



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105294380 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 03

(21) 申请号 201510844123. 8

(22) 申请日 2015. 11. 30

(71) 申请人 天津天大天海化工新技术有限公司

地址 300384 天津市南开区华苑产业园区紫
苑路 13 号 3-A-301

(72) 发明人 李崇 张力擎 王芳 张大治
李桂明 王天第 张曾 刘锋

(51) Int. Cl.

C07C 13/15(2006. 01)

C07C 7/04(2006. 01)

C08F 240/00(2006. 01)

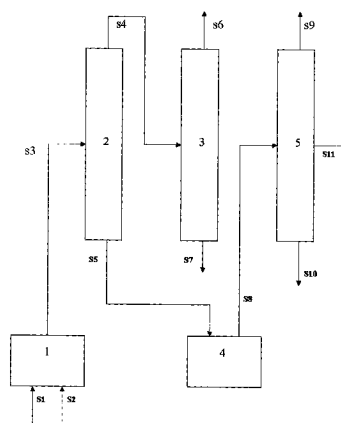
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

乙烯副产 C9 分离环戊二烯、甲基环戊二烯并
联产石油树脂的方法

(57) 摘要

乙烯副产 C9 分离环戊二烯、甲基环戊二烯并
联产石油树脂的方法,其特征是,采用高温裂解反
应器、高压聚合反应釜和三个精馏塔串联,将含环
戊二烯和甲基环戊二烯的乙烯副产 C9 和夹带剂
一起通入高温裂解反应器,高温裂解后的混和汽
体通入第一精馏塔,通过精馏在塔顶分离出含有
环戊二烯和甲基环戊二烯的馏分;第一精馏塔塔
顶采出的环戊二烯和甲基环戊二烯混和馏分通入
第二精馏塔,塔顶采出环戊二烯,塔底采出甲基环
戊二烯;第一精馏塔塔底采出的 C9 组分和夹带剂
混合物进入高压聚合反应釜,聚合后混合物进入
第三精馏塔,塔顶采出剩余 C9 组分,侧线采出夹
带剂,塔底采出石油树脂。



1. 乙烯副产 C9 分离环戊二烯、甲基环戊二烯并联产石油树脂的方法,其特征是,采用高温裂解反应器、高压聚合反应釜和三个精馏塔串联,将含环戊二烯和甲基环戊二烯的乙烯副产 C9 和夹带剂一起通入高温裂解反应器,高温裂解后的混和汽体通入第一精馏塔,通过精馏在塔顶分离出含有环戊二烯和甲基环戊二烯的馏分;第一精馏塔塔顶采出的环戊二烯和甲基环戊二烯混和馏分通入第二精馏塔,塔顶采出环戊二烯,塔底采出甲基环戊二烯;第一精馏塔塔底采出的 C9 组分和夹带剂混合物进入高压聚合反应釜,聚合后混合物进入第三精馏塔,塔顶采出剩余 C9 组分,侧线采出夹带剂,塔底采出石油树脂。

2. 根据权利要求 1 所述的乙烯副产 C9 分离环戊二烯、甲基环戊二烯并联产石油树脂的方法,其特征是,所述的夹带剂是沸点高于 280℃ 的有机化合物,且该有机化合物在操作温度范围内不与 C9 中的组分进行化学反应。

3. 根据权利要求 1 所述的乙烯副产 C9 分离环戊二烯、甲基环戊二烯并联产石油树脂的方法,其特征是,所述的夹带剂可以选择三甘醇、导热油、焦油中的一种或几种混合;所述的夹带剂与含环戊二烯和甲基环戊二烯的乙烯副产 C9 的质量比是夹带剂:C9 = (0.5-2.0) : 1.0。

4. 根据权利要求 1 所述的乙烯副产 C9 分离环戊二烯、甲基环戊二烯并联产石油树脂的方法,其特征是,所述高温裂解反应器常压操作;反应温度 220℃~380℃。C9 原料中的双环戊二烯和双甲基环戊二烯在高温下裂解,生成环戊二烯和甲基环戊二烯汽体,C9 原料中的其它成分和夹带剂同时汽化,与环戊二烯和甲基环戊二烯汽体形成混和汽体。

5. 根据权利要求 1 所述的乙烯副产 C9 分离环戊二烯、甲基环戊二烯并联产石油树脂的方法,其特征是,所述第一精馏塔常压操作;塔顶温度 35℃~90℃,塔底温度 160℃~280℃。

6. 根据权利要求 1 所述的乙烯副产 C9 分离环戊二烯、甲基环戊二烯并联产石油树脂的方法,其特征是,所述第二精馏塔常压操作;塔顶温度 35℃~55℃,塔底温度 70℃~100℃。

7. 根据权利要求 1 所述的乙烯副产 C9 分离环戊二烯、甲基环戊二烯并联产石油树脂的方法,其特征是,所述高压聚合反应釜中反应温度 210℃~280℃,压力是此温度下物料体系的自然压力。

8. 根据权利要求 1 所述的乙烯副产 C9 分离环戊二烯、甲基环戊二烯并联产石油树脂的方法,其特征是,所述第三精馏塔塔顶温度 160℃~200℃,塔底温度 260℃~300℃,塔顶表压 -0.06MPa~常压。

9. 根据权利要求 1 所述的乙烯副产 C9 分离环戊二烯、甲基环戊二烯并联产石油树脂的方法,其特征是,所述的第一精馏塔、第二精馏塔和第三精馏塔可以是填料塔也可以是板式塔。

10. 根据权利要求 1 所述的乙烯副产 C9 分离环戊二烯、甲基环戊二烯并联产石油树脂的方法,其特征是,所述的高温裂解反应器可以采用釜式反应器、管式反应器或流化床反应器。

乙烯副产 C9 分离环戊二烯、甲基环戊二烯并联产石油树脂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种从乙烯副产 C9 中分离环戊二烯、甲基环戊二烯并联产石油树脂的方法,特别适用于从乙烯副产 C9 中分离、提纯环戊二烯、甲基环戊二烯,同时制取石油树脂。

背景技术

[0002] 随着我国石油化工工业的发展,乙烯产量迅速增加,每年副产大量的 C9 原料。C9 原料中含有许多有工业价值的组分,例如环戊二烯和甲基环戊二烯,都是重要的化工原料。我们已经开发了从乙烯副产 C9 中提取环戊二烯和甲基环戊二烯的方法 200610014407.5(方法 1),200710057352.0(方法 2),201510603576.1(方法 3),并实现了工业化。这些方法都可以得到高品质的环戊二烯和甲基环戊二烯,201510603576.1 大规模生产效果最好。脱除了环戊二烯和甲基环戊二烯后,C9 中剩余的部分通常用来制 C9 石油树脂后,再制溶剂油或者直接用于燃料。这些 C9 的下游产品中,石油树脂用途很广,市场需求巨大,但是制造 C9 石油树脂的生产工艺很复杂,生产成本低,生产过程容易造成环境污染(200610130712.0)。

[0003] 方法 1 和方法 2 生产环戊二烯和甲基环戊二烯,产生 10%左右的焦油,这些焦油脱溶剂后的残留物为黑色脆性固体,通常被称为古马隆树脂,跟普通的石油树脂性质有很大区别,通常只能用于制取炭黑,用途狭窄,供货过剩,市场价格大大低于石油树脂。

[0004] 方法 3 生产环戊二烯和甲基环戊二烯,不产生焦油,脱溶剂后的残留物色号在通常石油树脂色号的范围内,可以作为石油树脂使用,但是产量很少,不到 C9 原料的 10%,并且性质不稳定,使用范围受到限制,市场价值较低。

[0005] 开发新方法,从 C9 中分离环戊二烯和甲基环戊二烯并同时生产石油树脂,具有巨大的工业效益和社会效益。

发明内容

[0006] 本发明旨在从乙烯副产 C9 中分离环戊二烯和甲基环戊二烯,并同时联产石油树脂。

[0007] 本发明的目的通过下述技术方案加以实现:

[0008] 乙烯副产 C9 分离环戊二烯、甲基环戊二烯并联产石油树脂的方法,其特征是,采用高温裂解反应器、高压聚合反应釜和三个精馏塔串联,将含环戊二烯和甲基环戊二烯的乙烯副产 C9 和夹带剂一起通入高温裂解反应器,高温裂解后的混和汽体通入第一精馏塔,通过精馏在塔顶分离出含有环戊二烯和甲基环戊二烯的馏分;第一精馏塔塔顶采出的环戊二烯和甲基环戊二烯混和馏分通入第二精馏塔,塔顶采出环戊二烯,塔底采出甲基环戊二烯;第一精馏塔塔底采出的 C9 组分和夹带剂混合物进入高压聚合反应釜,聚合后混合物进入第三精馏塔,塔顶采出剩余 C9 组分,侧线采出夹带剂,塔底采出石油树脂。

[0009] 本发明仅仅利用一个高温裂解反应器、一个高压聚合反应釜和三个精馏塔,即可处理乙烯副产 C9,连续操作,得到环戊二烯、甲基环戊二烯和 C9 石油树脂。本发明的优点在于,这套装置的高温裂解操作过程中,增加了高压聚合釜,分离环戊二烯和甲基环戊二烯后的物料在高压高温反应釜中高压高温聚合,得到高品质的石油树脂;精馏塔 3 采用高温操作,物料在塔中继续聚合,提高了石油树脂品质。这样,实现了 C9 生产环戊二烯、甲基环戊二烯并联产石油树脂,推进了 C9 的综合利用,简化了石油树脂生产工艺流程,大大节约了能源,提高了经济效益,减少了对环境的污染,具有很高的经济效益和社会效益。

附图说明

[0010] 图 1 为本发明的装置及流程示意图。图中:1 是高温裂解反应器,2 是第一精馏塔,3 是第二精馏塔,4 是高压聚合反应釜,5 是第三精馏塔;S1 是含环戊二烯和甲基环戊二烯的乙烯副产 C9, S2 是夹带剂, S3 是高温裂解后的混和汽体, S4 是含有环戊二烯、甲基环戊二烯的馏分, S5 是 C9 组分和夹带剂混合物, S6 是环戊二烯, S7 是甲基环戊二烯, S8 是聚合后混合物, S9 是剩余 C9 组分, S10 是石油树脂, S11 是夹带剂。

具体实施方式

[0011] 乙烯副产 C9 分离环戊二烯、甲基环戊二烯并联产石油树脂的方法,采用高温裂解反应器 1、高压聚合反应釜 4 和三个精馏塔串联,将含环戊二烯和甲基环戊二烯的乙烯副产 C9S1 和夹带剂 S2 一起通入高温裂解反应器,高温裂解后的混和汽体 S3 通入第一精馏塔 2,通过精馏在塔顶分离出含有环戊二烯和甲基环戊二烯的馏分 S4;第一精馏塔塔顶采出的环戊二烯和甲基环戊二烯混和馏分通入第二精馏塔 3,塔顶采出环戊二烯 S6,塔底采出甲基环戊二烯 S7;第一精馏塔塔底采出的 C9 组分和夹带剂混合物 S5 进入高压聚合反应釜 4,聚合后混合物 S8 进入第三精馏塔 5,塔顶采出剩余 C9 组分 S9,侧线采出夹带剂 S11,塔底采出石油树脂 S10。

[0012] 所述的夹带剂是沸点高于 280℃ 的有机化合物,且该有机化合物在操作温度范围内不与 C9 中的组分进行化学反应。所述的夹带剂可以选择三甘醇、导热油、焦油中的一种或几种混合。

[0013] 所述的夹带剂与含环戊二烯和甲基环戊二烯的乙烯副产 C9 的质量比是夹带剂:C9 = (0.5-2.0):1.0。

[0014] 所述高温裂解反应器常压操作;反应温度 220℃~380℃。C9 原料中的双环戊二烯和双甲基环戊二烯在高温下裂解,生成环戊二烯和甲基环戊二烯汽体, C9 原料中的其它成分和夹带剂同时汽化,与环戊二烯和甲基环戊二烯汽体形成混和汽体。

[0015] 所述第一精馏塔常压操作;塔顶温度 35℃~90℃,塔底温度 160℃~280℃。

[0016] 所述第二精馏塔常压操作;塔顶温度 35℃~55℃,塔底温度 70℃~100℃。

[0017] 所述高压聚合反应釜中反应温度 210℃~280℃,压力是此温度下物料体系的自然压力。

[0018] 所述第三精馏塔塔顶温度 160℃~200℃,塔底温度 260℃~300℃,塔顶表压 -0.06MPa~常压。

[0019] 所述的第一精馏塔、第二精馏塔和第三精馏塔可以是填料塔也可以是板式塔。

[0020] 所述的高温裂解反应器可以采用釜式反应器、管式反应器或流化床反应器。

[0021] 所述的高压聚合反应釜采用釜式反应器。

[0022] 以下实施例用来进一步说明本发明的内容,并不限定本发明的应用。实施例中的百分数一律是质量百分数。

[0023] 实施例 1

[0024] 将含双环戊二烯、双甲基环戊二烯共 38% 的乙烯副产 C9 和三甘醇(夹带剂),夹带剂与含环戊二烯和甲基环戊二烯的乙烯副产 C9 的质量比是夹带剂:C9 = 0.5 : 1.0, 通入高温裂解反应器,裂解反应温度 220℃,裂解反应后的混和汽体通入充装填料的第一精馏塔,塔底温度 280℃,塔顶温度 90℃,在塔顶采出含有环戊二烯、甲基环戊二烯的馏分,第一精馏塔常压操作;含有环戊二烯、甲基环戊二烯的馏分通入充装填料的第二精馏塔,塔底温度 100℃,塔顶温度 55℃,塔顶采出 98% 的环戊二烯产品,塔底采出 95% 的甲基环戊二烯产品,第二精馏塔常压操作;第一精馏塔塔底采出的 C9 组分和夹带剂混合物,进入高压聚合釜,聚合温度 210℃,压力是此温度下物料体系的自然压力;高压聚合釜出来的聚合混合物进入充装填料的第三精馏塔,第三精馏塔塔底温度 260℃,塔顶温度 160℃,塔顶表压 -0.06Mpa,塔顶采出 C9 组分,侧线采出夹带剂三甘醇,塔底采出石油树脂。

[0025] 实施例 2

[0026] 将含双环戊二烯、双甲基环戊二烯共 27% 的乙烯副产 C9 和导热油(夹带剂),夹带剂与含环戊二烯和甲基环戊二烯的乙烯副产 C9 的质量比是夹带剂:C9 = 1.5 : 1.0, 通入高温裂解反应器,裂解反应温度 380℃,裂解反应后的混和汽体通入装有塔板的第一精馏塔,塔底温度 260℃,塔顶温度 35℃,在塔顶采出含有环戊二烯、甲基环戊二烯的馏分,第一精馏塔常压操作;含有环戊二烯、甲基环戊二烯的馏分通入装有塔板的第二精馏塔,塔底温度 70℃,塔顶温度 35℃,塔顶采出 95% 的环戊二烯产品,塔底采出 92% 的甲基环戊二烯产品,第二精馏塔常压操作;第一精馏塔塔底采出的 C9 组分和夹带剂混合物,进入高压聚合釜,聚合温度 280℃,压力是此温度下物料体系的自然压力;高压聚合釜出来的聚合混合物进入充装填料的第三精馏塔,第三精馏塔塔底温度 280℃,塔顶温度 180℃,塔顶表压 -0.03Mpa,塔顶采出 C9 组分,侧线采出导热油,塔底采出石油树脂。

[0027] 实施例 3

[0028] 将含双环戊二烯、双甲基环戊二烯共 43% 的乙烯副产 C9 和焦油(夹带剂),夹带剂与含环戊二烯和甲基环戊二烯的乙烯副产 C9 的质量比是夹带剂:C9 = 2.0 : 1.0, 通入高温裂解反应器,裂解反应温度 240℃,裂解反应后的混和汽体通入装有塔板的第一精馏塔,塔底温度 160℃,塔顶温度 80℃,在塔顶采出含有环戊二烯、甲基环戊二烯的馏分;含有环戊二烯、甲基环戊二烯的馏分通入装有塔板的第二精馏塔,塔底温度 80℃,塔顶温度 45℃,塔顶采出 99% 的环戊二烯产品,塔底采出 96% 的甲基环戊二烯产品,第二精馏塔常压操作;第一精馏塔塔底采出的 C9 组分和夹带剂混合物,进入高压聚合釜,聚合温度 220℃,压力是此温度下物料体系的自然压力;高压聚合釜出来的聚合混合物进入充装填料的第三精馏塔,第三精馏塔塔底温度 300℃,塔顶温度 200℃,塔顶采出 C9 组分,侧线采出焦油,塔底采出石油树脂。第一精馏塔、第二精馏塔和第三精馏塔都是常压操作。

[0029] 实施例 4

[0030] 将乙烯副产 C9 和粗环戊二烯混合料,含双环戊二烯、双甲基环戊二烯共 27%,

二苯醚（夹带剂），夹带剂与含环戊二烯和甲基环戊二烯的乙烯副产 C9 的质量比是夹带剂：C9 = 1.0 : 1.0，通入高温裂解反应器，裂解反应温度 360℃，裂解反应后的混和汽体通入充装填料的第一精馏塔，塔底温度 180℃，塔顶温度 50℃，在塔顶采出含有环戊二烯、甲基环戊二烯的馏分；含有环戊二烯、甲基环戊二烯的馏分通入充装填料的第二精馏塔，塔底温度 90℃，塔顶温度 50℃，塔顶采出 99% 的环戊二烯产品，塔底采出 93% 的甲基环戊二烯产品，第二精馏塔常压操作；第一精馏塔塔底采出的 C9 组分和夹带剂混合物，进入高压聚合釜，聚合温度 270℃，压力是此温度下物料体系的自然压力；高压聚合釜出来的聚合混合物进入充装填料的第三精馏塔，第三精馏塔塔底温度 300℃，塔顶温度 200℃，塔顶采出 C9 组分，侧线采出二苯醚，塔底采出石油树脂。第一精馏塔、第二精馏塔和第三精馏塔都是常压操作。

[0031] 实施例 5

[0032] 将含双环戊二烯、双甲基环戊二烯共 38% 的乙烯副产 C9 和三甘醇（夹带剂），夹带剂与含环戊二烯和甲基环戊二烯的乙烯副产 C9 的质量比是夹带剂：C9 = 2.0 : 1.0，通入高温裂解反应器，裂解反应温度 280℃，裂解反应后的混和汽体通入充装填料的第一精馏塔，塔底温度 260℃，塔顶温度 80℃，在塔顶采出含有环戊二烯、甲基环戊二烯的馏分；含有环戊二烯、甲基环戊二烯的馏分通入充装填料的第二精馏塔，塔底温度 100℃，塔顶温度 55℃，塔顶采出 98% 的环戊二烯产品，塔底采出 96% 的甲基环戊二烯产品，第二精馏塔常压操作；第一精馏塔塔底采出的 C9 组分和夹带剂混合物，进入高压聚合釜，聚合温度 230℃，压力是此温度下物料体系的自然压力；高压聚合釜出来的聚合混合物进入充装填料的第三精馏塔，第三精馏塔塔底温度 300℃，塔顶温度 200℃，塔顶采出 C9 组分，侧线采出三甘醇，塔底采出石油树脂。第一精馏塔、第二精馏塔和第三精馏塔都是常压操作。

[0033] 实施例 6

[0034] 将含双环戊二烯、双甲基环戊二烯共 38% 的乙烯副产 C9 和 1.0 : 1.0 (W/W) 的甲基萘和焦油（夹带剂），夹带剂与含环戊二烯和甲基环戊二烯的乙烯副产 C9 的质量比是夹带剂：C9 = 2.0 : 1 通入高温裂解反应器，裂解反应温度 260℃，裂解反应后的混和汽体通入充装填料的第一精馏塔，塔底温度 280℃，塔顶温度 90℃，在塔顶采出含有环戊二烯、甲基环戊二烯的馏分；含有环戊二烯、甲基环戊二烯的馏分通入充装填料的第二精馏塔，塔底温度 100℃，塔顶温度 55℃，塔顶采出 97% 的环戊二烯产品，塔底采出 94% 的甲基环戊二烯产品，第二精馏塔常压操作；第一精馏塔塔底采出的 C9 组分和夹带剂混合物，进入高压聚合釜，聚合温度 260℃，压力是此温度下物料体系的自然压力；高压聚合釜出来的聚合混合物进入充装填料的第三精馏塔，第三精馏塔塔底温度 300℃，塔顶温度 200℃，塔顶采出 C9 组分，侧线采出甲基萘、焦油，塔底采出石油树脂；第一精馏塔、第二精馏塔和第三精馏塔都是常压操作。

[0035] 表 1 本发明实施例石油树脂产品达到的软化点、色度指标

[0036]

项目	质量指标					
实施例	1	2	3	4	5	6
软化点范围（环球法）	80-90	120-130	90-100	110-120	100-110	100-110
色号（G 氏比色法）	7 [#] -9 [#]	12 [#] -14 [#]	9 [#] -11 [#]	11 [#] -13 [#]	10 [#] -12 [#]	10 [#] -12 [#]

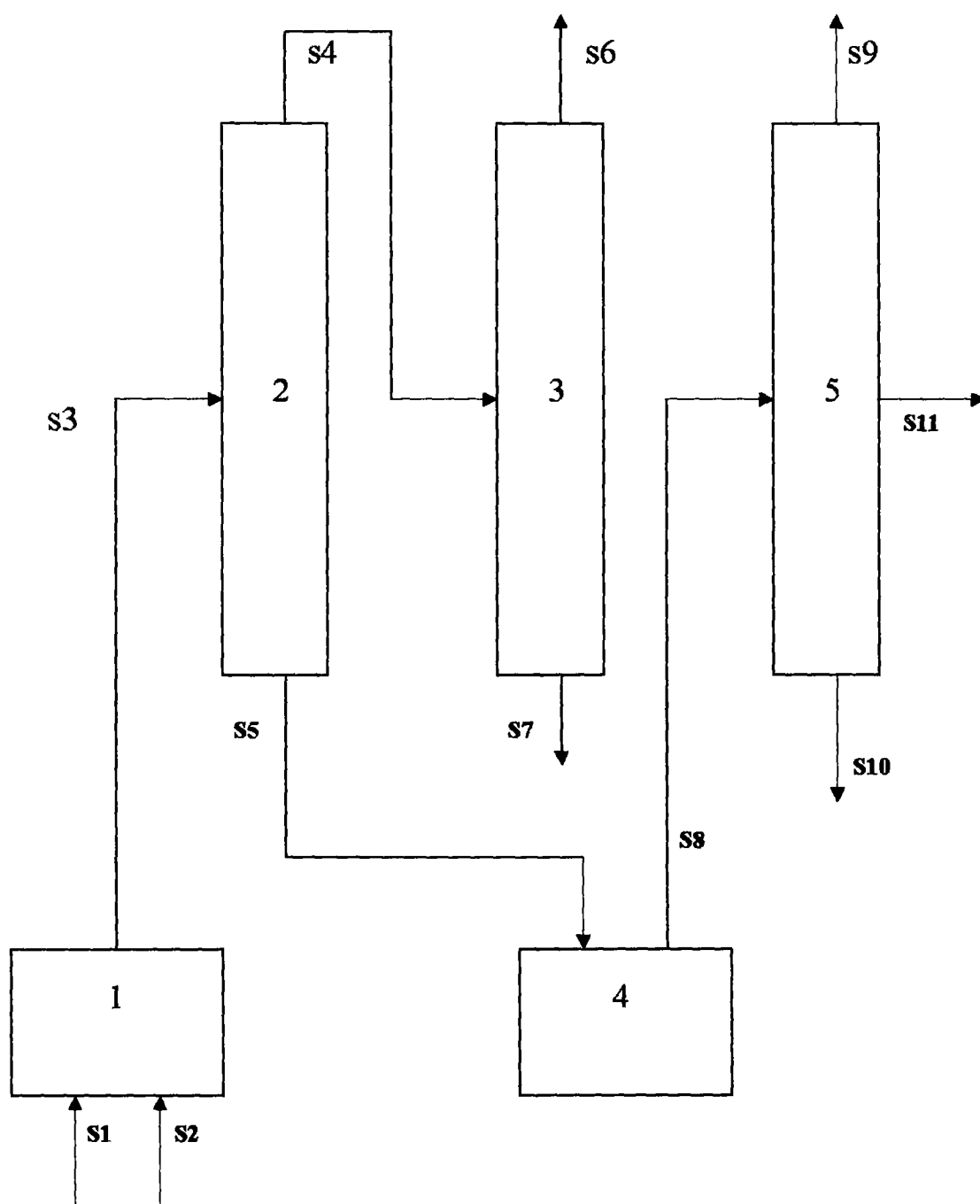


图 1