

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C10G 9/04 (2006.01)

C10G 9/20 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780048111.8

[43] 公开日 2009年12月16日

[11] 公开号 CN 101605873A

[22] 申请日 2007.12.19

[21] 申请号 200780048111.8

[30] 优先权

[32] 2006.12.28 [33] US [31] 11/617,069

[86] 国际申请 PCT/US2007/088092 2007.12.19

[87] 国际公布 WO2008/082981 英 2008.7.10

[85] 进入国家阶段日期 2009.6.25

[71] 申请人 环球油品有限责任公司

地址 美国伊利诺伊州

[72] 发明人 J·E·齐默曼 D·E·奥布赖恩

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 林毅斌 韦欣华

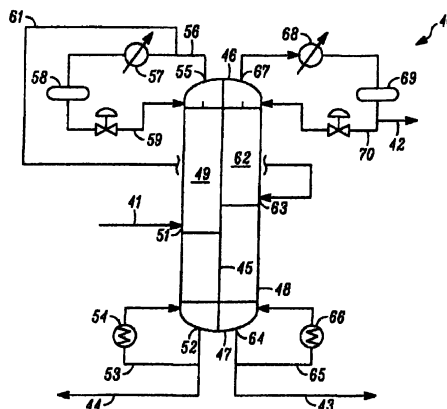
权利要求书2页 说明书9页 附图3页

[54] 发明名称

从混合 C₄ 进料中分离 1-丁烯的装置和方法

[57] 摘要

本发明公开了一种使用具有分隔壁的单一蒸馏塔从包含正丁烷、异丁烷和丁烯异构体的进料流中回收 1-丁烯的方法。所述公开的方法包括将进料流引入蒸馏塔第一侧的入口，其中所述蒸馏塔包括顶部、底部和中部在所述塔的底部和顶部间延伸并将所述塔分为第一侧和第二侧的分隔壁。所述方法包括从塔第二侧的顶部取走异丁烷流、从塔第二侧取走作为塔底馏出物流的 1-丁烯流和从塔第一侧取走作为塔底馏出物流的 2-丁烯和正丁烷流的组合。



1. 一种从包含正丁烷、异丁烷和丁烯异构体的进料流(41)中回收1-丁烯的方法，所述方法包括：

将进料流(41)引入蒸馏塔(48)的入口(51)中，所述蒸馏塔(48)包括顶部(46)、底部(47)和中部垂直的自塔(48)的底部(47)向顶部(46)延伸的分隔壁(45)，所述分隔壁(45)将塔(48)分为第一侧(49)和第二侧(62)，入口(51)置于第一侧(49)上；

从塔第二侧的顶部(46)取走异丁烷流(70)；

从塔(48)的第二侧(62)取走作为塔底馏出物流的1-丁烯流(43)；和从塔(48)的第一侧(49)取走作为塔底馏出物流的2-丁烯和正丁烷流的组合(44)。

2. 权利要求1的方法，其中所述进料流(41)包含正丁烷、异丁烷、1-丁烯和2-丁烯。

3. 权利要求1的方法，其中所述进料流(41)包含小于10%体积的异丁烯。

4. 权利要求1的方法，其中所述进料流(41)取自除去异丁烯的反应过程。

5. 权利要求1的方法，其中所述进料流(41)包含小于10%体积的丁二烯。

6. 权利要求1的方法，其中所述进料流(41)取自除去丁二烯的反应过程。

7. 权利要求1的方法，其中所述塔(48)的第一侧(49)连接第一侧塔顶馏出物流(56)，并且

所述方法还包括将第一侧塔顶馏出物流(56)的至少一部分(61)作为第二进料(61)引入塔第二侧(62)中。

8. 权利要求7的方法，其中所述方法还包括冷凝第一侧塔顶馏出物流(56)的至少一部分(59)并将所述至少部分冷凝的部分(59)作为回

流返回塔(48)的第一侧(49)。

9. 权利要求 7 的方法, 其中将所有的第一侧塔顶馏出物流(56)作为第二进料引入塔(48)的第二侧(62)中, 并且

所述方法还包括冷凝异丁烷流(70)并将 1-丁烯流(43)的至少一部分(73)和异丁烷流(70)的至少一部分作为回流引入塔(48)的第一侧(49)中。

10. 权利要求 1 的方法, 其中所述分隔壁(45)包括向下延伸且在塔第一侧(49)的顶部区与置于塔(48)的第二侧(62)的中间部分的接收区(83)间提供流体连通的内部通道(80), 并且

所述方法还包括将来自塔第一侧的顶部区的塔顶馏出物蒸气作为进料引入塔(48)的第二侧(62)的接收区(83)中。

从混合 C₄ 进料中分离 1-丁烯的装置和方法

背景

技术领域

[0001]本发明公开了从混合 C₄ 进料流中回收 1-丁烯的装置和方法。更具体地讲,此公开涉及使用单一蒸馏塔从 1-丁烯、2-丁烯、异丁烷和正丁烷的混合 C₄ 进料中分离 1-丁烯的方法和装置。

相关技术描述

[0002]烯烃是用于各种工业上重要的获得燃料、聚合物、含氧化学品(oxygenates)和其他化学品的反应的原料。在工业价值很高的 OXO 方法中,烯烃与一氧化碳和氢进行催化反应得到醛。通过与催化剂加热使烯烃聚合得到高辛烷的汽油、塑料和合成橡胶。

[0003]烯烃的特定异构体、双键的位置和支化度均对化学反应效率或对最终产物的特性是重要的。因此,通常希望异构化烯烃以提高所需异构体的产量。此外,由于对于具体应用而言,烯烃混合物中异构体的分布很少是最佳的,因此异构体的分离是重要的工业过程。

[0004]一类烯烃,丁烯(C₄H₈),在制备各种有机化合物中用作中间体。丁烯在石油催化裂解制备汽油的过程中形成。商业上也可通过丁烷催化脱氢制备丁烯。丁烯包括四种属于烯烃系列的异构化合物:1-丁烯;顺-2-丁烯;反-2-丁烯;和异丁烯。这四种丁烯异构体在常温和常压下均为气体。

[0005]丁烯是最有用的具有多于一种异构体的烯烃之一。丁烯用于制备辛烷,辛烷是汽油的传统组分。通过与异丁烷反应或通过两个丁烯二聚形成辛烯、辛烯氢化得到辛烷使丁烯转化为辛烷。在催化剂存在下用水处理,丁烯转化为用作市售溶剂的仲丁醇和叔丁醇。

[0006]仲丁醇和甲乙酮以及丁二烯是 2-丁烯的重要衍生物。对异丁烯和 2-丁烯异构体有要求的最重要的衍生物可能是汽油的重要组分甲基叔丁基醚(MTBE)。还发现异丁烯在如甲基丙烯酸甲酯、聚异丁烯和丁烯橡胶这类产物中的应用。

[0007]基于 1-丁烯作为线性低密度聚乙烯的共聚单体和作为聚丁烯制备中单体的用途,对 1-丁烯的需求不断增长。1-丁烯也用于其他聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、环氧丁烷和 C₄ 溶剂仲丁醇(SBA)和甲乙酮(MEK)的制备中。乙烯和 1-丁烯的共聚合产生更柔软和更有弹性的聚乙烯形式。1-丁烯也可帮助制备更多种类的聚丙烯树脂。

[0008]1-丁烯从丁烷和其他丁烷异构体的混合进料中的分离目前需要至少两个蒸馏过程,最好参见图 1。在所述方法中,在塔 10 中进行第一蒸馏,混合 C₄ 进料经管线 11 进入塔 10 中。混合 C₄ 进料的 1-丁烯和异丁烷与丁烷和 2-丁烯分离。具体地讲,1-丁烯和异丁烷自塔顶馏出物管线 12 离开塔,经过冷凝器 13/收集器 13'并经管线 15 供应至下一个塔 14 中。将一部分所述至少部分冷凝的异丁烷/1-丁烯流经管线 16 和控制阀 17 再循环回塔 10 中。正丁烷和 2-丁烯的混合物经连接产物管线 19 和再循环管线 21 的塔底馏出物出口管线 18 离开塔 10。如图所示,在再次进入塔 10 前,一部分丁烷/2-丁烯流经过再循环管线 21 和换热器 22,在换热器 22 中所述一部分丁烷/2-丁烯流再次沸腾。

[0009]在塔 14 中进行的第二蒸馏中,异丁烷和 1-丁烯分离。具体地讲,异丁烷/1-丁烯进料经管线 15 进入塔 14 中且异丁烷经塔顶馏出物出口管线 23 离开塔 14,在继续进入出口管线 25 前经过冷凝器 24/收集器 24'。将一部分异丁烷塔顶馏出物产物经管线 26 和控制阀 27 再循环。1-丁烯经塔底馏出物出口 28 和由控制阀 31 控制的产物出口管线 29 离开塔 14。将一部分塔底馏出物出口 28 在再进入塔 14 前经换热器或锅炉 32 再循环。

[0010]由于对 1-丁烯的需求不断增长,因此需要有从其他丁烯异

构体、异丁烷和正丁烷中分离 1-丁烯的更有效的方法。

发明概述

[0011]为了满足之前提到的需要，本发明公开了一种从包含正丁烷、异丁烷和丁烯异构体的进料流中回收 1-丁烯的方法。所述公开的方法包括：将进料流引入蒸馏塔的入口中，所述蒸馏塔包括顶部、底部和中部垂直的自塔的底部向顶部延伸的分隔壁，该分隔壁将塔分为第一侧和第二侧，入口置于第一侧上；从塔第二侧的顶部取走异丁烷流；从塔第二侧取走作为塔底馏出物流的 1-丁烯流；和从塔第一侧取走作为塔底馏出物流的 2-丁烯和正丁烷流的组合。

[0012]在一个改进(refinement)中，所述进料流包含正丁烷、异丁烷、1-丁烯和 2-丁烯。

[0013]在另一个改进中，所述进料流包含小于 10%体积的异丁烯。在一个相关的改进中，所述进料流取自除去异丁烯的反应过程。

[0014]在另一个改进中，所述进料流包含小于 10%体积的丁二烯。在一个相关的改进中，所述进料流取自除去丁二烯的反应过程。

[0015]在另一个改进中，塔第一侧连接第一侧塔顶馏出物流，并且所述方法还包括将第一侧塔顶馏出物流的至少一部分作为第二进料引入塔第二侧中。

[0016]在一个相关的改进中，所述方法还包括冷凝第一侧塔顶馏出物流的至少一部分并将所述至少部分冷凝的部分作为回流返回至塔第一侧。

[0017]在另一个改进中，将所有的第一侧塔顶馏出物流作为第二进料引入塔第二侧中，并且所述方法还包括冷凝异丁烷流并将所述 1-丁烯流的至少一部分和所述异丁烷流的至少一部分作为回流引入塔第一侧中。

[0018]在一个改进中，所述分隔壁包括向下延伸且在塔第一侧的顶部区与置于塔的第二侧的中间部分的接收区间提供流体连通的内

部通道，且所述方法还包括将来自塔第一侧的顶部区的塔顶馏出物蒸气作为进料引入塔第二侧的接收区中。

[0019]本发明公开了另一种从包含正丁烷、异丁烷、1-丁烯和 2-丁烯的进料流中回收 1-丁烯的方法，其中所述进料流不含大量异丁烯或丁二烯。此公开的方法包括：将进料流引入蒸馏塔第一侧中，所述蒸馏塔还包括顶部、底部和中部自顶部向底部延伸并将塔分为第一侧和第二侧的分隔壁，第一侧包括塔顶馏出物区和塔底馏出物区，第二侧包括塔顶馏出物区和塔底馏出物区；从塔第二侧的塔顶馏出物区取走异丁烷流；从塔第二侧的塔底馏出物区取走 1-丁烯流；从塔第一侧的塔底馏出物区取走 2-丁烯和正丁烷流的组合；和将来自塔第一侧的至少部分冷凝的塔顶馏出物蒸气作为第二进料流引入塔第二侧。

[0020]在一个改进中，所述方法还包括冷凝来自塔第一侧的塔顶馏出物蒸气的至少一部分并将所述至少部分冷凝的部分作为回流返回塔第一侧。

[0021]在一个改进中，所述方法还包括冷凝异丁烷流并将所述 1-丁烯流的至少一部分和所述至少部分冷凝的异丁烷流的至少一部分作为回流的引入塔第一侧中。

[0022]在一个改进中，所述分隔壁包括向下延伸且在塔第一侧的顶部区与置于塔第二侧的中间部分的接收区间提供流体连通的内部通道，且所述方法还包括冷凝内部通道中来自塔第一侧的顶部区的塔顶馏出物蒸气并连通作为第二进料的所述至少部分冷凝的塔顶馏出物蒸气和塔第二侧的接收区。

[0023]本发明公开了又一种从包含正丁烷、异丁烷、1-丁烯和 2-丁烯的进料流中回收 1-丁烯的方法，其中所述进料流不含大量异丁烯或丁二烯。此方法包括：将进料流引入蒸馏塔第一侧中，所述蒸馏塔还包括顶部、底部和中部自顶部延伸至底部且将塔分为第一侧和第二侧的分隔壁，塔第一侧与塔第二侧隔开，第一侧包括塔顶馏出物区和塔底馏出物区，第二侧包括塔顶馏出物区和塔底馏出物区；从塔第二

侧的塔顶馏出物区取走异丁烷流并冷凝异丁烷流；从塔第二侧的塔底馏出物区取走 1-丁烯流；从塔第一侧的塔底馏出物区取走 2-丁烯和正丁烷流的组合；将来自塔第一侧的至少部分冷凝的塔顶馏出物蒸气作为第二进料流引入塔第二侧中；并将所述至少部分冷凝的异丁烷流的至少一部分和所述 1-丁烯流的至少一部分作为回流引入塔第一侧的塔顶馏出物区中。

[0024]本发明公开了一种从包含正丁烷、异丁烷、1-丁烯和 2-丁烯的进料流中回收 1-丁烯的分隔壁分馏塔，其中所述进料流不含大量异丁烯或丁二烯。所述蒸馏塔包括：围成内圆柱容积且包括顶部和底部的外容器；垂直延伸贯穿容器且将容器分为相邻的第一侧和第二侧的分隔壁，第一侧包括塔顶馏出物区和塔底馏出物区，第二侧包括塔顶馏出物区和塔底馏出物区；包括用于将进料流引入容器第一侧的第一进料入口、用于自容器第一侧的塔底馏出物区除去 2-丁烯/丁烷流的第一塔底馏出物出口的第一侧，且容器第一侧的塔顶馏出物区与置于容器第二侧的第二进料入口连通；包括用于自容器第一侧引入塔顶馏出物蒸气至容器第二侧的第二进料入口、用于自容器第二侧的塔底馏出物区除去 1-丁烯的第二塔底馏出物出口和用于自容器第二侧的塔顶馏出物区除去异丁烷流的第二侧塔顶馏出物出口的第二侧。

[0025]在一个改进中，所述分隔壁包括在容器第一侧的塔顶馏出物区和容器第二侧的第二进料入口间提供连通的内部通道。

[0026]因此，可使用包含在单一蒸馏塔内的单一方法从包含正丁烷、异丁烷和 2-丁烯的进料流中分离 1-丁烯。公开的方法有利地利用了蓄意置于塔内的分隔壁。因此，通过使用单塔而非双塔降低基建和操作两者的成本。

[0027]根据以下详细说明并在阅读时结合附图，其他优势和特征显而易见。

附图简述

[0028]为了更完全地理解所公开的方法和装置，应参考在附图中更详细说明的实施方案，其中：

[0029]图 1 是先有技术的需要两个蒸馏塔或两个蒸馏过程从混合 C_4 进料中分离 1-丁烯的方法的示意图。

[0030]图 2 是公开的一种使用配备有分隔壁的单一蒸馏塔从混合 C_4 进料中分离 1-丁烯的方法的示意图，其中将来自塔第一半的回流用作塔第二半的进料。

[0031]图 3 是公开的另一种同样使用配备有分隔壁的单一蒸馏塔从混合 C_4 进料中分离 1-丁烯的方法的示意图，其中也将来自塔第一半的回流用作塔第二半的进料，而且其中所述回流还包括异丁烯和 1-丁烷产物流的部分，从而消除了塔第一半的塔顶馏出物对冷凝器和接收器的需要。

[0032]图 4 是公开的又一种使用配备有分隔壁的单一蒸馏塔从混合 C_4 进料中分离 1-丁烯的方法的示意图，其中也将来自塔第一半的回流用作塔第二半的进料，但将回流经双分隔壁进料至塔第二半中，其具有至塔第二半的蒸气进料入口；

[0033]图 5 是如图 4 中所示的经过分隔壁的进料入口处的局部放大图。

[0034]应理解的是，没有必要按比例制图且公开的实施方案以示例性方式说明并且在局部视图中。在某些情况下，忽略了理解公开的方法和装置所不必要的或使其他细节难以理解的细节。当然，应理解此公开内容不限于本文所述的特定的实施方案，对本领域技术人员来说，许多变体显而易见。

目前优选的实施方案的详述

[0035]分馏塔(也称为蒸馏塔)在各种工业过程中有许多应用。通常采用常规的分馏塔将进入的进料流分离为两种馏分。分别称为塔顶馏出物和塔底馏出物馏分，塔顶馏出物馏分为进料流的较轻或较易挥发

组分。进料流可仅包括两种组分，这两种组分在分馏塔内分离为高纯度流。在此情况下，塔顶馏出物流和塔底馏出物流各自会富含进料流的两组分之一。然而在许多情况下，进料流包含三种或更多种化合物。这些混合物通常通过沸点范围分为各自可包含许多不同挥发性化合物的馏分。

[0036]为了使用常规塔将包含四种化合物的进料流分离为各自富含化合物中的一种的单一产物流，有必要采用两个这种分馏塔。如图1所示，第一分馏塔10会形成具有高含量较轻组分的塔顶馏出物产物流12(在此情况下为1-丁烯和异丁烷)和包含较重组分的第二塔底馏出物流18(在此情况下为正丁烷和2-丁烯)。如图1所见，随后使塔顶馏出物产物流12进入第二分馏塔14中以将塔顶馏出物产物分为两个其他产物流，异丁烷流25和1-丁烯流28。

[0037]本文公开的是一种从包含异丁烷、正丁烷、2-丁烯和1-丁烯的混合C₄进料中分离1-丁烯的新方法。本文公开的新方法采用了“分隔壁”分馏塔，与如图1所示的两个单独的分馏塔相比，“分隔壁”分馏塔降低了资金和操作成本。

[0038]现在参考图2，本发明公开了分隔壁塔40，该分隔壁塔40将包含1-丁烯、2-丁烯、异丁烷和正丁烷的C₄混合进料41分离为主要由异丁烷组成的塔顶馏出物流42、一个主要由1-丁烯组成的塔底馏出物出口流43和另一个基本由正丁烷和2-丁烯组成的塔底馏出物出口流44。将异丁烷的塔顶馏出物流42和1-丁烯的塔底馏出物流43两者与进料流41和正丁烷和2-丁烯的塔底馏出物流44相对分隔壁45放置。

[0039]分隔壁45自容器48的顶部46延伸至底端47。在第一半即左半或进料半49中，进料41在进料入口51处进入。较高沸点物质2-丁烯和正丁烷向下移动朝向与塔底馏出物出口管线44连通的塔底馏出物出口52。塔底馏出物流44的部分经管线53和再沸器54再循环。蒸气经塔40的左侧49向上延伸并朝向塔顶馏出物出口55和塔

顶馏出物管线 56。来自塔顶馏出物管线 56 的流的部分在作为回流再进入塔 40 前经管线 59 经过冷凝器 57 和接收器 58。将塔顶馏出物流 56 的另一部分经返回管线 61 运送至塔 40 的右侧 62 中，塔顶馏出物流 56 的另一部分经第二进料入口 63 再进入塔 40 中。返回流 61 主要包括异丁烷和 1-丁烯，因为正丁烷和 2-丁烯经塔底馏出物管线 44 离开塔 40 的左侧 49。

[0040]在塔 40 的右侧 62 中，较高沸点的 1-丁烯向下移动朝向与 1-丁烯出口流 43 连通的塔底馏出物出口 64。流经换热器 66 的一部分塔底馏出物流经管线 65 再循环，然后再进入塔 40。在塔 40 的顶部 46 处，塔顶馏出物管线 42 连接塔顶馏出物出口 67。网状(net)塔顶馏出物管线 42 是异丁烷出口流并经过冷凝器 68 和接收器 69。异丁烷塔顶馏出物的部分作为回流经管线 70 返回至塔 40 中。

[0041]因此，在图 2(且同样在图 3-4 中)中，第一分离发生在塔 40 的左侧 49 中，在此，正丁烷和 2-丁烯与异丁烷和 1-丁烯分离。在塔 40 的右侧 62，异丁烷与 1-丁烯分离。读者将注意图 2 的塔 40 使用两个冷凝器，各用于置于分隔壁 45 各侧的各塔顶馏出物流中，而以下所述的与图 3-4 相关的实施方案将冷凝器减少至少一个。

[0042]具体地讲，来看图 3，除了后缀“a”，对相同的部件使用与图 2 中相同的附图标记，塔 40a 的回流管线 59a 不需要冷凝器，因为回流管线 59a 取自分别经管线 72、73 的异丁烷出口管线 42a 和 1-丁烯管线 43a，从而利用管线 42a 中异丁烷已通过冷凝器 68a 和接收器 69a 和管线 43a 中的 1-丁烯已是冷凝的液体的事实。因此，回流管线 59a 包含至少部分冷凝的异丁烷和 1-丁烯且因此该回流管线 59a 不需要单独的冷凝器。在回流管线 70a 中，提供了至少部分冷凝的回流流向塔 40a 的右侧 62a 中。

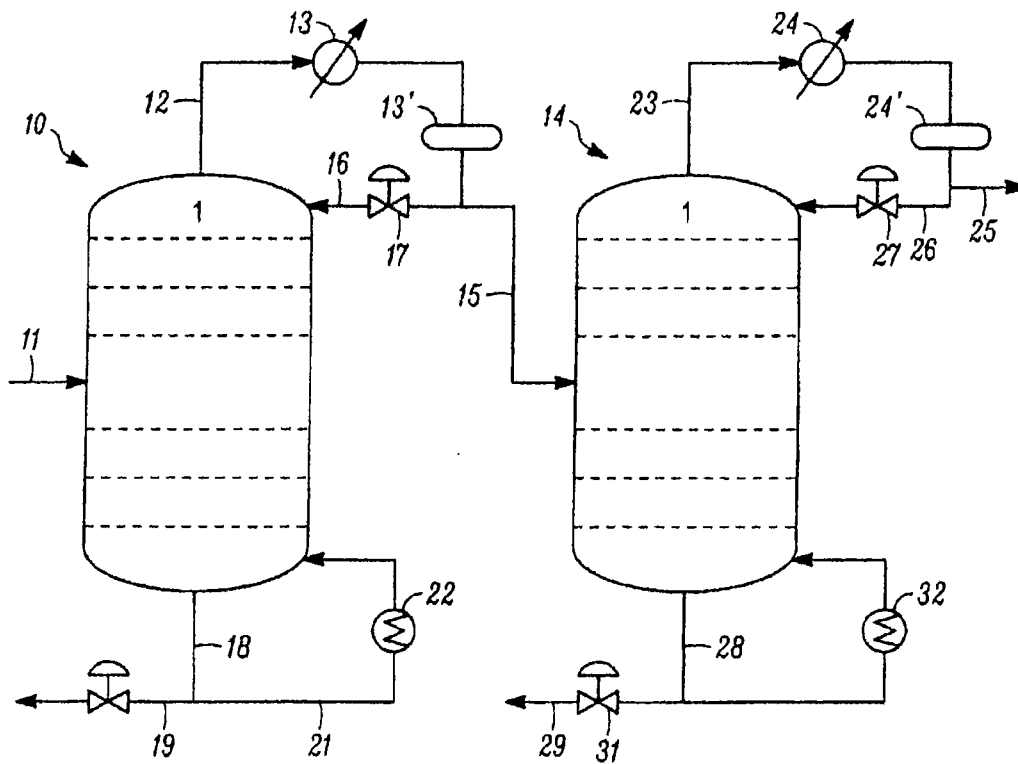
[0043]来看图 4，除了后缀“b”，对相同的部件使用与图 2-3 中相同的附图标记，本发明公开了一个类似于图 3 的塔 40a 的实施方案，但图 4 的塔 40b 包括具有置于两个相对的壁 81、82 间的中心通道 80

的分隔壁 45b。中心通道 80 能使来自塔 40b 的左侧 49b 的回流和塔顶馏出物蒸气经通道 80 向下移动且进入塔 40b 的右侧 62b 中的接收区 83 中。因此，塔 40b 不包括外部管线，例如图 2-3 中 61、61a 处所示，目的是将塔左侧 49、49a 的塔顶馏出物转移至塔右侧 62、62a 中。相反，内部分隔壁 45b 提供了在左侧 49b 塔顶馏出物和右侧 62b 接收区 83 间以通道 80 的形式的连通。如图所示，通道 80 向下延伸至接收塔板 83 处。为了将来修正塔并以最小工作量移动进料塔板 83，分隔壁 82 延伸至底部 47b 处。

[0044]在图 5 中，采用了替代设计，其中分隔壁 82 不沿着整个分隔壁 81 延伸，而是在置于接收塔板 83c 以下的端壁 84 处终止。

[0045]在一个实施方案中，分馏塔 40 的特征可在于分隔壁分馏塔，所述分隔壁分馏塔包含：包含包围内圆柱容积的外容器 48，在使用中外容器 48 以垂直方向对齐，贯穿内圆柱容积垂直延伸并将圆柱容积分为第一侧 49 和相邻的第二侧 62 的分隔壁 45，用于将工艺流 41 进料至塔 40 的第一侧 49 中的入口 51，来自塔 40 的第一侧 49 的用作塔 40 的第二侧 62 的进料的回流流，具有用于除去重物的底部产物流 44 的第一侧 49，具有用于除去轻产物的出口塔顶馏出物流 42 和用于除去重产物的底部产物流 43 的第二侧 62。

[0046]虽然仅提出了某些实施方案，但根据以上描述，对本领域技术人员来说，各种替代和改进显而易见。认为这些和其他替代是等价的且在本公开和随附的权利要求的精神和范围内。



(现有技术)

图 1

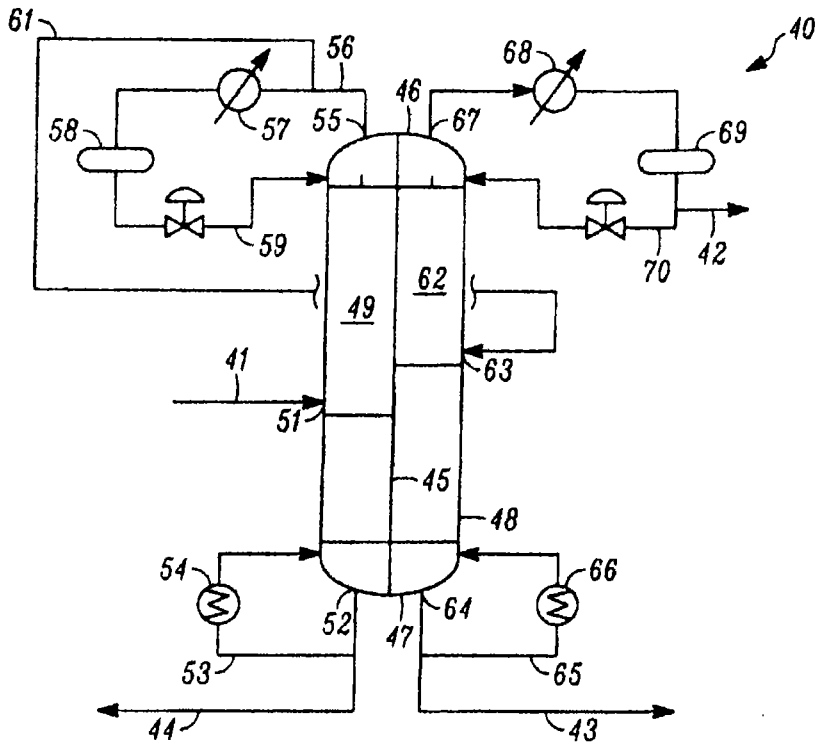


图 2

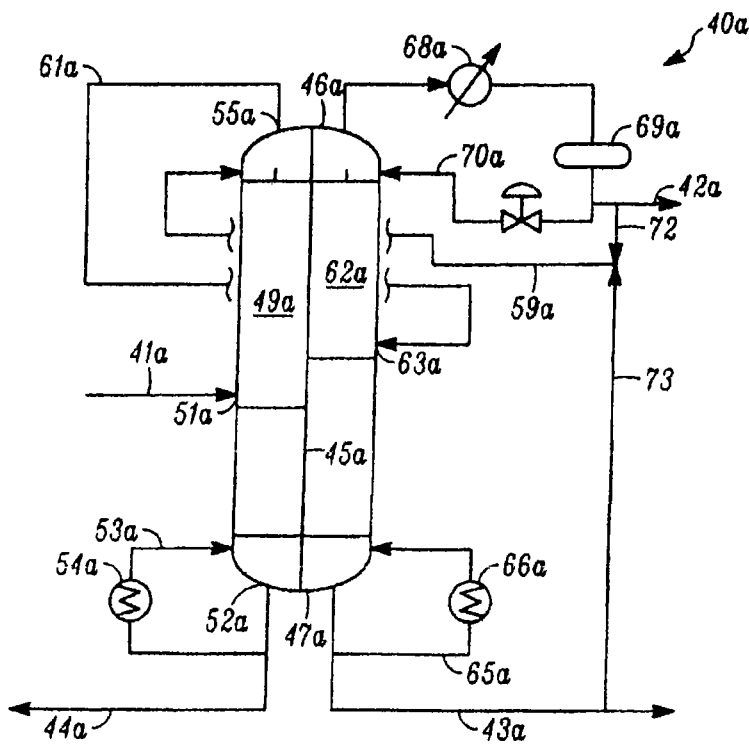


图 3

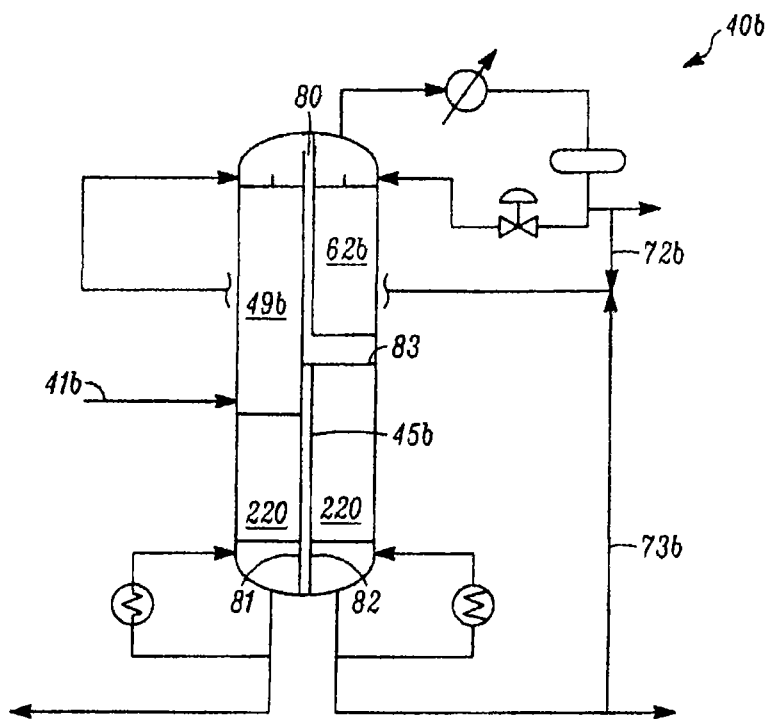


图 4

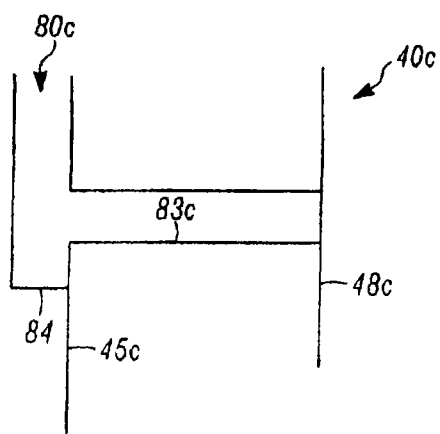


图 5