(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 1990437 B
(45)授权公告日 2012.08.08

(21)申请号 200610156254.8
(22)申请日 2006.12.27
(30)优先权数据
102005062699.8 2005.12.28 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 S·圣地亚哥费尔南德斯 A·里克斯
J·普雷夫克 D·勒特格
M·温特伯格 W·比希肯
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 周铁 李连涛
(51)Int.Cl.
*C07C 7/148*(2006.01)
*C07C 7/04*(2006.01)
*C07C 11/08*(2006.01)
*C07C 41/06*(2006.01)

(56)对比文件
CN 1349964 A,2002.05.22, 全文.

审查员 张靖

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 2 页

(54)发明名称

含1-丁烯料流的精制方法

(57)摘要

含1-丁烯料流的精制方法本发明涉及由至少含有1-丁烯、按1-丁烯计2000wppm到8质量%的异丁烯和可能含正丁烷、异丁烷和/或2-丁烯类的$C_4$烃类的工业混合物I制备按1-丁烯计异丁烯含量低于2000ppm的含1-丁烯级分的方法。

CN 1990437 B

1. 一种由至少含有 1- 丁烯和按 1- 丁烯含量计 2000wppm 到 8 质量％的异丁烯的 $C_4$ 烃类的工业混合物 I 制备按 1- 丁烯计异丁烯含量低于 2000ppm 的含 1- 丁烯的级分的方法，其特征在于下列工艺步骤：

a) 使存在于工业混合物 I 中的至少一部分异丁烯与乙醇在一个反应区或至少两个串联的反应区系列中在酸性催化剂的存在下反应，获得乙基叔丁基醚，

b) 将该系列的最后一个反应器的反应器流出物 II 转移到热脱除步骤，在其中获得了包含乙基叔丁基醚的级分 III 和包含 1- 丁烯和乙醇的级分 IV，

c) 从级分 IV 中脱除乙醇，获得含 1- 丁烯的级分 V，和

d) 在至少一个另外的分离步骤中脱除存在于级分 IV 中的异丁烷，获得含 1- 丁烯的级分 VI，

其中，步骤 a) 的第一反应区中的反应采用相对于存在于混合物 I 中的异丁烯为至少三倍摩尔过量的乙醇进行，

并且其中含 1- 丁烯的级分 V 和 VI 含有低于 0.5 质量％的 2- 丁烯类。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，使用 1- 丁烯含量高于 50 质量％的 $C_4$ 烃类的工业混合物 I。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，步骤 a) 中的酸催化的醚化以使得至少一个反应区设计为反应性蒸馏的方式进行。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，步骤 a) 中的酸催化的醚化以使得最后一个反应区设计为反应性蒸馏，并且其中同时还实施步骤 b) 的方式进行。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，步骤 a) 中的酸催化的醚化以使得不将任何反应区设计为反应性蒸馏的方式进行。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，在步骤 c) 中进行萃取，所使用的萃取剂是水或水溶液。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，在另一萃取步骤中用水洗出存在于级分 V 或 VI 中的残留量的乙醇。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，使用多不饱和化合物含量低于或等于 20 质量 ppm 的工业混合物 I。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，存在于 $C_4$ 烃料流中的多不饱和烃类在位于工艺步骤 a)、b)、c) 或 d) 的一个或多个的上游的一附加提纯步骤中被催化氢化。

10. 根据权利要求 9 的方法，其特征在于，多不饱和化合物在至少两个反应阶段中进行氢化，其中至少最后一个反应阶段在 0.05-100w 即 m 的 CO 的存在下进行。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，所使用的酸性催化剂是离子交换树脂。

12. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，步骤 a) 中的反应在 30-70℃的温度下进行。

13. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，步骤 a) 中的反应在至少一个反应区中的温度在 30-50℃时进行，并且使用酸容量高于 3-5.5mol/kg 的催化剂，或者，步骤 a) 中的反应在 51-70 的温度下进行，并且使用酸容量为 0.5-3mol/kg 的催化剂。

14. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，工艺步骤 a) 中的反应在蒸馏步骤

b) 之前以 0.3-2.5$m^3/(m^3_{KAT}h)$ 的 LHSV 进行。

15. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，步骤 a) 中的第一反应区的反应用基于存在于混合物 I 中的异丁烯计为 10-15 倍过量的乙醇进行。

# 含 1- 丁烯料流的精制方法

## 技术领域

[0001] 本发明涉及含有超过 2000wppm( 质量 ppm) 和低于 8 质量%的异丁烯的含 1- 丁烯料流的精制方法。

## 背景技术

[0002] 由工业 $C_4$ 馏分，例如来自蒸汽裂化器或 FCC 装置的 $C_4$ 馏分大量地获了 1- 丁烯、异丁烯、2- 丁烯类和它们的后续产物。这些混合物主要包括丁二烯，单烯烃异丁烯、1- 丁烯和两种 2- 丁烯，以及饱和烃类异丁烷和正丁烷。由于这些成分的沸点差小和它们的分离系数低，蒸馏加工是很困难并且不经济的。线性丁烯类和其它产品因此通常通过化学反应和物理分离操作的结合来获得。

[0003] 第一步（它是所有后处理变型所共有的）是除去大多数丁二烯。在丁二烯有市场前途或它在内部使用时，通常通过萃取或萃取蒸馏来脱除。否则，将它选择性氢化为线性丁烯类，降低到大约 2000 质量 ppm 的残留浓度。在两种情况下，在两种情况下保留的物质是烃混合物（所谓的残液 I 或选择性氢化裂化 -$C_4$），除了饱和烃类正丁烷和异丁烷以外，还含有烯烃异丁烯、1- 丁烯和 2- 丁烯（顺式和反式）。

[0004] 为了回收目标产物 1- 丁烯，工序通常如下所示 :通过化学反应从残液 I 或氢化裂化 -$C_4$ 中基本上除去异丁烯。在基本上除去异丁烯之后，保留下来的是含有线性丁烯和饱和烃类异丁烷和正丁烷的烃混合物（残液 II），它们可以进一步通过蒸馏来分离。为了能够在乙烯聚合中使用 1- 丁烯（其中异丁烯杂质是不希望有的），合格的 1- 丁烯中的异丁烯含量按 1- 丁烯计应该低于 2000ppm。

[0005] 广泛采用的化学转化异丁烯的方式是它与醇例如甲醇或乙醇的反应，获得相应的叔丁基醚。该反应的优点是，异丁烯可以在线性丁烯类的存在下以高选择性基本上完全被转化。为此，对于生成 MTBE 的异丁烯与甲醇的反应，已经开发了许多工艺技术变型。MTBE 作为汽油燃料中的辛烷值增进剂的应用受到了越来越多的批评。因此，开发从烃料流中脱除异丁烯、但不形成 MTBE 的方法很有意义。

[0006] EP 0 048 893 详细描述了在反应器中由 $C_4$ 馏分同时制备异丁烯低聚物和烷基叔丁基醚 (ATBE) 的方法。所使用的催化剂是酸性离子交换树脂，它部分用元素形式（氧化态 0) 的元素周期表第七和八过渡族的金属覆盖。产物和未转化的 $C_4$ 烃类通过蒸馏分离。在该方法中，由于低聚而损失了大约 8%的线性丁烯类。1- 丁烯的损失量是 7%。然而，该方法的主要缺点是不能实现异丁烯完全转化，使得在所脱除的 $C_4$ 烃级分中的异丁烯含量太高，由此不能获得合格的 1- 丁烯。

[0007] DE 25 21 964 描述了制备烷基叔丁基醚的两段方法，其中在第一阶段中，异丁烯与醇反应，脱除所形成的醚，剩余残留物被引入到第二反应阶段。

[0008] US 6,472,568 描述了两段 ETBE 合成，其中至少一个阶段是反应性蒸馏塔，在第一反应阶段的进料中乙醇与异丁烯的摩尔比为 1.05，第二反应阶段的进料中乙醇与异丁烯的摩尔比为 1.4-4.0。

[0009] RU 2167143 描述了用于制备 ETBE 的两段方法，其中在第一阶段的进口确立 0.86 ： 1 的乙醇与异丁烯摩尔比，在第二阶段的第一反应器的进口确立 5 ： 1 的乙醇与异丁烯摩尔比。进给该方法的烃料流具有 45％异丁烯和 55％其它烃类。所获得的是 ETBE 和具有 1.4％异丁烯的烃料流，因此如果后者是 1- 丁烯的话，将不满足上述技术规格。

[0010] RU 2168490 描述了用于制备 ETBE 的两段方法，其中在第一阶段的进口确立至少 0.8 ： 1 的乙醇与异丁烯摩尔比，在第二阶段的进口确立 1.5 ： 1 到 2 ： 1 的乙醇与异丁烯摩尔比。第二阶段被设计为反应性蒸馏。进给该方法的料流具有 10％异丁烯含量。所获得的烃料流具有 2.1％异丁烯，因此如果它是 1- 丁烯的话，将不满足上述技术规格。

[0011] 在大多数已知方法中，在第一段之后，首先除去所获得的醚，将剩余烃料流转移到第二阶段。该两段工序是相对复杂的。另外，该方法具有缺点，即所获得的 1- 丁烯具有显著高于 2000wppm 的异丁烯含量。

[0012] 从现有技术出发，本发明的目的在于提供一种由具有低于 8 质量％的相对较低异丁烯含量的含 1- 丁烯的起始混合物开始来制备异丁烯含量低于 2000wppm（以 1- 丁烯计）的 1- 丁烯或含 1- 丁烯的级分的简单方法。

## 发明内容

[0013] 现已令人惊讶地发现，可以按简单方式由至少含有 1- 丁烯和按 1- 丁烯计 2000wppm 到 8 质量％的异丁烯以及可能存在的正丁烷、异丁烷和 / 或 2- 丁烯类的 $C_4$ 烃类的工业混合物 I 如下制备按 1- 丁烯计异丁烯含量低于 2000ppm 的 1- 丁烯：首先使存在于工业混合物 I 中的至少一部分异丁烯与乙醇在系列的至少一个反应区、优选至少两个串联的反应区中（它们例如可以设计为独立的固定床或独立的反应器），在酸性催化剂的存在下反应，获得乙基叔丁基醚 (ETBE)，然后，将该系列的最后一个反应区的流出物 II 转移到蒸馏步骤，其中所获得的塔底产物是包含乙基叔丁基醚的料流 III，所获得的塔顶产物是含有 1- 丁烯、乙醇和可能的其它烃类如正丁烷、异丁烷和 / 或 2- 丁烯类的料流 IV，然后例如在萃取中从料流 IV 中脱除乙醇，获得包含 1- 丁烯的乙醇贫乏的级分 V，任选通过蒸馏将萃取中获得的乙醇贫乏的级分 V 分离为主要包含 1- 丁烯和可能的异丁烷的级分 VI，以及至少一个包含其它烃类的另一料流 VII，当该系列的第一反应器中的反应采用相对于存在于混合物 I 中的异丁烯至少三倍摩尔过量的乙醇进行时，可以特别简单的方式制备上述 1- 丁烯。

[0014] 本发明因此提供了由至少含有 1- 丁烯和按 1- 丁烯含量计 2000wppm 到 8 质量％的异丁烯的 $C_4$ 烃类的工业混合物 I 制备按 1- 丁烯计异丁烯含量低于 2000ppm 的含 1- 丁烯级分的方法，该方法特征在于包括下列工艺步骤：

[0015] a) 使存在于工业混合物 I 中的至少一部分异丁烯与乙醇在一个反应区或串联的至少两个反应区系列中在酸性催化剂的存在下反应，获得乙基叔丁基醚，

[0016] b) 将该系列的最后一个反应器的反应器流出物 II 转移到热脱除步骤，其中获得了包含乙基叔丁基醚的级分 III 和包含 1- 丁烯和乙醇的级分 IV，和

[0017] c) 从级分 IV 中脱除乙醇，获得含 1- 丁烯级分 V，和任选地

[0018] d) 在至少一个另外的分离步骤中脱除可能会存在于级分 IV 中的除了 1- 丁烯或异丁烯以外的 $C_4$ 烃类，获得含 1- 丁烯级分 VI，

[0019] 其中，步骤 a) 的第一反应区中的反应采用相对于存在于混合物 I 中的异丁烯至少三倍摩尔过量的乙醇进行。

[0020] 本发明还提供了可通过根据本发明的方法获得的含有超过 98 质量％的 1- 丁烯和 10-2000wppm 的异丁烯的混合物，以及这种混合物作为乙烯与 1- 丁烯的共聚中的原料的用途。

[0021] 根据本发明的方法具有优点，即异丁烯浓度低的含 1- 丁烯原料流可以按相对简单的方式加工，获得异丁烯含量低于 2000wppm 的 1- 丁烯或含 1- 丁烯的级分或混合物。因此，根据本发明的方法与常规方法相比尤其简单，因为在反应步骤之间没有从反应混合物脱除 ETBE 的蒸馏分离步骤。乙醇的使用具有优点，例如，在根据本发明的方法中可以使用生物乙醇，这样，无需使用甲醇来脱除异丁烯就可获得高纯度 1- 丁烯，甲醇常常由矿物燃料制备。

[0022] 作为副产物获得的 ETBE 可以单独或与所使用的过量乙醇一起用作燃料添加剂。与 MTBE 相比，ETBE 因其更好的环境相容性而著称。

[0023] 根据本发明的方法的另一个优点是，在异丁烯与乙醇的反应过程中，几乎没有任何 1- 丁烯异构化为 2- 丁烯类。这提高了 1- 丁烯的收率。当反应剂既不含有正丁烷或异丁烷也不含有 2- 丁烯类时，尤其当反应剂仅仅包含异丁烯、1- 丁烯和沸点高于 1- 丁烯的化合物时，可以取消工艺步骤 d)。

[0024] 以下通过实施例来说明本发明的方法。然而，本发明的范围从权利要求书和整个说明书得出，而不限于这些实施例。权利要求书本身也包括在本发明的公开内容中。当在下文中规定了范围或优选范围时，在本发明的公开内容中包括了所有落入这些范围之内的理论上可能的子范围和单个值，为了简明起见，这在下文中不再特意指出。

[0025] 本发明的方法是由至少含有 1- 丁烯和按 1- 丁烯含量计为 2000wppm 到 8 质量％，优选 2500wppm 到 3 质量％的异丁烯的 $C_4$ 烃类的工业混合物 I 制备按 1- 丁烯计异丁烯含量低于 2000ppm 的含 1- 丁烯的级分的方法，其特征在于包括下列工艺步骤：

[0026] a) 使存在于工业混合物 I 中的至少一部分异丁烯，优选存在于工业混合物 I 中的全部异丁烯与乙醇在一个反应区或串联的至少两个反应区系列中在酸性催化剂的存在下反应，获得乙基叔丁基醚，

[0027] b) 将该系列的最后一个反应器 / 最后一个反应区的反应器流出物 II 转移到热脱除步骤，其中获得了包含乙基叔丁基醚的级分 III 和包含 1- 丁烯和乙醇的级分 IV，

[0028] c) 从级分 IV 中脱除乙醇，获得含 1- 丁烯的级分 V，和任选地

[0029] d) 在至少一个另外的分离步骤中脱除可能存在于级分 IV 中的除了 1- 丁烯或异丁烯以外的任何 $C_4$ 烃类，获得含 1- 丁烯的级分 VI，

[0030] 其中，步骤 a) 的第一反应区中的反应采用相对于存在于混合物 I 中的异丁烯至少三倍摩尔过量，优选 3-25 倍摩尔过量，更优选 5-20 倍摩尔过量，还更优选 10-15 倍过量的乙醇进行。该措施尤其能够获得优选低于 1％，更优选低于 0.2％，还更优选低于 0.05％的 1- 丁烯被异构化为 2- 丁烯类的效果。工艺步骤 a) 中第一反应区的反应中异丁烯与乙醇的比率优选以这两种反应剂的起始浓度为基准计。

[0031] 当所使用的 $C_4$ 烃类的工业混合物 I 除了 1- 丁烯和异丁烯以外还包括其它烃类，尤其异丁烷、正丁烷和 / 或 2- 丁烯类时，工艺步骤 c) 中获得的乙醇贫乏的含 1- 于烯级分

V 可在任选的工艺步骤 d) 中分离为主要包含 1- 丁烯的含 1- 丁烯级分 VI 和至少一个包括至少一种选自异丁烷、正丁烷和 2- 丁烯类中的化合物的其它料流。步骤 a) 的醚化

[0032] 在根据本发明的方法中，步骤 a) 中的酸催化的醚化可以以将至少一个反应区设计为反应性蒸馏的方式进行。当步骤 a) 中的酸催化的醚化以将最后一个反应区设计为反应性蒸馏的方式进行时，在该反应区中也进行步骤 b) 中的蒸馏。在这种情况下，可以取消单独的步骤 b)。当想要 1- 丁烯由于异构化为两种 2- 丁烯类而损失的量尽可能少时，可能有利的是，步骤 a) 中的醚化不使用反应性蒸馏塔。

[0033] 异丁烯的醚化作为酸催化的反应进行。所使用的乙醇可以是高纯度乙醇，纯乙醇或具有少量杂质的乙醇。所使用的乙醇的纯度（按质量％的乙醇报告）优选超过 90％，更优选超过 98％。水的含量优选低于 3 质量％，更优选低于 1 质量％，最优选低于 0.5 质量％。可以使用具有变性剂的乙醇。所使用的乙醇优选是具有作为变性剂的 ETBE 的乙醇。更优选地，所使用的乙醇是变性剂、优选 ETBE 的浓度为 0-5 质量％，优选 0.05-1 质量％和更优选 0.01-0.2 质量％的乙醇。采用用 ETBE 变性的乙醇防止了外来物质引入到该方法中。

[0034] 对于异丁烯与醇的反应，尤其用于获得甲基叔丁基醚的异丁烯与甲醇的反应，已经开发了各种工艺变型（参见 :Ullmann's Encyclopediaof Industrial Chemistry, Online Version,2004,Wiley & Sons,关于甲基叔丁基醚的词条以及其中引用的参考文献；Obenaus, Fritz ;Droste, Wilhelm, Erdoel & Kohle, Erdgas, Petrochemie(1980),33(6), 271-275 ;DE 2629769 ;DE 2853769)。原则上，所有使异丁烯与醇反应的已知方法适合在本发明中用作工艺步骤 a)。

[0035] 在步骤 a) 中，该反应优选在液相中在酸性离子交换树脂上进行。这些反应区可以通过常规反应器实现。所使用的反应器可以是常规固定床反应器（管束反应器，绝热固定床反应器，循环反应器），在反应器中，醇与异丁烯反应至接近热力学平衡。它们的操作可以有或没有部分再循环，其中再循环料流可以视需要被冷却。在步骤 a) 中，尤其优选使用具有两个反应区，优选两个反应器，尤其两个固定床反应器的反应器系统，其中该系列的两个反应器的第一个作为循环反应器运行，任选具有外部冷却，第二反应器以直线通过方式运行，优选在低于第一反应器的温度下。

[0036] 步骤 a) 中的醚化可以在 10-160℃的温度，优选 20-110℃，更优选 30-70℃的温度下操作。醚化的压力优选是 5-50 巴$_{绝对}$ (bara)，更优选 10-20bara。因为在低温下的乙醇 / 异丁烯与醚之间的热力学平衡主要是在醚的一侧，所以在使用多个反应区的时候，第一个反应区的工作温度（高反应速率）高于下游反应器（利用平衡位置）。

[0037] 在这些反应区（不论它们是例如作为管式反应器还是作为反应性蒸馏塔实施）中使用的酸性催化剂优选是既不溶于原料混合物也不溶于产物混合物中的固体物质，并且在其表面上具有酸性部位。在反应条件下，该催化剂优选不应释放任何酸性物质到产物混合物中，因为这能够导致腐蚀和收率损失。

[0038] 优先选择催化剂的活性，使得它们在反应条件下催化乙醇加成到异丁烯上，但几乎不加成到线性丁烯上。而且，如果有的话，这些催化剂应该尽可能不催化或只最小限度催化线性丁烯类的低聚和由所使用的两分子醇形成二乙醚。为了获得 1- 丁烯的高收率和低蒸馏复杂性，1- 丁烯异构化为 2- 丁烯的活性优选应是低的。

[0039] 所用固体催化剂例如可以是沸石，酸活化的膨润土和 / 或氧化铝，硫酸化的锆氧

化物，蒙脱石或酸性离子交换树脂。

[0040] 在根据本发明的方法中在工艺步骤 a) 中使用的一组优选酸性催化剂是固体离子交换树脂，尤其具有磺酸基团的那些。适合的离子交换树脂例如是由苯酚 / 醛缩合物或芳族乙烯基化合物的共低聚物的磺化所制备的那些。用于制备这些共低聚物的芳族乙烯基化合物的实例是 :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，乙烯基二甲苯和二乙烯基苯。尤其，使用由苯乙烯与二乙烯基苯的反应所形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。这些树脂能够以凝胶、大孔或海绵形式制备。

[0041] 这些树脂的性能，尤其比表面积、孔隙率、稳定性、溶胀或收缩率和交换能力可以利用制备方法来改变。

[0042] 在根据本发明的方法中，离子交换树脂能够以它们的 H 形式使用。苯乙烯 - 二乙烯基苯类的强酸性树脂尤其以下列商品名销售 :Duolite ® C20, Duolite ® C26, Amberlyst ® 15, Amberlyst ® 35, Amberlyst ® 46, Amberlyst ® IR-20, Amberlite ® 200, Dowex ® 50, Lewatit ® SPC 118, Lewatit ® SPC 108, K2611, K2621, OC 1501。

[0043] 孔隙体积优选是 0.3-0.9ml/g，尤其 0.5-0.9ml/g。树脂的粒度优选是 0.3-1.5mm，尤其 0.5mm-1.0mm。可以选择比较窄或比较宽的粒度分布。例如，可以使用具有非常均匀的粒度的离子交换树脂（单分散树脂）。以供应形式为基准，离子交换剂的交换容量优选是 0.7-2.0 当量 / 升，尤其 1.1-2.0 当量 / 升，或优选 0.5-5.5mol/g，特别是 0.8-5.5mol/kg（按 mol/kg 计的交换容量数据以在每一种情况下在例如 105℃下在热氮气流中干燥至恒重的离子交换树脂为基准）。

[0044] 在工艺步骤 a) 中作为反应区存在的任何反应性蒸馏的反应部分中，可以使用与简单反应器中所用相同的催化剂。在反应性蒸馏塔中，该催化剂可以整合在填料中，例如 KataMax ®（如在 EP 0 428 265 中所述）或 KataPak ®（如在 EP 0 396 650 或 DE 298 07 007.3 中所述），或者聚合到成型体上（如 US 5 244 929 中所述）。

[0045] 如果步骤 a) 中的反应在 30-50℃的温度下在至少一个反应区中进行和使用具有大于 3 到 5.5mol/kg 的生产能力的催化剂，那么可能是有利的。具有在规定范围内的生产能力的催化剂例如是离子交换树脂，即出自 Rohm & Haas 公司的“Amberlyst ® 15”和“Amberlyst ® 35”。如果步骤 a) 中的反应在至少一个反应区中在 51-70℃的温度下进行和使用具有 0.5-3mol/kg 的生产能力的催化剂，同样可能是有利的。具有规定范围的生产能力的催化剂例如是出自 Rohm and Haas 公司的离子交换树脂“Amberlyst ® 46”。反应温度与催化剂生产能力的上述适配能够减少或防止由于 1- 丁烯异构化为 2- 丁烯而形成 2- 丁烯。生产能力数据分别以在热氮气流（例如 105℃）中干燥至恒重的离子交换树脂为基准计。

[0046] 更优选地，在蒸馏步骤之前的第一工艺步骤（蒸馏塔的上游或反应性蒸馏塔的上游）中的反应用 0.3-2.5$m^3$/($m^3_{KAT}$h)，优选 0.5-2$m^3$/($m^3_{KAT}$h)（反应剂的体积 / 催化剂的体积 / 小时）的 LHSV（液体时空速度）进行。最优选地，当也使用在前面的部分中作为就温度、压力和 / 或催化剂生产能力方面的优选实施条件时，确立这些工艺参数。

[0047] 如前所述，在根据本发明的方法的一个实施方案中，可以在步骤 a) 中在酸性催化

剂的存在下将乙醇加成到异丁烯上以将至少一个反应区设计为反应性蒸馏的方式进行。因此，步骤 a) 中的酸催化的醚化尤其可以在至少三个反应区中进行，在该情况下，至少一个，更优选最后一个反应区设计为反应性蒸馏。在例如作为固定床反应器设计的反应区中，首先在酸性催化剂上由含异丁烯级分 I 和乙醇制备就其异丁烯、乙醇和叔丁基醚浓度来说接近热力学平衡的反应混合物。异丁烯的转化率优选高于 80％。在下一个 / 最后一个反应区中，将该混合物进给反应性蒸馏塔，在该塔中另一部分的异丁烯被转化为醚。最优选的是，步骤 a) 在具有串联的两个反应器和反应性蒸馏的反应器系统中进行，其中两个反应器的第一个优选作为一部分反应产物再循环的反应器运行，第二个反应器以直线通过方式运行，第二个反应器的流出物进给该反应性蒸馏。

[0048] 在反应性蒸馏塔的反应部分中，可以采用与在上述对该工艺阶段的简单实施方案（不使用反应性蒸馏）中所述的那些相同的催化剂。

[0049] 在反应性蒸馏中，优选在 10-140℃，更优选 30-90℃，还更优选 40-70℃的温度范围内（催化剂所处的塔区域的温度，塔底温度可以明显更高），异丁烯与乙醇反应，获得 ETBE。

[0050] 尤其，可以按照 DE 101 02 082 中对于生成 MTBE 的甲醇与异丁烯的反应所述的方式，通过异丁烯与乙醇反应来制备 ETBE。将包含异丁烯的 $C_4$ 烃混合物与乙醇一起进给预反应器。在反应器中，形成了其中异丁烯、乙醇和 ETBE 以平衡或基本平衡状态存在的混合物。将该反应混合物输送到反应性蒸馏塔中。

[0051] 在反应性蒸馏塔的进料中，所含有的乙醇的量可以超过完全转化仍然存在的异丁烯所需的量。然而，醇过量另外应使得醇的存在量足以由乙醇和 $C_4$ 烃类形成共沸物。

[0052] 任选地，例如，当塔进料中的乙醇含量低于最大容许值时，可以将附加的乙醇加入到塔进料中。另外，乙醇可以用单独装置在反应蒸馏塔顶部、在塔进料以上、在液体分配器以下或在反应区以上的液体分配器中或在反应区中，优选在反应区中进给。附加的乙醇可以例如进给塔的回流或者直接进给反应性填料。附加乙醇的添加量应使得在反应区的填料中，液相中的乙醇含量优选高于或等于 1.5 质量％，更优选高于或等于 2 质量％，还更优选 2-3 质量％。

[0053] 该反应性蒸馏塔优选在催化剂填料以上具有纯蒸馏分离区，优选具有 5-20，更优选 10-15，还更优选 7-10 个理论塔板。据估计，该催化剂区具有 1-5 个理论塔板 / 米填料高度的蒸馏作用。在催化剂以下的分离区可包括 12-36，尤其 15-25 个理论塔板。催化剂区 / 反应区的高度可以通过简单的初步实验根据所需的异丁烯转化率来确定。优先选择催化剂的量，使得相对于塔顶产物中的 1- 丁烯获得所需的残留异丁烯含量。

[0054] 反应性蒸馏塔的进料可以高于或低于催化剂区。反应性蒸馏塔的进料优选低于反应性填料，优选在反应性填料以下 3-13，更优选 4-10 个理论塔板。

[0055] 反应性蒸馏塔优选在 3-25bara，优选 5-15bara，尤其 5-9bara 的压力（在塔顶测定）下操作。塔的催化填料中的水力负荷优选是其泛点负荷的 10-110％，更优选 20-90％，还更优选 35-75％。蒸馏塔的水力负荷被认为是指上升蒸气流和回流液流对塔横截面的均匀流量要求。负荷上限表示蒸气和回流液体的最大负荷，在该负荷以上，由于回流液体被上升蒸气流夹带或积聚，分离作用下降。负荷下限表示最小负荷，在该负荷以下，由于不规则流动，例如由于填料的去湿或塔盘的严重滴流通过，分离作用下降或失效。(Vauck/Müller,

“Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik”[化学工艺技术的基本操作],第626页,VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie。)

[0056] 在泛点时,由气体转移到液体的剪切应力变得很大,所有液体以液滴的形式被气体夹带,或者在塔中出现相转化 (J.Mackowiak,“Fluiddynamik von Kolonnen mit modernen Füllk ö rpern undPackungen für Gas/Flüssigkeitssysteme”[用于气/液系统的具有现代乱堆填料和规整填料的塔的流体动力学],Otto Salle Verlag 1991)。

[0057] 该反应性蒸馏塔优选以 0.2-4 的回流比操作,尤其回流比为 0.4-2,优选 0.5-1。

[0058] 当步骤 a) 中使用的最后一个反应区为反应性蒸馏时,如前所述,其中可以发生步骤 b),即,从未转化的烃类中脱除 ETBE。那么如果适当的话,可以省去单独的步骤 b)。

[0059] 术语反应性蒸馏包括其中同时进行蒸馏和反应的所有工艺技术措施。在所述反应器中,这通过特定设计塔中的填料来实现。在根据本发明的方法中,还可以在空间上分开这些区域,而不损失反应性蒸馏的优点。

[0060] 步骤 b) 中的热分离

[0061] 由步骤 a) 获得的流出物 II 的热分离可以在步骤 b) 中例如通过蒸馏或分馏来进行。优选通过蒸馏进行热分离,该蒸馏能够按惯用方式进行。该蒸馏例如可以通过将工艺步骤 a) 的系列中的最后一个反应器 / 最后一个反应区的流出物 II 进给蒸馏塔来进行。该塔可以装有底部蒸发器和塔顶产物冷凝器。由该蒸馏塔获得的塔底产物 III 是含有 ETBE 和任何过量醇的料流。料流 III 还可以含有二乙醚。塔顶产物 IV 可以部分作为回流返回到该塔中。另一部分可以输送到工艺步骤 c) 中。

[0062] 所使用的蒸馏塔优选具有超过 20,更优选超过 25,还更优选 30-50 个理论塔板。取决于所实现的阶段数,回流比优选大于或等于 1,更优选采用 0.9-0.6 的值。冷凝可以用冷却水或空气进行。为了加热塔的蒸发器,例如可以使用蒸汽。有利的是,以至少部分预蒸发形式将原料流输送到塔中,或者将它直接闪蒸到塔中。为此,优选将热供给外部换热器中的原料流,例如通过利用废热。为了实现部分蒸发,釜式蒸发器是换热器的优选实施方案。当在塔的下段使用用工艺热或废热加热到较低温度水平的中间蒸发器时,也可能是有利的。

[0063] 在工艺步骤 b) 中,塔的进料优选位于第 10-15 个理论塔板处。该塔优选用 4-11bara,更优选 5-8bara 的压力运行。工艺步骤 b) 中使用的塔顶温度优选是 40-70℃,更优选 45-60℃。

[0064] 当工艺步骤 a) 包括反应性蒸馏时,工艺步骤 b) 可以部分或完全,优选完全在反应性蒸馏的过程中进行,如果适当的话,可以取消单独的步骤 b)。

[0065] 步骤 c) 中的乙醇脱除

[0066] 为了从料流 IV 中脱除乙醇,可以采用本领域技术人员已知的各种方法。例如,可以通过膜方法或通过萃取脱除乙醇。优选通过萃取从料流 IV 中脱除乙醇。关于萃取,可以采用所有适合于从料流 IV 中萃取乙醇的萃取剂。在步骤 c) 中,优选采取所用萃取剂是水或水溶液的萃取法。

[0067] 在步骤 b) 的蒸馏塔顶部或在反应性蒸馏塔顶部 ( 步骤 a) 和步骤 b)) 获得的工艺步骤 b) 的塔顶产物优选转移到萃取塔,并经由靠近塔顶的给料装置作为反向流进给萃取剂,例如水。该萃取剂可以经塔底部的出口排出。在塔顶,由萃取获得的产物是步骤 a) 中未转化的烃料流 V,该料流中的乙醇已被脱除。将烃料流 V 进给本发明工艺步骤 d)。在塔底

获得的富含乙醇的萃取剂可以通过蒸馏来分离，当所用萃取剂是水时，该乙醇可以任选返回到工艺中，作为步骤 a) 的起始原料，优选在干燥之后。可以用共沸剂蒸馏，用吸附剂（例如分子筛）吸附或用膜装置（例如渗透蒸发、反渗透或渗透）进行干燥。

[0068] 工艺步骤 c) 优选在萃取塔中进行。该萃取塔优选具有 5-20，更优选 10-15 个理论塔板。工艺步骤 c) 中的萃取优选在 5-12bara，更优选 7-10bara 的压力，优选在 30-60℃，更优选 35-45℃的温度下进行。萃取剂尤其水与工艺步骤 b) 的塔顶产物的比率优选是 0.05-0.5，更优选 0.1-0.25，还更优选 0.15-0.2。

[0069] 步骤 d) 中的蒸馏

[0070] 当原料混合物除了 1- 丁烯和异丁烯以外还包括其它物质，尤其正丁烷，异丁烷和 / 或 2- 丁烯类时，可能有利的是，将工艺步骤 c) 中获得的脱除了乙醇或乙醇贫乏的包含 1- 丁烯的级分 V 分离为包含 1- 丁烯或含 1- 丁烯的混合物的级分 VI 和至少一个其它料流，该其它料流含有至少一种选自异丁烷、正丁烷和 2- 丁烯类中的化合物。该分离优选是蒸馏。通过级分 V 的蒸馏脱除 1- 丁烯 VI 的步骤可以在一个或多个蒸馏塔中进行。

[0071] 如果所使用的 $C_4$ 烃类的工业混合物中存在正丁烷、异丁烷和 2- 丁烯类，在工艺步骤 d) 的一个优选实施方案中脱除 1- 丁烯，使得在蒸馏塔中，所获得的塔顶产物是含有异丁烷的 1- 丁烯级分 D-d1，所获得的塔底产物是至少含有 2- 丁烯类、正丁烷和未脱除的 1- 丁烯的级分 VII。

[0072] 该分离优选在一个或两个超精馏塔中进行。通过工业上的常规做法，对于特定的进料混合物，优化该塔的给料盘，使得以最少的能量需求实现分离任务。由于所要分离的混合物的沸点窄，该塔优选设计为具有超过 100 个，更优选超过 125 个，还更优选≥ 150 个和最优选 150-200 个理论塔板。回流比（回流量与馏出物取走量）取决于所实现的阶段数和工作压力，并可以对所使用的混合物进行优化。该回流比优选小于或等于 100，更优选小于 70，还更优选 10-60。冷凝可以用冷却水或空气进行。馏出物容器优选设计为液 - 液分离器。这使得可能存在于原料流中的水作为第二相在该馏出物容器中脱除，并可以获得工业无水塔底产物。

[0073] 为了加热塔的蒸发器，可以使用常规传热剂，例如蒸汽或热水，还优选使用其它方法的废热。在后一种情况下，可以有利地为该塔装备一个以上的蒸发器。该塔优选作为具有至少一个蒸发器和至少一个冷凝器的简单塔装备。由于高能量需求和塔底与塔顶之间的小温度差，节能连接是特别优选的实施方案。这里例如可以提到蒸气压缩的方法。另一个特别优选的连接方法是与第二个塔整合的双压连接（双效蒸馏）。第二个塔优选可以是具有相同或不同分离任务的并联塔。其中的一个塔在足够高的压力下操作，使得它的冷凝温度足以加热另一个塔。在用于加热目的的具有不同分离任务的塔的连接中，原则上它可以是来自根据本发明的方法的任何适合的塔，但也可以是与本发明的工艺步骤 d) 的塔连接的、在根据本发明的方法之外存在于厂址的塔。在根据图 2 的本发明方法的设计中，一种可能性是以双压连接的形式连接塔 K-d1 和 K-d2。

[0074] 工艺步骤 d) 的分离优选在 5-11bara，更优选 6-8bara 的压力下进行。分离的塔顶温度优选是 35-65℃，更优选 45-50℃。当提供热联合时，如果工艺步骤 i) 在较高温度和 / 或较高压力下进行，那么可能是有利的。

[0075] 在设计为基本上与第一个塔相同的第二个塔中，含有 1- 丁烯和异丁烷并且作为

塔顶产物获得的混合物 D-d1 可以分离为作为塔底级分 VI 获得的 1- 丁烯和富含异丁烷的级分（塔顶产物）D-d2。

[0076] 如果根据本发明使用的工业混合物 I 中不存在异丁烷，若适当的话，可以省去第二个塔。图 1a 示出了根据本发明的方法的一个实施方案，其中工艺步骤 d) 具有仅一个蒸馏塔，用于分离 1- 丁烯与正丁烷和 / 或 2- 丁烯类。

[0077] 如果根据本发明使用的工业混合物 I 不存在正丁烷和 / 或 2- 丁烯类，或者如果该工业混合物含有至少低于 1000wppm 的正丁烷和 / 或至少低于 100wppm 的 2- 丁烯且在步骤 a) 中 1- 丁烯基本上没有异构化，若适当的话，可以取消第一个塔。图 1b 示出了根据本发明的方法的一个实施方案，其中工艺步骤 d) 仅具有一个蒸馏塔，用于分离 1- 丁烯与异丁烷。

[0078] 在工艺步骤 d) 中，取决于 $C_4$ 烃类的起始组成，除了 1- 丁烯以外，可获得富含异丁烷的级分。它们可以进一步提纯，优选提纯至纯异丁烷。在后处理中获得的异丁烷优选具有至少 90 质量％的异丁烷，更优选 95 质量％异丁烷的纯度，并且优选含有低于 1000wppm，更优选低于 200wppm 的烯烃。提纯至纯异丁烷的方法例如可以通过将仍然存在的链烯烃完全氢化为链烷烃和随后蒸馏来进行。

[0079] 如果在级分 V 或 VI 中仍然存在另外的残留量的醇，以及当由于所需用途而应优选脱除它们时，这例如可以通过在另外的萃取步骤中用水洗出该醇而进行。该萃取步骤可以如在步骤 c) 中所述的那样进行。有利的是，在进一步用水萃取后，在后续干燥步骤中脱除所得级分中的水。

[0080] 原料

[0081] 在本发明方法中，可以使用通常可获得的所有工业 $C_4$ 烃混合物，该混合物含有 1- 丁烯、正丁烷和以 1- 丁烯计的 2000wppm 到 8 质量％异丁烯，优选 2500wppm 到 3 质量％异丁烯。适合的含异丁烯的 $C_4$ 料流例如是在 $C_4$ 料流的后处理中获得的那些，例如来源于精炼厂、裂化器（例如蒸汽裂化器、催化裂化器）、费 - 托合成，丁烷类的脱氢、线性丁烯类的骨架异构化和由烯烃的复分解所获得的那些。这些技术在技术文献 (K.Weissermel,H.J.Arpe, Industrielle Organische Chemie[ 工业有机化学 ], Wiley-VCH, 第 5 版，1998，第 23-24 ；65-69 ；122-124 页）中有述。

[0082] 优选使用如在 $C_4$ 料流的后处理中由催化裂化器 (FCC) 或蒸汽裂化器获得的 $C_4$ 级分，这些裂化器主要用于制备乙烯和丙烯，其中所使用的原料例如是炼油气、石脑油、瓦斯油、LPG（液化石油气）和 NGL（液化天然气），任选地脱除了一部分的异丁烯。所使用的含异丁烯的工业混合物最优选是贫异丁烯的残液 II 级分，例如来自 TBA、ETBE 或 MTBE 工厂，由低聚或聚合获得的残留料流，或其它贫异丁烯原料流，例如 FCC-$C_4$ 和上述来源的任意混合物。

[0083] 在根据本发明的方法中，更尤其优选使用 1- 丁烯含量高于 50 质量％，优选高于 70 质量％，优选高于 80 质量％，更优选高于 90 质量％和最优选高于 95 质量％的 $C_4$ 烃类工业混合物 I。这种工业混合物可尤其来源于用于从含 1- 丁烯料流中脱除异丁烯的常规方法。

[0084] 对于本发明方法来说，有利的是，从使用混合物中脱除多不饱和烃类例如 1，3- 丁二烯。这可以通过已知方法来进行，例如通过萃取、萃取蒸馏或络合物形成（参见 K.Weissermel, H.J.Arpe, IndustrielleOrganische Chemie, Wiley-VCH, 第 5 版，1998，第 119-121 页）。在根据本发明的方法中，优选使用多不饱和化合物含量低于或等于 20 质量

ppm，优选低于或等于 5 质量 ppm 的工业混合物 I。

[0085] 脱除多不饱和烃类的一种替代方法是选择性化学转化。例如，如 EP 0 523 482 所述，1,3- 丁二烯可以选择性氢化为线性丁烯类。还可以通过 1,3- 丁二烯的选择性转化（例如，二聚为环辛二烯，三聚为环十二碳三烯，狄尔斯 - 阿德尔反应，例如与马来酸或马来酸酐反应，聚合或调聚反应）而至少部分脱除 1,3- 丁二烯。当使用裂化 -$C_4$ 馏分作为原材料时，烃混合物（例如残液 I 或选择氢化的裂化 -$C_4$($HCC_4$)）总是保留，其主要含有饱和烃类正丁烷和异丁烷以及烯烃类异丁烯、1- 丁烯和 2- 丁烯类。该烃混合物中的异丁烯含量可以任选通过以上所述的适合方法来降低至 2000wppm 到 8 质量％的本发明含量（以 1- 丁烯含量为基准计）。

[0086] 优选地，在本发明的方法中，在一个或多个工艺步骤 a)、b)、c) 或 d) 的上游插入的附加提纯阶段中，将存在于 $C_4$ 烃料流中的多不饱和烃类选择性催化氢化。更优选地，这种提纯阶段至少在工艺步骤 a) 和 / 或 d) 之前，最优选在工艺步骤 d) 之前提供，尤其当不能排除所用工业 $C_4$ 烃料流包括多不饱和烃类时。

[0087] 多不饱和烃类主要是 1,3- 丁二烯 ;1,2- 丁二烯，丁烯炔和 1- 丁炔即使有也以明显更小的量存在。氢化可以在单段或多段氢化方法中，优选在多段氢化方法中在液相中在钯催化剂上进行。为了将 1,3- 丁二烯的含量降低到低于优选 1000 质量 ppm(wppm)，更优选低于 100wppm，还更优选低于或等于 20wppm 和最优选低于或等于 5wppm，在氢化的最后一个阶段中添加提高钯催化剂的选择性的调节剂。所用调节剂优选是以 0.05-100 质量 ppm(wppm) 的量添加的一氧化碳。多不饱和化合物更优选在至少两个反应阶段中氢化，其中至少最后一个反应阶段在 0.05-100 质量 ppm 的一氧化碳的存在下进行。在该阶段的进料中的多不饱和烃类的含量应该低于 1 质量％，优选低于 0.5 质量％。在文献中，残留量的 1,3- 丁二烯的这类选择性氢化被称为 SHP（选择性氢化方法）（参见 EP 0 081 041 ;Erd ö l, Kohle, Erdgas, Petrochem. 1986, 39, 73）。

[0088] 当含异丁烯的 $C_4$ 料流含有超过 1 质量％的量的多不饱和烃类例如 1,3- 丁二烯时，它们优选在下游氢化中被转化。这些氢化优选在液相中在钯催化剂上进行。取决于不饱和烃类的含量，氢化可以按多个阶段进行。对于具有通常 38-45％的 1,3- 丁二烯含量的来自蒸汽裂化器的裂化 -$C_4$ 的转化，已经发现两阶段氢化是有用的。在该情况下，单个或所有阶段可以采用部分产品再循环。在流出物中，因此可以获得低于 1％的 1,3- 丁二烯的浓度，使得在选择性氢化 (SHP) 中可以进行进一步转化。

[0089] 在进入根据本发明的方法之前，可用的 $C_4$ 烃混合物可以经过一个或多个其它工艺阶段。这些工艺阶段例如还可以是用于从 $C_4$ 烃混合物中脱除异丁烯的工艺或工艺步骤。尤其，在发明步骤 a) 中使用的起始混合物还可以是在由异丁烯制备叔丁醇 (TBA) 中获得的、脱除 TBA 之后的那些混合物。这样，在所有情况下均能以适当的产品总量 (portfolio) 实现单一运用的总后处理原理。

[0090] 能够在本发明方法的上游连接的典型方法是水洗涤、吸附剂中的提纯工艺、干燥工艺和蒸馏。

[0091] 水洗涤

[0092] 水洗涤能够从所使用的含有异丁烯和线性丁烯类的工业烃混合物中全部或部分脱除亲水性组分，例如氮组分。氮组分的实例是乙腈或 N- 甲基吡咯烷酮（它例如可以来源

于1,3-丁二烯萃取蒸馏)。氧化合物(例如来自FCC裂化器的丙酮)也可以通过水洗涤部分脱除。在水洗涤之后,含异丁烯烃料流充满水。为了避免在反应器的下游工艺步骤中的双相性,反应温度应该比水洗涤温度高大约10℃。

[0093] 吸附剂

[0094] 吸附剂用于脱除杂质。这可能是有利的,例如,当在工艺步骤之一中采用贵金属催化剂时。通常,利用上游吸附剂脱除氮或硫化合物。吸附剂的实例是氧化铝、分子筛、沸石、活性炭、掺有金属的氧化铝。吸附剂由许多公司例如Alcoa公司(Selexsorb®)出售。

[0095] 干燥

[0096] 可以存在于含异丁烯烃混合物中的水-例如可以来自于水洗涤-能够通过已知的干燥方法脱除。适合的方法例如是作为共沸物蒸馏脱除水。通常,可以采用含有$C_4$烃类的共沸物或可以添加共沸剂。

[0097] 烃混合物的干燥因许多不同原因而可能是有利的,例如在工艺步骤a)中为了减少的醇(主要是叔丁醇)的形成,或为了避免由于水的分离导致的技术问题,或为了防止在低温下形成冰(例如在中间储存的过程中)。

[0098] 蒸馏

[0099] 蒸馏步骤例如可以用于脱除杂质(例如低沸点化合物例如$C_3$烃类,高沸点化合物例如$C_5$烃类)或用于获得具有不同异丁烯浓度的级分。这可以用残液I或$HCC_4$直接进行,或者在经过一个或多个其它工艺阶段之后进行。残液I或$HCC_4$的直接蒸馏例如可以分离为2-丁烯类和正丁烷缺乏的相对富含异丁烯的级分。

[0100] 取决于所使用的工业烃混合物的组成和/或目标产物的纯度,工业烃混合物因此可以直接在本发明方法的步骤a)中使用或者在用一个或多个上述工艺预处理之后才使用。

[0101] 取决于反应剂I的组成,用本发明的方法可以制备作为含1-丁烯的级分V和/或VI的含有优选超过98质量%的1-丁烯、优选超过99.6质量%的1-丁烯和低于2000wppm的异丁烯,优选0-15000wppm,更优选50-500wppm的异丁烯的混合物。这些混合物优选含有低于0.5质量%,优选低于0.05质量%的2-丁烯类。本发明混合物更优选含有低于5质量ppm的有机含氧化合物。这尤其可以通过在工艺步骤b)中脱除醚化合物例如二乙醚或ETBE和通过适当萃取或水洗涤从混合物中脱除乙醇来实现。最优选的是,本发明混合物含有低于50质量ppm的水。这尤其可以通过适当的频繁的干燥步骤或足够规模的干燥步骤从混合物中脱除水来实现。

[0102] 本发明混合物例如可以在乙烯与1-丁烯的共聚时用作含有1-丁烯的原料。本发明混合物例如可以在聚乙烯(LLDPE或HDPE)和乙烯-丙烯共聚物的制备中用作共聚单体。它是制备丁-2-醇、氧化丁烯、戊醛的起始原料。根据本发明制备的基本上不含异丁烯的1-丁烯的另一用途是制备正丁烯低聚物,尤其通过Octol方法。任选地,根据本发明制备的产物,优选在脱除所存在的氧化合物之后,可以用于烷基化反应和制备低聚物。

## 附图说明

[0103] 以下参考图1和2来详细说明本发明的方法,但本发明方法不限于这里作为例子示出的实施方案。在这些示意图中,仅示出了必要的阶段。部分是为了简明起见,通常用于

工艺技术目的的一些料流，例如冷却水流，循环料流，催化剂再循环或返回料流和 / 或一些常用装置例如换热器或分离器没有示出。

[0104] 图 1-6 中的附图标记具有以下含义：

[0105] I 含有 1- 丁烯、2000wppm 到 3 质量％异丁烯和可能含正丁烷、异丁烷和 / 或 2- 丁烯类的 $C_4$ 烃类的工业混合物

[0106] II 最后一个醚化反应器的反应器流出物

[0107] III 包含 ETBE 的级分

[0108] IV 包含 1- 丁烯和乙醇以及任何可能的正丁烷、异丁烷和 / 或 2- 丁烯类的级分

[0109] V 乙醇降低的料流

[0110] VI 1- 丁烯级分

[0111] VII 包含正丁烷、异丁烷和 / 或 2- 丁烯类的级分

[0112] Et 乙醇

[0113] D-d1 K-d1 的塔顶产物

[0114] D-d2 K-d2 的塔顶产物（异丁烷级分）

[0115] E-c1 萃取剂进口

[0116] E-c2 萃取剂出口

[0117] K-b1 蒸馏塔

[0118] K-c1 萃取塔

[0119] K-d1 蒸馏塔

[0120] K-d2 蒸馏塔

[0121] R-a1 反应器

[0122] R-a2 反应器

[0123] W-b1 底部蒸发器

[0124] W-b2 冷凝器

[0125] W-d1 底部蒸发器

[0126] W-d2 冷凝器

[0127] W-d3 底部蒸发器

[0128] W-d4 冷凝器

[0129] 图 1a

[0130] 在图 1a 所示的本发明的方法的变型中，首先将工业混合物 I 与乙醇 (Et) 一起引入到第一醚化反应器 R-a1 中，该反应器优选设计为环路反应器。将第一反应器的产物引入到第二醚化反应器 R-a2（可以用相同或不同的温度操作）中。将第二醚化反应器的流出物 II 转移到装有塔顶产物冷凝器 W-b2 和底部蒸发器 W-b1 的蒸馏塔 K-b1 中。一部分的塔顶产物作为回流返回到该塔中。回收的塔顶产物是主要包含 1- 丁烯、正丁烷和乙醇的料流 IV，所获得的塔底产物是含有 ETBE 的料流 III。将塔顶产物 IV 引入到萃取塔 K-c1 的底部，并且经由顶部的进口 E-c1 作为反向流进给萃取剂，例如水，由塔底的出口 E-c2 排出。在塔顶，由萃取获得的产物是乙醇贫乏的料流 V。该料流 V 侧向进给装有底部蒸发器 W-d1 与塔顶冷凝器 W-d2 和任选的滗析器的蒸馏塔 K-d1，分离为包含 2- 丁烯类和正丁烷的级分 VII 和包含 1- 丁烯的基本上不含异丁烯的级分 VI，级分 VII 在塔底排出，而级分 VI 任选在滗析

器中与水相分离。塔 K-d1 的顶部的装配应使得一部分可以作为回流返回到该塔中。

[0131] 图 1b

[0132] 用于实施本发明的方法的图 1b 所示的装置对应于根据图 1a 的装置。差别主要是，在塔 K-d1 中，既不从 1- 丁烯中脱除 2- 丁烯类，也不脱除任何正丁烷，而是从 1- 丁烯（塔底产物）中脱除异丁烷（塔顶产物）。只有当料流 V 基本上不含正丁烷或 2- 丁烯类时，即，这些物质不可存在于反应剂 I 中，也不可因 1- 丁烯的异构化而形成 2- 丁烯类，才可选择该方法。

[0133] 图 2

[0134] 该图示出了图 1a 所示的装置的一个变型。在该变型中，步骤 a)-c) 按图 1a 所示的配置进行。与根据图 1a 的变型相反，步骤 d) 在两个蒸馏塔中进行。将由萃取塔 K-c1 获得的乙醇贫乏的料流 V 转移到蒸馏塔 K-d1 中，在该塔中由塔顶脱除基本上不含异丁烯的含 1- 丁烯级分 D-d1。所获得的塔底产物是包含 2- 丁烯类和正丁烷的级分 VII。塔 K-d1 的馏出物 D-d1 直接引入到另一个塔 K-d2，该塔装有底部蒸发器 W-d3 和顶部冷凝器 W-d4，在该塔中，所述馏出物被分离为含 1- 丁烯的塔底产物 VI 和包含异丁烷和 / 或低沸点化合物的塔顶产物 D-d2。

[0135] 以下实施例用来举例说明本发明，但不限制可以从专利权利要求书和说明书确定的保护范围。

## 具体实施方式

[0136] 实施例

[0137] 以下的实施例计算用模拟程序 ASPEN Plus 进行。为了获得透明的、可再现的数据，只使用普遍可获得的物质数据。还有，在所有变型中，不使用反应性蒸馏。这些简化使本领域技术人员很容易理解这些计算。虽然所使用的方法对于设计工厂来说不具有充分的精确性，但可正确地检测配置的定量差异。在所示出的所有变型中，通过使用一个或多个反应性蒸馏而提高了异丁烯转化率。

[0138] 在实施例中，采用专有方法 (Property Method)“UNIFAC-DMD”( 参见 J.Gmehling, J.Li 和 M.Schiller, Ind.Eng.Chem.Res.32, (1993)，第 178-193 页 )。进行以下假设 :

[0139] - 对于反应器 R-a1，在所有情况下设定催化剂体积为 10L ；对于反应器 R-a2，在所有情况下设定催化剂体积为 7.5L。在两个反应器中加入离子交换剂 Amberlyst ® 15。为了进行反应器造模，在计算中使用基于大量实验数据的动力学反应器模型。这些实施例因此在所有情况下也规定了在反应器造模中假定的反应温度。因为也在所有情况下规定了反应阶段的输入和流出料流的组成，所以本领域技术人员通过调节反应器具有给定转化率，可以在不知道准确的动力学方程式的情况下重新计算该实施例。在所有实施例中的反应器压力是 13 巴 ( 绝对 )。

[0140] - 在 ETBE 塔中，由塔顶脱除 $C_4$/ 乙醇共沸物。在设计为单组分分流器的萃取器中用水洗出 EtOH。

[0141] - 由萃取器获得的 EtOH- 水混合物通过在另一个塔 K-EtOH 中蒸馏来后处理，该塔在连接图中没有示出。K-EtOH 的两种产物可视需要在适当干燥乙醇之后再循环到该方法中。

[0142] 在所有实施例中，存在于进给反应器 R-a1 的 $C_4$ 原料流 (I)（参见图 1a、1b 或 2）中的异丁烯通过 ETBE 合成来化学脱除，1- 丁烯以高于 99.6 质量％的纯度制备。在 1- 丁烯产物中，应该存在最高 2000ppm 的异丁烯、500ppm 的 2- 丁烯类和 2000ppm 的丁烷类（参见表 1）。

[0143] 表 1 :所需的 1- 丁烯技术规格（质量％）。

| | 1- 丁烯技术规格 |
|---|---|
| 组分 [％] | |
| 异丁烷 + 正丁烷 | ＜ 0.2000 |
| 异丁烯 | ＜ 0.2000 |
| 1- 丁烯 | ＞ 99.6000 |
| 反 -2- 丁烯 + 顺 -2- 丁烯 | ＜ 0.0500 |

[0144] 实施例 1a :

[0145] 实施例 1a 对应于图 1a 所示的变型。根据图 1a，反应器 R-a1 的进料被定为 10kg/h 的原料流 (I)，具有 8 质量％的正丁烷、2 质量％的异丁烯和 90 质量％的 1- 丁烯，以及 3kg/h 的乙醇料流（参见表 2）。

[0146] 表 2 :实施例 1a 的 $C_4$ 输入料流 (I) 和乙醇输入料流 (Et) 的组成（质量％）。

| | $C_4$ 原料 (I) | 乙醇 (Et) |
|---|---|---|
| 质量流速 [kg/h] | 10.000 | 3.000 |
| 组分 [％] | | |
| 异丁烯 | 2.0000 | |
| 1- 丁烯 | 90.000 | |
| 正丁烷 | 8.000 | |
| 反 -2- 丁烯 | | |
| 顺 -2- 丁烯 | | |
| ETBE | | |
| 乙醇 | | 100.0000 |

[0147] R-a1 的 46℃和 R-a2 的 40℃的反应温度获得了表 3 列举的料流 II 的组成。在蒸馏阶段 K-b1 中，ETBE 作为塔底产物 (III) 脱除。该塔具有 50 个理论塔板，以 0.9 的回流比在 6 巴（绝对）的压力下运行。进料是在第 30 个塔板以上。该塔的馏出物 (IV) 是在萃

取塔 K-f1 中从中用水洗出乙醇的 $C_4$/EtOH 共沸物。

[0148] 表 3：实施例 1a 的塔 K-b1 的输入和输出料流 (II、III 和 IV) 的组成 ( 质量% )。

| | K-b1 进料 (II) | K-b1 塔底产物 (III) | K-b1 馏出物 (IV) |
|---|---|---|---|
| 质量流速 [kg/h] | 13.000 | 3.055 | 9.945 |
| 组分 [%] | | | |
| 异丁烯 | 0.1364 | | 0.1783 |
| 1- 丁烯 | 69.1938 | | 90.4494 |
| 正丁烷 | 6.1538 | | 8.0442 |
| 反 -2- 丁烯 | 0.0185 | | 0.0242 |
| 顺 -2- 丁烯 | 0.0185 | | 0.0242 |
| ETBE | 2.5533 | 10.8649 | |
| 乙醇 | 21.9257 | 89.1351 | 1.2797 |

[0149] 将该萃取塔 K-c1 的不含乙醇的残液 (V) 输送到 $C_4$ 塔 K-d1，在该塔中主要是正丁烷和 2- 丁烯类从塔底脱除 (VII)。该塔具有 150 个理论塔板，以 19 的回流比在 8 巴 ( 绝对 ) 的压力下运行。塔进料是在第 85 个塔板以上。所获得的塔顶产物 (VI) 是含有超过 99.6 质量%的 1- 丁烯的级分，满足表 1 中 1- 丁烯产物所需的技术规格 ( 参见表 4)。

[0150] 表 4：实施例 1a 的塔 K-d1 的输入和输出料流 (V、VI 和 VII) 的组成 ( 质量% )。

| | K-d1 进料 (V) | K-d1 馏出物 (VI) | K-d1 塔底产物 (VII) |
|---|---|---|---|
| 质量流速 [kg/h] | 9.818 | 8.998 | 0.820 |
| 组分 [%] | | | |
| 异丁烯 | 0.1806 | 0.1968 | 0.0029 |
| 1- 丁烯 | 91.6217 | 99.7000 | 3.0002 |
| 正丁烷 | 8.1485 | 0.1032 | 96.4089 |
| 反 -2- 丁烯 | 0.0246 | | 0.2939 |
| 顺 -2- 丁烯 | 0.0246 | | 0.2939 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| ETBE | | | 0.0002 |
| 乙醇 | | | |

[0151] 实施例 1b：

[0152] 以下的实施例计算对应于图 1b 所示的工艺变型。根据图 1b 的反应器 R-a1 的进料被定为 10kg/h 的原料流 (I)，具有 4 质量%的异丁烷、1 质量%的异丁烯和 95 质量%的 1- 丁烯，以及 1.5kg/h 的乙醇料流 ( 参见表 5)。

[0153] 表 5：实施例 1b 的 $C_4$ 输入料流 (I) 和乙醇输入料流 (Et) 的组成 ( 质量% )。

| | $C_4$ 原料 (I) | 乙醇 (Et) |
|---|---|---|
| 质量流速 [kg/h] | 10.000 | 1.500 |
| 组分 [% ] | | |
| 异丁烷 | 4.0000 | |
| 异丁烯 | 1.0000 | |
| 1- 丁烯 | 95.000 | |
| 反 -2- 丁烯 | | |
| 顺 -2- 丁烯 | | |
| ETBE | | |
| 乙醇 | | 100.0000 |

[0154] R-a1 的 41.5℃和 R-a2 的 35℃的反应温度获得了表 6 列举的料流 II 的组成。在蒸馏阶段 K-b1 中，ETBE 作为塔底产物 (III) 脱除。级数、压力和回流比的数值与实施例 1a 相同。该塔的馏出物 (IV) 同样是在萃取塔 K-f1 中从中用水洗出乙醇的 $C_4$/EtOH 共沸物。

[0155] 表 6：实施例 1b 的塔 K-b1 的输入和输出料流 (II、III 和 IV) 的组成 ( 质量% )。

| | K-b1 进料 (II) | K-b1 塔底产物 (III) | K-b1 馏出物 (IV) |
|---|---|---|---|
| 质量流速 [kg/h] | 11.500 | 1.465 | 10.035 |
| 组分 [% ] | | | |
| 异丁烷 | 3.4783 | | 3.9862 |
| 异丁烯 | 0.1612 | | 0.1847 |
| 1- 丁烯 | 82.5744 | | 94.6337 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 反 -2- 丁烯 | 0.0171 | | 0.0195 |
| 顺 -2- 丁烯 | 0.0171 | | 0.0195 |
| ETBE | 1.2900 | 10.1233 | |
| 乙醇 | 12.4619 | 89.8767 | 1.1564 |

[0156] 将该萃取塔 K-c1 的不含乙醇的残液 (V) 输送到 $C_4$ 塔 K-d1，在该塔中主要是异丁烷从塔顶脱除 (VII)。级数和塔的操作压力对应于实施例 1a ；将回流比调至 184。所获得的塔底产物 (VI) 是含有超过 99.6 质量％的 1- 丁烯的级分，满足表 1 中 1- 丁烯产物所需的技术规格 ( 参见表 7)。

[0157] 表 7 ：实施例 1b 的塔 K-d1 的输入和输出料流 (V、VI 和 VII) 的组成 ( 质量％ )。

| | K-d1 进料 (V) | K-d1 馏出物 (VII) | K-d1 塔底产物 (VI) |
|---|---|---|---|
| 质量流速 [kg/h] | 9.919 | 0.415 | 9.504 |
| 组分 [％ ] | | | |
| 异丁烷 | 4.0329 | 94.9842 | 0.0644 |
| 异丁烯 | 0.1869 | 0.0158 | 0.1944 |
| 1- 丁烯 | 95.7408 | 5.0000 | 99.7000 |
| 反 -2- 丁烯 | 0.0198 | | 0.0206 |
| 顺 -2- 丁烯 | 0.0198 | | 0.0206 |
| ETBE | | | |
| 乙醇 | | | |

[0158] 实施例 2 ：

[0159] 以下的实施例计算对应于图 2 所示的工艺变型。对于实施例 2，根据图 2 的反应器 R-a1 的进料被定为 10kg/h 的原料流 (I)，具有 5 质量％的异丁烷、2 质量％的异丁烯，61 质量％的 1- 丁烯，10 质量％的正丁烷，8 质量％的反 -2- 丁烯和 14 质量％的顺 -2- 丁烯，以及 1.5kg/h 的乙醇料流 ( 参见表 8)。

[0160] 表 8 ：实施例 2 的 $C_4$ 输入料流 (I) 和乙醇输入料流 (Et) 的组成 ( 质量％ )。

| | $C_4$ 原料 (I) | 乙醇 (Et) |
|---|---|---|
| 质量流速 [kg/h] | 10.000 | 1.500 |

| | | |
|---|---|---|
| 组分 [%] | | |
| 异丁烷 | 5.0000 | |
| 异丁烯 | 2.0000 | |
| 1- 丁烯 | 61.0000 | |
| 正丁烷 | 10.0000 | |
| 反 -2- 丁烯 | 8.0000 | |
| 顺 -2- 丁烯 | 14.0000 | |
| ETBE | | |
| 乙醇 | | 100.0000 |

[0161] R-a1 的 50℃和 R-a2 的 42℃的反应温度获得了表 9 列举的料流 II 的组成。在蒸馏阶段 K-b1 中，ETBE 作为塔底产物 (III) 脱除。级数、压力和回流比的数值与实施例 1a 相同。该塔的馏出物 (IV) 同样是在萃取塔 K-f1 中从中用水洗出乙醇的 $C_4$/EtOH 共沸物。

[0162] 表 9 ：实施例 2 的塔 K-b1 的输入和输出料流 (II、III 和 IV) 的组成 ( 质量% )。

| | K-b1 进料 (II) | K-b1 塔底产物 (III) | K-b1 馏出物 (IV) |
|---|---|---|---|
| 质量流速 [kg/h] | 11.500 | 1.534 | 9.966 |
| 组分 [%] | | | |
| 异丁烷 | 4.3478 | | 5.0170 |
| 异丁烯 | 0.0457 | | 0.0528 |
| 1- 丁烯 | 52.9649 | | 61.1167 |
| 正丁烷 | 8.6957 | | 10.0340 |
| 反 -2- 丁烯 | 6.9958 | | 8.0726 |
| 顺 -2- 丁烯 | 12.2132 | | 14.0930 |
| ETBE | 3.0838 | 23.1198 | |
| 乙醇 | 11.6531 | 76.8802 | 1.6137 |

[0163] 将该萃取塔 K-c1 的不含乙醇的残液 (V) 输送到 $C_4$ 塔 K-d1，在该塔中正丁烷、2- 丁烯和大约 25% 的 1- 丁烯作为塔底产物 (VII) 脱除 ( 组成参见表 10)。该塔具有 160 个理论

塔板，在 18 的回流比和 8 巴（绝对）的压力下运行。进料是在第 80 个塔板以上添加。主要由 1- 丁烯和异丁烷组成的馏出物 (D-d1) 输送到另一蒸馏塔 K-d2，用于提纯 1- 丁烯，异丁烷经塔顶脱除 (D-d2)。蒸馏塔 K-d2 具有 150 个理论塔板，在 85 的回流比和 8 巴（绝对）的压力下运行。进料在第 75 个塔板以上进行。所获得的塔底产物 (VI) 是含有超过 99.6 质量％的 1- 丁烯的级分，满足表 2 中 1- 丁烯产物所需的技术规格（参见表 10）。

[0164] 表 10 :实施例 2 的塔 K-d1 输入和输出料流 (V, K-d1 和 VII) 与塔 K-d2 的输入和输出料流 (D-d2 和 VI) 的组成（质量％）。

| | K-d1 进料 (V) | K-d1 塔底产物 (VII) | K-d1 馏出物 (D-d1) | K-d2 馏出物 (D-d2) | K-d2 塔底产物 (VI) |
|---|---|---|---|---|---|
| 质量流速 [kg/h] | 9.8025 | 4.725 | 5.080 | 0.533 | 4.547 |
| 组分 [％] | | | | | |
| 异丁烷 | 5.0993 | 0.0006 | 9.8417 | 93.5384 | 0.0323 |
| 异丁烯 | 0.0536 | 0.0139 | 0.0905 | 0.0100 | 0.1000 |
| 1- 丁烯 | 62.1193 | 32.2332 | 89.9177 | 6.4516 | 99.7000 |
| 正丁烷 | 10.1986 | 21.0022 | 0.1500 | | 0.1676 |
| 反 -2- 丁烯 | 8.2050 | 17.0264 | 0.0001 | | 0.0001 |
| 顺 -2- 丁烯 | 14.3242 | 29.7246 | | | |
| ETBE | | | | | |
| 乙醇 | | | | | |

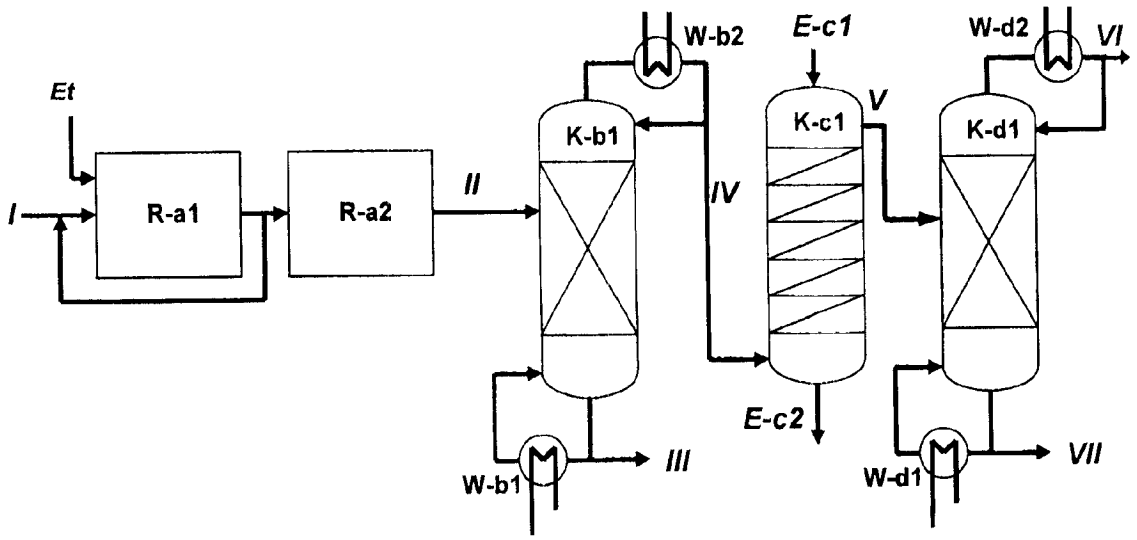

Et
I
R-a1
R-a2
II
K-b1
W-b2
IV
E-c1
K-c1
V
K-d1
W-d2
VI
E-c2
W-b1
III
W-d1
VII

图 1a

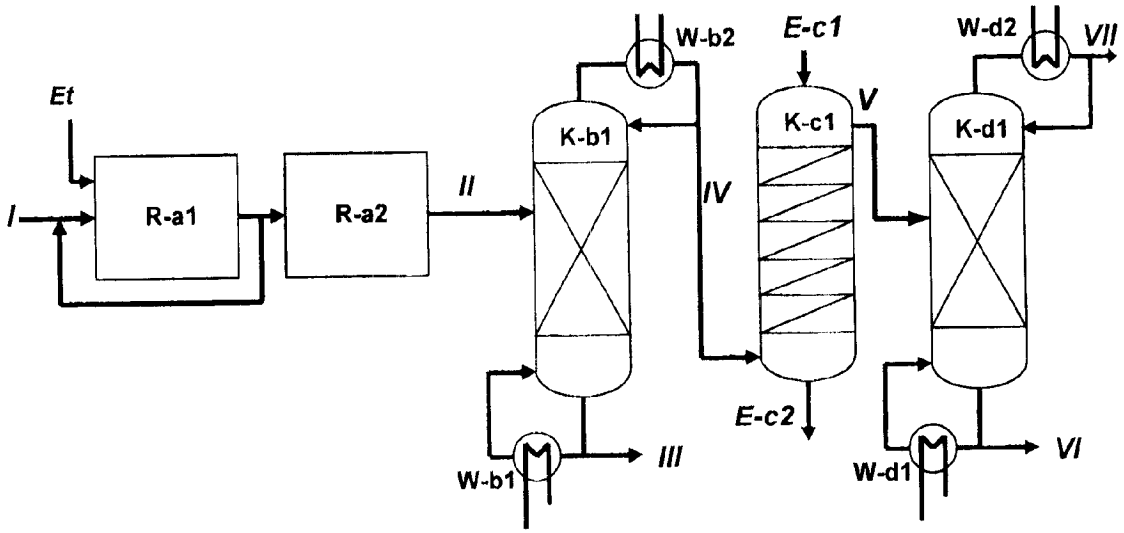

Et
I
R-a1
R-a2
II
K-b1
W-b2
IV
E-c1
K-c1
V
K-d1
W-d2
VII
E-c2
W-b1
III
W-d1
VI

图 1b

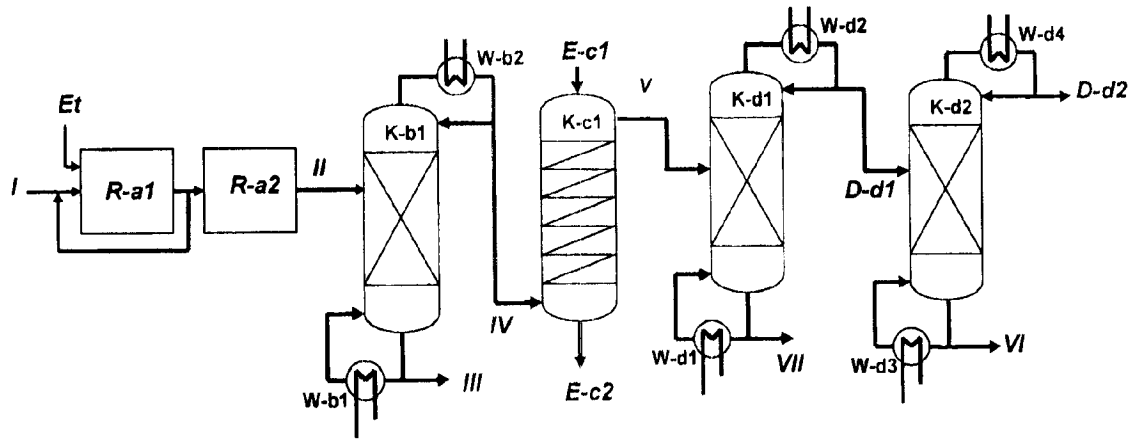

Et
I
R-a1
R-a2
II
K-b1
W-b2
W-b1
III
IV
E-c1
K-c1
E-c2
V
K-d1
W-d2
W-d1
VII
D-d1
K-d2
W-d4
D-d2
W-d3
VI

图 2