

發明專利說明書

200418768

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92136028

※申請日期：92年12月18日

※IPC分類：C07C29/00

壹、發明名稱：

(中) 利用反應性精餾製備第三丁醇之方法

(外) Process for preparing tert-butanol by means of reactive
rectification

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 艾森諾烯屬烴化學有限公司

(英) OXENO OLEFINCHEMIE GMBH

代表人：(中) 1. 多斯特 2. 歐布萊契

(英) 1. DROSTE, 2. OLBRICHT,

地址：(中) 德國馬爾保羅包曼街一號

(英) Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

參、發明人：(共 4 人)

1. 姓名：(中) 戴特·盧奇

(英) REUSCH, DIETER

地址：(中) 德國馬爾玲羅特街九十一號

(英) Ringerottstraße 91, 45772 Marl, Germany

2. 姓名：(中) 安卓斯·貝克曼

(英) BECKMANN, ANDREAS

地址：(中) 德國雷克玲胡森亨普克街十四號

(英) Humperdinckstraße 14, 45657 Recklinghausen, Germany

3. 姓名：(中) 法蘭茲 尼爾里奇

(英) NIERLICH, FRANZ

地址：(中) 德國馬爾維卡利街十六號

(英) Vikariestrasse 16, 45768 Marl, Germany

4. 姓名：(中) 艾瑟爾 塔奇藍斯基

(英) TUCHLENSKI, AXEL

地 址：(中) 德國莫爾罕薩本斯街七號
(英) Siepenstrasse 7, 45478 Mulheim, Germany

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2002/12/24 ; 102 60 991.8 ☒ 有主張優先權

地 址：(中) 德國莫爾罕薩本斯街七號
(英) Siepenstrasse 7, 45478 Mulheim, Germany

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2002/12/24 ; 102 60 991.8 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種利用反應性精餾從含異丁烯混合物中製備第三-丁醇（TBA）之方法。

【先前技術】

第三-丁醇（TBA）是一重要工業產物，可用做為溶劑及製備甲基丙烯酸甲酯的中間物，也是製備具有至少一個第三丁基之過氧化物，如過氧縮酮、過酸酯或二烷基過氧化物的前驅物。這些化合物可用做為氧化劑及自由基反應（例如烯烴聚合反應或聚合物交聯反應）之引發劑。當第三-丁醇做為中間物時，其可用來離析異丁烯混合物中之純異丁烯。再者，彼也是導入第三丁基之試劑。彼之鹼金屬鹽是一強鹼，可用於許多合成中。

TBA 可藉使異丁烷氧化而製備，或者可在利用第三-丁基過氧化物之烯烴環氧化反應中以副產物方式獲得。通常，此類合成通常是在液相中進行，並可區分成兩個組群：a) 反應係在觸媒水溶液中發生之方法，及 b) 其中是使用不溶於反應相之固體觸媒的多相催化方法。

均相催化過程使用硫酸、雜多酸、對-甲苯磺酸或其他強酸做觸媒。通常這些高活性觸媒將與反應產物形成均相，以致於觸媒無法經由機械方式除去。假若第三-丁醇欲藉由蒸餾從反應溶液中離析，其產量將因逆向反應及副產物之生成而減低。

(2)

利用不溶於起始物質也不溶於產物之固體酸性觸媒使異丁烯水合形成第三-丁醇具有一優勢，即反應混合物是不含酸的，且可經處理後獲得第三-丁醇，不會因再解離作用或其他二級反應而有所損失。此反應係在觸媒表面上發生。爲了讓反應發生，此二個反應物必須同時地在觸媒的活性位置上。此舉對水及不互溶之異丁烯或含異丁烯之烴類混合物而言會有困難。爲了得到合意之轉化率，則需使用溶劑以使獲得水與異丁烯進料混合物之均相混合物變得可行。

爲了此一目的，德國專利 DE 30 31 702 案號係揭示使用甲醇做爲水及異丁烯或含異丁烯之烴類混合物的溶劑。結果可一起獲得第三-丁醇及甲基第三-丁基醚之產物。此方法的缺點是，在加成式分離裝置中溶劑必須與所需之產物再次地分離，所以將招致額外的器械成本及操作成本。

在歐洲專利 EP 0 010 993 案號係使用具有 1 至 6 個碳原子之脂族羧酸做爲兩個起始物質的溶劑。這些酸的第三丁酯將以副產物方式形成。彼等必須水解成第三-丁醇及羧酸。在此也有一個缺點，即在加成式分離裝置中溶劑必須與所需之產物再次地分離，所以也會招致額外的器械成本及操作成本。

國際公告申請案 WO 99/33775 號係揭示一種在多階段系列之反應器內藉使一含有水、第三-丁醇及異丁烯或含異丁烯之烴類混合物的混合物在陽離子交換樹脂上反應

(3)

以製備第三-丁醇的方法。在各別之反應器中的反應溫度係低於 65℃。部份的中間物將從第一個反應器再循環至相同反應器的入口。循環速率（再循環至第一個反應器之中間物混合物之量對進料混合物的比率）係 1.8 至 10，且第三-丁醇相對於在第一個反應器入口之烴類混合物（異丁烯和任何其他烴類之總合）的重量比係 0.5 至 3.5。來自第一個反應器之尚未循環的混合物在沒有水之中間導入下將以單一路徑流經兩個另外之反應器。來自最後反應器之粗產物將經由蒸餾收集。若需要時，所得之部份第三-丁醇可再循環到第一個反應器中。此方法的缺失是較低的時空產量。

德國專利 DE 030 25 262 案號及美國專利第 6111148 案號係揭示從異丁烯及水中製備 TBA 之方法，其中目標產物，即第三-丁醇係用做為異丁烯及水之增溶劑。在此方法中，一含有異丁烯或含異丁烯之烴類混合物、水及第三-丁醇的混合物係在多個連續接連之反應器內於強酸性離子交換樹脂上被轉化為第三-丁醇。並使離開最後反應器之反應混合物蒸餾。至於頂部產物則是來自進料之未反應異丁烯及任何烴類化合物的混合物，彼等在反應條件下係呈惰性。第三-丁醇水溶液則以底部產物方式獲得，而彼等之部份將再循環至第一個反應器內。

上述提及之所有方法都有缺點，由於熱力平衡的位置之故，彼等方法對異丁烯生成 TBA 都不可能有完全的轉化。據此，欲從含異丁烯之 C₄-烴類餾份，即提餘液中完

(4)

全地除去異丁烯也就不可能。再者，習知之方法也缺失，其爲了使平衡位置移往 TBA，所以反應必須在低溫下進行。此舉將導致較慢的反應速率，因此就需要較大的反應器容積。

爲了克服反應平衡，頃發現到反應性蒸餾之概念可有效地用於眾多工業上之重要反應。可提及之實例有醚之合成（甲基第三-丁基醚（MTBE）、乙基第三-丁基醚（ETBE）、甲基第三-戊基醚（TAME）、乙基第三-戊基醚（TAEE）），酯化反應、酯基轉移作用，異構化作用，醚裂解反應及脫水作用。反應性蒸餾之原理係立基於蒸餾將與反應同時發生。反應產物則可選擇性地從反應區卸下，因而可從平衡中除去。

歐洲專利 EP-A-0 415 310 案號及德國專利 DE 100 50 627 案號係揭示在酸性離子交換器存在下藉由反應性蒸餾以製備三級醇類，特別是三級戊醇（第三-戊醇）及三級丁醇。在歐洲專利 EP-A-0 415 310 案號中，該方法係在一提供有螺旋狀纏繞之網孔結構物的反應性蒸餾塔中進行。另一方面，在德國專利 DE 100 50 627 案號中，則偏好使用結構性多用途裝填元件，例如取自 Sulzer AG 公司之商品化 Katapak®或取自 Montz GmbH 公司之 Montz Multipak。塔的概念在兩個方法中是相同的，塔之汽提區獨一地裝設有蒸餾用內部構件，而富集區較佳地係裝備著反應性內部構件。在 EP-A-0 415 310 案號及 DE 100 50 627 案號中，C₄-烴類混合物將送進反應區下方，而水將

(5)

導入反應區上方之塔中。此操作模式之缺點是有機相及水相會發生分層，特別是在該塔沒有三級醇之溶解作用的較上面部份，並且會嚴重限制蒸餾之效率，特別是反應的效率，進而減低反應性蒸餾塔內之時空產量。除此之外，反應速率也會因觸媒與水之水合作用而減小，此乃因為非極性化合物之異丁烯只能緩慢地擴散通過水合壳套。

德國專利 DE 100 56 685 案號係揭示從含有異丁烯-及正-丁烯之 C₄ 股流中製備異丁烯之方法，其中係先在反應蒸餾中進行化學反應以形成含有異丁烯、MIBE、TBA 或羧酸酯之下游產物。此下游產物將在蒸餾階段純化，隨後便於第二個反應性蒸餾中再解離生成異丁烯。在此方法中，含異丁烯之 C₄-烴類混合物是送入在反應蒸餾設備中的觸媒裝填物內。

由於已知之方法在有關反應蒸餾塔內之時空產量及/或選擇率及/或剩餘 C₄ 餾份中之異丁烯殘留量並不令人滿意，所以本發明之目的係開發一可獲得較高時空產量及異丁烯可實質地完全轉化之方法。

目前，頃發現到，在一反應性蒸餾塔內並於酸觸媒存在下使異丁烯與水反應所生成之 TBA 的時空產量及異丁烯轉化率增加，且若含異丁烯之混合物及水二者係由反應區下方送入，則餾出液中之異丁烯含量也可減低。

歐洲專利 EP 0 726 241 案號係揭示 TBA 解離為異丁烯和水之方法，亦即利用反應性蒸餾之逆反應。在此處，進料混合物也係導入在反應區下方之反應性蒸餾塔內。然

(6)

而，在反應區中 TBA/異丁烯/水之混合物不會反應再形成 TBA，卻是實質地完全轉化為異丁烯和水。令人驚訝地，此反應器觀念也可用於從水與異丁烯中生成 TBA。

【發明內容】

據此，本發明係提供一種藉在固體酸性觸媒上使含異丁烯之 C₄-烴類股流與水反應以製備三級丁醇（TBA）的方法，其中該含異丁烯之 C₄-烴類股流和水將導入在反應器下方之反應性蒸餾塔內。

在一個方法變數中，含異丁烯之 C₄-烴類股流、水及 TBA 之混合物係送入反應性蒸餾塔內。此混合物可藉在初級反應器中並於固體酸性觸媒上使含異丁烯之 C₄-烴類股流與水反應而獲得。

在固體酸性觸媒上進行之含異丁烯之 C₄-烴類股流及水的初級反應較佳地是操作到異丁烯轉化為第三-丁醇的轉化率在 65 至 97%，該依此方式獲得之混合物則送進反應性蒸餾塔內。

在本發明之方法中，必需將反應混合物導入反應裝填物下方。水及含異丁烯之 C₄-烴類股流可在相同地點或不同點導入反應性蒸餾塔內。舉例之，水可在 C₄-烴類上方導入。

可藉由本發明方法製備 TBA 之設備簡圖係顯示於圖 1 中。含異丁烯之 C₄-烴類混合物（1）將與水（2）（其可含有 TBA 做為增溶劑）一同送進反應器（3）中。該反應

(7)

器 (3) 可包括 1 至 5 個階段，較佳地 3 或 4 個階段。預反應混合物 (5) 係與可選擇之水股流 (4) 一起送入反應性精餾中。可選擇之水股流 (4) 的進料位置是在反應性精餾塔的汽提區。在塔中水股流 (4) 較佳地係在與預反應混合物 (5) 相同的高度處導入。在本發明之特殊具體實施例中，額外的水 (4) 可在進入反應塔之前先加進預反應混合物 (5) 中。此舉在飽和濃縮區上方也會導致分層，而得到有機相及水相。

至於另一替代方案，可將初級反應器分配於股流 (1) 中，而水 (2 或 4) 則直接進入反應性蒸餾塔中。其進料位置係在反應區 (6) 下方。蒸餾區是位於進料點與反應區之間。在反應區下方有一純蒸餾區可充當來分離 TBA 及任何過剩之水。底部產物 (10) 包含主要之 TBA 及水，理想地是水濃度要低於水/TBA 共沸混合物之濃度。若需要時，可在反應區上方放置另一具有 0 至 10 個理論板，較佳地 0 至 6 理論板之蒸餾區 (8)，以調整反應區之異丁烯濃度。該所得之頂部產物 (9) 係一具有低殘留含量之異丁烯和水的混合物。

一般的組件，如泵、壓縮器、閥及汽化器在簡圖中並未顯示，但彼等當然也是設備的組件。

在本發明方法中，異丁烯與水生成 TBA 之反應較佳地係以兩階段進行（可參考圖 1）。第一階段包括在一或多個反應器內並在添加或不加入增溶劑 TBA 下，使 C₄ 混合物中之異丁烯與水反應，而理想狀態係反應到 TBA、水

(8)

及異丁烯之熱力平衡已達成爲均相溶液。第一階段之反應器可爲習知之固定床反應器，其可包含如下列第二階段所述之相同觸媒。反應器通常係在 30-110℃ 及 5-50 巴 (bara) 下操作。

所得之反應混合物的典型組成份將於實施例中說明。一般而言，這些混合物含有小於 20 質量%，特別是小於 15 質量%之異丁烯，其在隨後之第二階段，即反應性蒸餾塔中將會非常有選擇性地轉化爲 TBA。

在本方法之具有初級反應器的變數中，該含異丁烯之股流是藉在酸性觸媒上令一含異丁烯之 C₄-烴類股流與水反應而製備，同時可進行到 65 至 97% 的有限度轉化率。在此例子中較佳地是 75 至 97% 的轉化率，特別地是 80 至 96%，更佳地爲 82 至 95%。

舉例之，此舉可藉由在多數個反應階段中於酸性固定床上使含異丁烯之 C₄-烴類股流反應而達成。此處，反應器係以連續及/或平行方式連接。各別的反應器係於單一路徑或回路模式操作。從初級反應器或初級反應器系統中獲得之反應產物係一含有未反應物質（來自該 C₄-烴類股流），即異丁烷、正-丁烷、1-丁烯及 2-丁烯（連同異丁烯）、第三-丁醇及水的混合物。在反應器出口處的各個溫度下，此一股流中之異丁烯、第三-丁醇及水的濃度都接近熱力平衡。

有關本發明方法之進料，較可行的是使用含有異丁烯及直鏈丁烯，但不含乙炔衍生物及小於 8000ppm 質量比

(9)

丁二烯之 C_4 -烴類混合物。舉例之，含有異丁烯及直鏈丁烯之工業用混合物有來自精煉廠之輕質石腦油餾份、來自 FCC 裝置或蒸汽裂化器之 C_4 餾份、費-托合成法之混合物、丁烷脫氫反應之混合物、直鏈丁烯之骨架性異構化反應的混合物、烯烴複分解反應或其他工業方法所形成之混合物。

這些混合物在除去數個不飽和化合物後就可用於本發明方法中。例如，合適之進料混合物可從蒸汽裂化器之 C_4 餾份中經由萃取丁二烯或使之選擇性氫化為直鏈丁烯而獲得。此一混合物（提餘液 I 或選擇性氫化裂解之 C_4 ）包含正-丁烷、異丁烷、三個直鏈丁烯及異丁烯，並且是本發明方法之較佳起始物質。

若含異丁烯之股流係與水一起送入在反應性裝填物下方的反應性蒸餾塔時，低沸點之 C_4 -烴類將以蒸氣形式提升到反應區，且由於水與 C_4 -烴類之最小值共沸混合物，部份水將會以蒸氣形式與進料一起傳送到反應區。任何存在於混合物之 TBA 及部份的水會保持液相並在水平儀控制下卸出。

當使用 C_4 -烴類混合物，即提餘液 I 做為進料時，該存在於共沸混合物之 C_4 -烴類包含異丁烯、異丁烷、正-丁烷、1-丁烯及 2-丁烯。異丁烯與水將在塔中之反應區反應生成 TBA，其將以高沸騰物方式流至塔底部。共沸混合物之其他成份在反應條件下無法與水反應，所以會在塔頂部分離為含水之共沸混合物。

(10)

理想情況中，在反應性蒸餾塔頂部分離之混合物將不含任何異丁烯或實質上不含異丁烯。

在另一方法變數中，反應性蒸餾塔頂部所得之混合物會分離成水相及有機相，而水相將返回到反應性蒸餾塔內。

此方法變數之優點是反應水可大量循環，同時塔頂部之產物將只含有少量的水。

若需要時，部份有機相餾出液或全部餾出液可再循環至反應性蒸餾塔。

水相餾出液之再循環可在反應區上方及/或下方進行，而有機相餾出液則可再循環至反應區上方。

反應性蒸餾塔包含富集區之觸媒，而分離塔盤或蒸餾裝填物係在觸媒裝填物上方及下方。該觸媒可整合成裝填物，例如 KataMax®（歐洲專利 EP 0 428 265 案號）、KataPaK®（歐洲專利 EP 0 396 650 案號）或 MultiPak®（公用模型編號 298 7 007.3），或是聚合在成形體上（美國專利 US 5 244 929 案號）。較佳地是使用具有高觸媒含量之催化性裝填物，如 Katapak-SP 12，或更佳地 Katapak-SP 11。

反應性蒸餾一詞涵蓋所有程序工程測量，其中蒸餾和反應係同時地進行。此舉可在所述之反應器中藉由塔內特殊構造之裝填物而達成。在本發明方法中，也可行的是在不損失反應性蒸餾的利益下以物理方式分開這些區域。

在方法變數之一中，反應性蒸餾塔係配置成供應有一

(11)

或多個外部反應器的蒸餾塔，其中有觸媒存在且會有第二個股流通過。

如圖 2 所示，所有或部份觸媒可安裝於外部反應器（11）內。在此方式中可使用大量觸媒，而觸媒之置換也相當簡便。

另一變數中，反應性蒸餾塔係配置成具有一或多個含觸媒之反應器整合在蒸餾區內的蒸餾塔。

此處，如圖 3 所示，所有或部份觸媒可安裝於整合性反應器（12）內。舉例之，整合性反應器或反應階段係一只有液相通過之流觸媒床，因此可使進料/觸媒緊密接觸。從結構來看，其可看做為美國專利 US 5,776,320 案號中 IFP 之卡特柯方法（Catacol process），或是蒸餾塔盤之下導管中的觸媒床。同樣地大量之觸媒也可依此方式使用。

至於實際之觸媒，在本方法的兩階段中皆會使用一不溶於進料混合物也不溶於產物混合物並且在其表面上具有酸含量之固體。在反應條件下，該觸媒必須不能將酸性物質釋出到產物混合物中，因此舉將導致產量損失。

觸媒活性必需是，在反應條件下能催化添加在異丁烯上之水，但幾乎不能催化添加在直鏈丁烯上的水。再者，彼等也必須全然都不能催化烯烴之寡聚合反應。

可用於本發明方法之酸性觸媒係由具磺酸基之固體離子交換樹脂所組成。舉例之，合適之離子交換樹脂包括那些藉使酚/醛縮合物或芳族乙烯基化合物之聚合用寡聚物

(12)

磺化而製得的物質。可供製備聚合用寡聚物之芳族乙烯基化合物的實例有：苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘、乙烯基乙基苯、甲基苯乙烯、乙烯基氯苯、乙烯基二甲苯及二乙烯基苯。特定言之，該等藉使苯乙烯與二乙烯基苯反應所形成之聚合用寡聚物可用做為製備具磺酸基之離子交換樹脂的前驅物。這些樹脂可為凝膠形態、大孔性或海棉形態。例如，苯乙烯-二乙烯基苯形式之強酸性樹脂可以下列商品名購得：Duolite C20、Duolit C26、Amberlyst 15、Amberlyst 35、Amberlite IR-120、amberlite 200、Dowex 50、Lewatit SPC 118、Lewatit SPC 108、Lewatit K2621、Lewatit K2629、Lewatit K2431。

這些樹脂之特性，特別是比面積、孔率、安定性、溶漲率或收縮率以及交換容量會隨著製造方法而有變化。

在本發明方法中可使用 H 型式離子交換樹脂，而較佳的是使用大孔性樹脂，如 Lewatit SPC 118、Lewatit SPC 108、Amberlyst 15 或 Amberlyst 35、Lewatit K2621、Lewatit K2629、Lewatit K2431。孔體積係為 0.3 至 0.9 毫升/公克，特別地是 0.5 至 0.9 毫升/公克。樹脂之粒子大小係在 0.3 毫米至 1.5 毫米，更佳地 0.5 毫米至 1.0 毫米。粒子大小分布可相當窄或寬。因此，使用具有非常均一粒子大小之離子交換樹脂（單分散性樹脂）就變得可行。以所供應之形態為基礎時，這些離子交換樹脂的酸容量是 0.7-2.0 當量/公升，更佳地 1.1-2.0 當量/公升。

在反應性精餾中經由蒸餾之分離係利用含有塔盤的內

(13)

部構件、旋轉性內部構件、無規性裝填物及/或有序之裝填物來操作。

在塔盤之情況下，則可使用下列形式：

- 在盤上具有洞或狹縫之塔盤。
- 具有可經泡罩或帽蓋罩住之短管或烟囱的塔盤。
- 在盤上具有被可移動式閥覆蓋之洞的塔盤。
- 具有特殊結構之塔盤。

在具有旋轉性內部構件的塔中，回流管可藉由旋轉漏斗噴霧，或者藉由轉子在加熱管壁上伸展成薄膜。

可用於本發明方法之塔包括具有各種裝填元件之不規則床。彼等實質上可由多種材質如鋼、不銹鋼、銅、碳、石製品、瓷器、玻璃、塑料等製成，並可具有多種形狀，如球狀物、具有平坦或側向表面之環狀物、帶有內部軸架或穿過環壁之通道的環狀物、金屬絲網孔環狀物、馬鞍狀及螺旋狀物。

舉例之，具有規則幾何圖形之裝填物包括金屬板或網孔。此一形式之裝填物實例有金屬或塑料做成之 Sulzer 網孔裝填物 BX、薄板金屬製成之 Sulzer 薄層狀裝填物 Mellapak、高性能裝填物裝填物如 MellapakPlus、取自 Sulzer 公司 (Optiflow)、Montz 公司 (BSH) 及 Kuehni 公司 (Rombopak) 之結構性裝填物。

可令異丁烯反應並使富含 TBA 之股流以底部產物卸出之反應性精餾塔可擁有 2 至 60 個理論板，特別是 3 至 50 個理論板。在這些板中，5 至 58 個理論板係位於汽提

(14)

區，2 至 55 個理論板則位於反應區，而 0 至 20 個理論板是位於反應區上方的富集區。進料位置是在反應區下方。水及預反應混合物較佳地是在相同位置處導入。

反應性蒸餾塔的操作壓力在塔頂處測量時為 3 至 30 巴，更佳地 4 至 12 巴。回流比係在 0.5 至 40 範圍內，更佳地 0.9 至 20 範圍內。

烴類進料混合物可與水及視需要之做為增溶劑的 TBA 一起送入初級反應器內。所用之觸媒係與反應性蒸餾塔的觸媒相同。該初級反應器較佳地係在 2、3、4 或 5 階段中進行。此舉可形成 TBA、水、異丁烯及其他烴類之混合物。

本發明方法可藉使用均相混合物（亦即以水飽和之混合物）、或多相混合物來操作。

若該方法係以兩階段（初級反應及在反應性蒸餾塔內之反應）進行時，比異丁烯反應完全所需消耗還多的水可存在於通往反應性蒸餾塔之進料。假使來自第一階段的反應混合物中水太少時，應將額外的水導入反應性蒸餾塔中。

本發明方法可產生較佳地含有小於 700ppm 質量比、特別地小於 450ppm 質量比、更佳地小於 400ppm 質量比異丁烯之餾出液。微量之丁二烯可藉由選擇性氫化反應從該依此方式獲得之提餘液 II 中除去。此一混合物可藉蒸餾而分離為異丁烷、1-異丁烯及含 2-丁烯與正-丁烷之混合物，或者分離成異丁及含直鏈丁烯與正-丁烷之混合

(15)

物。

在處理含有小於 450ppm 質量比異丁烯之餾出液時，可能會獲得含有小於 1000ppm 質量比異丁烯之 1-丁烯，其係為搜尋後之中間物。舉例之，其可用做為製備聚乙烯（LLDPE 或 HDPE）以及乙烯-丙烯共聚物時的共聚用單體。同時，彼等也可用做為烷基化劑，並且是製備 2-丁醇、丁烯化氧、戊醛的起始物質。

根據本發明所製得之實質上不含異丁烯的提餘液 II 其另一用途係製備正-丁烯寡聚物，特別是用於奧托法（Octol process）。

在直鏈丁烯後殘留之烴類可藉由反應而從提餘液 II 中分離或除去，若需要時，可使之氫化（CSP）並整理，以獲得異丁烷及正-丁烷。

含有 TBA、水及高沸點沸騰物如 C₈-烯烴之底部產物可直接使用或再整理。TBA 與 TBA/水之共沸混合物或只有 TBA 可藉已知方法依此製得。低水量級之 TBA 可用做為燃料組份。

本發明方法之優勢是，無需較大的反應容積即可達成比已知方法還高的異丁烯轉化率。只要結合物質的分離和反應性精餾中的反應就可使此一目的變得可行。

【實施方式】

下列實施例係解說本發明，但並不限制其範圍，本發明範圍係由發明說明及申請專利範圍所界定。

(16)

實施例：

用於實驗之提餘液股流具有如下組成份：

正 - 丁 烷：	8.2 %
異 丁 烷：	2.3 %
1 - 丁 烯：	29.8 %
2 - 丁 烯（順式 + 反式）：	14.2 %
異 丁 烯：	45.5 %

提餘液中之異丁烯含量典型地係在 35 至 55% 範圍內。

實施例 1（根據本發明）

第三 - 丁醇之製備是在如圖 1 所示之設備中進行，爲了簡易性的緣故只需先試驗反應性蒸餾。

反應性精餾塔之直徑是 80 毫米。在該塔的較低部份，裝設有 10 個實驗室泡罩塔盤做爲蒸餾用汽提區（7），而上面就是塔（6）的反應部份，其裝備著超過 3000 毫米高度的 Sulzer 公司之 Katapak-SP 12 元件。進料是導入塔中反應區下方，而且此進料係由預反應混合物（5）及額外之水股流（4）所組成。下表之股流數字係相對於圖 1。百分比爲質量比。所用之觸媒是 Amberlyst 35。觸媒在反應區的比例是 25% 體積比。

(17)

股 流 數 字	股 流 特 性	質 量 流 量 [公 斤 / 小 時]	組 成 份
5	來自初級反應 器之輸出物	5.5	5.9% 異丁烯 49.1% TBA 5.5% 水 39.5% C ₄ 殘留物
4	新鮮的水	0.05	
9	餾出液	2.2	403 ppm 異丁烯 1.0% 水 99.0% C ₄ 殘留物
10	底部產物	3.35	6.8% 水 93.0% TBA 0.1% C ₈ (高沸點 沸騰物)

反應性精餾塔之壓力是 7 巴。回流比是 15。

實施例 2 (根據本發明)

第三-丁醇之製備是在如圖 1 所示之全部設備中進行。

至於初級反應，則是使用 3 個含有 Amberlyst 35 之實驗室反應器。反應水則在各階段中添加。第一個反應器具有 1 公升之觸媒體積，並在 60℃ 之入口溫度下以 3.0 公

(18)

斤/小時的外部循環來運作。新鮮的提餘液 I 進料 (1) 之流速為 1 公斤/小時，程序用之水量是 0.08 公斤/小時 (2)。同樣地，第二個反應器也有 1 公升之觸媒體積，並在入口溫度為 55℃ 下以單一通路進行。供用於第二個反應器之程序用水量是 0.05 公斤/小時 (2a)。第三個反應器具有 1 公升之觸媒體積，並且係在 55℃ 之入口溫度下以單一通路進行。第三個反應器之程序用水量是 0.043 公斤/小時 (2b)。此設備之壓力在第一個反應器入口處是設定在 11.6 巴。為了獲得充足的產物以供隨後之蒸餾，來自反應器的產物將先收集一起，然後再使用做為進料股流送入塔內。

反應性精餾塔之直徑是 80 毫米。在該塔之較低部份，裝設有 15 個實驗室泡罩塔盤做為蒸餾用汽提區 (7)，而上面就是塔 (6) 的反應部份，其裝備著超過 3000 毫米高度的 Sulzer 公司之 Katapak-SP 12 元件。進料是導入塔中反應區下方，此進料係由預反應混合物 (5) 所組成且不含額外之水股流 (4)。下表之股流數字係相對於圖 1。百分比為質量比。所用之觸媒是 Amberlyst 35。觸媒在反應區的比例是 25% 體積比。

(19)

股 流 數 字	股 流 特 性	質 量 流 量 [公 斤 / 小 時]	組 成 份
1	新 鮮 之 提 餘 液 I 進 料	1.0	45.5% 異 丁 烯 54.5% C ₄ 殘 留 物
2	程 序 用 之 水	0.34	49.3% TBA 50.7% 水
4	用 於 塔 中 之 額 外 水	0	
5	送 入 塔 內 之 進 料	5.0 (來 自 第 三 個 反 應 器 之 收 集 好 的 產 物)	5.6% 異 丁 烯 48.7% TBA 3.8% 水 40.5% C ₄ 殘 留 物 1.4% 其 他 組 份
9	餾 出 液	2.04	343 ppm 異 丁 烯 1.0% 水 98.9% C ₄ 殘 留 物
10	底 部 產 物	2.96	2.8% 水 95.2% TBA 2.0% 其 他 組 份 (高 沸 點 沸 騰 物)

反應性精餾塔之壓力是 7 巴。回流比是 15。

(20)

實施例 3 （比較組）

第三-丁醇之製備是在實施例條件下並於如圖 1 所示之設備中進行，但除外的是需改變水的導入並使之在反應區上方進行。從下表中餾出液（9）的異丁烯濃度來看，所達成之轉化率較差。

股流 數字	股流特性	質量流量 [公斤/小時]	組成份
5	來自初級反應器之輸出物	5.1	5.9% 異丁烯 49.1% TBA 5.5% 水 39.5% C ₄ 殘留物
4	新鮮的水	0.5	
9	餾出液	2.05	0.9% 異丁烯 (9000ppm) 1.1% 水 98.0% C ₄ 殘留物
10	底部產物	3.1	6.9% 水 93.0% TBA 0.1% 其他組份（高沸點沸騰物）

這些實施例證明了在本發明方法中可獲得較高的異丁烯轉化率及依此之具有較低異丁烯含量的餾出液，其中含

(21)

異丁烯之股流及任何水係送進比已知方法還要更低的反應區下方。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示可藉本發明方法製備 TBA 之設備。

圖 2 顯示可裝有觸媒之外部反應器 (11) 。

圖 3 顯示觸媒可裝於經整合的反應器 (12) 之內。

【主要元件對照表】

1	含異丁烯之 C ₄ -烴類混合物
2	水
3	反應器
4	水股流
5	預反應混合物
6	反應區
7	蒸餾用汽提區
8	蒸餾區
9	頂部產物
10	底部產物
11	外部反應器
12	整合性反應器

伍、中文發明摘要

發明之名稱：利用反應性精餾製備第三丁醇之方法

本發明係關於一種從含異丁烯混合物中製備第三-丁醇(TBA)之方法，其中至少一部份的轉化反應係藉助於反應性精餾而達成。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

Process for preparing tert-butanol by means of reactive rectification

The invention relates to a process for preparing tert-butanol (TBA) from isobutene-containing mixtures, in which at least part of the conversion is achieved with the aid of a reactive rectification.

(1)

拾、申請專利範圍

1.一種藉在固體酸性觸媒上使含異丁烯之 C₄-烴類股流與水反應以製備第三-丁醇的方法，

其中

該含異丁烯之 C₄-烴類股流及水係送入在反應區下方的反應性蒸餾塔內。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，

其中

一含異丁烯之 C₄-烴類股流、水及第三-丁醇係送入該反應性蒸餾塔內。

3.如申請專利範圍第 1 項之方法，

其中

一含異丁烯之 C₄-烴類股流係先在一酸性固體觸媒上與水反應，而使異丁烯轉化為第三-丁醇之轉化率為 65 至 97%，該依此所得之混合物再送進該反應性蒸餾塔內。

4.如申請專利範圍第 1 項之方法，

其中

將一具有異丁烯含量小於 700ppm 質量比之 C₄-烴類股流，在該反應性蒸餾塔的頂部移除。

5.如申請專利範圍第 1 項之方法，

其中

在該反應性蒸餾塔頂部所得到之混合物係分離成水相及有機相，並且將該水相返回至該反應性蒸餾塔內。

6.如申請專利範圍第 1 項之方法，

(2)

其中

該反應性蒸餾塔係設置成備有一或多個外部反應器之蒸餾塔，其中會有觸媒存在且會有第二個股流通過。

7.如申請專利範圍第 1 項之方法，

其中

該反應性蒸餾塔係設置成備有一或多個含觸媒並整合至蒸餾區之反應器的蒸餾塔。

8.如申請專利範圍第 1 項之方法，

其中

一經水飽和之均相混合物係送進該反應性蒸餾塔內。

9.如申請專利範圍第 1 項之方法，

其中

一多相混合物係送進該反應性蒸餾塔內。

10.如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之方法，

其中

該含異丁烯之 C₄-烴類股流和水係在該反應性蒸餾塔上不同的地點處送入。

圖 1

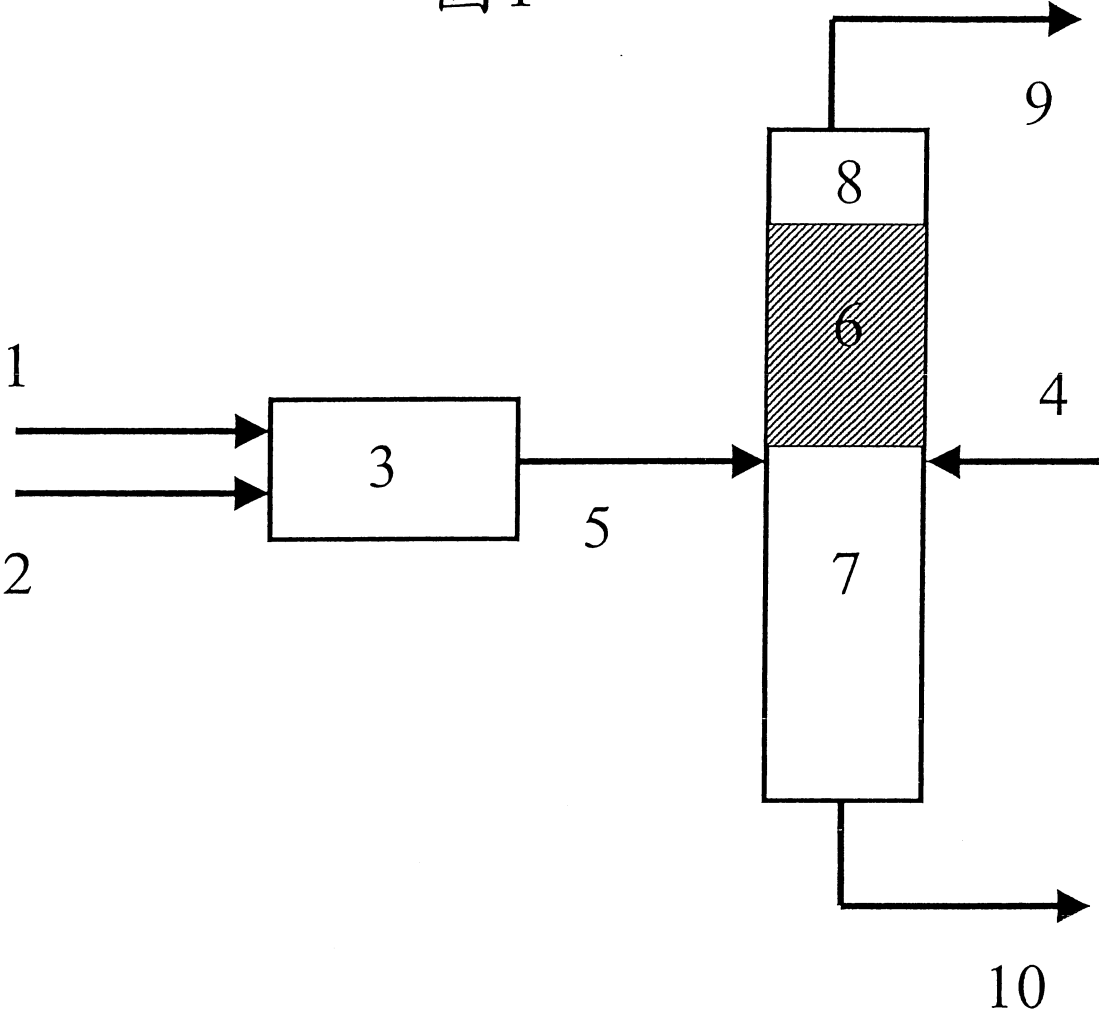


圖 2

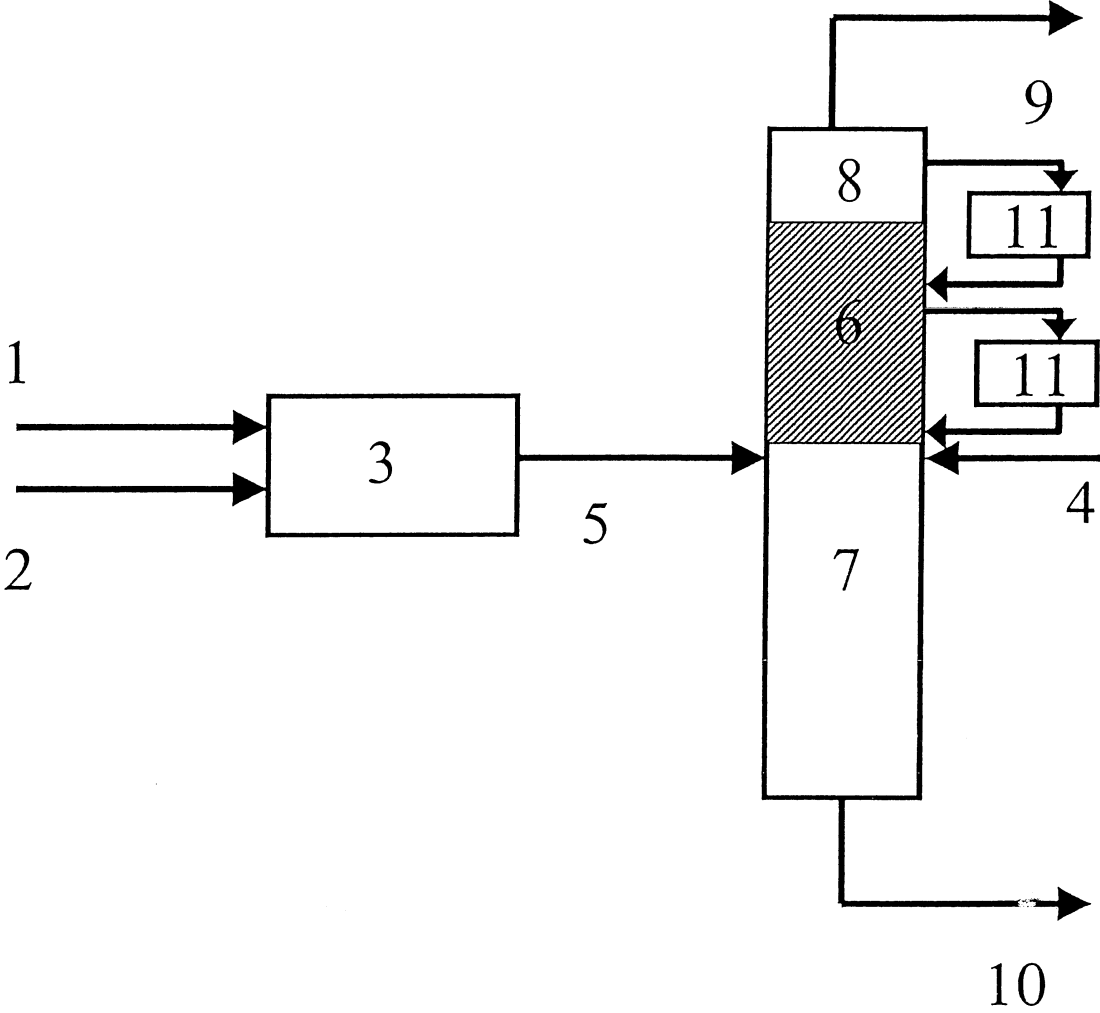
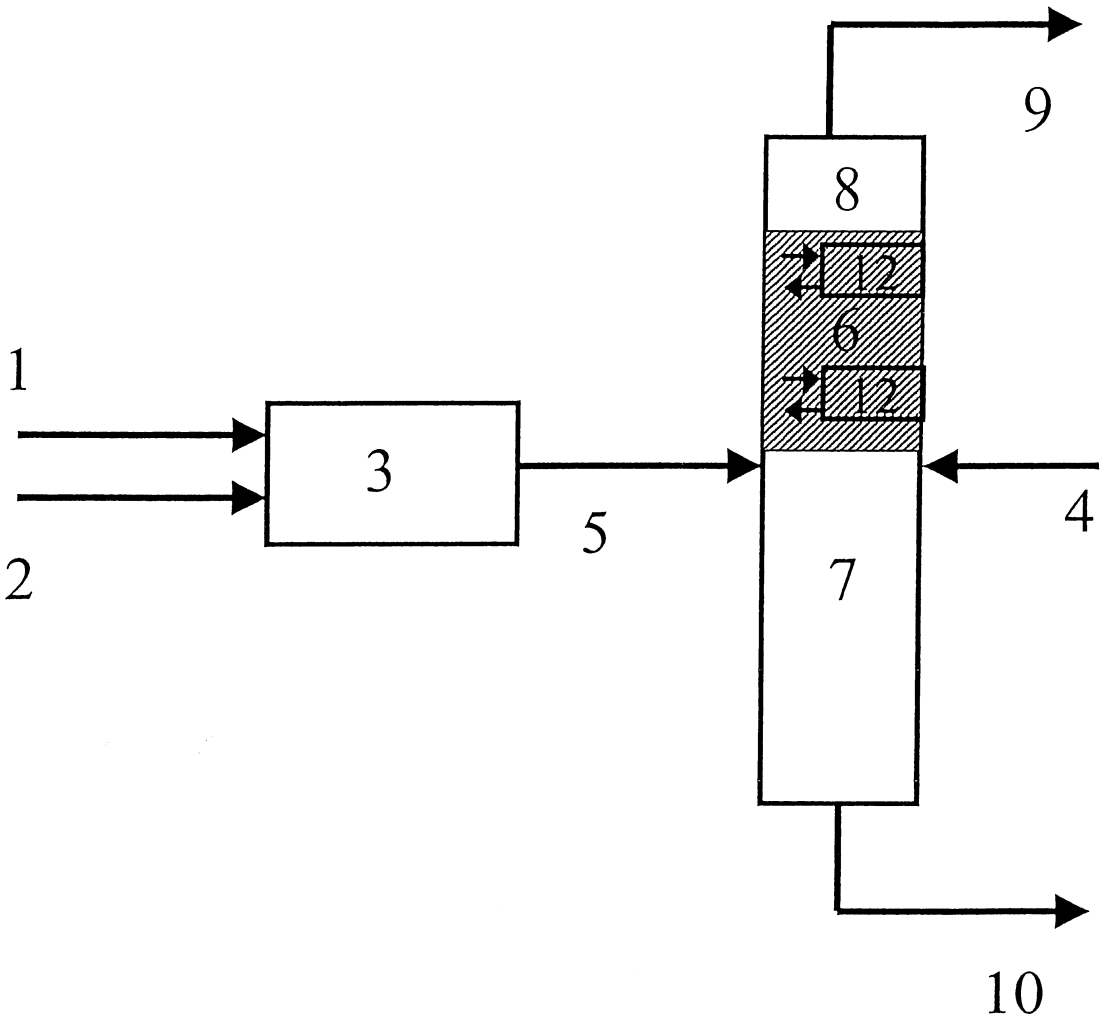


圖 3



柒、(一)、本案指定代表圖為：第 1 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- | | |
|----|-----------------------------|
| 1 | 含異丁烯之 C ₄ -烴類混合物 |
| 2 | 水 |
| 3 | 反應器 |
| 4 | 水股流 |
| 5 | 預反應混合物 |
| 6 | 反應區 |
| 7 | 蒸餾用汽提區 |
| 8 | 蒸餾區 |
| 9 | 頂部產物 |
| 10 | 底部產物 |

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：