

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C 7/163

[12] 发明专利申请公开说明书

C07C 5/03 B01J 8/04

B01D 3/34

[21] 申请号 98807389.7

[43]公开日 2000年8月23日

[11]公开号 CN 1264355A

[22]申请日 1998.7.20 [21]申请号 98807389.7

[30]优先权

[32]1997.7.28 [33]US [31]08/901,169

[86]国际申请 PCT/US98/14739 1998.7.20

[87]国际公布 WO99/05083 英 1999.2.4

[85]进入国家阶段日期 2000.1.19

[71]申请人 催化蒸馏技术公司

地址 美国得克萨斯州

[72]发明人 马里奥·J·马拉斯赤诺

[74]专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

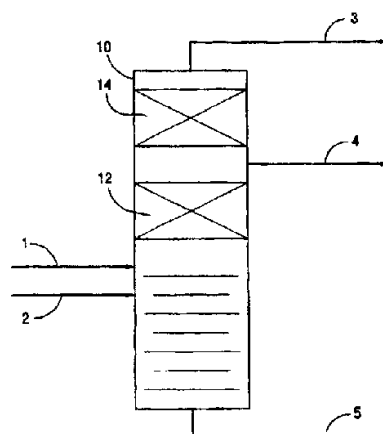
代理人 丁业平 王维玉

权利要求书 4 页 说明书 8 页 附图页数 2 页

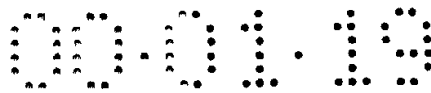
[54]发明名称 催化蒸馏的装置和方法

[57]摘要

在蒸馏塔反应器(10)中选择性处理多组分物料中的各组分的方法。将附加的催化蒸馏构件(12,14)作为次级床层放置在蒸馏塔中的初级床层(1,14)之上或之下,选择的组分在初级床层反应后被取出(4)以防止其进入该次级床层。



ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种在蒸馏塔反应器中对含有一种关键组分、一种比该关键组分轻的组分和一种比该关键组分重的组分的多组分物料中的该关键组分进行选择性处理的方法，该方法包括：

(a) 将该多组分物料送入蒸馏塔反应器中，该蒸馏塔反应器具有至少二个催化蒸馏区，其中一个催化蒸馏区在另一个的上面，所说催化蒸馏区中的一个记为初级区，而另一个记为次级区；

(b) 在所述初级区中处理该关键组分；

(c) 从所说催化蒸馏区之间取出处理后的该关键组分；和

(d) 在所说次级区中对其它组分之一进行处理。

2. 按照权利要求 1 的方法，其中所说次级区在所说蒸馏塔中位于所说初级区之上，并且所说比关键组分轻的组分在所说次级区中进行处理。

3. 按照权利要求 1 的方法，其中所说次级区在所说蒸馏塔中位于所说初级区之下，并且所说比关键组分重的组分在所说次级区中进行处理。

4. 按照权利要求 1 的方法，其中所说多组分物料含有 $C_3/C_4/C_5$ 物料，该 $C_3/C_4/C_5$ 物料含有烯烃、二烯烃和炔烃，所说被处理的关键组分是需要除去乙烯基乙炔和乙基乙炔但留下丁二烯和丁烯的 C_4 物质，所说次级区位于所说初级区之上用于处理 C_3 物质以除去丙炔和丙二烯。

5. 按照权利要求 1 的方法，其中所说多组分物料含有 $C_3/C_4/C_5$ 物料，该 $C_3/C_4/C_5$ 物料含有烯烃、二烯烃和炔烃，所说被处理的关键组分是需要除去丁二烯的 C_4 物质，所说次级区位于所说初级区之下用于处理 C_5 物质以除去二烯。

6. 按照权利要求 1 的方法，其中所说多组分物料含有柴油、煤油和石脑油，被处理的第一关键组分是在初级区中通过加氢除去有机硫化合

物的柴油，第一次级区位于该初级区之上用于处理煤油以通过加氢除去有机硫化物，氢气至少在所说初级床层之下输入。

5 7. 按照权利要求 6 的方法，其中被处理的第二关键组分是煤油，在所说第一次级区之上有第二次级区用于处理石脑油以通过加氢除去有机硫化物。

10 8. 按照权利要求 7 的方法，其中处理后的柴油在所说初级区和所说第一次级区之间被取出，处理后的煤油在所说第一次级区和所说第二次级区之间被取出。

9. 按照权利要求 1 的方法，该方法具有多个关键组分，多个比关键组分轻的组分和多个比关键组分重的组分。

15 10. 一种对 $C_3/C_4/C_5$ 混合物料中的炔烃和丙二烯进行选择性的加氢的方法，该方法包括下列步骤：

(a) 将进入蒸馏塔反应器中的氢气和 $C_3/C_4/C_5$ 混合物料送入位于精馏区之下的原料区中；

20 (b) 将 C_4 沸点范围的物质与位于该精馏区下部的第一蒸馏反应区中的加氢催化剂接触以对其中所含的炔烃进行选择性的加氢；

(c) 将 C_3 物质中所含的丙炔和丙二烯与位于该精馏区上部的第二蒸馏反应区中的加氢催化剂接触以对该炔烃和丙二烯进行选择性的加氢；

(d) 从所说第一和第二蒸馏区之间的侧取出口将加氢后的 C_4 产物取出；

25 (e) 从所说蒸馏塔反应器中将加氢后的 C_3 产物和未反应的氢气作为塔顶馏出物取出；和

(f) 从所说蒸馏塔反应器中将 C_5 物质作为塔底物取出。

30 11. 按照权利要求 10 的方法，其中所说塔顶馏出物中的 C_3 物质被冷凝，并且所说冷凝的塔顶馏出物的一部分作为回流物料返回到所说蒸

馏塔反应器中。

12. 按照权利要求 10 的方法，其中一部分 C_3 物质随被加氢的 C_4 产物一起被取出以保证没有 C_4 物质进入所说第二蒸馏反应区中。

5

13. 一种对 $C_3/C_4/C_5$ 混合物料中所含的丁二烯和戊二烯进行选择性的加氢的方法，该方法包括下列步骤：

(a) 将进入蒸馏塔反应器中的 $C_3/C_4/C_5$ 混合物料送入位于汽提区之上的原料区中；

10 (b) 将氢气送入所说蒸馏塔反应器的汽提区的下部；

(c) 将 C_4 沸点范围的物质与位于该汽提区上部的第一蒸馏反应区中的加氢催化剂接触以对其中所含的丁二烯进行选择性的加氢；

(d) 将 C_5 沸点范围的物质与位于该汽提区下部的第二蒸馏反应区中的加氢催化剂接触以对其中所含的戊二烯进行选择性的加氢；

15 (e) 从所说第一和第二蒸馏区之间的侧取出口将加氢后的 C_4 产物取出；

(f) 从所说蒸馏塔反应器中将加氢后的 C_5 产物作为塔底物取出；和

(g) 从所说蒸馏塔反应器中将未反应的 C_3 物质和未反应的氢气作为塔顶馏出物取出。

20

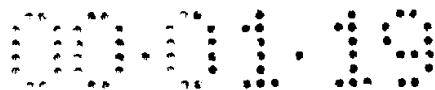
14. 按照权利要求 13 的方法，其中所说塔顶馏出物中的 C_3 物质被冷凝，并且所说冷凝的塔顶馏出物的一部分作为回流物料返回到所说蒸馏塔反应器中。

25 15. 按照权利要求 13 的方法，其中一部分 C_5 物质随被加氢的 C_4 产物一起被取出以保证没有 C_4 物质进入所说第二蒸馏反应区中。

30

16. 一种用于进行反应蒸馏的装置，该装置包括：一个蒸馏塔；至少一个用于进行第一特定反应的初级催化剂床层，所说初级催化剂床层位于所说蒸馏塔中用于为所说蒸馏塔中的物料提供第一反应区；一个与

所说反应区相连的用于从所说蒸馏塔中取出反应产物的侧取出口；以及至少一个与所说初级催化剂床层相邻的次级催化剂床层，所说次级催化剂床层用于为所说第一反应区之后的存留在所说蒸馏塔中的物料提供第二反应区。



说明书

催化蒸馏的装置和方法

5 发明背景

发明领域

本发明涉及用于改善反应蒸馏工艺的操作灵活性的装置和方法。

10 相关技术

在反应塔中使用催化剂以使化学反应和反应产物的分离同时进行已经在实际工业中应用。这种催化蒸馏塔反应器的使用使得液相可逆反应进行得非常好。例如可参见 USP4,336,407(醚化), USP4,482,775(异构化), USP4,242,530(从 C₄ 物料中分离异丁烯), 和 USP4,551,567(脱醚化)。
15 因为液相中的反应物与产物由于沸点的不同通过分馏而快速地分馏, 因此这种结合是非常有用的。逆反应因而被抑制。

为了获得理想的效果, 已有几种不同的排列被公开。例如英国专利 2,096,603 和 2,096,604 中公开了将催化剂放置在蒸馏塔中常规的塔
20 盘上。一般与本发明相关的一系列美国专利, 包括上面所列的美国专利中, 催化剂是作为填充的蒸馏塔中的部分填充物而使用。特别是后面将要列举的 USP4,443,559 和 4,215,011。反应蒸馏塔中多床层的使用也是已知的, 并在, 例如, USP4,950,834, 5,321,163, 和 5,595,634 中有描述。

25 与其它任何蒸馏一样, 在反应蒸馏例如催化蒸馏中各组分之间不存在严格的切断。在使用某些组分的塔的特定部分中进行的反应有可能使该塔组分的其它部分的其它所希望的处理不再进行。

30 例如, 精炼厂混合物料经常含有宽范围的烯烃化合物。从催化裂

化或热裂化工艺中获得的产物更是如此。这些不饱和化合物包括乙烯，乙炔，丙烯，丙二烯，丙炔，丁烯，丁二烯，戊烯，己烯等。这些化合物中许多是有价值的，特别是作为化学品的原料。具有多于一个双键的烯烃和炔基化合物(含有三键)具有较低的使用价值，并且对于许多使用只含一个双键的化合物的工艺例如聚合的化学过程它们是有害的。除此以外，也经常希望除去含硫和氮化合物。含硫和氮化合物可以从部分塔组分中有效地除去，但是由于塔组分中的其它部分和其中的污染物的不同的沸点，不是所有的污染物都可以除去的。

5 事实上从反应蒸馏的主要益处，也就是说分离塔组分中的部分并为各种所希望的目的将其保持在催化剂床层中的能力中会产生问题。其它组分将以很低的有效接触通过催化剂床层。

15 例如， C_4 烃类组分将含有 C_3 和 C_5 并且甚至可能含有其它的烃类物质。因此，包含 C_4 物料的反应将产生由于反应蒸馏的特有性质而不能由催化反应控制的 C_3 部分和 C_5 部分，例如 C_3 物料为蒸气物并在没有有效接触时间的情况下通过催化剂床层，同样 C_5 物料不易于以合适的量气化以与催化剂进行实际的接触。

20 在该例子中，考虑 C_4 物料中叔丁烯与甲醇的醚化反应。传统的操作方式是将醚和作为塔底物的所有重组分以及未反应的 C_4 物料回收(与正丁烯类似的烷烃和 C_3 作为塔顶馏出物)。

25 在该例子中一个问题是 C_3 部分(一种少量的组分)将可能含有丙炔和丙二烯(MAPD)，它们对于后来的许多可能以塔顶抽余液为部分原料的应用是有害的。

30 在一个进一步的例子中，在 C_4/C_5 分流器中使用催化蒸馏除去乙烯基乙炔和乙基乙炔，通过选择性加氢可以从 C_4 组分中除去 90% 以上的乙烯基乙炔和乙基乙炔，但只有 40% 的丙炔(MA)和 20% 的丙二

烯(PD)被除去，因为它们是比 C_4 塔组分轻的塔组分(C_3 物料)。

本发明提供用于对蒸馏塔反应器的所有组分进行反应蒸馏处理的装置和方法。

5

发明概述

10

简单地说，本发明包括用于进行反应蒸馏的装置，该装置包括：一个蒸馏塔；至少一个用于进行第一特定反应的初级催化剂床层，所说初级催化剂床层位于所说蒸馏塔中用于为所说蒸馏塔中的物料提供第一反应区；一个与所说反应区相连的用于从所说蒸馏塔中取出反应产物的侧取出口；以及至少一个与所说初级催化剂床层相邻的次级催化剂床层，所说次级催化剂床层用于为所说第一反应区之后的存留在所说蒸馏塔中的物料提供第二反应区。在该装置中进行的方法也是本发明的部分。

15

在所述初级床层和次级床层之间可能存在蒸馏构件或者塔盘。也可能沿塔存在多组初级和次级床层。所述次级床层也可能具有与反应区相连的侧取出口。

20

本发明的方法包括对蒸馏塔反应器中的多组分物料的选择组分在初级催化剂床层中进行催化处理。次级催化剂床层位于蒸馏塔中，可在初级床层之上或之下，该选择组分在初级床层反应之后被取出以防止其进入次级床层。按照这种方式，较轻或较重沸点的组分可以暴露于附加的催化剂并通过进一步的反应被纯化或处理以转化杂质，而该选择组分不会进行进一步的反应。

25

在一些具体实施方式中，次级催化剂床层对于特殊的反应产物可以是主要的反应床层。

30

附图的简要说明

图 1 为本发明的一种具体实施方式的简化的工艺流程图。

图 2 为本发明的第二种具体实施方式的简化的工艺流程图。

图 3 为使用了用于处理粗组分的三个催化剂床层的一种具体实施方式的简化的工艺流程图。

5

发明的详细描述

10

15

在催化蒸馏塔中典型的是用多组分混合物作为原料。该混合物一般将跨越几个不同的碳数范围。一般来说，在一个碳数范围中的化合物(例如 C_4/C_5 分流器中的 C_4 化合物)在塔中将作为轻的关键组。多一个碳数的化合物(例如 C_4/C_5 分流器中的 C_5 化合物)将作为塔中的重的关键组。轻关键组中的组分在液体进料点之上的精馏区中浓度增加大约 2 倍至 3 倍。同样地，重关键组中的组分在液体进料点之下的汽提区中浓度增大。比该轻关键组更轻的任何组分(C_4/C_5 分流器中的 C_3 物质)在精馏气相中的浓度比在精馏液相中的浓度高得多。因此这些较轻关键组分更轻的组分将在塔的最顶端浓缩，在此开始所谓“末端效应”，即在最顶端的一或二个理论阶段的附近区域中浓缩。按照类似的形式，比重关键组分更重的组分(C_4/C_5 分流器中的 C_6 物质)将在塔的汽提部分稀释，因为它们将在塔的最底部浓缩，在此开始所谓“末端效应”，即在最底部的一或二个理论阶段的附近区域中浓缩。

20

25

当该方法用于特定处理一个该关键组时一般没有问题。但是当希望处理较轻关键组分更轻的组分或比重关键组分更重的组分时将会产生问题。因为在这二种情况下比关键组分更轻和更重的组分在催化剂床层中为稀相，反应的驱动力较低。简单地增加塔的高度和在反应区添加附加的催化剂将使关键组分以更大的停留时间暴露于催化剂，这会使产物混合物发生变化，在选择性加氢反应中情况更是如此。

30

我们发现解决此问题的方法是增加额外的高度和催化剂但是通过在增加的催化剂之下或之上的侧取出口取出该关键组分。这样便防止了该关键组分暴露于该额外的催化剂床层。

加氢是氢与碳—碳多键之间的反应以形成“饱和的”化合物。该反应早已为人们所知，一般是在高于大气压的压力和中等温度下使用大大过量的氢气在一种金属催化剂上进行。已知的用于催化加氢反应的金属是铂，铈，钴，钼，镍，钨和钼。该催化剂的商品形式一般使用负载型的这些金属的氧化物。该氧化物或者在使用之前用还原剂还原为活性形式，或者在使用期间用原料中的氢气还原为活性形式。这些金属也可以催化其它的反应，尤其是在较高温度下的脱氢反应。另外在停留时间增加时它们也能促进烯烃化合物与其本身或其它烯烃的反应产生二聚物或低聚物。

烃类化合物的选择性加氢早已为人们所知。Peterson 等在 1962 年 9 月提交给美国化学会石油分会的“裂解汽油选择性加氢”的论文中讨论了 C_4 和更高的二烯烃的选择性加氢。Boitiaux 等在“最新的加氢催化剂”（《烃加工》杂志，1985 年 3 月）中提出了加氢催化剂的各种用途的一般的概述，包括富含丙烯的物料和其它馏份的选择性加氢。传统的液相加氢在实际中需要高的氢分压，一般超过 200 磅/英寸² (psi)，更常用的是在高达 400 psi 或更高的范围内。在液相加氢中氢分压实际上就是系统压力。

常规的项目例如再沸器，冷凝器，阀等等被省略掉了，但是其作用和位置在本领域中是常规的。

实施例 1

现在参见图 1，这是从 C_3 - C_4 - C_5 体系中除去乙烯基乙炔，乙基乙炔，丙炔和丙二烯的工艺流程图，图中示出了作为 C_4/C_5 分流器的蒸馏塔反应器 10。在一般条件下 C_3 和 C_4 产物将作为塔顶馏出物。但在需要除去 99% 的乙烯基乙炔和 90% 的乙基乙炔的条件下，所有的 C_3 物质包括丙炔和丙二烯将在气相中具有更高的浓度而在液相中具有相对较低的浓度。这将导致只能除去大约 40% 的丙炔和大约 20% 的丙二烯。

为了获得所希望的目标，将二个催化剂床层 12 和 14 安置在蒸馏塔反应器 10 的精馏段。液体原料通过流动管线 1 输送入紧靠下床层 12 的下部的蒸馏塔反应器 10 中。将所需要的氢气通过流动管线 2 输送入下床层 12 的下部。 C_4 物质在该下床层 12 中浓缩，乙烯基乙炔和乙基乙炔在该下床层 12 中被选择性加氢。 C_3 物质在上床层 14 中浓缩，丙炔和丙二烯在该上床层 14 中被选择性加氢。处理后的 C_3 物质作为塔顶馏出物通过流动管线 3 被取出。位于塔盘上的紧靠上床层 14 的下方的侧取出口通过流动管线 4 将所有 C_4 物质和部分 C_3 物质取出以保证所有的 C_4 物质被取出。 C_5 物质通过流动管线 5 作为塔底物被取出。与常规的催化蒸馏床层 12 一起工作的所有附加处理部分催化蒸馏床层 14 使得在获得乙烯基乙炔(99%)和乙基乙炔(90%)的目标除去率的同时能够获得 70—80% 的丙炔和丙二烯的总的除去率。

实施例 2

现在参见图 2，这是从 C_3 - C_4 - C_5 体系中除去丁二烯和戊二烯的工艺流程图，图中示出了作为 C_3 / C_4 分流器的蒸馏塔反应器 10。对所有的 C_3 组分都不进行处理以防止丙烯损失。在一般情况下 C_4 和 C_5 组分都作为塔底物。但在需要除去 90—95% 的丁二烯的条件下，所有的 C_5 组分将是比重关键范围组分更重的组分，因而将在通过催化剂的液相中被稀释，最后只获得大约 40% 的戊二烯转化率。

为了获得所希望的目标，将二个催化剂床层 12 和 16 安置在蒸馏塔反应器 10 的汽提段。液体原料通过流动管线 1 输送入蒸馏塔反应器 10 的上床层 12 的上面以防止任何 C_3 物质与催化剂接触。将 C_3 物质作为塔顶馏出物通过流动管线 3 取出。将所需要的氢气通过流动管线 2 输送入下床层 16 的下部。 C_4 物质在该上床层 12 中浓缩，丁二烯在该上床层 12 中被转化。 C_5 物质在下床层 16 中浓缩，戊二烯在该下床层 16 中被选择性加氢。处理后的 C_5 物质通过流动管线 5 作为塔底物被取出。位于塔盘上的紧靠上床层 12 的下方的侧取出口通过流动管线 4 将所有 C_4 物质和

部分 C₅ 物质取出以保证所有的 C₄ 物质被取出。与常规的催化蒸馏床层 12 一起工作的所有附加处理部分催化蒸馏床层 16 使得在获得 90—95% 的丁二烯的目标除去率的同时能够获得 80—85% 的戊二烯的总除去率。

5 实施例 3

在本实施例中，用于一种产物的次级催化剂床层是用于第二产物的初级催化剂床层。原料为含有常压瓦斯油、柴油、煤油和石脑油的粗组分。该反应是在反应蒸馏塔中对各组分进行加氢脱硫。

10 参见图 3，催化蒸馏塔 110 含有 3 个催化剂床层，氢气和需要加工的粗石油分别通过管线 102 和 101 送入塔 110 的底部。常压瓦斯油通过管线 105 作为塔底物被取出。其它的轻组分被蒸发进入塔中。

15 第一催化剂床层 116 使用制成蒸馏构件形式的加氢脱硫催化剂用于柴油馏份的加氢脱硫。脱硫后的柴油通过侧取出口 108 被取出，但是沸点较低的含硫化合物将快速通过该床层，而沸点在柴油范围的含硫化合物将同时被取出。

20 在相对于初级床层 116 为次级床层的第二催化剂床层 112 中，加氢脱硫催化剂被制成蒸馏构件的形式。沸点在煤油范围的烃类和有机硫化合物被加氢处理从而除去在催化剂床层 116 中未被处理的含硫化合物。在此操作后沸点在煤油范围的有机硫化合物被除去，而脱硫后的煤油通过侧取出口 106 被取出。

25 因此对于煤油产物，112 床层成为初级床层，而对于 116 的柴油产物 112 床层也是次级床层。

30 催化剂床层 114 对于 112 床层是次级床层（同时对于侧取出口 104 中的重石脑油它又是初级床层）。已经绕过前面二个床层的较轻的有机硫化合物在床层 114 中被加氢脱硫，床层 114 中含有蒸馏构件形式的加氢

5

脱硫催化剂。重石脑油可在塔顶被取出，或者如果硫含量达不到标准，可以将带有蒸馏构件形式的合适的催化剂的第四催化剂床层插入到塔中侧取出口 104 之上，从而相对于 114 催化剂床层成为次级催化剂床层（对于塔顶馏出物 103 它又是初级床层）。由于这些多级的催化剂床层，本蒸馏塔将比现有技术中的非催化塔长，但是通过在一个单元中加工多个物料，省去了几个分离的下游程序的处理单元。

说明书附图

图 1

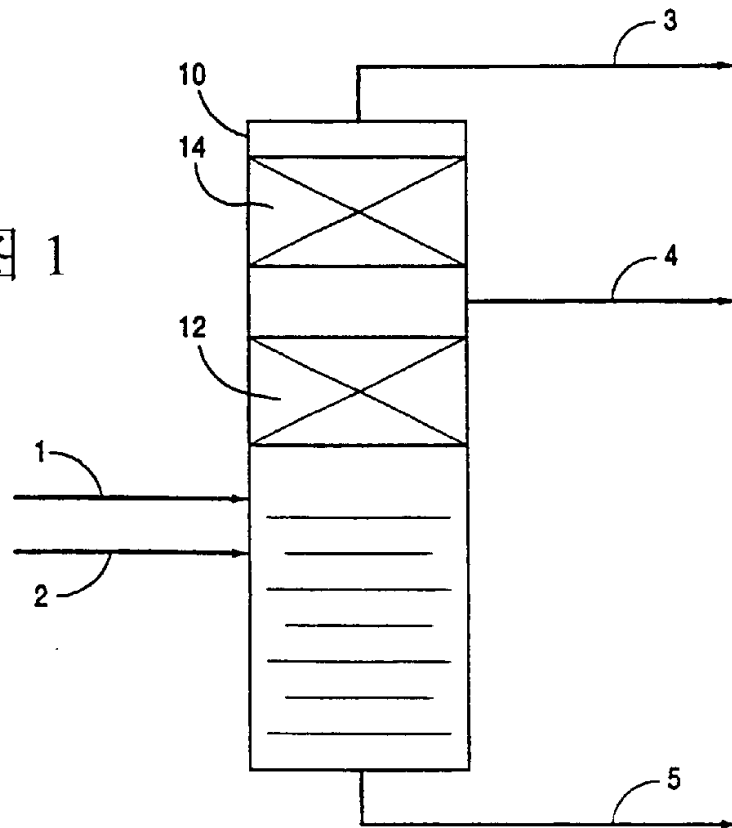


图 2

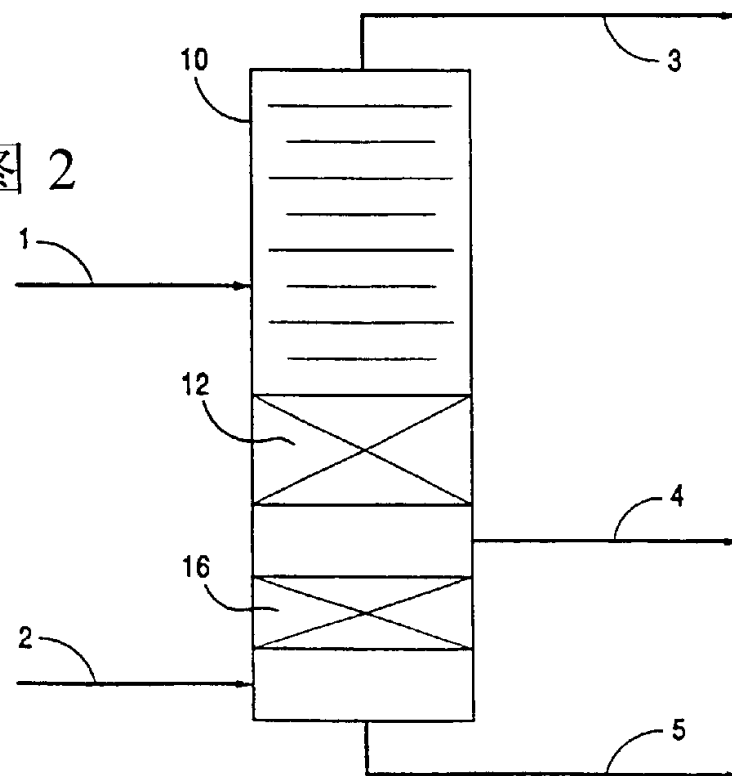


图 3

