连接，第二管线与所述一段混合器连接；

优选地，所述一段反应器为固定床反应器；

优选地，所述第一路经循环泵与所述循环碳四冷却器连接。

23、根据权利要求 22 所述的丁二烯抽提尾气选择加氢装置，其中，所述原料罐的稀释碳四接口与所述稳定塔的一个出口连接，优选地所述稳定塔的一个出口经过稀释碳四泵和/或稀释碳四冷却器与所述稀释碳四接口连接。

24、根据权利要求 22 所述的丁二烯抽提尾气选择加氢装置，其中，所述原料罐的稀释碳四接口与所述一段反应器出口缓冲罐出口管线连接，优选地所述原料罐的稀释碳四接口与所述一段反应器出口缓冲罐出口管线之间还设置有稀释碳四冷却器。

25、根据权利要求 22-24 任一项所述的丁二烯抽提尾气选择加氢装置，其中，所述稳定塔的顶部出口依次连接有塔顶冷凝器、回流罐和回流泵，所述回流泵的出口与所述稳定塔的一个入口连接；

任选地，所述回流罐的一个出口与尾气冷凝器连接，所述尾气冷凝器的一个出口与所述回流罐的一个入口连接。

26、根据权利要求 22-25 任一项所述的丁二烯抽提尾气选择加氢装置，还包括鼓风机吸入罐、鼓风机、液化冷凝器、碳四收集罐、增压泵和水洗塔，它们依次连接，并且所述水洗塔的碳四原料出口与所述原料罐连接。

27、根据权利要求 22-26 任一项所述的丁二烯抽提尾气选择加氢装置，还包括二段进料冷却器、二段混合器、二段反应器和二段反应器出口缓冲罐，它们依次连接，并且所述一段反应器出口缓冲罐出口管线的第二路与所述二段进料冷却器连接，所述二段反应器出口缓冲罐与所述稳定塔连接；

优选地，所述第二路经循环泵与所述二段进料冷却器连接；

优选地，所述二段反应器为固定床反应器。

28、根据权利要求 27 所述的丁二烯抽提尾气选择加氢装置，其中，所述氢气进料管线至少分为第一管线以及任选的第二管线和第三管线，所述第一管线与所述一段反应器出口缓冲罐连接，所述第二管线与所述一段混合器连接，所述第三管线与所述二段混合器连接；

优选地，所述氢气进料管线还包括与所述二段反应器出口缓冲罐连接的补压管线。

29、根据权利要求 22-25 任一项所述的丁二烯抽提尾气选择加氢装置，其中，所述一段反应器出口缓冲罐出口管线分为两路，第一路与所述循环碳四冷却器、所述一段混合器和所述一段反应器依次连接，第二路与所述稳定塔直接连接。

30、根据权利要求 27-28 任一项所述的丁二烯抽提尾气选择加氢装置，其中，所述一段反应器出口缓冲罐出口管线分为三路，第一路与所述循环碳四冷却器、所述一段混合器和所述一段反应器依次连接，第二路与所述二段进料冷却器连接，第三路与所述原料罐的稀释碳四接口连接；

所述氢气进料管线至少分为第一管线以及任选的第二管线和第三管线，所述第一管线与所述一段反应器出口缓冲罐连接，所述第二管线与所述一段混合器连接，所述第三管线与所述二段混合器连接。

31、根据权利要求 26 所述的丁二烯抽提尾气选择加氢装置，其中，所述一段反应器出口缓冲罐出口管线分为两路，第一路与所述循环冷却器、所述一段混合器和所述一段反应器依次连接，第二路与所述稳定塔连接。

32、根据权利要求 31 所述的丁二烯抽提尾气选择加氢装置，其中，所述稳定塔的一个出口与所述鼓风机吸入罐的稀释碳四接口连接。

33、根据权利要求 31 或 32 所述的丁二烯抽提尾气选择加氢装置，其中，所述水洗塔顶部设置有洗涤水入口及碳四原料出口，底部设置有液化碳四原料进料口及洗涤

水出口，所述增压泵与所述液化碳四原料进料口连接。