

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C 7/08

C07C 11/18

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96116289.9

[45]授权公告日 2000 年 8 月 9 日

[11]授权公告号 CN 1055281C

[22]申请日 1996.3.20 [24]颁证日 2000.6.17

[21]申请号 96116289.9

[73]专利权人 中国石油化工总公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

共同专利权人 中国石化北京石油化工工程公司

化学工业部北京化工研究院

[72]发明人 于豪瀚 林敏仙 杜春鹏

徐淑芬 衣秀玉

[56]参考文献

DD94614

C07C7/08

GB1072687

GB1113279

审查员 陈 伟

[74]专利代理机构 上海石化专利事务所

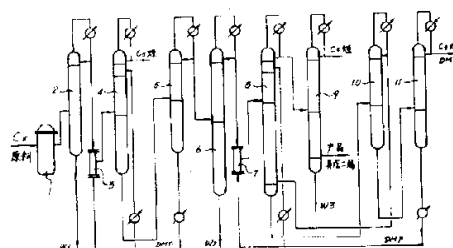
代理人 袁明昌

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 液相进料萃取精馏法分离石油裂解碳五馏份的方法

[57]摘要

一种用 DMF 为溶剂萃取精馏法分离石油裂解碳五馏份制取异戊二烯等碳五双 烯烃的方法,包括热二聚脱除双环戊二烯、第一萃取精馏、脱除重组份、第二 萃取精馏、脱除轻组份等工艺过程,其特征在于第一萃取精馏及第二萃取精馏 均采用液相进料操作。有效地解决了现有技术气相进料操作在汽化器中碳五双 烯烃易自聚的问题,从而避免了汽化器因聚合物堵塞而必须进行的定期切换清 理及因此造成的环境污染,以及聚合物的产生而导致碳五双烯烃最终收率下降 。另外,本发明中所要采用的混合器相对于汽化器来说,其结构、体积均要小 得多,故设备投资可相应减少。



权 利 要 求 书

1、一种由石油裂解制乙烯副产碳五馏份分离制取异戊二烯等碳五双烯烃的方法，包括以下过程：

原料碳五馏份在热二聚反应器内进行热二聚反应，使碳五馏份中的大部分环戊烯二聚生成双环戊二烯，反应温度为 $60\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，反应压力为 $1.0\sim 1.5\text{MPa}$ ，然后反应物经蒸馏分离脱除双环戊二烯及重组份，

由上述过程得到的物料由塔的中部进入第一萃取精馏塔，以二甲基甲酰胺为溶剂在阻聚剂的存在下进行萃取精馏，塔内压力为 $0.1\sim 0.3\text{MPa}$ ，塔釜温度为 $100\sim 140^{\circ}\text{C}$ ，塔顶回流比为 $4\sim 10$ ，由塔釜得富含异戊二烯等碳五双烯烃的溶剂物料，

上述塔釜物料由塔的上部进入第一汽提塔，汽提塔塔釜得回收溶剂返回第一萃取精馏塔循环使用，其塔顶物料进入一脱重塔进行精馏分离，以分离出双环戊二烯、间戊二烯及其它重组份，

脱重塔塔顶物料由塔中部进入第二萃取精馏塔，以二甲基甲酰胺为溶剂在阻聚剂的存在下进行萃取精馏，塔内压力为 $0.1\sim 0.3\text{MPa}$ ，塔釜温度为 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，塔顶回流比为 $4\sim 8$ ，其含有少量环戊二烯及其它烯烃和炔烃的塔釜物料进入后续汽提塔，得到的回收溶剂返回第二萃取精馏塔循环使用，

第二萃取精馏塔的塔顶物料从下部进入脱轻塔进行精馏分离以脱除轻组份，由塔釜侧线得高纯度的异戊二烯产品，

其特征在于第一萃取精馏塔及第二萃取精馏塔均以液相进料，且二甲基甲酰胺溶剂分为两部分分别由塔顶及在塔外与碳五物料于一混合器内混合后进入塔内，由塔顶进入的二甲基甲酰胺溶剂温度为 $40\sim 70^{\circ}\text{C}$ ，进入混合器的二甲基甲酰胺溶剂温度为 $100\sim 140^{\circ}\text{C}$ ，进入混合器的溶剂与物料流量比为 $0.7\sim 1.5$ 。

2. 据权利要求 1 所述的碳五馏份分离制取异戊二烯等碳五双烯烃的方法，其特征在于所述的由热二聚反应后分离脱除的双环戊二烯重组份物料以及脱重塔的塔釜物料，通过精馏分离其它碳五烃组份、精馏脱除碳六烃组份等过程，得到高纯度的间戊二烯和双环戊二烯产品。

3. 据权利要求 1 或 2 所述的碳五馏份分离制取异戊二烯等碳五双烯烃的方法，其特征在于所述的第一萃取精馏和第二萃取精馏过程采用的阻聚剂为邻-硝基苯酚、硝基苯、糠醛、NMP、乙醇胺或 NaNO_2 等。

说 明 书

液相进料萃取精馏法分离石油裂解碳五馏份的方法

本发明涉及一种用萃取精馏法分离石油裂解碳五馏份的方法。

石油裂解制乙烯的过程中副产相当数量的碳五馏份，碳五馏份中富含异戊二烯、环戊二烯和间戊二烯等双烯烃。这些双烯烃化学性质活泼，是化工利用的重要资源。随石油烃类裂解原料、裂解深度及分离程度上的差异，碳五馏份中的双烯烃含量会有所不同，但总的含量至少在 40 ~ 60% 之间。因此，分离利用碳五馏份对于提高乙烯装置的经济效益，综合利用石油资源具有深远意义。

碳五馏份由 20 多种沸点相近，彼此之间又易形成共沸物的组份组成，从中分离出综合利用附加值较高的碳五双烯烃，其工艺十分复杂。为了制取纯度高的碳五双烯烃，在现有技术中较多采用的是萃取精馏法。常用的选择性溶剂有二甲基甲酰胺（DMF）和乙腈，并由此而产生了一些具有代表性的工业方法，如专利 J63101338、J74019245、J74039644、US3,510,405、US3,535,260 所公开的。其中 DMF 法由于 DMF 溶剂对碳五双烯烃的选择性好、溶解度大，与碳五易于分离，腐蚀性低及毒性小等诸多优点而似乎更为人们所接受。如美国专利 US3,510,405 所描述的就是一种较典型和较理想的 DMF 法工艺。

现有的 DMF 法分离碳五馏份一般包括以下过程：

原料碳五馏份 经热二聚反应并从中分离出双环戊二烯；以 DMF 为溶剂在阻聚剂的存在下进行萃取精馏，溶剂通过一汽提塔回收循环

使用；物料经一脱重塔进行精馏，从中分离含有环戊二烯和间戊二烯的重组份；以 DMF 为溶剂在阻聚剂的存在下进一步萃取精馏，溶剂通过汽提塔回收使用；物料经一脱轻塔进行精馏后得到高纯度的异戊二烯产品。

由于三种碳五双烯烃中异戊二烯市场开拓较早且应用广泛，故一般的碳五馏份分离工艺流程仅分离利用其中的异戊二烯。随着石油化工，特别是精细化工的发展，间戊二烯和双环戊二烯的应用研究亦颇有成就，其市场需求日益增大，因此近来开发的工艺将流程中脱除的重组份物料进一步精馏分离得到间戊二烯和环戊二烯产品。

在 DMF 法碳五馏份分离流程中，第一及第二萃取精馏是较为关键的步骤，它对于碳五双烯烃的最终收率、产品纯度乃至整个装置的处理量都会产生很大的影响，故这部分工艺及设备的设计极为重要。在现有技术中，通常为了使萃取精馏塔内精馏段与提馏段保持相近的溶剂浓度以利组份的分离，均采用碳五馏份气相进料的方式操作。在流程中，第一萃取精馏塔和第二萃取精馏塔前分别设置蒸发器将碳五馏份全部汽化后进料。但由于碳五馏份在蒸发温度下（约 60 ~ 100 ℃），其中的碳五双烯烃极易聚合，即使在有阻聚剂存在的情况下也是如此。因此通常需要设置备台切换使用，以定期清除聚合物，而为了尽量减少汽化器内阻聚剂及聚合物的积累，汽化器底部需连续定量抽出部分物料，这就影响了双烯烃的收率。对于第二萃取精馏来说，由于进料碳五馏份中异戊二烯纯度已达 98% 左右，聚合现象及导致异戊二烯的损失更为严重。

本发明的目的是提供一种改进的 DMF 法碳五馏份分离方法，它通过改变萃取精馏塔碳五馏份物料进料时的相态，并采取一系列相应

的措施，有效地克服了已有的 DMF 法碳五馏份分离方法中存在的上述缺点。

本发明提供的方法主要包括以下过程：

- 1) 原料碳五馏份在热二聚反应器内进行热二聚反应，以使碳五馏份中的大部分环戊二烯二聚生成双环戊二烯，反应温度为 $60 \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，反应压力为 $1.0 \sim 1.5\text{ MPa}$ ，然后反应物经蒸馏分离脱除双环戊二烯及重组份；
- 2) 由上述过程得到的物料以液相进入一混合器与 DMF 溶剂混合后由塔的中部进入第一萃取精馏塔，另一部分溶剂则由塔的顶部进入，由塔顶进入 DMF 溶剂温度为 $40 \sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，进入混合器的 DMF 溶剂温度为 $100 \sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，进入混合器的 DMF 溶剂与物料的流量比为 $0.7 \sim 1.5$ ，塔内压力为 $0.1 \sim 0.3\text{ MPa}$ ，塔釜温度 $100 \sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，塔顶回流比为 $4 \sim 10$ ，在阻聚剂的存在下进行萃取精馏，由塔釜得富含异戊二烯等碳五双烯烃的溶剂物料；
- 3) 上述塔釜物料由塔的上部进入第一汽提塔，汽提塔塔釜得到回收溶剂返回第一萃取精馏塔循环使用，其塔顶物料进入一脱重塔进行精馏分离以分离出环戊二烯、间戊二烯及其它重组份；
- 4) 脱重塔塔顶物料以液相进入一混合器与 DMF 溶剂混合后由塔的下部进入第二萃取精馏塔，另一部分溶剂则由塔的顶部进入，由塔顶进入的 DMF 溶剂温度为 $40 \sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，进入混合器的 DMF 溶剂温度为 $100 \sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，进入混合器的 DMF 溶剂与物料的流量比为 $0.7 \sim 1.5$ ，塔内压力为 $0.1 \sim 0.3\text{ MPa}$ ，塔釜温度为 $100 \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，塔顶回流比为 $4 \sim 8$ ，在阻聚剂的存在下进行萃取精馏。含有少量环戊二烯及其它烯烃和炔烃的塔釜物料进入第二汽提塔，得到的回收溶剂经

进一步处理后返回第二萃取精馏塔循环使用；

5) 第二萃取精馏塔的塔顶物料从下部进入脱轻塔进行精馏分离以脱除轻组份，由塔釜侧线得高纯度的异戊二烯产品。

在第一萃取精馏和第二萃取精馏过程采用的阻聚剂可以是邻-硝基苯酚、硝基苯、糠醛、NMP、乙醇胺或 NaNO_2 等。

由热二聚反应后分离脱除的双环戊二烯重组份物料以及脱重塔的塔釜物料，可再通过精馏分离其它碳五烃组份、精馏脱除碳六烃组份等过程，得到高纯度的间戊二烯和双环戊二烯产品。

其中在第一萃取精馏塔及第二萃取精馏塔的进料改为液相操作，是本发明对现有技术作出改进的特征所在，这可避免气相进料操作在物料汽化时造成碳五馏份中双烯烃聚合以致汽化器经常堵塞和最终双烯烃得率下降这一弊端。

然而，液相进料操作将带来萃取精馏塔的提馏段负荷增加以及塔内提馏段和精馏段溶剂浓度分布不均匀等问题。因此，在本发明中采取了将溶剂分为两部分分别从塔顶加入和与物料进料时混合加入这一措施。这一则可使塔内的溶剂浓度分布趋于均匀，二则由于与物料混合的是相对高温的溶剂，这使得物料在混合器与溶剂接触后溶解或部分溶解于溶剂中且获得热量部分汽化，从而降低萃取精馏塔提馏段的负荷，提高萃取精馏塔的处理量。

混合器的设计原则上应考虑物料与溶剂能产生充分的混合避免物料暴沸振动，以及混合后物料受热汽化有足够空间这两个因素，发明人认为在中心设置一溶剂喷管的圆筒形结构是一种较为理想的设计方案。高温溶剂由混合器底部进入，从喷管向混合器内喷射，碳五馏份物料则由混合器底部侧面切线方向进入，然后呈螺旋状上升与喷

管喷出的高温溶剂充分混合。出口设置于混合器的顶部。从混合器至萃取精馏塔的进料口这段管道应尽可能地短并减小阻力，以防止气液相分离及碳五双烯烃在管道中停留时间过长而造成聚合。当然，此时碳五双烯烃由于有溶剂和阻聚剂的同时存在，其自聚的可能性已大大降低。

此外，亦可采用文丘里混合器或其它种类的混合设备。

与碳五物料混合所需的热溶剂混入流量由碳五物料的进料流量、物料温度、溶剂本身温度以及萃取精馏塔内希望控制的溶剂浓度等因素所决定。最佳的热溶剂混入流量应是使混合后生成的气液混合物中液相部分溶剂的浓度与萃取精馏塔进料板处所要控制的溶剂浓度相同。本发明人认为进入混合器的溶剂与物料的流量比控制在 0.7 ~ 1.5 是合适的。

与碳五物料混合的溶剂相对于从萃取精馏塔塔顶加入的溶剂来说为高温的溶剂，这是为了使物料在进入塔前已部分汽化以降低提馏段的负荷。因此，溶剂的温度愈高对汽化愈有利，但温度过高易引起碳五馏份的双烯烃自聚。而过低的温度又将导致溶剂有较大的混入量方能有足够的热量使物料达到一定的汽化量，这反而又增加了萃取精馏塔提馏段和精馏段液相负荷和输送溶剂的动力消耗。根据碳五馏份中双烯烃含量和所采用的阻聚剂性能，发明人建议溶剂的温度应控制在 100 ~ 140 °C 之间。当然，这同时也是为了考虑到流程中能方便地取得这一温度的溶剂。

与现有技术相比，本发明由于将气相进料改为液相进料操作，有效地解决了气相进料操作在汽化器中碳五双烯烃易自聚的问题。另外，本发明中所要采用的混合器相对于汽化器来说，其结构、体积均

要小得多。因此，设备的投资可相应减少。而避免了气化器因聚合物堵塞而必须进行的定期切换清理及因此造成的环境污染，以及聚合物的产生而导致碳五双烯烃最终得率下降等则是本发明积极效果的主要体现。

附图 1 是本发明实施例的工艺流程图；

附图 2 是本发明实施例中采用的碳五物料、高温溶剂混和器的结构示意图。

实施例：

由附图 1 所示，原料碳五馏份首先进入热二聚反应器 1 进行热二聚反应，反应温度控制在 $60 \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，反应压力控制在 $1.0 \sim 1.5\text{MPa}$ 。反应物进入预脱重塔 2 以分离出双环戊二烯及其它重组份，即塔釜物料 W1。预脱重塔的塔板数为 $30 \sim 50$ ，进料口位于第 $15 \sim 20$ 块塔板之间，其工艺参数为：塔内压力 $0.05 \sim 0.10\text{MPa}$ ，塔釜温度 $80 \sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，塔顶回流比 $1 \sim 4$ 。

预脱重塔 2 的塔顶物料以液相进入混合器 3，与来自第一汽提塔 5 塔釜并经换热的 DMF 溶剂混合后进入第一萃取精馏塔 4，在阻聚剂乙醇胺的存在下进行萃取精馏。另一部分溶剂则由第一汽提塔塔釜经换热、冷却后直接从第一萃取精馏塔的顶部进入，温度控制在 $40 \sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。进入混合器的高温溶剂温度控制在 $100 \sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，进入混合器的高温溶剂与碳五物料的流量比为 $0.7 \sim 1.5$ 。第一萃取精馏塔的塔板数为 $90 \sim 140$ ，进料口位于第 $50 \sim 60$ 块塔板之间，其工艺参数为：塔内压力 $0.1 \sim 0.3\text{MPa}$ ，塔釜温度 $100 \sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，塔顶回流比 $4 \sim 10$ 。

第一萃取精馏塔的塔釜物料进入第一汽提塔 5，由塔釜得到回收

溶剂返回第一萃取精馏塔循环使用。第一汽提塔的塔板数为 30 ~ 50，进料口位于第 20 ~ 25 块塔板之间，其工艺参数为：塔内压力 0.01 ~ 0.04MPa，塔釜温度 100 ~ 170 °C，塔顶回流比 1 ~ 3。

第一汽提塔的塔顶物料进入脱重塔 6，由塔釜分离出双环戊二烯、间戊二烯及其它重组份的物料 W2。脱重塔的塔板数为 120 ~ 160，进料口位于第 50 ~ 60 块塔板之间。其工艺参数为：塔内压力 0.1 ~ 0.4MPa，塔釜温度 50 ~ 100 °C，塔顶回流比 30 ~ 50。

脱重塔的塔顶物料冷凝后以液相进入混合器 7 与来自第三汽提塔 11 塔釜并经换热的 DMF 溶剂混合后进入第二萃取精馏塔 8，在阻聚剂乙醇胺的存在下进行萃取精馏。另一部分溶剂则由第三汽提塔 11 的塔釜经换热、冷却后直接由第二萃取精馏塔的顶部进入，其温度控制在 40 ~ 50 °C，进入混合器的溶剂温度控制在 100 ~ 140 °C，进入混合器的高温溶剂与碳五物料的流量比为 0.7 ~ 1.5。第二萃取精馏塔的塔板数为 132 ~ 182，进料口位于第 100 ~ 120 块塔板之间。其工艺参数为：塔内压力 0.1 ~ 0.3MPa，塔釜温度 100 ~ 140 °C，塔顶回流比 4 ~ 8。含有少量环戊二烯及其它烯烃和炔烃的溶剂由塔釜排出后被送入第二汽提塔 10 回收溶剂。

第二萃取精馏塔的塔顶物料进入脱轻塔 9 以脱除轻组份，由塔釜侧线得纯度为 99.3 % 以上的异戊二烯产品。脱轻塔的塔板数为 75 ~ 130，进料口位于第 30 ~ 40 块塔板之间。其工艺参数为：塔内压力 0.1 ~ 0.3MPa，塔釜温度 40 ~ 80 °C，塔顶回流比 100 ~ 600。

第二汽提塔 10 为常压操作，塔釜温度控制在 100 ~ 170 °C，塔顶回流比为 1 ~ 3，其塔板数为 35 ~ 50，进料口位于第 10 ~ 20 块塔板之间。第二汽提塔的塔釜物料进入第三汽提塔 11 以进一步脱除

循环溶剂中的环戊二烯及炔烃，其塔顶物料除回流外可抽出部分送溶剂精制部分，精制溶剂送第二萃取塔精馏塔循环使用。

第三汽提塔 11 为减压操作，塔内压力为 0.01 ~ 0.03MPa，塔釜温度控制在 80 ~ 120 ℃，塔顶回流比为 70 ~ 90，其塔板数为 30 ~ 50，进料口位于第 5 ~ 10 块塔板之间。

由预脱重塔 2 得到的塔釜物料 W1 及脱重塔 6 得到的塔釜物料 W2，再经过精馏分离脱除其它碳五烃组份、精馏脱除碳六烃组份等过程，得高纯度的间戊二烯和双环戊二烯产品。这部分设备可不放入主流程中。

脱轻塔的塔釜物料 W3 的主要成份为异戊二烯，它将返回流程中适当部位加以回收。

实施例中采用的碳五物料与高温溶剂进行混合的混合器结构如图 2 所示。在圆筒形的混合器筒体 12 的中心设有一溶剂喷管 13，喷管的上半部管壁开有若干溶剂喷孔 14。喷管与溶剂的进口 15 联接，筒体 12 与喷管 13 之间形成的环形空间为混合室及碳五物料的汽化室。碳五物料进口 16 以切线方向开于筒体底部侧面。

说明书附图

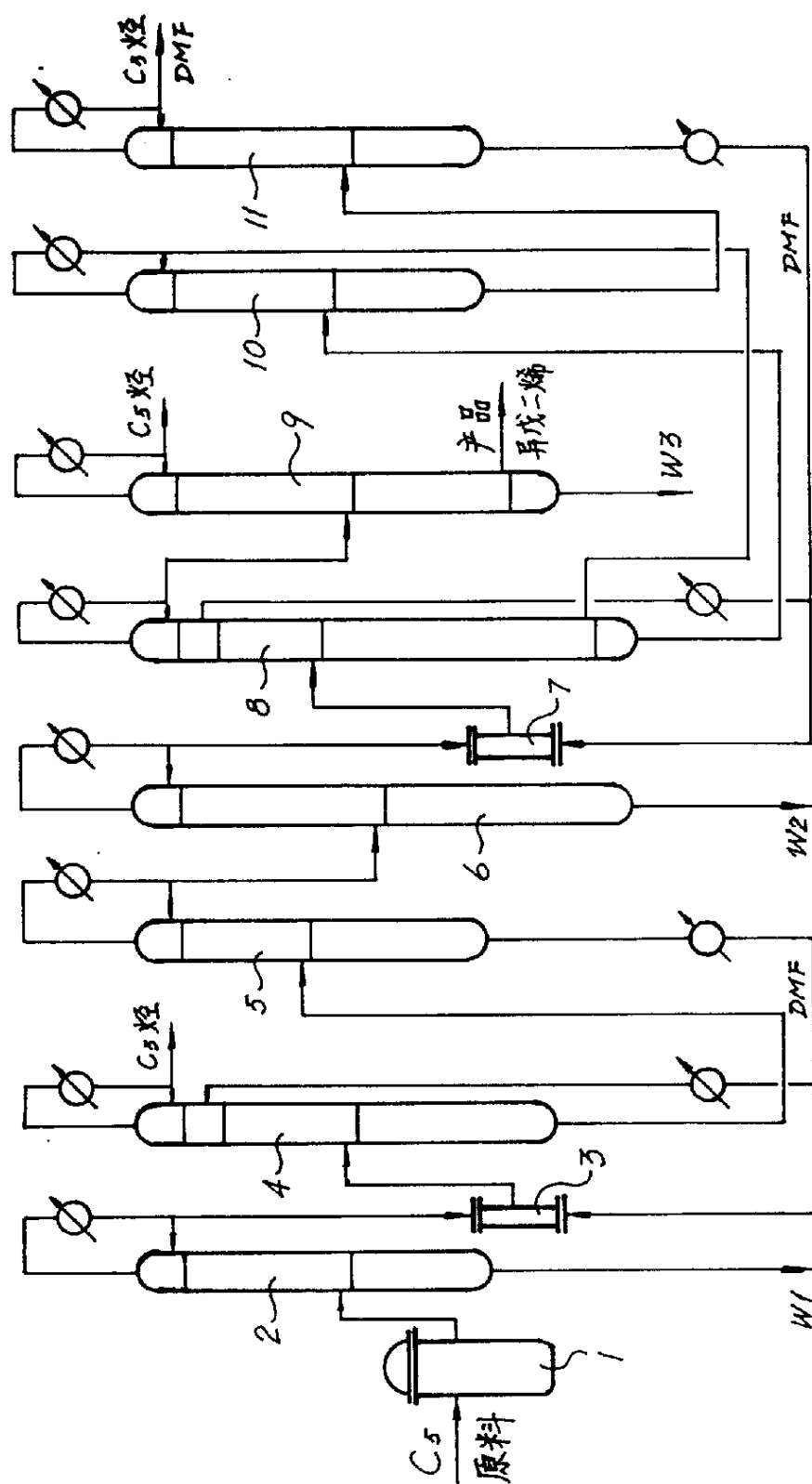


图 1

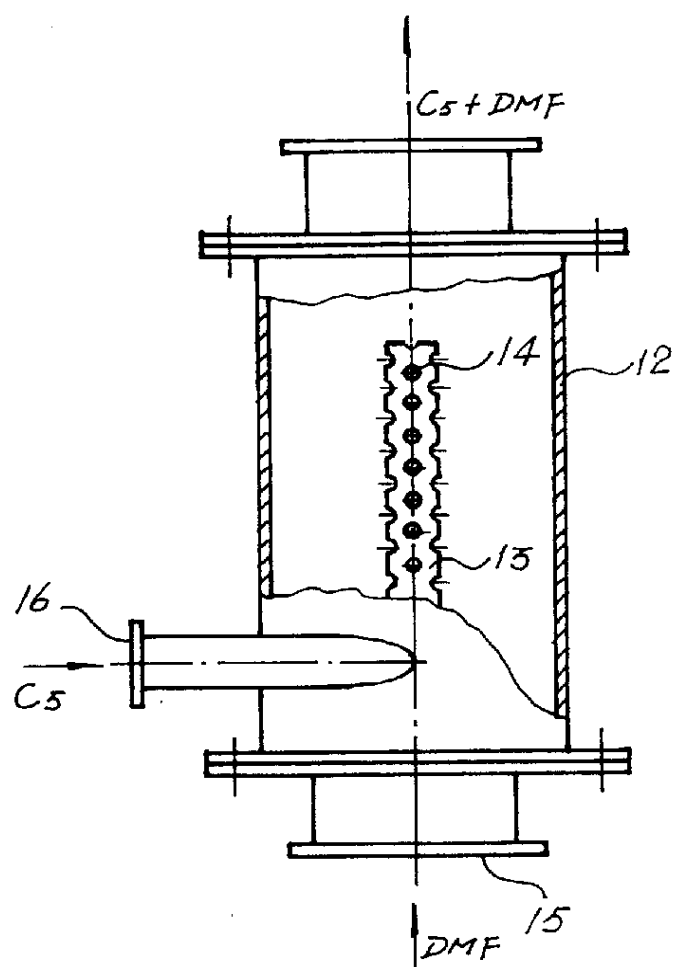


图 2