



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104053752 B

(45)授权公告日 2016.08.31

(21)申请号 201380005242.3

(22)申请日 2013.01.10

(30)优先权数据

12150824.6 2012.01.11 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.07.11

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/050366 2013.01.10

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/104692 DE 2013.07.18

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 B·海达 R·胡戈

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 王丹丹 刘金辉

(51)Int.Cl.

C10G 21/28(2006.01)

C10G 21/14(2006.01)

C10L 3/12(2006.01)

B01D 3/14(2006.01)

(56)对比文件

CN 101489959 A, 2009.07.22,

CN 101492335 A, 2009.07.29,

CN 1918090 A, 2007.02.21,

US 4419188 A, 1983.12.06,

US 2008168797 A1, 2008.07.17,

US 2877173 A, 1959.03.10,

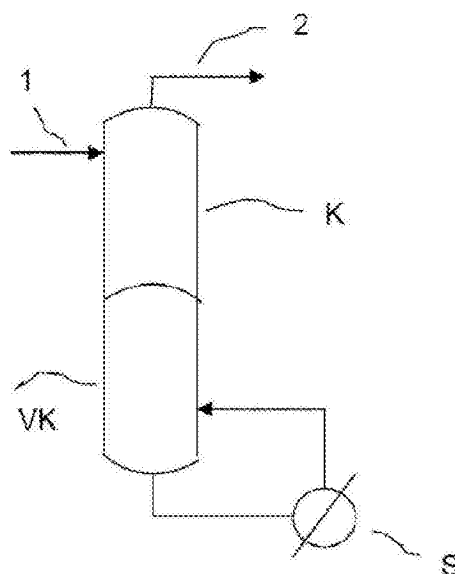
审查员 袁凡

(54)发明名称

提供纯化的气态C₄粗馏分作为使用选择性溶剂萃取蒸馏的进料流的方法

(57)摘要

本发明涉及一种提供纯化的气态C₄粗馏分(2)作为使用选择性溶剂萃取蒸馏的进料流以获得粗制1,3-丁二烯的方法,基于液体C₄粗馏分(1)作为进料流,进料流不仅包含丁烷、丁烯和1,3-丁二烯,且还包含C₃烃、C₄低聚物、C₄聚合物以及C₅+烃。该方法包括以下工艺步骤:1)分离C₄低聚物、C₄聚合物以及C₅+烃,在每一情形下除至上文针对纯化的气态C₄粗馏分指定的残余含量,以及2)在汽化器容器(VK)中汽化液体C₄粗馏分。本发明的特征在于汽化器容器(VK)配置有具有一个或多个分离段的汽提塔(K),在汽提塔的上方区域中向其供应液体C₄馏分(1)。汽提塔在其下方区域中与汽化器容器(VK)直接气体和液体交换,且在汽提塔的上方区域中自其取出纯化的气态C₄粗馏分(2)。汽提塔(K)在塔顶部处无冷凝器的情况下操作。



1. 一种提供汽状纯化的C₄粗馏分(2)作为使用选择性溶剂萃取蒸馏的进料流以获得粗制1,3-丁二烯的方法,所述方法包括如下步骤:

将液体C₄粗馏分(1)供至汽化器容器(VK)并在汽化器容器(VK)中汽化液体C₄粗馏分,所述C₄粗馏分不仅包含丁烷、丁烯和1,3-丁二烯,且还包含C₃烃、C₄低聚物和聚合物以及C₅₊烃,其中

汽化器容器(VK)配置有具有一个或多个塔板的汽提塔(K),在汽提塔的上方区域中向其供应液体C₄馏分(1),汽提塔在其下方区域中与汽化器容器(VK)直接气体和液体交换,且在汽提塔的上方区域中自其取出汽状纯化的C₄粗馏分(2),汽提塔(K)在塔顶部处无冷凝器的情况下操作,从汽化器容器(VK)移除包含C₄低聚物和聚合物以及C₅₊烃的吹扫料流以使得所述汽状C₄粗馏分包含:

- 小于三分之二的存于进料流中的C₅₊烃,和
- 小于5重量%的存于进料流中的C₄低聚物和聚合物。

2. 如权利要求1的方法,其中汽提塔(K)置于汽化器容器的顶上。

3. 如权利要求1的方法,其中汽提塔(K)与汽化器容器(VK)相联作为单独装置。

4. 如权利要求1-3中任一项的方法,其中基于汽化器容器(VK)上游连接的蒸馏塔中的汽状纯化的C₄粗馏分的总重量,C₃烃在汽状纯化的C₄粗馏分中耗尽至小于10重量ppm。

5. 如权利要求4的方法,其中基于汽状纯化的C₄粗馏分的总重量,汽状纯化的C₄粗馏分中的C₃烃耗尽至小于4重量ppm。

6. 如权利要求1-3中任一项的方法,其中汽状纯化的C₄粗馏分中的C₅₊烃耗尽至小于存于进料流中的C₅₊烃的一半。

7. 如权利要求1-3中任一项的方法,其中汽提塔(K)在3-7绝对巴的最高压力下操作。

8. 如权利要求7的方法,其中汽提塔(K)在4.5-5.5绝对巴的最高压力下操作。

9. 如权利要求1-3中任一项的方法,其中汽提塔(K)具有1-15个理论塔板。

提供纯化的气态C₄粗馏分作为使用选择性溶剂萃取蒸馏的进料流的方法

[0001] 本发明涉及提供汽状纯化的C₄粗馏分作为使用选择性溶剂萃取蒸馏的进料流的方法。

[0002] 术语“C₄馏分”指每分子主要具有4个碳原子的烃的混合物。C₄馏分是(例如)在乙烯和/或丙烯的制备中通过石油馏分(例如液化石油气、轻汽油或气油)、通常在蒸气裂解器、尤其石脑油裂解器或FCC裂解器(流体催化的裂化)中的热裂解获得。另外,C₄馏分是在正丁烷和/或正丁烯的催化脱氢化中获得。C₄馏分通常包含丁烷、丁烯、1,3-丁二烯、少量C₃-和C₄-乙炔、1,2-丁二烯及C₅+烃。

[0003] C₄馏分的分离是复杂蒸馏问题,这由于各组份的相对挥发性相差较小。因此,通过所谓萃取蒸馏实施分离,即在添加选择性溶剂(也称作萃取剂)下蒸馏,选择性溶剂的沸点高于欲分离的混合物且其增加欲分离组份的相对挥发性差异。

[0004] 已知借助使用选择性溶剂的萃取蒸馏分离C₄馏分的大量方法。这些方法的共同特征在于,在适宜热力学条件下、通常在低温(通常在20-80℃范围内)下及于中等压力下(通常在标准压力至6巴下),欲分离的呈蒸汽形式的C₄馏分与液体选择性溶剂的对流流动导致选择性溶剂负载上C₄馏分中选择性溶剂具有较高亲和力的组份,而选择性溶剂具有较低亲和力的组份仍然留在蒸汽相中且作为顶部流取出。随后,在一个或多个其它工艺步骤中通过在适宜热力学条件下(即与第一工艺步骤相比,于较高温度和/或较低压力下)分馏来分离负载溶剂流与选择性溶剂中的这些组份。

[0005] C₄粗馏分包含可在萃取蒸馏中导致问题(更具体而言形成溶剂泡沫和装置结垢)的杂质,且因此为确保萃取蒸馏的可靠操作,必须在将C₄粗馏分供应至萃取蒸馏之前将这些杂质具体移除。

[0006] 导致上述问题的杂质尤其是沸点高于1,3-丁二烯的组份,且在这些组份中,具体而言为C₅+烃(主要为每分子具有5或更多个碳原子的烃、异戊二烯、C₄低聚物和聚合物(即具有式(C₄H₆)_n的丁二烯的低聚物及任选地聚合物,其中n大于或等于2))。C₅+烃于C₄馏分中的比例具体而言取决于热裂化中的操作条件且至多1000重量ppm或甚至至多5000重量ppm,在具体情形下基于C₄粗馏分的总重量至多1重量%。由于储存和运输尤其形成C₄低聚物和聚合物;因此,其比例主要取决于储存和运输条件,尤其进行储存和/或运输的温度、持续时间、气氛惰化程度。

[0007] 另外,萃取蒸馏的C₃烃(即每分子具有3个碳原子的烃)也可导致问题,这些烃尤其是甲基乙炔(其对通常所用的选择性溶剂具有类似亲和力),例如1,3-丁二烯。因此,C₃烃于用于萃取蒸馏的进料流中的比例应限于基于进料流的总重量不超过50重量ppm。

[0008] 迄今为止已经以不同方式解决用于C₄粗馏分的萃取蒸馏的进料流的预纯化中的上述问题:在已知操作模式中,在萃取蒸馏的上游连接蒸馏塔中,经由顶部移除C₃烃且经由底部取出其它组份。出于移除与1,3-丁二烯相比沸点较高的组份的目的,随后向汽化器容器(即具有单一塔板的装置)供应底部流。在汽化器容器中,在流速控制下实质上完全汽化C₃组份耗尽的粗制C₄料流,以使剩余液体组份中与1,3-丁二烯相比沸点较高的组份基于供

应至汽化器容器的C₄粗馏分的总重量不超过5重量%、尤其1重量%或甚至0.1重量%。保留于汽化器容器中的液体料流作为吹扫料流排放。然而,此处的缺点在于,经由吹扫料流,高比例的有价值材料(即C₄烃)也与高沸点化合物一起排放。

[0009] 就此而言,本发明的目的是提供可以技术上简单方式以低资本和能量成本移除C₄粗馏分中的萃取蒸馏中破坏性次要组份的方法,由此增加萃取蒸馏塔的使用寿命。

[0010] 此目的通过提供汽状纯化的C₄粗馏分作为使用选择性溶剂萃取蒸馏的进料流的方法来实现,

[0011] 自作为进料流的液体C₄粗馏分进行,进料流不仅包含丁烷、丁烯和1,3-丁二烯,且还包含C₃烃、C₄低聚物和聚合物及C₅₊烃,所述纯化的汽状C₄粗馏分包含

[0012] -小于三分之二的存于进料流中的C₅₊烃,和

[0013] -小于5重量%的存于进料流中的C₄低聚物和聚合物,

[0014] 该方法包括以下工艺步骤:

[0015] 1)移除C₄低聚物和聚合物及C₅₊烃,在每一情形下除至针对汽状纯化的C₄粗馏分上文指定的残余含量,和

[0016] 2)在汽化器容器中汽化液体C₄粗馏分,

[0017] 其中汽化器容器配置有具有一个或多个塔板的汽提塔,在汽提塔的上方区域中向其供应液体C₄馏分,汽提塔在其下方区域中与汽化器容器直接气体和液体交换,且在汽提塔的上方区域中自其取出汽状纯化的C₄粗馏分,汽提塔在塔顶部处无冷凝器的情况下操作。

[0018] 已发现,可通过使汽提塔与汽化器容器相联以技术上简单且并不十分能量密集方式增加汽化器容器中的高沸点化合物移除且同时减少经由吹扫料流自汽化器容器的C₄烃损失。

[0019] 就本发明而言,更具体而言对于新设备的构筑而言,可将汽提塔置于汽化器容器顶上,即将汽化器容器和汽提塔整合于单一装置中。

[0020] 在另一实施方案中,尤其对于现存设备而言,可将汽化器容器与汽提塔相联,即提供汽化器容器和汽提塔作为单独装置。

[0021] 汽化器容器为工艺技术中已知的简单装置。其通常包含气相可与液相分离的容器及布置于该容器内或其外部的热交换器。

[0022] 根据本发明,将汽提塔配置给汽化器容器。

[0023] 由于汽提塔和汽化器容器仅提供用以耗尽高沸点化合物,故可以简单方式在塔顶部无冷凝器的情况下操作汽提塔。

[0024] 来自石脑油裂解器的典型C₄粗馏分具有以下组成,以重量%表示:

[0025]

丙烷	0-0.5
丙烯	0-0.5
丙二烯	0-0.5
丙炔	0-0.5
正丁烷	3-10
异丁烷	1-3

1-丁烯	10-20
异丁烯	10-30

[0026]

反式-2-丁烯	2-8
顺式-2-丁烯	2-6
1,3-丁二烯	35-65
1,2-丁二烯	0.1-1
乙基乙炔	0.1-2
乙烯基乙炔	0.1-3
C ₅	0-0.5

[0027] 因此,来自石脑油裂解器的C₄粗馏分主要包含丁烷、丁烯和1,3-丁二烯。另外,存在少量其它烃。C₄-乙炔通常以至多5重量%或者至多2重量%的比例存在。

[0028] 对于开头定义的萃取蒸馏而言,有用的选择性溶剂通常是沸点比欲分离混合物高且对共轭双键和三键的亲合力比对简单双键和单键大的物质或混合物,优选为偶极且更优选偶极非质子溶剂。出于装置原因,优选腐蚀较小或不腐蚀物质。

[0029] 适于本发明方法的选择性溶剂为(例如)丁内酯、腈(例如乙腈、丙腈、甲氧基丙腈)、酮(例如丙酮)、糠醛、N-烷基取代的低碳脂肪酸酰胺(例如二甲基甲酰胺、二乙基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二乙基乙酰胺)、N-甲酰基吗啉、N-烷基取代的环状酸酰胺(内酰胺)(例如N-烷基吡咯烷酮,尤其是N-甲基吡咯烷酮)。一般而言,使用N-烷基取代的低碳脂肪酸酰胺或N-烷基取代的环状酸酰胺。二甲基甲酰胺、乙腈、糠醛及尤其N-甲基吡咯烷酮尤为有利。

[0030] 然而,也可使用这些溶剂彼此的混合物(例如N-甲基吡咯烷酮与乙腈的混合物)、这些溶剂与共溶剂(例如水和/或叔丁基醚,例如甲基叔丁基醚、乙基叔丁基醚、丙基叔丁基醚或正-或异丁基叔丁基醚)的混合物。

[0031] N-甲基吡咯烷酮尤为适宜,优选存于水溶液中,尤其水为8-10重量%,更优选地水为8.3重量%。

[0032] 为避免萃取蒸馏中的问题,应与后者一起供应的进料流为汽状纯化的C₄粗馏分,基于纯化汽状C₄粗馏分的总重量,其包含小于50重量ppm的C₃烃、小于三分之二的存于进料流中的C₅₊烃及小于5重量%的存于进料流中的C₄低聚物和聚合物。

[0033] 已发现,可通过使汽化器容器与汽提塔相联以简单方式改进高沸点化合物移除。

[0034] 另外,在本发明方法中也可自C₄馏分移除与1,3-丁二烯相比沸点较高的组份,其中有价值馏分C₄烃的损失要小的多。

[0035] 优选地,基于汽化器容器的上游连接的蒸馏塔中的汽状纯化的C₄粗馏分的总重量,汽状纯化的C₄粗馏分中的C₃烃耗尽至小于10重量ppm、或者更优选至小于4重量ppm。

[0036] 更优选地,汽状纯化的C₄粗馏分的C₅₊烃耗尽至小于存于进料流中的C₅₊烃的一半。

[0037] 汽提塔优选于3-7绝对巴的最高压力下,更优选于4.5-5.5绝对巴的最高压力下操作。

[0038] 汽提塔尤其具有1-15个理论塔板。

[0039] 下文利用图标和通过工作实施例详细阐释本发明。

[0040] 具体而言,图标显示

[0041] 图1顶上具有汽提塔的汽化器容器的示意图,且

[0042] 图2具有相联汽提塔的汽化器容器的示意图。

[0043] 图1中的示意图显示汽化器容器VK,于其上端处连接汽提塔K,以使汽化器容器VK和汽提塔K形成单一装置。在汽化器容器VK的下端提供再沸器。

[0044] 在汽提塔的上方区域中向汽提塔K供应作为料流1的液体C₄粗馏分,且在汽提塔K的顶部处取出作为料流2的纯化C₄粗馏分。

[0045] 图2显示更优选实施方案的示意图,其中汽化器容器VK和汽提塔K配置为单独装置,且其中在汽化器容器VK的上端处提供与汽提塔K的直接气体和液体交换。

[0046] 汽化器容器VK配备有再沸器S。

[0047] 在汽提塔的上方区域中向汽提塔K供应作为料流1的液体C₄馏分,且作为顶部料流取出汽状纯化的C₄粗馏分(即料流2)。

[0048] 工作实施例

[0049] 起始材料为作为用于100kt/年设备的进料流的液体C₄粗馏分,其包含200ppm丙烷、400ppm丙烯、300ppm丙二烯、400ppm丙炔、2.0% 正丁烷、6.0% 异丁烷、19.0% 正丁烯、28.3% 异丁烯、5.5% 反式-2-丁烯、4.4% 顺式-2-丁烯、39.0% 1,3-丁二烯、0.2% 1,2-丁二烯、1200ppm 1-丁炔、4500ppm 乙烯基乙炔及1000ppm 各异戊烷、3-甲基-1-丁烯和2-甲基-2-丁烯,在每一情形下皆基于进料流的总重量。根据储存和运输条件,C₄低聚物和聚合物可以%范围存在。为在萃取蒸馏中可用作进料流,使上述C₄粗馏分经受预纯化,以在具有蒸馏塔的设备中进行比较,其中经由顶部移除C₃烃且经由底部取出其它组份,且随后出于移除与1,3-丁二烯相比沸点较高的组份的目的,将底部料流供应至汽化器容器,即具有单一塔板的装置。在汽化器容器中,在流速控制下实质上完全汽化并排放耗尽C₃组份的粗制C₄料流,以使基于供应至汽化器容器的C₄粗馏分的总重量,剩余液体组份中与1,3-丁二烯相比沸点较高的C₅组份不超过5重量%,以使液体残余物中的C₄组份的损失最小化。由于较低蒸汽压力,存于液体残余物中的低聚物和聚合物的比例远更大。保留于汽化器容器中的液体料流作为吹扫料流排放。

[0050] 根据本发明实施例,将相同的C₄粗馏分作为进料流供应至汽化器容器VK,在其顶上放置具有5个理论塔板的汽提塔K,在汽提塔的上方区域中向其供应液体C₄馏分1且在其上端处自其取出汽状纯化的C₄粗馏分2,汽提塔K在塔顶部处无冷凝器的情况下操作。该设备示意性示于图1中。

[0051] 根据现有技术,经由残余物料流(=吹扫料流)移除存于C₄馏分中的小于5%的C₅组份,而在本发明方法中,在残余物料流中经由底部排放超过三分之一的存于进料流中的C₅+ 烃及95重量%以上存于进料流中的C₄低聚物和聚合物。

[0052] 根据现有技术,残余物流速(自汽化器容器)为160kg/h,1,3-丁二烯的比例为38.6重量%。

[0053] 与此相比,在本发明方法中,自蒸馏塔的残余物流速(底部流速)同样为160kg/h,但仅具有23重量%的1,3-丁二烯。根据现有技术,预蒸馏中的1,3-丁二烯的产率(基于C₄粗馏分中的1,3-丁二烯的纯化C₄馏分中的1,3-丁二烯)为99.29%,与其相比,本发明实施例如为99.49%。此意味着,在本发明方法中,获得更高产率的有价值的1,3-丁二烯产物。

[0054] 作为另一优点,在本发明方法中,与现有技术方法相比,以较高纯度移除纯化C₄粗馏分。于32t/h具有总共3000重量%ppm C₅组份的粗制C₄进料(可另外存在其它比例的C₆组份及低聚物和聚合物,此处未将其考虑在内)下,根据现有技术将94.16kg/h C₅组份发送至萃取蒸馏。在本发明情形下,与其相反,仅将55.1kg/h C₅组份发送至萃取蒸馏。由于向萃取蒸馏供应较低量的来自预蒸馏的C₅组份,故萃取蒸馏或随后纯化蒸馏中的1,3-丁二烯的损失也相应减少。基于来自整体萃取蒸馏(包括预蒸馏)的纯产物(纯1,3-丁二烯),根据现有技术的1,3-丁二烯的产率(计算为100%1,3-丁二烯)为96.47%,且在本发明情形下为96.66%。

[0055] 因此,在具有100kt/a的上文指定的大规模设备中,有价值的1,3-丁二烯产物的损失在现有技术方法中比在本发明方法中高约192t/年。

[0056] 鉴于溶剂形成封闭回路的事实,棘手组份和杂质的先前移除会保持溶剂清洁,此使再生复杂性最小化。同时,萃取蒸馏设备的结垢(塔中的床的结垢)及泡沫形成最小化。因此,需要较少消泡剂,且成本相应地较低。如果发生停工,减少结垢会降低清洁消耗。每一停工意指生产停机约2周;存在额外清洁消耗。此导致7位数范围内的花费。

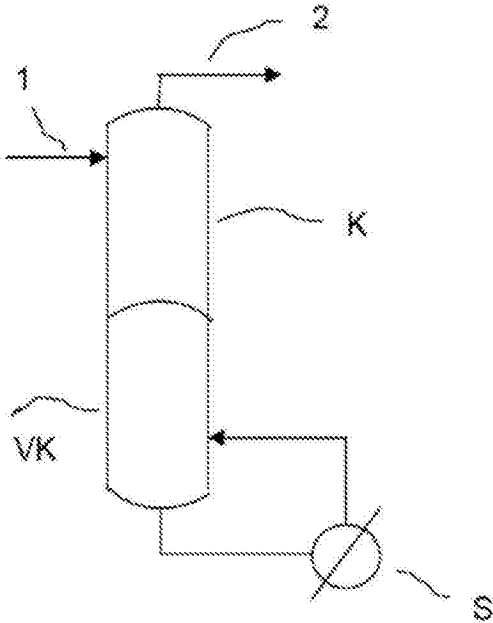


图1

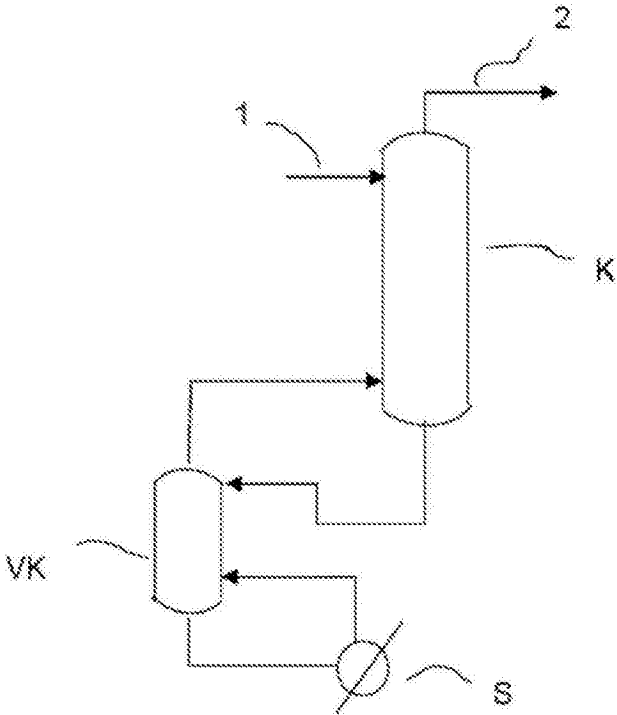


图2