

国外石油化工 裂解碳五分离和利用

上海科学技术情报研究所

绪 言

C_5 馏份主要存在于炼厂催化裂化汽油和烯烃工厂重质烃裂解生产乙烯的副产物中。二种不同来源 C_5 烃的组成和用途有着很大的差别。

炼厂催化裂化 C_5 馏份主要含有异戊烷和异戊烯,这些组成是提高无铅化汽油辛烷值的重要掺合剂,也是脱氢制取异戊二烯的重要原料。目前资源比较紧张。

烯烃工厂重质烃裂解制乙烯的副产 C_5 馏份(简称裂解 C_5)组成较炼厂 C_5 馏份复杂,且含有较多量的二烯烃(见表1)。由于各有效组成的分离困难,国外裂解 C_5 馏份的分离和利用的进展比较缓慢,七十年代以前大部份是加氢后掺和于汽油中作燃料。

裂解 C_5 的总量和二烯烃的含量随裂解原料的重质化而增加(表2)。一般石脑油裂解的副产 C_5 馏份含有 15~20% 的异戊二烯和相仿量的环戊二烯;柴油裂解时就分别增加为 20~30% 和 30~35%^[1]。裂解 C_5 为有机化学工业提供了价廉而又丰富的原料来源。 C_5 烃的分离和利用是合理利用资源和降低乙烯装置生产成本的一个重要方面。

随着石油化学工业的迅速发展,预期在今后几年内重质烃蒸汽裂解的能力还将继续大幅度增长,不仅欧州和日本就连此炼厂气和天然气为主要原料的美国为了满足乙烯增长的需要也逐渐转向发展裂解重质原料,到 1985 年左右美国将有 53~58% 的乙烯从重质油生产^[2]。裂解 C_5 分离和利用已引起世界各国

国外石油化工
裂解碳五分离和利用

*

上海科学技术情报研究所出版
新华书店上海发行所发行
上海市印刷十二厂印刷

*

开本: 787×1092 1/32 印张: 1 字数: 23,000

1978年4月第1版 1978年4月第1次印刷

印数: 1—3,700

代号: 151634·345 定价: 0.15元

(限国内发行)

目 录

绪 言	(1)
一、裂解 C_5 馏份的直接利用	(4)
(一) C_5 石油树脂	(4)
(二) 氰基降冰片烯	(6)
(三) 低熔点酸酐混合物	(6)
(四) 顺丁烯二酸酐	(7)
二、裂解 C_5 馏份的分离方法	(8)
(一) 环戊二烯的分离	(8)
1. 加热二聚	(8)
2. 溶剂萃取	(9)
3. 蒸馏二聚	(9)
4. 化学分离	(10)
(二) 异戊二烯的分离	(10)
1. 萃取蒸馏	(10)
2. 精密蒸馏	(12)
三、裂解 C_5 馏份中二烯烃的应用研究	(15)
(一) 异戊二烯	(15)
1. 香料	(15)
2. 橡胶和胶粘剂	(16)
3. 异戊二烯用作有机溶剂的原料	(16)

(二)环戊二烯及其二聚物·····	(17)
1.聚合·····	(17)
2.加成·····	(18)
3.氢化、醛化、水合和胺化·····	(21)
4.环戊二烯的金属衍生物·····	(23)
5.环戊二烯用作有机合成原料·····	(23)
(三)间戊二烯·····	(24)
1.合成“多萜烯”·····	(25)
2.戊二烯橡胶·····	(25)
3.其他·····	(25)
(四)其他 C ₅ 烃的应用研究·····	(26)
结 束 语 ·····	(27)
参考文献 ·····	(28)

绪 言

C_5 馏份主要存在于炼厂催化裂化汽油和烯烃工厂重质烃裂解生产乙烯的副产物中。二种不同来源 C_5 烃的组成和用途有着很大的差别。

炼厂催化裂化 C_5 馏份主要含有异戊烷和异戊烯,这些组成是提高无铅化汽油辛烷值的重要掺合剂,也是脱氢制取异戊二烯的重要原料。目前资源比较紧张。

烯烃工厂重质烃裂解制乙烯的副产 C_5 馏份(简称裂解 C_5)组成较炼厂 C_5 馏份复杂,且含有较多量的二烯烃(见表1)。由于各有效组成的分离困难,国外裂解 C_5 馏份的分离和利用的进展比较缓慢,七十年代以前大部份是加氢后掺和于汽油中作燃料。

裂解 C_5 的总量和二烯烃的含量随裂解原料的重质化而增加(表2)。一般石脑油裂解的副产 C_5 馏份含有 15~20% 的异戊二烯和相仿量的环戊二烯;柴油裂解时就分别增加为 20~30% 和 30~35%^[1]。裂解 C_5 为有机化学工业提供了价廉而又丰富的原料来源。 C_5 烃的分离和利用是合理利用资源和降低乙烯装置生产成本的一个重要方面。

随着石油化学工业的迅速发展,预期在今后几年内重质烃蒸汽裂解的能力还将继续大幅度增长,不仅欧州和日本就连此炼厂气和天然气为主要原料的美国为了满足乙烯增长的需要也逐渐转向发展裂解重质原料,到 1985 年左右美国将有 53~58% 的乙烯从重质油生产^[2]。裂解 C_5 分离和利用已引起世界各国

33520

表 1 C₅ 烃 的 组 成 和 沸 点

组 成	来 源			沸 点 ℃
	石 脑 油 裂 解 (重 量 %)		催化裂化 (重量%)	
	1	2		
C ₄	1.5	3.0	2.19	—
异 戊 烷	14.4	4.0	34.74	27.9
正 戊 烷	17.0	22.0	5.57	36.1
3-甲基丁烯-1	9.2	1.0	—	20.1
2-甲基丁烯-1		4.5	12.44	31.2
2-甲基丁烯-2		2.5	21.60	38.6
戊 烯-1	3.3	3.5	—	30.0
反 戊 烯-2	3.2	1.8	—	36.9
顺 戊 烯-2		1.3	19.78	36.4
环 戊 烷	1.0	0.7	—	49.3
反-戊二烯-1.3	11.4	5.2	—	42.0
顺-戊二烯-1.3		4.1	—	44.1
异 戊 二 烯	17	15.0	0.32	34.1
环 戊 烯	2.5	2.1	—	44.2
环 戊 二 烯	16.5	10.0	—	41.2
C ₆	—	3.0	—	—
1.4-戊二烯	—		—	—
其 他	3.0	5.0	1.00	—
合 计	100	100*	100	
参考文献	[3]	[4]	[5]	

* 原文可能有误, 仅90.7——编者

表 2. 轻油和柴油裂解年产30万吨乙烯装置的裂解产品组成(吨/年)^[8]

产 品 组 成	轻 油 裂 解	柴 油 裂 解
H ₂ (90体积%)	11,800	12,700
CH ₄	129,000	127,000
C ₂ H ₄	300,000	300,000
C ₃ H ₆ (91%分子)	168,000	167,000
C ₄	60,000	58,500
丁二烯	48,400	65,000
C ₅	30,400	40,500
C ₆ ~C ₈ 非芳烃	47,800	34,500
芳 烃	118,200	148,000
C ₉ -204℃	34,100	47,000
燃 料	28,300	265,700

的普遍重视。除逐步新建 C₅ 烃的分离和利用工业装置外, C₅ 烃的研究将主要着眼于:

1. 进一步探讨简单而又经济的裂解 C₅ 分离方法
2. 二烯烃和其他有效组成的应用研究

本文将着重于介绍这方面的研究概况。

一、裂解 C_5 馏份的直接利用

未经分离或经过初步分离的 C_5 馏份（简称混合 C_5 ）的不饱和化物含量较高，可直接进行聚合、加成和氧化等反应。基于这一特点，这种混合物除可加氢后掺和于汽油中作车用燃料或用于生产石油树脂外还可直接用作某些有机化合物的原料。 C_5 烃的直接利用对于裂解装置规模较小的乙烯工厂而言有一定的现实意义。

（一） C_5 石油树脂

C_5 石油树脂属脂肪族或脂环族石油树脂，可由混合 C_5 或 C_5 烃中某一组成（如环戊二烯、间戊二烯……），在 Friedel-Crafts 催化剂存在下聚合制取。

一般以卤化铝为催化剂时，混合 C_5 中的部分共轭二烯烃发生环化聚合生成双键残量较少，软化点较高的树脂；若以 BF_3 系催化剂则共轭二烯烃残留一个双键进行链型聚合生成反应性高的液态树脂，这种液态树脂特别适宜于用作涂料^[7]。

环戊二烯的存在将影响树脂的色相和性能，所以可先用简单的物理或化学方法将环戊二烯在聚合前除去。此外还可采用共聚（如阳离子共聚、游离基共聚）、改性和分馏等办法在石油树脂中引入极性基团以改进混合 C_5 制取的石油树脂的性能和质量。不含环戊二烯的 C_5 型石油树脂的物性和色相都较芳烃型石油树脂为好，在橡胶、涂料和胶粘剂等领域中可用作松香、

松香衍生物或多萜烯的代用品。

C₅ 石油树脂国外的主要生产者计有：美国的 Pizzo、Exxon 和 Reichold 三个公司其生产总能力为 30,000 吨/年，英国的 ICI 公司生产能力为 10,000 吨/年，法国的 Esso 公司生产能力为 10,000 吨/年，日本的三井油化生产能力为 5000 吨/年、东燃油化为 10,000 吨/年、住友化学为 7,500 吨/年、Zeon 公司为 7,500 吨/年(各刊报道数字略有出入，数据仅供参考)。

C₅ 石油树脂的制法简单举例介绍如下：

例一：不分离环戊二烯的混合 C₅ 石油树脂^[8]

200 克 C₅ 馏份(含异戊二烯 18.4%、戊二烯-1.3 7.2%、环戊二烯 9.2%和戊烯 26.8%)与 2 克 AlCl₃ 混合在 25°C 搅拌 2 小时，除去未反应物，聚合物再在 95°C 下加热 2 小时所得树脂的软化点 101°C、Gardner 色 10、溴值 24。

例二：分离环戊二烯的混合 C₅ 石油树脂^[9]

将含有 9.8~15.7% 环戊二烯的轻油或柴油裂解 C₅ 馏份，先经加热处理除去环戊二烯。脱除环戊二烯的 C₅ 烃(含环戊二烯 1% 以下)用 AlCl₃-HCl-对异醛苯催化剂聚合所得石油树脂的软化点 108°C、Gardner 色 11。

例三：改性 C₅ 石油树脂^[10]

经过热处理的 C₅ 馏份 100 份(含异戊二烯 7.8%、环戊二烯 1.3%和二环戊二烯 8.3%)与 18.5 份邻二甲苯混合，在 5.8 份 AlCl₃-二甲苯-HCl 催化剂存在下，于 36°C 聚合得淡黄色软化点为 100°C 平均分子量为 1210 的石油树脂。这种树脂可用作压敏粘结带。

由于混合 C₅ 含有多种组成，虽经共聚、改性，但性能总较高纯度单体聚合而得的树脂差一些，所以国外石油树脂的发展趋向仍是选用高纯度单体聚合制取精制的聚合物。

(二) 氰基降冰片烯

氰基降冰片烯是合成聚合物的重要原料，一般是以环戊二烯或二环戊二烯为原料与丙烯腈反应制取。

日本昭和电工试用未经分离的混合 C_5 烃作原料(环戊二烯含量 7~40%), 在 Lewis 酸和聚合抑制剂存在下与丙烯腈在气相或液相反应制取。丙烯腈与 C_5 中环戊二烯反应的选择性达 99.8%^[11]。

实例：在带有电磁搅拌器的 300 毫升压热釜中加入 100 克沸点为 20~50°C 的混合 C_5 烃(含环戊二烯 20.4%)、13 克丙烯腈和 100 毫克聚合抑制剂(对苯二酚一甲基醚)，在 20°C 反应 3 小时，然后在 0.1 毫米汞柱下真空蒸馏。反应选择性 99.8%，仅生成极微量的异戊二烯-丙烯腈加成物和间戊二烯-丙烯腈加成物。

此法反应简单、选择性高，直接利用混合 C_5 烃中的环戊二烯作原料，未反应的其他组成，可用于生产石油树脂或进一步分离回收异戊二烯和间戊二烯。

(三) 低熔点酸酐混合物

法国煤炭化学公司以异戊二烯、环戊二烯和间戊二烯含量相当的混合 C_5 烃作原料与熔融顺酐在 100~130°C 逆流接触，生成熔点为 40~60°C 的酸酐混合物，可用作环氧树脂固化剂或交联剂^[12]。

此法的特点是使用混合 C_5 为原料，生成酸酐混合物的同时无其他副产物，未反应的逸出气中二烯烃的含量大大降低。

实例：748 克/时混合 C_5 (含异戊二烯 19.38%、环戊二烯 18.51% 和间戊二烯 12.87%) 与 430 克/时顺酐在 $102\sim 105^{\circ}\text{C}$ 反应得 722 克/时的熔点为 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ 的酸酐混合物，酸值 680、游离酸含量 1.2%，含 1,4-降冰片烯-2,3-二羧酸酐 45.4%，4-甲基-4-环己烯-1,2-二羧酸酐 39.65%，三甲基异构体 13.43%。逸出气中异戊二烯含量为 0、环戊二烯 4.45%，间戊二烯 10.15%。

(四) 顺丁烯二酸酐

近年来，有许多公司开展了以混合 C_5 或五碳单体如：环戊二烯、环戊烯或间戊二烯为原料氧化制取顺酐的研究。氧化工艺和催化剂相似于 C_4 氧化制取顺酐工艺。

实例：含 48% 戊二烯-1,3、9% 环戊烯、6% 环戊二烯和 37% 其他组份的混合 C_5 烃在 $V_2O_5\text{-}MoO_3$ 催化剂上于 $450\sim 550^{\circ}\text{C}$ 和空速 $5000\sim 8000\text{ 时}^{-1}$ 的条件下反应，顺酐产率为 30~40 分子%^[13]。

二、裂解 C₅ 馏份的分离方法

裂解 C₅ 中含有相当数量的多种有用组成，C₅ 馏份的分离具有极重要的工业意义。但由于裂解 C₅ 的组成复杂，各组份的沸点接近，相互间又有共沸的可能，因此分离比较困难。到目前为止，C₅ 烃的分离主要在于回收异戊二烯和环戊二烯等二烯烃。工业上一般先用加热二聚或溶剂萃取的方法分出环戊二烯，然后用选择性溶剂进行萃取蒸馏分离异戊二烯和间戊二烯。

近年来，裂解 C₅ 馏份的资源正在不断的增多，从裂解 C₅ 中分离异戊二烯是各种异戊二烯生产方法中成本最低和最有发展前途的方法。不仅西欧和日本，就连以炼厂气和天然气为主要原料的美国，估计到 1980 年前后，使用重质烃裂解的新的乙烯装置投产以后，约可提供 136 万吨以上的裂解 C₅ 烃，按异戊二烯回收 18% 计算，约可生产异戊二烯 25 万吨以上^[14]。

(一) 环戊二烯的分离

由于环戊二烯在蒸馏过程中容易发生聚合，给分离操作带来困难，所以一般在分离前先行除去。脱除环戊二烯的方法有加热二聚、溶剂萃取、蒸馏二聚和化学分离等，可根据原料中环戊二烯含量和单体的应用途径等选择适当的分离方法。

1. 加热二聚

是最常用的环戊二烯工业分离方法。利用环戊二烯比其他组份在加热时容易二聚的特点，先将环戊二烯加热二聚为二环

戊二烯，然后再利用二环戊二烯与其他 C_5 烃的沸点差别，将二环戊二烯从 C_5 烃中蒸馏分离。

加热二聚的处理时间，可随处理温度和环戊二烯的浓度而不同。为避免异戊二烯共聚损失，热处理温度一般不宜过高。例如二聚反应可在 $90\sim 110^{\circ}\text{C}$ （一般在 100°C ）、表压 $3.5\sim 7$ 公斤/厘米²和 $1\sim 3$ 小时的停留时间下进行，约有 $90\sim 95\%$ 的环戊二烯二聚为二环戊二烯。若二聚温度提高到 130°C 则停留时间可缩短到 1 小时左右。

2. 溶剂萃取

加热二聚法需要严格控制反应条件，以防止异戊二烯发生共聚副反应而损失，此外二聚法不能将 C_5 中的环戊二烯除尽，所以也有一些 C_5 分离方法中采用溶剂萃取的办法脱除环戊二烯，一般是用萃取异戊二烯相同的溶剂进行二次萃取蒸馏，如日本石油化学公司和西德 BASF 的中试装置中就已经分别试用含水 5% 的乙腈溶剂和含水 N-甲基吡咯烷酮溶剂二段萃取。

溶剂萃取的缺点是流程较复杂，溶剂和能量消耗也较大，对于小规模裂解 C_5 装置的环戊二烯分离而言并不一定经济。

3. 蒸馏二聚

对于环戊二烯含量 $< 5\%$ 的 C_5 烃类，可使用先蒸馏后二聚的办法，富集环戊二烯浓度较高的馏份，进行二聚处理以减少异戊二烯共聚损失，提高二聚速度缩小反应器容积。

国际合成橡胶公司介绍的方法是将混合 C_5 送入具有 78 块理论板的精馏塔中，在环戊二烯浓度比较集中的塔的中间位置上抽出侧线馏份进行加热二聚，二聚物再回蒸馏塔，从塔底与间戊二烯等高沸馏份一起分出，塔顶则得到异戊二烯含量 25% 左右的异戊二烯浓缩物^[15]。

4. 化学分离

裂解 C_5 中的环戊二烯可不经分离直接与氢气、顺酐或丙烯腈等反应(见“裂解 C_5 馏份的直接利用”部份)。这些选择性的加成反应实际也是分离环戊二烯的一种化学方法,在未反应的 C_5 烃中环戊二烯含量已大大降低,有利于其他有效组成(如异戊二烯、间戊二烯等)的进一步分离、提纯或应用。

(二) 异戊二烯的分离

异戊二烯是生产高顺式聚异戊二烯橡胶的重要单体,也是 C_5 烃中最重要的组成之一。从裂解 C_5 烃中抽提异戊二烯是以重质烃为原料的国家如日本异戊二烯生产的主要方法。随着裂解原料的重质化,预期在不久的将来也将成为世界各国异戊二烯生产的主要方法。

在工业上应用的异戊二烯分离方法是萃取蒸馏法;正在研究开发似较有发展前途的方法为精密蒸馏法。

1. 萃取蒸馏

用丙酮为溶剂从 C_5 中抽提异戊二烯的研究早在 1943 年就由美国 Enjay 公司用于工业生产。至今萃取蒸馏法仍是 C_5 分离的主要工业方法,也是成本最低的异戊二烯生产方法(约为合成法和脱氢法的 70% 左右)。分离装置的规模对单体成本的影响很大,一般认为异戊二烯的年产量不宜小于 3 万吨(相当于 150~180 万吨/年轻油裂解生产乙烯装置的回收量)。^[16] 乙烯装置的规模愈大,分布愈集中,分离就愈有意义。国外大多数 C_5 分离装置都设置或邻近于乙烯生产中心,以集中几个工厂的 C_5 馏份合并处理。

目前在工业上应用的萃取蒸馏法虽有多种,但各种方法的

原理基本相同，主要包括：环戊二烯分离、溶剂萃取、异戊二烯精制和溶剂回收四步。工业上应用的溶剂有：乙腈和二甲基甲酰胺(DMF)二种，曾经在中试装置中应用的还有 N-甲基吡咯烷酮和 N-甲酰吗啉等。抽提法的最大规模已达 6 万吨/年，分离技术也已渐趋成熟。例如日本 Zeon 公司创建的 GPI 法以无

表 3. 萃取蒸馏法分离异戊二烯概况

方 法	溶 剂	现 状
1. Esso 法	乙 腈	1943 年由美国 Enjay 公司用于小量生产。目前二套装置的总能力为 0.9 万吨/年。
2. Arco 法	乙 腈	美国 Goodyear 公司有 1 万吨/年工业装置。
3. JSR 法	乙 腈	日本合成橡胶公司 1972 年开始投产。 规模：3 万吨/年
4. 日本油化法	乙 腈	曾进行中试，规模： 10 吨/天
5. GPI 法	二甲基甲酰胺 (DMF)	日本 Zeon 公司于 1971 年建成 4.5 万吨/年工业装置，1972 年扩大为 6 万吨/年。 美国 Carbide 异戊二烯公司于 1975 年建成 3 万吨/年工业装置。
6. BASF 法	N-甲基吡咯烷酮	西德石油化学公司拟建立 8 万吨/年装置，但至今未见投产报导。
7. Snam 法	N-甲酰吗啉	意大利 Anic 有 0.6 万吨/年中试工厂。
8. Bayer 法	1. 1-氧基-1-甲基噁啉 2. 苯胺(含 1~5% 水)	两段萃取
9. IFP 法	二甲基亚砷 (DMSO)	用 DMSO 萃取异戊二烯再用环己烷反萃取。
10. 日本煤气公司法	β -甲氧丙腈	
11. Shell 法	环丁砜	
12. Phillips 法	环丁砜-甲基苯醇	

水的二甲基甲酰胺 (DMF) 作溶剂，在生产高纯度、高产率的异戊二烯的同时还生产高纯度的二环戊二烯和 1,3-戊二烯。为 C₅

烃的综合利用创造条件,是近年来较有发展前途的异戊二烯分离法,目前除在日本有6万吨/年的工业装置外,美国 Carbide 异戊二烯公司已引进 GPI 工艺,在波多黎谷建成了年产3万吨异戊二烯、2.5万吨环戊二烯和2万吨间戊二烯的工业装置^[17]。各种萃取方法的概况汇总于表3。详细流程和工艺说明可参阅国内资料介绍^[18,19],此处不再赘述。

2. 精密蒸馏

异戊二烯能与多种 C_5 组份形成共沸物,所以用蒸馏法得到的异戊二烯是含有其他 C_5 烃的异戊二烯浓缩物或共沸物。

(1) 孟山都二聚蒸馏法^[20]

美国孟山都 (Monsants) 公司用二聚和一般的精馏方法从粗柴油裂解制乙烯的副产 C_5 馏份中分离环戊二烯二聚物、异戊二烯和间戊二烯浓缩物,供附近聚合物工厂生产树脂和其他聚合物。此法流程和设备简单,无需复杂的溶剂循环和回收装置。

孟山都法流程如图1所示。

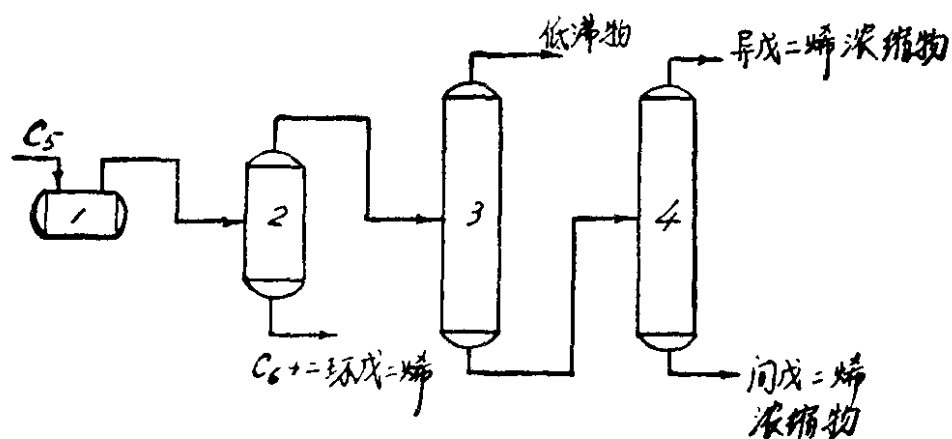


图1 孟山都二聚蒸馏法流程

C_5 馏份在二聚反应器(1)中于 $90\sim 110^{\circ}\text{C}$ (最好 110°C) 二聚。二聚物进入有五块理论板的第一分馏塔(2),在回流比为 $0.5:1$ 和釜温 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的条件下分馏,塔釜即得含有小量 C_6 烃的二环戊二烯浓缩物可用以生产树脂。塔顶馏出物送入有60