

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C 7/04

C07C 15/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95115993.3

[45]授权公告日 2000年3月22日

[11]授权公告号 CN 1050593C

[22]申请日 1995.10.19 [24]颁证日 2000.1.1

[21]申请号 95115993.3

[30]优先权

[32]1994.10.22 [33]EP [31]94116707.4

[73]专利权人 克鲁普科普斯有限公司

地址 联邦德国埃森

[72]发明人 H·J·沃尔默 U·兰克

R·维乔罗夫斯基

T·R·纳兰西姆汗

[56]参考文献

EP582723A1 1994. 8. 4 C10G65/00

US3296120 1967. 1. 3 C07C7/00

审查员 陈伟

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

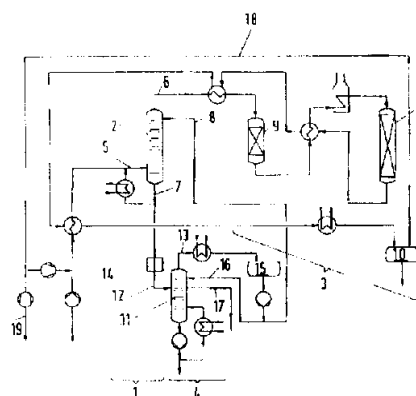
代理人 王杰

权利要求书2页 说明书7页 附图页数1页

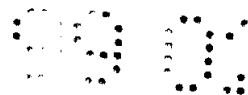
[54]发明名称 用于生产芳香剂的含芳烃预产物的制备方法及其装置

[57]摘要

本发明涉及由焦化厂粗苯制备用于苯的生产的预产物的方法,其中焦化粗苯在一蒸发段(1)中用一闪蒸塔(2)蒸发并形成焦炭残余物,其中蒸发的焦化厂粗苯在一个继蒸发段(1)之后的加压精制段(3)中与氢气一起转化成所述预产物,焦炭残余物从蒸发段(1)中提取出并在一蒸馏段(4)中分离成低沸点馏分和高沸点馏分,并且其中高沸点馏分被取出作为废液物流。



ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1.一种由焦化厂粗苯制备用于生产芳香剂的含芳烃预产物的方法，其中焦化厂粗苯在一蒸发段（1）中在氢气流存在下且在加压下由一闪蒸塔（2）蒸发并生成焦炭残余物，其中蒸发的焦化厂粗苯在继蒸发段（1）之后的加压精制段（3）中转化成所述预产物，焦炭残余物从蒸发段（1）提取出并在一蒸馏段（4）分离成低沸点馏分和高沸点馏分，并且高沸点馏分被取出作为废液物流，其特征在于按照含于焦化粗苯中聚合物前体的浓度将提取出的焦炭残余物的质量通量调节到焦化厂粗苯质量通量的6% - 40%的范围内，其特征还在于在聚合物前体浓度较高的条件下提取出的质量通量较高，而当聚合物前体浓度较低时，提取出的质量通量也较低，其特征还在于焦炭残余物的低沸点馏分从蒸馏段（4）中提取出，冷凝并供给闪蒸塔（2）的顶部作为回流，其中调节蒸馏段（4）中的气体压力/温度两参数，使蒸馏段的压力小于或等于大气压，温度低于200℃，使得废液物流除苯乙烯外大体上不含有少于9个碳原子的芳烃。

2.按照权利要求1的方法，其特征在于从蒸馏段（4）的废液物流中分别提取出二聚环戊二烯、苯并呋喃、茚和1，2-二氢化茚的混合物。

3.按照权利要求1的方法，其特征在于氢气循环流动。

4.用于实现权利要求1至3的方法的装置，其特征在于在氢气流存在下且在加压下设置一个用于焦化厂粗苯蒸发的闪蒸塔（2），

包括一个粗苯供给管（5），一个在闪蒸塔（2）的顶部的粗苯排出管（6），一个用于排放焦炭残余物的废液排放管（7）以及一个在闪蒸塔（2）顶部的供给管（8），其中至少一个用于将粗苯转化成含芳烃的预产物的加压精制反应器（9、9'）与制备苯的粗苯排出管（6）相连，其中一个从预产物中分离氢的预产物冷凝器/收集器（10）与该加压精制反应器（9，9'）相连，其中设有一个用于将焦炭残余物分离成低沸点馏分和高沸点馏分的蒸馏塔（11），该塔包括一个焦炭残余物供给管（12）和一个在蒸馏塔（11）的顶部的排出管（13），其中蒸馏塔（11）的一个排出管（13）与在闪蒸塔（2）的顶部的供给管（8）相连，和其中在闪蒸塔（2）的废液排放管（7）和蒸馏塔（11）的焦炭残余物供给管（12）之间设有质量通量调节装置（14）。

5.按照权利要求4的装置，其特征是在蒸馏塔（11）的排出管（13）中设有一个冷凝器/收集器（15），用于使焦炭残余物的提取出的低沸点馏分冷凝。

6.按照权利要求4或5的装置，其特征是蒸馏塔（11）装有用于返回部分冷凝的低沸点组分的回流管（16）。

7.按照权利要求6的装置，其特征是蒸馏塔（11）含有用于取出二聚环戊二烯、苯并呋喃、茚和1，2-二氢化茚的混合物的侧线采出管（17）。

8.按照权利要求6的装置，其特征是预产物冷凝器/收集器（10）通过一个氢气返回管（18）连接闪蒸塔（2）的粗苯供给管（5）。

说明书

用于生产芳香剂的 含芳烃预产物的制备方法及其装置

本发明涉及一种由焦化厂粗苯制备用于生产芳香剂的含芳烃的预产物的方法及其装置，在所述方法中焦化厂粗苯在氢气流存在下和加压下在蒸发步骤中用一闪蒸塔蒸发，并集成焦炭残余物，蒸发的焦化厂粗苯和氢气在蒸发步骤后的加压精制步骤(用一种催化剂)中转化成所述预产物，焦炭残余物从蒸发步骤中取出并在—精馏步骤中被分离成一种低沸点馏分和一种高沸点馏分，高沸点馏分作为废油物流被除去，还涉及用于实现该方法的装置。焦化厂粗苯是一种煤焦化特别是硬煤焦化的副产物，含有苯作为它的主要成分。另外的成分是甲苯、二甲苯、有8个以上碳原子的芳族化合物和非芳族化合物。除了这些组分外，在焦化厂粗苯中还含有硫的、氧的和氮的化合物和有不饱和C—C键的化合物。氢气加压精制过程使硫的、氧的和氮的化合物和有不饱和碳—碳键的化合物分解或使它们饱和。这样制得含有用于生产芳香剂的芳烃的预产物，该产物还可能含有来自加压精制过程的气体如氢硫化物、氢气和氨气，从而被认为是不稳定的。应当理解，该预产物还含有甲苯和二甲苯，而且当这些物质与具有经济价值的苯分开时应当含有这些物质。由于加压精制过程是一种焦化厂粗苯和氢的催化气相反应，所以焦化厂粗苯必须先被汽化。这

可通过蒸发步骤实现。在闪蒸塔中还进行了焦化厂粗苯的特定的分离,分成低沸点和高沸点馏分。在蒸发步骤中设定 30 至 60 巴的压力,这个压力值也是加压精制步骤所需要的压力。氢气不仅指的是工业纯氢而且还可以是如有高的氢含量的焦化厂气体。为此按照氢气的分压即焦化厂气体中的氢含量设定压力在所述范围内。

由焦化厂粗苯制备含芳烃的预产物的方法存在的主要问题是焦化厂粗苯的可聚成分特别是苯乙烯和二烯类物质的聚合问题。这些可聚成分在升高的温度和升高的分压下有增加的生成聚合物的倾向,特别是在蒸发和蒸馏步骤以及换热器中相继沉积。还需要随时中止所述过程以除去这些聚合物,而且特别是如果不得不短间隔地进行中止的话,会严重干扰该方法。

上述这种方法是现有的公知技术,其中来自蒸馏步骤的焦炭残余物的低沸点馏分返回所用的焦化厂粗苯中。蒸馏步骤在大气压和相应设定的温度下操作。现有技术的方法有几个缺点。第一相当大部分的少于 9 个碳原子的芳族化合物转移到蒸馏步骤的高沸点馏分中,得到的预产物成分的产率并不令人满意。对于少于 9 个碳原子的芳族化合物来说,它们在焦化厂粗苯中的含量很少超过 97%。制得的大量的高沸点组分也是不需要的。另一方面高沸点组分如萘部分留在预产物中,干扰预产物的进一步处理或限制进一步的利用。随之发生的是高沸点馏分中可以在进一步处理即焦油蒸馏过程中制得的如萘的产率低得不能令人满意。所有这些缺点的原因是已知的方法的操作必须考虑到为除去聚合物的中断之间的尽可能长的间隔,在这样的方式中,只有适当量的聚合物生成。经验表明这只能通过蒸馏步骤中的较少选择的(不关键的)操作和另一方面通过限制返回

的含聚合物前体的低沸点馏分的量来实现,所述前体导致上述缺陷。限制返回的有聚合物前体的低沸点馏分的量对于减少蒸发步骤和换热器中的沉积是必需的。

从而本发明目的在于解决下列技术问题,提供一种由焦化厂粗苯制备含芳烃的预产物的方法,该方法提供预产物中的含少于9个碳原子的芳烃的高产率,同时减小了由蒸馏步骤制得的高沸点馏分的量,并且该方法的允许除去沉积物的中断之间的间隔可被进一步延长。

为解决该技术问题,本发明指示根据焦化厂粗苯中的聚合物前体的浓度将提出的焦炭残余物的质量通量调至(用过的)焦化厂粗苯的质量通量的6%—40%范围内,而且来自蒸馏步骤的低沸点的焦炭残余物馏分被提取出、冷凝和送至闪蒸塔顶部作为回流,调节蒸馏步骤中的气体压力和温度两个参数,使得废液物流大体上不含除苯乙烯外的有少于9个碳原子的芳烃。本发明基于认识到来自蒸馏步骤的低沸点馏分用作闪蒸塔的回流改进了闪蒸塔中的焦化厂粗苯的蒸发的选择性或分离效果。这还增加了在蒸发的焦化厂粗苯中的有少于9个碳原子的芳烃的产率,而且同时更多的超过8个C原子的烃成为焦炭残余物。从而可以调节气体压力和温度这两个参数使得蒸馏步骤的废物流大体上不含除苯乙烯外的少于9个碳原子的芳烃,同时不论可调节性如何只要提取出的焦炭残余物的质量通量在所述范围内,不会出现所不需要的聚合物沉积物的增加。出人意料的是,如果提取出的焦炭残余物的质量通量在所述范围内调节到含于焦化厂粗苯中的聚合物前体的浓度,聚合物的沉积可进一步减少。一般来说,在高浓度情况下提取出高的质量通量,在低浓度情况下

提取出低的质量通量。

在本发明的一个优选的实施例中，在蒸馏步骤中调节压力到等于或低于大气压，如真空。本文中的真空指的是蒸馏过程中通常的技术真空。在本发明的另一个实施例中蒸馏步骤的温度设置为低于 200℃。每项措施自身及特别是两项措施一起由于如此温和的蒸馏条件导致减少了聚合物的生成。

在本发明的另一个优选的实施例中，从来自蒸馏步骤的废油物流分别提取出二聚环戊二烯、苯并呋喃、茚和 1,2-二氢化茚的混合物。这些物质可以被进一步加工成如苯并呋喃树脂。这种分离是特别简单的，象上述蒸馏步骤一样操作，有增加的分离效果和较高的选择性。

一个优点是氢气的循环利用，该循环提供了用过的氢或如含有焦化厂气体的氢的最大程度的利用。显然氢气或新的焦化厂气体的加入量必须与加压精制过程消耗的氢气量相同。

本发明还涉及用于实现该方法的装置。该装置的特征是在氢气流存在下且在加压下设置一个用于焦化厂粗苯蒸发的闪蒸塔(2)，包括一个粗苯供给管(5)，一个在闪蒸塔(2)的顶部的粗苯排出管(6)，一个用于排放焦炭残余物的废液排放管(7)以及一个在闪蒸塔(2)顶部的供给管(8)，其中至少一个用于将粗苯转化成含芳烃的预产物的加压精制反应器(9、9')与制备苯的粗苯排出管(6)相连，其中一个从预产物中分离氢的预产物冷凝器/收集器(10)与该加压精制反应器(9、9')相连，其中设有一个用于将焦炭残余物分离成低沸点馏分和高沸点馏分的蒸馏塔(11)，该塔包括一个焦炭残余物供给管(12)和一个在蒸馏塔(11)的顶部的排出管(13)，其中蒸馏塔(11)的一个排

出管(13)与在闪蒸塔(2)的顶部的供给管(8)相连,和其中在闪蒸塔(2)的废液排放管(7)和蒸馏塔(11)的焦炭残余物供给管(12)之间设有质量通量调节装置(14)。本发明的其它类型的装置的特征是在蒸馏塔(11)的排出管(13)中设有一个冷凝器/收集器(15),用于使焦炭残余物的提取出的低沸点馏分冷凝。蒸馏塔(11)装有利于返回部分冷凝的低沸点组分的回流管(16)。蒸馏塔(11)含有用于取出二聚环戊二烯、苯并呋喃、茚和1,2-二氢化茚的混合物的侧线采出管(17)。预产物冷凝器/收集器(10)通过一个氢气返回管(18)连接闪蒸塔(2)的粗苯供给管(5)。

下面用附图解释本发明的装置和方法,该附图只表示本发明的一个实施方案。这唯一的附图表示本发明的装置的示意图。

该图首先表建立一个蒸发段1、一个精制段3和一个蒸馏段4。作为蒸发段1的一部分,设置一个闪蒸塔2。在本实施方案中闪蒸塔2是一个分级蒸发器。当然,可以使用类似的蒸发装置。闪蒸塔2的设置是为在氢气存在下和加压下使焦化厂粗苯蒸发。它包括一个粗苯供给管5,一个在闪蒸塔2顶部的粗苯排出管6,一个用于取出焦炭残余物的废油排放管7以及闪蒸塔2顶部的供给管8。加压精制段包括至少一个加压精制反应器9、9',将焦化厂粗苯转化成用于含有芳烃的苯的制备的预产物。该实施方案表明两个加压精制反应器9、9'串联布置,并且加压精制反应器9与粗苯排出管6相连。一个用于从预产物中分离氢气的预产物冷凝器/收集器10与加压精制反应器9'相连,预产物可从所述装置10中除去。蒸馏段4含有一闪蒸塔11,将焦炭残余物分成低沸点馏分和高沸点馏分,并包含一个焦炭残余物供给管12和在闪蒸塔11顶部的排出管13。同时闪蒸塔11

的该排出管 13 与闪蒸塔 2 的顶部的供给管 8 相连。在闪蒸塔 2 的废油排放管 7 和蒸馏塔 11 的焦炭残余物供给管 12 之间连有一个质量通量调节装置 14。蒸馏塔 11 的排出管 13 含有一个用于使焦炭残余物的提取出的低沸点馏分冷凝的冷凝器/收集器 15。蒸馏塔 11 包括一个用于返回部分冷凝的、低沸点馏分的回流管线 16。这允许按通常方式改变蒸馏塔的选择性或分离效果。蒸馏塔 11 还包含一个侧线采出管线 17，用于取出大体上由二聚环戊二烯、苯并呋喃、茚和 1,2-二氢化茚组成的混合物。预产物冷凝器/收集器 10 通过一个氢气返回管 18 连接闪蒸塔 2 的粗苯供给管 5。焦化厂供给管 19 连接用于添加用过氢气的氢气返回管 18。总的来看，明显的是氢气流主要是循环流动。该图中包含换热器以及没有提到的液体和气体输送装置/冷凝器。这些装置可以按需要布置。

本发明的方法按下述进行。焦化厂粗苯在蒸发段 1 中在氢气流存在下和加压下用闪蒸塔 2 蒸发发生生成焦炭残余物。在蒸发步骤 1 后，蒸发的焦化厂粗苯在催化剂存在下与氢气一起通过加压精制段 3 转化成预产物。从蒸发段 1 取出焦炭残余物并在蒸馏段 4 过程中将其分离成一种低沸点馏分和一种高沸点馏分，其中高沸点馏分被取出作为液物流。将焦为残余物的低沸发从蒸馏步骤 4 中取出，冷凝并送到闪蒸塔 2 的顶部作为回流。在蒸馏过程 4 中，调节气压/温度两个参数以确保废液物流大体上不含除苯乙烯外的有少于 9 个碳原子的芳烃。进一步而言，调节蒸馏段 4 的压力低于或等于大气压并且温度低于 200℃。一般情况下温度在 100℃ 以上。由于该塔中的这种温度和压力水平，当使用闪蒸塔底部的焦炭残余物时焦炭残余物的 5—55% 被预蒸发。该闪蒸塔含有二十个理论级。在蒸发段 1 中

根据含于焦化厂粗苯中的聚合物前体的浓度设定提取出的焦炭残余物的质量通量为焦化厂粗苯的质量通量的 6%—40% 的范围内。从蒸馏塔 11 的废液物流中经侧线采出管 17 单独提取出二聚环戊二烯、苯并呋喃、茚和 1,2—二氢化茚的混合物。

实验表明从蒸馏段得到的高沸点馏分的量已减小到所用的焦化厂粗苯量的 0.5%—0.1%。进一步而言,高沸点馏分中的有 8 个以上碳原子的烃的产率超过相对焦化厂粗苯消耗的 97%。

对沉淀物的形成的研究已表明,为除去沉积物的过程的两次中断之间的间隔已经延长到约 1 年或更长。

说明书附图

