



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103664520 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201210349909. 9

C07C 29/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 09. 20

C07C 43/04 (2006. 01)

C07C 41/09 (2006. 01)

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 255400 山东省淄博市临淄区 124 信箱

齐鲁石化公司科技处中国石油化工股份有限公司

(72) 发明人 吕爱梅 朱相春 李刚 刘淑芝
何宗华

(74) 专利代理机构 青岛发思特专利商标代理有限公司 37212

代理人 傅玉英

(51) Int. Cl.

C07C 31/10 (2006. 01)

C07C 29/04 (2006. 01)

C07C 29/08 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种丙烯水合反应制备异丙醇的方法

(57) 摘要

本发明是一种丙烯水合反应制备异丙醇的方法。属于无环化合物碳—碳双键的水合反应。以丙烯或含有丙烯的混合物和水为原料,在催化剂存在下,发生气—液相水合反应,制备异丙醇和/或异丙醚,其特征在于向反应体系中加入聚乙二醇壬基苯基醚、聚乙二醇辛基苯基醚、N-甲基吡咯烷酮中的任意一种或其任意两种以上的混合物,作为反应溶剂。提供了一种操作简便、无须额外添加设备,能够抑制丙烯在反应中聚合,提高丙烯生成异丙醇的选择性,优化丙烯与水的互溶性,从而显著提高丙烯转化率,节能环保的丙烯水合反应制备异丙醇的方法。丙烯转化率提高5个百分点以上。所加入的反应溶剂可循环使用,无需分离回收,无需增加额外的设备,节省投资和能耗。

1. 一种丙烯水合反应制备异丙醇的方法,以丙烯或含有丙烯的混合物和水为原料,在催化剂存在下,发生气-液相水合反应,制备异丙醇和 / 或异丙醚,其特征在于向反应体系中加入聚乙二醇壬基苯基醚、聚乙二醇辛基苯基醚、N- 甲基吡咯烷酮中的任意一种或其任意两种以上的混合物,作为反应溶剂。

2. 根据权利要求 1 的丙烯水合反应制备异丙醇的方法,其特征在于所述反应溶剂的加入量是反应物中水质量的 0.01%~20%。

3. 根据权利要求 1 的丙烯水合反应制备异丙醇的方法,其特征在于所述反应溶剂的加入量是反应物中水质量的 0.05%~10%。

4. 根据权利要求 1 的丙烯水合反应制备异丙醇的方法,其特征在于所述反应溶剂的加入量是反应物中水质量的 0.1%~1%。

5. 根据权利要求 1 的丙烯水合反应制备异丙醇的方法,其特征在于所述反应溶剂是 N- 甲基吡咯烷酮。

6. 根据权利要求 1 的丙烯水合反应制备异丙醇的方法,其特征在于所述水合反应的工艺条件如下:

液态丙烯的体积空速 h^{-1}	0.01~15
水与丙烯的摩尔比	0.1: 1~50
反应温度 $^{\circ}\text{C}$	100~200
反应压力 MPa	2.5~20。

7. 根据权利要求 1 的丙烯水合反应制备异丙醇的方法,其特征在于所述水合反应的工艺条件如下:

液态丙烯的体积空速 h^{-1}	0.1~5
水与丙烯的摩尔比	1: 1~20
反应温度 $^{\circ}\text{C}$	120~180
反应压力 MPa	3~15。

8. 根据权利要求 1 的丙烯水合反应制备异丙醇的方法,其特征在于所述水合反应的原料是质量含量为 95~100%的丙烯和无离子水。

9. 根据权利要求 1 的丙烯水合反应制备异丙醇的方法,其特征在于所述催化剂是从硫酸、磷酸、固体酸催化剂中选择出来的任意一种。

10. 根据权利要求 9 的丙烯水合反应制备异丙醇的方法,其特征在于所述固体酸催化剂是树脂催化剂或沸石催化剂。

11. 根据权利要求 1 的丙烯水合反应制备异丙醇的方法,其特征在于所述的水合反应在管式反应器、釜式反应器、固定床反应器、催化反应蒸馏装置或固定床与催化反应蒸馏组合装置中进行。

12. 根据权利要求 1 的丙烯水合反应制备异丙醇的方法,其特征在于所述的水合反应在滴流式固定床反应器或固定床反应器与催化反应蒸馏装置组合装置中进行。

一种丙烯水合反应制备异丙醇的方法

技术领域

[0001] 本发明是一种丙烯水合反应制备异丙醇的方法。属于无环化合物碳—碳双键的水合反应。

背景技术

[0002] 在催化剂作用下,丙烯与水发生水合反应可生产异丙醇,还可副产异丙醚。异丙醇是常用化工溶剂和医药中间体,属基础化工原料。异丙醇对油品、蜡、树胶、树脂和生物碱等有很好的溶解性,可用作底漆、清漆、油漆、印刷油墨等的涂料溶剂;还用作洗涤剂、香水、洗发剂、皮肤清洁剂、指甲光亮剂等化妆品的溶剂;在空气溶胶上也广泛使用。由于丙烯与水几乎不互溶,因此丙烯水合反应过程丙烯的转化率不高,一般在 40 ~ 70%。丙烯在反应中易聚合,丙烯生成异丙醇的选择性不高。

[0003] 专利 CN101679164 提供了一种合成醇的方法和系统,该方法和系统在流程中增加了一种包含至少一个转子和定子的高剪切装置,该高剪切装置能够产生大于 23m/s (4500ft/min) 的尖端速度,使气体—液体物流流过高剪切装置,从而形成分散体,该分散体具有小于约 1 微米的平均直径的气泡,以促进丙烯在水中的分散和溶解,从而提高丙烯水合的转化率。但该装置结构十分复杂,增加了装置投资。

[0004] 专利 RU20040122057 提供了一种丙烯水合生成异丙醇和 / 或异丙醚的方法,包括:(i) 丙烯在强酸催化剂作用下发生液相水合反应,采用溶剂降低反应区压力;(ii) 从反应混合物中精馏目的产物;(iii) 回收溶剂,溶剂选自烷基醇及其混合物包括生产的异丙基烷基醚。溶剂中的醇的浓度足够溶解加入水合过程的所有的或大部分的水。丙烯与水发生液相水合反应的压力很高,该专利加入溶剂的目的是降低反应区压力,但反应压力仍然在 25MPa 以上。这样高的压力对设备材质要求很高,与压力低的气—液相丙烯水合反应相比,势必增加装置投资。

[0005] 专利 CN101402549 提供了一种低碳烯烃直接水合生成低碳醇的方法,在反应水中加入烯烃质量 0.5 ~ 5% 的聚乙二醇作为反应助剂,在相同的工艺条件下,聚乙二醇的加入,使烯烃转化率提高 1.5 ~ 3.5 个百分点。在不增加设备和成本的前提下,有效扩大了装置的生产能力,提高了经济效益。该方法是在固定床反应器中进行,且烯烃转化率提高不明显,只有 1.5 ~ 3.5 个百分点。

[0006] 综上所述,现有技术中的丙烯水合反应制备异丙醇的方法尚存在如下不足:

[0007] 1 由于丙烯与水几乎不互溶,导致丙烯水合反应过程丙烯的转化率难以提高,一般在 40 ~ 70%,丙烯在反应中易聚合,丙烯生成异丙醇的选择性不高。

[0008] 2 高剪切装置结构十分复杂,增加了装置投资,能耗高。

[0009] 3 加入聚乙二醇作为反应助剂,烯烃转化率提高不明显,只有 1.5 ~ 3.5 个百分点。

发明内容

[0010] 本发明的目的在于避免上述现有技术中的不足之处,而提供一种操作简便、无须

额外添加设备,能够抑制丙烯在反应中聚合,提高丙烯生成异丙醇的选择性,优化丙烯与水的互溶性,从而显著提高丙烯转化率,节能环保的丙烯水合反应制备异丙醇的方法。

[0011] 本发明的目的可以通过如下措施来达到:

[0012] 本发明的丙烯水合反应制备异丙醇的方法,以丙烯或含有丙烯的混合物和水为原料,在催化剂存在下,发生气-液相水合反应,制备异丙醇和/或异丙醚,其特征在于向反应体系中加入聚乙二醇壬基苯基醚、聚乙二醇辛基苯基醚、N-甲基吡咯烷酮中的任意一种或其任意两种以上的混合物,作为反应溶剂。

[0013] 所述的丙烯可以是纯丙烯,也可以是不同来源的含有丙烯的混合物,混合物中可以含有丙烷等其它组分,这些组分在上述反应条件下不参与反应。

[0014] 丙烯水合反应产物通常先送入一个丙烯分离装置,未反应的丙烯同异丙醇分离后循环回反应器。如果需要无水异丙醇或87%异丙醇,则将含水的异丙醇经过3~6个精馏塔同水和少量其它轻重组份分离。反应后剩余的水作为其中一个精馏塔塔釜物料与其他组分分离后返回反应器循环使用。由于所述的反应溶剂沸点高于相同条件下水的沸点,所以反应溶剂可随反应后剩余的水一起精馏分离,一起循环使用,无需分离回收,无需增加额外的设备或分离步骤,节省投资和能耗。

[0015] 本发明的目的还可以通过如下措施来达到:

[0016] 发明人发现:所述反应溶剂的加入量不同对水合反应过程中丙烯与水的互溶性影响程度不同,后续分离回收所需的能耗也不同。在保证反应效果的情况下,加入量越少后续分离回收所需的能耗越小。

[0017] 本发明的丙烯水合反应制备异丙醇的方法,所述反应溶剂的加入量是反应物中水质量的0.01%~20%。是优选的技术方案。

[0018] 本发明的丙烯水合反应制备异丙醇的方法,所述反应溶剂的加入量是反应物中水质量的0.05%~10%。是优选的技术方案。

[0019] 本发明的丙烯水合反应制备异丙醇的方法,所述反应溶剂的加入量是反应物中水质量的0.1%~1%。是最优选的技术方案。

[0020] 本发明的丙烯水合反应制备异丙醇的方法,所述反应溶剂是N-甲基吡咯烷酮。是优选的技术方案。

[0021] 本发明的丙烯水合反应制备异丙醇的方法,其特征在于所述水合反应的工艺条件如下:

[0022]

液态丙烯的体积空速 h^{-1}	0.01~15
水与丙烯的摩尔比	0.1: 1~50
反应温度 $^{\circ}\text{C}$	100~200
反应压力 MPa	2.5~20。

[0023] 是优选的技术方案。

[0024] 本发明的丙烯水合反应制备异丙醇的方法,所述水合反应的工艺条件如下:

[0025]

液态丙烯的体积空速 h^{-1}	0.1~5
水与丙烯的摩尔比	1: 1~20
反应温度 $^{\circ}\text{C}$	120~180
反应压力 MPa	3~15。

[0026] 是优选的技术方案。

[0027] 本发明的丙烯水合反应制备异丙醇的方法,所述水合反应的原料是质量含量为 95 ~ 100% 的丙烯和无离子水。是优选的技术方案。

[0028] 本发明的丙烯水合反应制备异丙醇的方法,所述的催化剂可以是本领域通用的催化剂。从硫酸、磷酸、固体酸催化剂中选择出来的任意一种。是较优选的技术方案。

[0029] 选用所述固体酸催化剂中的树脂催化剂或沸石催化剂。是优选的技术方案。

[0030] 本发明的丙烯水合反应制备异丙醇的方法,所述的水合反应可以在本领域通用的各种反应器中完成。在管式反应器、釜式反应器、固定床反应器、催化反应蒸馏装置或固定床与催化反应蒸馏组合装置中进行。都会达到预想的技术效果。

[0031] 所述的水合反应在滴流式固定床反应器或固定床反应器与催化反应蒸馏装置组合装置中进行。是优选的技术方案。

[0032] 本发明的丙烯水合反应制备异丙醇的方法,所述的水合反应在固定床反应器、催化反应蒸馏装置或固定床与催化反应蒸馏组合装置中进行。是优选的技术方案。

[0033] 本发明的丙烯水合反应制备异丙醇的方法,所述的水合反应在固定床反应器与催化反应蒸馏装置组合装置中进行。是优选的技术方案。

[0034] 本发明丙烯水合反应制备异丙醇的方法,相比现有技术有如下积极效果:

[0035] 1. 提供了一种操作简便、无须额外添加设备,能够抑制丙烯在反应中聚合,提高丙烯生成异丙醇的选择性,优化丙烯与水的互溶性,从而显著提高丙烯转化率,节能环保的丙烯水合反应制备异丙醇的方法。

[0036] 2. 由于加入了聚乙二醇壬基苯基醚、聚乙二醇辛基苯基醚、N- 甲基吡咯烷酮中的任意一种或其任意两种以上混合物,作为反应溶剂,提高了水合反应过程中丙烯与水的互溶性,因而显著提高了丙烯的转化率,丙烯转化率提高 5 个百分点以上。

[0037] 3. 加入的反应溶剂同时能够抑制丙烯聚合,提高丙烯生成异丙醇的选择性。

[0038] 4. 所加入的反应溶剂随反应水的循环可直接循环使用,无需分离回收,无需增加额外的设备,节省投资和能耗。

具体实施方式

[0039] 本发明下面将结合实施例作进一步详述:

[0040] 对比例 1

[0041] 丙烯原料为丙烯含量 98.5% (重量)、丙烷含量 1.5% (重量)。将丙烯、水加入装有耐高温磺酸型树脂催化剂的固定床反应器中,反应条件为丙烯的液时体积空速为 0.1h^{-1} , 水与丙烯的摩尔比为 9:1, 反应温度为 140°C , 反应压力 8.0MPa。反应结果为丙烯转化率 59.86%, 异丙醇选择性 90.61%。

[0042] 实施例 1

[0043] 丙烯原料及反应条件与对比例 1 相同。向反应器中加入聚乙二醇辛基苯基醚作为反应溶剂,聚乙二醇辛基苯基醚加入量为水质量的 0.09%。反应结果为丙烯转化率 65.45%,异丙醇选择性 92.87%。

[0044] 实施例 2

[0045] 丙烯原料及反应条件与对比例 1 相同。向反应器中加入聚乙二醇壬基苯基醚作为反应溶剂,聚乙二醇壬基苯基醚加入量为水质量的 0.7%。反应结果为丙烯转化率 71.36%,异丙醇选择性 96.72%。

[0046] 实施例 3

[0047] 丙烯原料及反应条件与对比例 1 相同。向反应器中加入聚乙二醇辛基苯基醚作为反应溶剂,聚乙二醇辛基苯基醚加入量为水质量的 3%。反应结果为丙烯转化率 84.18%,异丙醇选择性 98.32%。

[0048] 实施例 4

[0049] 丙烯原料及反应条件与对比例 1 相同。向反应器中加入 N-甲基吡咯烷酮作为反应溶剂,N-甲基吡咯烷酮加入量为水质量的 20%。反应结果为丙烯转化率 68.59%,异丙醇选择性 96.38%。

[0050] 实施例 5

[0051] 丙烯原料为丙烯含量 99.5% (重量)、丙烷含量 0.5% (重量)。将丙烯、水加入装有大孔沸石催化剂的固定床反应器中,反应条件为丙烯的液时体积空速为 1h^{-1} ,水与丙烯的摩尔比为 0.6:1,反应温度为 180°C ,反应压力 16.0MPa。向反应器中加入聚乙二醇壬基苯基醚作为反应溶剂,聚乙二醇壬基苯基醚加入量为水质量的 0.04%。反应结果为丙烯转化率 73.29%,异丙醇选择性 93.76%。

[0052] 实施例 6

[0053] 丙烯原料为丙烯含量 99.5% (重量)、丙烷含量 0.5% (重量)。将丙烯、水加入装有耐高温磺酸型树脂催化剂的催化蒸馏塔中,反应条件为丙烯的液时体积空速为 8h^{-1} ,水与丙烯的摩尔比为 23:1,反应温度为 160°C ,反应压力 9.0MPa。向反应器中加入聚乙二醇辛基苯基醚作为反应溶剂,聚乙二醇辛基苯基醚加入量为水质量的 0.3%。反应结果为丙烯转化率 80.71%,异丙醇选择性 99.04%。

[0054] 实施例 7

[0055] 丙烯原料为丙烯含量 99.5% (重量)、丙烷含量 0.5% (重量)。将丙烯、水加入装有耐高温磺酸型树脂催化剂的固定床反应器中,从固定床反应器中出来的反应产物再进入装有耐高温磺酸型树脂催化剂的催化蒸馏塔中,固定床反应器反应条件为丙烯的液时体积空速为 0.6h^{-1} ,水与丙烯的摩尔比为 41:1,反应温度为 130°C ,反应压力 8.0MPa。催化蒸馏塔反应条件为丙烯的液时体积空速为 13h^{-1} ,水与丙烯的摩尔比为 33:1,反应温度为 160°C ,反应压力 8.0MPa。向反应器中加入聚乙二醇壬基苯基醚作为反应溶剂,聚乙二醇辛基苯基醚加入量为水质量的 6%。反应结果为丙烯转化率 91.47%,异丙醇选择性 98.95%。

[0056] 实施例 8

[0057] 丙烯原料为丙烯含量 99.5% (重量)、丙烷含量 0.5% (重量)。将丙烯、水加入装有磷酸催化剂的固定床反应器中,反应条件为丙烯的液时体积空速为 0.8h^{-1} ,水与丙烯的摩尔比为 13:1,反应温度为 120°C ,反应压力 4.0MPa。向反应器中加入 N-甲基吡咯烷酮作

为反应溶剂，N-甲基吡咯烷酮加入量为水质量的 12%。反应结果为丙烯转化率 67.19%，异丙醇选择性 95.62%。

[0058] 实施例 9

[0059] 丙烯原料为丙烯含量 60.5%（重量）、丙烷含量 38.5%（重量），乙烷含量 1.0%（重量）。将丙烯、水加入装有耐高温磺酸型树脂催化剂的固定床反应器中，反应条件为丙烯的液时体积空速为 0.7h^{-1} ，水与丙烯的摩尔比为 20:1，反应温度为 160°C ，反应压力 10.0MPa。向反应器中加入聚乙二醇辛基苯基醚作为反应溶剂，聚乙二醇辛基苯基醚加入量为水质量的 0.7%。反应结果为丙烯转化率 61.38%，异丙醇选择性 95.62%。