



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113200808 A

(43) 申请公布日 2021.08.03

(21) 申请号 202110416511.1

(22) 申请日 2021.04.19

(71) 申请人 山东科荣化工有限公司

地址 253600 山东省德州市乐陵市循环经济示范园内

(72) 发明人 姜东成 刘玉国 吴慧雄

(74) 专利代理机构 济南泉城专利商标事务所
37218

代理人 张贵宾

(51) Int. Cl.

C07C 4/22 (2006.01)

C07C 7/04 (2006.01)

C07C 13/15 (2006.01)

C07C 13/61 (2006.01)

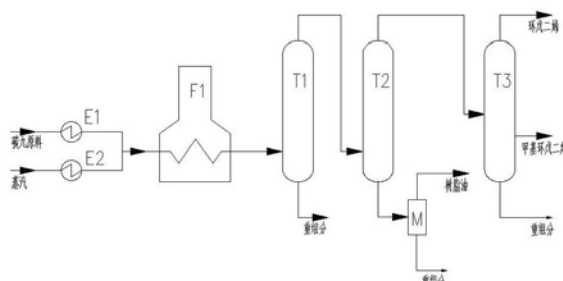
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种碳九原料综合利用生产装置及方法

(57) 摘要

本发明公开了一种碳九原料综合利用生产装置,其特征在于:包括原料预热器E1、蒸汽过热器E2,原料预热器E1、蒸汽过热器E2均通过管路与炉管式反应器F1连接,所述炉管式反应器F1通过管路与第一精馏塔T1、第二精馏塔T2、第三精馏塔T3依次连接。本发明采用全新解聚、分离技术路线,碳九馏分综合利用率高,制备得到超高纯度的双环戊二烯、高纯甲基双环戊二烯。



1. 一种碳九原料综合利用生产装置,其特征在于:包括原料预热器(E1)、蒸汽过热器(E2),原料预热器(E1)、蒸汽过热器(E2)均通过管路与炉管式反应器(F1)连接,所述炉管式反应器(F1)通过管路与第一精馏塔(T1)、第二精馏塔(T2)、第三精馏塔(T3)依次连接。

2. 根据权利要求1所述的碳九原料综合利用生产装置,其特征在于:所述第二精馏塔(T2)的塔底出料口通过管道与油水分离器(M)连接。

3. 一种碳九原料综合利用生产方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1热解聚,原料油预热至80~200℃与稀释剂混合后进入炉管式反应器(F1)进行热解聚;

步骤2精馏,炉管式反应器F1出口物料进入第一精馏塔T1进行精馏,塔顶采出的轻组分进入第二精馏塔T2进行精馏;第二精馏塔T2塔顶采出的轻组分进入第三精馏塔T3进行精馏,第三精馏塔T3塔顶采出环戊二烯单体,侧线采出甲基环戊二烯单体;

步骤3精制,环戊二烯经热二聚后,进入DCPD精制塔分离精制,得双环戊二烯;第三精馏塔(T3)侧线采出的甲基双环戊二烯经热二聚后,进入DMCPD精制塔分离精制,得甲基环戊二烯二聚体。

4. 根据权利要求3所述的碳九原料综合利用生产方法,其特征在于:所述原料油稀释剂混合的比例为0.2~5。

5. 根据权利要求3所述的碳九原料综合利用生产方法,其特征在于:所述步骤1热解聚中的反应条件为,控制炉管式反应器(F1)出口物料温度250~450℃,操作压力5~80Kpa(G),物料在反应器内停留时间0.5~20秒。

6. 根据权利要求3所述的碳九原料综合利用生产方法,其特征在于:所述第一精馏塔(T1)的条件为,塔顶压力控制在5~100Kpa(G),塔顶温度控制在100~170℃,塔釜温度控制在160~250℃。

7. 根据权利要求3所述的碳九原料综合利用生产方法,其特征在于:所述第二精馏塔(T2)的条件为,塔顶压力为5~100Kpa(G),塔顶温度位30~90℃,塔釜温度为70~130℃,回流比为1~5。

8. 根据权利要求3所述的碳九原料综合利用生产方法,其特征在于:所述第三精馏塔(T3)的条件为,塔顶压力控制在5~50Kpa(G),塔顶温度控制在40~75℃,塔釜温度控制在80~220℃。

9. 根据权利要求3所述的碳九原料综合利用生产方法,其特征在于:所述稀释剂为预热后的饱和烷烃类溶剂油或180-220℃的过热蒸汽。

10. 根据权利要求3所述的碳九原料综合利用生产方法,其特征在于:步骤2精馏中还包括油水分离步骤,所述第二精馏塔T2的塔釜采出的碳九树脂油和水进入油水分离器(M),停留0.2~1小时将树脂油和水分离。

一种碳九原料综合利用生产装置及方法

技术领域

[0001] 本发明涉及碳九原料综合利用技术领域,特别涉及一种碳九原料综合利用生产装置及方法。

背景技术

[0002] 我国乙烯工业副产裂解碳九馏份,其产量约为乙烯产量的10%左右。碳九馏份是成分复杂的碳九芳香混合物,含有大量的不饱和组分,是聚合反应的良好原料。碳九原料中含有的主要活性组分有双环戊二烯及其衍生物、苯乙烯及其衍生物和茚及其衍生物等,其中活性组分苯乙烯和茚及它们的衍生物是生产碳九石油树脂的良好原料,但双环戊二烯及其衍生物的存在会加深碳九石油树脂的颜色,导致其品质恶化。国内对碳九树脂原料的要求是其双环戊二烯的含量不超过2wt%。另外,高纯度的双环戊二烯又是生产双环戊二烯树脂、双环戊二烯加氢树脂、聚双环戊二烯(PDCPD)和环烯烃共聚物(COC)的原料。因此,如何将碳九馏份中的双环戊二烯及其衍生物与其它活性组分苯乙烯、茚及其衍生物分离是碳九原料分离利用的难点。

[0003] 在碳九原料中,双环戊二烯及其衍生物主要以双环戊二烯、环戊二烯和甲基环戊二烯共聚体、甲基环戊二烯二聚体或多聚体的形式存在。采用加热解聚工艺,可以将这些二聚体和多聚体解聚得到环戊二烯和甲基环戊二烯单体,从而将双环戊二烯及其衍生物从碳九原料中分离出来。

[0004] 目前,碳九分离装置多采用物料液相解聚或液相加热蒸发后气相解聚的方法来分离碳九中的环戊二烯及其衍生物。这两种方法都存在:1、DCPD、DMCPD解聚率低,目标产品纯度低、收率低;2、装置能耗大,加工成本高;3、物料解聚停留时间长,副反应生成大量多聚物,造成苯乙烯、茚及其衍生物损失大等问题。

发明内容

[0005] 本发明为了弥补现有技术的不足,提供了一种碳九原料综合利用生产装置及方法。

[0006] 本发明是通过如下技术方案实现的:

[0007] 一种碳九原料综合利用生产装置,包括原料预热器、蒸汽过热器,原料预热器、蒸汽过热器均通过管路与炉管式反应器连接,所述炉管式反应器通过管路与第一精馏塔、第二精馏塔、第三精馏塔依次连接。

[0008] 所述第二精馏塔的塔底出料口通过管道与油水分离器连接。

[0009] 一种碳九原料综合利用生产方法,包括以下步骤:

[0010] 步骤1热解聚,原料油预热至110~200℃与稀释剂混合后进入炉管式反应器进行热解聚;

[0011] 步骤2精馏,炉管式反应器出口物料进入第一精馏塔进行精馏,塔顶采出的轻组分进入第二精馏塔进行精馏;第二精馏塔塔顶采出的轻组分进入第三精馏塔进行精馏,第三

精馏塔塔顶采出环戊二烯单体,侧线采出甲基环戊二烯单体;

[0012] 步骤3精制,环戊二烯单体经热二聚后,进入DCPD精制塔分离精制,得双环戊二烯。第三精馏塔侧线采出的甲基双环戊二烯单体经热二聚后,进入DMCPD精制塔分离精制,得甲基环戊二烯二聚体。

[0013] 所述原料油稀释剂混合的比例为0.2~5。

[0014] 所述步骤1热解聚中的反应条件为,控制炉管式反应器出口物料温度250~450℃,操作压力5~80Kpa (G),物料在反应器内停留时间0.5~20秒。

[0015] 所述第一精馏塔的条件为,塔顶压力控制在5~100Kpa (G),塔顶温度控制在100~170℃,塔釜温度控制在160~250℃。

[0016] 所述第二精馏塔的条件为,塔顶压力为5~100Kpa (G),塔顶温度位30~90℃,塔釜温度为70~130℃,回流比为1~5。

[0017] 所述第三精馏塔的条件为,塔顶压力控制在5~50Kpa (G),塔顶温度控制在40~75℃,塔釜温度控制在80~220℃。

[0018] 所述稀释剂为预热后的饱和烷烃类溶剂油或180-220℃的过热蒸汽。

[0019] 所述步骤2精馏中还包括油水分离步骤,所述第二精馏塔的塔釜采出的碳九树脂油和水进入油水分离器,停留0.2~1小时将树脂油和水分离。

[0020] 本发明具有以下技术效果:

[0021] (1) 本发明采用全新解聚、分离技术路线,碳九馏分综合利用率高,制备得到超高纯度的双环戊二烯(含量>99%wt)、高纯甲基双环戊二烯(含量>95%wt),产品纯度高于目前同类碳九分离工艺。

[0022] (2) 本工艺方法因高温解聚停留时间远低于目前工艺技术,相比同类装置能有效提高CPD、MCPD二聚体、其它多聚体及衍生物的解聚率,因此CPD单体收率达到95%以上,MCPD单体收率达到93%以上。

[0023] (3) 本工艺方法对装置用能统筹规划,炉管出口物料热能回收制再生蒸汽回供装置使用,充分利用系统余热,降低生产能耗。

附图说明

[0024] 下面结合附图对本发明作进一步的说明。

[0025] 图1为本发明的装置及工艺流程图

[0026] 图中,E1-原料预热器;E2-蒸汽过热器;F1-炉管式反应器;T1-第一精馏塔,T2-第二精馏塔,T3-第三精馏塔,M-油水分离器。

具体实施方式

[0027] 本发明提供了一种碳九原料综合利用生产装置及方法,其中装置的示意图如附图1所示,包括原料预热器E1、蒸汽过热器E2,原料预热器E1、蒸汽过热器E2均通过管路与炉管式反应器F1的进料口连接,炉管式反应器F1的出料口通过管道与第一精馏塔T1的进料口连接,第一精馏塔T1的塔顶出料口通过管道与第二精馏塔T2的进料口连接,第二精馏塔T2的塔顶出料口通过管道与第三精馏塔T3的进料口连接,第二精馏塔T2的塔底出料口通过管道与油水分离器M连接。

[0028] 对碳九原料或富含DCPD、MCPD及其二聚、多聚物等组分及其衍生物的馏分(以下简称原料油),采用炉管式反应器气相解聚法,解聚产生CPD、MCPD单体并予以精馏回收,再热二聚、提纯生产高纯DCPD、DMCPD产品及碳九树脂原料。

[0029] 首先原料油需要经预热器E1预热至80~200℃后,与稀释剂混合,原料油与稀释剂的质量混合比为0.2~5。稀释剂可以为180-220摄氏度的过热蒸汽、氮气及预热至110-200摄氏度的饱和烷烃类溶剂油等,用于降低可聚物浓度,降低进料烃分压,提高物料流速,减少结焦及其它副反应,其中轻质溶剂油是饱和烷烃类溶剂油;优选使用由蒸汽过热器E2产生的过热蒸汽作为稀释剂。

[0030] 原料油与过热蒸汽混合后进入炉管式反应器F1,控制炉管式反应器F1出口物料温度在250~450℃,操作压力5~80Kpa(G),反应器内停留时间0.5~20秒,DCPD、DMCPD及其二聚体、衍生物在反应器内发生高温解聚反应。

[0031] 炉管式反应器F1出口物料进入第一精馏塔T1,第一精馏塔T1塔顶压力控制在5~100Kpa(G),塔顶温度控制在100~170℃,塔釜温度控制在160~250℃。

[0032] 第一精馏塔T1塔底采出的包括C12以下组分及多聚物等副产物重组分直接销售,塔顶采出环戊二烯、甲基环戊二烯和碳九等轻组分。

[0033] 第一精馏塔T1塔顶出料进入第二精馏塔T2,控制第二精馏塔T2塔顶压力为5~100Kpa(G),塔顶温度位30~90℃,塔釜温度为70~130℃,回流比为1~5。第二精馏塔T2塔顶采出环戊二烯和甲基环戊二烯等轻组分,塔釜采出碳九树脂油和水。

[0034] 第二精馏塔T2塔釜采出的碳九树脂油和水进入油水分离器M,将树脂油和水分离。碳九树脂油和水的环合物在油水分离器M的停留时间为0.2~1小时。分离产生的树脂油用于生产碳九树脂,水经水汽提塔脱除油类,回收水再次发生过热蒸汽供炉管式反应器循环使用。

[0035] 来自第二精馏塔T2的塔顶气相进入第三精馏塔T3,第三精馏塔T3塔顶压力控制在5~50Kpa(G),塔顶温度控制在40~75℃,塔釜温度控制在80~220℃,从第三精馏塔T3塔顶采出环戊二烯单体,侧线采出甲基环戊二烯单体,塔釜采出重组分副产物。

[0036] 第三精馏塔T3塔顶采出的环戊二烯经热二聚后,进入DCPD精制塔分离精制,得到高纯度的双环戊二烯。第三精馏塔T3侧线采出的甲基双环戊二烯经热二聚后,进入DMCPD精制塔分离精制,可以得到高纯度的甲基环戊二烯二聚体。此精制过程为本领域的现有技术,不再赘述。

[0037] 前述的原料油,既包括乙烯生产过程的裂解碳九馏份,也包括来自其它工艺过程生产的C8~C12富含DCPD、MCPD及其二聚、多聚物等组分及其衍生物的馏分,如碳五分离装置产出的粗双环戊二烯产品。裂解碳九馏份的典型组成如表1所示。典型的粗双环戊二烯馏分组成如表2所示。

[0038] 表1典型的裂解碳九组成

[0039]

序号	组分名称	含量, wt%
1	环戊二烯	0~1
2	甲基环戊二烯	0~1
3	甲苯	0~1
4	碳八芳烃	0~2
5	碳九芳烃	2~6
6	苯乙烯	0~15
7	甲基苯乙烯	2~8

[0040]

8	二甲基苯乙烯	10~25
9	双环戊二烯	10~30
10	单甲基双环戊二烯二聚体	5~15
11	双甲基双环戊二烯二聚体	0~5
12	茚满	1~3
13	茚	5~20
14	甲茚	1~3
15	萘	3~8
16	其它	3~20

[0041] 表2典型的粗双环戊二烯组成

[0042]

序号	组分名称	含量, wt%
1	其他烃	0~0.1
2	环戊二烯	0.1~0.5
3	苯	0~0.1
5	其他二聚物	1~3
6	烃基降冰片烯	6~12
7	异戊二烯二聚体	1~3
8	双环戊二烯	80~90
9	甲基四氢茚	0.5~2.5
10	碳十及以上重组分	0.1~1

[0043] 下面结合具体实施例对本方法做进一步的阐述。

[0044] 实施例1

[0045] 待解聚碳九原料以5t/h的流速经预热器E1预热至190℃后,与经蒸汽过热器E2过热到210℃的蒸汽混合。碳九原料与蒸汽的重量比为2:0.5~1混合。混合后的物料进入炉管反应器F1,在反应管中迅速汽化并进行解聚反应,控制反应器炉出口F1温度为350℃,停留时间为3~10秒。反应后的气体进入第一精馏塔T1,控制第一精馏塔T1塔顶温度150℃,塔釜温度220℃,塔顶压力50Kpa (G)。从塔釜切掉10%左右的重组分。

[0046] 第一精馏塔T1塔顶气体进入第二精馏塔T2,控制第二精馏塔T2塔顶温度80℃,塔釜温度100℃,塔顶压力30Kpa (G),第二精馏塔T2塔釜液相经油水分离器M静置分层约1小时后,分别从油相以2.75t/h采出树脂油,水相采出含油水,塔顶采出环戊二烯、甲基环戊二烯、少量碳九组分和水的混合物,进入第三精馏塔T3。

[0047] 第三精馏塔T3塔釜温度控制在160℃左右,塔顶温度控制在50℃,塔顶压力为20Kpa (G)。塔釜采出的重组分中含有少量碳九组分和多聚物,返回原料,侧线采出甲基环戊二烯,塔顶采出环戊二烯。环戊二烯和甲基环戊二烯分别经热二聚、真空精馏后,得到纯度高达99%以上的超高纯双环戊二烯和96%的甲基环戊二烯二聚体。经此工艺,环戊二烯的收率达98%以上,甲基环戊二烯的收率达80%以上。

[0048] 实施例2

[0049] 待解聚碳九原料以5t/h的流速经预热器E1预热至170℃后,与经蒸汽过热器E2过热到210℃的蒸汽混合。碳九原料与蒸汽的重量比为3:0.5~1混合。混合后的物料进入炉管反应器F1,在反应管中迅速汽化并进行解聚反应,控制反应器炉出口F1温度为320℃,停留时间为6~12秒。反应后的气体进入第一精馏塔T1,控制第一精馏塔T1塔顶温度145℃,塔釜温度200℃,塔顶压力50Kpa (G)。从塔釜切掉10%左右的重组分。

[0050] 第一精馏塔T1塔顶气体进入第二精馏塔T2,控制第二精馏塔T2塔顶温度70℃,塔釜温度105℃,塔顶压力30Kpa (G),第二精馏塔T2塔釜液相经油水分离器M静置分层约1小时后,分别从油相以2.7t/h采出树脂油,水相采出含油水,塔顶采出环戊二烯、甲基环戊二烯、少量碳九组分和水的混合物,进入第三精馏塔T3。

[0051] 第三精馏塔T3塔釜温度控制在160℃左右,塔顶温度控制在50℃,塔顶压力为20Kpa (G)。塔釜采出的重组分中含有少量碳九组分和多聚物,返回原料,侧线采出甲基环戊二烯,塔顶采出环戊二烯。环戊二烯和甲基环戊二烯分别经热二聚、真空精馏后,得到纯度高达99%以上的超高纯双环戊二烯和96%的甲基环戊二烯二聚体。经此工艺,环戊二烯的收率达98%以上,甲基环戊二烯的收率达80%以上。

[0052] 实施例3

[0053] 使用碳五分离装置产粗双环戊二烯(含量85%)做解聚原料,经预热器E1预热至150℃后,与经蒸汽过热器E2过热到210℃的蒸汽混合。粗双环戊二烯与蒸汽的重量比为1:0.5~1。混合后的物料进入炉管反应器F1,在反应管中迅速汽化并进行解聚反应,控制反应器炉出口温度为350℃,停留时间为5~10秒。反应后的气体进入第一精馏塔T1,控制第一精馏塔T1塔顶温度140℃,塔釜温度220℃,塔顶压力50Kpa (G)。塔顶气体进入第二精馏塔T2,塔顶温度75℃,塔釜温度100℃,塔顶压力30Kpa (G),塔釜液相经油水分离器M静置分层1小时后,分别采出含油水和少量油相组分,塔顶采出环戊二烯和水的混合物,进入第三精馏塔T3。第三精馏塔T3塔釜温度控制在160℃左右,塔顶温度控制在50℃,塔顶压力为20Kpa (G)。塔釜采出的重组分中含有少量多聚物,返回原料,塔顶采出环戊二烯。环戊二烯经热二聚、真空精馏后,得到纯度高达99%以上的双环戊二烯。经此工艺,环戊二烯的收率达98%以上。

[0054] 实施例4

[0055] 待解聚碳九原料以5t/h的流速经预热器E1预热至90℃左右,与经蒸汽过热器E2过热到210℃的蒸汽混合。碳九原料与蒸汽的重量比为2.5:0.5~1混合。混合后的物料进入炉

管反应器F1,在反应管中迅速汽化并进行解聚反应,控制反应器炉出口F1温度为270℃,停留时间为12~20秒。反应后的气体进入第一精馏塔T1,控制第一精馏塔T1塔顶温度110℃,塔釜温度180℃,塔顶压力7Kpa (G)。从塔釜切掉10%左右的重组分。

[0056] 第一精馏塔T1塔顶气体进入第二精馏塔T2,控制第二精馏塔T2塔顶温度45℃,塔釜温度87℃,塔顶压力20Kpa (G),第二精馏塔T2塔釜液相经油水分离器M静置分层约1小时后,分别从油相以2.7t/h采出树脂油,水相采出含油水,塔顶采出环戊二烯、甲基环戊二烯、少量碳九组分和水的混合物,进入第三精馏塔T3。

[0057] 第三精馏塔T3塔釜温度控制在100℃左右,塔顶温度控制在50℃,塔顶压力8Kpa (G)左右。塔釜采出的重组分中含有少量碳九组分和多聚物,返回原料,侧线采出甲基环戊二烯,塔顶采出环戊二烯。环戊二烯和甲基环戊二烯分别经热二聚、真空精馏后,得到纯度高达99%以上的超高纯双环戊二烯和96%的甲基环戊二烯二聚体。经此工艺,环戊二烯的收率达98%以上,甲基环戊二烯的收率达80%以上。

[0058] 实施例5

[0059] 使用碳五分离装置产粗双环戊二烯(含量85%)做解聚原料,经预热器E1预热至120℃左右,与经蒸汽过热器E2过热到210℃的蒸汽混合。粗双环戊二烯与蒸汽的重量比为0.2:0.5~1。混合后的物料进入炉管反应器F1,在反应管中迅速汽化并进行解聚反应,控制反应器炉出口温度为300℃,停留时间为7~16秒。反应后的气体进入第一精馏塔T1,控制第一精馏塔T1塔顶温度120℃,塔釜温度190℃,塔顶压力70Kpa (G)。塔顶气体进入第二精馏塔T2,塔顶温度65℃,塔釜温度130℃左右,塔顶压力10Kpa (G),塔釜液相经油水分离器M静置分层1小时后,分别采出含油水和少量油相组分,塔顶采出环戊二烯和水的混合物,进入第三精馏塔T3。第三精馏塔T3塔釜温度控制在200℃左右,塔顶温度控制在50℃,塔顶压力为45Kpa (G)左右。塔釜采出的重组分中含有少量多聚物,返回原料,塔顶采出环戊二烯。环戊二烯经热二聚、真空精馏后,得到纯度高达99%以上的双环戊二烯。经此工艺,环戊二烯的收率达98%以。

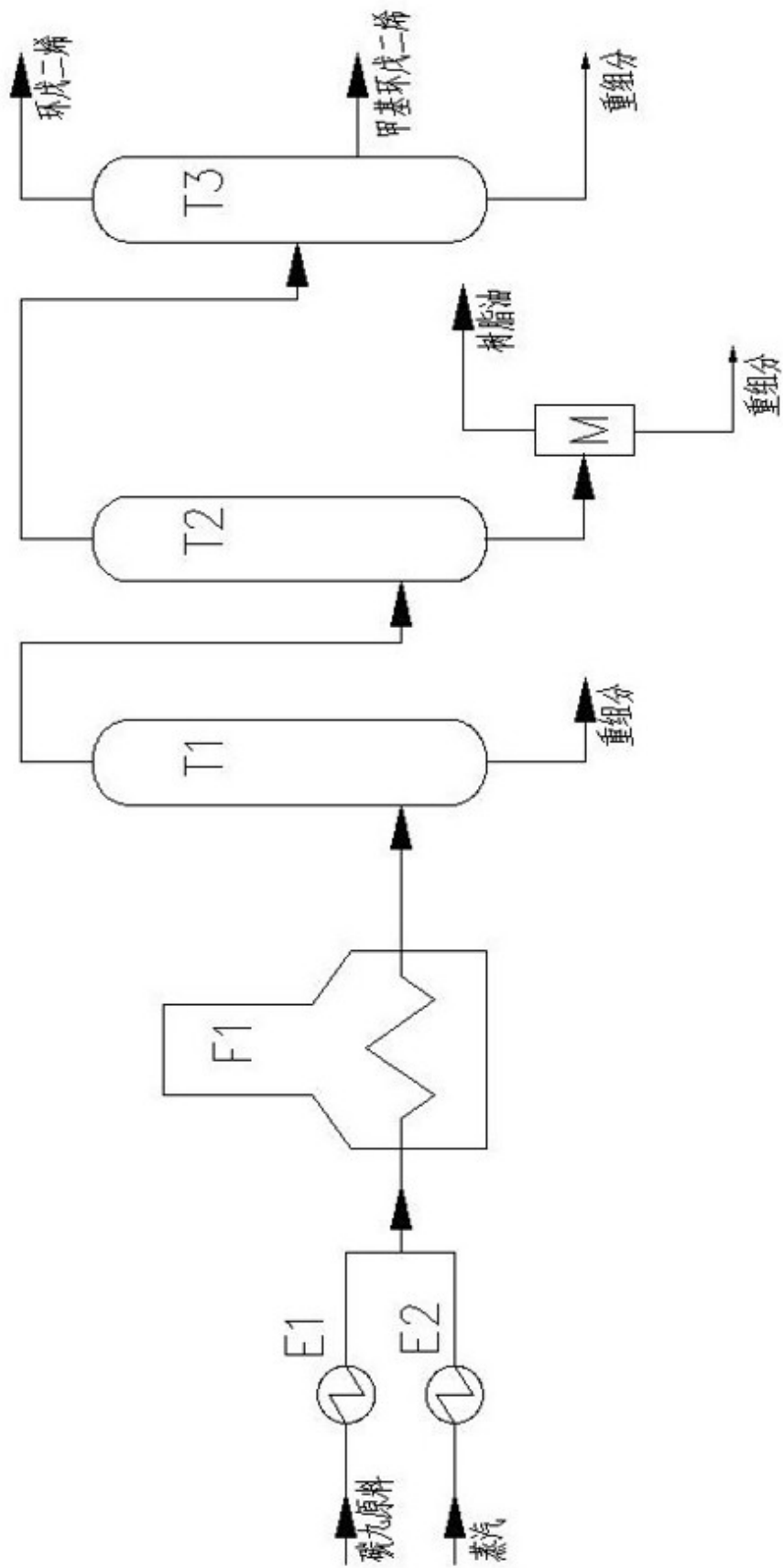


图1