

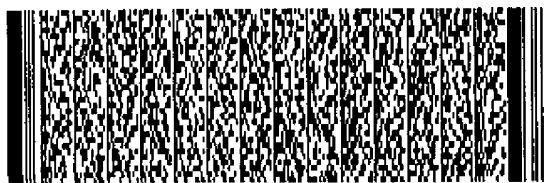
申請日期： <u>88.10.27</u>	案號： <u>88106745</u>
類別： <u>C07C 7/08, C07C 11/08</u>	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

461883

一、 發明名稱	中文	C ₄ -煙混合物之分離
	英文	SEPARATION OF A C ₄ -HYDROCARBON MIXTURE
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 克勞士 坎德 2. 賀柏特 保爾
	姓名 (英文)	1. KLAUS KINDLER 2. HUBERT PUHL
	國籍	1. 德國 2. 德國
	住、居所	1. 德國哈邵森市理查-瓦那街6A號 2. 德國來恩河勞域沙芬市理歐波德街15號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 德商巴地斯顏料化工廠
	姓名 (名稱) (英文)	1. BASF AKTIENGESELLSCHAFT
	國籍	1. 德國
	住、居所 (事務所)	1. 德國來恩河勞域沙芬市
	代表人 姓名 (中文)	1. 安德瑞斯·拜伯拜奇 2. 維拉·史塔克
	代表人 姓名 (英文)	1. ANDREAS BIEBERBACH 2. VERA STARK



461883

461999

本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

德國 DE

1998/04/27 19818810.2

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明(1)

本發明係關於一種令實質包含1,3-丁二烯，丁烯，丁烷，及其它 C_4 -烴之 C_4 -烴混合物分離為至少4部份之方法：
部份(a)實質包含1,3-丁二烯，
部份(b)實質包含丁烯
部份(c)實質包含丁烷，及
一或多個部份(d)實質包含1,3-丁二烯與其它 C_4 -烴，
其係利用N-甲基-2-吡咯酮或N-甲基-2-吡咯酮(NMP)水溶液萃取蒸餾方法，
而其中

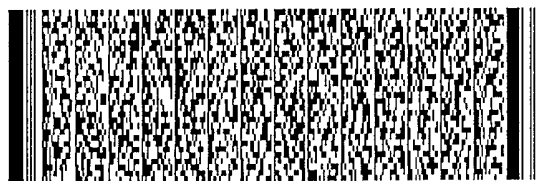
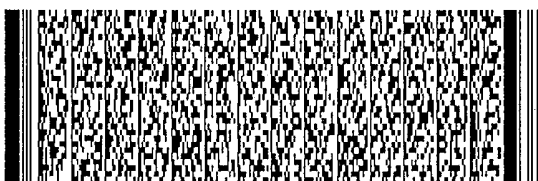
(1) 該氣態 C_4 -烴混合物先送到萃取區(I)接觸NMP，1,3-丁二烯與其它 C_4 -烴實質全部為NMP吸收，而丁烯與丁烷實質保留在氣相；

(2) 未被吸收之丁烯與丁烷(氣體流bc)，與步驟(1)生成之萃取溶液(萃取溶液ad)自萃取區(I)移出；

(3) 萃取液運送到較萃取區(I)壓力為低且/或溫度為高之吸收區(I)，1,3-丁二烯自萃取液(ad)脫附，其它 C_4 -烴之主要部份留存在液相；

(4) 步驟(3)生成之萃取液(萃取液d)與脫附之1,3-丁二烯(a部份)分別自脫附區(I)移出，且於若有需要時，令(a)部份一部份回到萃取區I；

(5) 該萃取液(d)運送到較脫附區(I)壓力為低且/或溫度為高，且具有壓力與/或溫度梯度之第二脫附區(II)，而仍留存其中之其餘 C_4 -烴與該1,3-丁二烯，自萃取溶液(d)分段脫附成為至少二，各別之部份(d)，其其餘 C_4 -烴以所



五、發明說明(2)

有 C_4 -烴含量計算下，為萃取液(d)中至少一部份(d部份)之10倍以上，而其餘 C_4 -烴含量以所有 C_4 -烴含量計算下，相對應較在(d)部份中，低於至少其中一部份(dR部份)；

(6)脫附區(II)生成，且實質不含 C_4 -烴之NMP，以及(d)與(dR)部份分別由脫附區II移出，其中一或多個部份(dR)回流到脫附區(I)；

(7)氣體流(DC)首先與在萃取區II步驟(6)中生成之NMP接觸，丁烯即實質完全被NMP吸收，但丁烯實質留存於氣相；

(8)未被吸收丁烷(c部份)與步驟(1)生成之萃取液(萃取液b)自萃取區(II)移出；

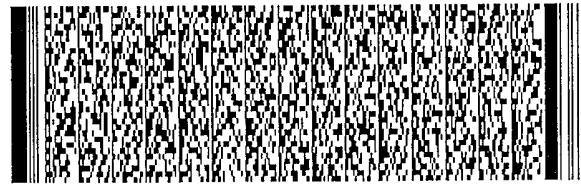
(9)該萃取液(b)經運送到較萃取區(II)壓力為低且/或溫度為高之脫附區(III)，丁烯自萃取液(b)脫附；

(10)由步驟(9)生成，且實質不含 C_4 -烴之NMP，以及脫附之丁烯(b部份)自脫附區(III)移出；

(11)步驟(9)生成之NMP回收到其中的一個萃取區。

此方法以繪圖示意如圖1。

自 C_4 -烴混合物分離出1,3-丁二烯方法以往已有揭示，例如在DE-A-2724365文中。簡敘之此法，運用以NMP為吸收劑之萃取蒸餾，經過數個不同吸收與脫附階段，可自含有丁烷，丁烯，1,3-丁二烯，與其它 C_4 -烴之 C_4 -烴混合物中，得到丁烷/丁烯混合部份，1,3-丁二烯部份，與含其它 C_4 -烴之部份。在整個方法中，所需之NMP流經封閉循環。未含任何 C_4 -烴之NMP(未吸收NMP)首先在循環開始吸



五、發明說明 (3)

收 C_4 -烴混合物，再流經各個不同吸收與脫附階段，直到循環終了，而後再完全脫附 C_4 -烴，提供作為未吸收NMP。此方法特別之處，在於其各個階段具有配合使用間接熱交換製程之特別優點。

V. A. Gorshkov 等人於1971年11月出版之 "The Soviet Chemical Industry, No. 11" 中，敘述了如何分離1,3-丁二烯與2-丁烯成各別部份，與如何自 C_4 -烴混合物中，分離1,3-丁二烯及乙炔成各別部份。

EP-A-141356 亦關於運用NMP萃取蒸餾方式，自 C_4 -烴混合物分出1,3-丁二烯部份。使用同一塔於各種情況，將吸收與脫附區整合為單一整體塔，使此法特別具經濟性。

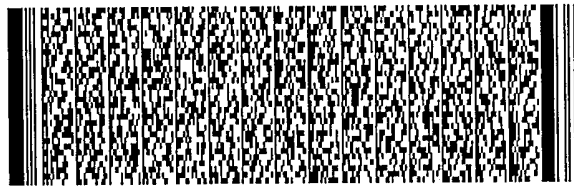
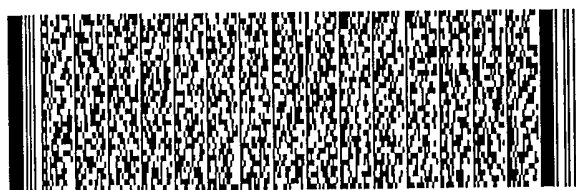
EP-A-5788 揭示運用NMP萃取蒸餾方式，自 C_4 -烴混合物分離1,3-丁二烯部份與丁炔部份之方法。

EP-A-9630 係關於分別由混合物分出苯乙烯與1,3-丁二烯，而其餘部份含 C_4 -烴之方法，苯乙烯先藉蒸餾作用自混合物分出，而1,3-丁二烯藉萃取蒸餾自剩餘之混合物中分出。

US 5242550 揭示以NMP作吸收劑，分離丁烯/丁烷混合物之萃取蒸餾。

本發明之一目的，在於以特別具效率與合乎經濟性之方式，提供一種可以將 C_4 -烴混合物分離出丁烷部份，丁烯部份，1,3-丁二烯部份，及含其它 C_4 -烴部份之方法。特別的是在本方法中，所需之能源量與資本成本應可特別低。

吾人發現此一目的可由本文所述方法達到。



五、發明說明 (4)

本方法可應用在含有1,3-丁二烯，丁烯，丁烷，及其它C₄-烴，以及非常少量C₃-及C₅-烴不純物之C₄-烴混合物。

此種C₄-烴混合物，可以是來自例如對某一石化部份熱裂解，製造乙烯及/或丙烯之過程的C₄-部份，如對液化石油氣(LPG)、輕油、氣油等等。另外，該C₄部份亦可由正-丁烷及/或正-丁烯觸媒脫氫作用得到。通常在該C₄-部份中含有丁烷、正丁烯、異丁烯、1,2-丁二烯，乙烯基乙炔，及乙基乙炔，且可能含有非常少量的C₄-烴，1,3-丁二烯含量通常在10到80，較佳為20到70，特別佳為30到60重量%，而乙烯基乙炔，乙基乙炔，與1,2-丁二烯(以下稱其它烴類)含量合佔C₄部份5重量%以內。

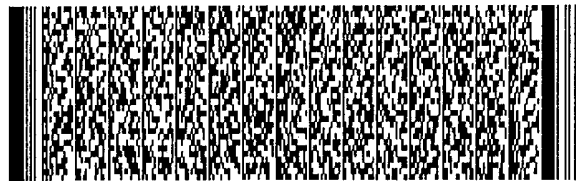
本新穎方法利於應用在特別是含有以下之C₄-烴混合物。

- 10到80重量%1,3-丁二烯；
- 10到60重量%丁烯；
- 5到40重量%丁烷；
- 0.1到5重量%其它C₄-烴類，與
- 0到最多5重量%C₃-與C₅-烴。

作為選擇性吸收劑之正-甲基-2-吡咯酮或其水溶液(本文以下以“NMP”代表正-甲基-2-吡咯酮及其水溶液之縮寫)，通常為含15重量%以下水之傳統工業產品。

萃取區以塔柱型式較佳，氣體流在內與NMP對流。

步驟1中，欲分離之C₄-烴先與NMP以氣態進入萃取區(I)，並在此相互接觸，1,3-丁二烯与其它C₄-烴完全實質



五、發明說明 (5)

為NMP吸收，而丁烯與丁烷實質留存於氣態。在NMP與C₄-烴混合物供入料中，NMP對C₄-烴混合物在萃取區(I)比例為由5:1到20:1。

一般熟知之萃取方法適用於此萃取步驟。

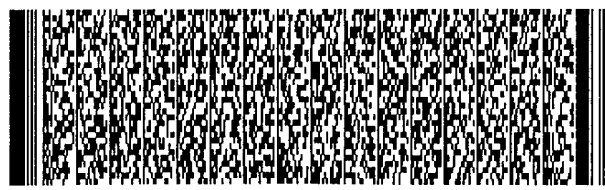
此萃取區(I)中，通常有含特別是未被吸收丁烷與丁烯，以及若存在之C₃-與C₅-烴為C₄混合物中為氣體之不純物，其與丙烷，丙烯，與丙二烯，加上少量C₅-烴(氣體流bc)自塔頂移出，而萃出液(萃取液ad)係自塔底部移出。

萃取液(ad)通常僅含0到2重量%丁烯與丁烷，加上若有存在之丙炔，及/或幾乎全部之C₅-烴。

氣體流(bc)除了含丁烯與丁烷外，通常僅含有0到1重量%之原存在於C₄-烴混合物之1,3-丁二烯，及其它C₄-烴。

萃取區(I)通常為具有板，堆積填料或結構填料為內部之滌氣塔。其以具有40到80理論板為較佳。塔壓力視冷却介質溫度而定(井水，河水，海水，及如液態丙烯，液態氨或鹽水之冷凍劑)。通常介於2與6 bar，較佳在4.5 bar。萃取區溫度分佈由NMP溫度而決定。以採取對(bc)部份部份凝結降低溫度分佈較為有利，因為分離效率在溫度較低較好。一般凝結值為20%。此可由塔頂溫度保持在40到60℃達到。

在萃取液(ad)1,3-丁二烯之脫附中，溶液係送到較萃取區(I)壓力為低及/或溫度為高之脫附區(I)，1,3-丁二烯(1,3-丁二烯部份a)自萃取液脫附，其它C₄-烴主要部份，丙炔與C₅-烴保留在液相。



五、發明說明 (6)

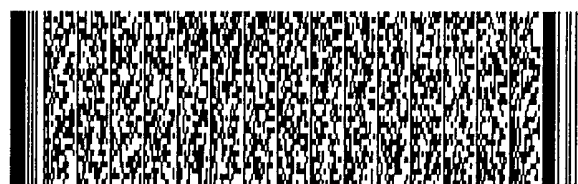
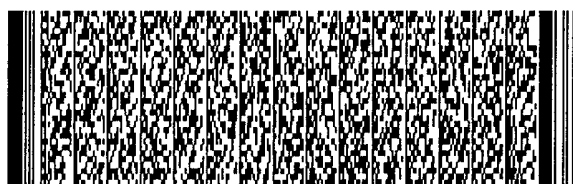
脫附區(I)壓力較佳與萃取區(I)者相同，而溫度在20到25℃高出萃取區(I)。

由脫附區(I)所移出之1,3-丁二烯部份(a)，其純度通常在95到99重量%。

脫附區(I)脫附1,3-丁二烯形成之萃取液(d)自脫附區(I)移出後，送到較脫附區(I)壓力為低及/或溫度為高之第二脫附區(II)。在萃取液(d)自脫附區(I)到(II)運送過程中，較佳經過一熱交換器區，部份萃取液(d)之煙在此蒸發，而這一氣體流經引導供回脫附區(I)底部。壓力與溫度選擇在使幾乎所有仍留在NMP之C₄-煙均脫附；通常在1.5 bar與150℃。

脫附區II中對萃取液(d)作分段脫附，分出仍存在該處之1,3-丁二烯，及其它C₄-煙，再加上C₃-及C₅-煙類，成為兩不同部份(d)，且在至少一部份(d部份)之其它C₄-煙含量，在以全部C₄-煙為基礎上，高出原該萃取液(d)至少10倍，通常在10到100倍，較佳在20到80倍，在至少一部份(dR部份)之其它C₄-煙含量比(d)部份為低，以全部C₄-煙為基礎下。萃取液(d)之煙較佳在脫附區(II)分成(d)部份與(dR部份)，而(d)部份較佳實質含有20重量%，特佳為20到40重量%，其它煙及或丁二烯，而(dR)部份實質含有大於80重量%，特佳為85到95重量%之丁二烯，或者是其它煙。

脫附區(II)生成之實質上不含C₄-煙之NMP，以及(d)與(dR)部份，分別自脫附區(II)移出，一或多個(dR)部份回流到脫附區(I)之例如滌氣塔底部位置。



五、發明說明 (7)

此例中壓力梯度較佳以採取壓縮機方式克服。(d)部份通常與水(凝結液)以對流處理，以吸收其中最大部份NMP。

一般而言，回流到脫附區部份相對自系統移出者重量比例為20:1到80:1。

脫附區(II)由大致一主塔及一副塔組成。兩者均為滌氣塔設計。主塔通常含填料，因其低壓力降在此特別有其優點。主塔理論板應為10-15只。副塔通常有10個實際板。壓力多在1.5到1.6 bar；主塔底部溫度由140到150℃，而其頂部在80到100℃。(d)部份雖然是以130到140℃由側流移出較佳，(dR)部份則通常自上部離開。

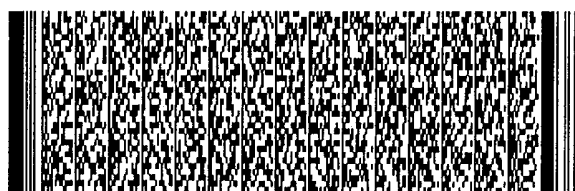
若欲得到特別高純度之1,3-丁二烯部份，則以採用以下程序為宜：

- 再將脫附區(I)移出之1,3-丁二烯部份(a)分成兩部份(a1)與(a2)，a1部份回流到萃取區I(較佳送到萃取塔I底部)，a2部份送到萃取區(III)，與由脫附區(II)或(III)回收之NMP接觸，(a2)部份之一部份與其它C₄-烴主要部份等存在於(a2)部份視為不純物者，均被NMP(萃取液ax)吸收。

- (a2)部份未被吸收者(a3部份)另外由萃取區分出，萃取液(ax)回流萃取區(I)。

此種作法方式如圖2所示。

NMP對1,3-丁二烯部份(a)之重量比通常由1:3到1:7，視最初C₄-烴混合物組成與(a3)部份規格而訂。



五、發明說明 (8)

(a1) 與 (a2) 部份原料流比例通常在 1:1 到 4:1。

1, 3-丁二烯部份(a3) 仍含不純物，特別是 C_3 -與 C_5 -烴及 1, 2-丁二烯型式者。這些不純物通常再由其後兩組傳統的蒸餾塔移出。

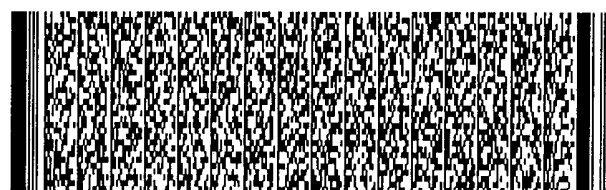
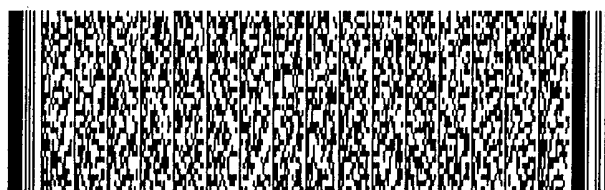
在萃取塔與壓力及溫度參數設計方面，萃取區(III) 大致與萃取區(I) 相同。供入 NMP 對粗質丁二烯部份(a2) 比例在 1:3 到 1:7。

未被吸收之 1, 3-丁二烯與自萃取區(III) 離開之 1, 3-丁二烯純度，通常在 98 重量% 以上。

氣體流(bc)，若視情況需要下，可被加入外加流(氣體流 Zbc) 其首先被引入萃取區(II)，與自脫附區(II) 回收之 NMP 接觸，丁烯幾乎完全為 NMP 吸收，但丁烷仍實質留在氣相內。

萃取區(II) 大致為滌氣塔型式，內部有板，堆積填料，或結構填料。為達良好分離效果，理論板必須為 30 到 70 個。萃取區(II) 之壓力選擇在能使氣體流(bc) 通過萃取區(I) 進入萃取區(II)，而不須另外技術協助。其亦視可用作凝結(c) 部份之冷却介質種類而訂。以水作冷却時之一般壓力為 4.0 bar。

滌氣塔以在塔頂設有逆洗區為佳，其可含有例如 4 個理論板。此逆洗區係用作回收氣態中存在之 NMP，其法係利用對液態烴的回流，因此(c) 部份事先先凝結。此種設計可同時影響萃取區(III) 之溫度分佈。此種方式中，較低溫度同樣可提高分離效率，如同前面對萃取區(I) 所作敘



五、發明說明(9)

述。塔頂溫度通常在35與45℃之間。

萃取區(II)供料中，NMP對氣體流(bc)之重量比例，包括可外加之氣體流Zbc時，為10:1至20:1，視(b)與(c)部份規格，與初始C₄-烴混合物組成，以及外加流Zbc而定。

在萃取區(II)生成氣相丁烷部份(c部份)，以及含有丁烯部份(b部份)之萃取液(b)。若萃取蒸餾依上述操作，則所得到為含丁烷5重量%以下之(b)部份，與含丁烯15重量%以下之(c)部份。

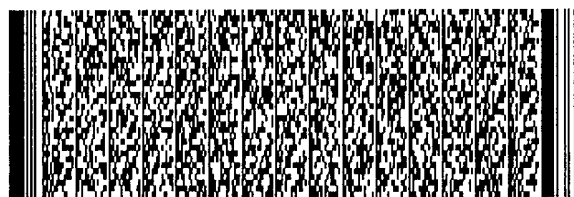
萃取液(b)被運送到較萃取區(II)壓力為低及/或溫度為高之脫附區(III)，丁烯在此自萃取液(b)脫除。丁烯及其它任何此處視為不純物而被包含之C₄-烴之脫附作用，原則上可如脫附區(II)其它C₄-烴脫附相似操作。

脫附區(III)可以是例如滌氣塔型式，其具有5-15或較佳8-10只理論板，及一具有如4只理論板之逆洗區。此逆洗區係對存在氣態中NMP回收，其法係逆流液體烴，因此(b)部份已先凝結。此處以提供填充床為較佳。塔頂壓力通常為1.5到1.6 bar。塔底溫度通常在130-150℃。

脫附區(III)回收之NMP回流到萃取區(I)，(II)，及/或(III)。

脫附區(III)回收之NMP若僅供回萃取區(I)與(II)，而脫附區(II)回收之NMP實質供回萃取區(III)時，可額外特別有益。

此益處來自於以NMP自C₄-烴混合物移出丁烯/丁烷，較自含丁烯與丁烷混合物分離出兩個高純度丁烯與丁烷部份



五、發明說明 (10)

為容易的多。同時此可保持單一溶劑循環。

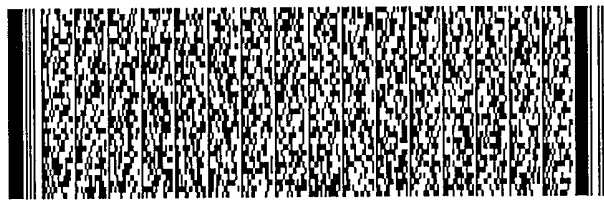
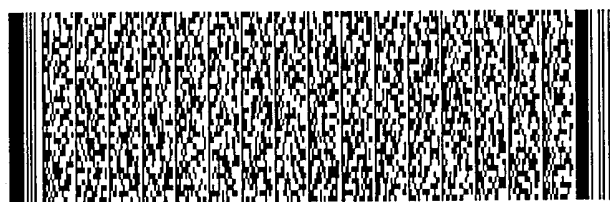
與萃取區(III)需要高純度脫氣NMP不同，萃取區(I)及(II)之NMP純度並不需那麼高。這代表經濟上的獲得，因NMP脫氣程度，同樣與用來在脫附區(III)脫附烴之外加流消耗量不需要甚高。不同於來自脫附區(II)之NMP，其必需為0到10重量ppm C_4 -烴，轉自脫附區(III)之NMP完全可以接受為1000或以上重量ppm。此點並無損於產物(b)與(c)部份純度。另一方面，含有烴會降低溶液沸點。由於基於經濟理由，來自脫附區(III)之NMP所含熱已經利用，因此不可能繼續以無限制增加殘留烴含量來降低沸點。底部溫度130-150°C即為上述原因之結果。當底部溫度為138°C時，所得殘留烴含量約為800重量ppm。

本新穎方法可在操作時特別具有經濟性，亦即若將在萃取液(b)與(c)被煮沸時NMP得到的熱量，藉由在一熱交換區的間接熱交換，供入脫附區(I)，(II)，及/或(III)，且在這些脫附區的脫附作用，是以提高脫附區(I)對萃取區(I)之相對溫度，並可提高脫附區(II)相對於在脫附區(I)之溫度，以及提高脫附區(III)相對於萃取區(II)之溫度。

自 C_4 -烴混合物分離(a)部份(丁二烯)，以DE-A-2724365號所述之方法進行操作較佳。此方法這一部份以依圖3所示操作特別為佳。

根據此方法之作法，採用以下程序：

萃取蒸餾在不止一塔操作，通常為兩個塔，而其共含有100只實際板。使用兩個塔時，處於 C_4 -烴混合物供入萃取



五、發明說明 (11)

蒸餾區回點上方之吸收區，以位於第一塔較佳，而處於煙混合物供給點下方之濃縮段，則以位在第二塔較佳，亦即煙混合物供給點以位於第二塔頂部或第一塔底部為佳。較佳是以在吸收段與濃縮段之間另設壓縮段，而萃取蒸餾區內壓力條件的維持，是在萃取蒸餾區內設有壓縮及/或減壓段下，自動於萃取蒸餾區內建立，如此使萃取蒸餾區底部壓力，能夠至少與萃取蒸餾區頂部壓力依一般的壓力減低相對應。一般而言，萃取蒸餾區頂部與底部間之壓力差異在0.1到3，較佳為0.2到2 bar。

通常萃取蒸餾區所採用壓力在1到9，較佳為2到8，特佳為3到7 bar。萃取蒸餾區下方三分之一段壓力，亦即萃取蒸餾區低部板所佔駐區域，相當於佔萃取蒸餾區約三分之一板數，在一般為1.5到9，較佳為2.5到8，特別佳為3.5到7 bar。

萃取蒸餾區萃出物，係先送到較萃取蒸餾區壓力為高之壓力下。

此點可以例如以液體泵達到。通常此處壓力增加為等溫過程操作，亦即，唯一的溫度升高，例如升高1°C，係來自產生壓力增加的措施，例如泵送的過程。通常，萃出物送到高出萃取蒸餾區壓力1到20，較佳為2到18，特佳為3到15 bar的壓力，尤其是高出萃取蒸餾區下方三分之一段處之壓力。

承受壓力升高之萃出物，再以挑選出之溶劑，其為溶劑回收區底部產物者，以間接加熱方式，在熱交換區被加

五、發明說明 (12)

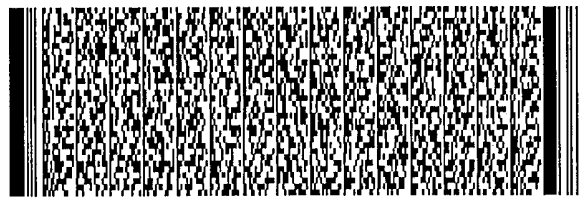
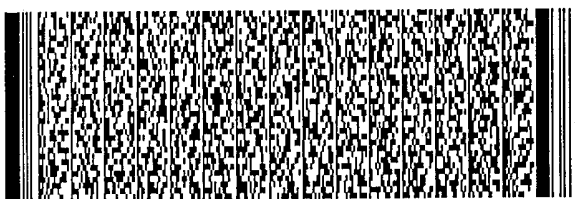
熱。該挑選出溶劑於熱交換後，回收到萃取蒸餾區。在經過以挑選出之溶劑熱交換後，萃出物溫度提升5到80℃，較佳為10到70℃，特佳為15到60℃。

經加熱過之萃出物，於相當於至少是萃取蒸餾區壓力之壓力下，以閃發蒸發釋放出來，該壓力較佳為至少等於萃取蒸餾區下方三分之一段處壓力，同時要高於下游溶劑回收區壓力。此減壓之極重要部份，在於萃出物的蒸氣，亦即在閃發蒸發生成部份，須能回收到萃取蒸餾區，但不可經過壓縮階段。因此，一般作法中，閃發蒸發處釋放時壓力，會高出萃出物蒸氣部份進入萃取蒸餾區供料點壓力0.05到2.0，較佳為0.1到1 bar壓力。閃發蒸發的操作，可在例如包括減壓閥或絕熱蒸發器之裝置進行，若有需要，可在下游提供一只相分離槽，以使閃發蒸發產生之蒸氣與液體相間之分離效果更佳。

萃取蒸餾區萃出物與溶劑回收區回收挑選出溶劑間熱交換之熱交換區，與下游閃發蒸發之組合可用於同一階段。

然而此種組合亦可使用一組以上，例如2到4組，較佳為2到3組此種組合，以有利方式聯接串聯。採行此種一組以上的熱交換/閃發蒸發階段，並且回收此處所得到之部份流，送到萃取蒸餾區不同供料點，則萃取蒸餾所需效率與萃取蒸餾塔尺寸可以減少。另外亦可在最後閃發蒸發區及溶劑回收區間，聯接另一熱交換區。

閃發蒸發區內生成之萃出物蒸氣部份，通常含20到80，較佳為40到70重量%回到萃取蒸餾區萃出物之煙。一般而



五、發明說明 (13)

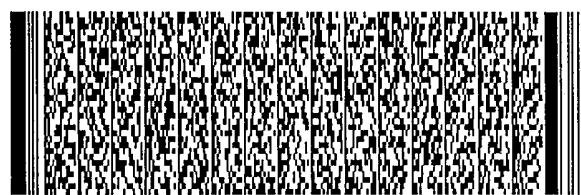
言，此回流蒸氣相，係通入萃取蒸餾區下方三分之一處，較佳是回到該萃取蒸餾區底部，如在大約於最底部塔板高度附近。在此階段式閃發蒸發下，各階段所含蒸氣部份可以分開或結合回到萃取蒸餾區。

萃取蒸餾區萃出物液態部份，於閃發蒸發後仍為有此態者，被送往較閃發蒸發區壓力為低之溶劑回收區。存剩之液態萃出物釋放到溶劑回收區之低壓，較佳採用一只中間減壓閥方式。通常，溶劑回收區壓力為0.1到8，較佳在0.5到7，特佳在1到6 bar 壓力低於閃發蒸發區壓力。溶劑回收區操作方式，可以是一氣體膨脹區或溶劑冷提機。通常需將熱量提供到溶劑回收區，例如經由利用蒸汽之間接熱交換器(再沸器)。

溶劑回收區底部產物所獲得之NMP不含煙，其經過熱交換區與來自萃取蒸餾區萃出物進行熱交換後，回到萃取階段(I)及(III)。

溶劑回收區得到之產物含煙，一般是以頂部流或頂部與側流離開，其部份或視需要全部先經過壓縮階段，再並供入壓縮後之萃取蒸餾區。在壓縮區中，煙流被壓縮到至少相當於萃取蒸餾區壓力。一般來說，該煙流被壓縮到0.05到2，較佳為0.1到1 bar 高於萃出物蒸氣部份進入萃取蒸餾區供料點壓力。

圖3為一種較佳作法具體實例示意圖。此具體實例中，兩個萃取蒸餾區以串聯相接。第一個萃取蒸餾區，是由塔1與上部錐形塔區2形成，而第二個萃取蒸餾區，是由塔4



五、發明說明 (14)

與下部塔區3形成。NMP藉管線5供入塔1上部，同時藉管線6送到塔4上部。 C_4 -烴混合物經管線7供入塔1底部。

塔2/3與4亦直接相聯。一氣體部份流自塔2移出，並經管線6與溶劑對流沖洗。

精鍊後含實質為丁烯與丁烷之產物，由塔1頂部經管線8取出。

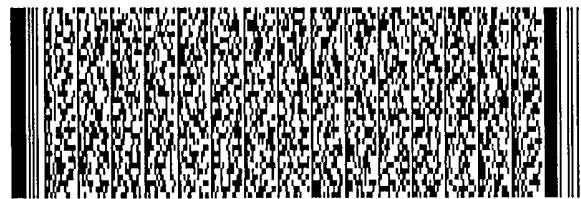
實質純化之1,3-丁二烯自塔4頂部管線9取出。

含有實質上為其它烴及其它不純物之氣體流，經管線11自塔之側離開位置移出。

塔區3壓力約為5 bar。經管線12取出之萃出物，以一只流體原13加壓到15 bar，再被利用經管線24自氣體膨脹區10取出，實質不含 C_4 -烴NMP之熱交換器加熱由70°C到125°C。加熱之萃出物再經減壓閥15，釋放到稍大於5 bar之壓力中。雖然在相分離槽16生成之氣體相迅速經管線22與23回到塔3，該萃出物經閃發蒸發得到之液相部份，經管線17供入另一只減壓閥18，壓力在此會降到塔10壓力範圍，通常為1.5 bar。

塔10頂部，一烴流於經過壓縮機20壓縮後，經管線19離開，再經管線23供入塔3底部。為安全故，此處必須十分謹慎作到使氣體流19在進入壓縮機20前，先經熱交換器冷卻(圖3未示)。如此方能使氣體流自壓縮機出來時，其溫度不致超過110°C。此氣體流通常冷卻到45°C。

實質上不含 C_4 -烴之NMP，自管線24取出並於熱交換機14冷卻後，經管線25供入熱交換機2。其再通過一組熱交換



五、發明說明 (15)

器(圖3未示)調整該溶劑溫度到38°C。經管線26送達之溶劑量再分成兩部份流:管線6送到塔4,而管線27送達到外加萃取蒸餾區(III)以分離丁烯及丁烷。溶劑自該處經管線15送回。

為簡化圖示,所有上述逆洗區具有回到塔1與4液體煙之流均已省略。上述主塔10之副塔亦不在圖3上。

範例

相較於圖3,本範例之方法圖更為廣泛(圖4),雖然此處所有泵亦已自圖上省略。然而所有熱交換器與塔均具細節,因其對本方法之經濟性甚為重要。同樣的,圖中包括所有相分離器。數目代號系統在圖4亦較為明確。

萃取區(I)與脫附區(I)在塔120後方位置。萃取區(III)為塔1300脫附區(II)由塔140與150代表。萃取區(II)為塔100,而脫附區(III)為塔110。此外,最後加入兩只蒸餾塔160與170,其係將粗質丁二烯提升到規格品,亦包涵於此整體方法。

此方法有三道進入流:

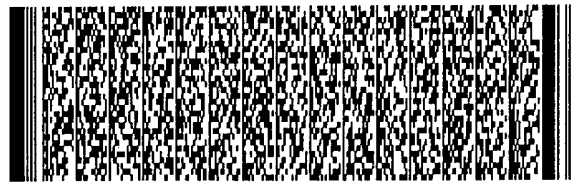
流10:外加流Zbc,含丁烯及丁烷

流40:C₄供料

流69:凝結物添加以減少NMP損失

流10組成(重量%)與量(kg/h):

正-丁烷	26.0
異-丁烷	9.5
正-丁烯	42.0



五、發明說明 (16)

反-2-丁烯 13.0

順-2-丁烯 9.5

量 = 4200。

流40組成(重量%)與量(kg/h)：

丙烷 0.1

丙烯 0.1

丙二烯 0.05

丙炔 0.15

正-丁烷 7.3

異-丁烷 4.0

正-丁烯 14.0

異-丁烯 24.6

反-2-丁烯 4.5

順-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

異-戊烷 0.1

3-甲基-2-丁烯 0.1

2-甲基-2-丁烯 0.1

量 = 15,000。

流69之量(kg/h)：

量 = 1100。



五、發明說明 (17)

三個萃取區所需溶劑(kg/h)與其組成(重量%)=(HC=煙)

萃取區(I)流42=165,000, 其中NMP 91.63

水 8.29

總煙 0.08

萃取區(III)流46=35,000, 其中 NMP 91.7

水 8.3

總煙 1 ppm 重量%

萃取區(II)流12=100,000, 其中NMP 91.63

水 8.29

總煙 0.08

流57 = 165,000, 其中 NMP 91.7

水 8.3

總煙 1 ppm 重量%

溫度 = 一般為38°C

以下對塔詳細敘述, 其板數一般自塔頂開始計算。

塔100操作條件:

理論板數目 = 4 + 50(包括逆洗區)

HC逆流於板 = 1

溶劑供給於板 = 5

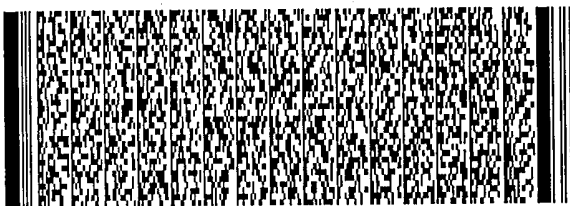
HC供給於板 = 42

Zbc流添加於板 = 42

板1之壓力 = 4.0 bar

板1之溫度 = 38.5°C

HC逆流量 = 5000 kg/h



五、發明說明 (18)

塔110 操作條件：

理論板數目	= 4 + 9(包括逆洗區)
HC 逆流於板	= 1
萃取供料於板	= 5
板1 壓力	= 1.526 bar
板1 溫度	= 6.7 °C
HC 逆流量	= 5000 kg/h
所需能量	= 10,361 kw

塔120 操作條件：

理論板數目	= 25 + 23 + 7(於二塔柱)
HC 逆流於板	= 1
溶劑供給於板	= 1
HC 離開板	= 49(往萃取區 II)
HC 供給於板	= 26
板1 壓力	= 4.5 bar
板1 溫度	= 41.5 °C
HC 逆流量	= 2094 kg/h

塔130 操作條件：

理論板數目	= 4 + 30(包括逆洗區)
HC 逆流於板	= 1
溶劑供給於板	= 5
板1 壓力	= 5.0 bar
板1 溫度	= 45.3 °C
HC 逆流量	= 2120 kg/h



五、發明說明 (19)

塔140 操作條件：

理論板數目	= 10
萃取供給於板	= 1
HC 離開於板	= 6 (往塔柱150)
板1 壓力	= 1.52 bar
板1 溫度	= 104.6 °C
板10 溫度	= 146.1 °C
HC 逆流量	= 2120 kg/h
所需能量	= 6773 kw

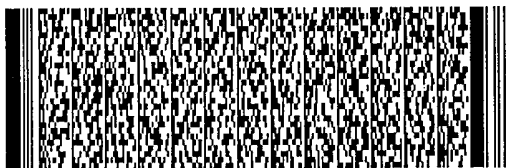
塔150 操作條件：

理論板數目	= 2
水供給於板	= 1
萃取供給於板	= 1
板1 壓力	= 1.52 bar
板1 溫度	= 108 °C

塔160 操作條件：

理論板數目	= 46
HC 逆流於板	= 1
萃取供料於板	= 16
板1 壓力	= 7 bar
板1 溫度	= 46.6 °C
HC 逆流量	= 6130 kg/h
所需能量	= 761 kw

塔170 操作條件：



五、發明說明 (20)

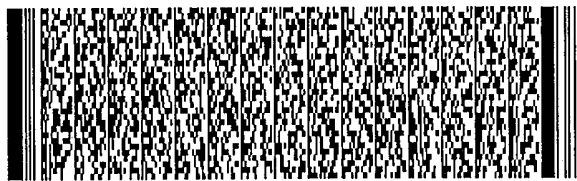
理論板數目	= 45
HC 逆流於板	= 1
萃取供料於板	= 23
板1 壓力	= 4.2 bar
板1 溫度	= 39.3 °C
HC 逆流量	= 11197 kg/h
所需能量	= 1671 kw

此方法各個步驟如下：

以一般普通液態 C_4 -烴混合物(流40)在熱交換器240蒸發，以蒸氣進入萃取區(I)，其大約在塔120中間位置。溶劑經流42與上升氣體逆流。由此產生兩道新流：含實質丙烷，丙烯，丙二烯，該丁烷，及該丁烯主要量之氣態產物(流43)，以及含溶於溶劑烴之萃出物流(流53)，包括了1,3-丁二烯及包括 C_5 -烴之其它烴。此處對萃取區(I)分離要求之重要規格含量，為1,3-丁二烯含量要低於100重量ppm。

為減低塔120內溫度分佈，20重量%之氣體流43在熱交換器230中凝結。

一道側流經流51離開塔120，於塔130之萃取區(II)與溶劑(流46)作對向逆洗。為減低溫度分佈同時減少NMP損失，該塔有液體烴(流50)之逆流動。溶劑量(流46)經調整，以便為以後純1,3-丁二烯之乙基乙炔及乙烯基乙炔相關規格可以達到。併入頂部循環所用之脫水機320，係自粗質丁二烯移出部份水份。



五、發明說明 (21)

萃取區(I)萃出物，流53，通過熱交換器255，而後在閃發槽壓力下部份脫附，產生二道流：氣相部份(流59)立即由流67回收到塔120，另外為液體部份(流60)。流60此時仍在閃發槽410之高閃發壓力下，其溫度於塔140經減壓釋放前，於另一只熱交換器260被提高5°C。

萃出物流61在塔140藉外加能源，幾乎全部自C₄-烴脫附。剩餘氣體流61部份於熱交換器265冷却到前述之45°C，並於閃發槽420分出為少部份液相(流66)及主要之氣相(流64)。該氣體流64於壓縮機500壓縮，並於結合流59與66後，以流67回到塔120較低部份。

一道氣體流68在塔140接近中間位置移出。其除含烴外亦含有水份。此氣體流以塔150凝結物對流沖洗，其氣相產物(流70)於熱交換器270冷却，其於分成氣相與液相(流72與73)後，以產物排出。流70之NMP含量在約160重量ppm，代表此時有0.19 kg/h的NMP損失。

自塔140而來之幾乎全部脫附溶劑所採途徑，連續通過熱交換器255(加熱來自塔120之萃出物)，250(塔170再沸器)，240(蒸發C₄-烴混合物)，與235(調整溶劑溫度之最後溶劑冷却器)。因此其通過全部之萃取區(I)及(III)，與脫附區(I)及(II)。

塔120頂部產物(流45)及外加流Zbc(流11)供送到萃取區(II)，亦即塔100，下方三分之一段。該氣體與經熱交換器215熱交換後之氣體流共同通過，並在其後閃發槽400對溶劑(流12與57)對流式作閃發釋放壓縮。如此得到非常高



五、發明說明 (22)

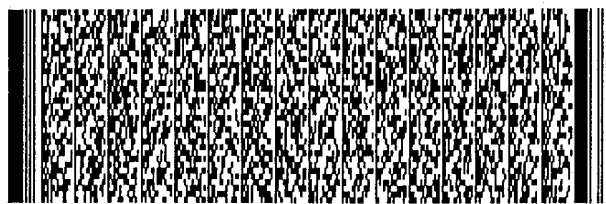
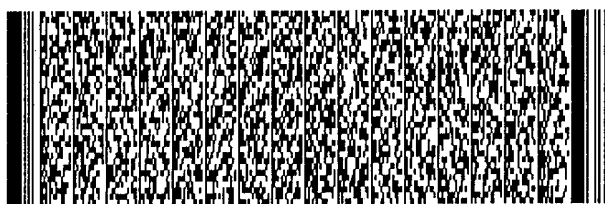
純度丁烷部份(流13)其僅含有0.43重量%之丁烯。與塔130頂部產物同樣，氣體流13亦經凝結(熱交換器200)，於脫水器300部份去除水，再以液體煙逆流(流16)回塔100，或是以丁烷部份(c)，即流17，作產物排出。

萃取區(II)經熱交換加熱後之萃出物，亦即流20，於熱交換器220重新間接熱交換與減壓後，供送到脫附區(III)，亦即塔110。該萃出物在加入外部熱量後，實質上完全不含 C_4 -煙。因此得到之丁烯部份(b)，流23，同樣為高純度，僅含1.85重量%丁烷。丁烯部份在熱交換器225凝結及於脫水器225部份脫水後，部份以液體型式逆流回塔110(流26)，部份作為產物排出(流27)。

熱交換器225需用到冷凍劑，因為丁烯部份凝結溫度低。塔110壓力程度不可能增加，一方面，塔110底部溫度可能超出 150°C 限制，此會造成溶劑無可接受之熱應力，另一方面，煙脫附作用可能受到阻礙，僅能再以增加外界能量以為補償。

塔110脫附出之溶劑，連續通過熱交換器220(萃取預熱)，215(為壓力閃發作用而提升萃出物溫度)，210(外加流10之蒸發器)，與205(調整溶劑溫度之最後冷卻器)。由於工作方法種類甚多，某些溫度程序先預設定，因此流28煙含量不能無限升高。在範例情況下，該濃度為800重量ppm。這代表其完全通過吸收及脫附區(III)。

最後僅存蒸餾塔160與170部份可對1,3-丁二烯部份(a)作規格調節。粗質丁二烯(流80)由塔160上方三分之一供



五、發明說明 (23)

入。氣相頂部產物(流81)經凝結，經脫水器330部份脫水後，均以液體煙逆流(流84)回收到塔160，並作為產物排出(流83)。此處應注意到，流81不可超出某種丙炔濃度，以確保安全性。此限制值視壓力而定。其值在頂部壓力7 bar時為50容積%。

塔160底部幾乎不含水之排出物被供入塔170近中間處。此混合物在此被分成高純度1,3-丁二烯部份(流89)與底部產物(流91)，流91為主要為順-2-丁烯，1,3-丁二烯，1,2-丁二烯，與C₄-煙等煙之混合物。1,3-丁二烯產率可受到預設定之1,3-丁二烯濃度影響。本範例中比值為25重量%。(a)部份之產物規格，亦即純丁二烯者，一如以下：

1,3-丁二烯	= 99.6 重量%
總丁烯	= 0.4 重量%
丙炔	= 10 重量ppm
1,2-丁二烯	= 50 重量ppm
總C ₄ -乙炔	< 5 重量ppm
總C ₄ -煙	< 5 重量ppm

以下總結列出凝結物與熱交換器之間所作能量交換的量(kw)：

熱交換器	200 : 785
熱交換器	205 : 8991
熱交換器	210 : 482
熱交換器	215 : 3127
熱交換器	220 : 4000



五、發明說明 (24)

熱交換器	225	: 1679
熱交換器	230	: 230
熱交換器	235	: 2945
熱交換器	240	: 1772
熱交換器	245	: 857
熱交換器	250	: 1671
熱交換器	255	: 7264
熱交換器	260	: 744
熱交換器	265	: 1729
熱交換器	270	: 572
熱交換器	275	: 693
熱交換器	280	: 1757



補充

四 中文發明摘要 (發明之名稱: C₄-烴混合物之分離)

令實質包含1,3-丁二烯, 丁烯, 丁烷, 及其它C₄-烴之C₄-烴混合物分離為至少4部份,

部份(a)實質包含1,3-丁二烯,

部份(b)實質包含丁烯,

部份(c)實質包含丁烷, 及

一或多個部份(d)實質包含1,3-丁二烯與其它C₄-烴, 其係利用N-甲基-2-吡咯酮或N-甲基-2-吡咯酮(NMP)水溶液之萃取蒸餾方法。

英文發明摘要 (發明之名稱: SEPARATION OF A C₄-HYDROCARBON MIXTURE)

A C₄-hydrocarbon mixture essentially containing 1,3-butadiene, butenes, butanes and other C₄-hydrocarbons is separated into at least 4 fractions,

the fraction (a) essentially comprising 1,3-butadiene,

the fraction (b) essentially comprising butenes,

the fraction (c) essentially comprising butanes and

one or more fractions (d) essentially comprising



修正
本
補充

89.11.16

案號

461883

88106745

年 月 日

修正

四、中文發明摘要 (發明之名稱：C₄-烴混合物之分離)

英文發明摘要 (發明之名稱：SEPARATION OF A C₄-HYDROCARBON MIXTURE)

1,3-butadiene and the other C₄-hydrocarbons,
by extractive distillation by means of
N-methyl-2-pyrrolidinone or an aqueous solution of
N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP).



六、申請專利範圍

1. 一種分離實質上包含1,3-丁二烯，丁烯，丁烷，與其它C₄-烴之C₄-烴混合物為至少4部份之方法，

部份(a)實質包含1,3-丁二烯，

部份(b)實質包含丁烯，

部份(c)實質包含丁烷，與

1或多個部份(d)實質包含1,3-丁二烯及其它C₄-烴，其係以N-甲基-2-吡咯酮或N-甲基-2-吡咯酮(NMP)水溶液方法萃取蒸餾，

其中

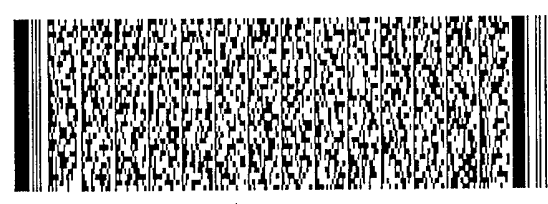
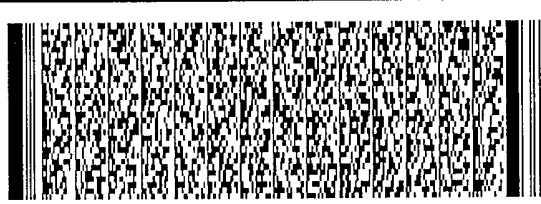
(1)該氣態C₄-烴混合物先送往萃取區(I)與NMP接觸，1,3-丁二烯與其它C₄-烴實質上全部被NMP吸收，而丁烯及丁烷主要實質存留在氣相；

(2)未被吸收丁烯與丁烷(氣體流bc)，以及步驟(1)生成之萃取液(萃取液ad)自萃取區(I)移出；

(3)萃取液(ad)被送到較萃取區(I)壓力為低且/或溫度為高之脫附區(I)，1,3-丁二烯自萃取液(ad)脫附，其它C₄-烴主要部份存留在液相；

(4)階段(3)生成之萃取液(萃取液d)，與脫附出之1,3-丁二烯(a部份)各別自脫附區(I)移出，且在若有需要時，(a)部份之一部份回流到萃取區(I)；

(5)萃取液(d)被送到較脫附區(I)壓力為低且/或溫度為高且有壓力及/或溫度之梯度第二脫附區(II)，而仍留該處之其它C₄-烴及1,3-丁二烯，被分開的自萃取液(d)脫附為至少二分開之部份(d)，其中其它C₄-烴含量在至少一部份中(d部份)，以全部C₄-烴含量計量，為原萃取液(d)



六、申請專利範圍

之10倍以上，而其它 C_4 -烴含量在至少一部份中(dR部份)，以全部 C_4 -烴含量計量，低於(d)部份之含量；

(6) 脫附區(II)生成之實質不含 C_4 -烴之NMP，與(d)及(dR)部份分別自脫附區(II)移出，一或多(dR)部份回流到脫附區(I)；

(7) 氣體流(bc)首先在萃取區(II)與步驟(6)生成之NMP接觸，丁烯實質全部為NMP吸收，但丁烯仍實質存在氣相；

(8) 未被吸收丁烷(c部份)及步驟(1)生成之萃取液(萃取液b)自萃取區(II)移出；

(9) 該萃取液(b)被送至較萃取區(II)壓力為低且/或溫度為高之脫附區(III)，丁烯自萃取液(b)被脫附；

(10) 步驟(9)生成之實質不含 C_4 -烴NMP，以及脫附出之丁烯(b部份)自脫附區(III)移出；

(11) 步驟(9)生成之NMP回收到萃取區其中之一。

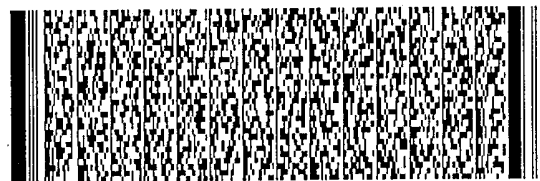
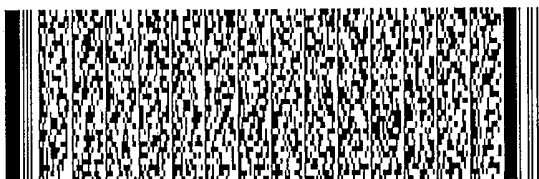
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中供入萃取區(I)之NMP對 C_4 -烴混合物之重量比例在5:1到20:1。

3. 如申請專利範圍第1項或第2項之方法，其中該 C_4 -烴混合物包含：

- 10到80重量%之1,3-丁二烯；
- 10到60重量%之丁烯；
- 5到40重量%之丁烷；與
- 0.1到5重量%之其它 C_4 -烴。

4. 如申請專利範圍第1項或第2項之方法，其中

1a. 由脫附區(I)移出之1,3-丁二烯部份(a)，其一部



六、申請專利範圍

份回流到萃取區(I)(a1部份)，而其它部份(a2部份)，送到萃取區(III)，再接觸如申請專利範圍第1項步驟(9)或(11)回收之NMP，(a2)部份之一部份，以及其它C₄-烴之主要部份仍存在於(a2)部份為不純物者，均為NMP吸收(萃取液ax)；及

2a.(a2)部份未被吸收部份(a3部份)另外自萃取區移出，而萃取液(ax)回流到萃取區(I)。

5. 如申請專利範圍第1項或第2項之方法，其中萃取區(I)型式為兩組塔柱相互聯接。

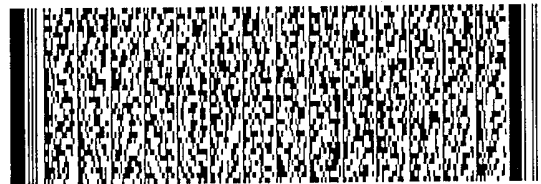
6. 如申請專利範圍第1項或第2項之方法，其中萃取區(I)，(II)，及(III)為塔型式，而氣體流係以對流方式與NMP通過該塔。

7. 如申請專利範圍第1項或第2項之方法，其中如申請專利範圍第1項步驟(3)與(5)所述之脫附，係藉著提供NMP之熱量提高脫附區(I)相對於萃取區(I)者之溫度，及提高脫附區(II)相對於脫附區(I)者之溫度以達到作用，該熱量係如申請專利範圍第1項步驟(11)自脫附區(II)移出再透過熱交換器區之間接熱交換送達脫附區(I)。

8. 如申請專利範圍第1項或第2項之方法，其中另外對步驟(1)生成之氣體流，加入實質含有丁烷及丁烯混合物之另一烴流(外加流Zbc)。

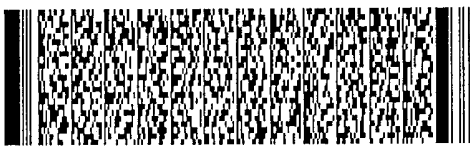
9. 如申請專利範圍第1項或第2項之方法，其中係以利用蒸氣間接加熱，使該脫附區(II)及(III)溫度提升，令NMP完全自烴脫附。

10. 如申請專利範圍第1項或第2項之方法，其中需用來



六、申請專利範圍

分離(b)與(c)部份之回氣，係以在萃取區(II)對萃取液(Eb)作部份脫附所得，所需要之溫度提升，係與脫附區(III)不含C₄-烴之NMP之間接熱交換而來。



圖式

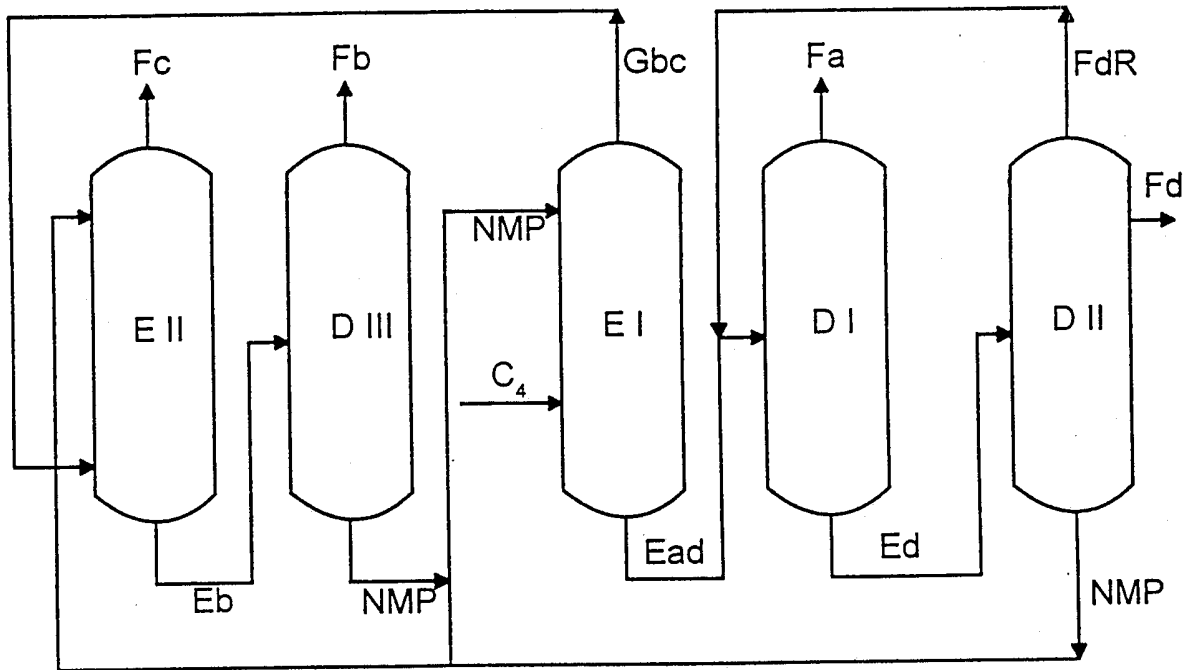


圖 1

圖式

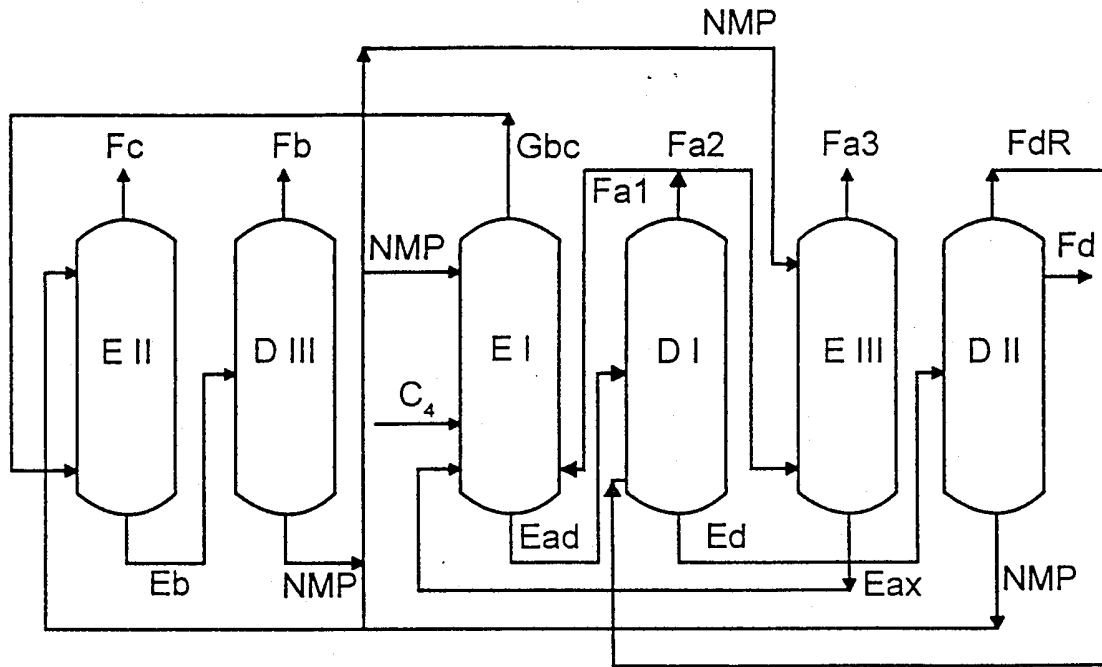


圖 2

圖式

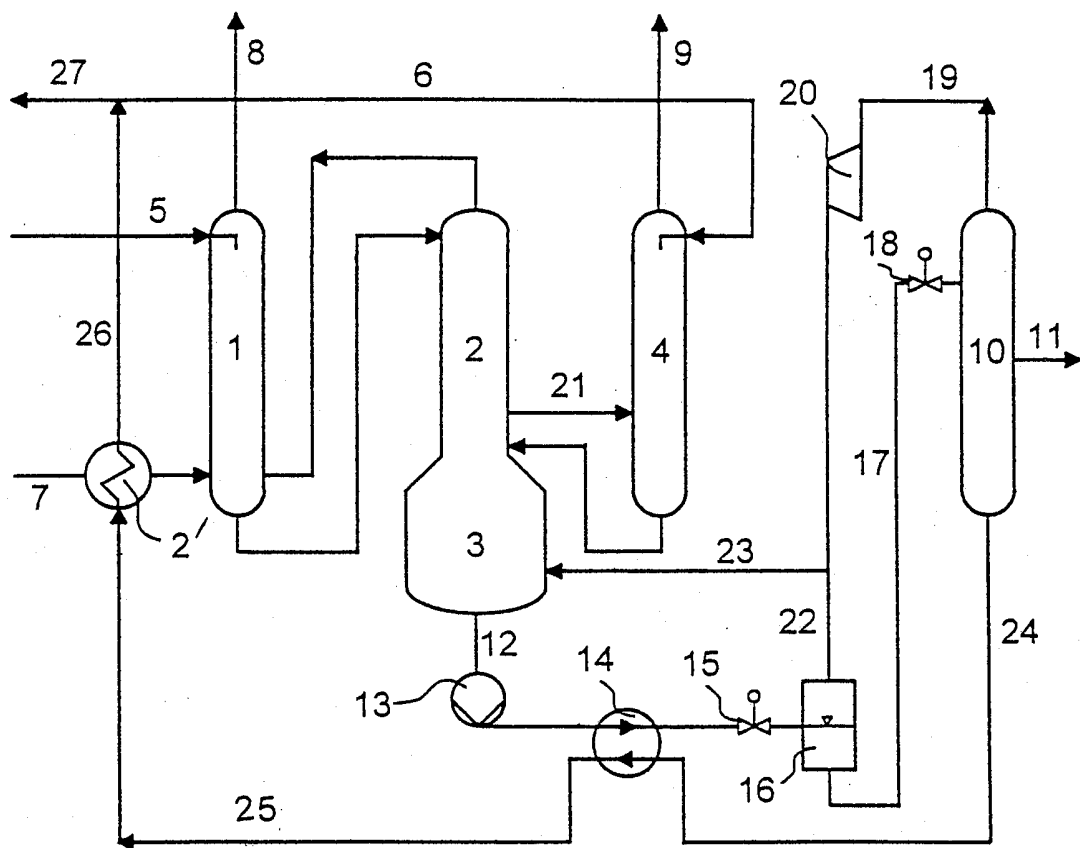
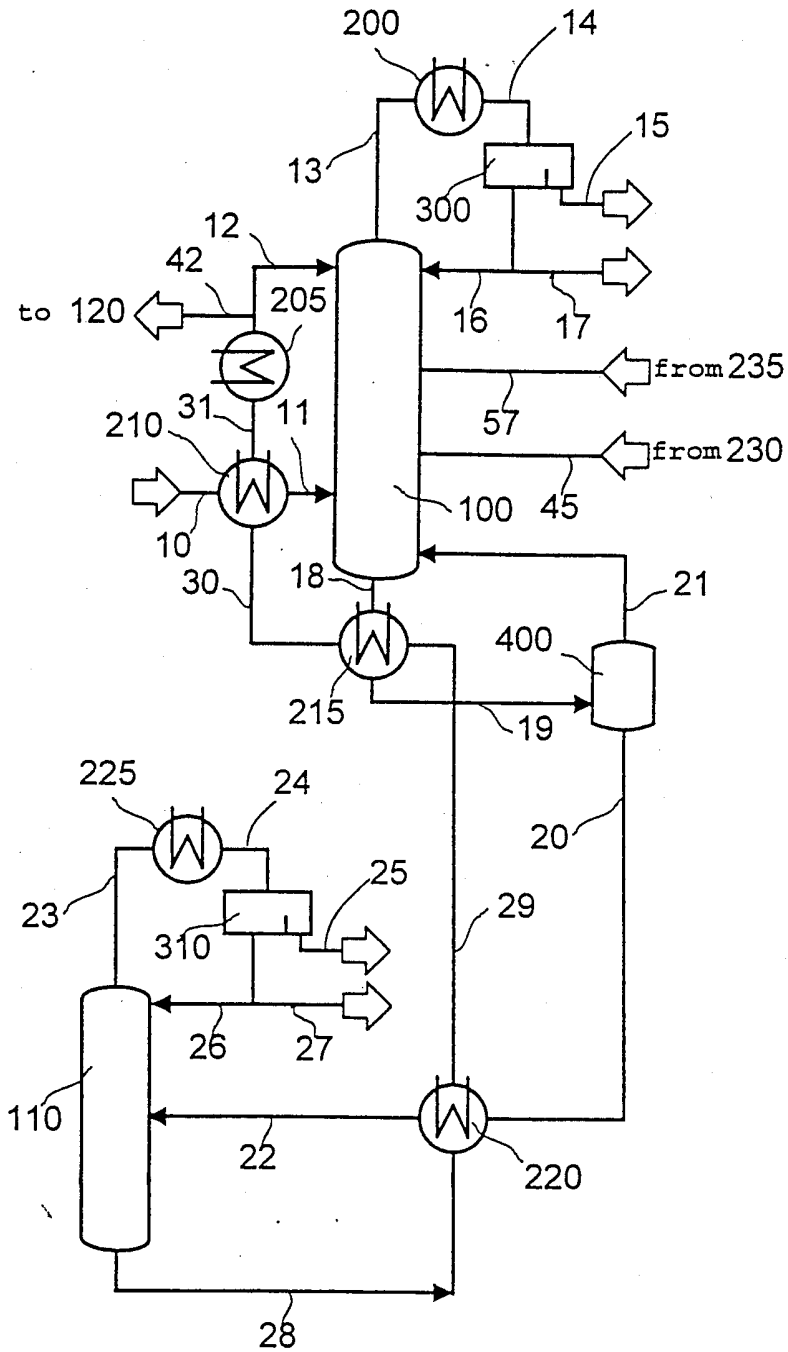


圖 3

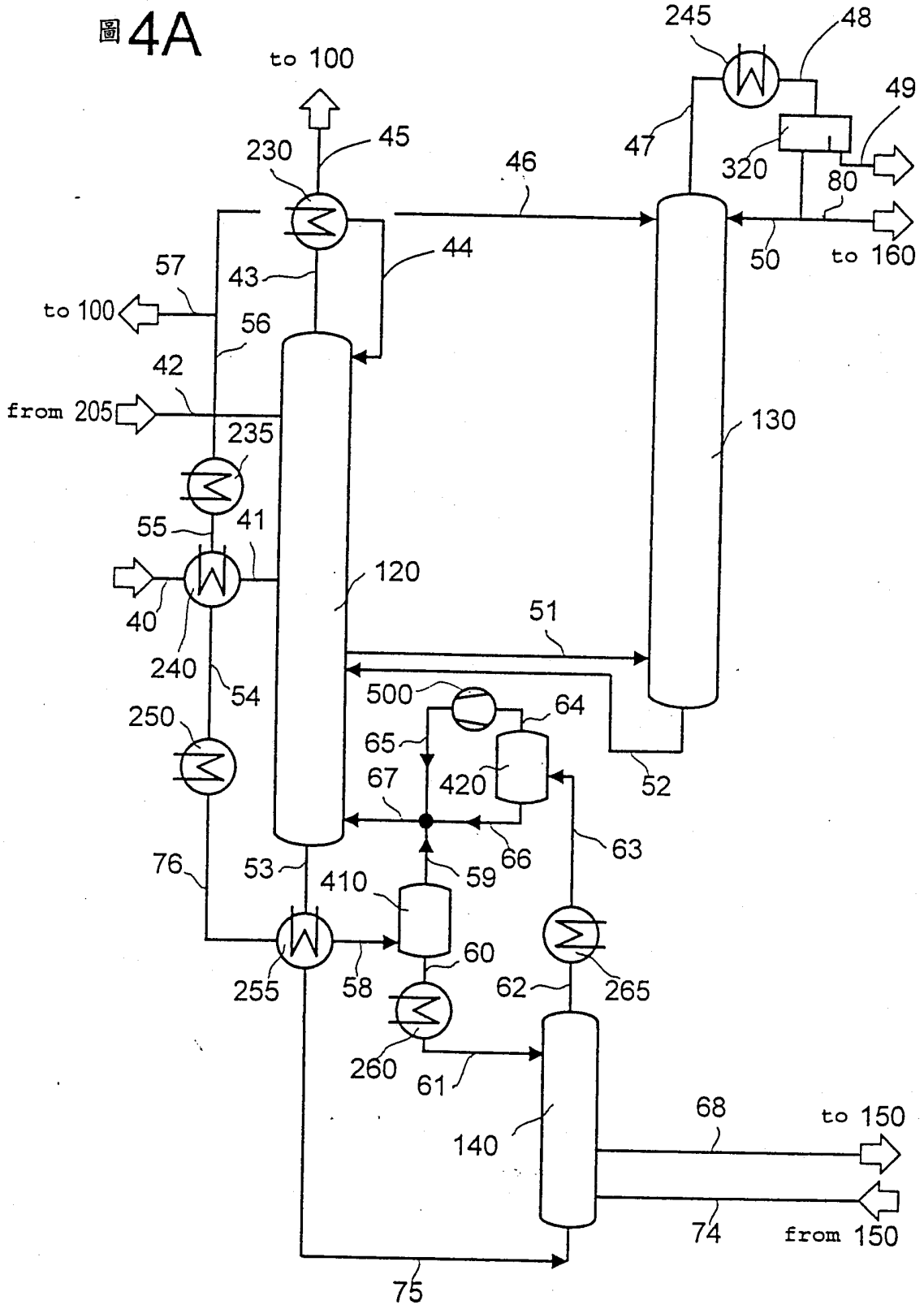
圖式

圖 4



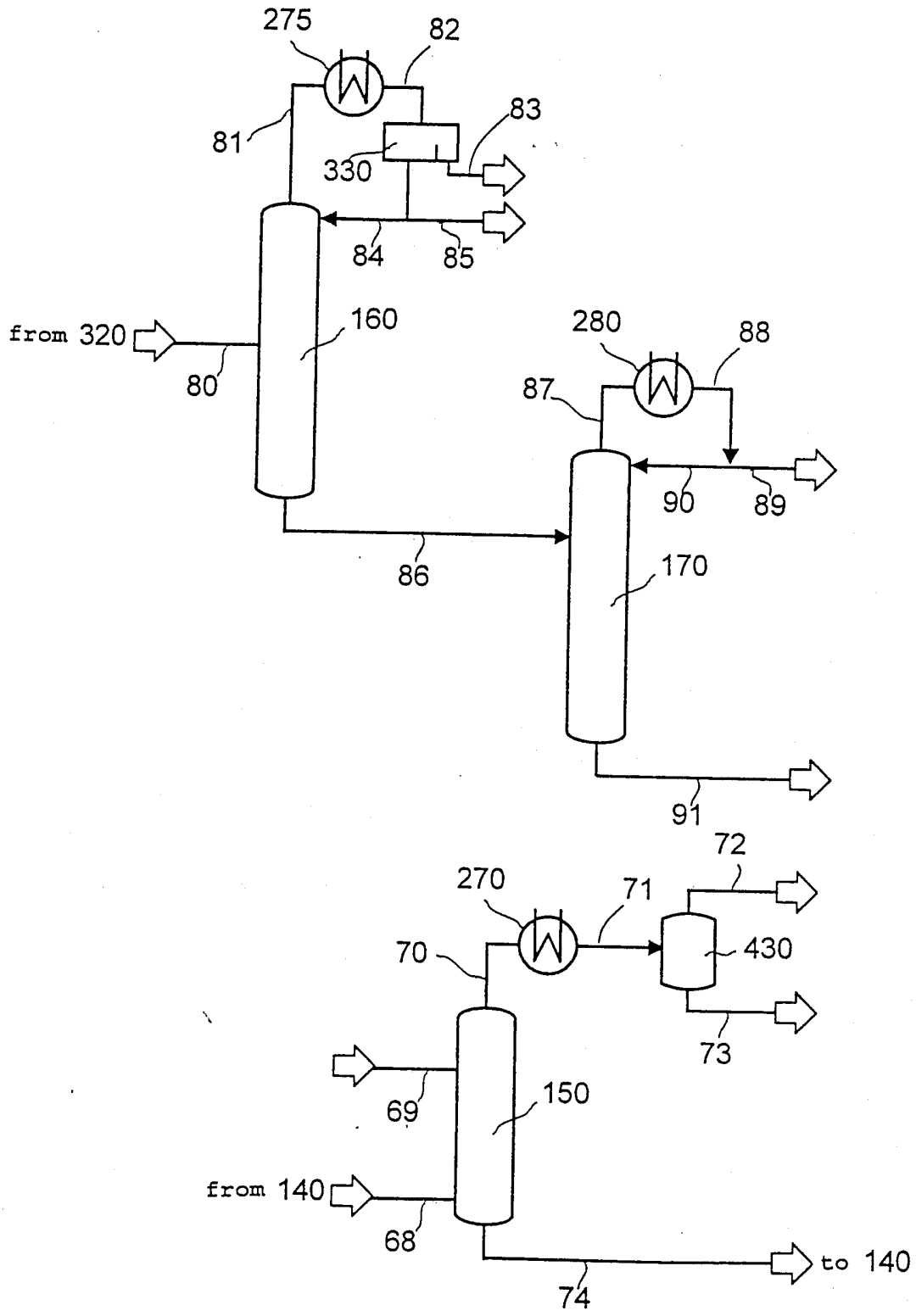
圖式

圖 4A



圖式

圖 4B



五、發明說明(1)

本發明係關於一種令實質包含1,3-丁二烯，丁烯，丁烷，及其它 C_4 -烴之 C_4 -烴混合物分離為至少4部份之方法：

部份(a)實質包含1,3-丁二烯，

部份(b)實質包含丁烯

部份(c)實質包含丁烷，及

一或多個部份(d)實質包含1,3-丁二烯與其它 C_4 -烴，其係利用N-甲基-2-吡咯酮或N-甲基-2-吡咯酮(NMP)水溶液萃取蒸餾方法，

而其中

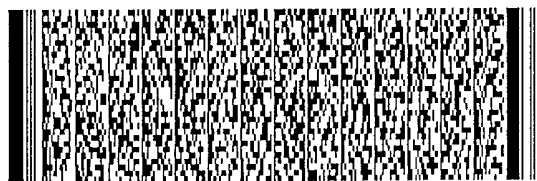
(1) 該氣態 C_4 -烴混合物先送到萃取區(I)接觸NMP，1,3-丁二烯與其它 C_4 -烴實質全部為NMP吸收，而丁烯與丁烷實質保留在氣相；

(2) 未被吸收之丁烯與丁烷(氣體流bc)，與步驟(1)生成之萃取溶液(萃取溶液ad)自萃取區(I)移出；

(3) 萃取液運送到較萃取區(I)壓力為低且/或溫度為高之吸收區(I)，1,3-丁二烯自萃取液(ad)脫附，其它 C_4 -烴之主要部份留存在液相；

(4) 步驟(3)生成之萃取液(萃取液d)與脫附之1,3-丁二烯(a部份)分別自脫附區(I)移出，且於若有需要時，令(a)部份一部份回到萃取區I；

(5) 該萃取液(d)運送到較脫附區(I)壓力為低且/或溫度為高，且具有壓力與/或溫度梯度之第二脫附區(II)，而仍留存其中之其餘 C_4 -烴與該1,3-丁二烯，自萃取溶液(d)分段脫附成為至少二，各別之部份(d)，其其餘 C_4 -烴以所



五、發明說明(2)

有 C_4 -烴含量計算下，為萃取液(d)中至少一部份(d部份)之10倍以上，而其餘 C_4 -烴含量以所有 C_4 -烴含量計算下，相對應較在(d)部份中，低於至少其中一部份(dR部份)；

(6) 脫附區(II)生成，且實質不含 C_4 -烴之NMP，以及(d)與(dR)部份分別由脫附區II移出，其中一或多個部份(dR)回流到脫附區(I)；

(7) 氣體流(DC)首先與在萃取區II步驟(6)中生成之NMP接觸，丁烯即實質完全被NMP吸收，但丁烯實質留存於氣相；

(8) 未被吸收丁烷(c部份)與步驟(1)生成之萃取液(萃取液b)自萃取區(II)移出；

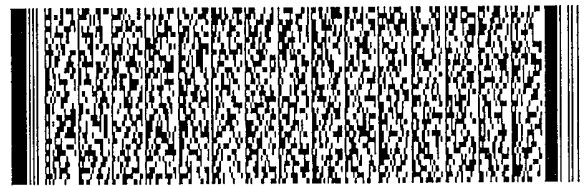
(9) 該萃取液(b)經運送到較萃取區(II)壓力為低且/或溫度為高之脫附區(III)，丁烯自萃取液(b)脫附；

(10) 由步驟(9)生成，且實質不含 C_4 -烴之NMP，以及脫附之丁烯(b部份)自脫附區(III)移出；

(11) 步驟(9)生成之NMP回收到其中的一個萃取區。

此方法以繪圖示意如圖1。

自 C_4 -烴混合物分離出1,3-丁二烯方法以往已有揭示，例如在DE-A-2724365文中。簡敘之此法，運用以NMP為吸收劑之萃取蒸餾，經過數個不同吸收與脫附階段，可自含有丁烷，丁烯，1,3-丁二烯，與其它 C_4 -烴之 C_4 -烴混合物中，得到丁烷/丁烯混合部份，1,3-丁二烯部份，與含其它 C_4 -烴之部份。在整個方法中，所需之NMP流經封閉循環。未含任何 C_4 -烴之NMP(未吸收NMP)首先在循環開始吸



五、發明說明 (4)

本方法可應用在含有1,3-丁二烯，丁烯，丁烷，及其它C₄-烴，以及非常少量C₃-及C₅-烴不純物之C₄-烴混合物。

此種C₄-烴混合物，可以是來自例如對某一石化部份熱裂解，製造乙烯及/或丙烯之過程的C₄-部份，如對液化石油氣(LPG)、輕油、氣油等等。另外，該C₄部份亦可由正-丁烷及/或正-丁烯觸媒脫氫作用得到。通常在該C₄-部份中含有丁烷、正丁烯、異丁烯、1,2-丁二烯，乙烯基乙炔，及乙基乙炔，且可能含有非常少量的C₄-烴，1,3-丁二烯含量通常在10到80，較佳為20到70，特別佳為30到60重量%，而乙烯基乙炔，乙基乙炔，與1,2-丁二烯(以下稱其它烴類)含量合佔C₄部份5重量%以內。

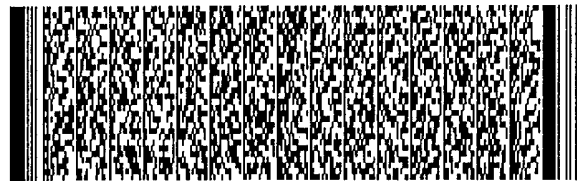
本新穎方法利於應用在特別是含有以下之C₄-烴混合物。

- 10到80重量%1,3-丁二烯；
- 10到60重量%丁烯；
- 5到40重量%丁烷；
- 0.1到5重量%其它C₄-烴類，與
- 0到最多5重量%C₃-與C₅-烴。

作為選擇性吸收劑之正-甲基-2-吡咯酮或其水溶液(本文以下以“NMP”代表正-甲基-2-吡咯酮及其水溶液之縮寫)，通常為含15重量%以下水之傳統工業產品。

萃取區以塔柱型式較佳，氣體流在內與NMP對流。

步驟1中，欲分離之C₄-烴先與NMP以氣態進入萃取區(I)，並在此相互接觸，1,3-丁二烯与其它C₄-烴完全實質



五、發明說明 (5)

為NMP吸收，而丁烯與丁烷實質留存於氣態。在NMP與C₄-烴混合物供入料中，NMP對C₄-烴混合物在萃取區(I)比例為由5:1到20:1。

一般熟知之萃取方法適用於此萃取步驟。

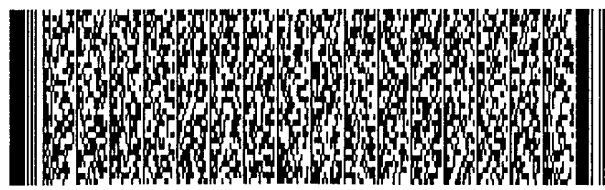
此萃取區(I)中，通常有含特別是未被吸收丁烷與丁烯，以及若存在之C₃-與C₅-烴為C₄混合物中為氣體之不純物，其與丙烷，丙烯，與丙二烯，加上少量C₅-烴(氣體流bc)自塔頂移出，而萃出液(萃取液ad)係自塔底部移出。

萃取液(ad)通常僅含0到2重量%丁烯與丁烷，加上若有存在之丙炔，及/或幾乎全部之C₅-烴。

氣體流(bc)除了含丁烯與丁烷外，通常僅含有0到1重量%之原存在於C₄-烴混合物之1,3-丁二烯，及其它C₄-烴。

萃取區(I)通常為具有板，堆積填料或結構填料為內部之滌氣塔。其以具有40到80理論板為較佳。塔壓力視冷却介質溫度而定(井水，河水，海水，及如液態丙烯，液態氨或鹽水之冷凍劑)。通常介於2與6 bar，較佳在4.5 bar。萃取區溫度分佈由NMP溫度而決定。以採取對(bc)部份部份凝結降低溫度分佈較為有利，因為分離效率在溫度較低較好。一般凝結值為20%。此可由塔頂溫度保持在40到60℃達到。

在萃取液(ad)1,3-丁二烯之脫附中，溶液係送到較萃取區(I)壓力為低及/或溫度為高之脫附區(I)，1,3-丁二烯(1,3-丁二烯部份a)自萃取液脫附，其它C₄-烴主要部份，丙炔與C₅-烴保留在液相。



五、發明說明 (6)

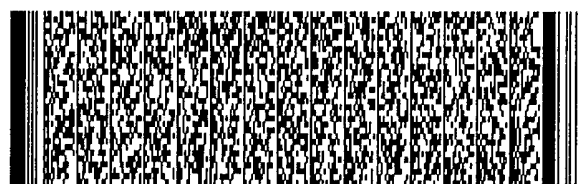
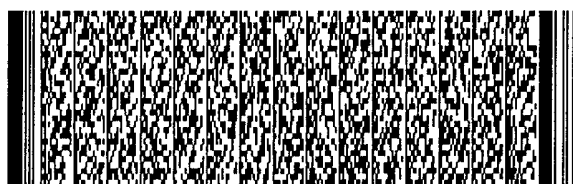
脫附區(I)壓力較佳與萃取區(I)者相同，而溫度在20到25℃高出萃取區(I)。

由脫附區(I)所移出之1,3-丁二烯部份(a)，其純度通常在95到99重量%。

脫附區(I)脫附1,3-丁二烯形成之萃取液(d)自脫附區(I)移出後，送到較脫附區(I)壓力為低及/或溫度為高之第二脫附區(II)。在萃取液(d)自脫附區(I)到(II)運送過程中，較佳經過一熱交換器區，部份萃取液(d)之煙在此蒸發，而這一氣體流經引導供回脫附區(I)底部。壓力與溫度選擇在使幾乎所有仍留在NMP之C₄-煙均脫附；通常在1.5 bar與150℃。

脫附區II中對萃取液(d)作分段脫附，分出仍存在該處之1,3-丁二烯，及其它C₄-煙，再加上C₃-及C₅-煙類，成為兩不同部份(d)，且在至少一部份(d部份)之其它C₄-煙含量，在以全部C₄-煙為基礎上，高出原該萃取液(d)至少10倍，通常在10到100倍，較佳在20到80倍，在至少一部份(dR部份)之其它C₄-煙含量比(d)部份為低，以全部C₄-煙為基礎下。萃取液(d)之煙較佳在脫附區(II)分成(d)部份與(dR部份)，而(d)部份較佳實質含有20重量%，特佳為20到40重量%，其它煙及或丁二烯，而(dR)部份實質含有大於80重量%，特佳為85到95重量%之丁二烯，或者是其它煙。

脫附區(II)生成之實質上不含C₄-煙之NMP，以及(d)與(dR)部份，分別自脫附區(II)移出，一或多個(dR)部份回流到脫附區(I)之例如滌氣塔底部位置。



五、發明說明 (7)

此例中壓力梯度較佳以採取壓縮機方式克服。(d)部份通常與水(凝結液)以對流處理,以吸收其中最大部份NMP。

一般而言,回流到脫附區部份相對自系統移出者重量比例為20:1到80:1。

脫附區(II)由大致一主塔及一副塔組成。兩者均為滌氣塔設計。主塔通常含填料,因其低壓力降在此特別有其優點。主塔理論板應為10-15只。副塔通常有10個實際板。壓力多在1.5到1.6 bar;主塔底部溫度由140到150°C,而其頂部在80到100°C。(d)部份雖然是以130到140°C由側流移出較佳,(dR)部份則通常自上部離開。

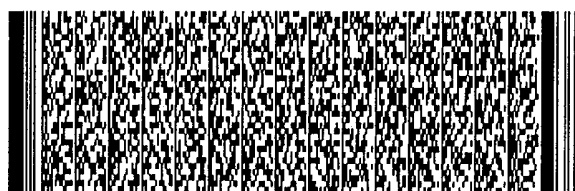
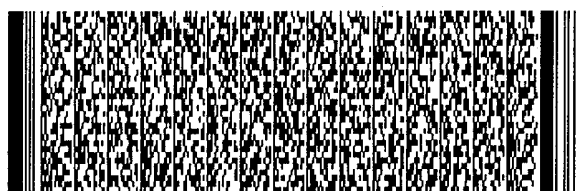
若欲得到特別高純度之1,3-丁二烯部份,則以採用以下程序為宜:

- 再將脫附區(I)移出之1,3-丁二烯部份(a)分成兩部份(a1)與(a2),a1部份回流到萃取區I(較佳送到萃取塔I底部),a2部份送到萃取區(III),與由脫附區(II)或(III)回收之NMP接觸,(a2)部份之一部份與其它C₄-烴主要部份等存在於(a2)部份視為不純物者,均被NMP(萃取液ax)吸收。

- (a2)部份未被吸收者(a3部份)另外由萃取區分出,萃取液(ax)回流萃取區(I)。

此種作法方式如圖2所示。

NMP對1,3-丁二烯部份(a)之重量比通常由1:3到1:7,視最初C₄-烴混合物組成與(a3)部份規格而訂。



五、發明說明 (8)

(a1) 與 (a2) 部份原料流比例通常在 1:1 到 4:1。

1,3-丁二烯部份(a3)仍含不純物，特別是 C_3 -與 C_5 -烴及1,2-丁二烯型式者。這些不純物通常再由其後兩組傳統的蒸餾塔移出。

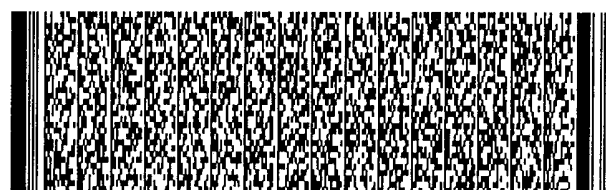
在萃取塔與壓力及溫度參數設計方面，萃取區(III)大致與萃取區(I)相同。供入NMP對粗質丁二烯部份(a2)比例在1:3到1:7。

未被吸收之1,3-丁二烯與自萃取區(III)離開之1,3-丁二烯純度，通常在98重量%以上。

氣體流(bc)，若視情況需要下，可被加入外加流(氣體流Zbc)其首先被引入萃取區(II)，與自脫附區(II)回收之NMP接觸，丁烯幾乎完全為NMP吸收，但丁烷仍實質留在氣相內。

萃取區(II)大致為滌氣塔型式，內部有板，堆積填料，或結構填料。為達良好分離效果，理論板必須為30到70個。萃取區(II)之壓力選擇在能使氣體流(bc)通過萃取區(I)進入萃取區(II)，而不須另外技術協助。其亦視可用作凝結(c)部份之冷却介質種類而訂。以水作冷却時之一般壓力為4.0 bar。

滌氣塔以在塔頂設有逆洗區為佳，其可含有例如4個理論板。此逆洗區係用作回收氣態中存在之NMP，其法係利用對液態烴的回流，因此(c)部份事先先凝結。此種設計可同時影響萃取區(III)之溫度分佈。此種方式中，較低溫度同樣可提高分離效率，如同前面對萃取區(I)所作敘



五、發明說明(9)

述。塔頂溫度通常在35與45℃之間。

萃取區(II)供料中，NMP對氣體流(bc)之重量比例，包括可外加之氣體流Zbc時，為10:1至20:1，視(b)與(c)部份規格，與初始C₄-烴混合物組成，以及外加流Zbc而定。

在萃取區(II)生成氣相丁烷部份(c部份)，以及含有丁烯部份(b部份)之萃取液(b)。若萃取蒸餾依上述操作，則所得到為含丁烷5重量%以下之(b)部份，與含丁烯15重量%以下之(c)部份。

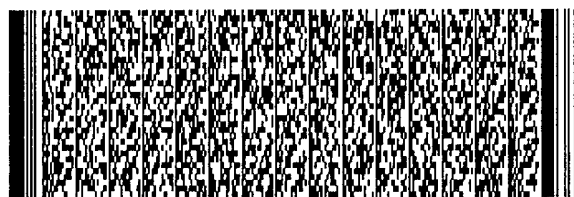
萃取液(b)被運送到較萃取區(II)壓力為低及/或溫度為高之脫附區(III)，丁烯在此自萃取液(b)脫除。丁烯及其它任何此處視為不純物而被包含之C₄-烴之脫附作用，原則上可如脫附區(II)其它C₄-烴脫附相似操作。

脫附區(III)可以是例如滌氣塔型式，其具有5-15或較佳8-10只理論板，及一具有如4只理論板之逆洗區。此逆洗區係對存在氣態中NMP回收，其法係逆流液體烴，因此(b)部份已先凝結。此處以提供填充床為較佳。塔頂壓力通常為1.5到1.6 bar。塔底溫度通常在130-150℃。

脫附區(III)回收之NMP回流到萃取區(I)，(II)，及/或(III)。

脫附區(III)回收之NMP若僅供回萃取區(I)與(II)，而脫附區(II)回收之NMP實質供回萃取區(III)時，可額外特別有益。

此益處來自於以NMP自C₄-烴混合物移出丁烯/丁烷，較自含丁烯與丁烷混合物分離出兩個高純度丁烯與丁烷部份



五、發明說明 (15)

器(圖3未示)調整該溶劑溫度到38°C。經管線26送達之溶劑量再分成兩部份流:管線6送到塔4,而管線27送達到外加萃取蒸餾區(III)以分離丁烯及丁烷。溶劑自該處經管線15送回。

為簡化圖示,所有上述逆洗區具有回到塔1與4液體煙之流均已省略。上述主塔10之副塔亦不在圖3上。

範例

相較於圖3,本範例之方法圖更為廣泛(圖4),雖然此處所有泵亦已自圖上省略。然而所有熱交換器與塔均具細節,因其對本方法之經濟性甚為重要。同樣的,圖中包括所有相分離器。數目代號系統在圖4亦較為明確。

萃取區(I)與脫附區(I)在塔120後方位置。萃取區(III)為塔1300脫附區(II)由塔140與150代表。萃取區(II)為塔100,而脫附區(III)為塔110。此外,最後加入兩只蒸餾塔160與170,其係將粗質丁二烯提升到規格品,亦包涵於此整體方法。

此方法有三道進入流:

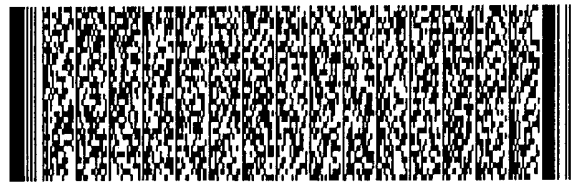
流10:外加流Zbc,含丁烯及丁烷

流40:C₄供料

流69:凝結物添加以減少NMP損失

流10組成(重量%)與量(kg/h):

正-丁烷	26.0
異-丁烷	9.5
正-丁烯	42.0



五、發明說明 (22)

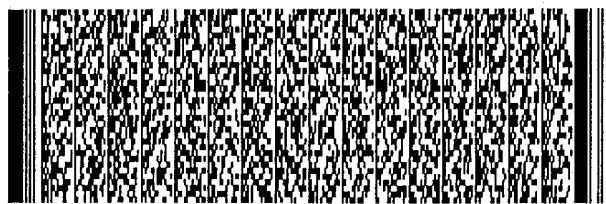
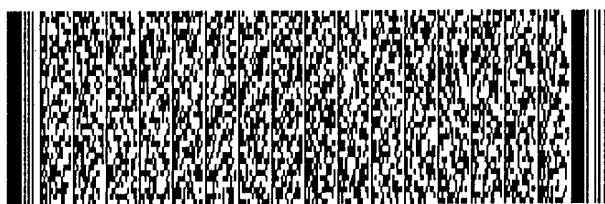
純度丁烷部份(流13)其僅含有0.43重量%之丁烯。與塔130頂部產物同樣，氣體流13亦經凝結(熱交換器200)，於脫水器300部份去除水，再以液體煙逆流(流16)回塔100，或是以丁烷部份(c)，即流17，作產物排出。

萃取區(Ⅱ)經熱交換加熱後之萃出物，亦即流20，於熱交換器220重新間接熱交換與減壓後，供送到脫附區(Ⅲ)，亦即塔110。該萃出物在加入外部熱量後，實質上完全不含 C_4 -煙。因此得到之丁烯部份(b)，流23，同樣為高純度，僅含1.85重量%丁烷。丁烯部份在熱交換器225凝結及於脫水器225部份脫水後，部份以液體型式逆流回塔110(流26)，部份作為產物排出(流27)。

熱交換器225需用到冷凍劑，因為丁烯部份凝結溫度低。塔110壓力程度不可能增加，一方面，塔110底部溫度可能超出 150°C 限制，此會造成溶劑無可接受之熱應力，另一方面，煙脫附作用可能受到阻礙，僅能再以增加外界能量以為補償。

塔110脫附出之溶劑，連續通過熱交換器220(萃取預熱)，215(為壓力閃發作用而提升萃出物溫度)，210(外加流10之蒸發器)，與205(調整溶劑溫度之最後冷卻器)。由於工作方法種類甚多，某些溫度程序先預設定，因此流28煙含量不能無限升高。在範例情況下，該濃度為800重量ppm。這代表其完全通過吸收及脫附區(Ⅲ)。

最後僅存蒸餾塔160與170部份可對1,3-丁二烯部份(a)作規格調節。粗質丁二烯(流80)由塔160上方三分之一供



令實質包含1,3-丁二烯, 丁烯, 丁烷, 及其它C₄-烴之C₄-烴混合物分離為至少4部份,

部份(a)實質包含1,3-丁二烯,

部份(b)實質包含丁烯,

部份(c)實質包含丁烷, 及

一或多個部份(d)實質包含1,3-丁二烯與其它C₄-烴, 其係利用N-甲基-2-吡咯酮或N-甲基-2-吡咯酮(NMP)水溶液之萃取蒸餾方法。

英文發明摘要 (發明之名稱: SEPARATION OF A C₄-HYDROCARBON MIXTURE)

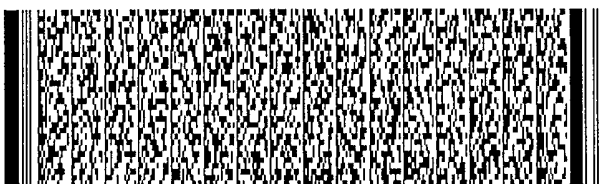
A C₄-hydrocarbon mixture essentially containing 1,3-butadiene, butenes, butanes and other C₄-hydrocarbons is separated into at least 4 fractions,

the fraction (a) essentially comprising 1,3-butadiene,

the fraction (b) essentially comprising butenes,

the fraction (c) essentially comprising butanes and

one or more fractions (d) essentially comprising



修正
本
補充

89.11.16

案號

461883

88106745

年 月 日

修正

四、中文發明摘要 (發明之名稱：C₄-烴混合物之分離)

英文發明摘要 (發明之名稱：SEPARATION OF A C₄-HYDROCARBON MIXTURE)

1,3-butadiene and the other C₄-hydrocarbons,
by extractive distillation by means of
N-methyl-2-pyrrolidinone or an aqueous solution of
N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP).



六、申請專利範圍

1. 一種分離實質上包含1,3-丁二烯，丁烯，丁烷，與其它C₄-烴之C₄-烴混合物為至少4部份之方法，

部份(a)實質包含1,3-丁二烯，

部份(b)實質包含丁烯，

部份(c)實質包含丁烷，與

1或多個部份(d)實質包含1,3-丁二烯及其它C₄-烴，其係以N-甲基-2-吡咯酮或N-甲基-2-吡咯酮(NMP)水溶液方法萃取蒸餾，

其中

(1)該氣態C₄-烴混合物先送往萃取區(I)與NMP接觸，1,3-丁二烯與其它C₄-烴實質上全部被NMP吸收，而丁烯及丁烷主要實質存留在氣相；

(2)未被吸收丁烯與丁烷(氣體流bc)，以及步驟(1)生成之萃取液(萃取液ad)自萃取區(I)移出；

(3)萃取液(ad)被送到較萃取區(I)壓力為低且/或溫度為高之脫附區(I)，1,3-丁二烯自萃取液(ad)脫附，其它C₄-烴主要部份存留在液相；

(4)階段(3)生成之萃取液(萃取液d)，與脫附出之1,3-丁二烯(a部份)各別自脫附區(I)移出，且在若有需要時，(a)部份之一部份回流到萃取區(I)；

(5)萃取液(d)被送到較脫附區(I)壓力為低且/或溫度為高且有壓力及/或溫度之梯度第二脫附區(II)，而仍留該處之其它C₄-烴及1,3-丁二烯，被分開的自萃取液(d)脫附為至少二分開之部份(d)，其中其它C₄-烴含量在至少一部份中(d部份)，以全部C₄-烴含量計量，為原萃取液(d)

