



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 113683476 B

(45) 授权公告日 2024. 11. 12

(21) 申请号 202110705640.2

(22) 申请日 2021.06.24

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113683476 A

(43) 申请公布日 2021.11.23

(73) 专利权人 丹东明珠特种树脂有限公司

地址 118009 辽宁省丹东市浪东路5号

专利权人 中石油华东设计院有限公司

(72) 发明人 王义成 孙方宪 刘成军 吕晓东

段宏毅 温世昌 吴万春 管秀明

周璇 刘晓林 李惊琛 赵霞

(74) 专利代理机构 辽宁汇申专利代理事务所

(特殊普通合伙) 21227

专利代理师 徐枫燕

(51) Int. Cl.

C07C 7/177 (2006.01)

C07C 11/08 (2006.01)

C07C 2/28 (2006.01)

C07C 11/02 (2006.01)

C08F 8/36 (2006.01)

C08F 212/08 (2006.01)

C08F 212/12 (2006.01)

C08F 212/36 (2006.01)

C08F 220/14 (2006.01)

B01J 31/10 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101190860 A, 2008.06.04

US 6613108 B1, 2003.09.02

CN 110665542 A, 2020.01.10

CN 111957346 A, 2020.11.20

审查员 杜克利

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

抑制正丁烯异构之碳四叠合制备方法

(57) 摘要

本专利申请提供了一种抑制正丁烯异构之碳四叠合制备方法及其叠合应用催化剂,其中的抑制正丁烯异构之碳四叠合制备方法以混合碳四为工业原料,于填装有叠合应用催化剂的固定床反应器中,反应温度为40℃-50℃、反应压力为1.0-1.5Mpa、于0.5-4.0h⁻¹的空速下反应运行,其中,所述的混合碳四中添加有MTBE,其添加量为混合碳四质量的0.5%-1%;其中的叠合应用催化剂为阳离子交换树脂催化剂,该催化剂由苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、对乙基苯乙烯、间乙基苯乙烯悬浮聚合、磺化而成。本技术方案具有异丁烯叠合转化率高、正丁烯异构为2-丁烯的异构化率低的技术优点。

1. 一种抑制正丁烯异构之碳四叠合制备方法,该方法以混合碳四为工业原料,于填装有叠合应用催化剂的固定床反应器中,在反应温度为40°C-50°C、反应压力为1.0-1.5Mpa、于0.5-4.0h⁻¹的空速下反应运行,其特征在于,其中所述的混合碳四的异丁烯含量为3%-6%,正丁烯含量为10%-20%,所述的混合碳四中添加有MTBE,其添加量为混合碳四质量的0.5%-1%;所述的叠合应用催化剂为共聚树脂球经抽提、干燥、筛分后,再经磺化、洗涤制得的阳离子交换树脂催化剂,其中,所述的共聚树脂球由以下聚合单体悬浮共聚而成,包括:60-80重量份的主单体苯乙烯、20-40重量份的甲基丙烯酸甲酯、6-12重量份的对乙基苯乙烯、4-8重量份的间乙基苯乙烯,其交联剂包括10-15重量份的对二乙烯基苯和8-12重量份的间二乙烯基苯,在致孔剂为丙二醇二醋酸酯、引发剂为过氧化苯甲酰和分散剂为明矾的共聚体系中升温悬浮聚合获得;所述的致孔剂,其用量为单体相总质量的20-30%。

2. 根据权利要求1所述的抑制正丁烯异构之碳四叠合制备方法,其特征在于,所述的叠合应用催化剂,其含水量为50%±2%。

3. 根据权利要求1所述的抑制正丁烯异构之碳四叠合制备方法,其特征在于,MTBE的添加量为混合碳四质量的0.6%-0.8%。

4. 根据权利要求1、2或3所述的抑制正丁烯异构之碳四叠合制备方法,其特征在于,所述的磺化的方法为:共聚树脂球浸没于三氧化硫的二氯乙烷或二氯丙烯饱和溶液磺化剂中,其中共聚树脂球与三氧化硫的质量比为1:2~5,搅拌0.5~2h使共聚树脂球与磺化剂充分混合,之后于温度100°C~120°C中反应8~20h,冷却、水洗至中性。

抑制正丁烯异构之碳四叠合制备方法

技术领域

[0001] 本专利申请涉及高分子共聚树脂催化剂、其制备方法和其石油化工领域的催化合成应用,尤其涉及混合碳四的异丁烯叠合合成用催化剂和其制备方法。

背景技术

[0002] 乙醇和MTBE都是含氧的汽油清洁添加剂。但根据国家发改委等十五部委联合发布的《关于扩大生物燃料乙醇生产和推广使用车用乙醇汽油的实施方案》,要求乙醇汽油中不得人为加入含氧化合物,即不能将MTBE、醚后轻汽油等醚化组分作为汽油调和组分。因此业内人士深深担忧,乙醇汽油在全国范围推广后,MTBE和轻汽油醚化应用市场必将受到沉重打击,其中还包括因异丁烯和正丁烯沸点接近,采用先将异丁烯醚化合成MTBE、再用醚后碳四精馏分离生产正丁烯的产业化制备工艺。因此,急需为以混合碳四为工业原料的正丁烯产业化生产另寻工艺出路,该工艺应当具备异丁烯转化率高、且正丁烯异构化率低,便于为正丁烯后续生产获得足够原料含量、具有合理的正丁烯产业化生产经济效益。

发明内容

[0003] 本专利申请的发明目的在于以混合碳四为工业叠合原料、实施正丁烯异构化率低、异丁烯转化率高,从而为后续的正丁烯生产获得足够含量原料,使正丁烯生产具有产业化经济效益,提供一种抑制正丁烯异构之碳四叠合制备方法。

[0004] 本专利申请提供的抑制正丁烯异构之碳四叠合制备方法技术方案,其主要技术内容是:一种抑制正丁烯异构之碳四叠合制备方法,本方法以混合碳四为工业原料,于填装有叠合应用催化剂的固定床反应器中,反应温度为40℃-50℃、反应压力为1.0-1.5Mpa、于0.5-4.0h⁻¹的空速下反应运行,其中,所述的混合碳四中添加有MTBE,其添加量为混合碳四质量的0.5%-1%;所述的叠合应用催化剂为共聚树脂经抽提、干燥、筛分后,再经磺化、洗涤制得的阳离子交换树脂催化剂,其中,所述的共聚树脂球由以下聚合单体悬浮共聚而成,包括:60-80重量份的主单体苯乙烯、20-40重量份的甲基丙烯酸甲酯、6-12重量份的对乙基苯乙烯、4-8重量份的间乙基苯乙烯,其交联剂包括10-15重量份的对二乙烯基苯和8-12重量份的间二乙烯基苯,在致孔剂为丙二醇二醋酸酯、引发剂为过氧化苯甲酰和分散剂为明矾的共聚体系中升温悬浮聚合获得。

[0005] 上述整体技术方案之一优选项,为避免含量过低转化率低、含量高而产生副反应,混合碳四中,异丁烯含量为3%-6%、正丁烯含量为10%-20%。

[0006] 上述整体技术方案之一优选项,所述的致孔剂用量为单体相总质量的20-30%。

[0007] 上述整体技术方案之一优选项,所述的磺化:共聚树脂球浸没于三氧化硫的二氯乙烷或二氯丙烯饱和溶液磺化剂中,其中共聚树脂球与三氧化硫的质量比为1:2~5,搅拌0.5~2h使共聚树脂球与磺化剂充分混合,之后于温度100℃~120℃中反应8~20h,冷却、水洗至中性。

[0008] 上述整体技术方案之一优选项,所述的叠合应用催化剂,其含水量为50%±2%。

[0009] 本专利申请的抑制正丁烯异构之碳四叠合制备方法技术方案,叠合制备方法中的MTBE与混合碳四工业原料参与反应中发生裂解,利用裂解出的甲醇覆盖叠合应用催化剂的高活性点位,抑制正丁烯聚合、抑制正丁烯异构为2-丁烯和抑制异丁烯二聚后继续发生三聚;且其叠合应用催化剂为混合单体共聚磺化制成,所述的聚合单体中除常规的苯乙烯之外,还混加有相应重量份的甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸甲酯的加入,其作用之一是使得聚合更为均匀,避免出现交联剂二乙烯苯全部聚合后仍有苯乙烯未聚合的技术难题,避免因苯乙烯和二乙烯苯聚合速度不同,导致后来聚合主要为苯乙烯,而进一步造成磺化主要在苯乙烯上、导致磺酸根分布及催化活性分布不均,引发不希望发生的正丁烯异构,本技术手段使聚合树脂的磺酸根均匀分布,有利于异丁烯叠合中避免局部热点的形成,导致副反应的发生;其另一关键作用是甲基丙烯酸甲酯作为聚合单体的一组成分,在共聚中与致孔剂相互作用,使酯基都集中于树脂球孔道内,利用其空间位阻作用,达到抑制异丁烯叠合反应剧烈程度、不易出现反应热点,同时控制反应深度、提升选择性,抑制三聚化物的产生,避免产生高聚合产物而堵塞催化剂孔道,而导致催化剂失活的技术问题;上述技术手段结合于低温反应温度,有利于控制叠合合成进度、进一步抑制正丁烯异构。本发明专利技术方案的实施,实现了叠合合成制备中异丁烯叠合转化率>99%、正丁烯异构为2-丁烯的异构化率小于5%,的技术效果。

具体实施方式

[0010] 实施例1

[0011] 本抑制正丁烯异构之碳四叠合制备方法的第一实施例制备装置为固定床反应器,内径50mm、长1000mm的固定床反应器中填装叠合应用催化剂400ml,以混合碳四为工业原料,于40℃温度、压力为1.0Mpa、空速0.5h⁻¹反应运行。其中,混合碳四中的正丁烯含量为10%、异丁烯含量3%,混合碳四中还同步添加混合碳四添加质量的0.6%的MTBE,混合进入固定床反应器反应,其采用的叠合应用催化剂A,是经以下制备步骤获得:

[0012] 聚合

[0013] 将苯乙烯60重量份、甲基丙烯酸甲酯20重量份、对乙基苯乙烯6重量份、间乙基苯乙烯4重量份、对二乙烯基苯10重量份和间二乙烯基苯8重量份和致孔剂丙二醇二醋酸酯、0.4重量份的引发剂过氧化苯甲酰称量置入混合罐,搅拌0.5h,使料液均匀混合,为油相;其中,致孔剂占油相重量的为20%。聚合釜中加入水300重量份和分散剂明矾1.0重量份,搅拌升温至40℃,待完全溶解后加入混合单体中,根据单体分散情况调节搅拌转速90转/分,并缓慢升温至80℃,聚合反应8小时后,冷却、出料,分别用热水和冷水将聚合物洗涤三遍,分离出共聚树脂球;

[0014] 抽提、燥和筛分

[0015] 将共聚树脂球加入抽提釜,向蒸馏釜中加入过量溶剂并加热,使釜内溶剂蒸发,经冷凝流入抽提釜中,溶剂将釜内的致孔剂部分溶解,形成的混合溶液留在抽提釜中,当液位达到一定高度后放入蒸馏釜中,再加热蒸发,如此反复6次,共聚树脂球上残留的致孔剂被抽提干净;将抽提干净的共聚树脂球置于通风处,干燥至含水量为5%,筛取粒径为0.3~0.9mm的共聚树脂球为磺化基体。

[0016] 磺化

[0017] 将抽提后共聚树脂球浸没于三氧化硫饱和溶液磺化剂中,其中共聚树脂球与三氧化硫质量比为1:2,搅拌0.5h使白球与磺化剂充分混合,再控制温度为100℃反应8h,结束反应,冷却,置入水洗柱中冲洗至中性,分离出含水量为50%±2%的树脂,为本抑制正丁烯异构之碳四叠合制备方法的叠合合成应用催化剂。叠合反应结果:正丁烯异构为2-丁烯的异构率仅为3.2%、异丁烯叠合转化率高达99.1%。

[0018] 实施例2

[0019] 本抑制正丁烯异构之碳四叠合制备方法的第一实施例制备装置为固定床反应器,内径50mm、长1000mm的固定床反应器中填装叠合应用催化剂400ml,以混合碳四为工业原料,于50℃温度、压力为1.5Mpa、空速4.0h⁻¹反应运行。其中,混合碳四中的正丁烯含量为20%、异丁烯含量6%,混合碳四中还同步添加混合碳四添加质量的1.0%的MTBE,混合进入固定床反应器反应,其采用的叠合应用催化剂B,是经以下制备步骤获得:

[0020] 聚合

[0021] 将苯乙烯80重量份、甲基丙烯酸甲酯40重量份、对乙基苯乙烯12重量份、间乙基苯乙烯8重量份、对二乙烯基苯15重量份和间二乙烯基苯12重量份和致孔剂丙二醇二醋酸酯、1.0重量份引发剂过氧化苯甲酰称量置入混合罐,搅拌0.5h,使料液均匀混合,为油相;其中,致孔剂占油相重量的为30%。聚合釜中加入水400重量份和分散剂明矾2.0重量份,搅拌升温至50℃,待完全溶解后加入混合单体中,根据单体分散情况调节搅拌转速100转/分,并缓慢升温至80℃,聚合反应18小时后,冷却、出料,分别用热水和冷水将聚合物洗涤三遍,分离出共聚树脂球;

[0022] 抽提、燥和筛分

[0023] 将共聚树脂球加入抽提釜,向蒸馏釜中加入过量溶剂并加热,使釜内溶剂蒸发,经冷凝流入抽提釜中,溶剂将釜内的致孔剂部分溶解,形成的混合溶液留在抽提釜中,当液位达到一定高度后放入蒸馏釜中,再加热蒸发,如此反复20次,共聚树脂球上残留的致孔剂被抽提干净;将抽提干净的共聚树脂球置于通风处,干燥至含水量为10%,筛取粒径为0.3~0.9mm的共聚树脂球为磺化基体。

[0024] 磺化

[0025] 将抽提后共聚树脂球浸没于三氧化硫饱和溶液磺化剂中,其中共聚树脂球与三氧化硫质量比为1:5,搅拌2.0h使白球与磺化剂充分混合,再控制温度为120℃反应20h,结束反应,冷却,置入水洗柱中冲洗至中性,分离出含水量为50%±2%的树脂,为本抑制正丁烯异构之碳四叠合制备方法的叠合合成应用催化剂。叠合反应结果:正丁烯异构为2-丁烯的异构率仅为4.7%、异丁烯叠合转化率高达99.3%。

[0026] 实施例3

[0027] 本抑制正丁烯异构之碳四叠合制备方法的第一实施例制备装置为固定床反应器,内径50mm、长1000mm的固定床反应器中填装叠合应用催化剂400ml,以混合碳四为工业原料,于45℃温度、压力为1.2Mpa、空速2.0h⁻¹反应运行。其中,混合碳四中的正丁烯含量为15%、异丁烯含量5%,混合碳四中还同步添加混合碳四添加质量的0.8%的MTBE,混合进入固定床反应器反应,其采用的叠合应用催化剂C,是经以下制备步骤获得:

[0028] 聚合

[0029] 将苯乙烯70重量份、甲基丙烯酸甲酯30重量份、对乙基苯乙烯8重量份、间乙基苯

乙烯6重量份、对二乙烯基苯12重量份和间二乙烯基苯10重量份和致孔剂丙二醇二醋酸酯、0.6重量份引发剂过氧化苯甲酰称量置入混合罐,搅拌0.5h,使料液均匀混合,为油相;其中,致孔剂占油相重量的为25%。聚合釜中加入水350重量份和分散剂明矾1.5重量份,搅拌升温至45℃,待完全溶解后加入混合单体中,根据单体分散情况调节搅拌转速95转/分,并缓慢升温至80℃,聚合反应12小时后,冷却、出料,分别用热水和冷水将聚合物洗涤三遍,分离出共聚树脂球;

[0030] 抽提、燥和筛分

[0031] 将共聚树脂球加入抽提釜,向蒸馏釜中加入过量溶剂并加热,使釜内溶剂蒸发,经冷凝流入抽提釜中,溶剂将釜内的致孔剂部分溶解,形成的混合溶液留在抽提釜中,当液位达到一定高度后放入蒸馏釜中,再加热蒸发,如此反复15次,共聚树脂球上残留的致孔剂被抽提干净;将抽提干净的共聚树脂球置于通风处,干燥至含水量为8%,筛取粒径为0.3~0.9mm的共聚树脂球为磺化基体。

[0032] 磺化

[0033] 将抽提后共聚树脂球浸没于三氧化硫饱和溶液磺化剂中,其中共聚树脂球与三氧化硫质量比为1:3,搅拌1.0h使共聚树脂球与磺化剂充分混合,再控制温度为110℃反应15h,结束反应,冷却,置入水洗柱中冲洗至中性,分离出含水量为50%±2%的树脂,为本抑制正丁烯异构之碳四叠合制备方法的叠合合成应用催化剂。叠合反应结果:正丁烯异构为2-丁烯的异构率仅为3.9%、异丁烯叠合转化率高达99.2%。