

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07C 31/12

C07C 29/14 B01J 31/08



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98812676.1

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1122009C

[22] 申请日 1998.12.25 [21] 申请号 98812676.1

[30] 优先权

[32] 1997.12.26 [33] JP [31] 360599/1997

[86] 国际申请 PCT/JP98/05918 1998.12.25

[87] 国际公布 WO99/33775 日 1999.7.8

[85] 进入国家阶段日期 2000.6.26

[71] 专利权人 三菱丽阳株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 小川朗 藤本贤一 中岛泰孝

审查员 侯 曜

[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

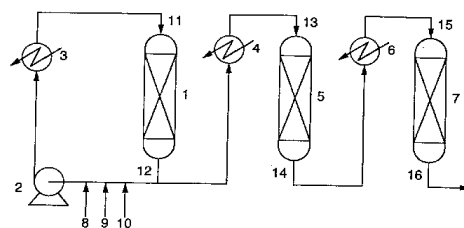
代理人 陈季壮

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 1 页

[54] 发明名称 生产叔丁醇的方法

[57] 摘要

在串联多步的反应器中，在阳离子交换树脂的存在下用叔丁醇作溶剂由水和由异丁烯或含异丁烯的烃连续生产异丁醇的方法，其中，在串联多步反应容器中的反应温度调节到不超过 65℃，将在第一个反应容器出口的反应混合物的一部分以 1.8 - 10 的循环比返回到第一个反应容器的入口部分，在第一个反应容器的入口部分的叔丁醇与液化气体的重量比为 0.5 - 3.5。



1. 在串联多步的反应器中，在阳离子交换树脂的存在下用叔丁醇作溶剂由水和由异丁烯或含异丁烯的烃构成的液化气连续生产叔丁醇的方法，其中，在串联多步反应容器中的反应温度调节到不超过 65℃，将第一个反应容器出口的反应混合物的一部分以 1.8-10 的循环比返回到第一个反应容器的入口部分，在第一个反应容器的入口部分的叔丁醇与液化气体的重量比为 0.5-3.5。

## 生产叔丁醇的方法

本发明涉及在串联的多步反应器中在阳离子交换树脂存在下用叔丁醇作溶剂由异丁烯和水连续生产叔丁醇（以后称为 TBA）的方法。

已经知道通过由异丁烯和水的使用离子交换树脂催化剂的脱水反应生产 TBA 的许多方法。例如，已知的方法以有机酸作溶剂的方法（JP-B-53-20, 482、JP-B-53-14, 044 和 JP-B-56-22, 855），使用极性溶剂的方法（JP-A-56-34, 643、JP-A-57-108, 028、JP-A-56-87, 526、JP-B-57-10, 853、JP-A-56-10, 124 和 JP-A-60-233, 024），将 TBA 用作极性溶剂的方法（JP-B-57-10, 853、JP-A-56-10, 124 和 JP-A-60-233, 024）以及不用溶剂而反应在均相系统进行的方法（JP-A-54-27, 507、JP-A-54-30, 104、JP-A-54-30, 105、JP-A-55-85, 529 和 JP-A-55-108, 825）。

但是，使用有机溶剂的方法有下面一些问题：产生 TBA 同作为溶剂的有机酸反应，生成大量的有机酸酯副产物，从而降低了原料的利用率，为了提高利用率，需要将副产的有机酸酯水解的操作。此外，还有一个问题是，此法需要昂贵的设备材料，因为作为溶剂的有机酸有腐蚀性。

使用除 TBA 外的极性溶剂的方法通过所用的溶剂同反应过程结合可以增加产率，但是也有一些问题，如从有机溶剂中分离 TBA 需要一些附属设备，因此，设备费用增加。

在使用 TBA 作为溶剂的方法中，由于由原料  $C_4$  混合物、水和 TBA 组成的反应液体在反应器入口附近生成多相，所以催化剂不能有效地利用。因此，已经采取一些措施，将大量的 TBA 加入反应系统，使反应液体生成均相，在多个反应容器之间放置倾析器和蒸馏柱。但是所有这些措施有这样的问題：操作费用和设备费用升高。而且，已经考虑了使用活塞式反应器的方法，但是在反应器的入口部分反应液体呈多相，从而反应不能进行，结果通过提高反应温度以加速水合反应。因此，出现的问題

是，产生的副产物异丁烯二聚物、仲丁醇等增加。

在不使用溶剂等的多相系统中进行反应的方法的反应速度低，因此，需要比其他方法的反应器都大，以确保必要的产量。因此，当在工业规模进行此法时，设备费用升高。而且，上述方法还有一个问题，即产生的异丁烯二聚物或仲丁醇副产物量很大。

因为 TBA 用作气相催化氧化生产甲基丙烯酸甲酯或生产高纯度异丁烯的原料、作为汽油添加剂等，所以希望异丁烯二聚物、仲丁醇等副产物尽可能地少。

因此，本发明的目的是提供以高产率生产 TBA 的简单方法，此法不需要昂贵的设备材料，以及超大型的附属设备，并能抑制副产物异丁烯二聚物、仲丁醇等的生成。

按照本发明，提供的方法是在串联的多步反应器中在阳离子交换树脂的存在下，以 TBA 作溶剂由水和由异丁烯或含异丁烯的烃组成的液化的气体连续生产 TBA 的方法，其中在串联多步反应器的每一反应容器中反应温度调节到不高于 65℃，在第一个反应容器的出口的反应混合物（以后称作反应混合物的出口）的一部分以循环比 1.8-10 返回到第一个反应容器的入口部分，在第一个反应容器的入口部分的叔丁醇与液化气体的重量比是 0.5-3.5。

图 1 是进行本发明方法的一个实例。

作为用于本发明的串联多步反应器，可以使用各种类型的可固体-液体接触的反应器，类型不是严格的。作为用于本发明的串联多步反应器，可以提到的，例如，那些呈串联安排的固定床型反应容器连续流动系统等。

用在本发明的阳离子交换树脂是强酸阳离子交换树脂。阳离子交换树脂优选是多孔的，这样的阳离子交换树脂，例如 Lewatit (Bayer 的商标)、Amberlyst (Rohm & Haas 的商标) 等。

在本发明中，作为溶剂的 TBA 包含在第一个反应容器出口反应混合物的循环液体中，这在以后将会讨论。此外，还可以由外部新加入 TBA。作为由外部新加入的 TBA，可以方便地使用本发明生产过程得到的 TBA，

但是,也可以使用单独制备的 TBA。由外部新加入到第一个反应容器的 TBA 可以抑制第二个和随后的反应容器的绝热温度升高。

作为反应原料的异丁烯,可以使用由异丁烯本身或含异丁烯的烃组成的液化气体(以后只称作液化气体)。含异丁烯的烃包括含异丁烯的丁烯、丁烷等的混合物,等等。在工业上,作为异丁烯来源使用由石油热裂解、蒸汽裂解、催化裂解等等得到的 C<sub>4</sub> 烃混合物,优选使用已经将丁二烯分离出来的混合物。在 C<sub>4</sub> 烃混合物中的异丁烯的浓度是不严格的,但是,由市场得到的 C<sub>4</sub> 烃混合物中的异丁烯的浓度一般不超过 80%重量。那些容易得到的和异丁烯浓度为 10-50%重量的 C<sub>4</sub> 烃混合物优选作为异丁烯来源使用。

在本发明中,通过将串联多步反应器中第一个反应容器的出口反应混合物的一部分以循环比 1.8-10,优选 2-5 返回到第一个反应容器的入口部分,将第一个反应容器中生成的 TBA 的一部分用作溶剂。只要这一循环比得到满足,即使由外部新加入的 TBA 很少或没有,也可以使在第一个反应容器的入口部分的反应液体达到均相组成。而且第一个反应容器的出口反应混合物的循环可以抑制第一个反应容器的绝热温度升高(由于异丁烯和水之间的水合反应是放热反应)。当循环比低于 1.8 时,则达不到足够的反应速度。如果循环比超过 10,则在每一反应容器出口浓度和入口浓度之间的差别变成 0,从而使反应速度降低,而且在反应容器中循环的液体的量变大,从而设备过大。

顺便地说,在本发明中,当第一个反应容器的出口反应混合物的一部分返回到第一个反应容器的入口部分时,循环比的定义如下:

$$\text{循环比} = (\text{返回量}) / (\text{加入的原料量} + \text{TBA 加入量} + \text{返回量})$$

其中,返回量是每单位时间返回的第一个反应容器出口部分的量;加入原料量是每单位时间进入的水和异丁烯或含异丁烯的烃的量;加入 TBA 量是每单位时间由外部新加入的 TBA 的量,这不包括在循环液体中所含的 TBA。这些都是以重量计。

在本发明中,在第一个反应容器中的入口部分的 TBA 与液化气体的重量比是 0.5-3.5,优选为 0.8-3.0。通过调节循环比和由外部新加入的 TBA

的量，从而可以得到一个这样的重量比，即在工业上有足够满意的反应速度，甚至反应液体是多相也如此。当 TBA 与液化气体的重量比低于 0.5 时，不能得到足够的反应速度，当超过 3.5 时，大量的 TBA 送到第一个反应容器，从而出现关于反应平衡的问题，以及设备过大。上述的重量比是不希望的。

通过只调节由外部新加入的 TBA 的量而不将第一个反应容器的出口反应混合物返一部分返回到第一个反应器的入口部分，也可以在第一个反应容器的入口部分达到必要的 TBA 与液化气体的重量比；但是，由于异丁烯和水之间的水合反应的 TBA-合成反应是一平衡反应，将大量的产物的 TBA 由外部加入到反应系统就有一个平衡问题。

在本发明中，在所有的反应容器中的反应温度不超过 65℃。这里的反应温度是指在每一容器具有最高温度部分的温度。当反应温度升高时，则异丁烯和水之间的水合反应以及副反应如异丁烯二聚等的反应速度升高。如果反应温度超过 65℃，由于温度与反应速度的依赖关系的不同，异丁烯二聚物的生产速度相对高于 TBA 的生产速度，从而有副产物异丁烯的产量增加的问题。

另外，在第一个反应容器中的异丁烯的转化率优选至少为 50%。如果异丁烯转化率低于 50%，则在第二个和以后的反应容器产生的异丁烯二聚物的量增加。

反应压力是不严格的，但是，应采取这样的压力，使水和异丁烯或含异丁烯的烃在反应温度下是液体，此压力一般为 2-50 千克/平方厘米 G。

用下面的图 1 解释本发明。顺便一提，图 1 是进行本发明的一个实例。

由进料管 8 将原料异丁烯或含异丁烯的烃送入，由进料管 9 将水送入。第一个反应容器 1 的出口反应混合物的一部分由泵 2 循环返回到第一个反应容器的入口 11。第二个反应容器 5 和第三个反应容器 7 是活塞型容器。将在第三个反应容器 7 的反应混合物通过第三个反应容器 7 的出口 16 转移到 TBA-分离和回收设备，例如蒸馏设备或恒沸蒸馏设备（在

图 1 中未示出), 并在此回收 TBA。将回收 TBA 的一部分由进料管 10 送到第一个反应容器 1 中。

按照图 1 的流程, 用组成示于表 1 的含异丁烯的烃合成 TBA。每一反应容器为一直径 52.7 毫米的内部容积 12 升的圆筒形反应容器。将三个反应容器呈串联排列和使用。每一反应容器装有 12 升由 Bayer 制造的 MR 型强酸阳离子交换树脂。在对原料含异丁烯的烃和水、产物 TBA 和杂质异丁烯二聚物、仲丁醇等的分析中, 使用了用毛细管柱的气体色谱仪。

表 1

| 化合物     | 含量      |
|---------|---------|
| 异丁烯     | 45.0%重量 |
| 异丁烷     | 2.5%重量  |
| 正丁烷     | 10.2%重量 |
| 1-丁烯    | 28.1%重量 |
| 反式-2-丁烯 | 9.3%重量  |
| 顺式-2-丁烯 | 4.9%重量  |

由下式计算异丁烯转换为 TBA 的转化率(以后只称为转化率):

转化率(%) = (反应的异丁烯摩尔数) / (加入的异丁烯摩尔数) X 100

而且, 每一化合物的生产速度(克/小时)是指每小时产生的该化合物以克为单位的重量。

#### 实施例 1

在第一个反应容器中以 2.6 千克/小时的速度加入原料含异丁烯的烃, 并以 0.5 千克/小时的速度加入原料水。反应进行的条件为: 在第一个、第二个和第三个反应容器的反应温度各为 60.2℃、54.4℃和 52.0℃, 循环比为 3.4, 将得到的 TBA 加到第一个反应容器中, 使得在第一个反应容器的入口部分中的 TBA 与液化气体的重量比成为 0.9。这时, 在第一个反应容器的转化率为 62.8%。

结果, TBA 的产生速度为 1, 318.0 克/小时, 异丁烯二聚物的产生速度为 0.2 克/小时, 仲丁醇的产生速度为 0.5 克/小时, 转化率为 85.3%, 产生的异丁烯二聚物和仲丁醇的量很少。

### 对比实施例 1

在第一个反应容器中以 2.6 千克/小时的速度加入原料含异丁烯的烃，以 0.5 千克/小时的速度加入原料水。反应进行的条件为：在第一个、第二个和第三个反应容器的反应温度各为 50.7℃、65.9℃和 50.2℃，循环比为 9.5，TBA 不加到第一个反应容器中，在第一个反应容器的入口部分中 TBA 与液化气体的重量比为 0.2。这时，在第一个反应容器中的转化率为 35.2%。

结果，TBA 的产生速度为 1,402.0 克/小时，异丁烯二聚物的产生速度为 29.8 克/小时，仲丁醇的产生速度为 2.0 克/小时，转化率为 90.7%，产生的异丁烯二聚物和仲丁醇的量很大。

### 实施例 2

在第一个反应容器中以 2.6 千克/小时的速度加入原料含异丁烯的烃，以 0.5 千克/小时的速度加入原料水。反应进行的条件为：在第一个、第二个和第三个反应容器的反应温度各为 56.7℃、50.9℃和 48.7℃，循环比为 4.4，得到的产物 TBA 加到第一个反应容器中，使得在第一个反应容器的入口部分中 TBA 与液化气体的重量比为 2.3。这时，在第一个反应容器中的转化率为 66.7%。

结果，TBA 的产生速度为 1,293.0 克/小时，异丁烯二聚物的产生速度为 0.5 克/小时，仲丁醇的产生速度为 0.4 克/小时，转化率为 83.7%，产生的异丁烯二聚物和仲丁醇的量很少。

### 对比实施例 2

在第一个反应容器中以 2.6 千克/小时的速度加入原料含异丁烯的烃，以 0.5 千克/小时的速度加入原料水。反应进行的条件为：在第一个、第二个和第三个反应容器的反应温度各为 71.1℃、64.2℃和 59.9℃，循环比为 4.4，得到的产物 TBA 加到第一个反应容器中，使得在第一个反应容器的入口部分中 TBA 与液化气体的重量比为 2.2。这时，在第一个反应容器中的转化率为 64.9%。

结果，TBA 的产生速度为 1,229.0 克/小时，异丁烯二聚物的产生速度为 1.5 克/小时，仲丁醇的产生速度为 1.6 克/小时，转化率为 79.6%。

### 实施例 3

反应用实施例 1 的方法进行, 不同的是在第一个、第二个和第三个反应容器的反应温度各自为 60.2℃、56.0℃ 和 52.0℃, 循环比改为 1.8, 这时第一个反应容器的转化率为 60.2%。

结果, TBA 的产生速度为 1318.0 克/小时, 异丁烯二聚物的产生速度为 0.4 克/小时, 仲丁醇的产生速度为 0.5 克/小时, 转化率为 85.3%, 产生的异丁烯二聚物和仲丁醇的量很少。

### 实施例 4

反应用实施例 1 的方法进行, 不同的是在第一个、第二个和第三个反应容器的反应温度各自为 60.2℃、55.0℃ 和 52.0℃, 循环比变为 2, 这时第一个反应容器的转化率为 60.8%。

结果, TBA 的产生速度为 1318.0 克/小时, 异丁烯二聚物的产生速度为 0.3 克/小时, 仲丁醇的产生速度为 0.5 克/小时, 转化率为 85.3%, 产生的异丁烯二聚物和仲丁醇的量很少。

### 实施例 5

反应用实施例 1 的方法进行, 不同的是在第一个、第二个和第三个反应容器的反应温度各自为 60.2℃、54.0℃ 和 52.0℃, 循环比变为 4, 这时第一个反应容器的转化率为 63.6%。

结果, TBA 的生产速度为 1318.0 克/小时, 异丁烯二聚物的生产速度为 0.2 克/小时, 仲丁醇的生产速度为 0.5 克/小时, 转化率为 85.3%, 产生的异丁烯二聚物和仲丁醇的量很少。

### 实施例 6

反应用实施例 1 的方法进行, 不同的是在第一个、第二个和第三个反应容器的反应温度各自为 60.2℃、53.0℃ 和 52.0℃, 循环比变为 10, 这时第一个反应容器的转化率为 66.1%。

结果, TBA 的产生速度为 1318.0 克/小时, 异丁烯二聚物的产生速度为 0.2 克/小时, 仲丁醇的产生速度为 0.5 克/小时, 转化率为 85.3%, 产生的异丁烯二聚物和仲丁醇的量很少。

### 对比实施例 3

反应用实施例 1 的方法进行,不同的是在第一个、第二个和第三个反应容器的反应温度各自为 60.2℃、57.0℃ 和 52.0℃,循环比变为 1.0,这时第一个反应容器的转化率为 55.0%。

结果, TBA 的产生速度为 1318.0 克/小时, 异丁烯二聚物的产生速度为 1.0 克/小时, 仲丁醇的产生速度为 1.2 克/小时, 转化率为 85.3%, 因此, 异丁烯二聚物的产生速度很高。

#### 对比实施例 4

反应用实施例 1 的方法进行,不同的是在第一个、第二个和第三个反应容器的反应温度各自为 60.2℃、53.0℃ 和 52.0℃,循环比变为 2.0,这时第一个反应容器的转化率为 66.7%。

结果, TBA 的产生速度为 1318.0 克/小时, 异丁烯二聚物的产生速度为 0.2 克/小时, 仲丁醇的产生速度为 0.5 克/小时, 转化率为 85.3%。但是需要用比实施例 1 的更大体积的泵代替再循环泵。

按照本发明,通过简单的方法以高产率生产 TBA,同时作为副产物的异丁烯二聚物和仲丁醇的产量保持很低。

图 1

