



(21) 申請案號：107140788

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 16 日

(51) Int. Cl. :

*C10G9/00 (2006.01)**C10G7/00 (2006.01)**C07C7/04 (2006.01)**C07C15/44 (2006.01)**C07C15/46 (2006.01)*

(30) 優先權：2017/11/23

歐洲專利局

17 203 410.0

(71) 申請人：德商林德股份有限公司 (德國) LINDE AKTIENGESELLSCHAFT (DE)

德國

(72) 發明人：布魯德 大衛 BRUDER, DAVID (DE)；弗里茨 赫爾穆特 FRITZ, HELMUT (DE)

(74) 代理人：楊長峯

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：3 共 31 頁

(54) 名稱

獲得可聚合芳香族化合物之方法及設備

PROCESS AND PLANT FOR OBTAINING POLYMERIZABLE AROMATIC COMPOUNDS

(57) 摘要

本發明關於一種用於獲得具有 9 個碳原子的可聚合芳香族化合物(S)之方法(100)，其中組分混合物(B)至少部分地藉由蒸汽裂解來形成，其中組分混合物(B)至少部分地經歷包括汽油移除(5)的一系列處理(2、3、4、5)，及其後的壓縮(8)與分餾(10)；且其中一或多個熱解汽油餾分(H、L)係在汽油移除(5)中及/或壓縮(8)期間形成。本發明包括：形成分離進料，其主要或僅包括來自在汽油移除(5)中及/或壓縮(8)期間形成之該熱解汽油餾分(H、L)或其中至少一熱解汽油餾分(H、L)的熱解汽油；且其中分離進料經歷分離(7)，其中在分離(7)中，)形成相較於該熱解汽油餾分(H、L)或其中至少一熱解汽油餾分(H、L)，富集具有 9 個碳原子的芳香族化合物的至少一餾分(P)。相應的設備同樣形成本案發明標的一部分。

The invention relates to a process (100) for obtaining polymerizable aromatic compounds having nine carbon atoms (S), wherein a component mixture (B) is formed at least partially by steam cracking, wherein the component mixture(B) is at least partially subjected to a workup sequence (2, 3, 4, 5) including a gasoline removal (5) and thereafter to a compression (8) and to a fractionation (10), and wherein one or more pyrolysis gasoline fractions (H, L) is or are formed in the gasoline removal (5) and/or during the compression (8). The invention comprises that a separation feed is formed which comprises predominantly or exclusively pyrolysis gasoline from the or at least one of the pyrolysis gasoline fractions (H, L) which is or are formed in the gasoline removal (5) and/or during the compression (8) is formed, and in that the separation feed is subjected to a separation (7), wherein in the separation (7) at least one fraction (P) enriched in aromatic compounds having nine carbon atoms compared to the or the at least one pyrolysis gasoline fraction (H, L) is formed. A corresponding plant likewise forms part of the subject matter of the invention.

指定代表圖：

【發明說明書】

【中文發明名稱】 獲得可聚合芳香族化合物之方法及設備

【英文發明名稱】 Process and plant for obtaining polymerizable aromatic compounds

【技術領域】

【0001】 本發明關於根據獨立請求項前言之一種用於獲得具有9個碳原子的可聚合芳香族化合物之方法以及相應的設備。

【先前技術】

【0002】 用於蒸汽裂解(steam cracking)碳氫化合物的方法及設備描述於，舉例而言，烏爾曼工業化學百科全書的文章「乙烯」中，(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Online Edition, 5 April 2009, DOI: 10.1002/14356007.a10_045.pub2)。蒸汽裂解主要用於從諸如丁二烯的二烯或芳香族取得諸如乙烯及丙烯的短鏈烯烴，但不限於此。

【0003】 來自在相應的方法及設備中採用的裂解爐之提取物為經歷適當的一系列處理(workup sequences)之組分混合物。此包括在前端區段，如果存在重化合物的話，進行初始重化合物移除以及然後特別是進行所謂的粗氣體壓縮與酸性氣體移除。在前端區段的處理(workup)後進行分餾(fractionation)，其中不同的碳氫化合物餾分藉由熱分離方法來形成。細節參見前述烏爾曼工業化學百科全書的文章「乙烯」，於特別是節5.3.2.1「前端區段(Front-End Section)」及章節5.3.2.2「烴類分餾區段(Hydrocarbon Fractionation Section)」。

【0004】重化合物在前述之前端區段中獲得，特別是以一或多個所謂熱解油餾分(pyrolysis oil fraction)與所謂(重)熱解汽油餾分的形式。具體而言，重熱解汽油餾分可在為前端區段的一部分之水洗或刷洗(scrubbing)步驟中獲得。具體而言，重化合物在至少部分採用諸如石腦油(naphtha)之重(液體)碳氫化合物輸入物時形成，但是在主要或僅使用輕(氣體)輸入物時不形成或僅少量形成。

【0005】熱解油餾分在初級分餾中的一系列處理的前端區段中分離，而熱解汽油餾分主要在排列在初級分餾或其他裝置中的水淬息管柱(water quench column)之其中一中分離。通常在初級分餾中採用的是循環油及一部分的熱解汽油餾分。

【0006】可以其他方式使用過量的熱解汽油餾分，特別是，在汽提(stripping)任何仍存在的輕化合物之後。舉例而言，可實施用以提供燃料之芳香族化合物的萃取及進一步的分餾與處理。另外，在前端區段的下游步驟中，特別是在粗氣體壓縮及後續分離中，例如，在去丁烷塔(debutanizer)中，(輕)熱解汽油仍可被分離並用來形成熱解汽油餾分。然而，如下文所闡述的，此僅受限於範圍內被實施，且較佳地不於本發明的內容中實施。

【0007】名詞「熱解油(pyrolysis oil)」在此被理解為意謂，至少部分藉由蒸汽裂解來形成之組分混合物之餾分，其含有主要包含或僅包含，即達到至少75%、80%、90%或95%的程度，具有高於200°C的沸點之化合物。如上所述，可能形成其存在的化合物沸點不同之複數個熱解油餾分，特別是所謂的熱解汽油餾分及熱解燃油餾分。熱解汽油餾分(輕熱解油)及熱解燃油餾分(重熱解油)通常在為前述前端區段的一部分之所謂的油管柱中的不同位置獲得。

【0008】 如上所述，熱解汽油可在藉由蒸汽裂解獲得的組分混合物經歷的處理中的不同位置點獲得。「重熱解汽油(heavy pyrolysis gasoline)」在此被理解為意謂至少部分藉由蒸汽裂解來形成之組分混合物之餾分，其含有主要包含或僅包含，即達到至少75%、80%、90%或95%的程度，具有5到12或5到10個碳原子且沸點低於200°C的化合物。特別是，重熱解汽油包含相當量的芳香族化合物。進一步的熱解汽油餾分係從重熱解汽油衍生的。如前所述，重熱解汽油可在為前端區段的一部分之水洗或刷洗步驟中獲得，而輕熱解汽油係在一系列處理的後續步驟中獲得，即分餾，特別是在去丁烷塔中的分餾。

【0009】 除主要目標產物，特別是乙烯，之外，蒸汽裂解亦提供可有利地單獨或一起，即以相應的餾分形式衍生之其他有價值的化合物。雖然US 2012/0048714 A1係關於在煉油廠的所謂的芳香族錯合物(aromatic complex)中獲得二甲苯的能量改善並且US 2008/0249341 A1揭露一種用於生成高能燃料的方法，本發明關於諸如具有9個碳原子的可聚合芳香族化合物之衍生，亦詳細闡述於下。

【0010】 本發明的目的為改進從至少部分藉由蒸汽裂解形成的組分混合物獲得之所述具有9個碳原子的可聚合芳香族化合物。

【發明內容】

【0011】 本發明之目的藉由具有獨立請求項的特徵之用於獲得具有9個碳原子的可聚合芳香族化合物的方法及相應的設備來實現。實施例係在由附屬請求項及以下描述所提供之各種情況中。

【0012】 在闡明本發明的優點之前，在下文中更具體地定義在本發明的描述中使用的多個術語。

【0013】 在本文用法的語境中，組分混合物可為富含(rich)或貧乏(poor)一或多個組分貧乏，其中術語「富集」可表示根據莫耳、重量或體積，不小於75%、80%、90%、95%或99%的含量，並且術語「貧乏」可表示根據莫耳、重量或體積，不大於25%、20%、10%、5%或1%的含量。在本文用法的語境中，組分混合物可進一步富集(enriched)或消耗(depleted)一或多個組分，其中這些術語關於已經用於形成所考慮的組分混合物的另一個組分混合物的相應含量。當組分混合物包含不少於所述組分含量的1.5倍、2倍、倍、10倍、100倍或1000倍時，所考慮的組分混合物為「富集」，並且當其包含不大於所述組分含量的0.75倍、0.5倍、0.1倍、0.01倍或0.001倍時，其為「消耗」。在剛才闡明的意義上，「主要」包含一或多個組分的組分混合物係在剛剛所闡述的意義上特別富含該一或多個組分。

【0014】 當提及使用另一個組分混合物「形成」一組分混合物時，應理解為意謂，所考慮的組分混合物包含至少一些存在於另一個組分混合物中或由其形成的組分。由另一個組分形成組分混合物，可包括例如，轉移(diverting)一部分組分混合物、供應一或多個其他組分或組分混合物，化學或物理轉化至少一些組分以及加熱、冷卻、汽化、冷凝(condensing)等。然而，由另一個組分混合物「形成」組分混合物也可包括僅以適當的形式提供另一個組分混合物，舉例而言，在容器或導管中。

【0015】 術語「壓力水平(pressure level)」及「溫度水平(temperature level)」在本發明中用於表徵壓力及溫度，這些旨在表示相應的壓力及溫度，不需要以

準確的壓力/溫度值的形式用於相應的設備中。然而，舉例而言，壓力及溫度通常在平均值附近的±1%、5%、10%、20%或25%的特定範圍內變化。相應的壓力水平及溫度水平可在不相交的範圍或重疊的範圍內。當不可避免的壓降發生時，舉例而言，也以相同的壓力水平為準。對於溫度水平也是如此。在此壓力水平以bar表示且為絕對壓力。

【0016】 諸如所有種類的管柱的設計及明確的配置及其他分離裝置及其內部元件也可使用於本發明的內文中，在此明確參考相關技術文獻(舉例而言，參見Sattler, K.: Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate, 3rd edition, 2001, Weinheim, Wiley-VCH)。特別是，合適的分離裝置可包括傳統的分離盤(separating trays)，特別是具有下流元件或適當的填料的結構化金屬盤之形式。

【0017】 本發明的優點

【0018】 具有重要經濟意義的是在諸如石腦油的液體碳氫化合物輸入物之蒸汽裂解期間形成的可聚合芳香族化合物，特別是具有9個碳原子的可聚合芳香族化合物。這些包括茛及所謂的乙烯基甲苯(α -、鄰-、間-、對-甲基苯乙烯，而不是 β -甲基苯乙烯)，也包括具有十個碳原子的茛的樹脂單體。舉例而言，這些所謂的「活性物質(activities)」被用作為生成黏合劑的起始材料。所述化合物的沸點範圍為從166°C(α -甲基苯乙烯)至203°C(茛)。具有9個碳原子的化合物側接同樣是「活性物質」且在相應的混合物中可達到一定比例的苯乙烯(沸點145°C)，以及為不想要的破壞性組分之萘(沸點220°C)。在裂解期間也形成在所述沸點範圍內的(不重要的)伴隨組分(具體地為飽和芳香族化合物)。另外，藉由環戊二烯及甲基環戊二烯的二聚合(dimerization)形成的是破壞性組分，特別是環戊二

烯及其二聚物(DCPD)，舉例而言，內-及外-DCPD、甲基-DCPD及二甲基-DCPD。關於進一步的細節及相應餾分的通常組成，參考相關技術文獻，舉例而言，Mildenberg等，“Hydrocarbon Resins”，VCH 1997，特別是第2.2.1節“Aromatic Hydrocarbon Resins”。

【0019】 如果下文提及「可聚合芳香族化合物」，則其應被理解為具體地意謂存在於傳統的C9樹脂油中的所述類型的化合物，特別是所述的活性物質。當提及衍生具有9個碳原子的可聚合芳香族化合物時，其亦應被理解為具體地意謂衍生的餾分含有顯著比例的這些可聚合芳香族化合物，但也可以含有其它化合物，諸如所述的其他化合物，特別是苯乙烯及甲茛。在用於獲得餾分的蒸餾之後，餾分可含有特別是大於30，特別是大於40或大於50 mol%的該些化合物，並且可進一步含有不能被熱分離的伴隨化合物。在進一步的萃取之後，此餾分可富含上述意義的可聚合芳香族化合物。

【0020】 本發明從用於獲得具有9個碳原子的可聚合芳香族化合物的習知方法開始，其中組分混合物至少部分地藉由蒸汽裂解來形成。因此，本發明具體而言係關於蒸汽裂解方法，其中，如所述地，使用液體或至少部分液體/重輸入物，特別是石腦油。然而，將理解的是，相應的方法也可至少部分地使用輕輸入物來執行。具體而言，根據本發明的方法的前提(precondition)是，藉由相應的蒸汽裂解方法形成的組分混合物含有如闡明地在前端區段中為可觀察的及可分離的程度之先前闡明的關於熱解汽油的組分。

【0021】 眾所周知，至少部分藉由蒸汽裂解獲得的組分混合物經歷包括汽油移除的一系列處理，接著於其後經歷壓縮及分餾。進一步的細節參考引言及本文引用的技術文獻中的敘述。如在本文中提及的，一或多個熱解汽油餾分在

為一系列處理的一部分之汽油移除過程中及/或在壓縮過程中形成，即在實際(熱)分餾之前形成。一或多個其他熱解汽油餾分通常在壓縮的下游形成，即在分餾中形成。然而，在本發明的內文中，不具體地使用這些。

【0022】 本發明係鑑於從來自形成並包含粗氣體壓縮或其一部分熱解汽油餾分中的熱解汽油但有利地不從其下游獲得的熱解汽油餾分獲得所述具有9個碳原子的可聚合芳香族化合物會提供特別的優點之發現。具體而言，本發明提供的優點是，具有9個碳原子的可聚合芳香族化合物的衍生對於相應方法的核心過程具有很小的影響(如果有的話)。因此，衍生物在很大程度地獨立於核心過程，即例如，舉例而言乙烯及其它芳香族化合物的蒸汽裂解方法的實際目標產物的衍生。因此，本發明整體上進一步導致低操作風險及在相應化合物回收上特別高的效率/高產率。特別是，所述化合物可在很大程度上或完全不含難以分離的破壞性/伴隨組分。舉例而言，這種破壞性組分是油化合物，苯乙烯及傾向於在相對溫和的溫度下固化的化合物，特別是萘。後者在根據本發明使用的熱解汽油中的含量不超過5 mol%。總之，根據本發明，令人驚訝地發現重熱解汽油有助於用於獲得具有9個碳原子的可聚合芳香族化合物。使用重熱解汽油的另一個優點為保護下游汽油氫化步驟被破壞性化合物的污染。

【0023】 由於衍生對該方法的核心過程僅具有很小的影響(如果有的話)，因此根據本發明提出的方法也可以特別簡單且具成本效益的方式加裝到現有設備，而無需其它設備部件的調整(adaptation)。由於回收的高效率及很少(如果有的話)破壞性/伴隨組分衍生，與已知方法相比，整體上可顯著地提高該方法的經濟性。

【0024】原則上可能從例如，如在EP 0 602 302 A1中所述之相應的方法中的熱解油餾分中衍生上述具有9個碳原子的可聚合芳香族化合物。然而，這是不利的，因為相較於本發明，這會影響油柱並因此影響核心過程。從油柱抽取會改變操作參數且因此總是影響整個方法。換句話說，具有9個碳原子的可聚合芳香族化合物之衍生不獨立於其他方法。此外，在EP 0 602 302 A1中從油柱抽取的餾分之組合物總是非常強烈地取決於操作條件及裂解氣體的組合物，且因此可能顯示很小的穩定性。此外，相應的餾分在重端及輕端被較重/較輕的組分所「污染」，而在本發明的內文中，僅較輕的化合物存在這種情況。因此，在本發明的內文中，純化明顯地較簡單。設備部件被較重化合物阻塞的風險也顯著地降低。

【0025】因此，本發明提出形成主要地或僅包括來自汽油移除熱解汽油中及/或壓縮期間形成的熱解汽油餾分或其中至少一熱解汽油餾分的熱解汽油的分離進料、使分離進料經歷分離、以及在分離中形成在之前闡明的意義上相對於分離進料富含具有9個碳原子的可聚合芳香族化合物的至少一餾分。由於分離進料有利地主要地或僅從來自在汽油移除熱解汽油中及/或壓縮期間形成的熱解汽油餾分或其中至少一熱解汽油餾分的熱解汽油形成，所得的餾分亦相對於此餾分或此些餾分富含具有9個碳原子的可聚合芳香族化合物。如下文所述，分離可採用傳統的分離柱。在分離中，採用重汽油餾分且形成粗汽油餾分做為頂部產物。相應的底部產物含有油組分及二聚物/寡聚物且也含有一部分具有9個碳原子的化合物及其伴隨組分。因此，底部產物有利地再循環至油衍生/油分離，以使所述組分轉移到油分離的輕餾分中，從而仍可用於後續的衍生。如下文所述，於此可特別地採用汽提。然而，底部產物也可被直接取出。

【0026】 在本發明的內文中，前面提到的餾分亦有利地至少部分地供給至進一步的分離作為進一步的分離進料，其中在進一步的分離中，形成相較於進一步的分離進料富含具有9個碳原子的芳香族化合物的進一步餾分。該進一步的餾分還可含有含量例如超過30、超過40或超過50 mol-%之具有9個碳原子的可聚合芳香族化合物，並且可特別地在上述意義上富集這些化合物。因此，根據該實施例的本發明提出包括連接兩個分離步驟，特別是兩個分離管柱的一種蒸餾方法。以此方式，可最小化所需裝置的數量。特別是，兩個分離步驟/分離管柱也可使用共同的裝置/加熱元件及其相似物來操作。

【0027】 至少部分地藉由蒸汽裂解形成的組分混合物的上述處理包括如所述的壓縮的油移除及汽油移除上游。來自其的熱解汽油被至少部分地供應至分離的至少一熱解汽油餾分在汽油移除及/或壓縮中形成。當沒有後續形成的熱解汽油餾分或其一部分被導入預分離時為有利的。

【0028】 換句話說，在分餾中，亦形成一或多個進一步的熱解汽油餾分，然而，其中分離進料較少或沒有來自一或多個進一步的熱解汽油餾分的熱解汽油。此允許根據本發明的方法的特別有利的實行，因為以該方式，不可蒸餾分離或難以蒸餾分離的例如(甲基)二環戊二烯之破壞性組分及其他所述的重破壞性組分不會達到經歷分離的餾分。在該處理及壓縮中形成的熱解汽油餾分僅以可容許的比例含有該些化合物。

【0029】 當大比例的具有9個碳原子的可聚合芳香族化合物從至少部分地藉由蒸汽裂解形成的組分混合物轉移到一或多個熱解汽油餾分時是特別有利的。具體而言，此為當在為一系列處理的一部分的油移除中獲得的熱解油經歷其中例如所述之具有9個碳原子的可聚合芳香族化合物之輕化合物被從熱解油

汽提時之油汽提(oil stripping)的例子。換句話說，當在油移除中形成含有熱解油的餾分(pyrolysis oil-containing fraction)時，其中油汽提組分從含有熱解油的餾分中被汽提出時，其因此在本發明的內文中為有利的。這些有利於以氣態形式再循環到油移除中，使得其可轉移到隨後導入至(introduced into)汽油移除的輕餾分中。在汽油移除中，包含具有9個碳原子的可聚合芳香族化合物之相應組分可被轉移到熱解汽油中。

【0030】 在本發明的內文中，有利的是，當也進行(perform)汽油汽提時，即若形成包括在汽油移除中獲得的一或多個含有熱解汽油的餾分一或多個熱解汽油餾分，並且後者至少部分經歷其中較輕的組分從餾分中汽提出來之汽油汽提。以此方式，達到在分離步驟中的改進及較輕組分的消耗。應注意的是，有利地，在粗氣壓縮下游的分餾中形成的熱解汽油也不會被導入相應的汽油汽提中，因為其含有所述的破壞性組分。當不採用來自汽油處理的重組分時其為同樣有利的，因為其可能含有(甲基)二環戊二烯及/或其氫化產物以及所述之較重的破壞性組分的其它代表物。相反地，來自下游分餾，舉例而言，來自去丁烷塔中，的熱解汽油可能含有這些破壞性化合物。

【0031】 有利地，一或多個熱解汽油餾分至少部分地在汽油汽提中形成。更明確地，在汽油移除及/或在壓縮中形成的至少一熱解汽油餾分主要地或僅從相應的汽提塔(stripper)中被取出。然而，也可能供應給分離在之前闡明的步驟中形成的一部分熱解汽油而沒有相應的汽油汽提。

【0032】 分離有利地使用包括分離盤的分離管柱進行，其中來自分離管柱的中間餾分經由側流出料口(sidestream takeoff)取出。較佳地，取出可以氣體形式進行，但原則上也可以液體形式進行，如參考圖式所闡明的。相應的分離管

柱有利地包括具有適當的結構/下流元件之金屬板形式的傳統分離盤，使其可特別容易及有成本效益地提供。

【0033】 分離有利地進一步形成主要地或僅包括具有大於9個碳原子的化合物的液體底部產物及主要地或僅包括具有小於9個碳原子的化合物的氣體頂部產物。

【0034】 來自預分離的底部產物含有轉移到熱解汽油餾分的油組分，特別是二聚物或寡聚物，以及如上所述比例的具有9個碳原子的芳香族烴。如同已經提過的，該底部產物有利地再循環到油分離中，以不損失該比例的該化合物。底部產物可特別導入其中相應的較輕化合物被汽提出的油汽提中。或者，如果需要的話，可直接取出底部產物。

【0035】 來自分離的頂部產物通常在下游氫化中經歷進一步加工，並且例如被用作為混合到燃料中及芳香族烴萃取物的產物。具體而言，其可與進一步的餾分組合。由於在此二級組分不再為破壞性，所以頂部產物也可與在粗氣體壓縮的分餾下游中形成的熱解汽油餾分組合。從分離管柱藉由側流出料口取出的中間餾分被供應至精細分離，由於其具體而言仍含有一定比例的較輕的破壞性/伴隨組分，特別是苯乙炔。

【0036】 具體而言，進一步的分離使用其中中間餾分被導入於中間區域的分離柱進行。具體而言，此分離柱可包含一或多個填料部分。本發明更具體地詳細闡明於所參照的附圖中。更具體而言，如結合第2圖更具體地闡明的部分裝配有填料並且部分裝配有傳統的分離盤之分離管柱亦可提供以用來進一步分離。

【0037】進一步分離有利地亦形成底部產物及頂部產物，其中在精細分離中，產物餾分作為底部產物形成。將理解的是，相應的底部產物也可經歷進一步的處理，舉例而言，進一步純化，以獲得特別純的產物餾分。如果需要的話，還可能將產物餾分進一步分餾成單獨的組分。具體而言，進一步分離使得分離及再循環仍然存在於中間餾分塔頂之輕微破壞性/伴隨組分為可能。具體而言，將頂部產物導入分離/導入其冷凝器/回流系統。

【0038】有利的是，當用於分離及用於進一步分離的分離管柱各自使用底部蒸發器加熱，然而其中採用可具有不同溫度的共同的加熱介質(common heating medium)。具體而言，其可以是蒸汽，舉例而言，在進一步分離中穿過底部蒸發器並在分離中穿過底部蒸發器的蒸氣。

【0039】分離及進一步分離在本發明的內文中均有利地使用液體回流來進行。用於分離中的液體回流及用於進一步分離中的液體回流可使用來自分離的至少一部分頂部產物形成。在此情況下，可能僅使用一個冷凝器系統來提供回流給兩個管柱。當中間餾分以氣體形式從分離中取出時為較佳。或者，也可能使用如前述來自分離的至少一部分頂部產物形成在分離中使用的液體回流，但是使用在進一步分離中形成的至少一部分頂部產物形成在進一步分離中使用的液體回流。在後者的情況下，來自分離的中間餾分特別以液體形式取出並轉移到進一步分離中。舉例而言，這使得中間餾分能夠藉由泵傳送並且因此可選擇地與來自較遠距離的各種設備做組合。

【0040】特別有利的是，當在(輕度)真空下進行在本發明內文中的分離及進一步分離時，其中兩個管柱可使用參照所附的說明詳細闡明的共同的真空系統抽真空。因此，本發明的最佳實施例是，對於兩個管柱只需要一個共同的真

空系統。在真空下的操作允許在分離中的較低溫度，其提供可以大幅度避免由於聚合引起的阻塞之優點。所述之破壞性組分由單體(甲基)二環戊二烯在升高的溫度下形成，而其降低的溫度因此也抑制這些化合物的形成。在傳統分餾中，(甲基)二環戊二烯的主要來源是去丁烷塔，因為這裡存在高濃度的單體及升高的溫度。然而，在之前闡明的上游分離步驟中的形成明顯降低，使來自該些步驟的熱解汽油被用在本發明的內文中。

【0041】 本發明亦有關於用來獲得具有9個碳原子的可聚合芳香族化合物的設備，該設備包括適用於(adapted to)至少部分地藉由蒸汽裂解形成組分混合物的裝置、適用於使組分混合物至少部分地經歷包括汽油移除之一系列處理及於其後經歷壓縮及分餾之裝置、以及適用於在汽油移除中及/或壓縮之期間形成一或多個熱解汽油餾分之裝置。根據本發明提供的為適用於形成主要地或僅包括來自在汽油移除中及/或壓縮之期間形成的熱解汽油餾分或其中至少一熱解汽油餾分的熱解汽油分離進料之裝置；以及適用於使分離進料經歷分離之裝置，其中分離係適用於形成相較於分離進料，富含具有9個碳原子的芳香族化合物的至少一餾分。

【0042】 就相應的設備的特徵及優點而言，其較佳地包括允許其執行以上闡明的在實施例中的方法之裝置，在此明確參考以上給出的闡明。

【0043】 下面參考附上的圖式更具體地闡明本發明的實施例。

【圖式簡單說明】

【0044】 第1圖係顯示根據本發明一個實施例的方法之示意性方法流程圖。

【0045】 第2圖係顯示根據本發明一個實施例的方法的一部分之示意性方法流程圖。

【0046】 第3圖係顯示根據本發明一個實施例的方法的一部分之示意性方法流程圖。

【實施方式】

【0047】 在以下的圖式中，在功能或結構方面相互對應的元件具有對應的元件符號，並且為簡單起見，不再重複闡明。有關於方法及相應的設備以下以相同的方式闡明。將理解的是，相應的設備/方法實際上也可包括可選擇性的或必需的進一步組分/方法步驟。僅為清楚起見，這些未在圖式中顯示。

【0048】 第1圖係以示意性方法流程圖的形式顯示根據本發明較佳實施例的方法。整個方法標記為100。

【0049】 在方法100中，一或多個裂解輸入物A與蒸汽一起供應至可在相同或不同的裂解條件下操作之一或多個裂解爐1，並經歷至少部分熱裂解。在實例中，所示的裂解輸入物A包括液體輸入物，特別是石腦油。

【0050】 從裂解爐1中取出的為一或多個組分混合物B，其經歷快速冷卻2以結束裂解反應並使後續步驟成為可能。此可以使用至少一個傳輸線交換器來實行。

【0051】 在冷卻之後，將現在稱為C的組分混合物供應至油移除3，具體而言，其可使用一或多個具有循環油迴路的習知的油管柱(未詳細顯示)來執行。在油移除3中，熱解油D以一或多個餾分從組分混合物C分離。

【0052】 在實施例中，所示的熱解油D經歷油汽提4以回收用與熱解油D分離，特別是包括具有9個碳原子的可聚合芳香族化合物的較輕化合物E。它們以氣體形式再循環到油移除3中，舉例而言，進入於此使用的油管柱或油管柱中之一。

【0053】 在油汽提4之後剩餘的熱解油D的剩餘物F可部分地以液體形式作為回流再循環到油移除3中，舉例而言，到本文使用的油管柱或油管柱中之一上，並且部分地以作為裂解油形式的產品(未詳細顯示)從方法100中取出。另外或作為替代方案，未經歷油汽提4的熱解油D也可能作為回流再循環到油移除3中。

【0054】 在油移除3之後剩餘的剩餘物G被供應至汽油移除5，其中，舉例而言，採用具有水迴路的水淬管柱或其他裝置(未詳細顯示)。在汽油移除5中，(重)熱解汽油H被分離。

【0055】 在所示的實例中，重熱解汽油H至少部分地供應至汽油汽提6以除去輕組分。後者可藉由例如燃燒從方法中取出，或者在合適的位置(未詳細顯示)再循環到方法中。一部分重熱解汽油H可在汽油汽提6之前及/或之後再循環到油移除3中。舉例而言，所述部分可作為回流施加到所用的油管柱或油管柱中之一。

【0056】 在汽油汽提6中獲得的經汽提的熱解汽油，現在稱為I，被供應至分離7(隨後稱為預分離)，如下文更具體地闡明的。其還可提供一部分重熱解汽油H直接供應至預分離7而不進行汽提。

【0057】 在所示的實施例中，在汽油移除5之後剩餘的剩餘物K供應至特別的多階段粗氣體壓縮8，在此過程中可進行酸性氣體移除9。詳言之，參考開頭引用的技術文獻。未顯示細節及分離的化合物。在粗氣體壓縮6中，可分離進一步

的熱解汽油L，並且舉例而言可同樣地被供應至汽油汽提6或者直接被供應至預分離7。

【0058】 不含酸性氣體的經壓縮組分混合物M供應至其中形成這裡示例性地顯示為N之複數個餾分的分餾10。可使用任何想要的裝置進行分餾。舉例而言，餾分N主要包括或僅包括具有兩、三、四或多於四個碳原子的化合物或相應的集合餾分的餾分或例如乙烷或乙烯的特定烴。將餾分N送至合適的用途。

【0059】 分餾10可形成進一步的熱解汽油O，然而，鑒於以上闡明的原因，其較佳地不提供至汽油汽提6/預分離7。以下更具體地闡明所述汽油的使用。

【0060】 在預分離7中自重熱解汽油H及如在第2圖中進一步闡明的選擇性的L/I形成為富含具有9個碳原子的化合物之餾分P。這些特別為可聚合芳香族化合物，本發明特別有關於其衍生物。餾分P轉移到進一步分離11中(後面稱為精細分離)。還形成富含較輕化合物的餾分Q及富含較重化合物的餾分R。餾分Q可供應至氫化12，並且餾分R可，舉例而言，再循環到油汽提4中。

【0061】 在精細分離11中形成主要或僅包括具有9個碳原子的化合物的產物餾分S及主要或僅包含其他化合物的殘餘餾分T。後者同樣可轉移到氫化12中。上述之熱解汽油O也可轉移到氫化12中。

【0062】 在氫化12中形成的氫化餾分U可供應至其中形成特別是主要或僅包含具有5至8個碳原子的化合物的餾分V及至少一個較重餾分W、X之芳香族萃取。

【0063】 第2圖顯示根據本發明一個實施例的方法的細節，舉例而言，根據第1圖的方法100。各個裝置、物質氣流及餾分的名稱相應於第1圖。在第2圖中所示的實施例也可用於除了第1圖中所示的方法100之外的方法中。

【0064】較佳地源自汽油汽提6(參見第1圖)並可選擇地中間儲存在桶槽中的重熱解汽油I被導入在所示的實例中，使用具有傳統分離盤的管柱進行之預分離7中。在所示的實例中，預分離7在管柱底部中以140°C至180°C，特別是150°C至165°C的溫度水平下進行，在管柱底部中以在60°C至100°C，特別是70°C至90°C的溫度水平下進行，壓力水平為0.5至1bar(絕對值)，特別是約0.8bar(絕對值)。管柱頂部的溫度具體而言取決於輸入物的組合物(舉例而言，具有/不具有五個碳原子的烴)並且可相應地變化。

【0065】使用例如利用在約22bar的壓力水平的蒸汽來加熱之底部蒸發器201進行預分離7。從預分離7中取出的為材料流Q，其主要或僅包括具有5至8個碳原子的化合物並構成粗汽油餾分。較重化合物以液體形式分離並且可以材料流R的形式取出。來自預分離7之底部產物即為材料流R，其包含典型的油組分及二級組分，例如具有大於12個碳原子的二聚物/寡聚物以及一定比例的具有9個碳原子的可聚合芳香族化合物及其伴隨組分。因此，材料流R較佳地再循環到油移除3中(參見第1圖)，以不損失該些化合物。

【0066】經由氣體出料口可取出的是餾分P，其特別富含具有9個碳原子的可聚合芳香族化合物。然而，此餾分/材料流P仍包含顯著比例的輕微破壞性/伴隨組分(特別是苯乙烯)。

【0067】舉例而言，形成為來自預分離7的頂部產物之材料流202在一或多個可以冷卻水操作的熱交換器203中冷卻，並隨後導入水分離器205中。具體而言，到達水分離器205中的水因為以下闡明的抽真空而以材料流206的形式被取出。

【0068】 使用以本身已知的方式配置並以高度簡化的形式顯示之真空系統207來使水分離器205達到輕微真空，舉例而言，約0.9bar或更低，例如約在0.8或0.7bar。

【0069】 使用泵216，從水分離器205中沒有水的冷凝物215部分地作為回流217被傳送到預分離7，並且部分地作為回流218被傳送到精細分離11。進一步的比例可被取出作為粗油汽油餾分Q(參見第1圖)並如上所闡明的進行處理。在所示的實例中，使用具有兩個填料區域的填料管柱進行預分離7。下填料區域也可藉由傳統的分離盤代替。

【0070】 使用利用蒸汽加熱之底部蒸發器219進行精細分離11。用於底部蒸發器219中的蒸汽後續可用於在底部蒸發器201中加熱。在精細分離11中，產物流S被用作為底部產物，且材料流T被用作為頂部產物。與根據第1圖的方法100之構造不同的是，後者與材料流201組合。即使，在第2圖中，如果填料被顯示為用於精細分離11中，細分離11也可使用盤替代填料來進行。

【0071】 材料流P被供應至精細分離11，特別是在0.8至1bar(絕對值)的壓力水平，舉例而言，約0.9bar(絕對值)及在150°C至160°C的溫度水平，舉例而言，約156°C。回流218被供應至精細分離11，特別是在0.8至1bar(絕對值)的壓力水平，舉例而言，約0.9bar(絕對值)，特別在60°C至70°C的溫度水平，舉例而言，約66bar(絕對值)。產物流S離開精細分離11，特別是在0.9至1.1bar(絕對值)的壓力水平，舉例而言，約1bar(絕對值)，及特別是在170°C至180°C的溫度水平，舉例而言，約171°C。材料流Q在0.8至1bar(絕對值)的壓力水平，舉例而言，約0.9bar(絕對值)，及在100°C至110°C的溫度水平，舉例而言，大約108°C，從精細分離11排出。

【0072】 第3圖顯示根據本發明的一個實施例的方法之細節，舉例而言，在第1圖中顯示之方法100的配置與第2圖不同。各個裝置、材料流及餾分的名稱相應於第1圖及第2圖。在第3圖所示的實施例也可用於除了在第1圖所示的方法100之外的方法中。

【0073】 具體而言，第3圖所述的變型的不同在於精細分離11，其在此使用盤管柱進行。僅顯示隨機選擇的幾個盤。在此也標記為219的底部蒸發器之操作與根據第2圖的實施例沒有不同。然而，在精細分離11使用的回流220不是使用材料流216形成的，而是從在精細分離本身形成的頂部氣體形成的。該頂部氣體以材料流221的形式被取出。

【0074】 一部分的材料流221是為以與重熱解汽油I結合的材料流T的形式，並且被送回至預分離7，以在各種情況下將存在的組分轉移到所需的餾分中。以材料流222形式的進一步的部分穿過熱交換器223、冷卻及被導入水分離器224。舉例而言，其中分離的水以材料流225的形式被取出，並與材料流205的水組合。使用泵226，回流220從水分離器224被傳送回精細分離11。

【符號說明】

【0075】 100：方法

1：裂解爐

2：冷卻

3：油移除

201、219：底部蒸發器

202：頂部產物

203、223：熱交換器

205、224：水分離器

206、221、222、225、P、Q：材料流

207：真空系統

215：冷凝物

216、226：泵

217、218、220：回流

3：油移除

4：油汽提

5：汽油移除

6：汽油汽提

7：分離

8：壓縮

9：酸性氣體移除

10：分餾

11：精細分離

12：氫化

A：裂解輸入物

B、C、M：組分混合物

D：熱解油

E：較輕化合物

F、G、K：剩餘物

L、O、H、N、V、T、U、W、X：餾分

I：熱解汽油

R：底部產物

S：產物



201930571

【發明摘要】**【中文發明名稱】** 獲得可聚合芳香族化合物之方法及設備**【英文發明名稱】** Process and plant for obtaining polymerizable aromatic compounds**【中文】**

本發明關於一種用於獲得具有 9 個碳原子的可聚合芳香族化合物(S)之方法(100)，其中組分混合物(B)至少部分地藉由蒸汽裂解來形成，其中組分混合物(B)至少部分地經歷包括汽油移除(5)的一系列處理(2、3、4、5)，及其後的壓縮(8)與分餾(10)；且其中一或多個熱解汽油餾分(H、L)係在汽油移除(5)中及/或壓縮(8)期間形成。本發明包括：形成分離進料，其主要或僅包括來自在汽油移除(5)中及/或壓縮(8)期間形成之該熱解汽油餾分(H、L)或其中至少一熱解汽油餾分(H、L)的熱解汽油；且其中分離進料經歷分離(7)，其中在分離(7)中，)形成相較於該熱解汽油餾分(H、L)或其中至少一熱解汽油餾分(H、L)，富集具有 9 個碳原子的芳香族化合物的至少一餾分(P)。相應的設備同樣形成本案發明標的一部分。

【英文】

The invention relates to a process (100) for obtaining polymerizable aromatic compounds having nine carbon atoms (S), wherein a component mixture (B) is formed at least partially by steam cracking, wherein the component mixture(B) is at least partially subjected to a workup sequence (2, 3, 4, 5) including a gasoline removal (5) and thereafter to a compression (8) and to a fractionation (10), and wherein one or more pyrolysis gasoline fractions (H, L) is or are formed in the gasoline removal (5) and/or during the compression (8). The invention comprises that a separation feed is formed which comprises predominantly or exclusively pyrolysis gasoline from the or at least

one of the pyrolysis gasoline fractions (H, L) which is or are formed in the gasoline removal (5) and/or during the compression (8) is formed, and in that the separation feed is subjected to a separation (7), wherein in the separation (7) at least one fraction (P) enriched in aromatic compounds having nine carbon atoms compared to the or the at least one pyrolysis gasoline fraction (H, L) is formed. A corresponding plant likewise forms part of the subject matter of the invention.

【指定代表圖】

第2圖。

【代表圖之符號簡單說明】

11：精細分離

201、219：底部蒸發器

202：頂部產物

203：熱交換器

205：水分離器

206、P、Q：材料流

207：真空系統

215：冷凝物

216：泵

217、218：回流

7：分離

I：熱解汽油

R：底部產物

S：產物

T：餾分

【特徵化學式】

無。

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種用於獲得具有 9 個碳原子的可聚合芳香族化合物(S)之方法(100)，其中至少部分地藉由蒸汽裂解來形成一組分混合物(B)，其中該組分混合物(B)至少部分地經歷包括一汽油移除(5)的一系列處理(2、3、4、5)，且於其後經歷一壓縮(8)與一分餾(10)；以及

其中在該汽油移除(5)中及/或該壓縮(8)期間形成一或多個熱解汽油餾分(H、L)；

其特徵在於：

形成一分離進料，該分離進料主要或僅包括來自在該汽油移除(5)中及/或該壓縮(8)期間形成的該一或多個熱解汽油餾分(H、L)或其中至少之一的熱解汽油；以及

使該分離進料經歷一分離(7)，其中在該分離(7)中，形成相較於該分離進料，富含具有 9 個碳原子的芳香族化合物的至少一餾分(P)。

【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述之方法(100)，其中該餾分(P)至少部分作為一進一步分離進料供應至一進一步分離(11)，其中在該進一步分離(11)中，形成相較於該進一步分離進料，富含具有 9 個碳原子的芳香族化合物(S)的一進一步餾分。

【第3項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之方法(100)，其中在該分餾(10)中，形成一或多個進一步熱解汽油餾分(O)，其中該分離進料中來自該一或多個進一步熱解汽油餾分(O)的熱解汽油是貧乏或沒有的。

【第4項】如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述之方法(100)，其

第 1 頁，共 4 頁(發明申請專利範圍)

中該一系列處理(2、3、4、5)包括一油移除(3)，其中一含有熱解油(D)的餾分在該油移除(3)中形成，其中在一油汽提(4)中，組分被從該包含熱解油(D)的餾分汽提出並以氣體形式再循環至該油移除(3)中。

【第5項】如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述之方法(100)，其中在該汽油移除(5)中及/或該壓縮(8)期間形成該一或多個熱解汽油餾分(H、L)包括獲得一或多個包含熱解汽油餾分(H)以及在一汽油汽提(6)中從該一或多個包含熱解汽油餾分(H)汽提組分。

【第6項】如申請專利範圍第 5 項所述之方法(100)，其中在該汽油移除(5)中及/或該壓縮(8)中形成的該一或多個熱解汽油餾分(H、L)或其中至少之一主要或僅從該汽油汽提(6)中取出。

【第7項】如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項所述之方法(100)，其中該分離(7)係使用包括分離盤的一分離管柱進行，其中來自該分離管柱的該中間餾分(P)以氣體形式透過一側流出料口取出。

【第8項】如申請專利範圍第 7 項所述之方法(100)，其中該分離(7)進一步形成：

一液體底部產物(R)，主要或僅包括具有大於 9 個碳原子的化合物；以及

一氣體頂部產物(202)，主要或僅包括具有小於 9 個碳原子的化合物。

【第9項】如申請專利範圍第 8 項所述之方法(100)，其中當該方法依附申請專利範圍第 2 項時，其中該進一步分離(11)使用在中間區域導入中間餾分(P)的中一分離管柱來進行。

- 【第10項】如申請專利範圍第 9 項所述之方法(100)，其中產物餾分(S)作為一底部產物在該精細分離(11)中形成；且其中該精細分離(11)進一步形成一頂部產物。
- 【第11項】如申請專利範圍第 10 項所述之方法(100)，其中使用其中採用共同加熱介質的底部蒸發器(201、219)加熱用於該分離(7)及該精細分離(11)的該分離管柱。
- 【第12項】如申請專利範圍第 10 項或第 11 項所述之方法(100)，其中該分離(7)以及該精細分離(11)各自使用一液體回流。
- 【第13項】如申請專利範圍第 12 項所述之方法(100)，其中使用於該分離(7)中的該液體回流以及使用於該精細分離(11)中的該液體回流係使用來自該分離(7)的該頂部產物的至少一部分形成；或其中使用於該分離(7)中的該液體回流係使用來自該分離(7)的該頂部產物的至少一部分形成，而其中使用於該精細分離(11)中的該液體回流係使用形成在該精細分離(11)中的該頂部產物(7)的至少一部分形成。
- 【第14項】如申請專利範圍第 1 項至第 13 項中任一項所述之方法(100)，其中該分離(7)及該精細分離(11)係在真空下進行。
- 【第15項】一種用於獲得具有 9 個碳原子的可聚合芳香族化合物(S)之設備(100)，其包括：
- 適用於至少部分地藉由一蒸汽裂解來形成一組分混合物(B)的裝置；
- 適用於使該組分混合物(B)至少部分地經歷包括一汽油移除(5)的一系列處理(2、3、4、5)，且於其後經歷一壓縮(8)與一分餾(10)的裝置；以及

適用於在該汽油移除(5)中及/或該壓縮(8)期間形成一或多個熱解汽油餾分(H、L)的裝置，

其特徵在於，提供；

適用於形成主要或僅包括來自在該汽油移除(5)中及/或該壓縮(8)期間形成的該一或多個熱解汽油餾分(H、L)或其中至少之一的熱解汽油之一分離進料的裝置；以及

適用於使該分離進料經歷一分離(7)的裝置，

其中該分離(7)適用於形成相較於該分離進料，富含具有 9 個碳原子的芳香族化合物的至少一餾分(P)。

