



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99805593.X

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1160283C

[22] 申请日 1999.4.13 [21] 申请号 99805593.X
 [30] 优先权
 [32] 1998.4.27 [33] DE [31] 19818810.2
 [86] 国际申请 PCT/EP1999/002470 1999.4.13
 [87] 国际公布 WO1999/055647 德 1999.11.4
 [85] 进入国家阶段日期 2000.10.27
 [71] 专利权人 巴斯福股份公司
 地址 德国路德维希港
 [72] 发明人 K·林德勒 H·普尔
 审查员 赵凤阁

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
 商标事务所
 代理人 吴亦华

权利要求书 3 页 说明书 20 页 附图 6 页

[54] 发明名称 C₄ 烃混合物的分离方法

[57] 摘要

本发明公开了一种将基本上包含 1, 3 - 丁二烯、丁烯、丁烷和其它 C₄ 烃的 C₄ 烃混合物分离成至少 4 种级分的方法, 其中 a) 基本上包含 1, 3 - 丁二烯的级分 (a), b) 基本上包含丁烯的级分 (b), c) 基本上包含丁烷的级分 (c), 和 d) 基本上包含 1, 3 - 丁二烯和其它 C₄ 烃的一个或多个级分 (d), 该方法利用 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮或 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮水溶液 (NMP) 进行萃取蒸馏而进行。

1. 一种将基本上包含 1,3-丁二烯、丁烯、丁烷和其它 C₄ 烃的 C₄ 烃混合物分离成至少 4 种级分的方法,

a)基本上包含 1,3-丁二烯的级分(a),

b)基本上包含丁烯的级分(b),

c)基本上包含丁烷的级分(c), 和

d)基本上包含 1,3-丁二烯和其它 C₄ 烃的一个或多个级分(d),

该方法利用 N-甲基-2-吡咯烷酮或 N-甲基-2-吡咯烷酮水溶液(NMP)进行萃取蒸馏来进行,

其中:

1. 首先将气态 C₄ 烃混合物与 NMP 在萃取区(I)中进行接触, 其中 NMP 和 C₄ 烃混合物的量比为 5:1 - 20:1, 这样 1,3-丁二烯和其它 C₄ 烃基本上被 NMP 完全吸收, 但丁烯和丁烷则基本上留在气相中;

2. 从萃取区(I)中将未吸收的丁烯和丁烷(气流 bc)和在步骤 1 中形成的萃取溶液(萃取溶液 ad)分取出;

3. 将萃取溶液(ad)转移到具有相对萃取区(I)较低的压力和/或较高的温度的解吸区(I)并将 1,3-丁二烯从萃取溶液(ad)中解吸, 而主要部分的其它 C₄ 烃则留在液相中;

4. 将在步骤 3 中形成的萃取溶液(萃取溶液 d)和解吸的 1,3-丁二烯(级分 a)从解吸区(I)中分取出, 然后根据需要有一部分级分(a)返回到萃取区 I;

5. 将萃取溶液(d)转移到具有相对解吸区(I)较低的压力和/或较高的温度并具有压力和/或温度梯度的第二解吸区(II), 并将仍留在其中的 1,3-丁二烯和其它 C₄ 烃从萃取溶液(d)中分级解吸成至少两种不同的级分(d), 其中至少一级分(级分 d)中的其它 C₄ 烃的含量比萃取溶液(d)中的高至少 10 倍, 以所有的 C₄ 烃的含量为基, 且至少一级分(级分 dR)中的其它 C₄ 烃的含量相应地比级分(d)中的低, 以所有的 C₄ 烃的含量为基,

6. 将在解吸区 (II) 中形成且基本上没有 C₄ 烃的 NMP、以及级分 (d) 和 (dR) 从解吸区 II 中分离取出, 然后将一种或多种级分 (dR) 返回到解吸区 (I),

7. 首先将气流 (bc) 与 NMP 在萃取区 (II) 进行接触, 这样丁烯基本上完全被 NMP 吸收, 但丁烷则基本上留在气相中;

8. 从萃取区 (II) 中取出未吸收的丁烷 (级分 c) 和在步骤 7 中形成的萃取溶液 (萃取溶液 b);

9. 将萃取溶液 (b) 转移到具有相对萃取区 (II) 较低的压力和/或较高的温度的解吸区 (III), 并且由此将丁烯从萃取溶液 (b) 中解吸;

10. 将在步骤 9 中形成且基本上没有 C₄ 烃的 NMP、以及解吸的丁烯 (级分 b) 从解吸区 (III) 中取出;

11. 将在步骤 9 中形成的 NMP 循环到萃取区 (I) 和 (II),

12. 将从解吸区 (I) 中取出的 1, 3-丁二烯级分 (a) 一部分返回到萃取区 I (级分 a1) 并将另一部分 (级分 a2) 再次在萃取区 (III) 与按照步骤 6 回收的 NMP 进行接触, 其中 NMP 与粗丁二烯级分 (a2) 的比为 1:3 至 1:7, 这样一部分级分 (a2) 和仍作为杂质包含在级分 (a2) 中的主要部分的其它 C₄ 烃被 NMP 吸收 (萃取溶液 ax); 和

13. 将级分 (a2) 的未吸收部分 (级分 a3) 从萃取区单独取出, 并将萃取溶液 (ax) 返回到萃取区 (I)。

2. 根据权利要求 1 所要求的方法, 其中所述 C₄ 烃混合物包含:

10-80% 重量的 1, 3-丁二烯;

10-60% 重量的丁烯;

5-40% 重量的丁烷; 和

0.1-5% 重量的其它 C₄ 烃。

3. 根据权利要求 1 或 2 所要求的方法, 其中所述萃取区 (I) 为两个相互连接的塔的形式。

4. 根据权利要求 1 或 2 所要求的方法, 其中所述萃取区 (I)、(II) 和 (III) 为塔的形式, 且将气流以与 NMP 逆流的方式通过所述塔。

5. 根据权利要求 1 或 2 所要求的方法, 其中在权利要求 1 步骤 3

和 5 中所述的解吸作用通过相对萃取区 (I) 升高解吸区 (I) 的温度以及相对解吸区 (I) 升高解吸区 (II) 的温度来进行, 其中通过在热交换区中的间接热交换, 将已按照权利要求 1 步骤 11 从解吸区 (II) 中取出的 NMP 的热量供给解吸区 (I)。

6. 根据权利要求 1 或 2 所要求的方法, 其中将基本上由丁烷与丁烯的混合物组成的另一烃物流, 即添加物流 Zbc 加入在步骤 1 中形成的气流中。

7. 根据权利要求 1 或 2 所要求的方法, 其中通过与蒸汽的间接热交换将所述解吸区 (II) 和 (III) 升温以将 NMP 从烃中完全解吸。

C₄烃混合物的分离方法

本发明涉及一种将基本上包含 1,3-丁二烯、丁烯、丁烷和其它 C₄ 烃的 C₄ 烃混合物分离成至少 4 种级分的方法，

- a) 基本上包含 1,3-丁二烯的级分(a)，
- b) 基本上包含丁烯的级分(b)，
- c) 基本上包含丁烷的级分(c)，和
- d) 基本上包含其它 C₄ 烃的级分(d)，

该方法利用 N-甲基-2-吡咯烷酮或 N-甲基-2-吡咯烷酮水溶液(NMP) 进行萃取蒸馏来进行，

其中：

1. 首先将气态 C₄ 烃混合物与 NMP 在萃取区(I)中进行接触，这样 1,3-丁二烯和其它 C₄ 烃基本上被 NMP 完全吸收，但丁烯和丁烷则基本上留在气相中；
2. 从萃取区(I)中将未吸收的丁烯和丁烷(气流 bc)和在步骤 1 中形成的萃取溶液(萃取溶液 ad)分取出；
3. 将萃取溶液(ad)转移到具有相对萃取区(I)较低的压力和/或较高的温度的解吸区(I)并将 1,3-丁二烯从萃取溶液(ad)中解吸，而主要部分的其它 C₄ 烃则留在液相中；
4. 将在步骤 3 中形成的萃取溶液(萃取溶液 d)和解吸的 1,3-丁二烯(级分 a)从解吸区(I)中分取出，然后根据需要有一部分级分(a)返回到萃取区 I；
5. 将萃取溶液(d)转移到具有相对解吸区(I)较低的压力和/或较高的温度并具有压力和/或温度梯度的第二解吸区(II)，并将仍留在其中的 1,3-丁二烯和其它 C₄ 烃从萃取溶液(d)中分级解吸成至少两种不同的级分(d)，其中至少一级分(级分 d)中的其它 C₄ 烃的含量比萃取溶液(d)中的高至少 10 倍，以所有的 C₄ 烃的含量为基，且至少一级分(级

分 dR) 中的其它 C_4 烃的含量相应地比级分 (d) 中的低, 以所有的 C_4 烃的含量为基,

6. 将在解吸区 (II) 中形成且基本上没有 C_4 烃的 NMP、以及级分 (d) 和 (dR) 从解吸区 II 中分离取出, 然后将一种或多种级分 (dR) 返回到解吸区 (I),

7. 首先将气流 (bc) 与在步骤 6 中形成的 NMP 在萃取区 (II) 进行接触, 这样丁烯基本上完全被 NMP 吸收, 但丁烷则基本上留在气相中;

8. 从萃取区 (II) 中取出未吸收的丁烷 (级分 c) 和在步骤 7 中形成的萃取溶液 (萃取溶液 b);

9. 将萃取溶液 (b) 转移到具有相对萃取区 (II) 较低的压力和/或较高的温度的解吸区 (III), 并且由此将丁烯从萃取溶液 (b) 中解吸;

10. 将在步骤 9 中形成且基本上没有 C_4 烃的 NMP、以及解吸的丁烯 (级分 b) 从解吸区 (III) 中取出;

11. 将在步骤 9 中形成的 NMP 循环到萃取区之一。

该方法如图 1 所示。

从 C_4 烃混合物中分离 1,3-丁二烯的方法, 例如公开于 DE-A-2724365。简要地说, 在该方法中, 利用 NMP 作为吸附剂经各种吸收和解吸阶段进行萃取蒸馏, 由包含丁烷、丁烯、1,3-丁二烯和其它 C_4 烃的 C_4 烃混合物中得到丁烷/丁烯混合级分、1,3-丁二烯级分、和包含其它 C_4 烃的级分。在整个方法中, 将所需的 NMP 经过一个封闭回路。不再包含任何 C_4 烃的 NMP (卸载 NMP) 首先在周期开始时用 C_4 烃混合物进行负载, 经过各种吸收和解吸阶段, 直到在周期结束时, 通过完全解吸 C_4 烃而得到卸载 NMP。该方法的特征在于, 各步骤通过间接热交换工艺而特别有利地配合。

V. A. Gorshkov 等人在出版物苏联化学工业 (The Soviet Chemical Industry) No. 11 (1971 年 11 月) 中描述, 从 C_4 烃混合物中, 将 1,3-丁二烯和 2-丁烯分离成不同的级分以及将 1,3-丁二烯和乙炔分离成不同的级分。

EP-A-141356 也涉及, 利用 NMP, 通过萃取蒸馏法, 从 C_4 烃混合物

中分离出 1,3-丁二烯级分。一种这样的塔的使用使得该方法特别经济,其中吸收区和解吸区在每种情况下都集成在单个塔中。

EP-A-5788 公开了一种利用 NMP, 通过萃取蒸馏, 从 C_4 烃混合物中分离 1,3-丁二烯级分和丁炔级分的方法。

EP-A-9630 涉及一种从还包含其它 C_4 烃的混合物中分开去除苯乙烯和 1,3-丁二烯的方法, 所述苯乙烯首先从该混合物中蒸馏分离, 而 1,3-丁二烯则通过萃取蒸馏从剩余混合物中分离。

US 5242550 公开, 利用 NMP 作为吸收剂, 通过萃取蒸馏来分离丁烯/丁烷混合物。

本发明的一个目的是提供一种能够以特别有效且经济的方式将 C_4 烃混合物分离成丁烷级分、丁烯级分、1,3-丁二烯级分、和包含其它 C_4 烃的级分的方法。尤其是, 所需能量和资金成本在该方法中应该特别低。

已经发现, 该目的可通过开头所述的方法而实现。

该方法可应用于包含 1,3-丁二烯、丁烯、丁烷和其它 C_4 烃、以及甚少量 C_3 -和 C_5 -烃杂质的 C_4 烃混合物。

这种 C_4 烃混合物例如, 在利用石油级分, 如液化石油气(LPG)、石脑油、汽油或类似物作为烃级分热裂解来生产乙烯和/或丙烯时作为 C_4 烃级分而得到。此外, 这种 C_4 烃级分可在正丁烷和/或正丁烯的催化脱氢过程中而得到。 C_4 烃级分一般得到[原文如此]丁烷、正丁烯、异丁烯、1,2-丁二烯、乙烯基乙炔、乙基乙炔和 1,2-丁二烯, 而且可包含少量的 C_5 烃, 其中所述 1,3-丁二烯的含量一般为 10-80% 重量, 优选 20-70% 重量, 尤其是 30-60% 重量, 而乙烯基乙炔、乙基乙炔和 1,2-丁二烯(以下称作其它烃)在 C_4 级分中的总含量不超过 5% 重量。

该新方法可特别有利地用于包含以下物质的那些 C_4 烃混合物:

10-80% 重量的 1,3-丁二烯;

10-60% 重量的丁烯;

5-40% 重量的丁烷;

0.1-5% 重量的其它 C_4 烃; 和

0%重量至最高5%重量的C₃-和C₅-烃。

用作选择性溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮或其水溶液(以下将N-甲基-2-吡咯烷酮或其水溶液简称作“NMP”)一般是可包含最高15%重量水的常规工业产品。

萃取区优选为塔的形式,所述气流以与NMP逆流方式通过该塔。

在本发明的一优选实施方案中,其中所述萃取区(I)为两个相互连接的塔的形式。

在本发明的另一优选实施方案中,其中在步骤3和5中所述的解吸作用通过相对萃取区(I)升高解吸区(I)的温度以及相对解吸区(I)升高解吸区(II)的温度来进行,其中通过在热交换区中的间接热交换,将已按照步骤11从解吸区(II)中取出的NMP的热量供给解吸区(I)。

在本发明的另一优选实施方案中,其中通过与蒸汽的间接热交换将所述解吸区(II)和(III)升温以将NMP从烃中完全解吸。

附图1为本发明方法的工艺流程图;

附图2为本发明方法的一变型的工艺流程图;

附图3图示了本发明一优选方案的实施方式;

附图4、4A和4B共同为本发明的一个实施例的工艺流程图。

在附图1和附图2中,出现在附图标记中的F表示级分;G表示气流;D表示解吸区;在表示区段的附图标记中E表示萃取区,在表示物流的附图标记中E表示萃取溶液。

在步骤1,首先将待分离的C₄烃混合物以气态形式与NMP加料到萃取区(I)并在此相互接触,这样1,3-丁二烯和其它C₄烃基本上完全被NMP吸收,但丁烯和丁烷基本上留在气相中。在加料的NMP和C₄烃混合物中,NMP与C₄烃混合物在萃取区(I)中的比率为5:1-20:1。

一般已知的萃取方法适用于该萃取步骤。

从萃取区(I),一般将尤其包含未吸收丁烷和丁烯、且(如果C₃-和C₅-烃作为杂质存在于C₄烃混合物中)包含丙烷、丙烯和丙二烯和痕量C₅烃的气流(气流bc)在该塔的塔顶去除,而萃取溶液(萃取溶液ad)则从塔的底部去除。

萃取溶液(ad)一般包含仅 0-2% 重量的丁烯和丁烷、以及(如果存在)丙炔和/或几乎全部量的 C₅-烃。

除了丁烯和丁烷, 气流(bc)一般包含仅 0-1% 重量的原本存在于 C₄ 烃混合物中的 1, 3-丁二烯、以及其它的 C₄ 烃。

萃取区(I)一般为具有塔板、堆积填充物或结构化填料作为内部构件的洗涤塔形式。这些塔优选具有 40-80 个理论塔板。塔压力取决于冷却介质(井水、河水、海水、冷却剂如液体丙烯、液氨或盐水)的温度。该值在 2-6 巴之间, 优选 4.5 巴。萃取区的温度分布由 NMP 的温度来确定。利用级分(bc)的部分冷凝来降低温度分布是有利的, 因为分离效率可在较低温度下提高。冷凝的典型值为 20%。这导致塔顶温度为 40-60℃。

为了将 1, 3-丁二烯从萃取溶液(ad)中解吸, 将后者转移到具有相对萃取区(I)较低的压力和/或较高的温度下的解吸区(I)并将 1, 3-丁二烯(1, 3-丁二烯级分 a)从萃取溶液(ad)中解吸, 而主要部分的其它 C₄ 烃、丙炔和 C₅ 烃则留在液相中。

优选的是，解吸区(I)中的压力与萃取区(I)相同且温度比萃取区(I)高 20-25℃。

从解吸区(I)取出的 1,3-丁二烯级分(a)的纯度通常为 95-99% 重量。

然后将通过在解吸区(I)解吸 1,3-丁二烯而形成的萃取溶液(d)从解吸区(I)取出并转移到具有相对解吸区(I)较低的压力和/或较高的温度的第二解吸区(II)。在将萃取溶液(d)由解吸区(I)转移到解吸区(II)的过程中，有利地将其通过一个热交换器区，在此萃取溶液(d)中的一部分烃发生蒸发，然后将该气流直接加料到解吸区(I)的底部。选择压力和温度使得解吸仍留在 NMP 中的基本上所有的 C₄ 烃；它们一般为 1.5 巴和 150℃。

在解吸区 II，仍留在其中的 1,3-丁二烯、和其它的 C₄ 烃、以及(如果可能)仍留在其中的 C₅-烃被分级解吸成至少两个不同的级分(d)，其中至少一级分(级分 d)中的其它 C₄ 烃的含量比萃取溶液(d)中的高至少 10 倍，一般为 10-100 倍，优选 20-80 倍，以所有的 C₄ 烃的含量为基。且至少一级分(级分 dR)中的其它 C₄ 烃的含量比级分(d)中的低，以所有的 C₄ 烃的含量为基。萃取溶液(d)中的烃优选在解吸区(II)中分离成级分(d)和级分(dR)，其中级分(d)优选基本上由至少 20% 重量，特别优选 20-40% 重量的其它 C₄ 烃以及由丁二烯组成，且级分(dR)基本上由超过 80% 重量，特别优选 85-95 重量的丁二烯以及其它 C₄ 烃组成。

将在解吸区(II)中形成且基本上没有烃的 NMP、以及级分(d)和(dR)从解吸区 II 中分开取出，并且将一个或多个级分(dR)返回到解吸区(I)，例如至洗涤塔的底部。

这时的压力梯度优选利用压缩机来克服。级分(d)通常用水(冷凝水)逆流处理，这样可吸收存在于其中的大多数 NMP。

一般来说，返回到解吸区(I)的级分与从体系中取出的级分的重量比为 20:1-80:1。

解吸区(II)一般由主塔和侧塔组成。两者都设计成洗涤塔。主塔一

般包含填料，因为较低的压力损失在此具有特别有益的效果。该主塔应该具有 10-15 个理论塔板。侧塔一般具有 10 个实际塔板。压力一般为 1.5-1.6 巴；主塔底部的温度为 140-150℃ 且其顶部的温度为 80-100℃。尽管级分 (d) 优选在 130-140℃ 下作为侧流而取出，但级分 (dR) 通常从塔顶取出。

如果要求 1, 3-丁二烯级分具有特别高的纯度，优选采用以下步骤：

- 将从解吸区 (I) 中取出的 1, 3-丁二烯级分 (a) 分成两个分流级分 (a1) 和 (a2)，然后将级分 (a1) 返回到萃取区 I (优选导入萃取塔 I 的底部) 并将级分 (a2) 再次在萃取区 (III) 与从解吸区 (II) 或 (III) 回收的 NMP 进行接触，这样一部分级分 (a2) 和仍作为杂质包含在级分 (a2) 中的主要部分的其它 C₄ 烃被 NMP 吸收 (萃取溶液 ax)。

- 将级分 (a2) 的未吸收部分 (级分 a3) 从萃取区单独取出，并且将萃取溶液 (ax) 返回到萃取区 (I)。

这种变型如图 2 所示。

NMP 与 1, 3-丁二烯级分 (a) 的重量比一般对应于 1:3-1:7，这取决于起始 C₄ 混合物的组成以及级分 (a3) 的规格。

级分 (a1) 和 (a2) 的物流比率通常为 1:1-4:1。

1, 3-丁二烯级分 (a3) 仍包含尤其是 C₃-和 C₅-烃以及 1, 2-丁二烯形式的杂质。这些杂质一般随后在两个常规蒸馏塔中被分离出。

在萃取塔的设计以及压力和温度参数方面，一般用于萃取区 (I) 的同样适用于萃取区 (III)。加料的 NMP 与粗丁二烯级分 (a2) 的比率对应于 1:3-1:7。

未吸收的 1, 3-丁二烯和从萃取区 (III) 中取出的 1, 3-丁二烯的纯度通常超过 98% 重量。

将视需要与外加气流 (气流 Zbc) 一起加入的气流 (bc) 首先在萃取区 (II) 与在解吸区 (II) 回收的 NMP 进行接触，这样丁烯基本上完全被 NMP 吸收，但丁烷基本上留在气相中。

萃取区 (II) 一般为具有塔板、堆积填充物或结构化填料作为内部构件的洗涤塔形式。这些塔必须具有 30-70 个理论塔板以产生足够好的

分离效果。选择萃取区(II)的压力使得, 气流(bc)无需其它的技术辅助措施就能够由萃取区(I)通入萃取区(II)。此外它还取决于可用于冷凝级分(c)的冷却介质。典型的压力值为 4.0 巴, 前提是使用水进行冷却。

洗涤塔有利地在塔顶配置包含例如 4 个理论塔板的回洗区。该回洗区利用液体烃的回流而用于回收存在于气相中的 NMP, 为此已事先将级分(c)冷凝。这样可以同时影响萃取区(III)中的温度分布。正如已在萃取区(I)中所述, 这时同样适用的是, 较低的温度可促进分离效率。塔顶的温度通常为 35-45℃。

在萃取区(II)的加料中, NMP 与气流(bc) (如果合适, 包括气流 Zbc) 的重量比为 10:1-20:1, 这取决于级分(b)和(c)的规格以及起始 C₄ 混合物和所加物流 Zbc 的组成。

在萃取区(II)中, 形成了气态丁烷级分(级分 c)和包含丁烯级分(级分 b)的萃取溶液(b)。如果按照上述进行萃取蒸馏, 得到被最高 5% 重量丁烷污染的级分(b)和被最高 15% 重量丁烯污染的级分(c)。

将萃取溶液(b)转移到具有相对萃取区(II)较低的压力和/或较高的温度下的解吸区(III), 这样丁烯从萃取溶液(b)中解吸。丁烯以及作为杂质包含其中的任何其它 C₄ 烃原则上可类似于在解吸区(II)解吸其它 C₄ 烃那样进行解吸。

解吸区(III)可以是, 例如具有 5-15, 优选 8-10 个理论塔板和有例如 4 个理论塔板的回洗区的洗涤塔形式。该回洗区利用液体烃的回流而用于回收存在于气相中的 NMP, 为此已事先将级分(b)冷凝。提供作为内部构件的填料床是有利的。塔顶的压力一般为 1.5 和 1.6 巴。塔底部的温度一般为 130-150℃。

将在解吸区(III)中回收的 NMP 返回到萃取区(I)、(II)和/或(III)。

如果将在解吸区(III)中回收的 NMP 仅加料回到萃取区(I)和(II), 且在解吸区(II)中回收的 NMP 基本上加料回到萃取区(III), 可以产生额外优点。

该优点来源于以下事实：比起将丁烯和丁烷的混合物分离成两个高纯度的丁烯和丁烷级分，利用 NMP 从 C_4 烃混合物中去除丁烯和/或丁烷更为容易。此外，可以保持单一溶剂循环。

比起需要高纯度脱气 NMP 的萃取区 (III)，用于萃取区 (I) 和 (II) 的 NMP 的质量并不要求这样高。这在经济上表现为一种增益，因为 NMP 的脱气程度、以及因此的用于在解吸区 (III) 解吸烃的外部蒸汽的消耗并不要求太高。比来自解吸区 (II) 的 NMP，其中 C_4 烃最好为 0-10ppm(重量)，来自解吸区 (III) 的 NMP 完全可以为 1000ppm(重量) 或更高。这并不损害级分 (b) 和 (c) 的产物纯度。但另一方面，烃的含量降低了溶剂的沸点。但由于出于经济原因利用了来自解吸区 (III) 的 NMP 的热含量，不可能无限地通过增加烃的残余含量来继续降低沸点。由于这些原因，得到了前述的 130-150℃ 的底部温度。在 138℃ 的底部温度下，所得烃的残余含量为约 800ppm(重量)。

如果利用在热交换区的间接热交换，将通过沸腾萃取溶液 (b) 和 (d) 而得到的 NMP 的热量供给解吸区 (I)、(II) 和/或 (III)，而且在这些解吸区中通过相对萃取区 (I) 升高解吸区 (I) 的温度、相对解吸区 (I) 升高解吸区 (II) 的温度，和相对于萃取区 (II) 升高解吸区 (III) 的温度来进行解吸，那么该新方法可特别有利地进行。

级分 (a) (丁二烯) 优选按照 DE-A-2724365 所述从 C_4 烃混合物中分离。这部分工艺特别优选按照图 3 所示来进行。

按照该方法的变型，采用以下步骤：

在一个以上的塔，一般在共同具有 100 个以上实际塔板的两个塔中进行萃取蒸馏。如果使用两个塔，位于将 C_4 烃混合物加料到萃取蒸馏区的位置之上的吸收阶段有利地处于第一塔中，而位于烃混合物加料点之下的浓缩阶段则有利地处于第二塔，即，烃混合物的加料点在第二塔的顶部或优选在第一塔的底部。优选的是，在吸收阶段和浓缩阶段之间没有任何压缩阶段，而是在萃取蒸馏区内保持这样的压力条件，即在萃取蒸馏区内没有压缩和/或减压阶段的情况下在萃取蒸馏区中自动确立的压力条件，这样萃取蒸馏区底部的压力根据塔中常规的压

力损失至少对应于萃取蒸馏区顶部的压力。原则上，萃取蒸馏区顶部与底部之间的压力差为 0.1-3 巴，优选 0.2-2 巴。

一般来说，在萃取蒸馏区中使用 1-9 巴，优选 2-8 巴，尤其是 3-7 巴的压力。原则上，萃取蒸馏区下方的 1/3 区域，即，被对应于约 1/3 萃取蒸馏区总塔板数的萃取蒸馏区较低塔板所占据的区域的压力为 1.5-9 巴，优选 2.5-8 巴，尤其是 3.5-7 巴。

将从萃取蒸馏区取出的萃取液首先置于高于萃取蒸馏区压力的较高压力。

这可例如，利用液体泵来进行。一般来说，这种压力升高基本上是等温进行的，即，仅会产生这样的温度变化，例如温度升高最高 1℃，这是由导致压力升高的措施，例如抽运过程引起的。一般来说，将萃取液置于高于萃取蒸馏区压力，尤其是高于萃取蒸馏区下方 1/3 区域压力 1-20 巴，优选 2-18 巴，尤其是 3-15 巴的压力。

然后利用与从溶剂回收区中作为底部产物得到的选择性溶剂进行间接热交换，将增压下的萃取液在热交换区中进行加热。将该选择性溶剂在热交换之后循环到萃取蒸馏区。通过与选择性溶剂进行热交换，萃取液的温度一般升高 5-80℃，优选 10-70℃，尤其是 15-60℃。

之后通过闪蒸将加热萃取液降低到至少对应于萃取蒸馏区压力，优选至少对应于萃取蒸馏区下方 1/3 区域压力且高于下游溶剂回收区压力的某个压力。对压力下降重要的是，在闪蒸时形成的萃取液蒸气部分可返回到萃取蒸馏区而无需压缩阶段。因此闪蒸时压力一般下降到高于将萃取液蒸气部分加料到萃取蒸馏区的加料点压力 0.05-2.0 巴，优选 0.1-1 巴的压力。闪蒸例如在包含减压阀(在绝热蒸发器上)的装置中进行，如果需要，在下游配备相分离器以更好地分离在闪蒸时形成的蒸气和液相。

用于在来自萃取蒸馏区的萃取液与从溶剂回收区循环的选择性溶剂之间进行热交换的热交换区可与下游闪蒸结合在一个阶段使用。但也可使用一个以上的有利地串联在一起的这种组合，例如 2-4，优选 2 或 3 个这种组合。通过使用一个以上的这种热交换/闪蒸阶段并将如此

得到的分流循环到萃取蒸馏区的不同加料点，可以降低萃取蒸馏的所需分离效率以及萃取蒸馏塔的尺寸。还可以将另一热交换区连接在最后闪蒸区与溶剂回收区之间。

将在一个或多个闪蒸区形成且一般占萃取液中的 20-80% 重量，优选 40-70% 重量烃的萃取液蒸气部分返回到萃取蒸馏区。一般来说，将返回的蒸气相通入萃取蒸馏区的下方 1/3 区域，优选在萃取蒸馏区的底部，例如在刚好位于最下方塔板高度处的位置上。在逐步闪蒸时，包含在单个阶段的蒸气部分可分开或在它们合并之后返回到萃取蒸馏区。

将在闪蒸之后保持液相的来自萃取蒸馏区的萃取液液相加料到在相对闪蒸区压力较低的压力下操作的溶剂回收区。有利地利用连接于中间的减压阀，将剩余的液体萃取相降至在溶剂循环区中的较低压力。一般来说，溶剂回收区的压力比一个或多个闪蒸区的压力低 0.1-8 巴，优选 0.5-7 巴，尤其是 1-6 巴。溶剂回收区可例如作为排气器 (Auscaser) 或作为溶剂汽提塔来操作。一般来说，例如通过使用蒸汽(再沸器)的间接热交换器，将热供给溶剂回收区。

将作为溶剂回收区底部产物而得到且没有烃的 NMP 经由热交换区返回到萃取阶段 (I) 和 (III)，在所述热交换区中发生与来自萃取蒸馏区的萃取液的热交换。

从溶剂回收区得到的产物包含烃，一般将其作为塔顶流或作为塔顶流和侧流而取出，首先将部分或(根据需要)全部通过一个压缩阶段，然后在压缩之后加料到萃取蒸馏区。在压缩区中，将烃流压缩到至少对应于萃取蒸馏区中压力的某个压力。一般来说，将烃流压缩到高于将萃取液蒸气部分加料到萃取蒸馏区时的加料点压力 0.05-2 巴，优选 0.1-1 巴的压力。

图 3 是优选变型的一个实施方案的示意图。在该实施方案中，将两个萃取蒸馏区串联连接。第一萃取蒸馏区由塔 1 和上方锥形的塔部分 2 组成，而第二萃取蒸馏区由塔 4 和下方塔部分 3 组成。将 NMP 经由管路 5 加料到塔 1 的上部并经由管路 6 加料到塔 4 的上部。将 C₄ 烃混

合物经由管路 7 加料到塔 1 的底部。

此外塔 2/3 和 4 还直接连接。从塔 2 中取出气态分流，然后经由管路 6 用溶剂逆流洗涤。

在塔 1 的顶部，经由管路 8 取出基本上由丁烯和丁烷组成的精制产物。

在塔 4 的顶部，经由管路 9 取出基本上纯的 1,3-丁二烯。

经塔 10 的侧取口通过管路 11 取出基本上包含其它烃和其它杂质的气流。

塔部分 3 中的压力为约 5 巴。经由管路 12 取出的萃取液通过液体泵 13 置于 15 巴压力，然后利用经由管路 24 从排气器 10 中取出且基本上没有 C_4 烃的 NMP，在热交换器 14 中由 70°C 下加热至 125°C 。将受热萃取液通过减压阀 15 减压至稍高于 5 巴的压力。在相分离罐 16 中形成的气相经由管路 22 和 23 立即返回到塔 3，而在闪蒸萃取液之后得到的液相则经由管路 17 加料到另一减压阀 18，在此压力下降至塔 10 中的压力水平，通常为 1.5 巴。

在塔 10 的顶部，经由管路 19 取出烃流，在压缩机 20 中压缩之后，也经由管路 23 加料到塔 3 的底部。由于安全原因，在这一点上重要的是，将气流 19 在进入压缩机 20 之前通过热交换器（在图 3 中没有给出）来冷却，使得该气流在由压缩机出来之后的温度不超过 110°C 。通常将该气流冷却至 45°C 。

将几乎没有 C_4 烃且经由管路 24 取出并在热交换器 14 中冷却的 NMP 经由管路 25 加料到热交换器 2a 中。然后将其通过另一热交换器（在图 3 中没有给出），在其中将溶剂的温度调节至 38°C 。经由管路 26 到达的溶剂的量随后分成两个分流：管路 6 通向塔 4，而管路 27 则终止于用于分离丁烯和丁烷的附加萃取蒸馏区 (III)。溶剂由此经由管路 5 返回。

为了简化附图，还省略了具有返回到塔 1 和 4 的液体烃回流的所有上述回洗区。图 3 还省略了前面提及的在主塔 10 上的侧塔。

实施例

与图 3 相比，实施例的工艺图明显更详实(图 4)，即使在这种情况下，所有的泵也已从该图中省略。另一方面，详细给出了在塔附近的所有热交换器，因为它们在涉及该工艺的经济性时是重要的。同样，该图已包括所有的相分离器。同样从图 4 还可看见数字指定体系。

萃取区(I)和解吸区(I)隐藏在塔 120 之后。萃取区(III)为塔 130。解吸区(II)由两个塔 140 和 150 表示。萃取区(II)为塔 100 且解吸区(III)为塔 110。此外，已包括两个最终的蒸馏塔 160 和 170，因为它们属于整个工艺，在其中粗丁二烯最终达到规格。

该工艺具有 3 个输入物流：

物流 10a: 添加物流 Zbc, 包含丁烯和丁烷

物流 40: C₄ 进料

物流 69: 冷凝物, 加入用于降低 NMP 损失

物流 10a 的组成[% 重量]和数量[千克/小时]:

正丁烷	26.0
异丁烷	9.5
正丁烯	42.0
反式-2-丁烯	13.0
顺式-2-丁烯	9.5

数量=4200。

物流 40 的组成[% 重量]和数量[千克/小时]:

丙烷	0.1
丙烯	0.1
丙二烯	0.05
丙炔	0.15
正丁烷	7.3
异丁烷	4.0
正丁烯	14.0
异丁烯	24.6
反式-2-丁烯	4.5

顺式-2-丁烯	3.5
1,3-丁二烯	40.0
1,2-丁二烯	0.45
乙基乙炔	0.2
乙烯基乙炔	0.75
异戊烷	0.1
3-甲基-2-丁烯	0.1
2-甲基-2-丁烯	0.1

数量=15000.

物流 69 的数量[千克/小时]:

数量=1100.

用于 3 个萃取区所需的溶剂[千克/小时]及其组成[%重量]: (KW=烃)

I 萃取区物流 42=165000, 其中:

NMP	91.63
水	8.29
总 KW	0.08

萃取区 (III) 物流 46=35000, 其中:

NMP	91.7
水	8.3
总 KW	1ppm(重量)

萃取区 (II) 物流 12=100000, 其中:

NMP	91.63
水	8.29
总 KW	0.08

物流 57=165000, 其中:

NMP	91.7
水	8.3
总 KW	1ppm(重量)

温度：一般为 38℃

在以下关于塔的详细描述中，塔板数一般从塔顶计数。

塔 100 的操作条件：

理论塔板数	=4+50(包括回洗区)
至塔板的 KW 回流	=1
至塔板的溶剂进料	=5
至塔板的 KW 进料	=42
至塔板的添加物流 Zbc	=42
在塔板 1 处的压力	=4.0 巴
在塔板 1 处的温度	=38.5℃
KW 回流量	=5000 千克/小时

塔 110 的操作条件：

理论塔板数	=4+9(包括回洗区)
至塔板的 KW 回流	=1
至塔板的萃取液进料	=5
在塔板 1 处的压力	=1.526 巴
在塔板 1 处的温度	=6.7℃
KW 回流量	=5000 千克/小时
所需能量	=10361 千瓦

塔 120 的操作条件：

理论塔板数	=25+23+7(在 2 个塔中)
至塔板的 KW 回流	=1
至塔板的溶剂进料	=1
在塔板上的 KW 取出量	=49(至萃取区 II)
至塔板的 KW 进料	=26
在塔板 1 处的压力	=4.5 巴
在塔板 1 处的温度	=41.5℃
KW 回流量	=2094 千克/小时

塔 130 的操作条件：

理论塔板数	=4+30(包括回洗区)
至塔板的 KW 回流	=1
至塔板的溶剂进料	=5
在塔板 1 处的压力	=5.0 巴
在塔板 1 处的温度	=45.3℃
KW 回流量	=2120 千克/小时

塔 140 的操作条件:

理论塔板数	=10
至塔板的萃取液进料	=1
在塔板上的 KW 取出量	=6(至塔 150)
在塔板 1 处的压力	=1.52 巴
在塔板 1 处的温度	=104.6℃
在塔板 10 处的温度	=146.1℃
KW 回流量	=2120 千克/小时
所需能量	=6773 千瓦

塔 150 的操作条件:

理论塔板数	=2
至塔板的水进料	=1
在塔板 1 处的压力	=1.52 巴
在塔板 1 处的温度	=108℃

塔 160 的操作条件:

理论塔板数	=46
至塔板的 KW 回流	=1
至塔板的萃取液进料	=16
在塔板 1 处的压力	=7.0 巴
在塔板 1 处的温度	=46.6℃
KW 回流量	=6130 千克/小时
所需能量	=761 千瓦

塔 170 的操作条件:

理论塔板数	=45
至塔板的 KW 回流	=1
至塔板的萃取液进料	=23
在塔板 1 处的压力	=4.2 巴
在塔板 1 处的温度	=39.3℃
KW 回流量	=11197 千克/小时
所需能量	=1671 千瓦

各个工艺步骤如下:

将通常为液体的 C₄ 烃混合物 (物流 40) 在热交换器 240 中蒸发, 然后作为蒸气大约在塔 120 的中部进入萃取区 (I)。将溶剂经由物流 42 与上升的气体逆流而行。这样得到两股新物流: 基本上包含主要量的丙烷、丙烯、丙二烯、丁烷和丁烯的气态产物 (物流 43)、和包含溶解在该溶剂中的烃 (包含 1, 3-丁二烯和其它烃, 包括 C₅ 烃) 的萃取液 (物流 53)。作为萃取区 (I) 分离要求的一个重要规格参数, 1, 3-丁二烯含量低于 100ppm (% 重量)。

为了降低塔 120 中的温度分布, 将 20% 重量的气流 43 在热交换器 230 中冷凝。

侧流经由物流 51 离开塔 120, 然后在为塔 130 的萃取区 (II) 用溶剂 (物流 46) 逆流洗涤。为了降低温度分布并同时降低 NMP 损失, 该塔具有液体烃回流 (物流 50)。调节溶剂量 (物流 46) 使得乙基乙炔和乙烯基乙炔的规格满足对以后的纯 1, 3-丁二烯的要求。结合入顶部循环中的倾析器 320 用于从粗丁二烯中部分去除水。

将来自萃取区 (I) 的萃取液 (物流 53) 经过一个热交换器 255, 然后在压力下在闪蒸罐 410 中部分解吸, 得到两股物流: 经由物流 67 立即循环到塔 120 的气态部分 (物流 59)、以及液体部分 (物流 60)。仍在闪蒸罐 410 中处于高闪蒸压力下的物流 60 的温度在另一热交换器 260 中升高 5℃, 然后降低塔 140 中的压力而去压。

萃取液 (物流 61) 在塔 140 中, 通过输入外部能量而从 C₄ 烃中几乎完全解吸。所得气体 (物流 62) 在热交换器 265 中冷却至早先提及的 45

℃并在闪蒸罐 420 中分成非常少量的液相(物流 66)和主要部分的气相(物流 64)。气流 64 在压缩机 500 中压缩,然后在与物流 59 和 66 合并之后,作为物流 67 返回到塔 120 的下部。

将气流 68 从塔 140 的大约中部取出。除了烃,它还包含水。该气流在塔 150 中用冷凝物逆流洗涤,并将气态产物(物流 70)在热交换器 270 中冷却,然后在分成气相和液相(物流 72 和 73)之后,作为产物排出。物流 70 中的 NMP 含量为约 160ppm(重量),表示这时的 NMP 损失为 0.19 千克/小时。

来自塔 140 的几乎完全解吸的溶剂路径顺序经过热交换器 255(加热来自塔 120 的萃取液)、250(用于塔 170 的再沸器)、240(C₄烃混合物的蒸发)和 235(最终的溶剂冷却器,用于调节溶剂温度)。这样,它完全经过萃取区(I)和(III)以及解吸区(I)和(II)。

将来自塔 120 的顶部产物(物流 45)和添加物流 Zbc(物流 11)加料到萃取区(II),即塔 100 的下方 1/3 区域。将该气体与在热交换器 215 中热交换并随后在闪蒸罐 400 中闪蒸减压而得到的气流一起与溶剂(物流 12 和 57)逆流通过。这样得到高纯度的丁烷级分(物流 13),其中丁烯仅为 0.43% 重量。如同来自塔 130 的顶部产物,气流 13 也被冷凝(热交换器 200)并随后在倾析器 300 中部分去除水,然后将其作为液体烃回流(物流 16)返回到塔 100 或作为产物作为丁烷级分(c),即物流 17 而排出。

将来自萃取区(II)的已由热交换器加热的萃取液,即,物流 20 在热交换器 220 中重新进行间接热交换并减压,然后将其加料到解吸区(III),即,塔 110。在那里萃取液通过外部能量输入而基本上完全去除其中的 C₄ 烃。如此得到的丁烯级分(b)(物流 23)也具有高纯度且包含仅 1.85% 重量的丁烷。在热交换器 225 中冷凝并在倾析器 310 中部分去除水之后,将丁烯级分部分以液体形式作为回流加料到塔 110(物流 26)并部分作为产物而排出(物流 27)。

热交换器 225 需要冷却剂,因为丁烯级分的冷凝温度低。增加塔 110 中的压力水平是不可能的:一方面,塔 110 的底部温度会超过 150℃

限度，这相当于对溶剂产生不允许热应力，另一方面，烃的解吸受到阻碍，这只能通过另外输入外部能量而补偿。

在塔 110 中解吸的溶剂顺序经过热交换器 220(萃取液预热)、215(升高萃取液的温度以为了压力闪蒸)、210(添加物流 10a 的蒸发器)和 205(最终的冷却器，用于调节溶剂的温度)。由于任务多样，某些温度要预设，因为物流 28 的烃含量不能无限高。在示例情况下，该浓度为 800ppm(重量)。这意味着，它还完全经过吸收和解吸区(III)。

对于 1,3-丁二烯级分(a)规格的最终调节，仅留下具有蒸馏塔 160 和 170 的区域。将粗丁二烯(物流 80)加料到塔 160 的上部 1/3 区域。将气态塔顶产物(物流 81)冷凝，然后在倾析器 330 中部分去除水之后，不仅作为液体烃回流(物流 84)循环到塔 160，而且作为产物(物流 83)排出。应该注意，物流 81 由于安全原因必须不超过某个丙炔浓度。这种限定浓度是取决于压力的。其值在 7 巴的塔顶压力时为 50% 体积。

将来自塔 160 的几乎无水的底部出料在大约中部加料到塔 170 中。将该混合物在其中分离成高纯度 1,3-丁二烯级分(物流 89)和底部产物(物流 91)，其中物流 91 是主要由烃(顺式-2-丁烯、1,3-丁二烯、1,2-丁二烯和 C₅ 烃)组成的混合物。1,3-丁二烯产量受预定 1,3-丁二烯浓度的影响。在本实施例中它为 25% 重量。级分(a)，即纯丁二烯的产物规格如下：

1,3-丁二烯=99.6% 重量

总丁烯=0.4% 重量

丙炔=10ppm(重量)

1,2-丁二烯=50ppm(重量)

总 C₄ 乙炔<5ppm(重量)

总 C₅-KW<5ppm(重量)

最后，用于冷凝器和热交换器的交换能量[千瓦]如下：

热交换器	200 : 785
热交换器	205 : 8991
热交换器	210 : 482
热交换器	215 : 3127
热交换器	220 : 4000
热交换器	225 : 1679
热交换器	230 : 230
热交换器	235 : 2945
热交换器	240 : 1772
热交换器	245 : 857
热交换器	250 : 1671
热交换器	255 : 7264
热交换器	260 : 744
热交换器	265 : 1729
热交换器	270 : 572
热交换器	275 : 693
热交换器	280 : 1757

图 1

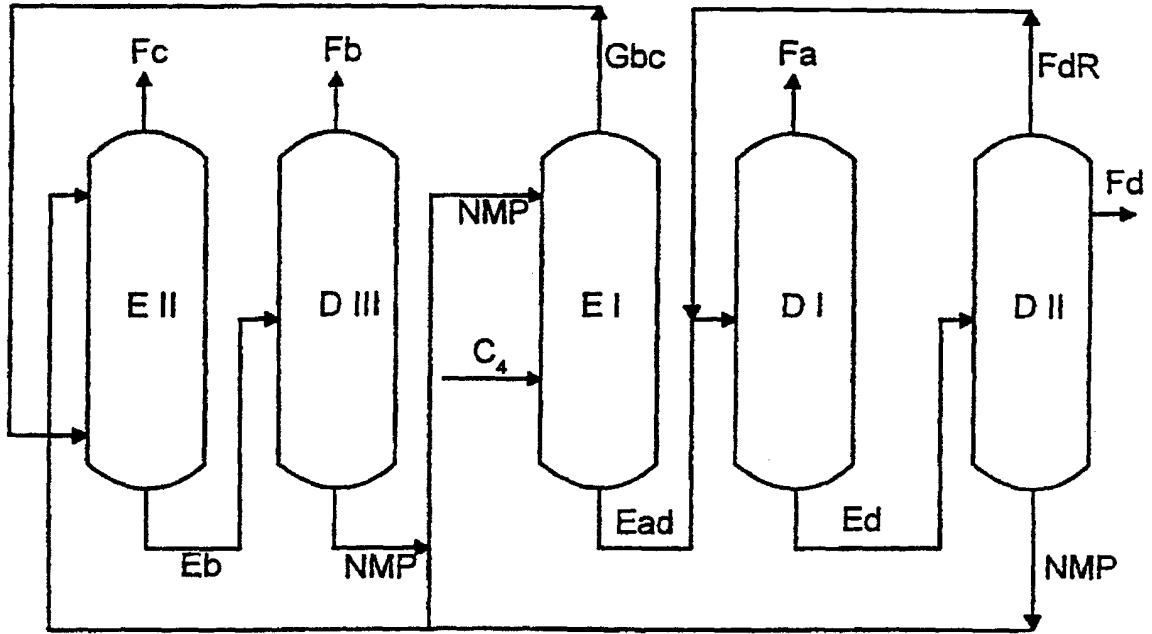


图 3

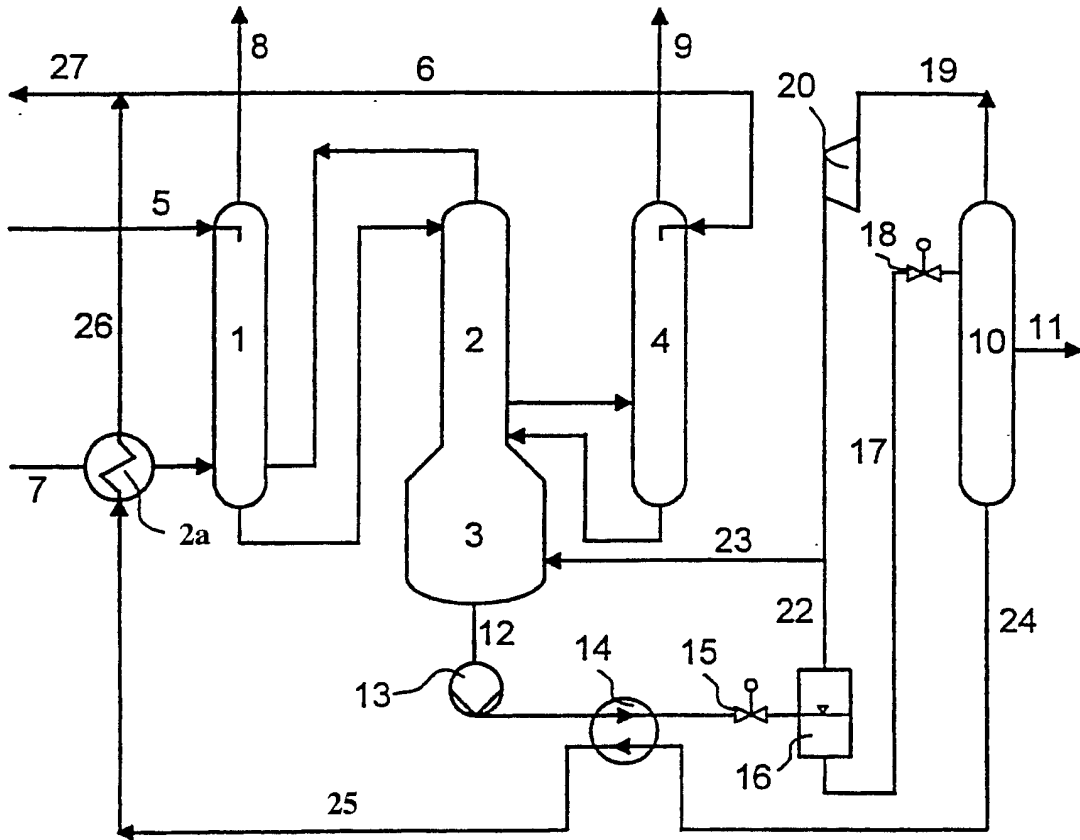


图 4A

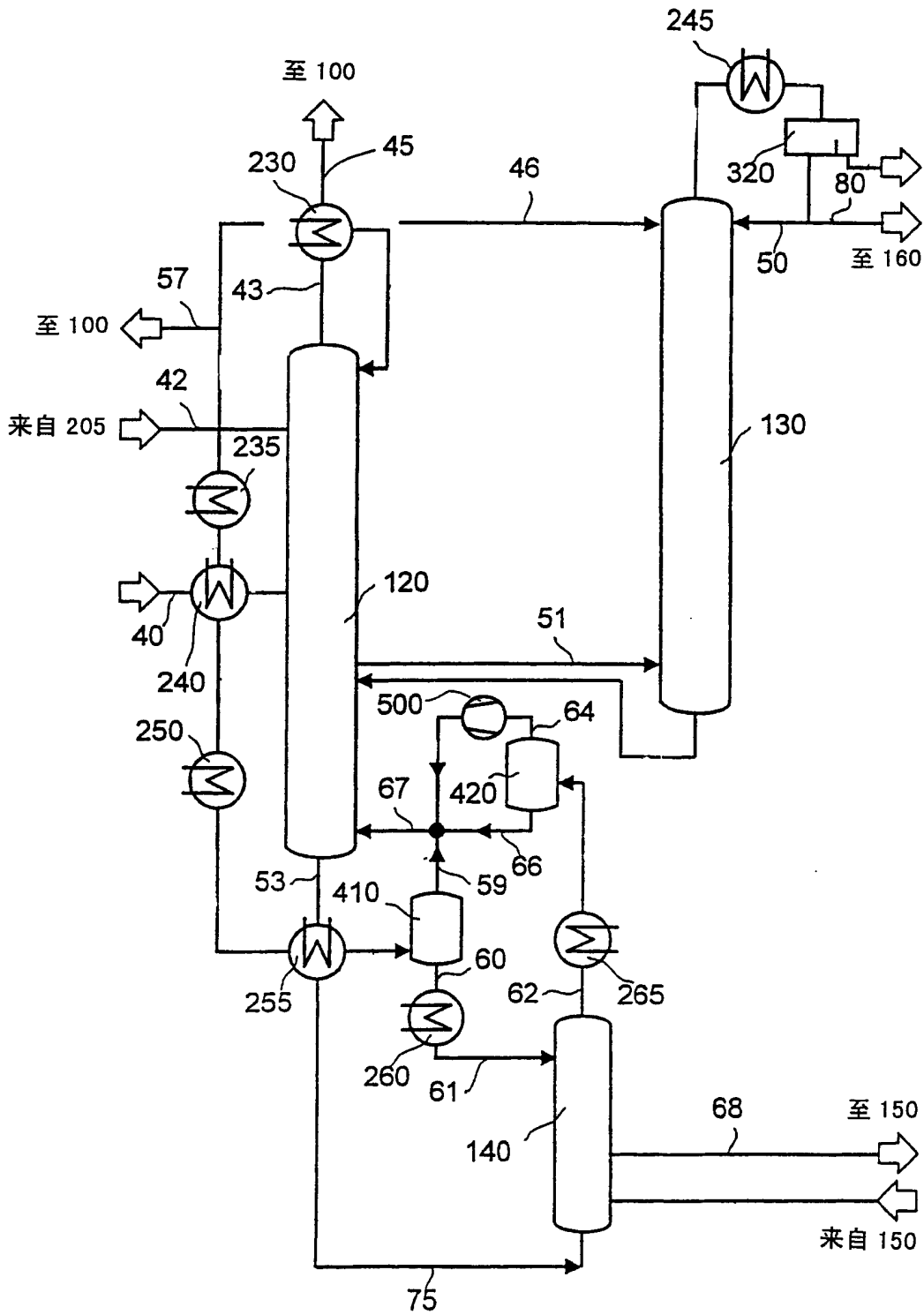


图 4B

