



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105050986 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 11

(21) 申请号 201480017605. X

C07C 5/42(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 03. 18

C07C 5/48(2006. 01)

(30) 优先权数据

C07C 7/04(2006. 01)

13/852, 047 2013. 03. 28 US

C07C 41/42(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 09. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/030992 2014. 03. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/160555 EN 2014. 10. 02

(71) 申请人 环球油品公司

地址 美国伊利诺伊

(72) 发明人 A · G · 博赞诺 S · L · 克鲁帕

T · 弗雷

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘娜 林柏楠

(51) Int. Cl.

C07C 7/20(2006. 01)

C07C 41/34(2006. 01)

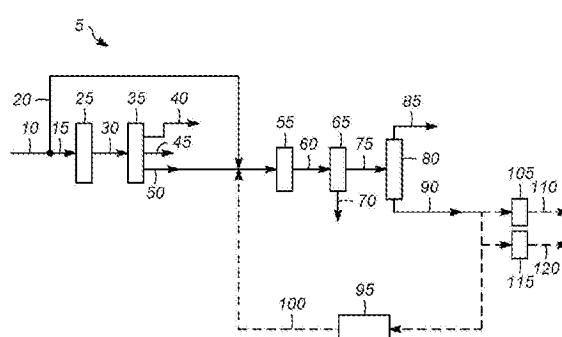
权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

由氧合物制烯烃装置制备丁二烯和混合醚

(57) 摘要

描述了由含氧合物原料制备丁烯的方法。将含氧合物原料转化成烯烃并分离成轻烯烃料流和C₄₊烃料流。然后将C₄₊异烯烃醚化并分离成醚料流和烯烃料流。正C₄烯烃可用于制备丁二烯。



1. 由含氧合物原料 (10) 制备丁烯的方法, 其包括 :

使含氧合物原料 (10) 在氧合物转化反应区 (25) 中在有效将含氧合物原料转化成包含轻烯烃和 C₄₊ 烃的氧合物转化流出物料流 (30) 的反应条件下与氧合物转化催化剂接触, 其中轻烯烃包含乙烯和丙烯且 C₄₊ 烃包含丁烯和戊烯, 丁烯包含正丁烯和异丁烯, 且戊烯包含正戊烯和异戊烯;

将氧合物转化流出物料流 (30) 在分离区 (35) 中分离成轻烯烃料流 (45) 和 C₄₊ 烃料流 (50);

使 C₄₊ 烃料流 (50) 与醚化催化剂在醚化反应区 (55) 中在醚化条件下接触以使异丁烯和叔异戊烯与醇 (20) 反应产生包含正丁烯、正戊烯和醚的醚化流出物料流 (60), 醚包含甲基叔丁基醚和叔戊基甲基醚;

将醚化流出物料流 (60) 分离成醚料流 (70) 和包含正丁烯和正戊烯的烯烃料流 (75)。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其进一步包括将烯烃料流 (75) 分离成正丁烯料流 (85) 和正戊烯料流 (90)。

3. 根据权利要求 2 的方法, 其进一步包括使正丁烯料流与脱氢催化剂在脱氢反应区中在脱氢条件下接触以形成丁二烯。

4. 根据权利要求 2-3 中任一项的方法, 其进一步包括回收正丁烯料流 (85)。

5. 根据权利要求 2-3 中任一项的方法, 其进一步包括 :

使正戊烯料流 (90) 与异构化催化剂在异构化反应区 (95) 中在异构化条件下接触以产生包含异戊烯和正戊烯的异构化异戊烯料流 (100); 和

将异构化异戊烯料流 (100) 送入醚化反应区 (55) 中。

6. 根据权利要求 2-3 中任一项的方法, 其进一步包括回收正戊烯料流 (90)。

7. 根据权利要求 2-3 中任一项的方法, 其进一步包括使正戊烯料流 (90) 与氢化催化剂在氢化反应区 (105) 中在氢化条件下接触以形成正戊烷料流 (110)。

8. 根据权利要求 2-3 中任一项的方法, 其进一步包括将正戊烯料流 (90) 低聚 (115) 以产生 C₁₀₊ 馏出物料流 (120)。

9. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中含氧合物原料 (10) 包含 C₁-C₅ 一元醇且其中醇 (20) 包含 C₁-C₅ 一元醇。

10. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中含氧合物原料 (10) 包含甲醇且其中醇 (20) 包含甲醇。

由氧合物制烯烃装置制备丁二烯和混合醚

[0001] 优先权声明

[0002] 本申请要求 2013 年 3 月 28 日提交的美国申请 No. 13/852,047 的优先权，通过引用将其内容全部并入本文中。

[0003] 发明背景

[0004] 目前，丁二烯来自石油原料的蒸汽裂化。在烃如乙烷、液化石油气、石脑油和瓦斯油的蒸汽裂化中，产生包含烯烃如乙烯、丙烯、丁烯和较重烃的蒸汽裂化产物。来自蒸汽裂化方法的较重烃的组成根据装入蒸汽裂化反应区中的原料而变化。原料越轻，产生越多的轻烯烃。当蒸汽裂化原料的碳数提高时，在较重烃中，形成更多的芳烃。一般而言，通过蒸汽裂化反应产生的 C₄ 馏分可包含 45 重量% 那么多的二烯烃如丁二烯，和 50–60 重量% 单烯烃如正丁烯和异丁烯。15–25 重量% 的 C₄ 馏分包含异丁烯。蒸汽裂化方法是本领域技术人员熟知的。蒸汽裂化方法通常在辐射炉反应器中在升高的温度下进行短的停留时间，同时保持低反应物分压、较高质量速度并在整个反应区实施低压降。

[0005] 然而，预期未来由蒸汽裂化器制备丁二烯会是供不应求的，因为随着石脑油进料至乙烷进料的转变，蒸汽裂化器的原料变得较轻。因此，需要丁二烯的有意制备。这产生的一个问题是在哪里可以找到用于制备丁二烯的合适进料来源。该进料理想地包含正丁烯，具有很少或不具有异丁烯。通常，该进料来自蒸汽裂化。然而，预期由于与预期丁二烯短缺的相同原因：向蒸汽裂化器的较轻进料的转变，存在来自蒸汽裂化器的丁烯的短缺。

[0006] 因此，需要具有很少或不具有异丁烯的经济且实质性的正丁烯原料。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明一方面涉及由含氧合物 (oxygenate) 原料制备丁烯的方法。在一个实施方案中，该方法包括：使含氧合物原料在氧合物转化反应器中在有效将含氧合物原料转化成包含轻烯烃和 C₄₊ 烃的氧合物转化流出物料流的反应条件下与氧合物转化催化剂接触，其中轻烯烃包含乙烯和丙烯且 C₄₊ 烃包含丁烯和戊烯，丁烯包含正丁烯和异丁烯，且戊烯包含正戊烯和异戊烯。将氧合物转化流出物料流在分离区中分离成轻烯烃料流和 C₄₊ 烃料流。使 C₄₊ 烃料流与醚化催化剂在醚化反应区中在醚化条件下接触以使异丁烯和叔异戊烯与醇反应产生包含正丁烯、正戊烯和醚的醚化流出物料流，醚包含甲基叔丁基醚和叔戊基甲基醚。将醚化流出物料流分离成醚料流和包含正丁烯和正戊烯的烯烃料流。

[0009] 本发明另一方面涉及由含氧合物原料制备丁二烯的方法。在一个实施方案中，该方法包括使含氧合物原料在氧合物转化反应器中在有效将含氧合物原料转化成包含轻烯烃和 C₄₊ 烃的氧合物转化流出物料流的反应条件下与氧合物转化催化剂接触，其中轻烯烃包含乙烯和丙烯且 C₄₊ 烃包含丁烯和戊烯，丁烯包含正丁烯和异丁烯，且戊烯包含正戊烯和异戊烯。将氧合物转化流出物料流在分离区中分离成轻烯烃料流和 C₄₊ 烃料流。使 C₄₊ 烃料流与醚化催化剂在醚化反应区中在醚化条件下接触以使异丁烯和叔异戊烯与醇反应产生包含正丁烯、正戊烯和醚的醚化流出物料流，醚包含甲基叔丁基醚和叔戊基甲基醚。将醚化流出物料流分离成醚料流和包含正丁烯和正戊烯的烯烃料流。将烯烃料流分离成正丁烯料流和正戊烯料流。使正丁烯料流与脱氢催化剂在脱氢反应区中在脱氢条件下接触以形成丁

二烯。

[0010] 附图简述

[0011] 图 1 为对本发明方法的一个实施方案的阐述。

[0012] 图 2 为对本发明方法的可选实施方案的阐述。

[0013] 发明详述

[0014] 本发明通过加工在氧合物制烯烃 (OTO) 方法如甲醇制烯烃 (MTO) 方法中产生的 C₄ 和 C₅ 烯烃以共同产生正丁烯和戊烯以及甲基叔丁基醚 (MTBE) 和叔戊基甲基醚 (TAME) 而解决了用于丁二烯制备的原料短缺问题。正丁烯可用于制备丁二烯。

[0015] 组合 C₄ 和 C₅ 烯烃料流的醚化改进了方法的经济性。由于产生少量异丁烯，单独的 C₄ 烯烃料流是太小的。然而，C₅ 烯烃的包含改进了醚的总收率。

[0016] OTO 方法，特别是 MTO 方法目前用于将醇如甲醇转化成轻烯烃，即乙烯和丙烯。这些方法对乙烯和丙烯的制备而言是高选择性的，但在一些情况下还具有一些 C₄₊ 烯烃的副产物产生。在常规加工中，可将来自 OTO 装置的 C₄ 烯烃副产物送入烯烃裂化加工装置或 OCP 中，其中将烯烃进一步裂化以产生额外量的轻烯烃。

[0017] 已发现随着合适的催化剂选择，来自 OTO 装置的 C₄ 烯烃副产物在正丁烯浓度方面是高的，且在链烷烃和支化烯烃浓度方面是低的。因此，来自 OTO 的 C₄ 烯烃副产物是制备正丁烯以及制备丁二烯的非常合适的原料。然而，C₄ 烯烃料流包含一些小浓度的异丁烯。重要的是注意甚至低浓度的异丁烯对下游加工而言可能是有问题的。例如，异丁烯与 1-丁烯共同沸腾，因此必须在 1-丁烯回收以前除去。还已知异丁烯在将丁烯氧化脱氢成丁二烯中可能是有问题的，因为异丁烯可导致形成不想要的副产物。因此，即使是稀的，必须将异丁烯从 C₄ 烯烃料流中除去。该步骤可通过醚形成而进行。

[0018] 还已发现来自 OTO 装置的 C₅ 烯烃副产物是相当地更加高度支化的，具有显著量的异戊烯。熟知异戊烯可与甲醇反应产生叔戊基甲基醚 (TAME)。

[0019] 本发明寻求使用关于除去异丁烯的需要与关于通过醚装置制备 MTBE 和 TAME 的机会的协同作用。本发明还寻求使用共同的氧合物进料用于向 OTO 装置和醚制备装置供料的协同作用。

[0020] 简化方法 5 阐述于图 1 中。例如将甲醇进料 10 分成两个部分 15、20。将进料 15 送入 MTO 反应区 25 中以转化成烯烃。流出物 30 包含 C₂、C₃、C₄ 和 C₅ 烯烃与最少量 C₆ 烯烃的混合物。将流出物 30 在分离区 35 分离成 C₂ 料流 40、C₃ 料流 45 和 C₄₊ 料流 50。C₄₊ 料流包括丁烯、戊烯和更高级烯烃。

[0021] 如本文所用，术语“区”可指包含一个或多个设备件和 / 或一个或多个分区的区域。设备件可包括一个或多个反应器或反应容器、加热器、交换器、管、泵、压缩机和控制器。另外，设备件如反应器、干燥器或容器可进一步包含一个或多个区或分区。

[0022] 来自 MTO 方法的 C₄ 料流是高度线性的，具有 2% 异丁烯和 1% 丁二烯。来自 MTO 装置的 C₅ 料流具有稍微更多的分支，具有 25% 或更大的异戊烯浓度。将组合 C₄ 和 C₅ 料流 50 以及第二部分的甲醇进料 20 供入醚制备装置 55 中，在那里将异丁烯转化成 MTBE 并将叔异戊烯 (2- 甲基 -1- 丁烯和 2- 甲基 -2- 丁烯) 转化成 TAME。将来自醚制备装置 55 的流出物 60 送入分离区 65 中，在那里将其分离成醚料流 70 和烯烃料流 75。来自醚制备装置 55 的烯烃料流 75 合理地不含异烯烃。

[0023] 将烯烃料流 75 送入蒸馏塔 80 中，在那里将其分离成正丁烯料流 85 和正戊烯料流 90。

[0024] 可任选将正丁烯料流 85 分离成 1-丁烯和 2-丁烯以回收 1-丁烯，并可将 2-丁烯送入脱氢成丁二烯。作为选择，可将 1-丁烯和 2-丁烯的混合物脱氢成丁二烯。丁烯脱氢成丁二烯可通过常规催化脱氢路线或者通过氧化脱氢路线进行。

[0025] 可将正戊烯料流 90 送入进一步加工。在一种情况下，正戊烯可在异构化装置 95 中异构化成异戊烯，并且异戊烯料流 100 再循环至醚制备装置 55 中以产生另外的 TAME。在一些情况下，可能更理想的是将戊烯异构化流出物送入分开的 TAME 反应系统（未显示）中。在另一实施方案中，正戊烯料流 95 可在氢化装置 105 中饱和以产生 C₅链烷烃料流 110 用作可能的汽油混合组分。如果氢气由丁烯至丁二烯的脱氢产生，则其可用于饱和。另一选择是使用正戊烯料流 95 作为低聚装置 115 中的二聚或低聚原料以产生 C₁₀产物料流 120。该产物会用作馏出液料流，或者可能重整器进料以制备富芳烃 C₁₀料流。

[0026] 第一步骤是 MTO 方法，更通常是氧合物转化方法，其中通过使氧合物原料与预先选择的催化剂接触而将氧合物原料催化转化成包含脂族结构部分的烃，包括但不限于甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、丁烯以及有限量的其它更高级脂族化合物如戊烯。氧合物原料包含含有脂族结构部分的烃，包括但不限于醇、卤化物、硫醇、硫化物、胺、醚、羰基化合物或其混合物。脂族结构部分优选包含 1-10 个碳原子，更优选 1-4 个碳原子。代表性氧合物包括但不限于甲醇、异丙醇、正丙醇、乙醇、燃料醇、二甲醚、二乙醚、甲基硫醇、二甲硫、甲胺、乙基硫醇、乙基氯、甲醛、丙酮、乙酸、正烷基胺、正烷基卤和正烷基硫，其中烷基具有 1-10 个碳原子，或者其混合物。在一个实施方案中，甲醇用作氧合物原料。

[0027] 稀释剂可用于保持氧合物转化催化剂制备轻烯烃，特别是乙烯和丙烯的选择性。蒸汽通常用作稀释剂。

[0028] 氧合物转化方法可在蒸气相中进行，使得氧合物原料在反应区中与制备每分子具有 2-4 个碳原子的烯烃且具有较少量的更高级烯烃如戊烯有关的有效工艺条件，即有效的温度、压力、WHSV 以及任选有效量的稀释剂下以蒸气相与非沸石分子筛催化剂接触以制备烃。由氧合物转化区产生的烯烃包括乙烯、丙烯、丁烯和戊烯。一般而言，用于制备所需烯烃产物的停留时间可从数秒至数小时变化。应当理解停留时间显著程度地由反应温度、选择的分子筛、WHSV、相（液体或蒸气）和所选择的工艺设计特征决定。氧合物原料流速影响烯烃制备。

[0029] 用于氧合物转化方法的合适条件是熟知的。压力为 0.1kPa(0.001atm) 至 101MPa(1000atm)，或者 1.0kPa(0.01atm) 至 10.1MPa(100atm)，或者 101kPa(1atm) 至 1.01MPa(10atm)。此处关于氧合物转化方法提及的压力为排除所存在的惰性稀释剂（如果有的话），并且当其涉及氧合物化合物和 / 或其混合物时，指原料的分压。可用于氧合物转化方法中的温度可至少部分地取决于所用分子筛催化剂而经宽范围变化。一般而言，方法可在 200°C (392° F) 至 700°C (1292° F) 的有效温度下进行。反应可在这些范围外的压力和温度下进行，但可能不像在该范围内一样好。

[0030] 用于氧合物转化方法中的特定催化剂的选择取决于特定氧合物转化方法和本领域技术人员已知的其它因素，这不需要在本文中进一步讨论。催化剂理想地具有较小的孔。优选的小孔催化剂定义为具有孔，所述孔中至少一部分，理想地大部分具有表征的平均有

效直径,使得吸附能力(如通过标准 McBain-Bakr 重量分析吸附方法使用给定的吸附物分子测量)显示出氧气吸附(平均动力学直径 0.346nm)和可忽略的异丁烷吸附(平均动力学直径 0.5nm)。用于本发明中的某些催化剂具有小于 5 埃的平均有效直径的孔。催化剂的孔的平均有效直径通过 D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley&Sons, New York (1974) 所述的测量测定,通过引用将其全部并入本文中。术语有效直径用于表示有时孔为不规则形状,例如椭圆形,因此孔尺寸通过可吸附的分子而不是实际尺寸表征。理想地,小孔催化剂具有基本均匀的孔结构,例如基本均匀尺寸和形状的孔。合适的催化剂可选自层状粘土、沸石分子筛和非沸石分子筛。

[0031] 煅制形式的沸石分子筛可由以下通式表示:

[0032] $\text{Me}_{2/n}\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{xSiO}_2:\text{yH}_2\text{O}$

[0033] 其中 Me 为阳离子, x 具有 2 至无穷的值, n 为阳离子价且 y 具有 2-10 的值。

[0034] 通常,可使用的熟知沸石包括菱沸石(也称为沸石 D)、斜发沸石、毛沸石、八面沸石(也称为沸石 X 和沸石 Y)、碱沸石、丝光沸石、沸石 A、沸石 P、ZSM-5、ZSM-11 和 MCM-22。其它沸石包括具有高二氧化硅含量的那些,即也可使用具有大于 10,通常大于 100 的二氧化硅:氧化铝比的那些。一种该高二氧化硅沸石为 silicalite;作为本文使用的术语,它包括美国专利 No. 4,061,724 所述二氧化硅多晶型以及美国专利 No. 4,073,865 所述 F- 硅酸盐,通过引用将其并入本文中。

[0035] 非沸石分子筛包括具有合适的有效孔径大小且被基于无水由以下经验式表示的经验化学组成所包括的分子筛:

[0036] $(\text{E}\text{L}_x\text{A}\text{l}_y\text{P}_z)\text{O}_2$

[0037] 其中 EL 为选自硅、镁、锌、铁、钴、镍、锰、铬及其混合物的金属, x 为 EL 的摩尔分数且为至少 0.005, y 为 Al 的摩尔分数且为至少 0.01, z 为 P 的摩尔分数且为至少 0.01 且 $x+y+z = 1$ 。当 EL 为金属的混合物时, x 表示存在的金属混合物的总量。优选的金属 (EL) 为硅、镁和钴,尤其优选硅。

[0038] 用于氧合物转化区的催化剂可掺入固体颗粒中,其中催化剂以有效促进所需烃转化的量存在。在一个方面中,固体颗粒包含催化有效量的催化剂和至少一种优选选自粘合剂材料、填料及其混合物的基质材料以提供给固体颗粒一种或多种所需性能,例如所需催化剂稀释、机械强度等。这类基质材料通常在一定程度上为多孔性质并且可有效或者不能有效地促进所需烃转化。基质材料可促进进料流的转化并且通常提供相对于催化剂对一种或多种所需产物的降低选择性。填料和粘合剂材料包括例如合成和天然存在物质,例如金属氧化物、粘土、二氧化硅、alms、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化钍、二氧化硅-氧化铍、二氧化硅-二氧化钛、二氧化硅-氧化铝-氧化钍、二氧化硅-氧化铝-氧化锆、铝磷酸盐、这些的混合物等。如果基质材料如粘合剂和 / 或填料包括在催化剂组合物中,则非沸石和 / 或沸石分子筛优选包含总组合物的 1-99 重量%,更优选 5-90 重量%,仍更优选 10-80 重量%。包含催化剂和基质材料的固体颗粒的制备是本领域中常用且熟知的,因此在本文中不需要详细讨论。

[0039] C_4 料流的醚化步骤通过使叔 C_5 异烯烃与甲醇反应而由异丁烯和甲醇和 TAME 制备 MTBE。醚化反应在液相中在 30-100°C 的温度下在酸催化剂如磺化大孔有机离子交换树脂的存在下进行。

[0040] 醇与烯烃反应物一起进入醚化区中。醚化区中包含醚化催化剂，其在与醇以及异烯烃和正烯烃接触时会产生醚产物。已知多种材料有效用作异烯烃反应物的醚化催化剂，包括无机酸，例如硫酸、三氟化硼、硅藻土上载磷酸、磷改性沸石、杂多酸和各种磺化树脂。优选使用磺化固体树脂催化剂。这些树脂类催化剂包括酚醛树脂和硫酸的反应产物和磺化苯乙烯树脂，包括用二乙烯基苯交联的那些。特别优选的醚化催化剂为大孔酸形式的磺酸离子交换树脂，例如如美国专利 No. 2, 922, 822 所述具有 5–60% 的交联度的磺化苯乙烯–二乙烯基苯树脂。合适树脂为市售的。专用树脂已描述于本领域中并且包括如美国专利 No. 3, 489, 243 所述磺酰氟乙烯醚和碳氟化合物的共聚物。另一专门制备的树脂由美国专利 No. 4, 751, 343 所述 SiO₂ 改性阳离子交换剂组成。合适树脂的大孔结构在美国专利 No. 5, 012, 031 中详细描述为具有至少 400m²/g 的表面积、0.6–2.5ml/g 的孔体积和 40–1000 埃的平均孔径。预期主题方法可使用如美国专利 No. 4, 330, 679 所述包含一种或多种来自周期表副族 VI、VII 或 VIII 的金属如铬、钨、钯、镍、铬、铂或铁的含金属树脂进行。关于合适的醚化催化剂的其它信息可通过参考美国专利 No. 2, 480, 940、2, 922, 822 和 4, 270, 929 而得到。

[0041] 宽范围的操作条件可用于由烯烃和醇制备醚的方法中。这些中的许多包括蒸气、液体或混合相操作。用蒸气或混合相条件操作的方法可合适地用于本发明中。在一个优选实施方案中，使用液相条件。

[0042] 在液相中操作的方法的醚化条件的范围包括宽范围的合适条件，包括足以保持反应物为液相的超大气压，通常 4.8MPa(g) (700psig) 以下，和 29.4 °C (85 °F) 至 98.9 °C (210 °F) 的温度。甚至在其它轻材料的存在下，0.97MPa(g) (140psig) 至 4.0MPa(g) (580psig) 的压力是足够的。优选的温度范围为 37.8 °C (100 °F) 至 98.9 °C (210 °F)。反应速率通常在较高的温度下较快，但由于较有利的热力学平衡，转化在较低的温度下较完全。因此，高转化率可通过将反应区分成多个阶段，在反应器阶段之间可能具有中间冷却或者使用等温管式反应器，使得最后的反应器阶段可根据需要在较低的温度下操作以达到最高的叔异烯烃平衡转化率而得到。这可用两个反应器最容易地实现。醇与异烯烃的比通常应保持在 1:1–2:1，优选 1.05:1–1.5:1 的范围内。关于用于本发明的合适醚化方法的描述可在美国专利 No. 4, 219, 678, Obenau 等人，和美国专利 No. 4, 282, 389, Droste 等人中找到，将其并入本文中。

[0043] 醚化区选择性地操作以主要仅将叔烯烃转化。因此，正烯烃以最小的产物或副产物转化率通过醚化区。通常使反应器条件最佳化使得醚产物中不想要的正烯烃反应产物如甲基仲丁基醚最小化。因此，醚化区流出物提供醚产物和正烯烃的料流用于分离。

[0044] 来自醚化反应的流出物离开醚化反应区并进入分离区。分离区可以为本领域技术人员已知用于将烃进料流分离成其各个馏分的任何区。在一个优选实施方案中，分离区的排列通常由至少一个蒸馏区组成。大量蒸馏配置可用于分离未反应的甲醇、未反应的 C₄ 和 C₅ 烯烃以及产物醚。作为可能的分馏方案，第一塔可用于将顶部的未反应醇和未反应正丁烯与底部的 TAME、MTBE 和未反应戊烯分离。然后可将底部产物送入下一个塔中，在那里在顶部回收正戊烯并在底部回收 TAME/MTBE。

[0045] 本发明分离区的有用配置是使用包含一个或多个醚化催化剂床的反应性蒸馏塔。蒸馏区可提供未反应异丁烯和叔异戊烯的另外醚化。因此，反应性蒸馏区可用作组合反应

器。通过反应器蒸馏制备醚的方法教导于美国专利 No. 3,634,535 和 4,950,803 中。反应性蒸馏区中所用操作条件通常与本文关于醚化反应区所述那些相同。不需要特定设备或配置将催化剂床保持在反应性蒸馏区的蒸馏段中，并且可使用多种方法将催化剂床或区域结合到反应性蒸馏区内。例如，催化剂可保持在合适的填充材料之间或者可结合到蒸馏塔板本身上。保持催化剂的优选方法是使用美国专利 No. 5,073,236 所述波纹结构装置，通过引用并入本文中。

[0046] 使用反应性蒸馏塔的分馏方案类似于上述方案。反应器产物可进入第一反应性蒸馏塔中，在那里将未反应的异丁烯转化成 MTBE。来自该塔的顶部产物由未反应的甲醇和正丁烯组成，而底部产物可由未反应的戊烯、MTBE 和 TAME 组成。将底部产物送入第二塔，任选反应性蒸馏塔中，在那里另外的异戊烯反应成 TAME，并且未转化的正戊烯在顶部回收，而产物 MTBE 和 TAME 在底部回收。

[0047] 在一些情况下，也可取决于产物规格，通过操作条件的谨慎设计和选择而在单一反应性蒸馏塔中实现异丁烯的转化和异戊烯的转化两者。

[0048] 未转化的正戊烯也适于以不同的方式加工。一种选择是将正戊烯送入烯烃骨架异构化反应段中。烯烃骨架异构化为将正烯烃转化成异烯烃的熟练技术。这类技术使用蒸气相反应条件并产生烯烃的平衡混合物。该技术的商业实例为 Lyondell Bassel 提供的 Trans4m 技术。现在可将来自骨架异构化反应段的流出物合适地送入醚化反应区—第一醚化反应区或者分开的专用醚化反应区中。

[0049] 关于未转化正戊烯的可选加工路线是将其送入二聚或低聚段中。在该段中，正戊烯可转化成癸烯或者更大。产生的癸烯适于重整器的原料。较高碳数的低聚物可适用于馏出物池中。

[0050] 图 2 阐述了方法 205 的一个实施方案，其包括具有丁烯和戊烯分离的醚化方法。将来自 MTO 方法的 C₄₊ 料流 210 与氢气 215 混合并送入任选选择性氢化反应区 220 中，在那里使任何存在的二烯与氢气 215 反应。该反应是理想的，因为异戊二烯和其它 C₅ 二烯可能在醚装置中是反应性的并导致 TAME 产物中的色体。由于与 TAME 分馏的 C₁₀ 二烯类产物，还存在形成胶的潜势。另外，如果想要包括丁烯 -1 回收作为流程图的一部分，则该反应将来自 MTO 方法的进料中的任何 1,3- 丁二烯氢化。丁烯 -1 中的丁二烯产物规格是非常低的，30wppm，所以甚至必须将新鲜进料中痕量 ppm 的丁二烯通过氢化成丁烯而除去，因为异丁烯和 1,3- 丁二烯不能通过分馏分离。

[0051] 将甲醇 225A 与来自选择性氢化反应区 220 的流出物 230 混合并送入第一醚反应区 235 中。将来自第一醚化区 235 的流出物 240 在换热器 245 中冷却并送入第二醚化区 250 中。将来自第二醚化区 250 的流出物 255 送入反应性蒸馏塔 260，其中将流出物 255 分离成包含丁烯和甲醇的顶部料流 265 和包含戊烯、MTBE 和 TAME 的底部料流 270。

[0052] 将顶部料流 265 送入第一水洗区 275 中，在那里将它分离成包含丁烯的料流 280 和包含甲醇和水的料流 285。将包含丁烯的料流 280 送入第一分离区 290 中，在那里将它分离成包含 C₃、二甲醚 (DME)、丁烯 -1 和异丁烯的顶部料流 295，和包含丁烯 -2 和正丁烷的底部料流 300。

[0053] 将顶部料流 295 送入第二分离区 305 中，在那里将它分离成包含 C₃ 和 DME 的顶部料流 310 和包含丁烯 -1 的底部料流 315。设计反应性蒸馏区 260 以满足（即异丁烯转化

率) 料流 315 中关于最大可接受异丁烯含量所需的不管任何产物规格。

[0054] 将来自第一分离区 290 的底部料流 300 送入脱氢区 320 中, 在那里将丁烯-2 脱氢以形成 1, 3- 丁二烯。脱氢产生氢气流 322。将来自脱氢区 320 的流出物 325 送入萃取区 330 中, 在那里将它分离成包含 C₄ 萃余液的料流 340 和包含 1, 3- 丁二烯的料流 345。

[0055] 将来自第一水洗区 275 的包含甲醇和水的料流 285 送入分离区 350 中, 在那里将它分离成包含甲醇的顶部料流 355 和包含水的底部料流 360。使包含甲醇的顶部料流 355 再循环返回并与来自选择性氢化反应区 220 的流出物 230 混合。

[0056] 将来自反应性蒸馏塔 260 的包含戊烯、MTBE 和 TAME 的底部料流 270 送入第二反应性蒸馏塔 365 中。这理想地为间壁塔以避免交替使用两个分开的反应性蒸馏塔的成本并使净 C5 产物流 425 中的异戊烯损失最小化。

[0057] 将底部料流 270 送入第二反应性蒸馏塔 365 的一侧 365A。将来自第一侧 365A 的包含戊烯和甲醇的顶部料流 370 送入第二水洗区 375 中, 在那里将它分离成包含异戊烯和正戊烯的料流 380 以及包含甲醇和水的料流 385。将料流 385 与料流 285 混合并送入分离区 350 中以分离成甲醇和水。

[0058] 将包含异戊烯和正戊烯的料流 380 与氢气 390 混合并送入异构化反应区 395 中, 在那里将正戊烯异构化。将来自异构化反应区 395 的流出物 400 与甲醇 225B 混合并送入第三醚化区 405 中。来自第三醚化区 405 的流出物 410 送入第二反应性蒸馏塔 365 的第二侧 365B。

[0059] 将来自第二侧 365B 的包含正戊烯且贫含叔异戊烯的顶部料流 415 送入第三水洗区 420 中, 在那里将包含正戊烯且贫含叔异戊烯的料流 425 与包含水和甲醇的料流 430 分离。将料流 430 与料流 285 和 385 混合并送入分离区 350 中, 在那里将水和甲醇分离。

[0060] 将来自分离区 350 的底部料流 360 送入第一、第二和第三水洗区 275、375 和 420 中。

[0061] 可根据需要将包含正戊烯的料流 425 如上文图 1 中所述加工。

[0062] 可回收来自反应性蒸馏塔 365 的包含 MTBE 和 TAME 的底部料流 435。

[0063] 尽管图 2 显示使用水洗, 其后甲醇塔而从塔顶料流中除去甲醇, 也可使用其它路线。合适的路线包括但不限于吸附剂基体系。

[0064] 本领域技术人员应当理解未描述或阐述上述方法的各个特征, 例如泵、仪器、热交换和回收装置、冷凝器、压缩机、闪蒸罐、进料罐以及传统上用于烃转化方法的商业实施方案中的其它辅助或杂项工艺设备。应当理解这类伴随设备可用于如本文所述流程图的商业实施方案中。这类辅助或杂项工艺设备可由本领域技术人员不经不当的实验而得到和设计。

具体实施方案

[0065] 尽管连同具体实施方案描述了下文, 应当理解该描述意欲阐述且不限制前述说明和所附权利要求书的范围。

[0066] 本发明第一实施方案为由含氧合物原料制备丁烯的方法, 所述方法包括: 使含氧合物原料在氧合物转化反应区中有效将含氧合物原料转化成包含轻烯烃和 C₄₊ 烃的氧合物转化流出物料流的反应条件下与氧合物转化催化剂接触, 其中轻烯烃包含乙烯和丙烯且

C_{4+} 烃包含丁烯和戊烯，丁烯包含正丁烯和异丁烯，且戊烯包含正戊烯和异戊烯；将氧合物转化流出物料流在分离区中分离成轻烯烃料流和 C_{4+} 烃料流；使 C_{4+} 烃料流与醚化催化剂在醚化反应区中在醚化条件下接触以使异丁烯和叔异戊烯与醇反应产生包含正丁烯、正戊烯和醚的醚化流出物料流，醚包含甲基叔丁基醚和叔戊基甲基醚；将醚化流出物料流分离成醚料流和包含正丁烯和正戊烯的烯烃料流。本发明一个实施方案为经过 (up through) 该段中第一实施方案的该段中先前实施方案中的一个、任何或者所有，其进一步包括将烯烃料流分离成正丁烯料流和正戊烯料流。本发明一个实施方案为经过该段中第一实施方案的该段中先前实施方案中的一个、任何或者所有，其进一步包括使正丁烯料流与脱氢催化剂在脱氢反应区中在脱氢条件下接触以形成丁二烯。本发明一个实施方案为经过该段中第一实施方案的该段中先前实施方案中的一个、任何或者所有，其进一步包括使正戊烯料流与异构化催化剂在异构化反应区中在异构化条件下接触以产生包含异戊烯和正戊烯的异构化异戊烯料流；和将异构化异戊烯料流送入醚化反应区中。本发明一个实施方案为经过该段中第一实施方案的该段中先前实施方案中的一个、任何或者所有，其进一步包括回收正丁烯料流。本发明一个实施方案为经过该段中第一实施方案的该段中先前实施方案中的一个、任何或者所有，其进一步包括回收正戊烯料流。本发明一个实施方案为经过该段中第一实施方案的该段中先前实施方案中的一个、任何或者所有，其进一步包括使正戊烯料流与氢化催化剂在氢化反应区中在氢化条件下接触以形成正戊烷料流。本发明一个实施方案为经过该段中第一实施方案的该段中先前实施方案中的一个、任何或者所有，其进一步包括将正戊烯料流低聚以产生 C_{10+} 馏出物料流。本发明一个实施方案为经过该段中第一实施方案的该段中先前实施方案中的一个、任何或者所有，其中含氧合物原料包含 C_1-C_5 一元醇。本发明一个实施方案为经过该段中第一实施方案的该段中先前实施方案中的一个、任何或者所有，其中醇包含 C_1-C_5 一元醇。本发明一个实施方案为经过该段中第一实施方案的该段中先前实施方案中的一个、任何或者所有，其中含氧合物原料包含甲醇。本发明一个实施方案为经过该段中第一实施方案的该段中先前实施方案中的一个、任何或者所有，其中醇包含甲醇。

[0067] 本发明第二实施方案为由含氧合物原料制备丁二烯的方法，所述方法包括：使含氧合物原料在氧合物转化反应区中有效将含氧合物原料转化成包含轻烯烃和 C_{4+} 烃的氧合物转化流出物料流的反应条件下与氧合物转化催化剂接触，其中轻烯烃包含乙烯和丙烯且 C_{4+} 烃包含丁烯和戊烯，丁烯包含正丁烯和异丁烯，且戊烯包含正戊烯和异戊烯；将氧合物转化流出物料流在分离区中分离成轻烯烃料流和 C_{4+} 烃料流；使 C_{4+} 烃料流与醚化催化剂在醚化反应区中在醚化条件下接触以使异丁烯和叔异戊烯与醇反应产生包含正丁烯、正戊烯和醚的醚化流出物料流，醚包含甲基叔丁基醚和叔戊基甲基醚；将醚化流出物料流分离成醚料流和包含正丁烯和正戊烯的烯烃料流；将烯烃料流分离成正丁烯料流和正戊烯料流；使正丁烯料流与脱氢催化剂在脱氢反应区中在脱氢条件下接触以形成丁二烯。本发明一个实施方案为经过该段中第二实施方案的该段中先前实施方案中的一个、任何或者所有，其进一步包括使正戊烯料流与异构化催化剂在异构化反应区中在异构化条件下接触以产生包含异戊烯和正戊烯的异构化异戊烯料流；和将异构化异戊烯料流送入醚化反应区中。本发明一个实施方案为经过该段中第二实施方案的该段中先前实施方案中的一个、任何或者所有，其进一步包括回收正戊烯料流。本发明一个实施方案为经过该段中第二实施

方案的该段中先前实施方案中的一个、任何或者所有，其进一步包括使正戊烯料流与氢化催化剂在氢化反应区中在氢化条件下接触以形成正戊烷料流。本发明一个实施方案为经过该段中第二实施方案的该段中先前实施方案中的一个、任何或者所有，其进一步包括将正戊烯料流低聚以产生 C₁₀₊馏出物料流。本发明一个实施方案为经过该段中第二实施方案的该段中先前实施方案中的一个、任何或者所有，其中含氧合物原料包含 C₁-C₅一元醇。本发明一个实施方案为经过该段中第二实施方案的该段中先前实施方案中的一个、任何或者所有，其中醇包含 C₁-C₅一元醇。本发明一个实施方案为经过该段中第二实施方案的该段中先前实施方案中的一个、任何或者所有，其中含氧合物原料包含甲醇且其中醇包含甲醇。

[0068] 尽管在本发明的前述详细说明中提出了至少一个示例实施方案，但应当理解存在大量变化方案。还应当理解一个或多个示例实施方案仅为实例，且不意欲以任何方式限制本发明的范围、应用或构型。而是，前述详细说明提供给本领域技术人员执行本发明示例实施方案的方便路线图。应当理解可不偏离如所附权利要求书所述本发明范围而做出对示例实施方案中所述元素的功能和配置的各种改变。

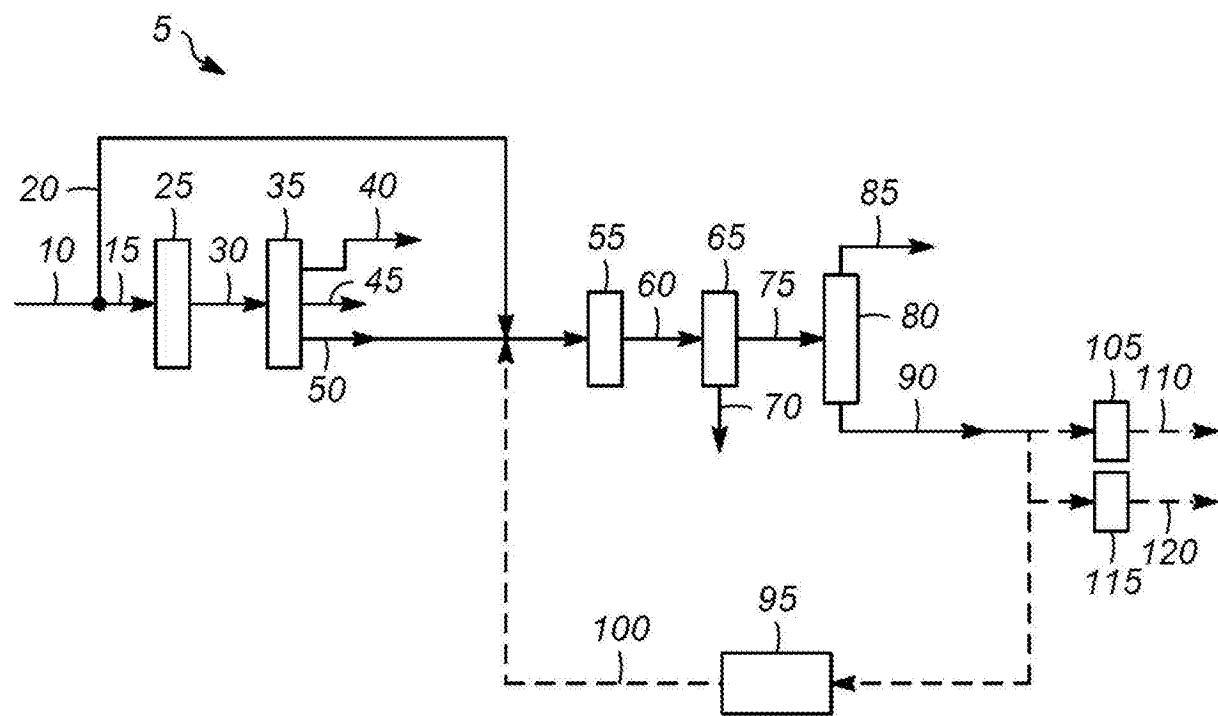


图 1

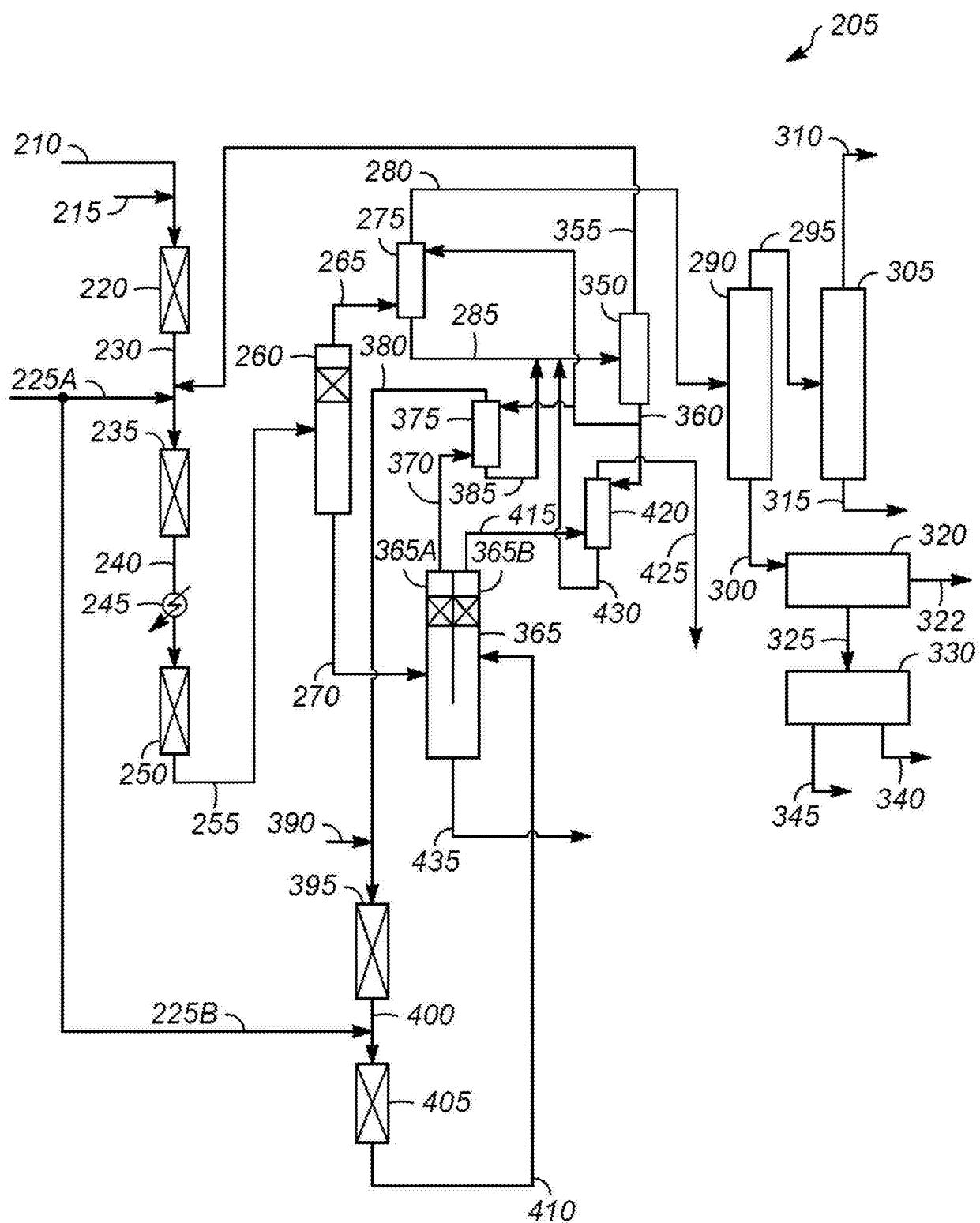


图 2