(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101195560 B
(45)授权公告日 2012.11.07

(21)申请号 200710198836.7

(22)申请日 2007.12.07

(30)优先权数据
102006057856.2 2006.12.08 DE

(73)专利权人 赢创奥克森诺有限责任公司
地址 德国马尔

(72)发明人 A·里克斯 J·普拉夫克
S·S·弗男德茨 D·罗特杰
W·巴斯克肯

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 温宏艳 李连涛

(51)Int.Cl.
C07C 41/06(2006.01)
C07C 43/04(2006.01)
C07C 11/08(2006.01)

(56)对比文件
CN 1780803 A,2006.05.31, 摘要.
US 2006/0264681 A,2006.11.23, 摘要.
CN 1123369 A,1996.05.29, 摘要.
CN 1172848 A,2006.05.17, 摘要.

审查员 姜术丹

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 4 页

(54)发明名称

用于制备烷基叔丁基醚和高纯抽余液Ⅱ的方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于制备ATBE和C_4-烃流的方法，所述C_4-烃流含有1-丁烯和小于2000质量-ppm的异丁烯，以1-丁烯为基准计，所述方法由包含至少异丁烯和1-丁烯的C_4-烃混合物(1)借助醇ROH(2)，其中R＝甲基或乙基，与存在于C_4-烃混合物中的异丁烯在酸催化剂上在包含至少一个预反应器(3)、一个反应蒸馏塔(5)以及至少一个侧线反应器(10)的设备中起反应，所述反应蒸馏塔(5)包含至少一个反应区(5b)和至少一个蒸馏区，其中蒸馏区(5a)被安置在反应区下游，其中，反应蒸馏塔的至少一部分内部液流作为进料(9)喂入到侧线反应器中，反应混合物(11)从侧线反应器循环返回到反应蒸馏塔中，离开预反应器的反应混合物(4)被引入到反应蒸馏塔中的反应区下游，并且其中一股含醇C_4-烃流作为反应蒸馏塔的塔顶产物(7)取出，并且一股含至少50质量%ATBE的流作为塔底产物(6)取出，其特征在于，占反应蒸馏塔内催化剂体积的10～160%的催化剂体积被用于侧线反应器中。

CN 101195560 B

1. 一种用于制备甲基叔丁基醚 MTBE 或乙基叔丁基醚 ETBE 和 C_4- 烃流的方法，所述 C_4- 烃流含有 1- 丁烯和小于 2000 质量 -ppm 异丁烯，以在 C_4- 烃流中存在的 1- 丁烯为基准计，所述方法由包含至少异丁烯和 1- 丁烯的 C_4- 烃混合物 (1) 借助醇 ROH(2)，其中 R ＝甲基或乙基，与存在于 C_4- 烃混合物中的异丁烯在酸催化剂上在包含至少一个预反应器 (3)、一个反应蒸馏塔 (5) 以及至少一个侧线反应器 (10) 的设备中进行，所述反应蒸馏塔 (5) 具有至少一个反应区 (5b) 和至少一个蒸馏区，其中蒸馏区 (5a) 安置在反应区下游，其中反应蒸馏塔的至少一部分内部液流作为进料 (9) 喂入到侧线反应器中，反应混合物 (11) 从侧线反应器循环返回到反应蒸馏塔中，离开预反应器的反应混合物 (4) 被引入到反应蒸馏塔中的反应区下游，并且其中一股含醇的 C_4- 烃流作为反应蒸馏塔的塔顶产物 (7) 取出，并且一股含至少 50 质量％甲基叔丁基醚 MTBE 或乙基叔丁基醚 ETBE 的流作为塔底产物 (6) 取出，

其特征在于，

对应于反应蒸馏塔内催化剂体积的 10 ～ 160％的催化剂体积被用于侧线反应器中。

2. 权利要求 1 的方法，

其特征在于，

设备中存在的总催化剂体积的最高 25 体积％存在于侧线反应器中。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，

其特征在于，

在侧线反应器进料抽出点处反应蒸馏塔的内部液流的至少 70％被用作侧线反应器的进料 (9)。

4. 权利要求 1 或 2 的方法，

其特征在于，

从侧线反应器获得的反应混合物 (11) 被循环至反应区 (5b) 下游和来自反应蒸馏塔中的预反应器 (3) 的反应混合物进料位点的上游。

5. 利要求 1 或 2 的方法，

其特征在于，

反应蒸馏塔的侧线反应器的进料 (9) 从反应区 (5b) 下方的收集盘的降液管中，或从蒸馏盘的降液管中抽出。

6. 权利要求 1 或 2 的方法，

其特征在于，

从侧线反应器获得的反应混合物喂入到反应区 (5b) 下方的收集盘的降液管中，或到蒸馏盘的降液管中。

7. 权利要求 1 或 2 的方法，

其特征在于，

从侧线反应器获得的反应混合物循环至反应区下方的第一盘。

8. 权利要求 1 或 2 的方法，

其特征在于，

反应蒸馏塔的侧线反应器的进料 (9) 在由侧线反应器获得的反应混合物 (11) 喂入点上方抽出。

9. 权利要求 1 或 2 的方法，

其特征在于，

侧线反应器进料的温度设定在比反应蒸馏塔的反应区中的平均温度低 0 ～ 40K 的温度。

10. 权利要求 1 或 2 的方法，

其特征在于，

侧线反应器操作在 20 ： 1 ～ 1 ： 1 的侧线反应器进料中醇与异丁烯的摩尔比条件下。

11. 权利要求 1 或 2 的方法，

其特征在于，

至少一个预反应器的反应条件应选择得使异丁烯与醇在反应混合物离开最后一个预反应器的一点进行反应直到达到与甲基叔丁基醚 MTBE 或乙基叔丁基醚 ETBE 之间的平衡。

12. 权利要求 1 或 2 的方法，

其特征在于，

来自蒸馏塔的塔顶流中存在的醇在萃取步骤中以水进行洗涤。

13. 权利要求 1 或 2 的方法，

其特征在于，

存在至少 2 个预反应器，其中至少一个以循环的方式进行操作。

14. 权利要求 1 或 2 的方法，

其特征在于，

在原料 C_4- 烃混合物中存在的多不饱和烃类在 C_4- 烃混合物与醇反应之前被催化氢化。

15. 权利要求 1 或 2 的方法，

其特征在于，

离子交换树脂被用作酸催化剂。

16. 权利要求 1 或 2 的方法，

其特征在于，

在反应蒸馏塔内酸催化剂以包围酸催化剂的网眼填料的形式使用。

17. 权利要求 1 或 2 的方法，

其特征在于，

使用一种醇 ROH，其中 R ＝甲基或乙基。

18. 权利要求 1 或 2 的方法，

其特征在于，

含有 0.05 ～ 1 质量％ ETBE 作为变性剂的乙醇被用作醇。

19. 权利要求 1 或 2 的方法，

其特征在于，

作为塔顶产物获得的 C_4- 烃流经加工后生产出一种异丁烯含量小于 2000wppm 的 1- 丁烯。

20. 一种组合物，其包含至少 25 质量％ 1- 丁烯、0.5 ～ 7 质量％醇 ROH，其中 R ＝甲基或乙基，以及 10 ～ 2000wppm 异丁烯。

21. 权利要求 20 的组合物，其可按照权利要求 1 ～ 19 中任何一项的方法作为反应蒸馏塔的塔顶产物获得。

用于制备烷基叔丁基醚和高纯抽余液 II 的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制备高纯抽余液 II（一种 C_4- 烃混合物）的方法，该产物具有低异丁烯含量，其特别适合用于制备 1- 丁烯，和烷基叔丁基醚 (ATBE)，特别是甲基叔丁基醚 (MTBE) 或乙基叔丁基醚 (ETBE)。

背景技术

[0002] 不含异丁烯的丁烯混合物适合用于制备高纯 1- 丁烯和 / 或用于制备低支化度丁烯低聚物。ETBE 和 MTBE 可作为四冲程引擎用燃料的成分使用，以提高辛烷值。由于来自可再生原料的可利用乙醇数量的日益增多和出于利用生物燃料的义务，以 ETBE 作为燃料的需求正日益增加。

[0003] ATBE 和线型丁烯由 C_4- 烯烃混合物获得，例如，由来自水蒸气裂化装置或 FCC 装置的 C_4 馏分。这些混合物主要由丁二烯、单烯烃异丁烯、1- 丁烯和两种 2- 丁烯以及还有饱和烃异丁烷和正丁烷组成。对于此种 C_4 馏分全世界惯用的后加工方法包含以下步骤：首先，移出大部分的丁二烯。如果丁二烯能轻易地销售或能在本公司内部用掉它，就将它分离出来，例如，通过萃取或萃取蒸馏。否则，将它选择性氢化成为线型丁烯，直至达低于 1％的丁二烯浓度。在这两种情况下，都留下含有饱和烃（正丁烷和异丁烷）连同烯烃（异丁烯、1- 丁烯和 2- 丁烯）的烃混合物（对应于抽余液 I 或加氢裂解 -C4）。从此种混合物中去除异丁烯的一种可能方法是与甲醇或乙醇起反应生成 MTBE 或 ETBE。这样便剩下饱和烃、线型丁烯以及任选的异丁烯残余含量。取出丁二烯和异丁烯以后获得的 C_4 混合物被称作抽余液 II。

[0004] 根据抽余液 II 的预定用途，允许有不同的异丁烯含量。

[0005] 抽余油 II 不仅可以包含线型烯烃，而且可以包含较大比例的异丁烯，如果该 C_4 混合物在，例如，酸催化剂上起反应生成尽可能支化的 C_4- 低聚物，特别是 C_8- 和 C_{12}- 低聚物的话。该混合物在加氢后给出高辛烷值化油器燃料成分。

[0006] 如果抽余液 II 准备用于制备具有低异构指数，即，低支化度的低聚物，则异丁烯含量必须非常低，优选小于 1 质量％。实际上必须是无 - 异丁烯的抽余油 II，如果打算从该抽余油 II 获得纯 1- 丁烯的话。于是，抽余液 II 的异丁烯浓度不应超过允许经加工后产出浓度在 2000wppm 的 1- 丁烯的数值。因此，根据后加工方法之不同，不应超过 2000wppm，优选 1000wppm，特别优选 600wppm 的数值。鉴于异丁烯与 1- 丁烯之间的沸点仅相差 0.6℃，故不可能用蒸馏达到此两种组分之间经济的分离。在此种情况下，必须让异丁烯在 ATBE 合成中实际上完全起反应。

[0007] 从含异丁烯 C_4- 烃混合物如抽余油 I 或加氢裂化 -C_4 出发通过与乙醇在酸催化剂存在下起反应制备 ETBE 的方法是按照类似于 MTBE 合成的方式实施的。由于平衡的位置较为不利，故 ETBE 的制备比 MTBE 的制备困难。乙醇一般含有必须基本上除去的水，因为它将减少 ETBE 生成的反应速度并生成副产物如叔丁醇。生物醇另外还含有杂醇油（主要是 C_{4-} 和 C_{5-} 醇）。因此，要制备 ETBE 和纯净、实际上不含异丁烯的抽余油 II 并不容易。MTBE 和高纯抽余油 II 的制备描述在，例如，DE 101 02 082 中。

[0008] 从含异丁烯 C_4- 烃流如抽余油 I 或加氢裂化 -C_4 出发通过与乙醇起反应制备 ETBE 的方法在工业上通常是采用酸性离子交换树脂（磺酸基团）作为多相催化剂实施的。该反应是在 1 或多个串联反应器中进行的，其中催化剂优选地以固定床的形式排列。这样生成的产物中，乙醇、异丁烯和 ETBE 处于平衡。每一个反应器中的平衡转化率被当作反应条件（温度、乙醇过量等）的函数而确立的。随后，该混合物可进行蒸馏，结果给出含 ETBE 的塔底馏分和含有 C_4- 烃和乙醇的塔顶馏分。移出以共沸物形式存在的乙醇以后，如此生产的 C_4- 烃流不适合制备 1- 丁烯，因为其异丁烯含量过高。

[0009] 为在 ETBE 制备中达到尽可能高的异丁烯转化率，含异丁烯的 C_4- 烃混合物与乙醇的反应可在多个反应阶段实施，其中生成的 ETBE 在每个反应阶段后被分离出去，或者在 1 个阶段中实施，但采用反应蒸馏塔进行。

[0010] EP 0 071 032 描述制备 ETBE 和低异丁烯含量 C_4 流的两段法。在第一反应器中，含异丁烯烃流与超化学计量数量的乙醇起反应，而在第二反应器中它与低于化学计量数量的乙醇起反应。在第一反应器中，乙醇与贫异丁烯的循环流起反应。反应出料在第一蒸馏塔中分离为主要由 C_4- 烃组成的馏出液和主要由 ETBE 及乙醇组成的塔底产物。该贫异丁烯馏出液（产物）部分循环至第一反应器中。来自第一塔的塔底产物与来自第三塔的馏出液和进入第二反应器的 C_4- 烃混合物起反应。从第二反应器的出料在第二塔中分离为将被全部引入到第一反应器中的馏出液，和主要由 ETBE 和乙醇组成的塔底产物。从第二塔出来的塔底产物在第三塔中分离为 ETBE 和馏出液，后者被引入到第二反应器中。借助该方法可获得残余异丁烯含量 0.3 质量％ (3000 质量 -ppm 或 wppm) 的 C4- 烃流。

[0011] RU 2 167 143 描述一种制备 ETBE 的方法。该方法包含 2 个反应段和 2 个蒸馏段。第一反应段的组成为 1 个反应器或 2 个反应器，它们之一和 / 或二者操作在单程或循环模式。于是，在该反应器中，含异丁烯烃流与乙醇在酸性离子交换树脂上起反应生成含 ETBE 的混合物。从该段的最后一个反应器出来的反应出料在第一蒸馏塔中分离为 ETBE（目标产物）和主要包含异丁烯和其它 C_4- 烃的馏出液。该馏出液在包含 1 反应器或 2 个反应器的第二反应段中与加入的乙醇起反应。该反应混合物在第二蒸馏塔中分离为仍旧含有异丁烯的 C_4- 烃流和含乙醇的 ETBE，后者循环至第一反应段。该方法的主要缺点是异丁烯的转化率相对低。按照该专利文献的实施例 7，第二段以后的总异丁烯转化率仅为 89％。

[0012] 尚未发表的文献 DE 10 2005 062 722.6 描述一种由至少包含 1- 丁烯、异丁烯、正丁烷和 2- 丁烯的 C_4- 烃 I 的工业混合物制备 ETBE 的两段法。所公开的方法具有以下工艺步骤：

[0013] a) 部分存在于工业混合物中的异丁烯与乙醇在酸催化剂存在下起反应生成 ETBE，

[0014] b) 借助热分离方法从阶段 a) 的出料中分离未反应的 C_4- 烃 III，结果产生含 ETBE 的级分 II，

[0015] c) 该 C_4- 烃 III 借助蒸馏分离为至少含有 1- 丁烯和异丁烯的级分 IV，和至少含有 2- 丁烯和正丁烷的实际不含异丁烯的级分 V，

[0016] d) 存在于级分 IV 中的异丁烯与乙醇 VI 在酸催化剂存在下起反应生成 ETBE，以及

[0017] e) 从阶段 d) 的出料中分离出未反应的 C_4- 烃 VIII，从而产生含 ETBE 的级分 VII。

[0018] 该方法的优点在于，可达到超过 99％的异丁烯转化率。然而，其缺点是太复杂。

[0019] 专利文献 US 5 368 691、US 5590361 和 US 6 107 526 描述借助含异丁烯 C_4- 烃流与乙醇在包含预反应器和反应蒸馏塔的设备中起反应制备 ETBE 的方法。在该方法中，焦点集中在离析贫乙醇含量的 ETBE。异丁烯转化率或馏出液中的残余异丁烯含量则未公开。

[0020] EP 0 820 794 公开一种借助乙醇与含异丁烯 C_4- 烃混合物在酸催化剂存在下起反应制备 ETBE 的方法。该反应在一种装置中进行，该装置包含预反应器、蒸馏塔、反应蒸馏塔和被用作中间反应器或作为 2 塔之一的侧线反应器使用的另一个反应器。反应物 (Edukte) 乙醇与 C_4- 烃混合物在预反应器中起反应。生成的反应混合物在蒸馏塔中分离为主要含 ETBE 的塔底产物，和含未反应 C_4- 烃的塔顶产物。该混合物被喂入到低于催化剂区的反应蒸馏塔的底部。在反应蒸馏中，又一部分异丁烯发生反应。含乙醇的贫异丁烯 C_4- 馏出液作为塔顶产物被从该反应蒸馏中取出。塔底产物则由泵循环返回到第一塔的塔顶。视方法变体而定，可在该装置的不同位点设置进一步的反应器。在一种加工方案中，它位于 2 个塔之间。从反应蒸馏塔出来的塔底产物，添加或不添加乙醇，流过该塔。在另一种变体中，第一塔具有侧线反应器，而在又一种变体中，反应蒸馏塔具有侧线反应器。这些侧线反应器操作在添加乙醇的条件下。所有这些方法变体所存在的主要缺点是，总异丁烯转化率低于 98％。

[0021] WO 94/08927 描述一种借助含异丁烯 C_4- 烃混合物与乙醇在包含反应器和反应蒸馏塔的装置中的反应制取 ETBE 的方法。这里，进料烃混合物在预反应器中与来自反应蒸馏塔催化剂区的含有乙醇、ETBE 和烃类的循环流起反应。离开该反应器的反应混合物被引入到催化剂区以下的反应蒸馏塔的下部。乙醇被唯一地引入到催化剂区以上的反应蒸馏塔的顶部区域中。获得的塔底产物是主要由 ETBE 组成的混合物，而获得的塔顶产物则是含乙醇 C_4- 烃混合物。该文献在第 11 页，24 行指出，异丁烯基本上完全起了反应。然而，在文献中找不到任何有关实际异丁烯含量的信息，因为没有给出有关原料、塔底产物和馏出液的组成以及关于所用异丁烯与所用乙醇之比的信息。

[0022] WO 93/19031 描述一种借助含异丁烯 C_4- 烃混合物与乙醇起反应制备 ETBE 的方法。反应在包含至少一个预反应器和一个反应蒸馏塔的设备中进行，其中该反应蒸馏塔备有包含催化剂总量的至少 30％的侧线反应器。转化的主要部分在侧线反应器中进行。进料烃混合物与乙醇在预反应器中进行反应。离开预反应器的反应混合物被引入到催化剂区以下的反应蒸馏塔的下部。将塔的部分物料取出并令该流，并任选与进一步添加的乙醇在一个侧线反应器中进行反应。该侧线反应器的出料被循环返回到位于塔中的取出侧线反应器进料的那一部位以下的一点。含乙醇 C_4- 流作为塔顶产物取出，并且主要由 ETBE 组成的流则作为塔底产物取出。该方法的缺点在于，达不到异丁烯的完全转化。在实施例 3 中，馏出液（见第 21 页的表）仍旧具有 6.9％的异丁烯含量。

[0023] 借助异丁烯与乙醇的反应，从含异丁烯和 1- 丁烯的 C_4- 烃流中实际上完全分离出异丁烯，从而可制得 ETBE 如上所述，可通过两段法在工业上实施。然而，这样做的缺点是高基本投资和高操作成本。另一方面，单段法的特征是，基本投资较低和操作成本较低，但缺点是，不能保证几乎完全的异丁烯转化。因此，本发明的目的是开发一种兼具两段法的优点和单段法的优点的方法。

[0024] 现已惊奇地发现，ETBE 和含有小于 2000 质量 -ppm(wppm) 异丁烯的烃流可由含异丁烯和 1- 丁烯的 C_4- 烃流在单段中制备，只要存在于 C_4- 烃流中的异丁烯与乙醇的反应在一种包含至少一个预反应器和一个备有侧线反应器的反应蒸馏塔的设备中进行。按此方

式，由含 1- 丁烯和小于 2000(wppm)，优选小于 1000wppm，更优选小于 600wppm 异丁烯的此类型烃流可以以简单的方式制备 1- 丁烯，其具有小于 2000wppm 的异丁烯。采用备有侧线反应器的反应蒸馏塔能达到比采用不带侧线反应器的反应蒸馏塔高的异丁烯转化率这一事实之所以特别令人惊奇是因为，有关利用乙醇与异丁烯 - 正丁烷 - 混合物的反应制备 ETBE 的模拟计算却得出很可能相反的结论 (B.H.Bisowarno,Y.-C.Tian,M.O.Tade,Application of side reactors on ETBE reactive distillation,Chemical EngineeringJournal 99(2004)，第 35-48 页)。

[0025] 据此，本发明的主题是提供一种制备 ATBE 和含 1- 丁烯和小于 2000 质量 -ppm 异丁烯，以存在于 C4- 烃流中的 1- 丁烯为基准计，的 C_4- 烃流的方法，其由包含至少异丁烯和 1- 丁烯的 C_4- 烃混合物 (1) 借助醇 ROH(2)，其中 R ＝ 1 ～ 5 个碳原子的烷基，特别是甲基或乙基，与存在于 C_4- 烃混合物中的异丁烯在酸催化剂上在包含至少一个预反应器 (3) 和一个反应蒸馏塔 (5) 以及至少一个侧线反应器 (10) 的设备中起反应，其中该反应蒸馏塔 (5) 具有至少一个反应区 (5b) 和至少一个蒸馏区，其中蒸馏区 (5a) 被安置在反应区下游，其中反应蒸馏塔的至少一部分内部液流作为进料 (9) 喂入到侧线反应器中，反应混合物 (11) 从侧线反应器循环返回到反应蒸馏塔中，离开预反应器的反应混合物 (4) 被引入到反应蒸馏塔中的反应区以下，一股含醇 C_4- 烃流作为塔顶产物 (7) 取出，并且一股含至少 50 质量％ ATBE 的流作为塔底产物 (6) 取出，其特征在于，对应于反应蒸馏塔内催化剂体积的 10 ～ 160％的催化剂体积被用于侧线反应器中。

[0026] 另外，本发明的主题是提供一种组合物，它包含至少 25 质量％ 1- 丁烯、0.5 ～ 7 质量％醇 ROH，其中 R ＝甲基或乙基，和 10 ～ 2000wppm 异丁烯。

[0027] 本发明方法具有一系列优点。与两段法相比，它需要较低基本投资和较低操作成本。借助本发明方法能获得含有小于 2000wppm，优选小于 1000wppm，更优选小于 600wppm 异丁烯，以 C_4- 烃为基准计，的馏出液，并且适合制备含有小于 2000 质量 -ppm 异丁烯的 1- 丁烯。另外，仅有少量 1- 丁烯因异构化为 2- 丁烯或其它次级反应如低聚而损失。进一步的优点是，侧线反应器中的催化剂能比反应蒸馏塔填料中的催化剂更容易更换。这还导致整个装置具有较高的运转率，因为将因此而不再需要在更换侧线反应器时转入低负荷阶段和完全停止过程 / 装置的运行。另外，侧线反应器的使用导致在反应蒸馏塔中需要较少的催化剂填料，从而导致较高操作寿命。所需催化剂填料数量减少还导致反应蒸馏塔高度的降低，因此反应蒸馏塔和附属设备的建造成本也相应减少。

[0028] 本发明方法具有的额外优点是，它特别适合用于制备 MTBE 联合获得 1- 丁烯的现有装置用于 ETBE 制备的转换，而不必接受所获 1- 丁烯质量降低的后果。

[0029] 在下面，将通过实施例说明本发明方法，但本发明，由于其保护范围由权利要求书和全部说明书定义，因此应不限于这些实施例。权利要求书本身也是本发明公开内容的一部分。如果在下文中提到范围或优选的范围，则这些范围内的所有理论上可能的子范围也都属于本发明公开内容，但为简单计将不再一一赘述它们。

具体实施方式

[0030] 本发明方法用于由包含至少异丁烯特别是基于 1- 丁烯，其浓度为 2000wppm 的，和 1- 丁烯的 C_4- 烃混合物 (1)，借助醇 ROH(2)，其中 R ＝ 1 ～ 5 个碳原子的烷基，特别是 R ＝甲

基或乙基，与存在于 C_4- 烃混合物中的异丁烯在酸催化剂上在包含至少一个预反应器 (3)、一个反应蒸馏塔 (5) 以及至少一个侧线反应器 (10) 的设备中起反应，制备 ATBE 和含 1- 丁烯和小于 2000 质量 -ppm 异丁烯，以 1- 丁烯为基准计，的 C_4- 烃流，该反应蒸馏塔 (5) 具有至少一个反应区 (5b) 和至少一个蒸馏区，其中蒸馏区 (5a) 被安置在反应器下游，其中反应蒸馏塔的至少一部分内部液流作为进料 (9) 喂入到侧线反应器中，反应混合物 (11) 从侧线反应器循环返回到反应蒸馏塔中，离开预反应器的反应混合物 (4) 被引入到反应蒸馏塔的反应区以下，并且其中一股含醇 C_4- 烃流作为反应蒸馏塔的塔顶产物 (7) 取出，且一股含至少 50 质量％ ATBE 的流作为塔底产物 (6) 取出，其特征在于，对应于反应蒸馏塔内催化剂体积的 10 ～ 160％，优选 20 ～ 120％，更优选 25 ～ 100％，特别优选 30 ～ 75％的催化剂体积被用于侧线反应器中。可能特别有利的是，该方法能够在以下条件下实施 :即，设备中存在的总催化剂体积（在预反应器、反应蒸馏塔和侧线反应器中的所有催化剂体积之和）的最高 25％（体积），优选 1 ～ 25％（体积），更优选 2 ～ 20％（体积），特别优选 3 ～ 15％（体积）存在于侧线反应器中。

[0031] 本发明一段方法具有 3 个发生异丁烯与醇的反应的工艺步骤，即，在至少一个预反应器中的反应、在反应蒸馏中的反应与物质分离和在侧线反应器中的反应。这 3 个步骤将在下面详细描述。

[0032] 一种酸催化剂被用于所有 3 个工艺步骤中。在各个工艺步骤中使用的催化剂可相同或不同。也可在各个工艺步骤中使用 1 或多种催化剂。

[0033] 本发明方法中使用的催化剂优选是其表面具有酸性中心的固体。所用催化剂优选既不溶于原料也不溶于产物混合物。催化剂优选地选择为在反应条件下不向反应混合物中释放任何酸性物质的那些，因为否则的话这将会导致收率的下降。

[0034] 在本发明的方法中，优选使用在反应条件下催化醇在异丁烯上的加成却几乎不催化向线型丁烯上加成的催化剂。特别优选采用在反应条件下对烯烃的低聚和二烷基醚的生成不具有或仅具有非常低活性的催化剂。为借助本发明方法达到高 1- 丁烯收率的目的，使用对 1- 丁烯异构化为 2- 丁烯的反应具有低活性或不具有活性的催化剂也可以是有利的。

[0035] 作为固体催化剂，可使用，例如，沸石、酸活化的膨润土和 / 或氧化铝、磺化氧化锆、蒙脱石或酸性离子交换树脂。特别优选在本发明方法中使用（酸性）离子交换树脂作为酸催化剂。

[0036] 一类优选用于本发明方法中的酸催化剂包含固体离子交换树脂，特别是具有磺酸基团的那些。合适的离子交换树脂可以是，例如，通过酚醛缩合产物或芳族乙烯基化合物的共低聚物的磺化制备的那些。制备共低聚物用的芳族乙烯基化合物的例子是 :苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘、乙烯基乙苯、甲基苯乙烯、乙烯基氯苯、乙烯基二甲苯和二乙烯基苯。特别是，以通过苯乙烯与二乙烯基苯的反应生成的共低聚物作为制备具有磺酸基团的离子交换树脂的前体。树脂可以被制备成凝胶形式、大孔或海绵形式的。

[0037] 这些树脂的性质，特别是比表面面积、孔隙度、稳定性、溶胀或收缩以及交换容量，可通过生产方法加以改变。

[0038] 在本发明方法中，离子交换树脂以其 H 形式使用，其中部分氢离子任选地可被其它阳离子取代，特别是金属阳离子。苯乙烯 - 二乙烯基苯型强酸树脂特别是以下列商品名销售的 :Duolite C20，Duolite C26，Amberlyst 15，Amberlyst 35，Amberlite IR-120，

Amberlite 200，Dowex 50，Lewatit SPC 118，Lewatit SPC108，K2611，K2621，OC1501。

[0039] 优选所用的离子交换树脂的孔隙容积优选介于 0.3 ～ 0.9ml/g，特别是 0.5 ～ 0.9ml/g。优选所用的树脂的粒度优选地介于 0.3mm ～ 1.5mm，并采取反应蒸馏塔的填料形式，尤其是 0.5mm ～ 1.25mm。粒度分布可选择得或较窄或较宽。粒度非常均一的离子交换树脂特别优选用于反应蒸馏塔的填料中。优选所用的离子交换树脂的容量，以供应的形式为基准，优选介于 0.7 ～ 2.0eq/l，特别是 1.1 ～ 2.0eq/l，或者优选地 0.5 ～ 5.5mol/kg，特别是 0.8 ～ 5.5mol/kg（以 mol/kg 为单位的容量的数字每种情况以在热氮气，例如，105℃的氮气流中干燥到恒重的离子交换树脂为基准计）。

[0040] 在反应蒸馏的反应区内，可以使用与在预反应器和侧线反应器中使用的相同催化剂。在反应蒸馏塔中，催化剂既可与填料制成一体，例如，KataMax ®（如在 EP 0 428 265 中所述 ），KataPak ®（如在 EP 0 396 650 或 DE 298 07 007.3 U1 中所述），也可聚合到成型体上去（正如在 US 5 244929 中描述的）。在反应蒸馏塔中的酸催化剂特别优选以包裹酸催化剂的网眼填料的形式使用。

[0041] 原料

[0042] 在本发明方法中，可以使用所有包含异丁烯和 1- 丁烯并且通常以工业 C_4- 烃混合物的形式供应的工业 C_4- 烃混合物。合适的含异丁烯 - 和 1- 丁烯 C_4- 流是，例如，来自炼厂的轻石脑油馏分、来自裂化装置（例如，水蒸气裂化装置、加氢裂化装置、催化裂化装置）的 C_4 馏分、来自费托合成的混合物、来自丁烷脱氢的混合物、来自线型丁烯的骨架异构的混合物、由烯烃复分解反应 (Metathese) 生成的混合物或来自其它工业过程的混合物。这些技术中的一些描述在技术文献中，例如，K.Weissermel，H.J.Arpe，Industrielle Organische Chemie，Wiley-VCH，5.Auflage，1998，第 23-24 ；65-99 ；122-124，页。

[0043] 优选使用来自操作在主要用于生产乙烯和丙烯的模式并且以例如炼厂气、石脑油、粗柴油、LPG（液化石油气）和 NGL（液态天然气）作为原料的水蒸气裂化装置或催化裂化装置的 C_4 馏分。作为副产物获得的这些 C_4 馏分包含不同含量的异丁烯，取决于裂化方法。进一步的主要成分是 1,3- 丁二烯、1- 丁烯、顺式 -2- 丁烯、反式 -2- 丁烯、正丁烷和异丁烷。C_4 馏分的典型异丁烯含量介于 18 ～ 35 质量%，当 C_4 馏分来自水蒸气裂化装置时，和介于 10 ～ 20 质量%，如果来自流化催化裂化装置 (FCC)。

[0044] 就本发明目的而言，可能有利的是将多不饱和烃类如 1,3- 丁二烯或炔类从 C_4- 烃混合物中去掉。特别优选在本发明方法中使用含有异丁烯和 1- 丁烯并含有小于 1000wppm 炔烃和 / 或小于 8000wppm 1,3- 丁二烯的 C_4- 烃混合物。此类混合物（抽余油 I 或选择加氢裂化 -C_4）是本发明方法优选的原料。

[0045] 多不饱和烃类从 C_4- 烃混合物中的去除可采用公知的方法实现，例如，通过萃取、萃取蒸馏或络合 (vgl.K.Weissermel，H.J.Arpe，IndustrielleOrganische Chemie，Wiley-VCH，5.Auflage，1998，第 119 至 121 页）。

[0046] 分离多不饱和烃类的替代方法是选择性化学反应。譬如，1,3- 丁二烯可选择地氢化为线型丁烯，正如在 EP 0 523 482 中描述的。通过 1,3- 丁二烯的选择性反应，例如，变成环辛二烯的二聚，成为环十二碳三烯的三聚，聚合或调聚等反应可以将 1,3- 丁二烯至少部分地去除。如果采用裂化 -C_4- 馏分作为原料，则在所有情况下都将留下一种主要包含饱和烃正丁烷和异丁烷以及烯烃异丁烯、1- 丁烯和 2- 丁烯，还有任选的 1,3- 丁二烯的烃混合

物（例如，抽余油 I 或加氢裂化 -C_4(HCC_4)）。

[0047] 在本发明方法中，存在于 C_4- 烃流中的多不饱和烃类优选地在与醇起反应之前先在附加提纯步骤中选择地催化氢化。当不能排除所用工业 C_4- 烃流中存在数量大于上面所指出水平的多不饱和烃类时，特别优选应设置此种提纯步骤。

[0048] 多不饱和烃类主要是 1,3- 丁二烯，1,2- 丁二烯、丁炔 (Butenin) 和 1- 丁炔，如果存在，以小得多的数量存在。加氢反应可在单段或多段加氢方法中在液相中、钯催化剂上实施。为将 1,3- 丁二烯含量降低到低于，优选 1000wppm，最后一段加氢反应在加入提高钯催化剂选择性的缓和剂 (Moderator) 的情况下实施。作为缓和剂，优选使用一氧化碳，其加入量介于 0.05 ～ 100 质量 -ppm(wppm)。多不饱和烃类在该段的进料中的含量应低于 1%，优选低于 0.5%。在文献中，残余含量的 1,3- 丁二烯的此类型选择氢化被称之为 SHP（选择氢化方法）（参见 EP 0 081 041 ;Erd ö l, Kohle, Erdgas, Petrochem. 1986, 39, 73）。

[0049] 如果多于 1 质量％多不饱和烃类如 1,3- 丁二烯存在于含异丁烯 C_4- 流中，则优选让它们在前面的氢化中起反应。这些加氢反应优选地在液相中在钯催化剂上进行。视多不饱和烃类的含量而定，加氢反应可以在多段中进行。为使来自水蒸气裂化装置的、1,3- 丁二烯含量通常介于 38 ～ 45％的裂化 C_4 起反应，据发现两段加氢是有用的。个别阶段或者所有阶段可设有部分产物循环。照此方式，也可能在出料中达到小于 1％的 1,3- 丁二烯浓度，于是便可实施进一步的选择氢化 (SHP) 反应。

[0050] 本发明方法中使用的含异丁烯和 1- 丁烯的工业烃混合物优选具有以下组成，其中视不饱和烃含量而定，可在与醇起反应之前实施氢化或选择氢化反应。

[0051]

表1: 可用于本发明方法的工业烃混合物的典型组成

	水蒸气裂化装置		水蒸气裂化装置		催化裂化装置	
组分	HCC_4	HCC_4 / SHP	Raff. I	Raff. I / SHP	CC_4	CC_4 / SHP
异丁烷 [质量%]	1 - 4.5	1 - 4.5	1.5 - 8	1.5 - 8	36 - 37	36 – 37
正丁烷 [质量%]	5 – 8	5 - 8	6 - 15	6 - 15	12 - 14	12 – 14
反-丁烯 [质量%]	18 - 21	18 - 21	7 - 10	7 - 10	11 – 13	11 – 13
1-丁烯 [质量%]	35 - 45	35 - 45	15 - 35	15 - 35	11 – 13	11 – 13
异丁烯 [质量%]	22 - 28	22 - 28	33 - 50	33 - 50	14 – 16	14 – 16
顺-丁烯 [质量%]	5 - 9	5 - 9	4 - 8	4 - 8	10 - 12	10 - 12
1, 3-丁二烯 [wppm]	500 - 8000	0 - 50	50 - 8000	0 - 50	< 10000	0 - 50

注

-HCC_4:典型的 C_4 混合物，从来自水蒸气裂化装置(高烈度)的裂化 C_4，在未经附加催化剂减速措施的 1,3-丁二烯氢化之后获得。

-HCC_4/SHP:HCC_4 的组合物，其残余 1,3-丁二烯已在 SHP 中被进一步降低。

-Raff. I (抽余液 I): 典型的 C_4 混合物，从来自水蒸气裂化装置(高烈度)的裂化 C_4，例如借助 NMP 萃取精馏去除 1,3-丁二烯以后获得。

-Raff. I /SHP:抽余油 I 的组合物，所含残余 1,3-丁二烯已经在 SHP 中进一步降低。

-CC_4:由催化裂化装置获得的裂化-C_4 的典型组合物。

-CC_4/SHP: 所含残余 1,3-丁二烯已经在 SHP 中进一步降低的 CC_4 组合物。

[0052] 抽余液 I 或 HCC_4，尤其是一种用于本发明目的优选使用的含异丁烯的烃混合物。然而，鉴于 C_4- 烃的后加工装置一般为一股物流而建造（多个装置的集合），故抽余油 I 或 HCC_4 也可能先流经 1 或多个其它加工阶段然后再进入本发明方法。这些加工阶段可以也是，例如，针对工艺步骤 a) 的实施方案所描述的一种方法或多个工艺步骤。可用于本发明方法的 C_4- 烃混合物也可以是例如从按照工艺步骤 a) 的实施方案和随后按照工艺步骤 b) 的分

离等过程获得的混合物。具体地说，也可以使用从异丁烯制备叔丁醇（TBA）并在随后分离出 TBA 后所获得的混合物。照此方式，针对每种工况可制定出适合个别情况的后加工总概念，其具有相应产品方案。

[0053] 可以在本发明方法之前进行的典型过程是水淋洗、吸附器中的提纯加工、干燥加工和蒸馏。

[0054] 水淋洗能使亲水组分，例如，氮组分，从要使用的含异丁烯和 1- 丁烯的工业烃混合物中完全或部分地移出。氮组分的例子是乙腈和 N- 甲基吡咯烷酮（可来源于，例如，1，3- 丁二烯萃取蒸馏）。氧化合物（例如，来自 FCC 的丙酮）有时也可借助水淋洗除去。水淋洗后，含异丁烯烃流被水饱和。为避免在反应器中随后的加工步骤中出现 2 个相，其中的反应温度应比水淋洗的温度高出约 10K。

[0055] 可采用吸附器 (Adsorber) 清除杂质。这样做对于，例如，当在加工步骤之一中使用贵金属催化剂时是有利的。氮或硫化合物通常借助上游吸附器清除。吸附剂的例子是氧化铝、分子筛、沸石、活性炭、浸渍了金属的氧化铝。吸附剂可从各个公司购得，例如，Alcoa(Selexsorb®)。

[0056] 在含异丁烯和 1- 丁烯 C_4- 烃混合物中任选存在的水，例如，可能来自水淋洗，都可利用公知的干燥方法除掉。合适的方法例如是作公共沸物蒸馏去除水。通常可以采用与存在的 C_4- 烃流的共沸物或者可加入夹带剂。

[0057] C_4- 烃混合物的干燥可以是有利的，理由各种各样，例如，能减少叔丁醇的生成或避免因水的分离出去造成的技术问题或避免低温结冰（例如，在中间阶段）。

[0058] 例如，可采用蒸馏步骤从工业烃混合物中除掉杂质（例如，低沸点物如 C_3- 烃类、高沸点物如 C_5- 烃类）或为了获得具有不同异丁烯浓度的级分。工业烃混合物的直接蒸馏可以，例如，达到分离出一种贫 2- 丁烯和正丁烷并富异丁烯的级分。

[0059] 于是视所用工业烃混合物的组成而定，工业烃混合物可在本发明方法中直接与醇起反应，或者只有在经过采用 1 或多种上面提到的方法预处理后才使用。

[0060] 作为本发明方法中的第二种原料，可以使用高纯醇、纯醇或优选地含有少量杂质的醇。所用醇的纯度，以醇的质量％表示，优选大于 90％，特别优选大于 95％，非常特别优选等于或大于 99％。作为醇，可以使用具有 1 ～ 5 个碳原子的链烷醇，特别可以使用甲醇或乙醇。优选在本发明方法中使用乙醇。使用乙醇的纯度，以醇的质量％表示，优选大于 90％，特别优选大于 95％，非常特别优选等于或大于 99％。纯度大于或等于 99 质量％的乙醇可以是，例如，生物乙醇。含水量优选低于 3 质量％，特别优选低于 1 质量％，非常特别优选低于 0.5 质量％。所用醇可借助，例如，共沸蒸馏和 / 或膜方法和 / 或夹带剂蒸馏实现干燥。

[0061] 特别优选采用变性乙醇作为乙醇。所用乙醇非常特别优选是含有作为变性剂的 ETBE，优选浓度介于 0 ～ 5 质量％，更优选 0.005 ～ 1 质量％，特别优选 0.05 ～ 1 质量％，特别优选 0.01 ～ 0.2 质量％ ETBE 的乙醇。在德国，特别优选采用含有至少 0.085％（体积）变性剂的乙醇。

[0062] 预反应

[0063] 原料，即，醇和含异丁烯和 1- 丁烯的 C_4- 烃混合物，在本发明方法的第一工艺步骤中在预反应中彼此起反应。预反应可在 1 或多个预反应器中实施。预反应器可以是传统固

定床反应器（管壳式反应器、绝热固定床反应器、循环反应器等）、搅拌釜或其组合。至少一个预反应器的反应条件优选地选择为能使当反应混合物离开最后一个反应器时异丁烯已与醇反应到或接近与 ATBE 平衡的程度。

[0064] 预反应器 / 预反应器们可操作在优选介于 10 ～ 160℃，更优选 30 ～ 110℃的温度。预反应器 / 预反应器们中的压力优选介于 5 ～ 50bar$_{绝对}$ (bara)，更优选 7.5 ～ 20bara，特别优选 8 ～ 13bara。

[0065] 醇与异丁烯在预反应器中的摩尔比优选介于 5 ： 1 ～ 0.9 ： 1，更优选 2 ： 1 ～ 1 ： 1，特别优选 1.2 ： 1 ～ 1 ： 1。在预反应器中的该比值可通过喂入适当数量醇到第一预反应器中或存在的预反应器中每一个中加以调节。

[0066] 在优选的实施方案中，异丁烯的反应在至少 2 个预反应器中实施，其中第一反应器作为绝热固定床反应器操作在循环（循环反应器）模式，而随后的预反应器 / 预反应器们则作为不带循环的固定床阶段运行。循环量与新进料的比例 (C_4-烃类和醇，特别是乙醇）优选介于 0.5 ～ 20t/t，特别优选 1 ～ 5t/t，非常特别优选 2 ～ 3t/t。循环反应器优选具有 35 ～ 50℃的进口温度和 50 ～ 70℃的出口温度，并优选地操作在 10 ～ 13bara 之下。鉴于醇 / 异丁烯与 ATBE 之间，特别是乙醇 / 异丁烯与 ETBE 之间的热力学平衡在低温下偏向于醚的一侧，故当采用多个预反应器时，其中第一反应器优选地操作在比其后的反应器高的温度（高反应速率）（充分利用平衡位置）。预反应特别优选采用具有 3 个串联的预反应器的反应器系统实施，其中第一预反应器作为循环反应器操作，而 2 个随后的预反应器则操作在单程模式。可能有利的是，当用于预反应时，存在多个，优选 2 个这样的预反应器系统以便在维修的情况下，例如，预反应系统之一的一个预反应器上更换催化剂时，其它预反应器系统中可继续运行而不致中断生产（尽管以降低的产量）。

[0067] 当采用包含 3 个反应器的预反应器系统时，预反应器优选地操作在 30 ～ 80℃，更优选 40 ～ 75℃的温度，和 5 ～ 20bara，更优选 7 ～ 15bara 的压力下，其中诸反应器中的设定温度优选地从第一到最后反应器依次递减。循环反应器下游的预反应器 / 预反应器们优选具有 30 ～ 50℃，更优选 30 ～ 40℃的进口温度，和 35 ～ 45℃的出口温度，并同样优选操作在 8 ～ 13bara 的压力下。

[0068] 反应蒸馏塔中的反应和分离

[0069] 从第一工艺步骤，即，预反应，获得的反应混合物在反应蒸馏中进行进一步处理。反应蒸馏优选在具有至少一个反应区和至少一个蒸馏区的反应蒸馏塔中进行。在反应区中，优选同时发生反应和蒸馏。所使用的反应蒸馏塔具有 1 个反应区或多个反应区，其中在最顶部反应区上方和最底部反应区下方各有一个蒸馏区。反应蒸馏塔特别优选具有在顶和底都连接一个纯蒸馏区的反应区。

[0070] 反应区优选具有 5 ～ 100，更优选 20 ～ 50 块理论板。位于最底部反应区下方的蒸馏区优选具有 10 ～ 40，更优选 15 ～ 35，非常特别优选 15 ～ 25 块理论板。如果一个蒸馏区存在于最顶部反应区上方，它优选具有 2 ～ 20，更优选 5 ～ 15，非常特别优选 5 ～ 10 块理论板。

[0071] 来自预反应器或预反应器系统的反应产物进料优选地喂入到反应蒸馏塔中，位于蒸馏塔最底部反应区下方的区域中。该反应蒸馏塔的进料优选在该蒸馏区的第 3 ～第 15 块理论板的区域，特别优选在第 6 ～第 12 块理论板的区域引入（理论板自下而上编号）。

[0072] 倘若需要或要求向反应蒸馏塔中引入其他醇，这应优选地在反应区的区域实施。

[0073] 可能有利的是，进入反应蒸馏塔的进料（来自预反应的反应混合物）含有多于所存在的异丁烯完全反应所消耗的醇。醇过量优选应至少大到足以存在能形成醇与 C_4- 烃类的共沸物的醇。另外，为达到超过 99.5％的异丁烯转化率，更高的醇过量，特别是乙醇过量，优选地应用于本发明方法中。为此所需要的醇数量可喂入到反应蒸馏塔的反应区中和 / 或到侧线反应器中。

[0074] 从预反应器或预反应器系统到反应蒸馏塔的进料的温度，不论其组成、塔内反应压力和产量如何，优选介于 50℃～ 80℃的范围，更优选 60℃～ 75℃，特别优选刚好低于或处于，优选低于，塔压下的进料混合物的沸点。

[0075] 异丁烯与醇在反应蒸馏中生成 ATBE 的反应发生在，视压力而定，优选地介于 40℃～ 120℃的温度范围，更优选 60℃～ 90℃，特别优选 65℃～ 85℃（催化剂区中的温度：塔底的温度可能显著地更高）。如果按本发明方法异丁烯与乙醇起反应生成 ETBE，则反应蒸馏塔中的反应优选发生在，视压力而定，40℃～ 120℃范围的温度，更优选 60℃～ 90℃，特别优选 65℃～ 85℃。

[0076] 异丁烯与醇在反应蒸馏塔中的反应优选地在 3bara ～ 15bara 的压力下进行，在塔顶测定，更优选 7bara ～ 13bara，特别优选 8bara ～ 12bara。

[0077] 塔中催化填料的水力负荷优选介于其液泛点负荷的 10％～ 110％，更优选 20％～ 70％。就本发明目的而言，蒸馏塔的水力负荷是上升蒸汽物流与下降液物流沿塔横断面的均一水力学 (str ö mungstechnische) 负荷。负荷上限是蒸汽和下降液流的某一最大负荷，超过这一点，分离效率将由于上升蒸汽流对下降液流的夹带或拦液而下降。负荷的下限是某一最低负荷，低于这一点，分离效率将由于塔，例如，塔盘的不规则流动或空运转而下降或发生障碍 (Vauck/Müller,,,Grundoperationenchemischer Verfahrenstechnik“, S.626, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.)。在液泛点，由气体传递给液体的剪切应力变得如此之大，以致整个液体量以液滴形式被夹带在气体中并一直被它携带，或者在塔内发生相转变 (J.Mackowiak, ″ Fluiddynamik von Kolonnen mit modernen Füllk ö rpern und Packungenfür Gas/Flüssigkeitssysteme″, Otto Salle Verlag1991)。

[0078] 在本发明方法中，可能有利的是，反应蒸馏塔操作在小于 1.5 的回流比下，优选在 0.6 ～ 1.2 的回流比下，特别优选在 0.7 ～ 1.1 的范围。

[0079] 作为从反应蒸馏塔的塔顶产物，可取出含醇，特别是含乙醇馏出液，它具有，以其中存在的 C_4- 烃类为基准计，小于 2000wppm 的残余异丁烯浓度，优选小于 1000wppm，特别优选小于 600wppm。该塔顶产物优选具有小于 2000wppm，以塔顶产物中的 1- 丁烯为基准计，的异丁烯浓度。塔顶产物中存在的醇可借助，例如，萃取步骤，特别是以水萃取，分离出来。痕量丁二烯可利用选择氢化 (SHP) 从获得的产物，通常亦称作抽余油 II，中去除。该混合物可用蒸馏分离为 1- 丁烯、异丁烷和 2- 丁烯与正丁烷的混合物，或分离为 1- 丁烯、2- 丁烯和正丁烷。

[0080] 作为塔顶产物获得的 C_4- 烃流可利用所描述的方法后加工，从而给出一种 1- 丁烯，其异丁烯含量，以其中存在的 1- 丁烯为基准计，小于 2000wppm，优选小于 1500wppm。照此方式制备的（纯）1- 丁烯是热销中间产物。它可在，例如，聚乙烯 (LLDPE 或 HDPE)，和乙

烯－丙烯混合聚合物的制备中作为共聚单体使用。它也可用作烷基化剂加入并且是制备2-丁醇、氧化丁烯、戊醛的原料。

[0081] 按照本发明制备的几乎不含异丁烯的抽余油 II 的进一步用途是用于制备正丁烯低聚物，特别是用 Octol 法。

[0082] 线型丁烯分离或反应后从抽余油 II 剩下的烃流，任选可在氢化 (CSP) 后进一步加工从而产出异丁烷和正丁烷。

[0083] 从反应蒸馏获得的塔底产物是一种混合物，优选地包含至少 75 质量%，更优选至少 90 质量%，特别优选至少 95 质量% ATBE。另外，它含有一部分多余乙醇。该混合物可用作四冲程燃料的成分。要求的话，该混合物可进一步加工以生产出具有较高纯度的 ATBE。

[0084] 任选，一股富含醇，特别是乙醇，的侧线流可从反应蒸馏塔的下部取出，优选从最底部蒸馏区的区域并且，作为醇源或乙醇源循环，任选，在进一步加工之后，至设备中，例如，至预反应器中。

[0085] 本发明方法使用的反应蒸馏塔连接侧线反应器，在该反应器中，实施第三工艺步骤。

[0086] 侧线反应器的进料优选取自反应蒸馏塔的最底部反应区下方的一点。侧线反应器的进料优选地取自从反应蒸馏塔中最底部反应区下方的集液堰流下的液体或取自最底部反应区下方的蒸馏盘的降液管。侧线反应器的进料特别优选取自反应蒸馏塔中紧靠最底部反应区下方的收集盘的降液管。侧线抽出液体的设计详细描述在文献中，例如，N.Lieberman,Process Design for Reliable Operation,Gulf Publishing Co,1988,New York,1990。作为例子，在图 2a 和图 2b 中表示出 2 种工业上实现的可能。可能有利的是，收集从烟囱盘 KB 或收集盘 S 上的反应区流下的液体。在此种工况中，有利的是通过降液管 A 将液体送至位于比反应区下面的第一蒸馏盘略低的塔底集液堰 V 中。由此，侧线抽出硫 E 经塔壁的一个接口被抽出。为避免沸腾混合物在抽出接口中的部分蒸发，可能有利的是将接口设计成“自放空流动”式的。由于侧线抽出集液堰的位置较低，接口处的压力将增加，由此部分蒸发的危险就进一步减少了。考虑到侧线反应器可能出故障（例如，由于控制错误或泵故障），有利的是保证有足够大的体积流量从烟囱盘的降液管 A 落入到蒸馏盘 D 上去。一个这样能做到这一点的例子表示在图 2a 中。侧线反应器的进料 E 非常特别优选从高于反应蒸馏塔的点 Z 的一点抽出，其中点 Z 为从侧线反应器获得的反应混合物喂入到反应蒸馏塔中的一点。这样一种抽出点表示在图 2b 中。

[0087] 在本发明方法中，优选采用至少 70%，更优选至少 80%，特别优选至少 90%，优选 95%，非常特别优选 100%在反应蒸馏塔的侧线反应器进料抽出点的内部液流（内部回流）作为侧线反应器的进料。

[0088] 从侧线反应器或一系列侧线反应器的最后一个反应器获得的反应混合物优选循环到反应蒸馏塔的反应区下方的一点。该反应混合物优选循环到来自预反应器的反应混合物喂入到反应蒸馏塔内那一点上方的一点。从侧线反应器获得的反应混合物特别优选喂入到紧靠反应区下方的收集盘的降液管中，或者到紧靠蒸馏区下方的第一蒸馏盘的降液管中，或者到反应蒸馏塔蒸馏区下方的第二蒸馏盘上去。如果从侧线反应器获得的反应混合物喂入到也从中抽出侧线反应器进料的降液管中，则它优选地在侧线反应器进料抽出点的下方喂入。替代将从侧线反应器获得的反应混合物循环到降液管中，它也可，特别是，循环

到反应区底下的第一盘上去。

[0089] 侧线反应器

[0090] 侧线反应器可具有多个反应区或由多个串联的分反应器组成。作为侧线反应器或分反应器，可以使用传统固定床反应器（管壳式反应器、绝热固定床反应器、循环反应器等）。侧线反应器优选地操作在单程模式。侧线反应器装有上面提到的酸催化剂。侧线反应器可完全被催化剂充满或者具有催化剂区和不充填催化剂的区。在本发明方法中，侧线反应器优选操作在 0.5 ～ 20h^{-1}，更优选 5 ～ 15h^{-1}，特别优选 10-14h^{-1} 的特定催化剂负载 (LHSV)。

[0091] 侧线反应器优选操作在 20 ～ 100℃，更优选 40 ～ 90℃，特别优选 50 ～ 80℃的温度。如果侧线反应器具有多个反应区或存在多个分反应器，则它们可操作在相同或不同的温度。如果反应区或分反应器操作在不同温度，则有利的是，让某一反应区或分反应器操作在高于后面的反应区或后面的分反应器的温度。

[0092] 可能有利的是，将侧线反应器的进料温度设定在反应蒸馏塔反应区平均温度以下 0 ～ 40K，优选 5 ～ 30K，特别优选 10 ～ 20K。这可通过，例如，在侧线反应器进料进入侧线反应器之前利用 1 或多个冷却器冷却它来实现。作为冷却器，可以是公知的冷却器，例如，空气冷却器或水冷却器。特别有利的是，让侧线反应器进料在至少一个冷却器中用从侧线反应器循环到反应蒸馏塔的反应混合物进行冷却。

[0093] 侧线反应器中的压力优选设定得比反应蒸馏塔的操作压力高出 0 ～ 10bar，更优选高出 0.5 ～ 5bar，特别优选高出 1 ～ 3bar。

[0094] 侧线反应器优选操作在使至少部分反应蒸馏塔的回流起反应直到或接近达到热力学平衡的状态。

[0095] 在本发明方法中，侧线反应器优选操作在侧线反应器进料中醇与异丁烯的摩尔比介于 20 ：1 ～ 1 ：1，更优选 10 ：1 ～ 1.5 ：1，特别优选 5 ：1 ～ 2 ：1 的状态。如果侧线反应器进料的醇含量，从反应蒸馏塔出口处测定，过低，则有利的是向侧线反应器的进料中喂入附加醇。也有利的是，向侧线反应器本身中喂入附加醇，特别是直接到侧线反应器的装催化剂的区内。

[0096] 本发明方法可以获得，特别是作为反应蒸馏塔的塔顶产物，含有至少 25 质量%，优选 25 ～ 95 质量% 1- 丁烯，0.5 ～ 7 质量%醇 ROH，其中 R ＝甲基或乙基，以及 10 ～ 2000wppm，优选 10 ～ 600wppm 异丁烯的组合物。该组合物优选含有浓度小于 2000wppm，以组合物中存在的 1- 丁烯为基准计，的异丁烯。该组合物可任选地含有最高 1 质量%丁二烯。

[0097] 本发明方法和所用设备在下面将借助图 1 ～图 4 加以详细说明，但本发明方法不局限于仅作为例子举出的这些实施方案。

附图说明

[0098] 图 1 示意地表示可用于实施本发明方法的设备。表示工业过程惯用的物流，例如，冷却水流、循环流或循环返回流，和 / 或惯用设备如热交换器或分离器，有时为清楚起见在图 1 中做了省略。在图 1 所示本发明方法的实施方案中，C_4- 烃混合物（例如，抽余油 I 或选择性加氢裂化 -C_4）与醇 (2a) 在装有酸催化剂的反应器 (3) 中起反应生成含 ATBE 的混合物，后者被喂入到反应蒸馏塔 (5) 的底段 (5a)。进一步数量的醇 (2b) 可引入到同样含

有酸催化剂的催化剂填料 (5b) 中或催化剂填料 (5b) 的上方。反应蒸馏塔的内部液流的一部分 (9)，任选连同加入的进一步的乙醇 (2c) 一起在同样装有酸催化剂的侧线反应器中起反应。离开侧线反应器 (10) 的反应混合物 (11) 优选地被喂入到段 (5a) 的最顶部盘上去。异丁烯含量，以 1- 丁烯含量为基准计，小于 2000wppm 的含醇 C_4- 流作为塔顶产物 (7) 获得。一种含超过 75％ ATBE 的混合物作为塔底产物获得。任选可抽出一股富醇侧线流 (8)，可将它反馈到装置中，例如，到预反应器 (3) 中。

[0099] 图 2a 和图 2b 示意地表示侧线抽出方案的几种实施的可能性。

[0100] 图 2a 表示一种单流盘的可能式样。按此式样，从反应区下流的液体被收集在配备烟囱 K 的烟囱盘 KB(或收集盘 S) 上。液体经降液管 A 流入到稍低的下集液堰 V，由此用于喂入侧线反应器的抽出流 E 经接口被抽出。由侧线反应器获得的反应混合物经进口 Z 直接喂入到蒸馏盘 D 上去。

[0101] 图 2b 显示一种双流盘的可能式样。按此式样，从反应区下流的液体被收集在配备 2 个烟囱 K 的收集盘 S(或烟囱盘 KB) 上。液体引入到降液管 A 中，管 A 具有带有溢流的端罩 A ¨。给侧线反应器的抽出流 E 被从端罩 A ¨ 上方抽出。从侧线反应器获得的反应混合物经端罩 A ¨ 下方的进口 Z 喂入到蒸馏盘 D 上去。

[0102] 图 3 以曲线形式表示出侧线流的数量对如同在实施例 2 中获得的馏出液中残余异丁烯浓度的影响。

[0103] 图 4 以曲线形式表示出侧线反应器中的催化剂数量对，如同在实施例 2 中获得的馏出液中残余异丁烯浓度的影响。

[0104] 下面的实施例用于说明本发明但不对本发明应用范围构成限制，后者由本说明书和专利权利要求书定义。

[0105] 具体实施方式

[0106] 实施例

[0107] 下面的范例计算是采用模拟程序 ASPEN Plus 完成的。为产生透明、可重现数据，使用的物流数据仅限于普遍可得的那些。这样做令本领域技术人员容易理解这些计算。尽管所用方法对于工业装置设计尚不够精确，但 2 个范例计算之间的定性差异仍可恰当地重复。

[0108] 实施例 1(对比例，不带侧线反应器的设备)

[0109] 为便于理解，范例计算是基于文献所载动力学、平衡常数，以及 ASPEN Plus 12.1 版中的汽 - 液平衡进行的。

[0110] 关于动力学，选择 Fitéet al.1994[Fité, C., Iborra, M., Tejero, J., Izquierdo, J.F., und F.Cunill :Kinetics of the Liquid-Phase Synthesis of Ethyl tert-Butyl Ether, Ind.Eng.Chem.Res.1994,33,581-591] 的方法。这里，采用同一工作组发表的平衡常数 [Vila M., Cunill, F., Izquierdo, J.F., Tejero J., und Iborra, M., :Equilibrium Constants forEthyl tert-Butyl Ether Liquid-Phase Synthesis, Chem.Eng.Commun., 1993,124,223-232]。汽 - 液平衡，则采用 ASPEN 中修改的 UNIFAC-Dortmund 法。

[0111] 组成为预反应器和反应塔的单段法是公知的，例如，公开在关于 MTBE 制备的 EP 1199 296 中，将它选作对比方法。本发明方法的实施例与对比方法所有的参数均相同，只是在反应塔的反应区下方安装了侧线反应器。

[0112] 10t/h C_4-混合物的流，异丁烯含量28质量%、1-丁烯含量35质量%如图2所示，作为进料，并与2540kg/h（对应于10%浓度的乙醇过量，以提高反应选择性）的乙醇流进行混合。异丁烯借助与乙醇反应生成ETBE被从该进料混合物中去除，去除程度达到，使该抽余油II流的进一步加工（乙醇萃取和2-次蒸馏）给出1-丁烯含量99.7质量%且异丁烯含量最大2000ppm的2000kg/h 1-丁烯流。鉴于在1-丁烯蒸馏中，异丁烯选择地在1-丁烯产物中被检出，故根据经验，异丁烯浓度将提高为大约3倍。为达到1-丁烯的产品规格，在ETBE装置中必须生产出最大异丁烯浓度为600ppm的抽余油II。

[0113] 该进料混合物首先被喂入到预反应器（数据见表3）中。预反应器作为等温反应器操作在40℃和10bar下。在催化剂体积为约27m^3的条件下，随后达到约91%的平衡转化率。于是，反应塔进料的异丁烯浓度为2.0质量%。

[0114] 表2：预反应器的进料-和产物组成

[0115]

	预反应器			
	进料		产物	
	[kg/h]	[%]	[kg/h]	[%]
异-丁烷	300	2.4	300	2.4
异-丁烯	2800	22.3	251.7	2.0
1-丁烯	3500	27.9	3500	27.9
n-丁烷	1000	8.0	1000	8.0
反式-丁烯	1600	12.8	1600	12.8
顺式-丁烯	800	6.4	800	6.4
ETBE	0	0.0	4640.6	37.0
EtOH	2540	20.3	447.7	3.6
合计	12540	100	12540	100.0

[0116] 表3：预反应器和侧线反应器的数据

[0117]

	预反应器	侧线反应器
直径[m]	2.5	0.8
长度[m]	5.5	2.0
催化剂体积[m^3]	27.0	1.0

[0118] 反应塔具有60块理论塔板。进料，在预热至接近其沸点后，被引入到板50（从顶部数起，冷凝器＝板1）上。反应区从板12延伸至板34。另外，在板26喂入143kg/h的附加乙醇流。操作压力是10$bar_{绝对}$，回流比L/D是1。

[0119] 反应区的水力学和催化剂体积根据关于反应填料Sulzer Katapak SP12[Behrens，M，Olujic，Z.und P.J.Jansens：CombiningReaction with Distillation-Hydrodynamic and Mass Transfer Performance of Modular CatalyticStructured Packing，Chemical Engineering Research and Design，2006，

84(A5):381-389]的公开数据确定。据此,该填料含有约25%(体积)催化剂。分离效率可估计为约2块理论板每米填料高度。根据填料的F因素等于约1.1 $Pa^{0.5}$,算出反应区的直径为1m。下流密度是17.6m^3/(m^2*h)。这些数据总括在表4中。因此反应区的催化剂体积为约0.1m^3每块理论板,或总共2.3m^3。

[0120] 表4:反应区的催化剂体积

[0121]

直径[m]	1
HETP[m]	0.5
体积/板[m^3]	0.4
催化剂含量[%]	25%
催化剂体积[m^3]	0.1
反应板数[-]	23
床高[m]	11.5
催化剂体积[m^3]	2.3

[0122] 在对比方法中,反应塔达到910ppm的馏出液中残余异丁烯浓度。因此,超过2700ppm的异丁烯存在于1-丁烯产品中,因此达不到规格要求。

[0123] 实施例2(按照本发明)

[0124] 侧线反应器系统的所有参数与参照方法相同,只是所有从填料流回的液体均额外地被作为几乎全部侧线抽出流从紧靠反应区(板34)下方的集液堰取出。该侧线抽出流被冷却至45℃并送过操作在绝热条件下的固定床反应器而不循环。该反应区装有1m^3催化剂(关于数据,见表3)。从侧线反应器出来的产物,在加热至沸点后,反馈到塔的紧靠抽出点下方的板35上。

[0125] 在本发明方法中,在侧线反应器的反应塔中达到585ppm的馏出液残余异丁烯浓度。于是,乘上系数3,则在1-丁烯产物中存在的异丁烯几乎不到2000ppm,并且达到规格要求(表5)。

[0126] 表5:抽余液II和1-丁烯产物中包含的残余异丁烯含量

[0127]

	反应塔	带侧线反应器的反应塔
抽余液II中的异丁烯含量	909 ppm	585 ppm
1-丁烯中的异丁烯含量	2727 ppm	1755 ppm

[0128] 预反应器和侧线反应器以及催化反应区填料中的催化剂体积的分布载于表6。如所预期,在2种过程中,为在预反应器中建立平衡都需要催化剂体积的主要部分,约90%。这是由于在40℃进行等温反应程序之故。固定床反应器中的催化剂体积,通过在至少2个反应器中采取沿流动方向温度递减的温控反应可减少到只有约20m^3。正如本发明方法的计算所示,侧线反应器的催化剂体积占总体积的约3.3%或反应蒸馏塔的反应区中的催化剂

体积的 45%。

[0129] 表 6 :催化剂体积

[0130]

	实施例1		实施例2	
预反应器	27.0 m³	92.5 %	27.0 m³	89.4 %
侧线反应器			1.0 m³	3.3 %
催化填料	2.2 m³	7.5 %	2.2 m³	7.3 %
合计	29.2 m³	100 %	30.2 m³	100 %

[0131] 图 3 显示,就计算的实施例而言,侧线反应器相对质量流量对馏出液中残余异丁烯浓度的影响。随着侧线反应器进料量所占百分比的增加,馏出液中异丁烯浓度呈单调下降。在 100%相对质量流量时,在抽出点出现的所有回流液体流被全部抽出。相对质量流量 S/L 被定义为在侧线抽出点抽出的数量与抽出点回流量之比,并被限制在小于或等于 100%(出于模拟技术的原因,小于 100%)的数值。可以清楚地看出,馏出液中的残余异丁烯浓度随着进侧线反应器的相对质量流量呈单调下降。

[0132] 类似地,图 4 显示侧线反应器的尺寸对馏出液中残余异丁烯浓度的影响。侧线反应器的尺寸在这里被表示为基于反应填料中的催化剂体积的数量。可以清楚地看出,在侧线反应器中即便相对催化剂体积很小,仍对馏出液残余异丁烯浓度具有显著影响。如果超过约 25%的催化剂体积安装在侧线反应器中的反应填料中,则馏出液中的残余异丁烯浓度将接近最终数值。在计算实施例中,馏出液中的残余异丁烯浓度在相对催化剂体积超过 40%时便不再明显改变。

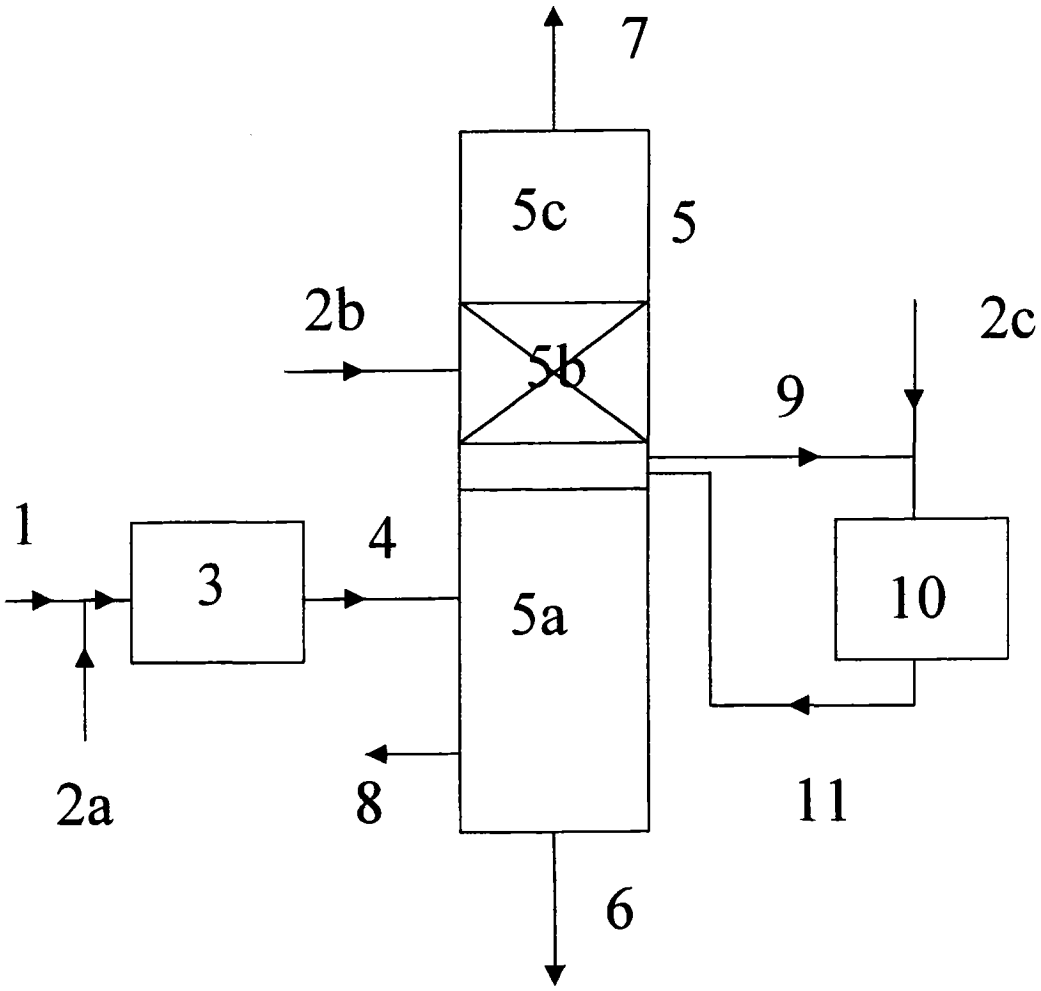


图 1

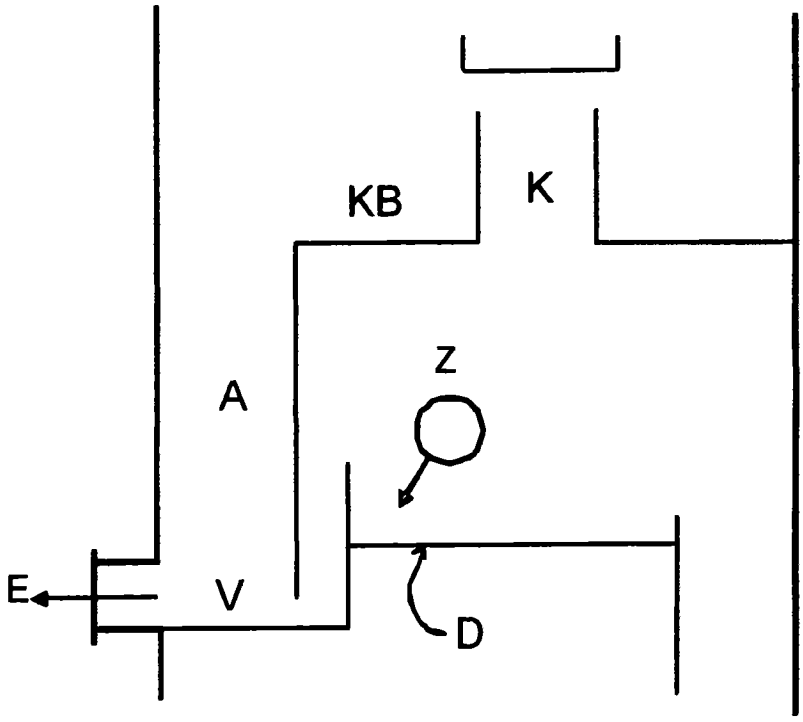


图 2a

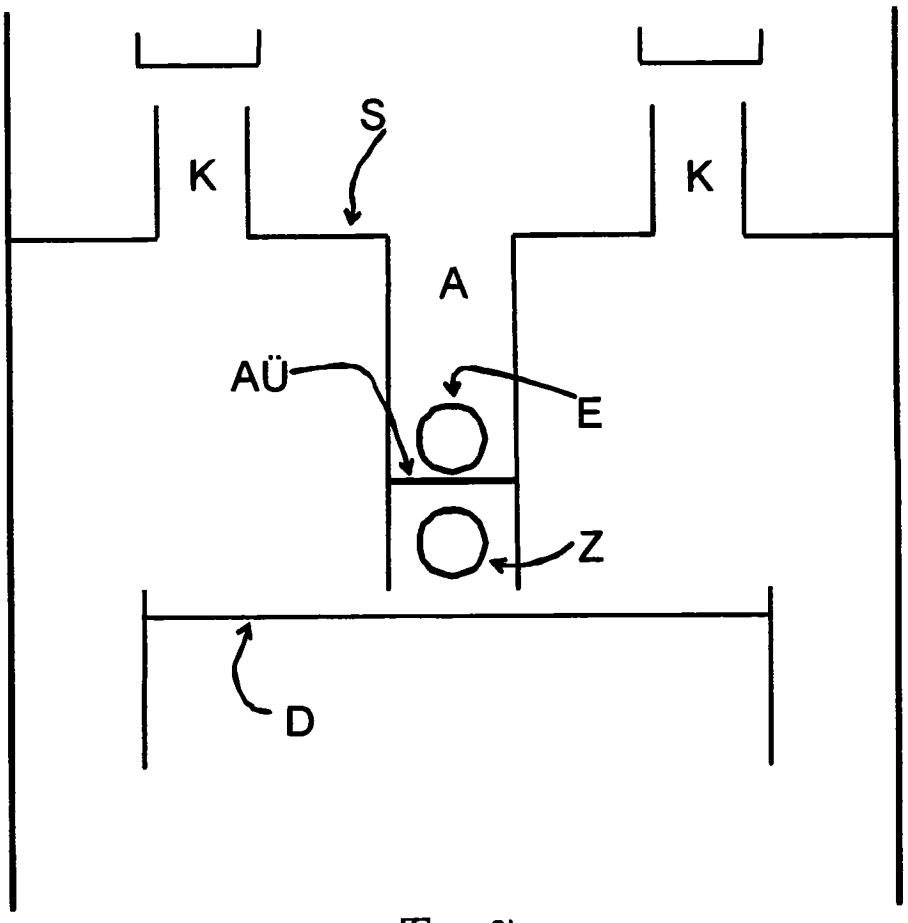


图 2b

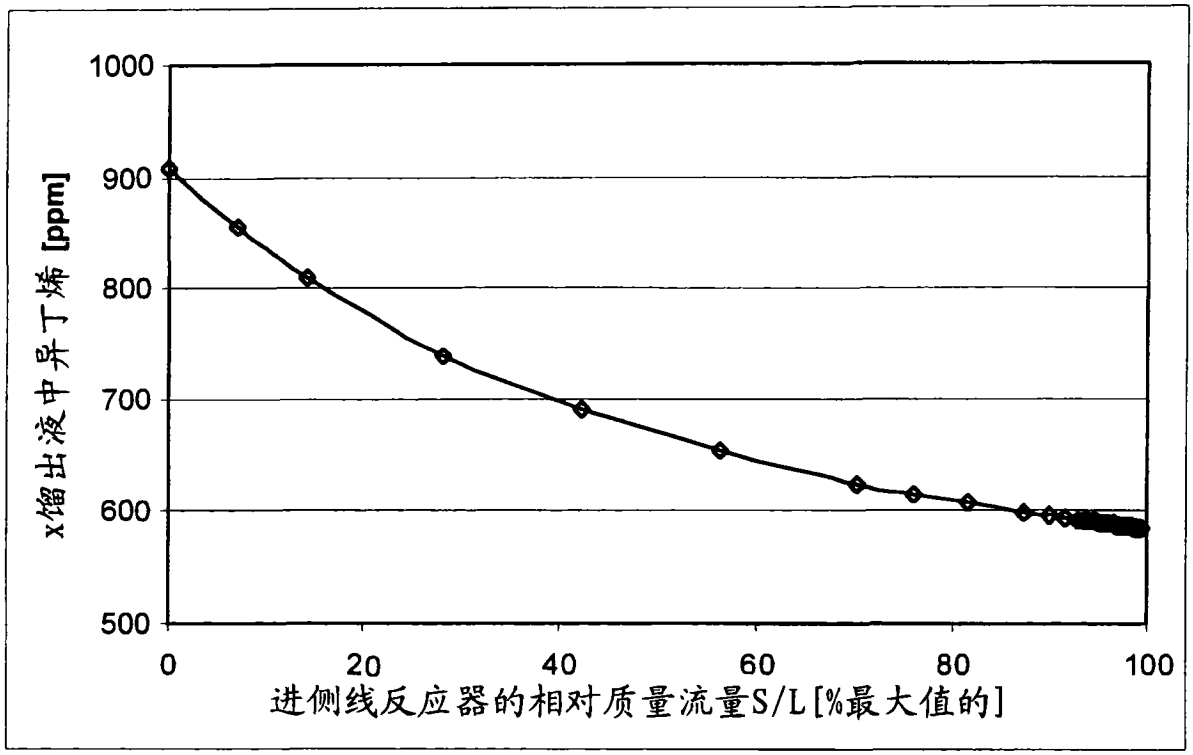

1000
900
800
700
600
500
x馏出液中异丁烯 [ppm]
0
20
40
60
80
100
进侧线反应器的相对质量流量S/L[%最大值的]

图 3

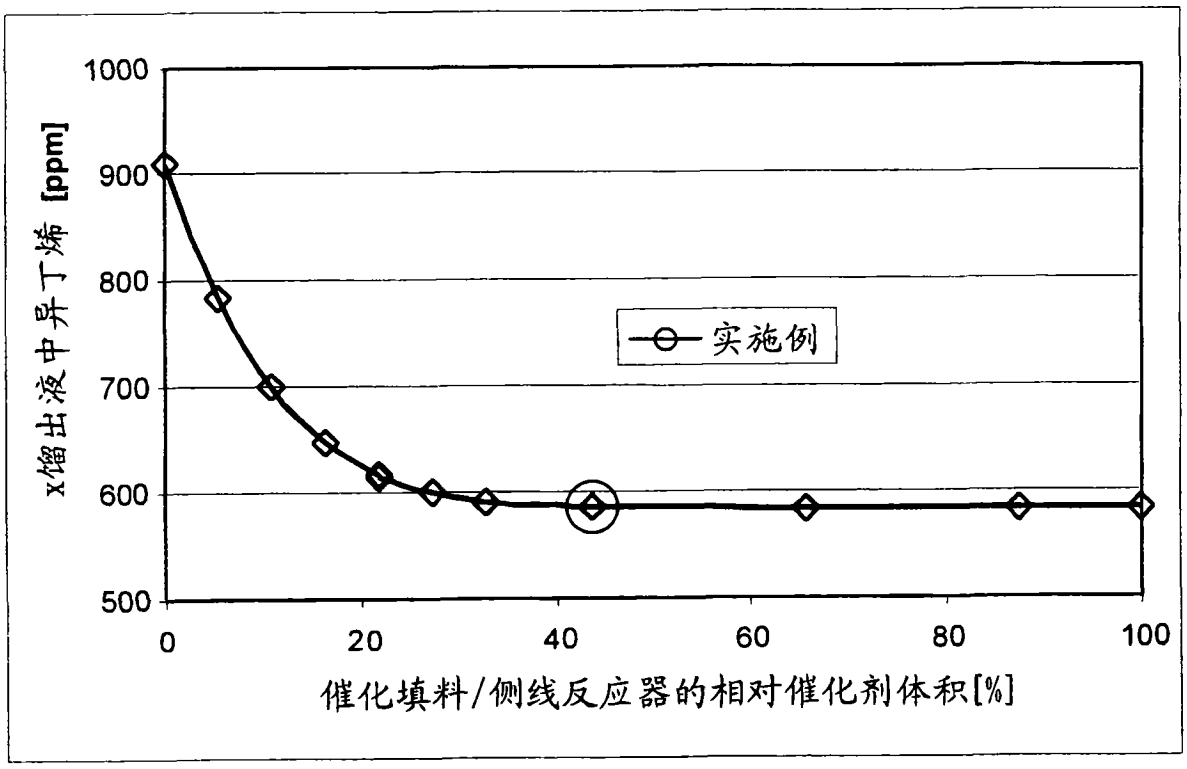

1000
900
800
700
600
500
0
20
40
60
80
100
x馏出液中异丁烯 [ppm]
实施例
催化填料/侧线反应器的相对催化剂体积[%]

图 4