

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96180405. X

[45] 授权公告日 2002 年 5 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1084719C

[22] 申请日 1996. 12. 27

[21] 申请号 96180405. X

[30] 优先权

[32] 1996. 8. 8 [33] FR [31] 96/10101

[86] 国际申请 PCT/FR96/02086 1996. 12. 27

[87] 国际公布 WO98/06684 法 1998. 2. 19

[85] 进入国家阶段日期 1999. 2. 8

[73] 专利权人 法国石油公司

地址 法国吕埃 - 马迈松

[72] 发明人 M·多尔邦 B·迪迪龙

J·C·维尔塔德 J·科桑 C·卡梅伦

H·翁特贝尔格 G·舒姆默

W·M·布朗

[56] 参考文献

EP0170182

1986. 2. 5

EP380374

1990. 8. 1

US5087780

1992. 2. 11

审查员 陈伟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

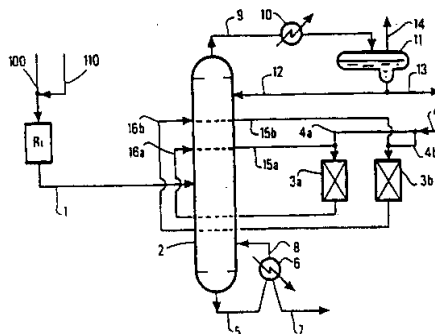
代理人 邵红 吴大建

权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 由含有异丁烯和 1-丁烯的碳 4 馏分制造高纯度异丁烯的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种物料的处理方法,该物料大部分含有每个分子具有 4 个碳原子的烯烃,其中有异丁烯以及按基本上相当于热力学平衡比例的 1-丁烯和 2-丁烯,在该方法中,在与一个加氢异构化反应器相连的精馏区内处理该物料,在该方法中,至少一部分 1-丁烯被加氢异构化成为 2-丁烯,所述方法的特征在于,所述加氢异构化区至少部分在精馏区的外部。



ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1. 物料的处理方法，该物料大部分含有每个分子具有4个碳原子的烯烃，其中含有异丁烯以及按基本上相当于热力学平衡比例的1-丁烯和2-丁烯，在该方法中，在与一个加氢异构化反应区相连的精馏区内处理该物料，该加氢异构化区至少部分是精馏区的外部，所述方法的特征在于，其中将在精馏区的抽出水平面的高度上抽出的物料引入反应区，该物料为至少一部分在精馏区流动的液体，所述反应区的流出物至少部分被在至少是重新引入水平面上重新引入精馏区，以保证精馏的连续性。

2. 按照权利要求1的方法，其中重新引入水平面位于所述抽出水平面的附近。

3. 按照权利要求1或2中之一的方法，其中重新引入水平面位于距离所述抽出水平面的距离相当于在所述抽出水平面以上或以下0-4块理论塔板的高度。

4. 按照权利要求1的方法，其中在第一加氢异构化区通过处理含有大部分是每个分子具有4个碳原子的烯烃的馏分，由所述馏分得到物料。

5. 按照权利要求1的方法，其中除了送入包括主物料的物流外，还向精馏区送入作为次级物料的至少含有异丁烯，以及按基本上相当于热力学平衡比例的1-丁烯和2-丁烯的C4烯烃馏分。

6. 按照权利要求1的方法，它包括1-6个抽出水平面。

7. 按照权利要求1的方法，其中在2-30bar的压力下，以回流比1-30、精馏区塔顶温度0-200℃，精馏区塔底温度5-250℃的条件下进行精馏。

8. 按照权利要求1的方法，其中与精馏区相连的加氢异构化反应区完全在精馏区的外部。

9. 按照权利要求1的方法，其中与精馏区相连的加氢异构化反应区同时部分地并入精馏区，部分在精馏区的外部。

10. 按照权利要求 1 的方法, 其中整个的加氢异构化区是, 在加氢异构化催化剂和含氢气体流存在下, 进行全部加氢异构化反应。

11. 按照权利要求 1 的方法, 其中对于任选的第一加氢异构化区, 和对于与在精馏区的外部精馏区相连的加氢异构化区部分, 这  
5 一步加氢异构化所需的压力是 1-40bar, 温度是 20-150°C, 在所述的部分当中, 相对于催化剂计算的空间速度一般是每小时每单位体积催化剂大约 1-100 个物料体积。

12. 按照权利要求 1 的方法, 其中与精馏区相连的加氢异构化区外部的整个催化床是由在抽出水平面的精馏区塔板流动的至少部分  
10 液体供料, 其作用是给所述的床供料, 还可以将所述床的流出物重新注入到位于距离所述的抽出理论塔板 0-4 块理论塔板距离处的塔板上。

13. 按照权利要求 1 的方法, 其中与精馏区相连的加氢异构化区外部的反应器物料, 在向所述反应器供料的抽出水平面上的流量为  
15 与所述抽出水平面相连的塔板上液体流量的 0.5-1.5 倍。

14. 按照权利要求 1 的方法, 其中在整个加氢异构化区使用的催化剂含有至少一种选自钨、铼、铂、钨、铱、铂或镍的第 VIII 族贵金属、在使用前用含硫化合物处理, 然后用氢处理。

# 说明书

## 由含有异丁烯和 1-丁烯的碳 4 馏分制造 高纯度异丁烯的方法

5 本发明涉及烃馏分的处理方法，该馏分主要包含每个分子具有 4 个碳原子的烯烃，包括异丁烯以及其比例基本上相当于热力学平衡的 1-丁烯和 2-丁烯，所述方法包括将所述馏分通过与第二加氢异构化反应区相连的精馏区，所述方法的特征在于，该加氢异构化区至少部分在精馏区的外部。即述方法能够制造高纯度的异丁烯。

10 用于聚合的异丁烯应该具有高于 99% 的纯度水平，只含有极少量的 1-丁烯和 2-丁烯（几百个重量 ppm）。实际上，如果异丁烯中的杂质含量太高，得到的聚合物的质量就差，聚合的收率也较低。因此必须从含有异丁烯的馏分中除去所含的每个分子具有 4 个碳原子的其它烯烃。由于 1-丁烯和异丁烯的沸点很接近，除非使用复杂的手  
15 段，否则将不可能通过精馏使它们分离。通过精馏可以将其它的具有 4 个碳原子的烯烃与异丁烯分开。

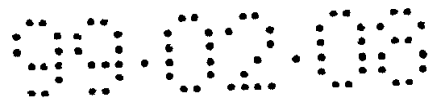
因此，生产高纯度异丁烯所遇到的主要问题就是将 1-丁烯从异丁烯中分离。为了进行此分离，设计了许多途径。

20 第一个途径包括用硫酸抽提：选择性地将异丁烯水合，然后通过处理水相来再生。如果很好地控制温度和浓度，这个方法能够得到纯度很好的异丁烯。但是，由于抽提不完全，一般收率不超过 90%，而且会形成二聚物和低聚物，导致形成有毒的酸浆。

25 第二个途径包括裂解甲基叔丁基醚（MTBE）：通过与甲醇反应形成 MTBE，从 C4 馏分中抽提出异丁烯。然后，MTBE 在酸催化剂作用下，裂解为甲醇和异丁烯。回收率一般大约为 96%。得到的异丁烯具有很好的纯度，但是，必须除去在裂解的过程中可能形成的二甲醚。

30 第三个可以设想的途径是叔丁醇（TBA）脱水。在前面的操作中，可以用水来代替甲醇，这就会生成 TBA，然后通过 TBA 脱水来回收异丁烯。这个途径实际上并未应用，主要是因为 TBA 与环氧丙烷的市售有紧密的联系。根据方法不同，TBA 可为环氧丙烷的副产品。

US-A-5, 177, 283 叙述了一种烃转化方法，它包括将物料通过分馏区，塔顶馏分富含反应物，而塔底馏分富含反应产物，所述方法是这

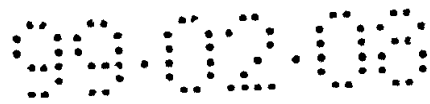


样操作的，对液流的侧流进行操作，使它与富含氢的气流一起通过催化反应区，这就得到含有反应物和反应产物的反应区物流，一部分所述物流的气相部分循环到反应区，所述物流的液相部分送回一般在侧流附近的分馏区。该专利没有提到 1-丁烯加氢异构化生成 2-丁烯的反应。

5 专利 GB 1, 595, 526 描述了一种生产异烯烃，尤其是异丁烯的方法，其中将含正丁烯和异丁烯的物料分离成两个馏分。其中富含异丁烯并含有 1-丁烯的馏分送入一异构化反应器，在此可将 1-丁烯异构化成 2-丁烯，然后将反应器流出物送入精馏塔，并收集富含异丁烯的产品。异构化反应器进料至少部分为气态，甚至完全是气态，正如实施例所表明的。另外，从异构化反应器中流出的并被送入精馏塔的部分物流本身并未重新送入精馏塔，而是被送入回流区。

15 按照本发明的方法可以以最低的成本和优异的收率，从至少含有异丁烯，以及基本上相当于热力学平衡比例的 1-丁烯和 2-丁烯的，一般是从蒸汽裂解或催化裂化方法得到的 C4 烯烃馏分，比如粗的 C4 馏分或抽余液（从粗 C4 馏分中抽提掉丁二烯后得到的），来制造高纯度的异丁烯。本发明方法的特征在于，将精馏和加氢异构化操作按如下的方式结合在一起，即尽量降低投资费用，尽量加大 1-丁烯向 2-丁烯的转化率，以及尽可能地减少异丁烯加氢成为异丁烷，以尽可能地加大异丁烯的收率。因此，本发明的方法至少部分地实现多不饱  
20 和化合物，最经常是二烯类或炔类化合物，如物料中存在的丁二烯、乙烯基乙炔、甲基乙炔和乙基乙炔的选择性加氢，和实现 1-丁烯加氢异构化为 2-丁烯（顺式和反式）。然后，此加氢反应和加氢异构化反应的产物 2-丁烯可以通过精馏与异丁烯分离，在 1-丁烯的情况下这是不可能的。与前面所提到的各种方法相比，本发明方法的优点是异丁烯的收率高，通常高于 90%，优选高于 95%，更优选高于 98%，并且不产生含氧的副产物。

30 本发明的方法是一种物料的处理方法，该物料主要包含每个分子具有 4 个碳原子的烯烃，包括异丁烯以及基本上相当于热力学平衡比的 1-丁烯和 2-丁烯，其中所述物料在精馏区中处理，其通常包括排出区和与加氢异构化反应区相连的提馏区，所述的方法特征在于，该 Ri2 加氢异构化区至少部分在精馏区的外部。



5 反应区外部的物料一般在馏区抽出水平面的高度抽出，而且至少部分，优选大部分液体（回流液）流入精馏区，最好是流入提馏区，更优选是流入提馏区中部水平，反应区的物流至少部分，优选大部分在至少是位于抽出水平面附近的再引入水平面，即基本在抽出水平面的高度上或基本在此高度以上或以下，更经常是在抽出水平面的高度或在此水平面以上，优选在抽出水平面上，即一般位于在相当于抽出水平面之上或以下 0-4 块理论塔板的高度、优选基本位于所述抽出水

平面的高度或基本在其以上的距离处重新引入到精馏区，使得能够保证精馏的连续性。本发明的方法能够在精馏区塔顶引出富含异丁烯，一般是高纯度异丁烯的物流，在精馏区的塔底引出异丁烯贫乏的物流。

5 本发明的方法能够制造高纯度的异丁烯。整个的加氢异构化反应区一般是在加氢异构化催化剂存在下进行全部加氢异构化反应，而气流优选大部分含有氢。

10 加入到精馏区的物料一般在至少所述区的水平面，优选主要只在所述区单一水平处入到所述区。该物料是要加入的基本相当于在热力学平衡下的 1-丁烯和 2-丁烯。本发明方法的一个优选的实施方案包括通过在一般独立于和精馏区相连的加氢异构化反应区外部的第一加氢异构化区处理所述馏分，由其大部分含有每个分子具有 4 个碳原子的烯烃得到所述物料，这时所述第一加氢异构化区的物流作为被送到精馏区的按照后文中给出定义的基本物料或次级物料。如果所述  
15 物料中含有多不饱和化合物，最经常是二烯和/乙炔化合物，所述化合物优选通过在引入精馏区前面的第一加氢异构化区转化为丁烯。但是各种其它的技术能够由其大部分含有由 1-丁烯和异丁烯组成的 C4 烯烃馏分，得到其中 1-丁烯和 2-丁烯的比例基本上相当于热力学平衡，并且也在本发明的框架内所考虑的材料。

20 该精馏区一般包括至少一个装有至少一种精馏内件的塔，这些精馏内件选自简单塔板、具有多塔盘堰的塔板、无规则填料和有结构的填料，它们都是本领域专业人员所公知的，其总的效率至少等于 5 块理论塔板。在本领域技术人员公知的使用一个单独的塔会产生问题的情况下，我们一般优选把所述的区进行划分，最后使用至少两个塔，  
25 它们一端与一端相连构成所述的区，即整个塔分成提馏区、任选的反应区和位于塔顶的排出区。

必要时存在的第一加氢异构化反应区位于精馏区的上游，进行多不饱和化合物，最经常是二烯如丁二烯的至少是部分的选择性加氢，然后是至少一部分的 1-丁烯加氢异构化为 2-丁烯。该区一般包括至  
30 少一个含有加氢异构化催化剂的催化加氢异构化床，优选 1-4 个催化床，在至少 2 个催化床被引入所述反应区的情况下，这两个床优选以串联或并联的方式，优选串联分布在至少两个反应器中。比如，所述

的第一反应区含有单一的反应器，其中有至少一个，优选仅包含一个催化床。在本发明方法的优选实施方案中，所述的第一反应区包括两个一般串联排列的反应器，每个反应器包括至少一个，优选仅包含一个催化床。当所述的反应区包括至少两个反应器时，一般将由在所述区内的，所述第一反应区所包含的至少一个反应器中的至少部分物流，优选在注入含氢的气体化合物之前，循环到一个反应器，优选是所述的反应器的入口。也可以在所述第一反应区本身进行循环，这就是说，优选在注入含氢的气体化合物之前，循环到所述区的第一反应器的入口；比如将至少一部分第二反应器的物流循环到第一反应器的入口。这将可能有利地降低所述第一反应区的物流中多不饱和化合物的含量。

当第一加氢异构化反应区存在时，其操作条件一般如下：催化剂和后面将要叙述的加氢异构化区的催化剂相同。压力一般为 4-40bar (1bar=0.1MPa)，优选 6-30bar。温度一般为 10-150℃，优选 20-100℃。氢/烃摩尔比一般要调节到，使多不饱和化合物如丁二烯实际全部转化，有足够的 1-丁烯异构化为 2-丁烯，而且只有有限的烷烃生成。

与精馏区相连的加氢异构化反应区一般包括至少一个含有加氢异构化催化剂的加氢异构化催化床，优选 2-6 个，更优选是 2-4 个催化床，在精馏区具有至少两个催化床的情况下，这两个床优选被至少一种精馏内件隔开。所述加氢异构化反应区将至少一部分，优选大部分存在于物料中的 1-丁烯至少部分地加氢异构化为 2-丁烯（顺式和反式），一般使精馏区塔顶的 1-丁烯含量最多等于某一个限定含量。本发明的方法优选是，在精馏区塔顶物流中 1-丁烯/异丁烯的摩尔比小于  $2 \times 10^{-3}$ ，优选小于  $1 \times 10^{-3}$ ，更优选小于  $5 \times 10^{-4}$ 。

本发明方法的优选实施方案包括于精馏区除了送入主物料外，还送入所谓的次级物料（相对于主物料而言），它来自或者不来自加氢异构化反应区，比如加氢异构化必要时的第一反应区，独立地或不独立地喂送主物料的精馏区。该次级物料一般是至少含有异丁烯，以及基本相当于热力学平衡比例的 1-丁烯和 2-丁烯的 C4 烯烃馏分，而且一般来源于蒸汽裂解的方法，比如粗 C4 馏分或抽余液，或者来自催化裂化；次级物料一般以及优选地是除去了多不饱和化合物的 C4 烯

烃馏分，其 1-丁烯含量小于主物料中的 1-丁烯含量。如果次级物料中不饱和化合物的含量太高，最好在加入精馏区之前，将所述物料在选择加氢区进行处理。

5 当主物料被加到单一的引入水平面时，次级物料一般至少在引入水平面，优选在单一的引入水平面加入到精馏区，所述的引入水平面取决于所述次级物料的组成。因此在第一个实施例中，次级物料可以富含异丁烯，含有比主物料少 1.5 倍的 1-丁烯，在此情况下次级物料优选在一般位于主物料引入水平面上方的单一水平面引入。在第二个实施例中，次级物料实际上可以是除去 1-丁烯的，在此情况下，  
10 次级物料优选在位于主物料引入水平面下方的单一水平面引入。在主物料进入精馏区之前，在必要时也可以与次级物料混合。

在本发明的方法中，与精馏区相连的加氢异构化反应区至少部分在精馏区的外部。一般说来，本发明的方法包括 1-6 个，优选 2-4 个抽出水平面，它们向所述加氢异构化区的外部送料。如果加氢异构化区外部包括至少两个抽出水平面的话，那么由给定的抽出水平面送料的所述外部的一部分，一般包括至少一个反应器，优选是单一的反  
15 应器。如果该外部的所述部分包括至少两个在至少两个反应器中分布的催化床的话，所述反应器是串联或并联布置的，每个所述反应器由单一的抽出水平面，优选是与单一的再引入水平面相连的抽出水平面  
20 送料，所述的抽出水平面不同于为其它的反应器供料的抽出水平面。

按照本发明的方法一般是，与精馏区相连的，是其内部或任选地是外部的加氢异构化反应区的全部物料，在抽出水平面的高度引出，而且至少一部分，优选大部分（回流）液体流入精馏区，优选流入提  
25 馏区，更优选流入提馏区的中间水平，加氢异构化反应区的流出物流，至少部分地，优选大部分被重新引入到精馏区，以保证精馏的连续性。

本发明的方法可以在精馏区的外部，任选地在与塔内使用的不同温度和/或压力的条件下，将大部分 1-丁烯异构化成 2-丁烯。在给位于精馏区外部，并与精馏区相连的加氢异构化区一部分的催化床供料的抽出水平面入口（分别在出口）处的温度基本上是相似的，即与抽  
30 出水平面高度（分别在重新引入的水平面）的温度差大体上小于 10 °C。同样，最好可以在位于精馏区外部的反应区所述部分，在高于精

馏区内部使用的压力下进行加氢异构化反应。此压力增加也使得含氢气流加大在含有要进行加氢异构化的 1-丁烯的液相中的溶解度。

5 本发明的方法一般是，对于与精馏区相连的加氢异构化区外部的所有催化床，和对于任选的第一加氢异构化区的所有催化床，要进行加氢异构化的液体与含氢气流的流动是并流的。

10 本发明方法的优选实施方案包括使用所谓的“pump around”技术，即循环泵送技术，这包括将一部分，优选大部分（回流）液体通过精馏区的外部，通过时的因子为 0.5-1.5，优选 0.75-1.3，这就是说与精馏区相连的加氢异构化区外部的催化床的流量小于或大于在下述塔板上流动的液体流量的一倍，更优选等于一倍，这就是说与在所述塔板上流动的液体流量一般具有相同数量级的大小，所述的催化床在抽出水平面由至少一部分在与所述抽出水平面（即在此水平面上抽出部分液体物流）相连的精馏塔板上流动的所述（回流）液体料流，以及由至少部分相当于所述床的循环物流的液体送料，此床大体上在所述抽出水平面以上、以下或大体上相同的高度。因此，在给所述反应器送料的抽出水平面上，与精馏区相连的加氢异构化区外部的反应器物料流量优选大于在与所述抽出水平面相连的塔板上流动的液体流量的一倍。

20 按照实现本发明的一种实施方案，与精馏区相连的加氢异构化区同时被部分地并入精馏区，即在精馏区的内部，而部分在精馏区的外部。按照这种实施方式，加氢异构化区包括至少两个，优选至少 3 个催化床，至少一个催化床在精馏区的内部，至少一个催化床在精馏区的外部。一般说来，包含待异构化 1-丁烯的液态烃或者部分，或者全部在所述加氢异构化区外部，然后在所述加氢异构化区内部流动。25 对于在精馏区的内反应区部分，通过在精馏区内部的部分的流动，自然地进行了（回流）液体的抽出，而通过从精馏区内部的部分反应区流出的液体流动，也自然地进行了液体向精馏区的重新注入。再有，本发明的方法优选地是，对于与精馏区相连的加氢异构化区任选的外部的催化床的全部，含有反应物、1-丁烯的液体的流动，与含有氢的气体流的流动是并流的。30

按照本发明的另一种与前一种彼此独立的优选实施方案，与精馏区相连的加氢异构化区完全在精馏区的外部。这时，它具有前一种实

施方案的与精馏区相连的加氢异构化区外部的特征。

为了实现本发明的加氢异构化，进入与精馏区相连的反应区的氢/烃摩尔比至少等于  $10^{-5}$ 。此摩尔比可以按如下的方式优化，一方面全部的氢消耗在加氢异构化反应中，以避免在反应区的出口处安置回收氢的装置，另一方面，要尽量减少异丁烯加氢的干扰反应，以提高该方法对异丁烯的收率，最后是在沿着反应区要有足够的氢，以能够进行 1-丁烯向 2-丁烯转化的加氢异构化反应。但是，如果条件是要有过量的氢，最好是可以回收过量的氢。比如可以回收在精馏区塔顶排出的过量的氢，然后压缩并在与精馏区相连的加氢异构化区重新使用。

在本发明方法中使用的，在任选的第一加氢异构化区，或者在与精馏区相连的加氢异构化区的，用于 1-丁烯加氢异构化为 2-丁烯的气体流中所含有的氢，一般大部分，优选几乎全部来自精馏区的外部。该氢可以来自各种能够制造至少纯度为 50%（体积）、优选 80%（体积）、更优选至少 90%（体积）氢的氢源。比如可以举出来源于蒸汽裂解、催化重整、变压吸附（PSA）或电化学产生等方法的氢气。

当与精馏区相连的加氢异构化区至少部分地并入精馏区时，加氢异构化催化剂可以按照适合于进行催化精馏的不同技术布置在所述的并入部分。基本上有两种类型。

按照第一类技术，反应和精馏同时在一个物理空间进行，这比如在如下的专利中所告诉我们的：WO-A-90/02, 603、US-A-4,471,154、US-A-4,475,005、US-A-4,215,001、US-A-4,307,254、US-A-4,336,407、US-A-4,439,350、US-A-5,189,001、US-A-5,266,546、US-A-5,073,236、US-A-5,215,011、US-A-5,275,790、US-A-5,338,517、US-A-5,308,592、US-A-5,236,663、US-A-5,338,518 以及 EP-B1-0,008,860、EP-B1-0,448,884、EP-B1-0,396,650 和 EP-B1-0,494,550 和 EP-A1-0,559,511。这时，催化剂一般与通过在精馏区顶部引进的回流液产生的下降液相接触，并与通过在该区底部引入的再沸蒸汽产生的上升蒸汽相接触。按照这一类技术，含有为了实施本发明方法反应区所必需氢的气体流可以，而且优选在反应区的至少一个催化床的入口处与蒸汽相相接。

按照第二类技术，催化剂的布置使得反应和精馏一般独立并连续

地进行，比如在 US-A-4,847,430、US-A-5,130,102 和 US-A-5,368,691 中所述，精馏蒸汽实际上不穿过整个反应区的催化床。因此，如果使用这类技术，本发明的方法一般是，要进行加氢异构化液体的流动与含有氢的气体流的流动是并流的，而且对于加氢异构化区内部的整个催化床，精馏蒸汽实际上不与催化剂接触（在实际上，这一般是将所述蒸汽与所述要进行加氢异构化的液体分离而做到的）。这样的体系一般在反应区的整个催化床中，包括至少一个液体分布装置，这可以是比如液体分配器。然而，在这种技术用来进行液体反应物之间催化反应的情况下，如果不加改变，就不能适用于反应中的反应物中之一，即氢是气体状态的加氢异构化催化反应。

因此，对于各种加氢异构化区内部的催化床，一般必须按照比如下面叙述的技术，增添一个含氢气体流引入装置。因此，对于加氢异构化区内部的各种催化床，加氢异构化区内部包括至少一个一般位于所述催化床下面的液体分配装置，和一个一般位于所述催化床下面或中间，在后一种情况下优选离液体分配装置不远的气体流引入装置。按照一种技术，在各种催化床引入气体流的装置与在该催化床中分配液体的装置是相同的，这就是说，在液体分配装置（相对于液体循环的意思）的上游有一个向液体中引入气体的装置。在实际上和在流行的语言学中，这使人想起在液体分配装置的上游进行的气体穿透液体。按照另一种技术，气流引进装置基本布置在液体分配装置的水平面上，气体和液体分开引入催化床。按照这种技术，气流引进装置布置在催化床的下方，或者在催化床中间，优选在离液体分配装置不远处。

因此，当与精馏区相连的加氢异构化区是至少精馏区的内部分时，按照本发明方法的一个优选实施方案，所述加氢异构化区内部的催化剂布置在按照 US-A-5,368,691 中叙述的底部装置的所述部分，布置的方式是比如按照上述的三种技术中之一，由均匀分布在其底部的含氢气体流给加氢异构化区内部的整个催化床送料。按照该技术，精馏区只包括一个塔，而加氢异构化区是所述塔的内部（这和本发明的方法不同）的技术，这时，在精馏区内部，整个催化床所包含的催化剂与通过在精馏塔顶引入的回流液产生的上升液相接触，以及与以液体同样方向循环的含氢气流接触；通过至少一个专门布置的流

道传送蒸汽，就避免了与精馏蒸汽的接触。

当与精馏区相连的加氢异构化区部分是至少该精馏区的内部时，所述内部的操作条件与精馏的操作条件有联系。精馏的操作一般要尽可能减少塔底产物中异丁烯的含量，以求本方法对异丁烯有最大的收率，而要尽量减少塔顶产物中 2-丁烯和 1-丁烯的含量，以在塔顶达到高纯度的异丁烯。过程一般在 2-30bar，优选在 4-15bar，更优选在 4-10bar (1bar=10<sup>5</sup>Pa) 的压力下进行，回流比为 1-30，优选 5-20。精馏区塔顶温度一般为 0-200℃，精馏区塔底温度一般为 5-250℃。可以由压力计算精馏区的温度，这是本领域的专业人员所公知的。加氢异构化反应的进行条件最一般在精馏区塔顶和塔底所确定的中间条件，温度是在 20-150℃，优选 40-80℃，压力是 2-30bar，优选 4-15bar，更优选 4-10bar。通过优选其大部分含有氢的气体流送入要进行加氢异构化的液体。

在与精馏区相连的加氢异构化区外部，按照在独立于或不独立于，优选独立于精馏区操作条件的操作条件（温度、压力等）下，本领域专业人员所公知的各种技术，催化剂被布置在整个催化床上。

在与精馏区外部的精馏区相连的加氢异构化区部分中，操作条件一般独立于精馏区的操作条件。一般的操作条件如下。此加氢异构化阶段所需的压力一般为大约 1-40 绝对 bar，优选大约 2-30bar，更优选大约 4-25bar。所述加氢异构化区的所述外部的操作温度一般大约 20-150℃，优选 40-100℃，更优选 40-80℃。相对于催化剂计算的所述加氢异构化区的空间速度一般大约 1-100 h<sup>-1</sup>，优选 4-50h<sup>-1</sup>（每小时，单位催化剂体积的物料体积）。氢的流量相当于在与精馏区相连的加氢异构化区内的氢/烃摩尔比至少等于 10<sup>-5</sup>。此比例更经常是大约 10<sup>-5</sup> 至大约 3，很经常是大约 10<sup>-4</sup> 至大约 1。

在更一般的情况下，在按照本发明方法的整个加氢异构化区使用的催化剂一般包括至少一种选自元素周期表第 VIII 族的贵金属和镍的金属，即选自钌、铑、钯、铱、铂，优选钯或者镍，优选载于载体上使用。该金属一般应该有其总重量的至少 50% 处于还原态。在使用镍的情况下，镍在催化剂总重量中的比例为 5-70%，优选 10-70%，另外，一般使用平均粒度小于 10nm，优选小于 8nm，更优选小于 6nm 的镍的微晶。但是也可以选择本领域专业人员所熟知的其它各

种加氢异构化催化剂。在使用之前，一般先用硫化化合物，再用氢处理催化剂。一般就地或在现场外硫化催化剂，硫应该化学吸附在至少该金属的一部分上。化学吸附硫的效果是使 1-丁烯向 2-丁烯的加氢异构化反应比异丁烯加氢反应更有利，因此使本发明的异丁烯收率尽可能的大。

加氢异构化催化剂的载体一般选自氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅、沸石、活性炭、黏土、氧化铝水泥、和碱土金属氧化物，单独使用或混合使用。优选使用氧化铝或二氧化硅基的载体，比表面为  $10-300\text{m}^2/\text{g}$ ，优选  $30-70\text{m}^2/\text{g}$ 。

作为一种非限定性的实施例，在本发明范围内可以使用的催化剂，可以举出 Catalysts and Chemicals 公司生产的商品名为 C-31 的、Girdler 公司生产的商品名为 G-55 的或者优选使用 Procatalyse 公司生产的商品名为 LD-265、LD-265S、LD-267 和 LD-267R 的商品催化剂。

图 1 和图 2 每一个都说明了本发明方法的优选实施方案。在这些图上用相同的数字表示类似的装置。如泵或阀门之类的设备未示出。

在图 1 上表示的是本发明的第一个实施方案。在抽提掉大部分丁二烯（称作抽余液-1 馏分）、含有至少异丁烯和 1-丁烯的 C4 馏分经管线 100，与由管线 110 加入的氢混合送入加氢异构化-加氢反应器 R1 中。特别根据物料中多不饱和化合物如丁二烯、乙烯基乙炔、甲基乙炔和乙基乙炔的含量来调节氢的数量，使得能够超过使至少部分 1-丁烯进行加氢和加氢异构化成为 2-丁烯所足够的数量。在反应器 R1 出口得到的产物由管线 1 送入塔 2。所述塔含有精馏内件，在比如图 1 表示的情况下，这些精馏内件比如包括塔盘或填料，一部分在所述图上用虚线表示。

在某些情况下，当 C4 馏分中不饱和化合物的含量太高时，一部分反应器 R1 的流出物，在经过热交换以后，在与由管线 110 进料的氢混合之前可以循环到反应器 R1 中。含多不饱和化合物极少的部分反应器 R1 流出物的循环能够降低反应器 R1 物料中多不饱和化合物的含量。循环的管线和可能有关的设备都没有表示在图 1 上。

在塔的底部，主要含有 2-丁烯的挥发性较低的馏分通过管线 5 回收，在换热器中再沸，并由管线 7 排出。再沸的蒸汽通过管线 8 再进

入塔中。在塔的顶部，挥发性较大的馏分，即主要含有异丁烯和异丁烷的馏分通过管线 9 送入冷凝器 10 中，然后进入球罐 11 中，在这里，液相和主要含有 C3 轻烃和可能过量氢的蒸汽相分离。蒸汽相通过管线 14 排出球罐。球罐 14 中的一部分液相通过管线 12 被送入塔顶以

5 保证回流，另一部分构成正丁烯含量极少的馏出液，由管线 13 排出。

借助于布置在塔提馏区的抽出塔盘，由管线 15a 抽出液体，在经管线 4 然后是 4a 与氢合并后，将此液体送入加氢异构化反应器 3a 的顶部。通过基本处于抽出管线 15a 水平面上的管线 16a，将加氢异构化反应器的流出物循环到塔中。

10 同样，由管线 15b 抽出液体，在与管线 4 和 4b 的氢合并以后，送入到加氢异构化反应器 3b 中，再通过管线 16b（稍微在抽出水平面 15b 的上面一点）将加氢异构化反应器 3b 的流出物循环到塔中。

按照在图 2 上表示的本方法的第二种实施方案，蒸汽裂解的粗 C4 馏分与通过管线 110a 引入的氢混合，通过管线 100 送入加氢异构化-加氢反应器 R1a 中。反应器 R1a 的流出物通过管线 1a 送入冷却换热器 17a，然后与由管线 110b 加入的氢混合，再通过管线 1b 进入第二加氢异构化反应器 R1b。反应器 R1b 的流出物经过管线 1c 送入冷却换热器 17b，然后经过管线 1d 送入装有精馏内件以及含有加氢异构化催化剂内部催化区 3，并且通过管线 4 和 4d 送入氢的精馏塔 2 中，

15 在比如图 2 的情况下，精馏内件是多塔盘堰的精馏塔盘。

在某些情况下，当 C4 馏分中不饱和化合物的含量太高时，反应器 R1a 的部分流出物，在比如换热器 17a 中进行热交换以后，可以循环到反应器 R1a 中，然后接受由管线 110a 来的氢。含多不饱和化合物极少的部分反应器 R1a 流出物进行循环，可以降低在反应器 R1a

25 的物料中多不饱和化合物的含量。循环的管线和可能有关的设备在图 2 中没有表示出来。

对于本方法的第一个实施方案，塔顶和塔底流出物按照如上所述进行处理。从分布在塔的提馏区的抽出塔盘，由管线 15c 抽出液体，在与管线 4c 来的氢合并后，将其引入加氢异构化反应器 3c。此加氢异构化反应器的流出物经过管线 16c，在基本上用液体抽出水平面

30 15c 代表的水平面上循环到精馏塔中。

按照与图 2 所表示的第二种实施方案很接近的本发明第三种实施

方案，与管线 15c 和 16 连接的抽出塔盘位于催化内件 3 的下方，此外其它的配置都一样。

下面的实施例用于说明本发明，不对其构成限制。应该理解，反应器、换热器等与所述的不同的安排，从它们进入本发明的定义时就可以认为是本发明的不同选择方案，只要它们落入本发明方法的范围。

### 实施例 1:

以间歇的方式进行 C4 馏分的加氢异构化和精馏操作。第一步物料被加氢异构化。此第一次实验的流出物被精馏；精馏的初馏分，即中间抽出的代表馏分被加氢异构化。加氢异构化的流出物，即将重新注入到塔内的代表馏分被精馏。此第二次精馏的初馏分被加氢异构化，此第三次加氢异构化的流出物被精馏。

在装置有绝热反应器的中试装置里进行加氢异构化操作。反应器中装满 1.5L Procatalyse 公司生产的 LD-265 催化剂。按照催化剂供应商推荐的操作程序将催化剂就地硫化和活化。

在内径 163mm、高 10m 的绝热塔中进行精馏操作。该塔在物料注入口上方由 4 节高 1.78m，装满 Sulzer 公司提供的商品名为 M550Y 填料的床，在物料注入口下方由 2 节高度 1m，装满 Pall 环的床组成。

#### —第一次加氢异构化

在实验过程中，平均的操作条件如下：

— 反应器温度：80℃

— 反应器压力：20bar

— 停留时间：0.25 小时

— 氢/物料摩尔比：3

下面的表 1 表明物料和在上述条件下操作的加氢异构化反应器流出物的组成。

表 1

	物料 (%重量)	流出物 (%重量)
<C <sub>4</sub>	0.25	0.23
iC <sub>4</sub>	2.98	3.10
iC <sub>4</sub> <sup>=</sup>	44.90	44.42
1C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	26.95	4.26
1,3-C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	0.13	0.00
nC <sub>4</sub>	11.72	14.41
2反-C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	8.73	21.37
新 C <sub>5</sub>	0.24	0.23
甲基环 C <sub>3</sub>	0.06	0.06
2顺-C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	4.03	11.92
>C <sub>4</sub>	0.01	0.00

此表和下表具有如下的注解

<C<sub>4</sub>: 每个分子少于 4 个 (不包括 4 个) 碳原子的化合物 (或 C<sub>3</sub><sup>-</sup>)

iC<sub>4</sub>: 异丁烷

5 iC<sub>4</sub><sup>=</sup>: 异丁烯

1C<sub>4</sub><sup>=</sup>: 1-丁烯

1,3-C<sub>4</sub><sup>=</sup>: 1,3-丁二烯

nC<sub>4</sub>: 正丁烷

2反-C<sub>4</sub><sup>=</sup>: 反式 2-丁烯

10 新 C<sub>5</sub>: 新戊烷 (或二甲基丙烷)

甲基环 C<sub>3</sub>: 甲基环丙烷

2顺-C<sub>4</sub><sup>=</sup>: 顺式 2-丁烯

>C<sub>4</sub>: 每个分子多于 4 个 (不包括 4 个) 碳原子的化合物 (或 C<sub>5</sub><sup>+</sup>)

15 —第一次精馏

按如下的条件进行在上面介绍的实验流出物的精馏:

—塔的压力: 4bar

—回流比 (R/D): 20

—物料温度: 33℃

20 —回流温度: 32℃

—塔顶温度: 57℃

—塔底温度: 63℃

下面的表 2 显示的是物料和按上述条件操作的精馏塔塔顶流出物的组成。

5

表 2

	物料 (%重量)	流出物 (%重量)
<C <sub>4</sub>	0.23	0.44
iC <sub>4</sub>	3.10	6.71
iC <sub>4</sub> <sup>≡</sup>	44.42	83.35
1C <sub>4</sub> <sup>≡</sup>	4.26	7.39
1,3-C <sub>4</sub> <sup>≡</sup>	0.00	0.00
nC <sub>4</sub>	14.41	1.62
2 反-C <sub>4</sub> <sup>≡</sup>	21.37	0.44
新 C <sub>5</sub>	0.23	—
甲基环 C <sub>3</sub>	0.06	—
2 顺-C <sub>4</sub> <sup>≡</sup>	11.92	0.05
>C <sub>4</sub>	—	—

—第二次加氢异构化

在实验过程中, 平均的操作条件如下:

— 反应器温度: 65℃

10

— 反应器压力: 20bar

— 停留时间: 0.25 小时

— 氢/物料摩尔比: 0.6

下面的表 3 表明物料和在上述条件下操作的加氢异构化反应器流出物的组成。

15

20

表 3

	物料 (%重量)	流出物 (%重量)
<C <sub>4</sub>	0.44	0.39
iC <sub>4</sub>	6.71	6.91
iC <sub>4</sub> <sup>=</sup>	83.35	82.94
1C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	7.39	0.81
1,3-C <sub>4</sub> <sup>==</sup>	—	—
nC <sub>4</sub>	1.62	2.09
2反-C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	0.44	4.44
新 C <sub>5</sub>	—	—
甲基环 C <sub>3</sub>	—	—
2顺-C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	0.05	2.42
>C <sub>4</sub>	—	—

## —第二次精馏

按如下的条件进行在上面介绍的实验流出物的精馏:

5

—塔的压力: 4bar

—回流比 (R/D): 13.5

—物料温度: 36℃

—回流温度: 41℃

—塔顶温度: 51℃

10

—塔底温度: 55℃

下面的表 4 显示的是物料和按上述条件操作的精馏塔塔顶流出物的组成。

15

20

表 4

	物料 (%重量)	流出物 (%重量)
<C <sub>4</sub>	0.39	0.65
iC <sub>4</sub>	6.91	13.71
iC <sub>4</sub> <sup>≡</sup>	82.94	84.82
1C <sub>4</sub> <sup>≡</sup>	0.81	0.51
1,3-C <sub>4</sub> <sup>≡</sup>	—	—
nC <sub>4</sub>	2.09	0.14
2反-C <sub>4</sub> <sup>≡</sup>	4.44	0.12
新 C <sub>5</sub>	—	—
甲基环 C <sub>3</sub>	—	—
2顺-C <sub>4</sub> <sup>≡</sup>	2.42	0.05
>C <sub>4</sub>	—	—

—第三次加氢异构化

在实验过程中, 平均的操作条件如下:

- 5
- 反应器温度: 60℃
  - 反应器压力: 20bar
  - 停留时间: 0.25—0.1 小时
  - 氢/进料摩尔比: 1

10 下面的表 5 表明物料和在上述条件下操作的加氢异构化反应器流出物的组成。

15

20

表 5

	物料 (%重量)	流出物 (%重量)
<C <sub>4</sub>	0.65	0.57
iC <sub>4</sub>	13.71	14.55
iC <sub>4</sub> <sup>+</sup>	84.82	84.07
1C <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.51	0.03
1,3-C <sub>4</sub> <sup>++</sup>	—	—
nC <sub>4</sub>	0.14	0.22
2反-C <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.12	0.38
新 C <sub>5</sub>	—	—
甲基环 C <sub>3</sub>	—	—
2顺-C <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.05	0.18
>C <sub>4</sub>	—	—

—第三次精馏

按如下的条件进行在上面介绍的实验流出物的精馏：

5

—塔的压力：4bar

—回流比 (R/D)：13.5

—物料温度：36℃

—回流温度：41℃

—塔顶温度：53℃

10

—塔底温度：55℃

下面的表 6 显示的是物料和按上述条件操作的精馏塔塔顶流出物的组成。

15

20

表 6

	物料 (%重量)	流出物 (%重量)
<C <sub>4</sub>	0.57	0.57
iC <sub>4</sub>	14.55	14.66
iC <sub>4</sub> <sup>≠</sup>	84.07	84.69
1C <sub>4</sub> <sup>≠</sup>	0.03	0.03
1,3-C <sub>4</sub> <sup>≠≠</sup>	—	—
nC <sub>4</sub>	0.22	0.01
2反-C <sub>4</sub> <sup>≠</sup>	0.38	0.04
新 C <sub>5</sub>	—	—
甲基环 C <sub>3</sub>	—	—
2顺-C <sub>4</sub> <sup>≠</sup>	0.18	—
>C <sub>4</sub>	—	—

这些相继和间歇的加氢异构化和精馏的操作代表了 1-丁烯与异丁烯分离的操作, 在本发明方法的情况下这是连续操作的

#### 5 实施例 2:

使用 Procatalyse 公司生产的 LD-267R 加氢异构化催化剂, 由抽余液-1 进行加氢异构化的中间实验. 这些实验的结果介绍在下面的表 7 中, 这样可以确定借助于适当的软件模拟本发明方法的参数. 用于此模拟的软件是 SIMCI 公司的商业软件 Pro2.

10

15

20

表 7: 中试的结果

T		40	60	90	50	50	50	50	50	50	50
VVH		30	30	30	30	30	30	30	30	20	40
h-1											
		10	10	10	6.5	10	15	10	10	10	10
氢/烃 m/m		0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.1	0.19	0.17	0.17
	物料	流出 物	流出 物	流出 物	流出 物	流出 物	流出 物	流出 物	流出 物	流出 物	流出 物
<C <sub>4</sub>	0.14	0.11	0.12	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.11	0.10	0.09
iC <sub>4</sub>	5.69	5.75	5.75	5.73	5.71	5.76	5.75	5.72	5.76	5.75	5.74
iC <sub>4</sub> *	78.67	78.71	78.72	78.73	78.78	78.72	78.73	78.74	78.72	78.71	78.74
1C <sub>4</sub> *	3.66	1.30	0.91	0.75	1.15	1.01	1.18	1.13	1.00	0.8	1.32
nC <sub>4</sub>	7.16	7.19	7.17	7.14	7.14	7.18	7.19	7.16	7.20	7.19	7.18
2 反- C <sub>4</sub> *	4.36	5.40	7.48	5.40	5.46	5.49	5.41	5.46	5.48	5.59	5.37
2 顺- C <sub>4</sub> *	0.32	1.54	1.85	2.14	1.66	1.74	1.64	1.69	1.75	1.86	1.56

进行通过计算来模拟的两个实验。它们在下面叙述。

实施例 2A:

包括三个位于塔外部的加氢异构化区的装置，其构造如下:

- 5 ● 该塔有 130 块理论塔板，自上而下编号，
- 第 90 号塔板进料
- 通过分别位于第 10、25 和 39 号塔板处抽出给外部反应器供料。每个外部反应器的流出物被重新引入给所考虑的外部反应器进料的抽出塔板上。

10 反应器:

3 个反应器，每个装有 7.5T 催化剂。

操作条件:

回流比: 12

塔顶压力: 6.2 绝对 bar

15 塔底压力: 7 绝对 bar

塔的送料温度: 59℃

塔顶温度: 45℃

塔底温度: 64.5℃

由第 10 块板抽出送料的反应器温度: 53℃

5 由第 10 块板抽出送料的反应器压力: 6.6 绝对 bar

在由第 10 块板抽出送料的反应器内的流量: 2800kmol/h

由第 25 块板抽出送料的反应器温度: 54℃

由第 25 块板抽出送料的反应器压力: 6.6 绝对 bar

在由第 25 块板抽出送料的反应器内的流量: 2800Kmol/h

10 由第 39 块板抽出送料的反应器温度: 55℃

由第 39 块板抽出送料的反应器压力: 6.7 绝对 bar

在由第 39 块板抽出送料的反应器内的流量: 2800kmol/h

具有此种构型和在这些操作条件下进行的模拟具有如下的结果

	塔进料 (Kmol/h)	塔顶 (kmol/h)	塔底 (kmol/h)
<C <sub>4</sub>	1.12	1.12	0.00
iC <sub>4</sub>	4.46	5.32	0.00
iC <sub>4</sub> <sup>*</sup>	110.08	109.33	0.89
1C <sub>4</sub> <sup>*</sup>	7.53	0.03	0.19
nC <sub>4</sub>	55.27	0.67	54.66
2 反-C <sub>4</sub> <sup>*</sup>	79.73	0.07	84.50
2 顺-C <sub>4</sub> <sup>*</sup>	33.49	0.00	35.90
H <sub>2</sub>	1.20	0.27	0.00
总计	292.88	115.81	176.14

塔顶的异丁烯收率: 98.4%

15 塔顶的 1-丁烯/异丁烯摩尔比:  $2.66 \times 10^{-4}$ .

实施例 2B:

包括两个位于塔内部的加氢异构化区和一个位于内部的加氢异构化区的装置, 其构型如下:

● 该塔有 130 块理论塔板, 自上而下编号,

20 ● 第 90 号塔板进料,

● 10 和 25 是反应塔盘,

- 通过分别位于第 39 号塔板处抽出给外部反应器供料。外部反应器的流出物被重新引入给外部反应器送料的 39 号抽出塔板上。

反应器:

- 5 在塔上游的反应器, 每个装有  $7.5\text{m}^3$  催化剂。  
10 号和 25 号塔盘和外部反应器各装有  $7.5\text{m}^3$  催化剂。

操作条件:

回流比: 12

塔顶压力: 6.2 绝对 bar

- 10 塔底压力: 7 绝对 bar

塔的送料温度:  $59^\circ\text{C}$

塔顶温度:  $47.5^\circ\text{C}$

塔底温度:  $64.6^\circ\text{C}$

由第 10 块反应塔板的温度:  $53^\circ\text{C}$

- 15 由第 10 块反应塔板的压力: 6.6 绝对 bar

在由第 10 块反应塔板上的流量:  $1555\text{kmol/h}$

由第 25 块反应塔板的温度:  $54^\circ\text{C}$

由第 25 块反应塔板的压力: 6.6 绝对 bar

在第 25 块反应塔板上的流量:  $1558\text{kmol/h}$

- 20 由第 39 块板抽出送料的反应器温度:  $55^\circ\text{C}$

由第 39 块板抽出送料的反应器压力: 6.7 绝对 bar

在由第 39 块板抽出送料的反应器内的流量:  $2800\text{kmol/h}$

具有此种构型和在这些操作条件下进行的模拟具有如下的结果

25

30

	塔进料 (Kmol/h)	塔顶 (kmol/h)	塔底 (kmol/h)
<math>C_4</math>	1.12	1.12	0.00
iC <sub>4</sub>	4.46	5.32	0.00
iC <sub>4</sub> <sup>=</sup>	110.08	108.34	0.89
1C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	7.53	0.05	0.19
nC <sub>4</sub>	55.27	1.03	54.45
2反-C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	79.75	0.10	84.40
2顺-C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	33.49	0.01	35.89
H <sub>2</sub>	1.20	0.14	0.00
总计	292.88	116.1	175.82

塔顶的异丁烯收率: 98.4%

塔顶的 1-丁烯/异丁烯摩尔比:  $4.23 \times 10^{-4}$ .

5

10

# 说明书附图

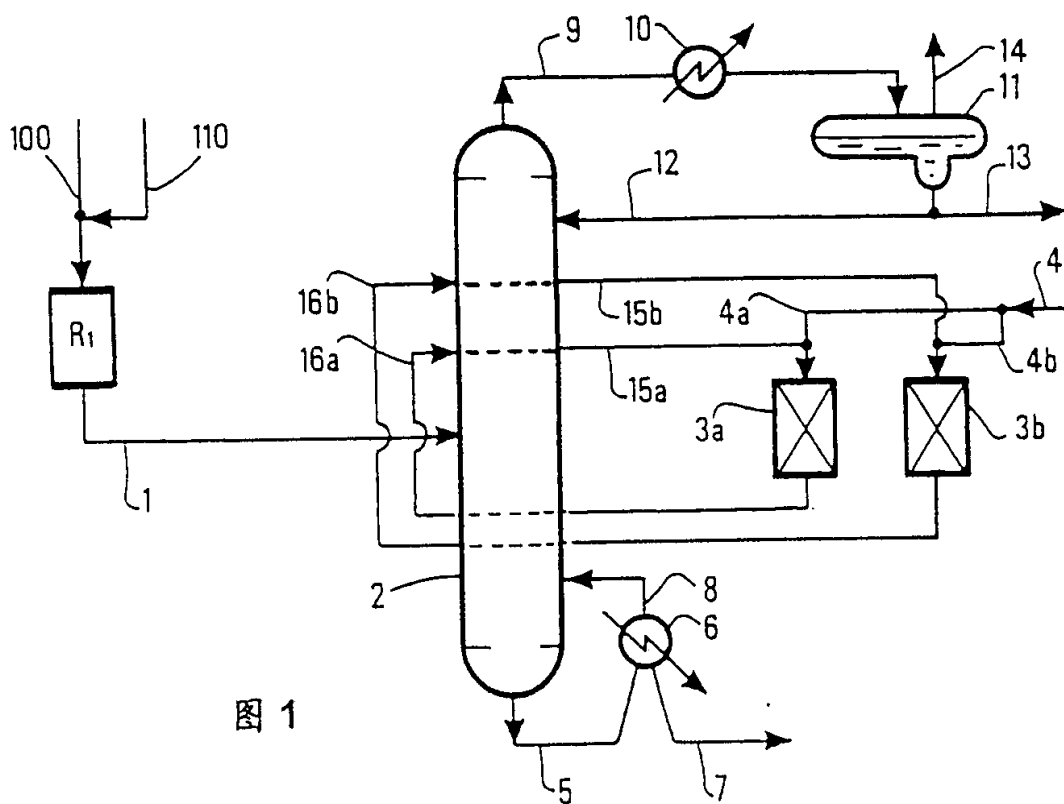


图 1

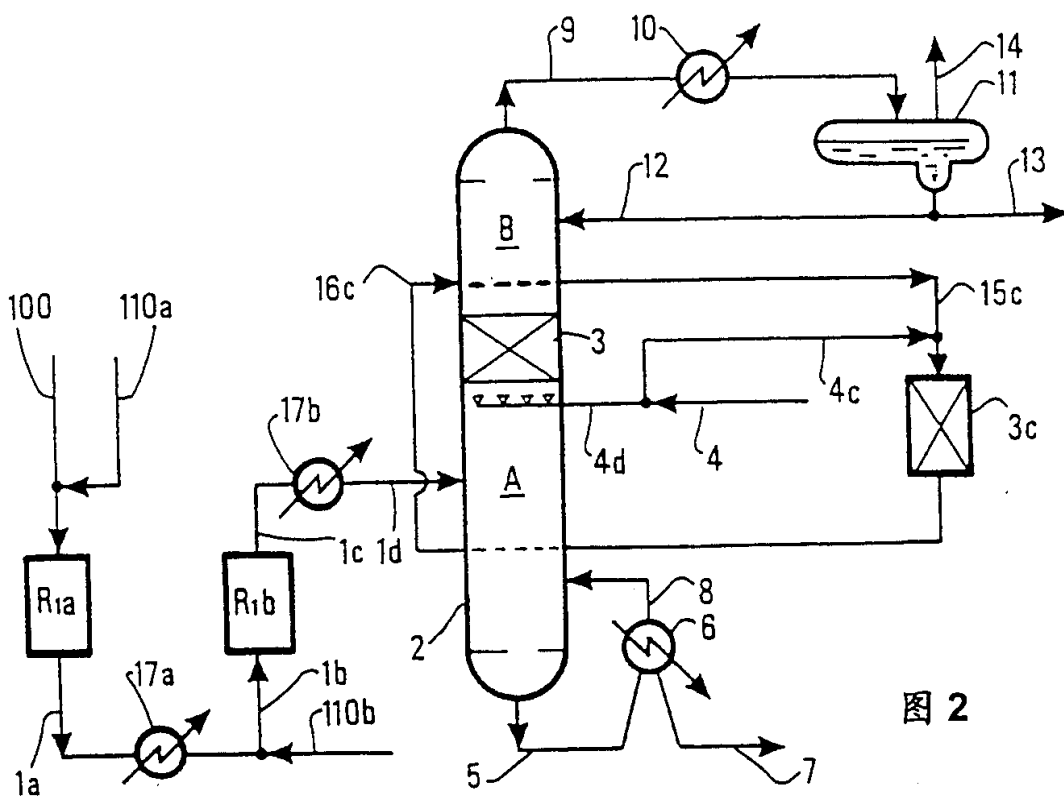


图 2