

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01D 3/00 (2006.01)

C07C 51/44 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410068046.3

[45] 授权公告日 2009年1月7日

[11] 授权公告号 CN 100448501C

[22] 申请日 2004.11.11

[21] 申请号 200410068046.3

[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 王雅辉 张冬梅 吴忠平
蒋方红

[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

甲基四氢苯酐生产过程中产生的废液的分离方法

[57] 摘要

一种甲基四氢苯酐生产过程中产生的废液的分离方法，该废液为含有碳五烷烃、碳五单烯烃和顺式间戊二烯的烃混合物，产生于乙烯裂解副产碳五馏份分离脱除双环戊二烯后的碳五物料与顺酐反应制造甲基四氢苯酐的生产过程，分离过程包括：1) 废液进入精馏塔精馏进行精馏以脱除轻组份；2) 过程1塔釜得到的物料进入萃取精馏塔进行萃取精馏，塔顶得环戊烯和环戊烷的混合碳五物料，萃取剂为二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、乙腈或水含量为5~15wt%的乙腈水溶液中的任何一种；3) 过程2塔釜得到的物料进入精馏塔进行精馏以分离回收萃取剂，塔顶得顺式间戊二烯产品，塔釜得萃取剂，萃取剂循环套用。废液经分离得到多种价值较高的精细化工产品。

1、一种甲基四氢苯酐生产过程中产生的废液的分离方法，该废液为含有环戊烷、环戊烯和顺式间戊二烯的烃混合物，它产生于乙烯裂解副产碳五馏份分离脱除双环戊二烯后的碳五物料与顺酐反应制造甲基四氢苯酐的生产过程，分离过程包括：

1) 废液进入精馏塔进行精馏以脱除轻组份，精馏塔操作压力为 0 ~ 0.2MPa，塔釜温度为 40 ~ 70℃，塔顶温度为 30 ~ 50℃，回流比为 2 ~ 10，塔顶馏出轻组份物料，塔釜得到含有顺式间戊二烯、环戊烯和环戊烷的物料；

2) 过程 1) 塔釜得到的物料进入萃取精馏塔进行萃取精馏，萃取剂进料温度为 25 ~ 120℃，物料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 15 ~ 70 质量%，回流比为 1 ~ 30，塔顶得环戊烯和环戊烷的混合碳五物料，塔釜得顺式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；

3) 过程 2) 塔釜得到的物料进入精馏塔进行精馏以分离回收萃取剂，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，塔顶得顺式间戊二烯产品，塔釜得萃取剂，萃取剂循环套用。

2、根据权利要求 1 所述的甲基四氢苯酐生产过程中产生的废液的分离方法，其特征在于过程 1) 所述的操作压力为常压，塔釜温度为 45 ~ 60℃，塔顶温度为 30 ~ 40℃，回流比为 3 ~ 6。

3、根据权利要求 1 所述的甲基四氢苯酐生产过程中产生的废液的分离方

法，其特征在于过程2)所述的萃取剂进料温度为30~80℃。

4、根据权利要求1所述的甲基四氢苯酐生产过程中产生的废液的分离方法，其特征在于过程2)所述的物料与萃取剂的进料重量比为1:(8~16)。

5、根据权利要求1所述的甲基四氢苯酐生产过程中产生的废液的分离方法，其特征在于过程2)所述的操作压力为常压。

6、根据权利要求1所述的甲基四氢苯酐生产过程中产生的废液的分离方法，其特征在于过程2)所述的塔釜温度为75~125℃，塔顶温度为43~48℃。

7、根据权利要求1所述的甲基四氢苯酐生产过程中产生的废液的分离方法，其特征在于过程2)所述的塔顶馏出率为45~55质量%。

8、根据权利要求1所述的甲基四氢苯酐生产过程中产生的废液的分离方法，其特征在于过程2)所述的回流比为4~8。

9、根据权利要求1所述的甲基四氢苯酐生产过程中产生的废液的分离方法，其特征在于过程2)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。

10、根据权利要求1所述的甲基四氢苯酐生产过程中产生的废液的分离方法，其特征在于过程3)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。

甲基四氢苯酐生产过程中产生的废液的分离方法

技术领域

本发明涉及一种甲基四氢苯酐生产过程中产生的废液的分离方法，该废液产生于由乙烯裂解副产碳五馏份分离脱除双环戊二烯后的混合碳五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。甲基四氢苯酐可以以石油碳五馏份分离脱除双环戊二烯后的混合碳五（以下简称除环碳五）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。

除环碳五原料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和异戊二烯。间戊二烯与顺酐反应直接生成甲基四氢苯酐，异戊二烯与顺酐反应生成 4-甲基四氢苯酐，然后再经异构化成为甲基四氢苯酐。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除环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，除环碳五原料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、异戊二烯和环戊二烯三者合计约占原料总量的 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

液的主要成份为碳五烷烃（正戊烷、异戊烷和环戊烷）、碳五烯烃（1-戊烯、2-戊烯、异戊烯和环戊烯）和顺式间戊二烯，余下部分主要为碳六以上的烃类化合物。

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，高纯度的顺式间戊二烯产品还是重要的精细化工原料，废液中的碳五烷烃和碳五烯烃也都是很有价值的化工产品。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

本发明提供了一种甲基四氢苯酐生产过程中产生的废液的分离方法，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高纯度的顺式间戊二烯产品，同时副产环戊烯和环戊烷混合碳五。

以下是本发明解决上述技术问题的技术方案：

一种甲基四氢苯酐生产过程中产生的废液的分离方法，该废液为含有环戊烷、环戊烯和顺式间戊二烯的烃混合物，它产生于乙烯裂解副产碳五馏份分离脱除双环戊二烯后的碳五物料与顺酐反应制造甲基四氢苯酐的生产过程。

分离过程包括：

1) 废液进入精馏塔精馏进行精馏以脱除轻组份，精馏塔操作压力为 0~0.2MPa，塔釜温度为 40~70℃，塔顶温度为 30~50℃，回流比为 2~10，塔顶馏出轻组份物料，塔釜得到含有顺式间戊二烯、环戊烯和环戊烷的物料；

2) 过程 1) 塔釜得到的物料进入萃取精馏塔进行萃取精馏，萃取剂进料温度为 25~120℃，物料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

15~70%，回流比为1~30，塔顶得环戊烯和环戊烷的混合碳五物料，塔釜得顺式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；

3) 过程2) 塔釜得到的物料进入精馏塔进行精馏以分离回收萃取剂，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，塔顶得顺式间戊二烯产品，塔釜得萃取剂，萃取剂循环套用。

上述过程1) 所述的操作压力最好为常压，塔釜温度最好为45~60℃，塔顶温度最好为30~40℃，回流比最好为3~6。

上述过程2) 所述的萃取剂进料温度最好为30~80℃；物料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℃；塔顶馏出率以略高于原料中环戊烯和环戊烷的质量含量的百分数为最佳，一般控制在45~55%之间；回流比最好为4~8；萃取剂以二甲基甲酰胺或水含量为5~15 wt%的乙腈水溶液为佳。

上述过程3) 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。

通常，这种甲基四氢苯酐生产过程废液的主要组成如下表所列：

组 份	含量 (wt %)
反式-间戊二烯	0~3
顺式-间戊二烯	10~15
碳五烷烃（正戊烷、异戊烷和环戊烷）	20~34
碳五烯烃（1-戊烯、2-戊烯、异戊烯和环戊烯）	30~48
异戊二烯	0~4
C6 及其它烃类	余量

由上表可以看出，废液中顺式间戊二烯含量在15%以下，为减轻萃取精馏的负荷，本方法先进行脱轻精馏，尽量脱除沸点低于间戊二烯的轻组份烃类，通过脱轻精馏后，正戊烷、异戊烷、1-戊烯、2-戊烯、异戊烯和异戊

二烯等基本上都从塔顶馏出。

脱轻后塔釜得到的混合碳五组成如下表所示：

组 份	含量 (wt %)
反式-间戊二烯	0~5
顺式-间戊二烯	20~50
环戊烯	20~35
环戊烷	3~15
C6 及其它烃类	余量

表中其它烃类为 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℃，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三个过程，其中过程 2 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，过程 3 的精馏过程则是将产品和萃取剂加以分离，得到产品，并实现萃取剂的循环套用，以降低分离的生产成本。经过这三个过程，得到了高纯度的顺式间戊二烯产品（一般纯度可达 85% 以上），同时副产得到以环戊烯和环戊烷的混合碳五。

过程 1 的精馏塔可以是填料塔，其理论塔板数为 50~80。过程 2 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 3 的精馏过程较为简单，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，精馏塔的理论塔板数一般为 5~20。分离后得到了经济价值很高的高纯度顺式间戊二烯产品，副产得到的环戊烯、环戊烷的混合碳五可以直接作溶剂，如进一步加以分离后可获得纯度较高的环戊烯和环戊烷。环戊烯是一种重要的聚合单体和精细化工原料，环戊烷对大气的臭

氧层无害，可以替代卤代烃类（CFCs）做发泡剂。此外，过程 1 分离出的轻组份物料为一种轻质碳五馏分，它可以通过现有技术进一步加以利用，如直接用作发泡剂，或通过加氢得到正戊烷和异戊烷的混合物，然后通过分离得到正戊烷和异戊烷。

本发明的积极意义在于提供了一种理想的分离方法，甲基四氢苯酐生产过程废液通过分离后得到了多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过程废液的利用价值。

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：

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

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	1.2
顺式-间戊二烯	12.7
碳五烷烃 (正戊烷、异戊烷为 29.4wt %；环戊烷为 2.5 wt %)	31.9
碳五烯烃 (1-戊烯、2-戊烯、异戊烯为 39.9wt %； 环戊烯为 8.4 wt %)	48.3
异戊二烯	2.9
C6 及其它烃类	余量

【实施例 1~4】

组成如表 1 的甲基四氢苯酐生产废液进入一精馏塔中进行精馏以脱除轻组份，精馏塔为填料塔，理论塔板数为 60，进料口位于第 30 块板，各实施例精馏操作条件见表 2。塔顶馏出轻组份物料，各实施例塔釜得到的物料组成见表 3。

表 2.

	回流比	塔釜/塔顶温度 (°C)	操作压力
实施例 1	5	57/33	常压
实施例 2	3	45/30	常压
实施例 3	8	57/33	常压
实施例 4	6	60/40	0.2MPa

表 3

组 份	含量 (wt %)			
	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
反式-间戊二烯	3.3	3.3	4.2	4.0
顺式-间戊二烯	47.4	43.2	47.5	47.2
碳五烷烃 (正戊烷、异戊烷) (环戊烷)	10.0 (0.2) (9.8)	11.6 (1.9) (9.7)	9.5 (0.1) (9.4)	9.7 (0.3) (9.4)
碳五烯烃 (1-戊烯、2-戊烯、异戊烯) (环戊烯)	32.6 (0.8) (31.8)	35.2 (5.9) (29.3)	32.4 (0.9) (31.5)	32.7 (1.3) (31.4)
异戊二烯	微量	微量	微量	微量
C6 及其它烃类	余量	余量	余量	余量

【实施例 5~10】

组成如表 3 中实施例 1 塔釜所得的物料预热至 40~50°C 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。物料以 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。萃取精馏塔在常压下操作，各实施例具体使用的萃取剂及其它的操作条件见表 4。萃取精馏塔塔顶出料的物料主要组成见表 5，这是一种以环戊烯和环戊烷为主的混合碳五。

表 4

	萃取剂	萃取剂 进料温度 (°C)	物料/萃取剂 (重量比)	塔釜/塔顶 温度 (°C)	回流比	D/F (%)
实施例 5	DMF	30	16	125/48	20	42
实施例 6	DMF	50	12	116/45	6	45
实施例 7	DMF	80	10	114/45	4	48
实施例 8	DMF	50	12	116/45	6	55
实施例 9	DMF	60	8	98/43	8	50
实施例 10	乙腈水溶液	45	12	75/45	6	49

注：DMF 即二甲基甲酰胺；乙腈水溶液的水含量为 10 wt %。

表 5.

	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 5	71.9	22.8	0.7	0.8	余量
实施例 6	68.9	21.5	1.1	1.1	余量
实施例 7	66.2	20.4	1.3	1.7	余量
实施例 8	61.1	18.8	4.6	5.6	余量
实施例 9	63.2	19.6	2.0	2.4	余量
实施例 10	63.7	19.6	3.3	3.7	余量

萃取精馏塔塔釜物料随后进入一精馏塔中进行精馏以分离回收萃取剂，

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，其它具体的操作条件见表 6。精馏塔塔釜得到萃取剂，萃取剂送回萃取精馏塔循环套用，塔顶出料的物料主要组成见表 7，这是一种高纯度的顺式间戊二烯产品。

表 6.

	塔釜/塔顶温度 (°C)	回流比
实施例 5	100/44	4
实施例 6	110/44	2
实施例 7	100/44	3
实施例 8	100/44	1
实施例 9	100/43	2
实施例 10	80/40	4

表 7.

	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 (wt%)
实施例 5	81.2	5.2	2.7	余量
实施例 6	85.3	5.1	1.4	余量
实施例 7	89.6	5.2	0.1	余量
实施例 8	92.7	1.9	微量	余量
实施例 9	92.4	4.6	0.1	余量
实施例 10	89.4	3.3	1.2	余量