[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C07C 31/10
C07C 29/04

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96106047.6

[45]授权公告日 2001 年 3 月 21 日

[11]授权公告号 CN 1063421C

[22]申请日 1996.2.24 [24]颁证日 2000.12.1
[21]申请号 96106047.6
[30]优先权
[32]1995.2.24 [33]JP [31]37136/1995
[73]专利权人 三井化学株式会社
地址 日本东京都
[72]发明人 平田繁 小川伸二
[56]参考文献
GB1208144 1970.10. 7 _
US4469903 1984. 9. 4 _
审查员 侯 曜

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王其灏

权利要求书 3 页 说明书 25 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 生产异丙醇的方法

[57]摘要

在生产异丙醇的方法中,丙烯和水在强酸固体催化剂存在下在高温和高压下进 行直接液相水合,反应在100℃ ~250℃的温度下在 60 ~200atm 的压力下和在过量水中进行。随后,反应产物的液相与含有 3 或 4 个碳原子的 饱和烃的提取剂在从提取剂的临界温度至比临温度高 40℃的温度的范围内的 温度下在从提取剂的临界压力至 200atm 的压力下在 S/F 比率为 0.3 至 3 下接触,S/F 比率由提取剂的量除以提取原料的量公式计算。最后,在 异丙醇从液相中提出后,其从所得到的提取相中分离。根据本发明的方法,降 低了浓缩异丙醇所需的能量,并且不需要大规模的生产设备。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种生产异丙醇的方法，其包括丙烯和水在高温和高压下在强酸固体催化剂存在下直接水合，从得到的反应混合物中分离粗异丙醇水溶液和纯化上述溶液，其特征在于该方法包括如下步骤：

（1）在装填或悬浮了固体催化剂的反应器中连续地输入丙烯和每 1 摩尔将被反应的丙烯至少 1 摩尔的水，使它们在 100℃～250℃温度和 60～200atm 的压力下反应；

（2）从反应器中连续地引出反应的混合物的全部气相和液相；

（3）将上述反应混合物的气相输入蒸馏塔，以便从塔的底部除去主要由原料丙烯中所含的丙烷组成的杂质和从塔的顶部收集未反应的丙烯，以便将未反应的丙烯循环至反应器的入口；

（4）使上述反应混合物的液相与含有 3 或 4 个碳原子的饱和烃提取剂在从上述提取剂的临界温度至比临界温度高 40℃的温度之间的温度下在上述提取剂的临界压力至 200atm 的压力下以 S/F 比率为 0.3 至 3 进行接触，S/F 比率由上述提取剂的量除以提取原料的量的公式计算，作为反应产物从上述反应的混合物的液相中提取异丙醇；

(5) 循环主要由水组成的大量提余液；和

(6) 从主要由上述饱和烃组成的提取相中作为高浓度水溶液分离异丙醇，和纯化上述溶液得到纯化的异丙醇。

2.根据权利要求 1 的生产异丙醇的方法，其中该方法包括如下步骤，通过降低提取相的压力至上述饱和烃的临界压力或更低使提取相分离成主要由上述饱和烃组成的气相和主要由异丙醇和水组成的液相，以便由提取相以高浓度水溶液得到反应生成的异丙醇，提取相通过使上述反应混合物的液相与上述主要由上述饱和烃组成的提取剂接触得到。

3.根据权利要求 1 的生产异丙醇的方法，其中该方法包括如下步骤，在基本保持提取相压力的条件下冷却提取相至上述饱和烃的临界温度或更低，使提取相分离成主要由上述饱和烃组成的轻液相和主要由异丙醇和水组成的重液相，以便从提取相中以高浓度水溶液得到反应生成的异丙醇，提取相通过使上述反应混合物的液相和主要由上述饱和烃组成的提取剂接触得到。

4.根据权利要求 1～3 中任何一项生产异丙醇的方法，其中该方法包括如下步骤，在从主要由上述饱和烃组成的提取相中作为高浓度水溶液分离由反应生成的异丙醇后收集的大量的上述饱和烃作为提取剂循环，提取相通过使上述反应的混合物的液相与上述提取剂接触得到。

5.根据权利要求4的生产异丙醇的方法，其包括如下步骤，引出一部分作为上述提取剂循环的上述饱和烃，将上述饱和烃与上述反应混合物的气相一起输入蒸馏塔，从蒸馏塔的底部分离上述的饱和烃。

6.根据权利要求1～5中任何一项的生产异丙醇的方法，其中上述饱和烃是丙烷。

7.根据权利要求1～6中任何一项的生产异丙醇的方法，其中作为至少一部分用作上述提取剂的丙烷，是在原料丙烯中所含的并从用于收集未反应的丙烯的蒸馏塔的底部分离的用过的丙烷。

说　明　书

生产异丙醇的方法

本发明涉及通过丙烯的液相直接水合生产异丙醇的方法，异丙醇在工业上用作涂料溶剂、医药供应、农业化学药品、合成原料和清洁剂。

通过丙烯的液相直接水合生产异丙醇的方法以及通过丁烯水合生产仲丁醇的方法在现有技术中是已知的。水合过程需要酸催化剂。用于醇的工业生产的一种有效的方法使用强酸阳离子交换树脂或杂多酸催化剂。

例如，存在一种使用固体酸，如强酸阳离子交换树脂的生产醇的方法，其中水合过程在 100～150℃ 的温度和 60～200atm 的压力下进行。反之，使用杂多酸催化剂的典型方法在 150～250℃ 和 100～200atm 压力下进行。由上文可明显看出，前一方法需要较低的温度和较低的压力，从反应器结构来说，它优于后一方法。

正如现有技术中已知的那样，在使用固体催化剂的丙烯液相直接水合的方法中，通过选择合适的反应条件原料丙烯可以至少 75％的高转化率转化（日本专利公告昭 45-33165）。然而，在反应过程中只有通过控制副产物异丙基醚才能得到异丙醇 95~99% 的高选择性。为此，一般的方法需要输入反应器入口的原料丙烯的 10 倍（摩

尔）的水。结果，在反应器出口处的几乎所有的液相都是水，所得到的粗异丙醇的水溶液的浓度低达 *10—30%*（重量）。

另一方面，大多数工业上用的异丙醇是无水的，因而人们需要浓缩由此得到的低浓度的粗异丙醇溶液至无水。通常异丙醇与水形成共沸混合物，其含有 *88%*（重量）的异丙醇。因而，在工业领域中，粗异丙醇通过蒸馏浓缩至共沸组合物的浓度，其随后通过共沸蒸馏使用合适的共沸剂，如苯进行脱水，最后通过分馏生产无水产物。浓缩所需的能量因而非常大。

为降低浓缩醇所需的能量，已提出了一些方法。根据日本专利公告 *No.*平 *2—24257*，在使用液相杂多酸作为催化剂的由正丁烯和水生产仲丁醇的方法中，液相水合过程在高于正丁烯的临界温度和高于其临界压力下进行。随后，主要由未反应的正丁烯组成的气相反应混合物连续地从反应器中引出，并通过冷却而液化。接着，液相被分离成主要由未反应的正丁烯和反应生成的仲丁醇组成的轻液相和主要由水组成的重液相。最后，通过蒸馏轻液相以除去未反应的正丁烯可得到几乎无水的仲丁醇。

该方法不需要粗醇脱水步骤，因此显然上述方法是一个较佳的实例，其中用于浓缩的能量大大降低。然而，由于在反应器中原料丁烯的转化率仅约 *10%*，因而存在一个工业问题，即它需要重新压缩和循环多于用于

生产醇所需的化学计量的的九倍（摩尔）量的未反应的丁烯，以及反应器体积变大的问题。

日本专利公告 No.昭 60—24082 描述了一种通过含有 2—6 个碳原子的气态低级烯烃与液态水在强酸固体物质存在下在高温高压下直接催化水合生产含有 2—6 个碳原子的低级醇的方法，随后从反应的混合物中分离粗醇。该方法的特征在于：(1) 在装填酸催化剂的反应器的底部输入含有烯烃的蒸汽物流，在反应器中输入每 1 摩尔将被反应的烯烃至少 1 摩尔的液态水；(2) 蒸汽物流和液态水在高于或至少略低于烯烃的临界温度和高于或至少略低于烯烃的临界压力下反应；(3) 在反应器中留下所有反应的混合物的液相或向反应器中返回大部分水相；(4) 从反应器的顶部排出含有未反应的烯烃和几乎所有由反应生成的物质；和 (5) 由排出的蒸汽物流中以液体形式分离主要由所生成的醇组成的粗产物。

根据该方法，在反应中异丙醇的选择性是高的，以液体形式分离的异丙醇是高浓度的。此外，如此高的选择性被认为与这样一个事实有关，即由于反应生成的反应产物直接转化成气相，因而在液相中异丙醇的浓度被保持在很低。

根据该公告的实施例，当液相水合过程在 135℃和 100atm 进行时，异丙醇的选择性为 99%或更高，分离的液体物质的 80%（重量）是异丙醇。在该实施例中，即使所生成的异丙醇是高浓度的，它没有达到共沸组合物

88%（重量）的浓度。此外，在每小时输入 5.6mol 新加入的丙烯时，为得到 75%的总反应转化率，每小时得到 4.2mol 异丙醇。然而，显然尽管没有清楚地说明，从反应器入口到出口的每一程的反应每一行程的转化率低于 75%，因为一部分从反应器出口引出的蒸汽被循环至反应器的入口。

根据本发明的发明人的发现，在该说明书描述的方法中，为了在 135℃和 100atm 下进行使液相中的异丙醇保持在极其低的浓度的水合反应，大量的反应的混合物的气相需要被循环至反应器。例如，人们发现，当反应在液相中异丙醇的浓度为 10%（重量）或更低进行时，从反应器进口到出口的丙烯的转化率低达约 8%。因而在公开的方法中，如上述公告 No.平 2-24257 中所述的方法一样，原料烯烃的反应转化率是低的，反应器体积变大，大量未反应的烯烃需要被循环。因此，该方法不是一个直接解决在工业领域中现存的问题的办法。

更具体地说，在其中由反应的混合物的气相中的高浓度收集通过烯烃的液相水合合成的醇的方法中，外表上看起来，存在于反应器中的液相中合成的醇通过同样存在于反应器中的未反应的原料烯烃提取，因此，原料烯烃的转化率低是合理的，反应器的体积和将被循环的未反应的烯烃的量不可避免地变大了。

另一方面，一种方法被建议用于更有效地浓缩通过烯烃水合或发酵得到的低浓度粗醇水合溶液。在该方法

中，在液相中所含的醇通过使用 CO_2 或烃作为提取剂在使提取剂变为超临界流体、次临界流体或液体的条件下进行提取而被高度浓缩。

本文中“次临界流体”指的是作为提取剂在接近该物质的临界温度的温度和接近其临界压力的压力下的物质状态。更具体地说，次临界流体是物质的状态，其中温度和压力之一高于物质的临界值，而另一个略低于临界值，或温度和压力均略低于临界值。

日本专利公开 *No.*昭 *62-25982* 公开了一种浓缩和纯化醇的方法，其特征在于其包括如下步骤：在由发酵的醇、由高沸点杂质组成的有机液体和水组成的混合物加入提取剂；在其中提取剂变为超临界或次临界状态的条件下使混合物和提取剂接触和混合；将混合物输入提取—分离罐以便将其分离成含有作为主要组分为水、大部分的高沸点的杂质、一部分醇和提取剂的提余相和含有作为主要组分的提取剂、大部分的醇和一部分高沸点杂质的提取相；将提取相从提取—分离罐输送到杂质分离罐；和使杂质分离罐减压。通过该方法，可收集基本上不含高沸点杂质的高浓度醇。

根据该公开中所示的实施例，提取剂 CO_2 与 *10%*（重量）乙醇水溶液以和乙醇水溶液相比多达 *6* 倍（重量）的量混合（S/F 比率为 *6*，S：提取剂的量，F：提取原料的量）。接着，混合物在 *40*℃和 *110atm* 接触，在提取—分离罐中分离成提取相和提余相，随后提取相从罐

中输送到杂质分离罐。最后，在保持温度恒定的条件下通过减压至 *80atm* 分离杂质。结果，在杂质分离罐中无 CO_2 残余物的组合物是约 *80%*（重量）乙醇和 *20%*（重量）水。

对于在上述公开申请中描述的浓缩醇的方法的实际应用，必需基本上回收的相对于醇的量多达 *6* 倍（重量）的量使用的所有的 CO_2 提取剂，并循环 CO_2。根据本发明的发明人的发现，为了仅在主要由 CO_2 组成的杂质分离罐中的残余物中通过如已知方法中的主要地降低压力分离高浓度的不含 CO_2 的醇，必需进一步降低杂质分离罐中残余物的压力到常压至若干 *atm* 的范围，因为 CO_2 易溶于醇。在公开申请中的方法涉及的是浓缩发酵的醇，即乙醇，在采用如公开申请中的相同方法浓缩异丙醇时会出现同样的问题。因而，在分离高浓度醇水溶液后，在如此低的压力下重新压缩和循环收集的 CO_2 提取剂的能量需求是极其大的，产生了在实际应用该方法中的显著问题。

日本专利公开 *No.* 昭 *62-25983*、*62-25984* 和 *62-29988* 建议了通过多级提取和多级减压提高使用 CO_2 作为提取剂提取醇的效率、更完全地分离提取相和提余相和将提取相分离为提取剂和溶质（高浓度醇）的方法。然而，在该方法还不能充分达到分离，此外，还存在着有关重新压缩和循环提取剂的大的能耗以及需要大规模的设备的问题。因此，在实际利用该方法之前，必

须解决许多问题。

日本专利公开 No.昭 61-100181 公开了一种包括如下步骤的方法：通过降低提取相的压力从通过使低浓度醇水溶液和 CO_2 提取剂接触得到的上述提取相中分离粗醇，将所得到的粗醇输送到使用苯作为共沸剂的共沸蒸馏塔使粗醇脱水，期间从安装塔顶上的分凝器中收集溶解于粗醇中的 CO_2 以重新压缩和循环收集 CO_2 提取剂。在该公开申请中描述的方法给出了用于完全分离和收集溶解于粗醇中的 CO_2 提取剂的解决方法。然而，被循环的 CO_2 提取剂的量仍然很大，该方法仍没有解决有关压缩和循环提取剂的大的能耗和大规模的提取设备的主要问题。

日本专利公告 No.平 5-36418 公开了一种包括如下步骤的方法：将主要由醇和水组成的提取原料输入逆流提取塔的顶部，选自丙烷、丙烯、正丁烷和异丁烷输入塔的底部；在逆流提取塔中在使提取剂变为超临界或次临界状态的条件下使原料和提取剂逆流接触；从提取塔的顶部引出含有浓缩的醇的提取相；通过冷却使提取相液化使其分离成两相；将全部有较多水的重液相回流到提取塔的顶部，将含有较多烃的轻液相输入蒸馏塔；通过蒸馏分离成烃和醇；最后从蒸馏塔的底部得到几乎无水的醇。根据该方法，用于浓缩醇的能量需求仅为已知蒸馏方法的 1/3 至 1/5，因为从蒸馏塔的顶部回收的提取剂的烃在重新压缩时释放的热量可有效地用于塔的

再沸器中。

然而，在该方法中，从蒸馏塔底部收集的无水醇，从该公告的描述和物料平衡可以明显看出会有相对于醇多达 1.5 倍量（重量）的提取剂烃，因此，对于实际应用该方法，它需要从无水醇中收集（通过蒸馏）烃，并作为提取剂重新压缩和循环烃。此外，尽管 10%（重量）的醇可浓缩至几乎无水（约 99.9%（重量）），由于 S/F 比率高达 5 或更高，仍存在需要用于重新压缩和循环提取剂烃的大的能耗和大规模装置的问题。

日本专利公告 No.平 3-29393 公开了通过如下步骤收集几乎无水的高度浓缩的醇的方法：将醇水溶液提取原料输入逆流提取塔的中部，输入提取剂丙烷至提取塔的底部的提取醇；确定丙烷的条件，使其在低于提取原料进口的部位变为超临界或次临界状态，而在高于入口的部位是液态；从提取塔的顶部以主要由丙烷组成的液体的形式引出提取相；和蒸馏提取相。

根据该公告的实施例，通过合适地确定提取条件。提取原料的 10%（重量）的醇水溶液可被浓缩至约 95-98%（重量）（无丙烷）醇。然而，S/F 比率仍高达 3 或更高，与用于重新压缩和循环提取剂的能耗和提取设备的尺寸有关的问题仍未完全解决。

日本专利公告 No.平 5-36419 提出了基于公告 No.平 3-29393 中的方法的相同原理的使用 CO_2 提取剂提取醇的方法，由于在平 5-36419 中的方法所需的 S/F 比

率高达 10 或更高，该方法实际上次于使用烃（丙烷）作为提取剂的 No.平 3-29393 中的方法。因此，在 No.平 5-36419 中的方法基本上没有解决上述问题。

如上所述，在使用处于超临界或次临界状态的提取剂提取醇的方法中，需要大的压缩能量的循环提取剂，并且在提取后，由于提取剂在定温和定压下以气体形式存在，因而难以收集提取剂。此外，由于所有提取塔和它的辅助设备将是高压装置，该方法需要大规模的装置。为此，该过程基本上不同于在工业领域中广泛采用的液一液提取过程。例如，对于用于压缩和循环提取剂的能量，在提取过程中每单位重量提取剂所需的能量远大于液一液提取过程。因此，即使醇不使用借助于蒸馏的常规脱水过程可浓缩至基本无水，但用于压缩和循环提取剂所需的如此大的能量使得该方法从能耗来看是相当不利的。因而，在将该提取方法用于实际过程中时，重要的是考虑降低提取中的 S/F 比率，即，被循环的提取剂的量，而不是提取尽可能高地浓缩的醇，以便达到降低浓缩醇所需的能量的目的。

本发明的目的是提供一种生产异丙醇的方法，其通过丙烯的液相直接水合生产异丙醇，该方法需要降低的用于浓缩异丙醇的能耗，并且通过在优选的条件下在反应中以高的丙烯转化率连续进行丙烯的液相水合而不需要大规模的生产装置，并且从反应的混合物的液相中提取异丙醇以便有效地以适当的浓度得到粗异丙醇水溶

液。

本发明涉及一种生产异丙醇的方法，其包括丙烯和水在高温和高压下在强酸固体催化剂存在下直接水合，从得到的反应的混合物中分离粗异丙醇水溶液和纯化上述溶液。更具体地说，该方法包括如下步骤：

(1) 在装填或悬浮了固体催化剂的反应器中连续地输入丙烯和每1摩尔将被反应的丙烯至少1摩尔的水，使它们在100～250℃温度和60～200atm的压力下反应；

(2) 从反应器中连续地引出反应的混合物的全部气相和液相；

(3) 将上述反应的混合物的气相输入蒸馏塔，以便从塔的底部除去主要由原料丙烯中所含的丙烷组成的杂质的从塔的顶部收集未反应的丙烯，以便将未反应的丙烯循环至反应器的入口；

(4) 使上述反应的混合物液相与含有3或4个碳原子的饱和烃的提取剂在以上述提取剂的临界温度至比临界温度高40℃的温度之间的温度下在上述提取剂的临界压力至200atm的压力下以S/F比率为0.3至3进行接触，S/F比率由上述提取剂的量除以提取原料的量的公式计算，作为反应产物从上述反应的混合物的液相中提取异丙醇；

(5) 循环主要由水组成的大量提余液；和

(6) 从主要由上述饱和烃组成的提取相中作为高浓

度水溶液分离异丙醇，和纯化上述溶液得到纯化的异丙醇。

2.该方法包括如下步骤，通过降低提取相的压力至上述饱和烃的临界压力或更低使提取相分离成主要由上述饱和烃组成的气相和主要由异丙醇和水组成的液相，以便由提取相的高浓度水溶液得到反应生成的异丙醇，提取相通过使上述反应的混合物的液相与上述主要由上述饱和烃组成的提取剂接触得到，或

3.该方法包括如下步骤，在基本保持提取相压力的条件下冷却提取相至上述饱和烃的临界温度或更低，使提取相分离成主要由上述饱和烃组成的轻液相和主要由异丙醇和水组成的重液相，以便从提取相中以高浓度水溶液得到反应生成的异丙醇，提取相通过使上述反应的混合物的液相和主要由上述饱和烃组成的提取剂接触得到。

4.该方法进一步包括如下步骤，在仅主要由上述饱和烃组成的提取相中作为高浓度水溶液分离由反应生成的异丙醇后保留的大量的上述饱和烃作为提取剂循环，提取相通过使上述反应的混合物的液相与上述提取剂接触得到。

5.该方法进一步包括如下步骤，引出一部分作为上述提取剂循环的上述饱和烃，将上述饱和烃与上述反应的混合物的气相一起输入蒸馏塔，从蒸馏塔的底部分离上述的饱和烃。

6.并且在本方法中，饱和烃优选是丙烷。

7.在本方法中存在原料丙烯中所含的并在通过蒸馏收集未反应的丙烯阶段以蒸馏塔的底部分离的用过的丙烷。

附图 1 是说明本发明的流程图。在附图 1 中，1 是水进料管，2 是丙烯进料管，3 是循环丙烯循环管，4 是循环水循环管，5 是反应器，6 是冷凝器，7 是气相出料管，8 是液相出料管，9 是热交换器，10 是提取塔，11 是饱和烃进料管，12 是提取相出料管，13 和 14 是压力控制阀，15 是气—液分离器，16 是气体饱和烃出料管，17 是粗异丙醇水溶液出料管，18 是蒸馏塔，19 是冷凝器，20 是塔底出料管。

附图 2 是说明本发明的另一个流程图。在附图 2 中，相同的编号表示与附图 1 相同的内容，只是 21 表示热交换器，22 表示液—液分离器，23 表示液体饱和烃出料管。

用于本发明的强酸固体催化剂没有特别的限制，并且可以是含强酸官能团的催化剂，强酸性阳离子交换树脂是典型的实例。固体催化剂可以以固定层的方式装入反应器，或以悬浮的方式用于反应器。可以使用水溶性催化剂，如液相杂多酸，然而，由于催化剂的腐蚀性，这类催化剂经常要求反应器和其辅助设备使用昂贵的耐酸性材料，如哈斯特洛伊耐蚀镍基合金和钛，因此在该类生产设备中更优选使用固体催化剂。固体催化剂装于

或悬浮于反应器中。所用反应器一般为管式反应器，但不限于这种类型。

在本发明的生产方法中，由于是在所有反应混合物的气相和液相连续从反应器出料并且反应生成的异丙醇从液相提取出后才进行纯化，反应优选进行的条件是使丙烯从反应器的入口到出口的转化率和异丙醇的选择性都变的很高。

如上所述，当低级烯烃如丙烯的直接液相水合是在强酸固体催化剂存在于进行时，已知原料烯烃的转化率达到 75% 或更高，并且醇的选择性达到约 95—99%，这是优选的反应结果，该结果的实现是通过让低级烯烃和至少化学计算量 10 倍的水共存，并且反应是在高于原料烯烃临界值的温度和压力下进行，或者在稍低于其临界值的温度和压力下进行（参见日本专利公告 No. 昭 45—33165）。

根据本发明的发明人的发现，当使用固体催化剂时，为了确保实际反应速率，反应优选温度至少在 100℃ 至 250℃ 之间进行。反应温度上限主要由催化剂耐热温度决定。例如，当强酸固体催化剂以沸石、氧化硅铝和其它作为基料使用时，反应可以在约 250℃ 进行。当具有较低耐热温度的强酸性离子交换树脂用作催化剂时，反应优选在 150℃ 或更低进行。另一方面，要求用相当高的压力（反应压力）以便将粗原料丙烯溶解到进行水合的液相中。该压力取决于非常影响丙烯溶解度的

液相中异丙醇的浓度。根据本发明的发明人的发现，反应实际在至少 *60atm* 或更高进行。反应压力的上限没有特别限定，但考虑到反应器的构造，其优选 *200atm* 或更低。

反应混合物的气相和液相从反应器连续出料。本发明更优选的实例可如下进行，包括在安装于气相出口的冷凝器中将异丙醇液化以收集存在于气相中的异丙醇，同时包括从反应混合物液相中将基本全部的合成的异丙醇引出。从反应器引出的气相连续地进料到蒸馏塔中，并且未反应的丙烯从蒸馏塔的顶部收集以循环到反应器的入口。使用的工业原料丙烯通常含 *4–6%* 丙烷。从蒸馏塔的底部将存在于反应混合物气相中的丙烷、少量异丙醇和水分离。

如上述现有技术方法，从反应器连续引出的反应混合物液相中所含的异丙醇可以通过将该液相与适当的提取剂接触而选择性地提取，所述提取剂处于超临界、次临界或液体状态。然而，如以上提到的，用于该提取方法的提取剂在室温和常压下通常以气态存在，因此需要大量的压缩能循环该提取剂，并且提取后收集这些提取剂是困难的。此外，此方法所需设备为大型设备，因为所有提取塔和其辅助设备应为高压设备。因此，该提取方法在实际应用时，需要显著降低提取过程的 S/F 比值，也就是，被循环的提取剂的量，而提取尽可能高的浓缩的醇。然而现有技术的方法中不能完全满足这一要

求。

为解决这一问题，本发明的发明人对生产异丙醇所需能量进行了综合计算，并发现本发明方法可以解决上述问题。在本发明方法中，提取可以在 S/F 比值为 0.3—3，优选 0.5—2，更优选 1—1.5 进行，并且从提取相收集的粗异丙醇水溶液的浓度可以是共沸组合物的浓度（88wt%）或更高。因此，在常规方法中存在的主要问题，即压缩和循环提取剂所需巨大能量和所需大尺寸提取设备可以大大减小，即使是如现行的工业领域对异丙醇脱水使用苯或其它共沸剂进行共沸蒸馏也如此。在本发明方法中，此常规方法需要更小的能耗。

如上所提到的，本发明的提取条件可选择成使所用的提取剂变成超临界流体、次临界流体或液体的条件。醇从最终为液体状态的提取相中分离的方法，也就是日本专利公告 No.平 3—29393 和平 5—36419 所述的方法，其中醇是从以液体引出的提取相中收集的，或者如日本专利公告 No.5—36418 的方法，其中引出的提取相是经冷却液化的超临界流体或次临界流体，通过液—液分离从形成的轻液相中收集醇，这些方法得到几乎无水的高度浓缩的粗醇。然而，由于只有很小量的醇能够溶于液化的提取剂，要被循环的提取剂量必然变的很大，上述优选的 S/F 比值不能实现。

为达到上述的低 S/F 比值，从处于超临界或次临界流体状态的提取相中收集异丙醇，异丙醇在以上提取液

中的溶解量与在液体条件下的提取剂的溶解量相比更大。即使其结果是所收集的异丙醇不是无水的，如果醇的浓度为共沸组合物的浓度或更高浓度，本发明方法从总能耗来看也是非常有利的。

建议用不饱和烃如丙烯或 CO_2 作浓缩醇的提取剂。然而，本发明的发明人获得了在现有技术不曾预期的发现。根据此发现，当含 3 或 4 个碳原子的饱和烃，更具体地说是丙烷、异丁烷和正丁烷，或其混合物中任何一种用作提取剂时，对于相同被提取物流（即低浓度异丙醇），其与不饱和烃的提取剂提取特性相比，对异丙醇的提取量更大（即在提取相中的浓度更高）。此外，当使用饱和烃时，与水相比，异丙醇被更选择地提取，并且仅有小量提取剂溶于主要由水组成的提余相或溶于从提取相中分离出的溶解物中（高浓度的异丙醇水溶液）。因此，从以上提到的能量需要来看，提取可以更有效和更有利的实施。本发明方法是基于此发现实现的。

例如，根据本发明的发明人的实验检验，当异丙醇在不含提取剂的液相中的浓度为 15—20wt% 在温度为 120—130℃ 范围和压力为 80—100atm 范围内，比较水、异丙醇和提取剂（丙烷、丙烯和 CO_2 的任意一种）三个组分的气—相平衡，用丙烷为提取剂时，异丙醇在与液相平衡的气相中的浓度与用丙烯和 CO_2 作提取剂相比意外地高出 1.2—2.5 倍。另外，当在气相的异丙醇的浓度转换成无提取剂的浓度时，用丙烷作提取剂时得到转换浓度

高于 90wt%，而当用丙烯或 CO_2 作提取剂时得到的转换浓度约为 75–85wt%。另一方面，比较提取剂溶于液相中的浓度，当提取剂是丙烷时其为约 0.1–1mol%，其为当提取剂是丙烯或 CO_2 时得到的浓度的 1/2 至 1/10。

当在高压下精确测定丙烯、丙烷、异丙醇和水四个组分的气—液平衡状态时，发现由于丙烷共存，丙烯在主要含异丙醇和水的液相中的溶解度变的非常低。该结果意味着，从连续从反应器引出的液相中提取作为反应产物的异丙醇，与如常规方法用丙烯作提取剂相比，用饱和烃如丙烷作提取剂异丙醇可以更有效地被提取，同时意味着可以同时收集溶于液相中的未反应的丙烯。因此，结果表明本发明的生产方法对于改进丙烯单元是有效的。

对于本发明方法的实际应用，当粗异丙醇水溶液从主要含饱和烃的提取相中分离后，优选所收集到的饱和烃主要是作为提取剂循环使用。本发明生产方法的一个优选实施方案是，在提取操作中从反应混合物液相收集的未反应丙烯可通过将部分饱和烃与反应混合物气相一起送入蒸馏塔蒸馏收集。

如上所述，为了在使提取剂变成超临界流体或次临界流体条件下进行提取，无需说明，提取过程需要在温度等于或高于用作提取剂的含 3 或 4 个碳原子的饱和烃临界温度并且压力在等于、高于或稍低于该饱和烃的临界压力下进行。

已知提取温度对于异丙醇的提取量（即在提取相中浓度）和提取选择性（即在提取相中的无烃浓度）影响很大。提取温度越低，醇被提取的选择性越高，而同时异丙醇的提取量，即，在提取相中浓度变低。因此，考虑到这种关系，从化学工程观点选择优选的提取温度是必要的。根据本发明发明人的发现，当提取是用含 3 或 4 个碳原子饱和烃作提取剂在适当提取压力下进行时，优选提取在提取剂临界温度（当提取剂是 3 和 4 个碳原子饱和烃的混合时，为混合物的临界温度）和高于临界温度 40℃ 的温度范围内进行，以便以不含烃的共沸物的浓度（88%（重量））或更高的浓度提取异丙醇，异丙醇是在上述条件下合成并在反应混合物中含量为约 15－27wt%，提取相在低于此温度范围液化。当温度高出此温度范围时，在提取相不含烃的异丙醇浓度达不到共沸浓度。

提取压力对异丙醇的提取量和提取选择性有很大影响。这主要是因为压力是决定饱和烃提取剂密度的直接因素。为了使饱和烃作为提取剂具有优良特性，要求提取剂具有高密度，更具体地说提取剂变成超临界流体。通常，当压力变高时，超临界流体的密度变高。当提取剂是混合物时，流体密度不决定于其组成。本发明发明人发现，当由含 3 或 4 个碳原子的饱和烃、异丙醇和水组成的超临界流体，象由本发明方法得到的提取相，即使当提取压力高于 200atm，流体密度基本不变。因此，

提取压力优选在用作提取剂的烃的临界压力和 200atm 之间。

现在说明丙烷作为主要饱和烃使用的例子。

优选如在液—液提取方法中在逆流多级接触型提取器中进行提取，以便有效降低 S/F 比值，即，提取剂循环的量。例如，如下述实施例 1 所示，于 S/F 比值 1 左右，用丙烷作提取剂，让提取剂与反应混合物液相在优选的提取条件下逆流接触，得到理想的提取异丙醇的结果。

S/F 比值可以小于 1。然而，当 S/F 比值太小时，在提余相中异丙醇的浓度变大，对反应产生不利影响。因此，S/F 比值至少为 0.3 或更大，优选 0.5 或更大，更优选 1 或更大。此外，该比值应设置为 3 或更小以节约比在蒸馏过程更大的浓缩异丙醇的能量，更进一步该比值优选为 2 或更小，更优选为 1.5 或更小，因为提取设备是在高压下操作的。

因为异丙醇从反应混合物液相中提取后提余相中保留的组分主要是水，不必说，提余相中大部分被循环至反应器。如本领域已知的，优选循环至反应器的提余相的量使得在反应器入口新注入的水和循环水的总量以摩尔计为要反应的丙烯进料量的 10 倍或更多，以增强反应中异丙醇的选择性。

为了从处于超临界或次临界状态的提取相中将反应产物异丙醇分离成高浓度水溶液，其中提取相是通过反

应混合物与主要由饱和烃组成的提取剂接触得到的，有以下两种方法可供选择：一种方法是将提取相的压力降至提取剂临界压力或更低将提取相分离的主要含饱和烃的气相和主要含异丙醇和水的液相；另一种方法是在基本保持压力下将提取相温度冷却到提取剂临界温度或更低将提取相分离成主要含饱和烃的轻液相和主要含异丙醇和水的重液相。

首先，描述通过降低提取相压力分离粗异丙醇水溶液的方法。通常，提取相的压力降得越低，其密度变得越小。因此，由于在较低压力下提取剂的提取能力变小，浓缩的被提取的异丙醇和水从提取剂分离的更完全。然而，但不用说，需要更大的能量压缩被循环的提取剂。根据本发明发明人的检测，考虑到提取剂和粗异丙醇水溶液的分离平衡以及提取剂的再压缩和循环的能量，提取相的压力被降至 *5atm* 至提取剂临界压力范围内，更优选在 *10atm* 至低于临界压力 *5atm* 范围。

该分离方法本身是本领域已知的，然而，如上述当使用含 *3* 或 *4* 个碳原子饱和烃作提取剂时，只有少量提取剂溶于异丙醇水溶液。由于这一原因，从提取相分离的溶于粗异丙醇水溶液的提取剂在实际应用中不必收集。在本发明生产方法中，在蒸馏收集未反应的丙烯时，在工业使用的丙烯中所含丙烷通常从蒸馏塔底分离。在本发明的优选实施方案中，如果丙烷用作提取剂的饱和烃，减少了新引入的提取剂的量，或者不必新引

入提取剂。此外，从反应器连续引出的反应混合气相中仅含少量蒸发了的异丙醇，当通过蒸馏从气相中收集未反应的丙烯时，该异丙醇与丙烷一起从蒸馏塔底部得到。用丙烷作提取剂时收集异丙醇不会失效，这从原料单元观点来看是有利的。

以下，描述通过冷却液化提取相分离粗异丙醇水溶液的方法。这该方法中，在基本保持压力不变的同时，需要至少将提取相冷却到提取剂的临界温度，以便使提取相的大部分液化。为使提取相基本全部液化，温度优选低于临界温度 *10*℃ 或更低，更优选低于临界温度 *20*℃ 或更低。不选择将提取相冷却到过度的低温，因为这会引起能量损失。

该方法本身也是本领域已知的，然而，本发明方法与上述日本专利公告 *No.*平 *5–36418* 方法根本不同在于异丙醇是从液化的提取液的中主要含异丙醇和水的重液相中收集，而上述专利方法中醇是从轻液相中收集。如上所述，异丙醇和水在液化的饱和烃中的溶解度极低，因此通过冷却提取相，提取相被分离成几乎仅含饱和烃的轻液相和主要含异丙醇和水的重液相。通过作为重液相收集粗异丙醇，提取在提取剂处于超临界或次临界状态进行正好变成优点，并达到预期的 *S / F* 比值 *0.3–3*，优选 *0.5–2*，更优选 *1–1.5*。此外，由于提取剂在重液相中溶解的也很少，优选的实施方案为用原料丙烯中所含的丙烷作为提取剂饱和烃。

当通过降低压力从提取相中分离出异丙醇水溶液时，需要将提取剂再压缩到提取压力以循环所收集的提取剂。另一方面，当该溶液从经冷却液化的提取相分离时，压力仍保持高压。因此，至少从再压缩和循环提取剂所需能量的观点，后一种方法是有利的。

如上所述，根据本发明的生产方法，在反应优选的温度和压力下进行直接液相水合可达到丙烯的高转化率和异丙醇的高选择性。另外，通过主要含合成的异丙醇的反应混合物液相在优选温度和优选压力下用含 3 或 4 个碳原子的饱和烃作提取剂提取，然后通过将提取相降压或冷却提取相，可以以等于或高于共沸组合物浓度简便和有效地收集粗异丙醇。因此，在常规生产方法浓缩异丙醇所需巨大能量可以减少。再者，其结果是不再需要大尺寸的反应和提取设备，因此本发明方法对于实际应用是优选的。如工业上一般使用的，通过用与水形成共沸混合物的溶剂如苯、甲苯和已烷进行共沸蒸馏这一已知脱水方法一样，可以容易地实施脱水和浓缩粗异丙醇水溶液，得到等于或高于共沸组合物的浓度。

因此，在工业领域，本发明方法作为一种生产异丙醇的新方法是非常适用的。

实施例

现描述本发明的实施例。

实施例 1

在一个内径为 30mm、高 300mm 由 SUS316 制造的带夹套的反应器中，装入 100ml 商业可购得的型号为 Levachitt SPC-118 大孔强酸阳离交换树脂。在反应器底部，注入流速为 230mmol（9.6g）/ h96% 丙烯（其余 4% 是丙烷）、流速为 5.5g/ h 纯水和流速为 67g/ h 循环水（提余液体）。反应器的温度和压力分别保持在 150℃ 和 80atm。从反应器顶部连续引出的气相，在经压力控制阀将气相压力降至 30atm 后送进蒸馏塔，蒸馏塔由 SUS316 制造，内径 20mm，50 块塔板，进料物流在从塔顶数第十五块塔板处进入，气相以回流比为 13 连续蒸馏。以丙烷为主要组分的液体从蒸馏塔底分出。具有与原料几乎同样纯度的未反应丙烯从蒸馏塔顶引出。所有未反应丙烯连续循环到反应器。另一方面，从反应上部以 81g/ h 速率连续引出的液相被冷却到 130℃，然后被送到由 SUS316 制造，内径 50mm 和高 8m 的带夹套逆流提取器的上部。丙烷作为提取剂以 94g/ h 量连续送入提取器下部。在 130℃、80atm 进行提取。从提取器底部以速率为 67g/ h 连续引出的提余液体全部循环到反应器。从提取器顶部以 108g/ h 速率连续引出的提取相在提取相压力通过压力控制阀降至 30atm 后一个气-液分离器中通过控制温度 80℃ 部分液化。然后，液化相和剩余气体从气-液分离器连续引出。当所有都达到稳定状态时，液化相以约 14.3g/ h 速率从气-液分离器引出。液化相

的组成经测定，含约 89wt%异丙醇，约 10wt%水和约 1wt%二异丙基醚。

实施例 2

除以下变化外重复实施例 1，从提取器顶部以 108g/h 速率连续引出的提取相在保持压力下被冷却到 60℃，液化的提取相送入液—液分离器分离成轻液相和重液相，轻液相重液相从—液分离器连续引出。当所有达到稳定状态时，重液相以约 14.4g/h 速率从分离器连续引出。重液相的组成经测定，含约 88wt%异丙醇，约 11wt%水和约 1wt%二异丙基醚。

比较实施例 1

重复实施例 1 中未进行提取前的步骤，纯水以约 72.5g/h 速率送入反应器，并且反应混合物液相以约 81g/h 速率从反应器连续引出。液相中含约 18wt%异丙醇和约 82wt%水。

比较实施例 2

除提取在 150℃进行外重复实施例 1。液化相以约 16g/h 速率从气—液分离器中连续引出。液化相中含约 80wt%异丙醇，约 19wt%水和约 1wt%二异丙基醚。

由于提取温度高，异丙醇不是被选择性地提取，粗异丙醇没有被浓缩到共沸组合物浓度。

比较实施例 3

除用丙烯代替丙烷作提取剂外重复实施例 1。液化相以约 15g/h 速率连续从气—液分离器中引出，测定液化相组成，其含约 83wt% 异丙醇，约 16wt% 水和约 1wt% 二异丙基醚。

与用丙烷作提取剂的情况相比，由于用丙烯作提取剂对异丙醇的提取选择性低，粗异丙醇没有被浓缩到共沸组合物浓度。

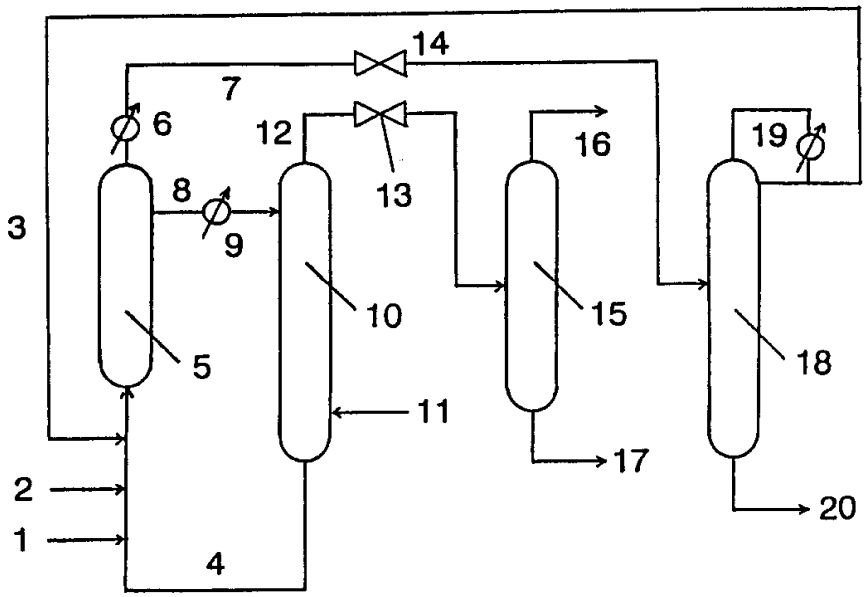


图　1

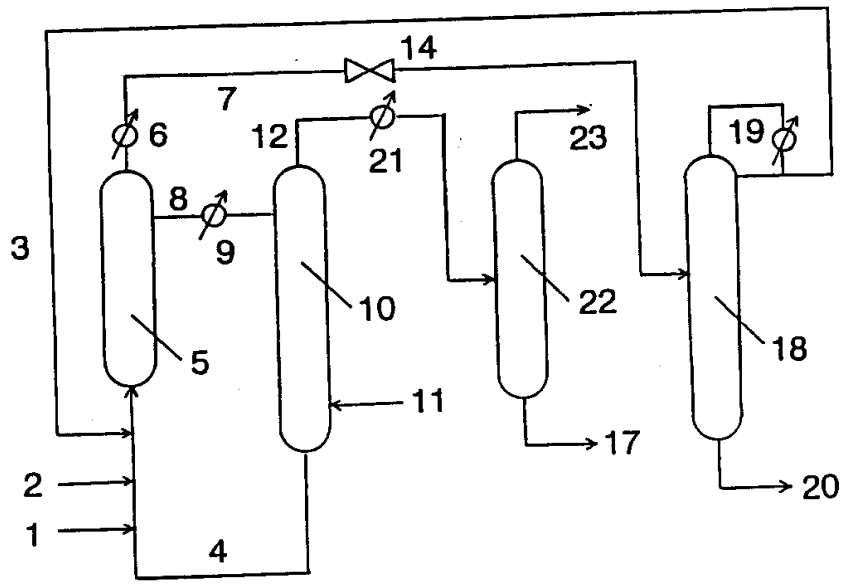


图 2