

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

*B01D 3/40 (2006.01)*

*C07C 51/54 (2006.01)*



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410067366.7

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100444919C

[22] 申请日 2004.10.22

[21] 申请号 200410067366.7

[73] 专利权人 中国石化上海石油化工股份有限公司

地址 200540 上海市金山区金一路 48 号

[72] 发明人 傅建松 张冬梅 黄勇 王雅辉  
吴忠平

[56] 参考文献

US4278504A 1981.7.14

US4431528A 1984.2.14

US4647344A 1987.3.3

JP48-76840A 1973.10.16

US4277315A 1981.7.7

审查员 孙海燕

[74] 专利代理机构 上海东方易知识产权事务所  
代理人 沈原

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

一种分离利用甲基四氢苯酐生产废液的方法

[57] 摘要

一种分离利用甲基四氢苯酐生产废液的方法，该废液为含有间戊二烯、环戊烯和环戊烷的烃混合物，它产生于乙烯裂解副产碳五馏份分离获得的富集间戊二烯的混合碳五与顺酐反应制造甲基四氢苯酐的生产过程，包括：1) 废液进入萃取精馏塔进行萃取精馏，塔顶得富集环戊烯和环戊烷的混合碳五物料，塔釜得富集间戊二烯和萃取剂的物料；2) 过程 1 的塔釜物料进入精馏塔进行精馏，塔顶得间戊二烯产品，塔釜得萃取剂，萃取剂循环套用；3) 过程 1 的塔顶物料与氢气混合后进入一固定床催化加氢反应器进行加氢反应得到加氢产物环戊烷；4) 过程 3 所得到的加氢产物环戊烷进入精馏塔进行精馏，塔釜得环戊烷精制产品。本发明大大提高了该废液的利用价值。

1、一种分离利用甲基四氢苯酐生产废液的方法,该废液为含有间戊二烯、环戊烯和环戊烷的烃混合物,它产生于乙烯裂解副产碳五馏份分离获得的富集间戊二烯的混合碳五与顺酐反应制造甲基四氢苯酐的生产过程,分离利用过程包括:

1) 废液进入萃取精馏塔进行萃取精馏,萃取剂进料温度为 25~120℃,废液与萃取剂的进料重量比为 1:(6~20),操作压力为 0~0.2 MPa,塔釜温度为 70~250℃,塔顶温度为 40~60℃,塔顶馏出率为 30~60 质量%,回流比为 2~30,塔顶得富集环戊烯和环戊烷的混合碳五物料,塔釜得富集间戊二烯和萃取剂的物料,萃取剂为二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、乙腈或水含量为 5~15 wt% 的乙腈水溶液中的任何一种;

2) 过程 1) 的塔釜物料进入精馏塔进行精馏,操作压力为 0~0.2 MPa,塔釜温度为 70~180℃,塔顶温度为 38~60℃,回流比为 0.5~5,塔顶得间戊二烯产品,塔釜得萃取剂,萃取剂循环套用;

3) 过程 1) 的塔顶物料与氢气混合后进入一固定床催化加氢反应器进行加氢反应得到加氢产物环戊烷,催化剂取自 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd/C 或 Raney 镍中的一种,氢气与塔顶物料的体积进料比为 3~5,空速 4~6hr<sup>-1</sup>,反应压力为 0.9~1.2 MPa,反应温度为 65~70℃;

4) 过程 3) 所得到的加氢产物环戊烷进入精馏塔进行精馏,脱除比环戊烷沸点低的组份,操作压力为常压,塔釜温度为 50~60℃,塔顶温度为 40~45℃,回流比为 5~30,轻组分从塔顶馏出,塔釜得环戊烷精制产品。

2、根据权利要求1所述的分离利用甲基四氢苯酐生产废液的方法，其特征在于过程1)所述的萃取剂进料温度为30~80℃。

3、根据权利要求1所述的分离利用甲基四氢苯酐生产废液的方法，其特征在于过程1)所述的废液与萃取剂的进料重量比为1:(8~16)。

4、根据权利要求1所述的分离利用甲基四氢苯酐生产废液的方法，其特征在于过程1)所述的操作压力为常压。

5、根据权利要求1所述的分离利用甲基四氢苯酐生产废液的方法，其特征在于过程1)所述的塔釜温度为75~125℃，塔顶温度为43~48℃。

6、根据权利要求1所述的分离利用甲基四氢苯酐生产废液的方法，其特征在于过程1)所述的塔顶馏出率为40~50质量%，回流比为4~8。

7、根据权利要求1所述的分离利用甲基四氢苯酐生产废液的方法，其特征在于过程1)所述的萃取剂为二甲基甲酰胺或水含量为5~15 wt%的乙腈水溶液。

8、根据权利要求1所述的分离利用甲基四氢苯酐生产废液的方法，其特征在于过程2)所述的操作压力为常压，塔釜温度为80~110℃，塔顶温度为40~44℃，回流比为1~4。

9、根据权利要求1所述的分离利用甲基四氢苯酐生产废液的方法，其特征在于过程3)所述的催化剂为Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

## 一种分离利用甲基四氢苯酐生产废液的方法

### 技术领域

本发明涉及一种分离利用甲基四氢苯酐生产废液的方法，该废液产生于以由乙烯裂解副产碳五馏份分离获得的富集间戊二烯的混合碳五为原料，与顺酐反应制造甲基四氢苯酐的生产过程。

### 背景技术

甲基四氢苯酐和甲基六氢苯酐都是最常用的环氧树脂固化剂。甲基四氢苯酐一般以由乙烯裂解副产碳五馏份分离获得的富集间戊二烯的混合碳五（以下简称间戊二烯混合碳五）为原料，与顺酐反应制得。甲基四氢苯酐通过进一步加氢即可制得甲基六氢苯酐。

间戊二烯混合碳五与顺酐反应生成甲基四氢苯酐的反应中，与顺酐反应的主要为间戊二烯。此外，原料中含有的少量环戊二烯也与顺酐进行类似的反应生成纳迪克酐，由于纳迪克酐也是一种良好的环氧树脂固化剂，因此生产中通常让纳迪克酐存在于甲基四氢苯酐产品中而不加以处理。需要指出的是，间戊二烯有顺式和反式两种异构体，在间戊二烯与顺酐发生的反应中，只有反式间戊二烯参与反应，而顺式间戊二烯则与混合碳五中其它不参加反应的组份在生产过程中从反应产物中通过蒸馏被分离出来，成为甲基四氢苯酐的生产废液。一般情况下，间戊二烯混合碳五中间戊二烯反式与顺式的比例在（1.5~3）：1 之间，参与反应的反式间戊二烯和环戊二烯约占原料总量的 30~50%，因此，甲基四氢苯酐的生产过程将产生相当数量的废液，废液的主要成份为顺式间戊二烯、环戊烯和环戊烷，余下部分主要是 2-甲基-2-丁烯和少量的其它 C5 烃类和 C6 以上的烃类化合物。

目前,这种甲基四氢苯酐生产废液通常只作低价值的利用,如作为燃料和溶剂等。但实际上,该废液中的很多组份都有广泛的用途,顺式间戊二烯除可像一般的间戊二烯原料一样用于生产烃树脂外,纯度较高的顺式间戊二烯产品还是重要的精细化工原料。废液中的环戊烷也是很有价值的化工产品,它对大气的臭氧层无害,可以替代卤代烃类(CFCs)做发泡剂。因此,对甲基四氢苯酐的生产废液进行分离并加以更好地利用,将具有很大的经济效益。

### 发明内容

本发明提供了一种分离利用甲基四氢苯酐生产废液的方法,它要解决的技术问题是对该废液进行更高价值的利用,通过萃取精馏技术加以分离后获得纯度较高的顺式间戊二烯产品,同时副产环戊烷。

以下是本发明解决上述技术问题的技术方案:

一种分离利用甲基四氢苯酐生产废液的方法,该废液为含有间戊二烯、环戊烯和环戊烷的烃混合物,它产生于乙烯裂解副产碳五馏份分离获得的富集间戊二烯的混合碳五与顺酐反应制造甲基四氢苯酐的生产过程。

分离利用过程包括:

1) 废液进入萃取精馏塔进行萃取精馏,萃取剂进料温度为 25~120℃,废液与萃取剂的进料重量比为 1:(6~20),操作压力为 0~0.2 MPa,塔釜温度为 70~250℃,塔顶温度为 40~60℃,塔顶馏出率为 30~60 质量%,回流比为 2~30。塔顶得富集环戊烯和环戊烷的混合碳五物料,塔釜得富集间戊二烯和萃取剂的物料,萃取剂为二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、乙腈或水含量为 5~15 wt% 的乙腈水溶液中的任何一种;

2) 过程 1) 的塔釜物料进入精馏塔进行精馏,操作压力为 0~0.2 MPa,塔釜温度为 70~180℃,塔顶温度为 38~60℃,回流比为 0.5~5。塔顶得间戊二烯产品,塔釜得萃取剂,萃取剂循环套用;

3) 过程 1) 的塔顶物料与氢气混合后进入一固定床催化加氢反应器进行

加氢反应得到加氢产物环戊烷，催化剂取自 Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd/C 或 Raney 镍中的一种，氢气与塔顶物料的体积进料比为 3~5，空速 4~6hr<sup>-1</sup>，反应压力为 0.9~1.2 MPa，反应温度为 65~70℃；

4) 过程 3) 所得到的加氢产物环戊烷进入精馏塔进行精馏，脱除比环戊烷沸点低的组份，操作压力为常压，塔釜温度为 50~60℃，塔顶温度为 40~45℃，回流比为 5~30，轻组分从塔顶馏出，塔釜得环戊烷精制产品。

上述过程 1) 所述的萃取剂进料温度最好为 30~80℃，废液与萃取剂的进料重量比最好为 1:(8~16)；操作压力最好为常压，塔釜温度最好为 75~125℃，塔顶温度最好为 43~48℃，塔顶馏出率最好为 40~50 质量%，回流比最好为 4~8，萃取剂最好为二甲基甲酰胺或水含量为 5~15 wt% 的乙腈水溶液；

上述过程 2) 所述的操作压力最好为常压，塔釜温度最好为 80~110℃，塔顶温度最好为 40~44℃，回流比最好为 1~4；

一般的烯烃加氢催化剂都可以在上述过程 3) 的加氢反应中使用，上述几种催化剂是本发明所推荐的，其中最好使用 Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

通常，上述甲基四氢苯酐生产废液的组成如下表所列：

组 份	含量 (wt %)
反式-间戊二烯	0~3
顺式-间戊二烯	20~50
环戊烯	10~28
环戊烷	3~18
其它 C5 烃类和 C6 以上烃类	余量

表中其它 C5 烃类为 2-甲基-2-丁烯等碳五单烯烃和烷烃，它们的含量一般很低，沸点与反式间戊二烯接近，但与环戊烯和环戊烷等相差较大。由于废液中各组份相互间的沸点比较接近，特别是顺式间戊二烯与环戊烯的

沸点差仅为  $0.2^{\circ}\text{C}$ ，它们间的分离是非常困难的。

本发明提供的技术方案主要包括了四个过程，其中过程 1 最为关键，本发明通过选择了理想的萃取剂以及合适的萃取精馏操作条件，很好地实现了甲基四氢苯酐生产废液的分离，第 2 过程的精馏过程则是将顺式间戊二烯产品和萃取剂加以分离，得到顺式间戊二烯产品，并实现萃取剂的循环套用，过程 3 是将含有环戊烯和环戊烷的混合碳五物料进行加氢，使环戊烯生成为环戊烷。经过前三个过程，得到了纯度较高的顺式间戊二烯产品，纯度一般可达 85% 以上；同时副产得到纯度在 70% 以上的环戊烷，由于杂质主要是间戊二烯加氢生成的正戊烷和碳六的烷烃，因此再采用已知的简单的精馏工艺过程 4，就可以使环戊烷的纯度达到 95% 以上。

过程 1 采用的萃取精馏塔可以是填料塔或筛板塔，萃取精馏塔的理论塔板数一般为 40~80。相对而言，过程 2、4 的精馏过程和过程 3 的加氢较为简单。因为本发明选择的萃取剂的沸点都明显高于间戊二烯的沸点，两者加以分离还是比较容易的，过程 2 使用的精馏塔理论塔板数一般为 5~20。过程 3 是一种常规的烯烃加氢制烷烃的过程，其采用的催化剂以及工艺条件都是本领域所熟悉的。过程 4 是常规的精馏操作，可以采用填料塔或筛板塔，理论塔板数在 30~50 之间，经过精馏后得到的环戊烷产品纯度一般可以达到 95% 以上，可以满足一般用途，若对环戊烷纯度有更高要求，可以通过进一步的精馏脱除产品中的重组分来实现。

本发明的积极意义在于提供了一种理想的分离方法，甲基四氢苯酐生产废液通过分离后得到了两种潜在价值较高的精细化工产品，与现有技术相比，它大大提高了甲基四氢苯酐生产废液的利用价值。

下面将通过具体的实施方案对本发明作进一步的描述。

在实施例中，塔顶馏出率 D/F 的定义为：

$$D/F = \frac{\text{塔顶馏分馏出的质量流率}}{\text{废液进料的质量流率}} \times 100\%$$

### 具体实施方式

各实施例使用的甲基四氢苯酐生产废液组成如表 1 所列：

表 1.

组 份	含量 (wt %)
反式-间戊二烯	3
顺式-间戊二烯	50
环戊烯	26
环戊烷	16
其它 C5 烃类和 C6 以上烃类	余量

### 【实施例 1~6】

组成如表 1 的甲基四氢苯酐生产废液预热至 40~50℃后进入一萃取精馏塔进行萃取精馏，萃取精馏塔为填料塔，理论塔板数为 45。废液以 400g/h 的速度从第 32 块塔板进入萃取精馏塔，萃取剂从第 4 块塔板进料。各实施例具体使用的萃取剂、废液与萃取剂的进料重量比、萃取精馏塔在常压下操作，塔釜和塔顶温度见表 2，萃取精馏塔塔顶出料物料的主要组成见表 3，这是一种以环戊烯和环戊烷为主的混合碳五。

萃取精馏塔塔釜物料随后进入一精馏塔中进行精馏，精馏塔为填料塔，理论塔板数为 7，进料口位于第 5 块板，各实施例精馏塔在常压下操作，其它的操作条件见表 4。精馏塔塔釜得到萃取剂，萃取剂送回萃取精馏塔循环套用，塔顶出料物料的主要组成见表 5，这是一种纯度较高的顺式间戊二烯产品。



表 2

	萃取剂	萃取剂 进料温度 (°C)	废液/萃取剂 (重量比)	塔釜/塔顶 温度 (°C)	回流比	D/F (质量%)
实施例 1	DMF	30	16	125/48	20	42
实施例 2	DMF	50	12	116/47	6	45
实施例 3	DMF	80	10	114/46	6	48
实施例 4	DMF	50	12	116/46	6	52
实施例 5	DMF	60	8	98/46	8	50
实施例 6	乙腈水溶液	45	12	79/45	6	49

注：DMF 即二甲基甲酰胺；乙腈水溶液的水含量为 10 wt%。

表 3.

	环戊烯 (wt%)	环戊烷 (wt%)	反式间戊二烯 (wt%)	顺式间戊二烯 (wt%)	其它碳五组份
实施例 1	57.6	38.0	1.0	1.0	余量
实施例 2	57.7	35.6	2.2	1.8	余量
实施例 3	54.1	33.3	2.5	6.9	余量
实施例 4	50.0	30.7	4.2	8.3	余量
实施例 5	52.0	32.0	3.6	7.4	余量
实施例 6	51.2	32.6	2.0	8.6	余量

表 4.

	塔釜/塔顶温度 (°C)	回流比
实施例 1	100/44	4
实施例 2	101/44	2
实施例 3	100/44	3

实施例 4	100/44	2
实施例 5	100/44	2
实施例 6	80/44	4

表 5.

	顺式间戊二烯 (wt%)	反式间戊二烯 (wt%)	环戊烯 (wt%)	环戊烷及其它碳五组份
实施例 1	85.5	4.5	3.1	余量
实施例 2	89.5	3.6	0	余量
实施例 3	89.8	3.4	0.5	余量
实施例 4	95.2	1.7	0	余量
实施例 5	92.6	2.4	0	余量
实施例 6	89.8	4.1	1.8	余量

## 【实施例 7 ~ 10】

由实施例 1 过程 1 得到的塔顶物料（组成见表 3）与氢气混合后进入一固定床催化加氢反应器进行加氢反应得到环戊烷。催化剂采用 Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（催化剂中 Pd 含量为 0.5wt%，催化剂为球状，粒径 2~4mm）。各实施例采用的工艺条件见表 6。

表 6.

	体积进料比	空速 (hr <sup>-1</sup> )	反应压力 (MPa)	反应温度 (°C)	环戊烯转化率 (%)
实施例 7	5	3	1.2	65	99.5
实施例 8	5	6	1.2	65	99.1
实施例 9	5	3	1.2	70	99.7
实施例 10	3	4	1.2	70	99.3

注：体积进料比为：氢气/塔顶物料

**【实施例 11 ~ 13】**

表 7 列出了实施例 9 的加氢产物组成。该产物在 40℃ 下进入一精馏塔进行精馏，该精馏塔为填料塔，理论塔板数为 35。加氢产物以 100g/h 的流量从第 14 块塔板进入精馏塔。精馏塔在常压下操作，采用的工艺条件见表 7，而塔顶馏出的轻组分物料和塔釜环戊烷产品组成分别见表 8 和表 9。

表 7.

	塔釜/塔顶温度 (°C)	回流比
实施例 11	51/43	15
实施例 12	50/46	6
实施例 13	51/43	25

表 8.

	异戊烷 (wt%)	正戊烷 (wt%)	环戊烷 (wt%)	碳六以上烷烃
实施例 11	12.3	17.2	69.6	余量
实施例 12	9.1	9.0	80.8	余量
实施例 13	12.3	20.0	66.8	余量

表 9.

	异戊烷 (wt%)	正戊烷 (wt%)	环戊烷 (wt%)	碳六以上烷烃
实施例 11	微量	0.4	98.1	余量
实施例 12	0.4	1.3	96.9	余量
实施例 13	微量	微量	98.4	余量