[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C07C 43/04
C07C 41/06 C07C 41/42

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 96191822.5

[43]公开日 1998年2月18日

[11]公开号 CN 1173860A

[22]申请日 96.1.11

[30]优先权

[32]95.1.13 [33]EP[31]95200086.7

[86]国际申请 PCT/EP96/00264 96.1.11

[87]国际公布 WO96/21635 英 96.7.18

[85]进入国家阶段日期 97.8.7

[71]申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72]发明人 D·J·阿姆兹 R·J·穆尔迪克
T·J·L·W·希蒙斯

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

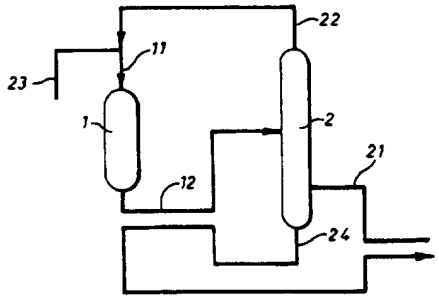
代理人 周中琦

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 制备烷基-叔烷基醚的方法

[57]摘要

本发明涉及一种制备烷基叔烷基醚的方法，包括（a）经管线（11）向反应器（1）中输入含有异烯烃试剂的物流和醇试剂，使之在醚化条件下反应形成含有烷基叔烷基醚的反应混合物；（b）将在（a）中生产的流经管线（12）的反应混合物和经入口（21）的烃的进料物流输送到蒸馏塔（2）中，（c）使反应混合物和烃分馏，在蒸馏塔（2）塔底出口（24）得到含有烷基叔烷基醚物流，在蒸馏塔（2）塔顶出口（22）得到含有醇和烃的塔顶馏出混合物，和（d）向反应器（1）中循环至少一部分在出口（22）得到的塔顶馏出混合物，其中，烃进料物流含有异烯烃试剂，输送到反应器的至少一部分含异烯烃试剂的物流是由塔顶馏出混合物形成的。



权 利 要 求 书

1. 一种制备烷基叔烷基醚的方法，包括:

(a) 向反应器中输入含有异烯烃试剂的物流和醇试剂，使之在醚化条件下反应形成含有烷基叔烷基醚的反应混合物;

(b) 使在(a)中生产的反应混合物和一种含有C4-C9烃的进料物流(以下称烃进料物流)通过一个蒸馏塔，

(c) 使反应混合物和烃分馏以在塔底得到含烷基叔烷基醚的物流，在塔顶得到含醇和烃的物流，

(d) 向反应器中循环至少一部分塔顶馏出混合物，

其中，烃进料物流含有异烯烃试剂，并且其中输送到反应器的至少一部分含异烯烃试剂的物流是由塔顶馏出混合物形成的。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中至少 50 %wt 的含异烯烃试剂的物流是由塔顶馏出混合物形成的。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中烃进料物流含有至少 80 %wt 的异烯烃试剂。

4. 根据权利要求 1-3 中任何一项的方法，其中异烯烃试剂具有多至 8 个碳原子。

5. 根据权利要求 1-4 中任何一项的方法，其中醇试剂具有多至 8 个碳原子。

6. 根据权利要求 1-5 中任何一项的方法，其中异烯烃试剂和醇试剂可以 1: 0.9-1: 1.1 的摩尔比率反应。

7. 根据权利要求 1-6 中任何一项的方法，其中醚化反应是在有酸性固体催化剂存在的条件下进行。

8. 根据权利要求 1-7 中任何一项的方法，其中反应在 30-120 ℃的温度和 5-40 巴表压的压力下进行。

9. 根据权利要求 1-8 中任何一项的方法，其中蒸馏是在具有 30-50 块理论塔板的蒸馏塔内进行。

10. 根据权利要求 1-9 中任何一项的方法，其中在从蒸馏塔底回收的含有

烷基叔烷基醚的物流与(i)反应混合物和/或(ii)烃进料物流之间进行间接换热。

说　　明　　书

制备烷基－叔烷基醚的方法

本发明涉及一种制备如甲基叔丁基醚(MTBE)、乙基叔丁基醚(ETBE)、叔戊基甲基醚(TAME)等的烷基叔烷基醚的方法。这些醚是用于液体燃料，特别是汽油，的普通高辛烷值添加剂，以取代环保上有争议的有机铅抗暴化合物。

制备 MTBE 和其它醚的方法在现有技术中是已知的。它们可以通过使一种醇(通常是伯醇，如甲醇，以下称为“MeOH”)与一种异烯烃(如异丁烯)或相应的叔醇(如叔丁醇)在有酸催化剂存在的条件下反应来制得。因为不能达到 100%的转化率，所以反应混合物中含有产物醚，也含有起始试剂。不幸的是因为会形成 MeOH/MTBE 的共沸物， MeOH 和 MTBE 难于通过蒸馏来分离。

首先，产物醚通过洗涤和/或蒸馏(重复进行，在压力下或结合这两种方法)从反应混合物中分离。此后，在 DE 2,705,538 和 US 4,198,530 中教导在有烃存在的条件下蒸馏，形成了烃和 MeOH 的新共沸物得以分离。另一个改进是 EP 78,422 所教导的，使用比烃/MeOH 共沸物中含量高的烃，因此能分离出 99%纯度或更高的 MTBE。在这些说明书记载的每一种方法中，烃/MeOH 共沸物被分别分离出它的组分 MeOH，以及烃。因此需要额外的分离单元(洗涤单元、分离塔等)。使得这些方法复杂化和缺乏吸引力。在不使用共沸物的提高的温度的情况下，这些方法甚至出于经济上的原因缺乏吸引力。所以，还是需要找到一种在经济上有吸引力的方式来制备烷基叔烷基醚，这一方法可以在低能耗下简单回收所生产的高纯度产品物流。

已经发现这一目的可以通过在蒸馏塔中加热至少一部分异烯烃试剂来实现，这样协助分离反应混合物，并使用至少一部分塔顶馏出混合物(在蒸馏塔顶得到的产物，含有异烯烃试剂和醇)在不必分离成组分的情况下输送到反应区。因此，本发明提供了一种制备烷基叔烷基醚的方法，包括:

(a) 向反应器中输入含有异烯烃试剂的物流和醇试剂，使之在醚化条件下反

应形成含有烷基叔烷基醚的反应混合物;

(b) 使在(a)中生产的反应混合物和一种含有C4-C9烃的进料物流(以下称烃进料物流)通过一个蒸馏塔,

(c) 使反应混合物和烃分馏以得到含有烷基叔烷基醚的塔底产物和含有醇和烃的塔顶馏出混合物,

(d) 向反应器中循环至少一部分塔顶馏出混合物,

其中,烃进料物流含有异烯烃试剂,并且其中输送到反应器的至少一部分含异烯烃试剂的物流是由塔顶馏出混合物形成的(以下称为蒸馏循环)。

含异烯烃试剂的物流是由蒸馏循环形成的,任选地,可以由新鲜试剂形成。优选地(由于经济上更有吸引力),至少50wt%,更优选地至少80wt%的含异烯烃试剂物流是由蒸馏循环形成的。最优选的是所有输送到反应器中的含异烯烃试剂是由蒸馏循环形成。

除异烯烃外,烃进料物流可以进一步含有惰性烃,如丁烷、戊烷等,以及基本上惰性的烃如1-丁烯。优选地,烃进料物流含有至少50 wt%的异烯烃试剂。为了避免惰性烃的积累,在反应器和/或蒸馏塔的下游引出一股排放物流。任选地,可以使用常见的异构化单元(如US 5,243,090、 5,254,748和5,254,764所描述的)来使(一部分)惰性烃异构化成为异烯烃试剂。使用含有C3-或C9+烃的烃进料物流是没有好处的,因为这些组分不利于在蒸馏塔中分馏反应混合物。

更优选地,烃进料物流含有至少80 %wt,特别优选至少99 %wt异烯烃试剂。在这一最优选的方案中惰性烃的积累,如果有的话,也非常少。因此,塔顶馏出混合物可以完全循环回反应器,而不必排放物流。试剂/产物的损失是可忽略的,但是最好是使用提高的塔顶馏出混合物的温度。

烃进料物流可以和反应混合物一起通入到蒸馏塔,或通过单独的管线。优选地,经一位于反应混合物入口下侧的单独入口进入蒸馏塔,其中几乎所有的醇试剂都可以从含有烷基叔烷基醚的产物中除去。

优选地,引入蒸馏塔的烃进料物流的量应至少足以从所生产的烷基叔烷基醚中以醇和烃共沸物的形式分离出醇。这一量与蒸馏塔内的压力有关。例如,从US 4,198,530中可以知道,在5 atm(5.07 巴,绝对压力)时,共沸物中MeOH的含量是约4 mol%,但在10 atm(10.1 巴,绝对压力)时,共

沸物中MeOH的含量是约9 mol%。例如，如果积累了过量的异烯烃试剂和惰性烃，则这一量还与反应混合物中的烃含量有关。

用于本发明的合适的异烯烃试剂具有多至8个碳原子，更合适的是选自异丁烯和异戊烯(2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯和二甲基丙烯)。

合适的醇试剂具有多至8个碳原子，更合适的是伯醇，如甲醇和乙醇，但是也可以是仲醇，叔醇或芳醇。伯醇的叔烷基醚通常具有更好的燃烧性质，是优选的。

优选地，允许反应的异烯烃试剂与醇试剂的摩尔比率是1:0.9-1:1.1，更优选为约1:1.02。使一种试剂的量多于化学计算量，则可以改进另一种试剂的转化率。然而，在使用过量醇的情况下，难以获得足够纯的叔烷基烷基醚，在使用过量异烯烃情况下，则再循环量过大，增加了设备的成本。

通常使用的催化剂是酸性固体催化剂，如磺酸取代的离子交换树脂，或酸性天然或合成硅酸盐(如，无定形氧化硅－氧化铝或酸沸石)。优选地，催化剂是离子交换树脂，如，芳族乙烯基化合物聚合所生产的，催化活性官能团是共价地键合到其上的。合适的磺酸取代离子交换树脂公开在EP 102,840和WO 90/08758中。一种非常合适的催化剂是每一个芳环系统上具有至少1.2、更优选的是具有约1.2-1.8个磺酸基团的离子交换树脂。非常合适的催化剂的典型例子是商标为DUOLITE C20、DUOLITE C26、AMBERLYST 15、AMBERLITE IR-120、AMBERLITE 200和DOWEX 50的磺酸取代的二乙烯基苯－苯乙烯树脂。

反应通常是在30-120℃，优选在45-100℃的温度下，以及在5-40巴表压，优选10-20巴表压的压力下进行。通常是输送试剂连续流过以固定床形式放置的磺酸取代离子交换树脂，液时空速(LHSV)一般小于80 hr^{-1}。这些条件对本领域内的技术人员来说是已知的。确实，在这精神的前提下可以使用类似的条件和催化剂。

蒸馏适于在具有30-50块理论塔板(“TPs”)的蒸馏塔内进行，例如，在6-12巴表压下操作，塔底温度(T_B)为130-150℃，塔顶温度为(T_T)为50-70℃。本发明非常适合在具有40 TPs的蒸馏塔内进行，在压力为9巴表压、T_B为140℃、T_T为65℃的条件下操作(都为近似值)。

在本发明的优选方案中，反应混合物与(热的)含有叔烷基醚的塔底产物

间接换热。在更优选的方案中，塔底产物还与蒸馏塔更下游的烃进料间接换热。

现在参看图 1，它是本发明特定方案(A)的流程图。在本发明的这一方案和其次方案中，烃进料物流由异丁烯组成，是经入口 21 引入的。

在图 1 中，经入口 11 引入的试剂主要含有作为异烯烃的异丁烯和作为伯醇的 MeOH，其摩尔比率为 1:1.02。它以约 20 hr^{-1} 的 LHSV 通过盛有酸性催化剂(如 AMBERLYST 15)的反应器 1 进行醚化反应，压力为 20 巴表压，温度为 50 ℃。主要含有异丁烯、MeOH 和 MTBE(转化率约 99%)的反应混合物经管线 12 进入蒸馏塔 2(具有 37TPs)的中部。蒸馏是在内部压力为 9 巴表压、T_B 为 141 ℃和 T_T 为 63 ℃的条件下操作。烃进料入口 21 在反应混合物入口的下方。烃进料的量足以补尝转化为 MTBE(约每小时 40 吨)的异丁烯。在蒸馏塔 2 顶部经出口 22 获得的塔顶馏出混合物基本上由异丁烯和 MeOH 组成(每小时约 47 吨，异丁烯与 MeOH 的比率为约 97:3 m/m)。新鲜 MeOH 的醇进料物流经入口 23 引入，其量足以改变摩尔比率为反应原料的摩尔比(每小时约 23 吨)。经出口 24 获得的塔产物基本上由烷基叔烷基醚，即 MTBE(约每小时 63 吨)组成。

本发明的优选方案(B)描述在流程图 2 中。在图 2 中，在出口 24 获得的塔底产物在换热器 3 中与经入口 21 引入的烃进料物流间接换热而冷却。在可选的方案(C)(图 3)中，塔底产物在换热器 4 中与经管线 12 输送的反应混合物间接换热而冷却。在本发明的最优选方案(D)(图 4)中，塔底产物首先在换热器 4 中与反应混合物间接换热，接着(下游)，在换热器 3 中与烃进料物流换热。

(A)至(D)的每一方案的优点是不必抽出循环甲醇。此外，对方案 A 来说，每小时制备 1000 kg MTBE 所需要的能量(即每秒的能耗，用瓦表示))少，而方案(B)至(D)更少。计算机模拟的结果列于表中。

表中所列是以方法(C1)为基准的计算机模拟结果，其中异烯烃试剂被加热到与方案(A)至(D)相同的温度，但不从外部加热异烯烃(为将 40 吨异烯烃加热到蒸馏循环中相同的温度需要约 1 MW)。此外，蒸馏塔被输入单独的液体烃。然后塔顶馏出混合物引入分离单元(即洗涤单元，负荷为 3.5 MW)，其中醇和烃被分离。醇循环回反应器，液体烃在蒸馏塔中再使用。其它条

件与方案(A)相同。另外还包括以类似于(C1)的方法(C2)为基准的结果，其中塔底产物与反应混合物间接换热(参看 EP 0,323,134，图 1 或 2)。其它条件与方案(C)相同。

本发明的优点是不需分离甲醇的单元。然而，本发明在能量上明显有效(每小时每吨MTBE 的能耗小)。

表

方案	A	B	C	D	C1	C2
塔 2 的能耗(MW)	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1
在 3 中的热回收(MW)	n.a.	1.9	n.a.	1.9	n.a.	1.9
在 4 中的热回收(MW)	n.a.	n.a	2.0	1.7	n.a.	n.a.
异烯烃的外部加热(MW)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1.0	1.0
附加分离单元的能耗(MW)[1)]	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	3.5	3.5
总能耗(MW)[2)]	13.1	11.2	11.1	9.5	17.6	15.7
能量效率(KW/吨 MTBE)	208	178	176	150	280	250

1) 估计值，以蒸发热为基准

2) 相对值，以相同条件和参数为基准

n.a. 未用

图 1

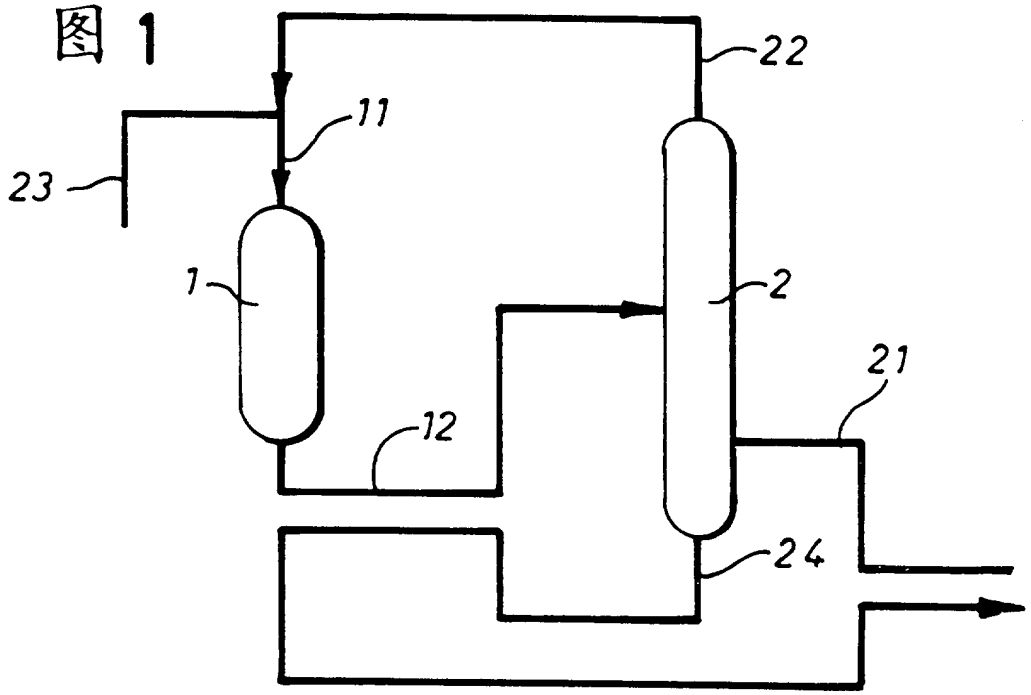


图 2

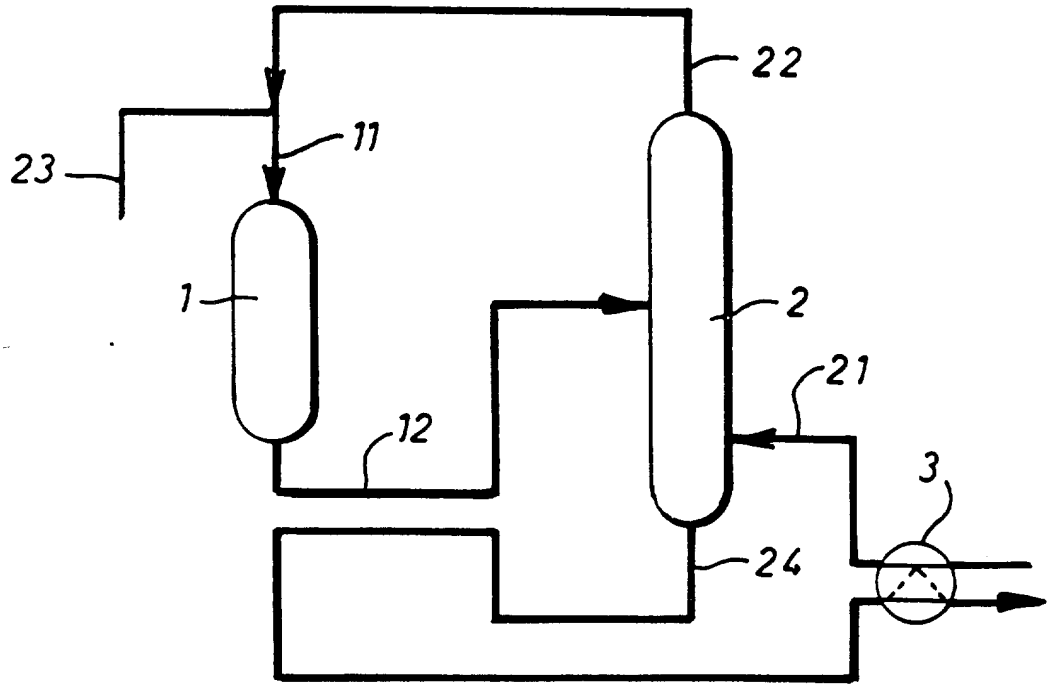


图 3

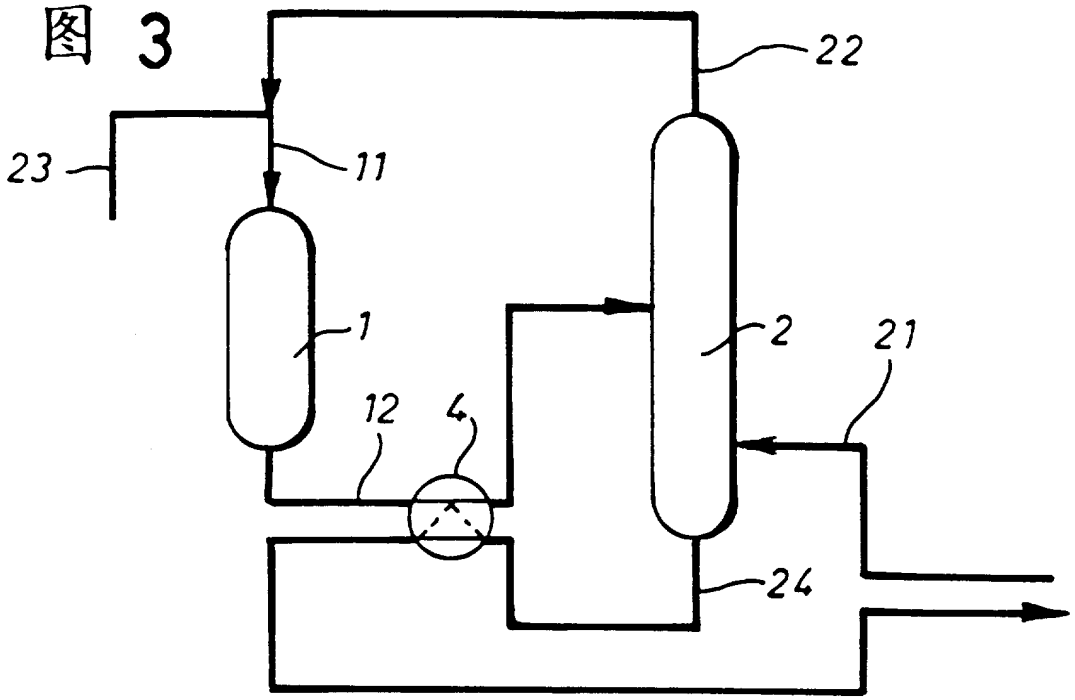


图 4

