



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104583180 B

(45)授权公告日 2017.05.17

(21)申请号 201380043667.3

(22)申请日 2013.06.25

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104583180 A

(43)申请公布日 2015.04.29

(30)优先权数据
102012212317.2 2012.07.13 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.02.16

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/063300 2013.06.25

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/009148 DE 2014.01.16

(73)专利权人 赢创德固赛有限公司
地址 德国埃森

(72)发明人 S·佩特兹 M·温特伯格
D·马奇梅伊尔 F·盖伦
R·布克尔 J·沙伦伯格
A·里克斯 A·沃尔夫
M·雷珀德

(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 11038

代理人 宓霞

(51)Int.Cl.
C07C 319/18(2006.01)

(56)对比文件
CN 1511925 A,2004.07.14,说明书第1-3
页.
CN 1511925 A,2004.07.14,说明书第1-3
页.
US 4517395 A,1985.05.14,说明书第2、5-
11栏,第3栏第3-5行.

CN 102149793 A,2011.08.10,实施例1.

CN 1032157 A,1989.04.05,全文.

CN 1246424 C,2006.03.22,说明书第5-6

页.

US 5338889 A,1994.08.16,全文.

WO 03062178 A1,2003.07.31,全文.

US 5851383 A,1998.12.22,全文.

审查员 林子婷

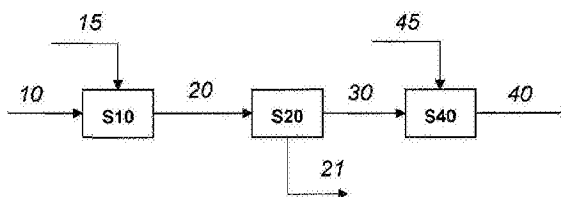
权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54)发明名称

硫醇在C4烃混合物中的硫醚化

(57)摘要

本发明涉及用多不饱和烃将硫醇进行硫醚化的方法,其在反应器中,在添加氢的情况下,使用多相催化剂和在1-丁烯存在下进行。本发明的目的是开发出这样类型的方法,以提高由所用C4原材料流创造的价值。通过以使得氢与多不饱和烃的摩尔比不大于1的方式将氢计量加入该反应而实现了这一目的。



1. 用多不饱和烃将硫醇进行硫醚化的方法,其在反应器中在添加氢的情况下使用多相催化剂和在包含在来自催化裂解装置或蒸汽裂解装置的C₄-烃混合物中的1-丁烯存在下进行,其特征在于氢与多不饱和烃的摩尔比为0.01至0.8,并且用选自:1,3-丁二烯、丁-3-烯-1-炔和1,2-丁二烯的多不饱和烃将硫醇进行硫醚化。

2. 根据权利要求1的方法,其特征在于氢与多不饱和烃的摩尔比为0.1至0.5。

3. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于用多不饱和烃将乙硫醇和/或甲硫醇进行硫醚化。

4. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于其在一氧化碳存在下进行,其中反应器进料中的一氧化碳含量低于基于进料质量计的20ppm。

5. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于所述多相催化剂含有元素周期表第VIII族金属。

6. 根据权利要求5的方法,其特征在于所述催化剂是包含氧化铝作为载体和钯作为催化活性金属的壳层催化剂。

7. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于反应器进料的入口温度为0°C至180°C。

8. 根据权利要求7的方法,其特征在于反应器进料的入口温度为60°C至150°C。

9. 根据权利要求7的方法,其特征在于反应器进料的入口温度为80°C至130°C。

10. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于其作为液相法运行,使得氢完全溶解在液相中。

11. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于使用C₄-烃的混合物作为反应器的进料。

12. 根据权利要求11的方法,其特征在于用作进料的混合物预先经历通过蒸馏分离除去低沸物。

13. 根据权利要求12的方法,其特征在于用作进料的混合物预先经历通过蒸馏分离除去异丁烷。

14. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于在所述硫醚化之后进行至少一个工艺步骤,其选自:

- 通过蒸馏分离出硫醚;
- 通过吸附除去硫化合物;
- 1,3-丁二烯选择性氢化成1-丁烯和/或2-丁烯;
- 通过蒸馏分离除去1-丁烯;
- 2-丁烯低聚形成具有多于4个碳原子的烯烃;
- 通过蒸馏分离除去正丁烷和/或异丁烷;
- 用甲醇醚化异丁烯以形成甲基叔丁基醚 (MTBE) 和分离除去形成的MTBE。

15. 根据权利要求14的方法,其特征在于在硫醚化后联合地通过蒸馏分离除去硫醚和1-丁烯。

16. 根据权利要求14的方法,其中在硫醚化后借助甲醇将异丁烯醚化形成甲基叔丁基醚 (MTBE),其特征在于随后通过蒸馏分离出包含MTBE和硫醚的醚混合物。

硫醇在C₄烃混合物中的硫醚化

技术领域

[0001] 本发明涉及用多不饱和烃将硫醇进行硫醚化的方法,其在反应器中,在添加氢的情况下,使用多相催化剂和在1-丁烯存在下进行。这种方法从US5851383中是已知的。

背景技术

[0002] C₄-烃是仅由碳和氢构成且其中每分子的碳原子数为4的化合物。C₄-烃的重要代表是具有4个碳原子的烯烃和烷烃。

[0003] C₄-烃的混合物是下游石油化学的原材料。它们源自蒸汽(Stream)裂化装置(所谓“裂化C₄”)或源自流体催化裂化装置(所谓“FCC C₄”)。不同来源的C₄混合物的混合物也可购得,所谓“C₄馏分”。为了利用各组分,必须将C₄混合物尽可能种类纯地分离成它们的成分。

[0004] 硫醇是R-SH类别的化合物,其中R是烷基且S是硫且H是氢。硫醇(mercaptans)也被称作硫醇(thiols)。硫醇的重要代表是甲基硫醇和乙基硫醇,也分别被称作甲硫醇和乙硫醇。硫醇以最多1000ppm的量作为不希望的伴生物存在于C₄-烃混合物中。

[0005] 来自催化裂化装置(FCC C₄)或蒸汽裂化装置(裂化C₄)的工业C₄-烃混合物通常不仅含有饱和和单不饱和的化合物,还含有多不饱和化合物。在可从这些混合物中分离出单个的化合物之前,经常必须尽可能完全除去其它化合物。这可以通过物理方法,例如蒸馏、萃取蒸馏或萃取,或通过要除去的组分的选择性化学反应进行。在此必须特别注意C₄-烃混合物中存在的杂质,如含氧、含氮和含硫组分的尽可能完全脱除,因为这些可作为催化剂毒物对单个的工艺步骤具有负面影响。尽管这些杂质通常仅以痕量存在于裂化C₄中,但它们也可以以更高浓度存在于FCC C₄流中。

[0006] 来自蒸汽裂化装置或流化催化裂化装置的C₄-烃混合物通常具有表1中所示的主要组分。(杂质未显示)

组分	裂化 C ₄	FCC C ₄
	[质量%]	[质量%]
异丁烷	1 - 3	20 - 40
正丁烷	6 - 11	5 - 15
1-丁烯	14 - 20	10 - 20
2-丁烯	4 - 8	20 - 35
异丁烯	20 - 28	10 - 20
1,3-丁二烯	40 - 45	小于 1

[0008] 表1:裂化C₄和FCC C₄的典型组成

[0009] 原材料的组成可随材料来源而很大程度上波动。所述C₄组分仍伴随有具有更少或更多碳原子的烃,以及少量的杂质,如硫醇、硫化物、二硫化物、含氮和含氧化合物。

[0010] FCC C4的后处理在一个变体中可通过如下方式进行：首先借助蒸馏中的蒸馏步骤将异丁烷的浓度降至小于5质量%，特别优选小于3质量%的值。同时，除去或最小化该混合物中存在的低沸物（例如C₃-烃、轻质含氧、含氮和含硫化合物）。在随后的步骤中，在塔中经由塔底除去所有高沸物（例如C₅-烃、重质含氧、含氮和含硫化合物）。在下一步骤中，除去异丁烯，例如通过使其与甲醇反应形成甲基叔丁基醚（MTBE）并将其通过蒸馏除去。如果要获得纯异丁烯，则可随后再将甲基叔丁基醚裂解以形成异丁烯和甲醇。

[0011] 为了进一步后处理C₄混合物，必须借助选择性氢化法将仍残留的多不饱和化合物转化成相应的单不饱和和饱和的化合物。现在可以通过蒸馏方式以足够的纯度分离出1-丁烯和残留异丁烷，并可以进一步后处理残留的2-丁烯和正丁烷。经常通过二聚将2-丁烯转化成辛烯，其随后借助加氢甲酰化转化成PVC增塑剂醇。该饱和C₄-烃可以例如用作发泡剂。

[0012] 如果在分离出1-丁烯之前的选择性氢化法中没有将多不饱和化合物的浓度降至小于10ppm的值，则没有达到对用于聚合的1-丁烯的纯度要求。此外，多不饱和化合物抑制用于2-丁烯的二聚的催化剂的催化活性。

[0013] 在K.-D.Wiese, F.Nierlich, DGMK-Tagungsbericht 2004-3, ISBN3-936418-23-3中从原理上描述了来自蒸汽裂化装置或催化裂化装置的C₄流的后处理。

[0014] 对多不饱和烃的选择性氢化法中的选择性的要求特别高，因为在过氢化（überhydrierung），即氢化单不饱和化合物，以及末端双键异构化成内双键的情况下，会破坏有价值的产物。同时，在已具有低的多不饱和化合物含量的料流的精细提纯的情况下，必须将多不饱和化合物的浓度进一步降至低于10ppmw的值。

[0015] 在EP0523482、DE3119850、EP0992284和EP0780155中描述了用于C₄流中的高浓度（大约30至50%）1,3-丁二烯的选择性氢化的方法和催化剂。

[0016] 在催化性C₄流的情况下现在可能发生的是，不仅存在已在低沸物脱除中通过蒸馏除去的轻质含硫组分，例如H₂S、COS或MeSH，和在C₅塔中已经分离出的较高沸点的硫化合物，例如二甲基二硫醚，还存在硫醇型中沸物（例如乙硫醇）。这些不能毫无困难地通过蒸馏从C₄流中除去。由于多个原因，硫醇的存在在C₄流的后处理中是不合意的或干扰该后处理：

[0017] a) 如果在选择性氢化的进料中存在硫醇（例如乙硫醇），则这些抑制1,3-丁二烯的催化反应。因此，在后继产物（例如1-丁烯）中可能存在支化的多不饱和化合物并可能损害其纯度。

[0018] b) 如果多不饱和化合物由于硫醇含量造成的在选择性氢化中的不足的反应而进入正丁烯低聚的进料中，则它们使低聚催化剂失活。

[0019] c) 如果硫醇进入正丁烯低聚的进料中，则它们使低聚催化剂失活。

[0020] d) 已知可通过用含硫组分处理选择性氢化催化剂而形成加氢异构化活性的催化剂。可由选择性氢化的进料中存在的硫醇形成此类加氢异构化催化剂，其导致1-丁烯不合意地异构化成2-丁烯。

[0021] 本文中描述的本发明的一个目的是避免C₄流的后处理中的这些问题。

[0022] 作为现有技术，在硫醇存在下，可以进行用于借助苛性碱水溶液萃取硫醇并随后将硫醇氧化转化成二硫化物以将硫醇浓度降至大约5-15ppm的的方法。UOP LLC公司以品名**MEROX®**提供这种方法以供工业使用。（G.A.Dziabis, “UOP MEROX PROCESS”在Robert Meyers, Handbook of Petroleum Refining Processes, 第3版, 2004McGraw-Hill）

[0023] **MEROX®**法的缺点在于,其不仅需要装置方面的高支出,还产生大量的水流和苛性碱流,它们的处置昂贵。此外,没有提供完全除去较高级的硫醇(例如乙硫醇)。因此在进一步化学使用中绝对必须采取额外的措施以除去这些残留量的硫醇。这例如通过吸附脱除实现。在DE3914817C2和DE19845857A1中描述了用于C₄流的脱硫的吸附方法。

[0024] 另选,用不饱和烃将硫醇进行硫醚化并同时多不饱和烃氢化并同时多不饱和烃异构化成2-丁烯的方法是已知的,其将硫醇的浓度降至小于1ppm的值并将多不饱和C₄-烃的浓度降至小于10ppm的值以及使1-丁烯的浓度与2-丁烯处于平衡。

[0025] US5851383描述了同时进行硫醇的硫醚化以形成较高沸点的硫醚、FCC-C₃-C₅流中的多不饱和烯烃的选择性氢化和轻质单烯烃的异构化的方法。该方法在固定床反应器中在纯液相中进行并且在氧化铝上的镍充当催化剂。氢以对二烯烃的两倍摩尔过量添加。

[0026] US5463134描述了同时进行的酸催化的用丁烯将硫醇进行硫醚化以形成较高沸点的硫醚和在富含链烷烃的C₄流中不存在氢的情况下通过低聚除去烯烃的方法。该方法在固定床反应器中在纯液相中进行且酸性离子交换剂充当催化剂。

[0027] WO 2003062178描述了预先准备C₄流以用丁烯将异丁烷烷基化的方法。在此,尤其进行同时进行的硫醇的硫醚化以形成较高沸点的硫醚、多不饱和烯烃的选择性氢化和轻质单烯烃的异构化。该方法在固定床反应器中在纯液相中进行且在氧化铝上的镍充当催化剂。氢以相对于二烯烃的十倍摩尔过量添加。

[0028] 所提到的硫醚化法的缺点在于,除硫醇和二烯烃的反应外还发生1-烯烃,尤其是1-丁烯的异构化。这导致1-烯烃含量极大降低,以致随后的按目的分离1-烯烃不再是可能的。但是,1-烯烃是需求的有价值的产物,其可以分离和利用以带来收益。

[0029] 在W02003062178和US5851383中,与不合意的异构化平行地,通过以摩尔过量使用的氢,也进行单烯烃的氢化。这导致产物流中的总单烯烃含量显著降低,这因此不再可用于后续反应(例如低聚)。

发明内容

[0030] 考虑到这样的现有技术,本发明的一个目的是开发出开始提到的类型的方法,以提高由所用C₄原材料流创造的价值。

[0031] 通过以使得氢与多不饱和烃的摩尔比不大于1的方式将氢计量加入该反应,实现了这一目的。

[0032] 本发明因此提供用多不饱和烃将硫醇进行硫醚化的方法,其在反应器中,在添加氢的情况下,使用多相催化剂和在1-丁烯存在下进行,其中氢与多不饱和烃的摩尔比不大于1。

[0033] 本发明的方法能以完全转化将硫醇转化成高沸点的硫醚,同时几乎完全抑制1-丁烯显著异构化成内丁烯,并且完全防止丁烯的氢化。

[0034] 与本领域技术人员的预期相反,在本发明中表明,硫醇可以在1,3-丁二烯和氢存在下转化成较高沸点的硫醚直至低于检出极限,其中很大程度抑制1-丁烯的异构化并完全防止丁烯的氢化。硫醇的检出极限目前为大约50ppbw,即 50×10^{-9} 的重量比例。

[0035] 对本发明而言,要遵循的氢量最多与烃混合物中存在的多不饱和烃等摩尔。氢与多不饱和烃的摩尔比优选为0.01至0.8。其特别优选为0.1至0.5。

[0036] 这种方法的一大优点在于,由于氢的低比例,C₄流中存在的1-丁烯几乎不异构化并另外可作为有价值的产品供应。此外,该方法使得能够省去昂贵的**MEROX®**洗涤。只有通过精确遵循的氢引入量的极限才能达到借助多不饱和C₄-烃将工艺中的硫醇进行醚化至低于50ppbw的浓度值以形成高沸点的硫醚,而在此不发生同样存在于进料中的单不饱和丁烯的氢化和1-丁烯的明显异构化。

[0037] 该方法的一个主要特征在于在无氢的情况下不发生硫醇的转化。

[0038] 用硫醇进行硫醚化的多不饱和烃优选是1,3-丁二烯和/或丁-3-烯-1-炔和/或1,2-丁二烯。这些二烯和乙炔特别是在FCC-C₄中仅以少量存在,并在任何情况下在下游必须被完全氢化并因此不再可作为有价值的产品供应。由高1,3-丁二烯含量的裂化C₄流,预先单独脱除并利用1,3-丁二烯。在此留在C₄流中的残余丁二烯随后可用于硫醚化。

[0039] 该方法的一个特别优点在于,其不仅对高反应性硫醇甲硫醇,还对更高级的硫醇(例如乙硫醇)是反应性的。因此,该料流中存在的硫醇甲硫醇和/或乙硫醇优选被多不饱和烃硫醚化。

[0040] 一氧化碳可任选另外添加到待氢化的烃混合物中。进料中的一氧化碳含量在这种情况下为基于该烃混合物质量计的0.05至20ppm一氧化碳。优选添加0.5至5ppm的一氧化碳。高于20ppm的计量添加量不再改进结果。将一氧化碳单独计量加入反应器或同时添加到流入的C₄流中。

[0041] 一氧化碳充当附加的缓和剂,其减轻1-丁烯异构化成2-丁烯。

[0042] 适用于硫醚化的催化剂是含有元素周期表第VIII族金属的多相催化剂。

[0043] 原则上,本发明的硫醚化不受制于任何特定的第VIII族金属催化剂。该金属优选以负载在惰性载体材料上的形式存在。该载体材料是例如氧化铝、硅胶或活性炭。优选使用氧化铝作为载体材料。

[0044] 如果所用催化剂是基于钨的催化剂,则其具有占载体质量计的0.01至3%的钨浓度。该浓度优选为0.1至1%,非常特别优选0.3至0.5%。该催化剂具有50至400平方米/克,优选100至300平方米/克,特别优选200至300平方米/克的内表面积(通过根据DIN ISO 9277的气体吸附测定)。

[0045] 包含氧化铝作为载体和钨作为催化活性金属的壳层催化剂已被发现特别有利于硫醚化。

[0046] 反应器进料的入口温度优选为0至180℃,更优选60至150℃,特别优选80至130℃。压力优选为0.2至5MPa,更优选0.6至4MPa,特别优选1至3MPa。在所有情况下,必须选择压力以使氢保持完全溶解并在反应器中不出现气相。

[0047] 该硫醚化优选作为液相法操作。这意味着所有组分在催化剂上存在于液相中或以液体形式引入反应器中。其特别意味着氢和任选地还有一氧化碳完全溶解在液相中。

[0048] 因此以细分散形式和以在进入氢化反应器之前始终存在均匀液相的量,将氢添加到待氢化的烃混合物中。

[0049] 待醚化的烃混合物可含有最多1000wppm的硫醇,即10⁻³的重量比例。该硫醚化可以在一个或多个反应阶段中进行。如果进料中存在的硫醇量如此大以致所需的氢量不再可溶于该进料,则可以借助循环运行模式稀释该进料。另选,可以以分布在反应器长度上或分布在各个反应阶段中的多个分量添加氢。

[0050] 在硫醇完全转化成高沸点的硫醚后,可以通过蒸馏分离出这些硫醚。这将剩余C₄-烃混合物的硫醚含量降至低于50ppbw。与硫醚化反应器上游的可能的低沸物脱除和硫醚化反应器下游的高沸物蒸馏一起,因此可以从C₄-烃混合物中完全除去所有含硫组分。

[0051] 可以借助气相色谱法在线测量多不饱和烯烃的浓度并据此准确调节氢量。这同样适用于硫化合物。

[0052] 该方法优选用于源自催化裂化装置(FCC C₄)或蒸汽裂化装置(裂化C₄)的含硫醇的C₄-烃混合物。当然也可以加工C₄馏分。

[0053] 优选预先将用作进料的C₄-烃混合物通过蒸馏脱除低沸物,特别是异丁烷。

[0054] 另选,在脱除异丁烷之前使用该方法。

[0055] 在根据本发明的硫醚化之后,在C₄流的进一步后处理和利用过程中进行至少一个下列工艺步骤:

- [0056] • 通过蒸馏分离出硫醚;
 - [0057] • 通过吸附除去硫组分;
 - [0058] • 1,3-丁二烯选择性氢化成1-丁烯和/或2-丁烯;
 - [0059] • 通过蒸馏除去1-丁烯;
 - [0060] • 2-丁烯低聚形成具有多于4个碳原子的烯烃;
 - [0061] • 通过蒸馏除去正丁烷和/或异丁烷;
 - [0062] • 用甲醇醚化异丁烯以形成甲基叔丁基醚(MTBE)和分离除去形成的MTBE。
- [0063] 也可以在硫醚化后设置所述的加工步骤中的多个。顺序可以,根据加工的料流的组成,而不同地选择。

[0064] 在FCC C₄的加工中,所述顺序特别优选:

- [0065] 1. 通过蒸馏分离出硫醚;
- [0066] 2. 通过吸附除去硫组分;
- [0067] 3. 用甲醇醚化异丁烯以形成MTBE和分离除去形成的MTBE;
- [0068] 4. 1,3-丁二烯选择性氢化成1-丁烯和/或2-丁烯;
- [0069] 5. 通过蒸馏分离除去1-丁烯;
- [0070] 6. 2-丁烯低聚形成具有多于4个碳原子的烯烃。

[0071] 通过蒸馏分离出硫醚的过程行业上通常在蒸馏塔中进行。优选,同时与硫醚一起分离出与C₄流伴生的高沸物,例如C₅-烃。在蒸馏塔顶部取出脱硫的C₄流。

[0072] 优选用于这一工艺步骤的蒸馏塔优选具有40至150个理论分离级,优选40至100,特别优选50至80个理论分离级。根据所实现的级数、塔进料的组成以及馏出物和塔底产物的所需纯度,回流比优选为0.5至5,特别优选1至2.5。回流比在此定义为回流的质量流量除以馏出物的质量流量。该塔优选在0.1至2.0MPa(绝对),优选0.5至1.2MPa(绝对)的运行压力下运行。可以使用例如蒸汽以实现塔的加热。根据所选运行压力,可以用冷却盐水、冷却水或空气实现冷凝。但是,来自塔的顶部蒸气也可以与该方法中的其它塔,例如与用于分离异丁烷的塔进行热集成。在这种情况下,该塔的冷凝器同时充当低沸物塔的蒸发器。塔底产物可以热利用或用作其它工艺,例如合成气装置中的原材料。

[0073] 原则上,可借助根据本发明的硫醚化和随后通过蒸馏分离出形成的硫醚来除去对催化剂有害的所有硫醇。但是,由于最小残留量的硫化合物的作用也可能在随后的工艺中

造成严重损坏,应该备用地设计硫分离过程。为此,优选提供吸附剂床,通过蒸馏分离出硫醚的塔顶流导引经过其中并在该过程中吸附最小残留量的含硫化合物。一般而言,该吸附剂几乎不被占用。在硫醚化或随后蒸馏中的操作故障的情况下,该吸附剂也保持使大的硫化物加载远离下游催化加工步骤。在DE3914817C2或DE3825169A1和DE19845857A1中描述了适用于C₄流的脱硫的吸附剂。

[0074] 优选在液相中在0.1至5MPa的压力和20至160°C的温度下进行该吸附脱硫。通过使用吸附剂提纯除去的典型痕量组分是例如硫化合物、氮化合物、氧化合物和/或卤素化合物。

[0075] 在本发明的方法中,由这样获得的C₄混合物出发,优选将存在的异丁烯在酸性离子交换剂上与甲醇反应以获得MTBE反应混合物并分离出MTBE。原则上,用于合成MTBE的所有已知方法可用于此;例如,可以以与DE10102082A1中的描述类似的方式进行MTBE合成。

[0076] 尚未与硫醇反应形成硫醚的残留丁二烯优选在氢化步骤中选择性转化成丁烯。由于1,3-丁二烯是C₄流中最常见的丁二烯,因此根据可能性在没有其余烯烃被氢化的情况下,其被氢化成1-丁烯和/或2-丁烯。

[0077] 1,3-丁二烯的选择性氢化特别优选在液相中,在大约40°C下,以1.1的1,3-丁二烯/氢摩尔比和在添加1ppm一氧化碳的情况下在钯催化剂上进行。由于这些反应条件明显不同于硫醚化的反应条件,因此这两个步骤不能在相同反应器中进行。在DE102010030990A1中公开了用于将1,3-丁二烯选择性氢化成1-丁烯和/或2-丁烯的合适方法。DE3143647A1也显示了合适的方法。

[0078] 在添加一氧化碳作为缓和剂的情况下,在液相中含钯的固定床催化剂上使用氢进行氢化。氢和一氧化碳在此完全溶解在烃混合物中。添加的氢量至少为多不饱和化合物氢化成单烯的化学计量所需量。其可以由待氢化的C₄流的组成计算。

[0079] 基于待氢化的C₄流的质量计的CO量为至少0.05ppm。高于20ppm的量按标准不带来氢化结果的进一步明显改进,因此0.05至10ppm的量是优选的。可以,如DE3143647A1中所述,容易地根据实验确定各方法中最佳计量加入的CO量。

[0080] 用于选择性氢化的催化剂在载体上包含0.1至2质量%的钯。这样的载体包括例如氧化铝、硅胶、硅铝酸盐和活性炭。每升所用的催化剂,实施的烃量优选为5至300升。

[0081] 氢化进行的温度为0至75°C。非常特别优选的是大约40°C的温度。

[0082] 工艺压力必须足够高以在所选温度下保持液相和使足量的氢和一氧化碳溶解。反应压力低于20MPa,优选低于6MPa,更优选低于2MPa。典型反应压力为1.5MPa。

[0083] 该氢化优选分多个阶段,特别优选两个阶段进行。在此,在每个所述反应器上游送入氢,优选将一氧化碳送入第一个反应器。这些反应器可以在产物再循环下运行。

[0084] 在选择性氢化后适合的是,分离出有价值的产物1-丁烯。这可以通过在一个或多个蒸馏塔中的蒸馏进行。在一个优选实施方案中,在两个蒸馏塔中分离1-丁烯。在第一个蒸馏塔中,首先作为塔顶产物从C₄混合物中分离出富含异丁烷和1-丁烯的馏分,然后将富含异丁烷和1-丁烯的流在另一蒸馏塔中分开。在这些塔中,作为塔底产物获得非常纯的1-丁烯。作为塔顶产物获得富含异丁烷的馏分,其另外含有任意的低沸物(例如C₃-烃)。

[0085] 在这种后处理步骤中制成的纯1-丁烯优选含有少于5000质量ppm,更优选少于2000质量ppm,特别优选少于1500质量ppm的异丁烯并且是需求的中间产物。其可以例如作

为共聚单体用于聚乙烯 (LLDPE或HDPE) 以及乙烯-丙烯共聚物的制备中。其也可用作烷基化剂并且是用于制备2-丁醇、环氧丁烷、戊醛的原材料。

[0086] 除1-丁烯外,根据C₄烃的起始组成,在该料流通过蒸馏的后处理中还产生富含异丁烷的馏分。这些富含异丁烷的馏分可以进一步提纯,优选以产生纯异丁烷。在该后处理中获得的异丁烷优选具有至少90质量%异丁烷,特别优选95质量%异丁烷的纯度,并优选含有少于1000wppm,特别优选少于200wppm的烯烃。可以例如通过仍存在的烯烃完全氢化成烷烃和随后蒸馏而实现提纯以产生纯异丁烷。

[0087] 关于进行1-丁烯分离出的进一步信息可见于DE 102005062700A1和DE 102005062699A1。

[0088] 低聚特别易受在本发明的方法中除去的催化剂毒物影响。因此合适的是,对已根据本发明脱除硫醇的C₄流随后经历低聚,在此过程中2-丁烯和任选地还有残留的1-丁烯低聚形成具有多于4个碳原子的烯烃。

[0089] 在这一工艺步骤中,丁烯在包含镍、硅和铝的多相催化剂上低聚,同时获得低聚物。这一工艺步骤所基于的方法在文献中被称作**OCTOL®**法,其描述在Hydrocarbon Process., Int. Ed. (1986) 65 (2. Sect. 1), 第31至33页以及公开文本DE3914817、EP1029839和DE102004018753中。

[0090] 在多相含镍负载型催化剂存在下进行该低聚。作为载体材料,该催化剂可包含例如二氧化硅和氧化铝、硅铝酸盐或沸石。这样的催化剂是专业文献中已知的并描述在例如DE4339713A1或W00137989中。

[0091] 在0至200℃,优选50至130℃的(反应)温度和0.1至70MPa,优选0.1至10MPa,特别优选0.5至3MPa的压力下进行该低聚。

[0092] 通过丁烯的低聚获得的低聚物特别是具有8、12、16、20个或更多个碳原子的烯烃。这些烯烃可例如用于制备增塑剂醇(C₉-或C₁₃-醇)或制备洗涤剂原材料用的醇(C₁₃-、C₁₇-或C₂₁-醇)。在进一步加工之前,它们优选通过蒸馏进行后处理以产生一个或多个馏分,其中优选分离成包含二丁烯(主要是C₈-烯烃)的馏分、包含三丁烯(C₁₂-烯烃)的馏分和包含更高级低聚物(C₁₆+ -烯烃)的馏分。可以由二丁烯通过加氢甲酰化、氢化和蒸馏获得异壬基醇,其可以大量用作增塑剂醇。可以由三丁烯通过类似的反应获得异十三烷醇。可以由C₁₆+ -馏分通过氢化成链烷烃而获得高纯链烷烃的混合物。

[0093] 在本发明的一个特别优选的实施方案中,在硫醚化后直接或间接地进行联合地蒸馏分离除去硫醚和1-丁烯。特别地,硫醚和1-丁烯的这种联合分离除去在丁二烯的选择性氢化后进行。硫醚和1-丁烯的联合蒸馏分离除去在此优选在侧取塔中进行,从其顶部分离出1-丁烯和任选的异丁烷,在该期间在该侧取塔的底部产生硫醚。从侧出口取出萃余液III,即已基本脱除丁二烯、异丁烯和1-丁烯的C₄-烃混合物,并例如送往低聚。在侧取塔中联合分离出硫醚和1-丁烯的优点在于,侧取塔带来的投资成本低于两个单独的塔。

[0094] 如果在硫醚化后提供MTBE合成,则合适的是,在此与硫醚一起作为醚混合物通过蒸馏分离出由异丁烯和甲醇形成的甲基叔丁基醚(MTBE)。这一优选实施方案将通过蒸馏分离MTBE和硫醚分离出合并在一个步骤中。

[0095] 但是,这两种醚的分离不是分开地在侧取塔中进行,而是在传统蒸馏塔中,在其底部产生基本由MTBE和硫醚构成的醚混合物。由于硫醚在比MTBE低的程度上形成,因此该醚

混合物是更准确地描述为被硫醚污染的MTBE。

[0096] 在此预期的MTBE被硫醚的污染如此低以致该醚混合物可以像工业级MTBE那样丰富了燃料储库。因此不必将该醚混合物单独分离成硫醚和纯MTBE。因此,省去单独分离出硫醚,因为其可以与在任何情况下都必要的MTBE分离一起进行:由此降低该装置的投资和运行成本。

附图说明

[0097] 现在借助附图详细阐述本发明的一些优选实施方案。这些图显示:

[0098] 图1:第一实施方案的方框图;

[0099] 图2:第二实施方案的方框图;

[0100] 图3:第三实施方案的方框图;

[0101] 图4:第四实施方案的方框图;

[0102] 图5:第五实施方案的方框图。

[0103] 在图1中显示了可用于进行本发明的方法的第一优选实施方案的方框图。将含硫醇的C₄-烃流10送入硫醚化步骤S10。任选地也将C0送入这一步骤。也将氢15送入该硫醚化步骤。在该硫醚化步骤中,将存在的硫醇完全转化成硫醚,但所存在的1,3-丁二烯仅部分转化。

[0104] 将无硫醇的料流20送入蒸馏步骤S20,在其中形成的硫醚完全地与其它较高沸点组分,例如C₅-烃一起作为塔底流21分离出。如果不存在其它高沸物,则该硫醚也可以随后与该程序中形成的其它高沸物,例如MTBE一起分离出。在直接分离除去高沸物S20的情况下,将现在无硫的塔顶流30送入氢化步骤S40。在这种氢化步骤中,借助氢45将仍存在的1,3-丁二烯选择性氢化成1-和2-丁烯。任选也将C0送入这一步骤。现在无硫和无1,3-丁二烯的C₄-烃流40现在可以用作进一步化学生产工艺中的原材料。

[0105] 该方法的第二优选实施方案显示在图2中。在这种方法变体中,在第一蒸馏步骤S1中从C₄-烃流10中分离出低沸物12,主要是异丁烷。如上文在图1中所述进行基本无低沸物的料流11的进一步后处理。

[0106] 该方法的第三优选实施方案显示在图3中。在这种方法变体中,将分离除去高沸物S20后的料流30送入醚化阶段S30。在这一阶段中,送入醇31,优选甲醇,并将所存在的异丁烯转化成醚,优选甲基叔丁基醚(MTBE)。作为高沸物32分离出该醚并将无异丁烯的料流35送入上文已描述的氢化步骤S40。

[0107] 该方法的第四优选实施方案显示在图4中。如图3中所示的实施方案中那样,这一方法包括布置在硫醚化S10下游的MTBE合成S30。但是,硫醚不在与第三实施方案的蒸馏步骤S20对应的单独分离阶段中排出,而是与MTBE一起作为高沸点醚混合物32从醚化步骤S30中排出。

[0108] 该方法的第五优选实施方案显示在图5中。将含硫醇的C₄-烃流10送入硫醚化步骤S10。任选地也将C0引入这一步骤。也将氢15送入该硫醚化步骤。在该硫醚化步骤中,将存在的硫醇完全转化成硫醚,所存在的1,3-丁二烯仅部分转化。

[0109] 然后将无硫醇的料流20送入氢化步骤S40。在这种氢化步骤中,借助氢45将仍存在的1,3-丁二烯选择性氢化成1-和2-丁烯。任选地也将C0送入这一步骤。然后将现在无硫醇

和无1,3-丁二烯的C₄-烃流40送入侧取塔S50,在其中经顶部联合分离除去1-丁烯和异丁烷41。从侧出口取出萃余液III 50。从侧取塔S50的底部取出硫醚21。因此在侧取塔50中联合地通过蒸馏分离除去硫醚和1-丁烯。

具体实施方式

[0110] 下面借助实施例进一步例示本发明。可以以类似方式获得本发明的另选的实施方式。

[0111] 在具有加热夹套的固定床反应器中进行硫醚化,传热油(来自Sasol Olefins& Surfactants GmbH的Marlotherm SH)流经所述加热夹套。作为催化剂,使用0.54升以线料形式的在 γ -氧化铝上包含0.5%钯的壳层催化剂。该催化剂是可获自Evonik Industries AG的NOBLYST®H1427-1。

[0112] 该催化剂的比内表面积为大约250平方米/克且孔隙体积为大约0.8立方厘米/克。钯层的厚度为大约0.05毫米。为了制造C₄-烃的硫醚化混合物,将萃余液III、1,3-丁二烯和乙硫醇混合。通过气相色谱法分析起始混合物和产物混合物。

[0113] 实施例1(根据本发明)

组分	1,3-丁二烯	1-丁烯	2-丁烯	正丁烷	乙硫醇
进料 [重量%]	0.513	27.710	44.987	26.292	0.00210
排出 [重量%]	0.345	27.552	45.325	26.284	0.00000

[0115] 反应条件

T [°C]	P [巴]	n(H ₂)/n(二烯) 的比率	1-丁烯的异构化 [%]
91	24	0.30	0.57

[0117] 实施例2(对比例)

组分	1,3-丁二烯	1-丁烯	2-丁烯	正丁烷	乙硫醇
进料 [重量%]	0.485	26.220	45.182	27.652	0.00200
排出 [重量%]	0.0	14.454	56.943	28.153	0.00010

[0119] 反应条件

T [°C]	P [巴]	n(H ₂)/n(二烯) 的比率	1-丁烯的异构化 [%]
96	24	2.06	44.87

[0121] 实施例3(根据本发明)

组分	1,3-丁二烯	1-丁烯	2-丁烯	正丁烷	乙硫醇
[0122] 进料 [重量%]	0.502	29.489	46.949	22.502	0.00210
排出 [重量%]	0.325	29.276	47.381	22.461	0.00000

[0123] 反应条件

T [°C]	P [巴]	n(H ₂)/n(二烯) 的比率	1-丁烯的异构化 [%]
[0124] 122	24	0.30	0.75

[0125] 实施例4(根据本发明)

组分	1,3-丁二烯	1-丁烯	2-丁烯	正丁烷	乙硫醇
[0126] 进料 [重量%]	0.185	26.140	45.398	27.808	0.00200
排出 [重量%]	0.111	25.867	45.787	27.766	0.00000

[0127] 反应条件

T [°C]	P [巴]	n(H ₂)/n(二烯) 的比率	1-丁烯的异构化 [%]
[0128] 118	24	0.54	1.04

[0129] 实施例5(根据本发明)

组分	1,3-丁二烯	1-丁烯	2-丁烯	正丁烷	甲硫醇
[0130] 进料 [重量%]	0.509	31.570	43.547	23.874	0.00207
排出 [重量%]	0.386	31.349	43.899	23.868	0.00000

[0131] 反应条件

T [°C]	P [巴]	n(H ₂)/n(二烯) 的比率	1-丁烯的异构化 [%]
[0132] 105	24	0.29	0.70

[0133] 实施例6(对比例)

组分	1,3-丁二烯	1-丁烯	2-丁烯	正丁烷	乙硫醇
[0134] 进料 [重量%]	0.506	38.882	39.693	20.414	0.00200
排出 [重量%]	0.508	38.897	39.700	20.392	0.00199

[0135] 反应条件

T	P	n(H ₂)/n(二烯) 的比率	1-丁烯的异构化 [%]
[0136] [°C]	[巴]		
88	20	0.00	-0.04

[0137] 实施例的表在每种情况下显示固定床反应器在各种反应条件下的进料流和排出流的主要组成(无杂质)。

[0138] 在实施例1中,显示大约5000ppm的1,3-丁二烯和大约21ppm的乙硫醇在根据本发明的氢量下硫醚化的结果。可以看出,可以将乙硫醇醚化至0ppm的质量比例,而不损失大比例的有价值的产物1-丁烯。1-丁烯在仅0.59%的程度上反应(转化率 = $(m_{1-丁烯} - m_{出}) / m_{进}$)。

[0139] 在实施例2中,类似于US5851383调节相对于1,3-丁二烯的氢过量为2倍(mol/mol)。在此,进料中也存在大约5000ppm的1,3-丁二烯和大约20ppm的乙硫醇。但是,在这样大量的氢下,乙硫醇的质量比例仅降至大约1.0ppm的值,这在C₄馏分的精细提纯中不可接受。额外地,1-丁烯含量降低了超过44%,而作为全氢化的标志,正丁烷含量提高5000ppm。

[0140] 在实施例3中,将温度提高至122°C。在此,在大约5000ppm的1,3-丁二烯下,也可以将大约21ppm的乙硫醇硫醚化至0ppm的质量比例,而不损失大比例的有价值的产物。1-丁烯在仅0.75%的程度上转化成2-丁烯,而作为全氢化的标志的丁烷的比例没有提高。

[0141] 在实施例4中,将1,3-丁二烯的进料浓度降至大约1000ppm并同时氢/二烯比从0.30提高至0.54。在此,也可以将大约20ppm的乙硫醇硫醚化至0ppm的质量比例,而不损失大比例的有价值的产物。通过该提高的氢/二烯比,在此1.04%的1-丁烯反应,但这仍总是极低的值。但是,没有发生全氢化成丁烷。

[0142] 在实施例5中显示大约5000ppm的1,3-丁二烯和大约21ppm的甲硫醇在根据本发明的氢量下硫醚化的结果。可以看出,甲硫醇也可以被醚化至0ppm的质量比例,而不损失大比例的有价值的产物1-丁烯。1-丁烯在仅0.70%的程度上反应。

[0143] 在实施例6中,在C₄-烃流中没有氢的情况下进行操作。在此,进料中也存在大约5000ppm的1,3-丁二烯和大约20ppm的乙硫醇。在没有氢的情况下,乙硫醇的质量比例不受影响,即在引入氢的情况下,不发生硫醚化。

[0144] 最后,再一次概括本发明的基本构思和它们的主要用途:

[0145] 通常源自催化裂化装置的被硫醇污染的C₄-烃流不适合进行低聚,因为该硫醇严重破坏低聚催化剂。迄今,此类流在昂贵的**MEROX®**法中纯化脱除硫醇,但其中硫醇的脱除不完全。这要求在低聚前吸附除去残留的硫醇。本发明基于构思是,将C₄流中存在的所有硫醇醚化至更高分子量,以便使得可以实现通过蒸馏分离出所得硫醚。已经令人惊讶地发现,在添加极少量氢时可以在多相催化剂上进行硫醚化。这种方法的一大优点在于,由于

氢的低比例, C₄流中存在的1-丁烯几乎不异构化并另外可作为有价值的产物供应, 并且没有发生全氢化成丁烷。此外, 该方法可以使得省去昂贵的 **MEROX®** 洗涤。

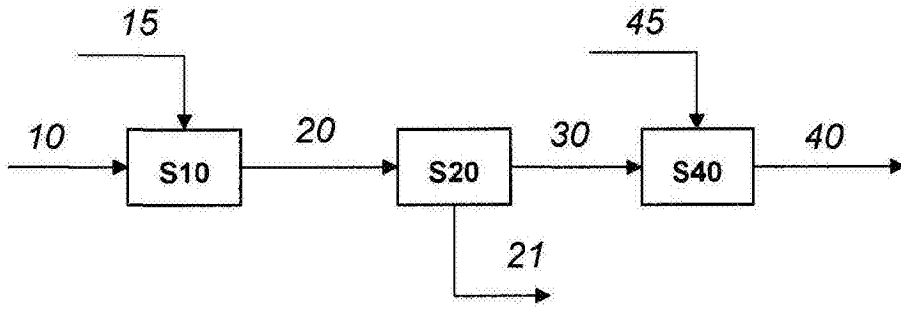


图1

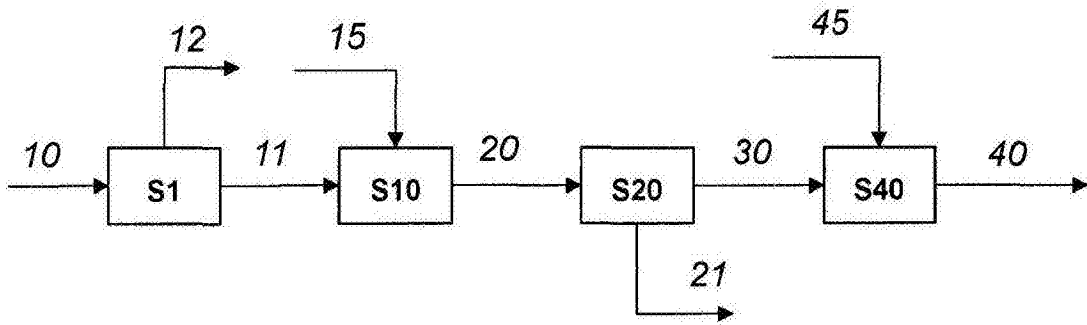


图2

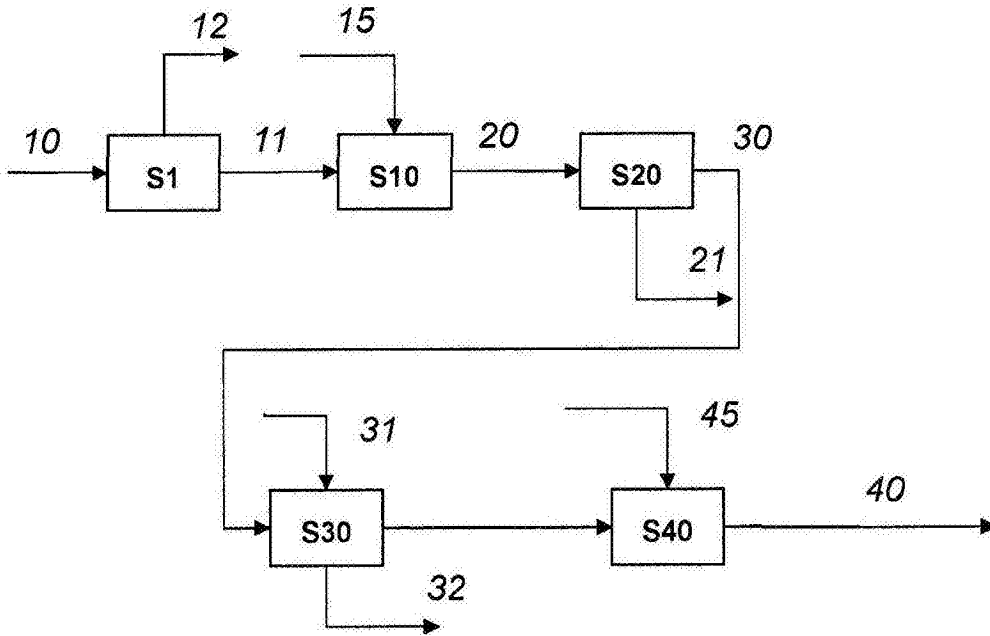


图3

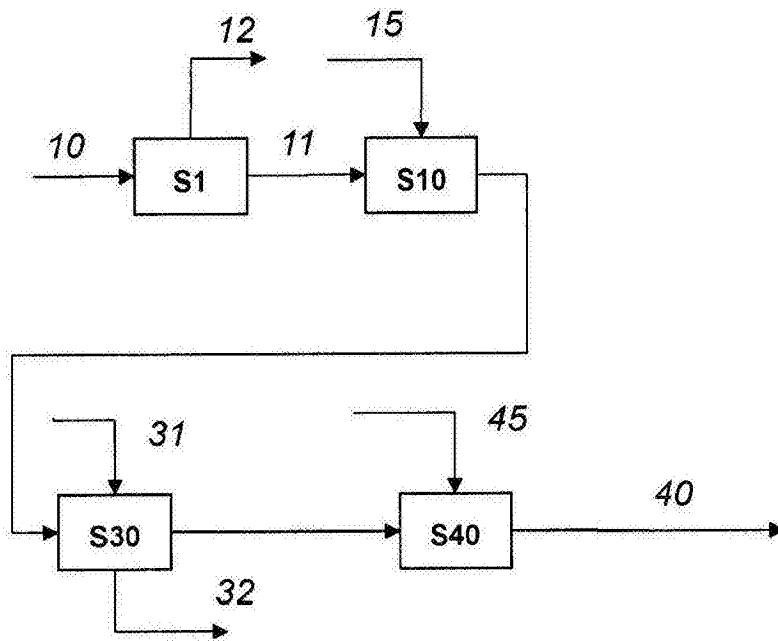


图4

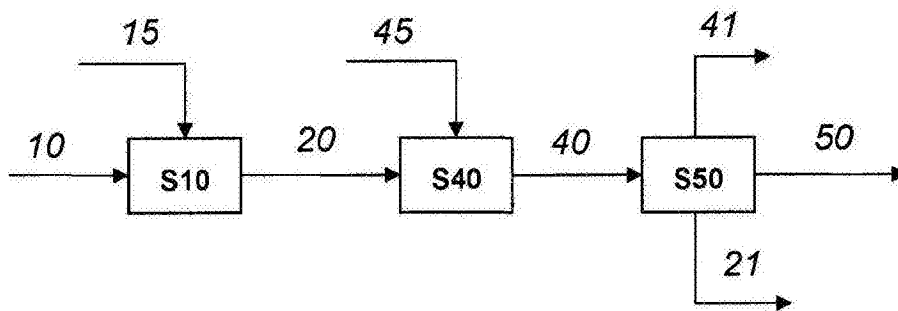


图5