



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1759080 B

(45) 授权公告日 2010.05.26

(21) 申请号 200380110166.9

C07C 7/148 (2006.01)

(22) 申请日 2003.12.03

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

10302457.3 2003.01.23 DE

CN 1349964 A, 2002.05.22,

US 4377393, 1983.03.22,

WO 02064534 A1, 2002.08.22,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005.09.14

审查员 宗绮

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2003/050930 2003.12.03

(87) PCT申请的公布数据

W02004/065338 DE 2004.08.05

(73) 专利权人 奥克森诺奥勒芬化学股份有限公

司

地址 德国马尔

(72) 发明人 U·彼得斯 D·罗伊施 A·贝克曼

D·勒特格尔 J·普雷夫克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 范赤 庞立志

(51) Int. Cl.

C07C 2/28 (2006.01)

C07C 41/06 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 19 页 附图 2 页

(54) 发明名称

从异丁烯属 C₄ 物流制备丁烯低聚物和叔丁基醚

(57) 摘要

本发明涉及通过将异丁烯转化为丁烯低聚物和叔丁基醚并将其从 C₄ 物流中脱除而由 C₄ 烃物流制备丁烯低聚物和叔丁基醚的方法。

1. 一种通过以下所述步骤由异丁烯属 C_4 物流共生产丁烯低聚物和叔丁基醚的方法：

a) 使异丁烯 C_4 物流在酸性催化剂上部分低聚形成丁烯低聚物，并随后

b) 使剩余的异丁烯与选自甲醇和乙醇的醇在酸性催化剂下醚化形成叔丁基醚，其中所述酸性催化剂选自通过磺化酚 / 醛缩合物或以下单体的共低聚物而得到的离子交换树脂：苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘、乙烯基乙苯、甲基苯乙烯、乙烯基氯苯、乙烯基二甲苯或二乙烯基苯，

其特征在于，在至少两个反应段中进行阶段 b) 的酸催化醚化，其中至少最后的反应段以反应蒸馏的方式进行，且在阶段 a) 中得到的丁烯低聚物在阶段 b) 的酸催化醚化之前被脱除。

2. 如权利要求 1 的方法，其特征在于，阶段 a) 中使用的酸性催化剂是离子交换剂，其质子已经部分被选自以下的金属离子交换：碱金属离子、碱土金属离子、铝离子、铬离子、锰离子、铁离子、钴离子、镍离子或锌离子。

3. 如权利要求 2 的方法，其特征在于，阶段 a) 中使用的离子交换剂中有 1-60% 的质子被所述金属离子交换。

4. 如权利要求 1-3 任一项的方法，其特征在于，阶段 a) 的低聚一直进行到异丁烯转化率为 50-95%。

5. 如权利要求 1-3 任一项的方法，其特征在于，阶段 a) 的低聚在缓和剂的存在下进行。

6. 如权利要求 5 的方法，其特征在于，使用的缓和剂是 MTBE, TBA, 甲醇或水，其摩尔比为每摩尔异丁烯 0.01-5 摩尔。

7. 如权利要求 1-3 任一项的方法，其特征在于，异丁烯属 C_4 物流中包含的多不饱和烃在阶段 a) 的低聚之前被催化加氢。

8. 如权利要求 7 的方法，其特征在于，多不饱和化合物在至少两个反应段中加氢，其中至少最后一个反应段在 0.05-100 重量 ppm C_0 的存在下进行。

9. 如权利要求 1-3 任一项的方法，其中，阶段 a) 中得到的 90% 以上的丁烯低聚物是异丁烯低聚物。

从异丁烯属 C₄ 物流制备丁烯低聚物和叔丁基醚

[0001] 本发明涉及通过将异丁烯转化为丁烯低聚物,特别是异丁烯低聚物以及叔丁基醚并将其从 C₄ 物流中脱除而由 C₄ 烃物流制备丁烯低聚物和叔丁基醚的工艺。

[0002] 大量的异丁烯、直链丁烯和其后续产品是由 C₄ 工艺馏分,比如来自于蒸汽裂化器或 FCC 装置的 C₄ 馏分得到的。这些混合物基本上由丁二烯、单烯烃(异丁烯、1-丁烯和两种 2-丁烯)以及饱和烃(异丁烷和正丁烷)组成。由于各组分之间的沸点差异小,分离因子低,所以,蒸馏加工很困难并且很不经济。因此,直链丁烯和其他产品通常是通过化学转化与物理分离操作的组合得到的。

[0003] 根据丁烯中 1-丁烯含量的高低,用不同的方式对 C₄ 馏分进行加工。所有加工方案所共有的第一个步骤都是脱除大部分的丁二烯。如果丁二烯的市场销售看好或者存在内部需求,则通过萃取或萃取蒸馏将其脱除,否则,将选择性地将其加氢为直链丁烯,直到丁二烯的残余浓度为约 2000 质量 ppm。在这两种情况下,除了饱和烃正丁烷和异丁烷之外,都残留包括烯烃异丁烯、1-丁烯和 2-丁烯(顺和反)的烃混合物(称作残液 I 或加氢裂化的 C₄)。

[0004] 当目标是制备异丁烯和 2-丁烯或含有高 2-丁烯含量的直链丁烯混合物时,优选进行以下加工步骤:将通常包含不大于 1% 丁二烯的 C₄ 物流(来自于 FCC(流化催化裂化器)的 C₄ 物流,残液 I 或加氢裂化的 C₄) 加氢和加氢异构化,即使存在的丁二烯选择性地加氢到残余量低于 5ppm,与此同时 1-丁烯异构化为 2-丁烯。在 80°C 下 1-丁烯与两种 2-丁烯的平衡位大约为 1 : 17,即,远远在 2-丁烯的一侧。由于沸点差异小,所以从加氢异构化混合物中只可以得到异丁烯、1-丁烯和异丁烷的混合物作为塔顶产物,其要通过常用的方式进行后处理。得到的塔底产物是由 2-丁烯与正丁烷组成的不含异丁烯的混合物。当在反应蒸馏塔中运行时加氢异构化时,事实上可以得到不含 1-丁烯的异丁烯。

[0005] 当 1-丁烯是目标产物之一时,进一步的步骤可以是:通过化学转化从残液 I 或加氢的 C₄ 中脱除异丁烯。在脱除了异丁烯之后,剩余烃混合物(残液 II),其中包含直链丁烯和饱和烃异丁烷与正丁烷。这种混合物可以进一步蒸馏分离,例如分离成异丁烷和 1-丁烯以及两种 2-丁烯与正丁烷的混合物。从 1-丁烯馏分可以通过进一步的蒸馏步骤高纯度地获得 1-丁烯,其中只包含少量的异丁烯。这是必须的,因为 1-丁烯在很大程度上用作乙烯聚合的共单体,而在这一情况下不希望存在异丁烯杂质。因此,1-丁烯的典型规格是,把 1-丁烯中的异丁烯含量限定为低于 1000ppm。

[0006] 异丁烯的化学转化可以在水中进行,以得到叔丁醇(TBA)。由于水在 C₄ 馏分中的溶解度低,所以这一路线成本高而不方便,因此比较昂贵。另外,很少能够完全脱除异丁烯。

[0007] 另一种可能性是,使异丁烯低聚然后除去低聚物。其缺陷是通过低聚完全脱除异丁烯时还将存在的大部分直链丁烯转化为共或均低聚物。另一个缺陷是 1-丁烯部分异构化为 2-丁烯。

[0008] 脱除异丁烯的另一种可能性是使其与醇,比如甲醇或乙醇反应形成相应的叔丁基醚。

[0009] 异丁烯与甲醇反应生成甲基叔丁基醚(MTBE)是工业上最重要的工艺,所述甲基

叔丁基醚应用广泛,主要是作为燃料添加剂使用。

[0010] 由于在美国已经发生了地下水的污染,因此,对于使用叔丁基醚,特别是 MTBE 作为汽油燃料辛烷值改进剂提出了越来越严格的要求。不能排除通过当前与将来的讨论将会限制在燃料中使用叔丁基醚。

[0011] 因为将来使用丁基醚作为燃料添加剂将不会消耗全部的异丁烯,所以人们瞩目于通过化学转化从 C_4 馏分中除去异丁烯的其他工艺。制备异丁烯低聚物并将其从残余的 C_4 混合物中脱除是一种很有前景的途径。

[0012] EP 0 048 893 描述了一种在反应器中由 C_4 馏分共生产异丁烯低聚物和烷基叔丁基醚的工艺。使用的催化剂是酸性离子交换树脂,其一部分交换点被金属形式(氧化态为 0)的元素周期表第七和八族过渡族金属占据。产物与未转化的 C_4 烃通过蒸馏分离。在该工艺中,因低聚损失大约 8% 的直链丁烯。1-丁烯的损失为 7%。然而,该工艺的主要缺陷在于没有达到异丁烯的完全转化,这样的话,脱除的 C_4 烃馏分中异丁烯的含量太高,难以由其获得符合规格的 1-丁烯。

[0013] US 5 723 687 也描述了一种在反应器中,在甲醇或乙醇的存在下,在酸性离子交换树脂上由 C_4 馏分,如残液 I 的反应共生产异丁烯低聚物和 MTBE 或 ETBE 的工艺。没有公开 1-丁烯的损失。该工艺的缺陷在于异丁烯的转化度低,根据实施例来看,转化率仅仅在 78-84% 之间。

[0014] 使用改性的离子交换剂进行异丁烯的低聚参见 DE 101 13 381。然而,其中使用的异丁烯物流事实上不包含其他的不饱和化合物如正丁烯。

[0015] DE 29 44 457 描述了一种由 C_4 烃馏分,如残液 I 共生产异丁烯低聚物和 MTBE 的工艺。在第一反应步骤中,50-90% 的异丁烯在强酸性催化剂上发生低聚。其余的异丁烯在第二反应步骤中与甲醇反应生成 MTBE。反应产物与未转化的 C_4 烃通过蒸馏除去。这一工艺具有以下缺陷:

[0016] a) 有 30% 以上的直链丁烯由于低聚损失;

[0017] b) 由于低聚和异构化损失的 1-丁烯超过 33%;

[0018] c) 剩余的 C_4 烃混合物中异丁烯含量超过 0.7%,即,由该混合物不能制得异丁烯含量低于 1000ppm 的高纯 1-丁烯。

[0019] 因为上述工艺在 1-丁烯收率和 / 或脱除的 C_4 烃混合物(残液 II) 中异丁烯的含量方面均不能令人满意,因此,本发明的目的在于研制一种改进的工艺。

[0020] 现在已经发现,通过在第一反应步骤中,在通过加入缓和剂或进行离子交换而对其活性进行了改性的酸性催化剂上使一部分异丁烯低聚,并在第二反应步骤中,通过在反应蒸馏塔中与醇反应形成叔丁基醚而脱除其余的异丁烯,可以在只损失少量直链丁烯的情况下从基本上不含丁二烯的 C_4 烃物流中完全脱除异丁烯。

[0021] 与现有工艺相反,混合物中存在的 1-丁烯只有很少一部分由于异构化为 2-丁烯而损失。

[0022] 因此,本发明提供一种通过以下所述步骤由异丁烯属 C_4 物流共生产丁烯低聚物和叔丁基醚的工艺:

[0023] a) 使异丁烯属 C_4 物流在酸性催化剂上部分低聚形成丁烯低聚物,并随后

[0024] b) 使剩余的异丁烯与醇在酸性催化剂下醚化形成叔丁基醚,

[0025] 其包括,在至少两个反应段中进行阶段 b) 的酸催化醚化,其中至少最后的反应段以反应蒸馏的方式进行。

[0026] 为了本发明的目的,丁烯低聚物尤其是指异丁烯低聚物如异丁烯的二-、三-或四聚物。略微扩展一下,它们也可以包括与或者是 1- 或 2- 丁烯的共低聚物。

[0027] 根据本发明制备的丁烯低聚物优选包括 90% 以上的异丁烯低聚物,所述低聚物混合物更优选包括:

[0028] 90-97% 的异丁烯低聚物

[0029] 1-8% 的异- 和正- 丁烯共低聚物和

[0030] 0.1-2% 的正丁烯低聚物。

[0031] 通过本发明的工艺,从 C_4 物流不仅可以制备有价值的叔丁基醚和异丁烯低聚物产品,而且可以得到适合于制备 1- 丁烯的不含异丁烯的残余物流。除了未转化的 C_4 原料成分(一般来说为 C_4 脂肪族烃),不含异丁烯的残余物流只包含正丁烯,即 1- 丁烯,顺-2- 丁烯和反-2- 丁烯。可以通过蒸馏从该混合物中除去 1- 丁烯(可以在第二蒸馏步骤中从 1- 丁烯中除去与 1- 丁烯一起脱除的任何异丁烯)。在有些情况下可能仍然包含有 1- 丁烯的剩余的 2- 丁烯反过来是有价值的原料,它们可用于制备直链丁烯低聚物,在这一过程中,异丁烯的存在将导致发生不希望的高度支化。

[0032] 适合的异丁烯属 C_4 物流是,例如来自于炼油厂的轻质石油馏分,来自于裂化器(如蒸汽裂化器、加氢裂化器、催化裂化器)的 C_4 馏分,来自费托合成的混合物,直链丁烯的骨架异构化混合物,和由烯烃歧化产生的混合物。这些方法在文献有描述,参见 K. Weissermel, H. J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, Wiley-VCH, 第 5 版,1998, 23-24 页;65-99 页;122-124 页。

[0033] 优选使用来自于主要用于生产乙烯和丙烯,并且其中使用的原料是例如炼厂气、石脑油、气油、LPG(液化石油气)和 NGL(液化天然气)的蒸汽裂化器,或者催化裂化器的 C_4 馏分。根据裂化方法,副产的 C_4 馏分包含不同量的异丁烯。另外的主组分是 1,3- 丁二烯,1- 丁烯,顺-2- 丁烯,反-2- 丁烯,正丁烷和异丁烷。当 C_4 馏分来源于蒸汽裂化器时, C_4 馏分中典型的异丁烯含量为 18-35%,而当 C_4 馏分来源于催化裂化器时,为 10-20%。

[0034] 对本发明的工艺来说,有利的是从原料混合物中脱除多不饱和烃如 1,3- 丁二烯。这可以通过已知的方法,例如萃取、萃取蒸馏或络合形成方法进行(参见, K. Weissermel, H. J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, Wiley-VCH, 第 5 版,1998, 119-121 页)。

[0035] 脱除多不饱和烃的另一种方法是选择性的化学转化。例如,可以如 EP 0 523 482 中所述,将 1,3- 丁二烯选择性地加氢为直链丁烯。也可以通过 1,3- 丁二烯的选择性转化,例如二聚为环辛二烯、三聚为环十二二烯,聚合或调聚反应至少部分脱除 1,3- 丁二烯。在所有把裂化的 C_4 馏分用作原料的情况下,都剩余主要包括饱和烃正丁烷和异丁烷、烯烃异丁烯、1- 丁烯和 2- 丁烯的烃混合物(残液 I 或加氢裂化的 C_4 (HCC₄))。

[0036] 在本发明的工艺中,优选在阶段 a) 的低聚之前,把异丁烯属 C_4 物流中包含的多不饱和烃催化加氢。所述多不饱和烃主要是 1,3- 丁二烯、1,2- 丁二烯、丁烯炔和 1- 丁炔,如果存在的话,以明显更少的量存在。加氢可以在一段或多段加氢过程中,在钯催化剂上在液相中进行。为了把 1,3- 丁二烯的含量降低到 1000ppm 以下,在最后一个加氢段中加入用于增加钯催化剂选择性的缓合剂。使用的缓合剂优选为一氧化碳,其加入的比例为 0.05-100

重量 ppm。这一段的进料中多不饱和烃的含量应当优选低于 1%，优选低于 0.5%。文献中，剩余 1,3-丁二烯的这类选择性加氢通称为 SHP（选择性加氢工艺）（参见，EP 0 081041；Erdol, Kohle, Erdgas, Petrochem. 1986, 39, 73）。

[0037] 当异丁烯属 C_4 物流中存在超过 1% 的多不饱和烃如 1,3-丁二烯时，它们在前述的加氢中转化。这些加氢优选在液相中在钯催化剂上进行。根据不饱和烃的含量不同，加氢可以在多个段中进行。为了转化来自于蒸汽裂化器的、1,3-丁二烯的典型含量为 38-45% 的裂化 C_4 ，已经证明两段加氢转化是很有用的。在这种情况下，各个段或者所有的段都可以进行部分产物的循环。通过这种方式，可以实现流出物中 1,3-丁二烯的浓度低于 1%，从而使得可以在 SHP 段中进行进一步的转化。

[0038] 本发明工艺中使用的含有异丁烯和直链丁烯的烃混合物优选具有以下组成：

[0039] 表 1：用于本发明工艺的烃混合物的典型组成

[0040]

组分	蒸汽裂化器		蒸汽裂化器		催化裂化器	
	HCC ₄	HCC ₄ /SHP	残液 I	残液 I/SHP	CC ₄	CC ₄ /SHP
异丁烷(wt%)	1-4.5	1-4.5	1.5-8	1.5-8	37	37
正丁烷(wt%)	5-8	5-8	6-15	6-15	13	13
反-丁烯(wt%)	18-21	18-21	7-10	7-10	12	12
1-丁烯(wt%)	35-45	35-45	15-35	15-35	12	12
异丁烯(wt%)	22-28	22-28	33-50	33-50	15	15
反-丁烯(wt%)	5-9	5-9	4-8	4-8	11	11
1,3-丁二烯(ppm)	500-5000	0-50	50-8000	0-50	<10000	0-50

[0041] 说明：

[0042] HCC₄：在没有加入催化剂缓和剂的情况下将 1,3-丁二烯加氢之后，由蒸汽裂化器（高强度）的裂化 C_4 得到的共型的 C_4 混合物；

[0043] HCC₄/SHP：其中 1,3-丁二烯残余物已经在 SHP 中得到进一步降低的 HCC₄ 组成；

[0044] 残液 I：在通过例如 NMP 萃取精馏脱除 1,3-丁二烯加氢之后，由蒸汽裂化器（高强度）的裂化 C_4 得到的典型的 C_4 混合物；

[0045] 残液 I/SHP：其中 1,3-丁二烯残余物已经在 SHP 中得到进一步降低的残液 I 组成；

[0046] CC₄：由催化裂化器得到的裂化 C_4 的典型组成；

[0047] CC₄/SHP：其中 1,3-丁二烯残余物已经在 SHP 中得到进一步降低的 CC₄ 组成。

[0048] 其中，残液 I 或 HCC₄ 是优选用于本发明的异丁烯属烃混合物。但是，因为对 C_4 烃进行后处理的装置通常都呈“链式”结构（多个装置的组合），所以残液 I 或 HCC₄ 有可能在进入到本发明的工艺中之前通过一个或多个其他的工艺段。这样，单独适当调节的整个后处理装置就可以在各种情况下实现适当的产品组合。

[0049] 可以在本发明工艺之前进行的典型的工艺段是水洗，吸附剂纯化，选择性加氢，

TBA 合成,干燥和蒸馏。

[0050] 水洗

[0051] 水洗可用于从含有异丁烯和直链丁烯的烃混合物中完全或部分脱除亲水性组分,如氮组分。氮组分的实例是乙腈或 N- 甲基吡咯烷酮 (可能源自于例如 1,3- 丁二烯的萃取蒸馏)。通过水洗也可以部分脱除氧化合物 (如来自于 FCC 裂化器的丙酮)。在水洗之后,异丁烯属烃物流被水饱和。为了避免后续工艺段中在反应器中出现两相 (biphasicity) 的情况,反应温度应当比水洗温度高大约 10°C。

[0052] 吸附剂

[0053] 使用吸附剂是为了除去杂质。例如当在其中的一个工艺步骤中使用了贵金属催化剂时,这可能是有利的。往往,通过上游吸附剂会脱除氮或硫化合物。吸附剂的实例是氧化铝、分子筛、沸石、活性碳、用金属浸渍的粘土。吸附剂由多家公司销售,例如 Alcoa (**Selexsorb®**)。

[0054] 选择性加氢 (SHP)

[0055] 仍然存在的少量多不饱和化合物,特别是 1,3- 丁二烯通过进一步的选择性加氢贫化 (参见, EP 0 081 041 ;Erdol, Kohle, Erdgas, Petrochem. 1986, 39, 73)。SHP 可以作为丁二烯加氢 (参见以上所述) 的一部分,或者可以作为独立的工艺步骤。

[0056] TBA 合成

[0057] 一部分异丁烯可以与水反应形成叔丁醇 (TBA)。由异丁烯属烃混合物制备 TBA 的工艺是现有技术的一部分 (参见,例如, Erdol, Erdgas, Kohle, 1987, 103, 486)。TBA 例如用作溶剂,但是也可用于通过解离形成异丁烯和水而制备高纯异丁烯。

[0058] 干燥

[0059] 异丁烯属烃混合物中存在的任何水可能源自于,例如水洗或 TBA 合成,可以通过已知的干燥工艺除去。适当的工艺是,例如,共沸蒸馏除去水。往往,可以利用存在的与 C₄ 烃的共沸物或者加入共沸剂。

[0060] 由于各种各样的原因,烃混合物的干燥可能是有利的,比如,减少在低聚 / 醚化中醇 (主要是叔丁醇) 的形成,防止丁烯低聚中水的 (无控) 慢化,避免在低温下分离水或冰产生的工艺问题 (例如中间贮存)。

[0061] 蒸馏

[0062] 可以使用蒸馏步骤,例如除去杂质 (如低沸物如 C₃ 烃,高沸物如 C₅ 烃) 或得到具有不同异丁烯浓度的馏分。这可以直接用残液 I 或 HCC₄ 进行,或者在通过一个或多个其他的工艺段之后进行。残液 I 或 HCC₄ 的直接蒸馏可以,例如分离为贫 2- 丁烯和正丁烷、富异丁烯的馏分。

[0063] 本发明 a) 段的低聚

[0064] 异丁烯在 a) 段中的部分低聚原则上可以均相进行,即,使用溶于反应混合物中的催化剂,或者非均相进行,即,使用不溶于反应混合物中的催化剂。均相工艺的缺点是催化剂与反应产物及未转化的反应物一起留在反应器中,不得不将其除去,进行后处理并弃去或循环。

[0065] 由于分离的成本和不便,异丁烯的部分低聚优选在固体非均相催化剂上进行,这种催化剂往往设置为固定床,这样,就不需要高成本和不便利的催化剂脱除过程。

[0066] 有用的固体催化剂是不溶于反应物 / 产物混合物中的酸性材料。大多数这类催化剂都属于以下组中的一种：

[0067] a) 负载在载体（如氧化铝或氧化硅）上的无机酸（如硫酸或磷酸）；

[0068] b) 未掺杂或掺杂有其他金属，特别是过渡金属的沸石或其他铝硅酸盐；

[0069] c) 酸性离子交换树脂。

[0070] 由于形成异丁烯低聚物的高选择性和由于形成极少量的副产物，优选使用酸性离子交换树脂作为催化剂。

[0071] 适当的离子交换树脂是，例如，通过磺化酚 / 醛缩合物或芳族乙烯基化合物的共低聚物而得到的那些。用于制备共低聚物的芳族乙烯基化合物的实例是苯乙烯，乙烯基甲苯，乙烯基萘，乙烯基乙苯，甲基苯乙烯，乙烯基氯苯，乙烯基二甲苯和二乙烯基苯。特别是，可使用通过苯乙烯与二乙烯基苯的反应形成的共低聚物作为前体制备具有磺基的离子交换树脂。这些树脂的性质，特别是比表面积、孔隙率、稳定性、溶胀或收缩性能以及交换容量可以通过制备方法进行改变。所述树脂可以制成凝胶状、大孔或海绵状。苯乙烯-二乙烯基苯型强酸性树脂尤其是以下列商标名销售：Purolite 公司的 CT 151，Rohm & Haas 公司的 Amberlyst 15、Amberlyst 35、Amberlyst IR-120、Amberlyst200，Dow 公司的 Dowex M-31，Bayer 公司的 K 2611、K2431。

[0072] 当完全呈 H^+ 形式时，树脂的离子交换容量通常为每升湿树脂（商购得到）1-2 摩尔 H^+ ，特别是 1.5-1.9 摩尔 H^+ 。

[0073] 本发明的工艺中，优选使用大孔树脂，如 Bayer 公司的 K2611，Rohm & Haas 公司的 Amberlyst 15 或 Amberlyst 35。孔容优选为 30-60ml/g，特别是 40-50ml/g（以商购湿树脂计）。

[0074] 树脂的粒径优选为 500 μm -1500 μm ，特别是 600 μm -1000 μm 。

[0075] 选定的粒径分布可宽可窄。例如，可以使用具有极其均一粒径的离子交换树脂（单分散树脂）。

[0076] 使用相对大粒径的有利之处在于可降低在高线速率下流过时反应器中的压差，而相对小粒径的有利之处在于可获得在低线速率下流过时反应器最大的转化率。

[0077] 任选，离子交换树脂可以以成型体如柱状、环状或球状的形式使用。

[0078] 对于酸性离子交换树脂，有利的是，将其活性调节到能够使异丁烯低聚但是却极少催化异丁烯与直链丁烯的共低聚、直链丁烯的低聚或直链丁烯的异构化。另外，将反应器中的热逸散调节到从工艺角度出发可以安全控制的数值。

[0079] 可以借助于缓和剂来调节所希望的催化剂活性。这些物质与反应物一起通过催化剂。有用的缓和剂的实例包括水，醇如叔丁醇（TBA）、甲醇、异壬醇或乙醇，或醚如叔丁基甲基醚（MTBE），其可以为纯物质或者是混合物。因此，优选在这些缓和剂的存在下进行阶段 a) 的低聚。在这一方面，有用的摩尔比被证明是每摩尔异丁烯 0.01-5 摩尔，优选 0.01-1 摩尔，特别是 0.01-0.7 摩尔缓和剂。

[0080] 在本发明的工艺中，有利的是使用在第二反应步骤中用于醚化异丁烯的醇或者是在第二反应步骤中形成的醚作为缓和剂，例如甲醇或 MTBE。

[0081] 在本发明的工艺中用于低聚的还有在不加入缓和剂的情况下就具有希望的活性的固体磺化离子交换树脂。它们尤其是，其中磺酸基中有 1-60%，优选 1-30%，最优选

5-15%的酸性质子已经被金属离子交换的部分中和的离子交换树脂。可以替换质子的金属离子包括碱金属,碱土金属,过渡金属(1-12族金属离子如络、锰、铁、钴、镍、锌离子)和铝离子,以及镧系(稀有金属)离子。为此,优选使用碱金属离子,特别是钠离子。也可以使用负载有两种或多种不同金属离子的离子交换树脂。

[0082] 为了制备部分中和的离子交换树脂,可以应用技术文献中描述的所有方法。当离子交换树脂呈 H^+ 形式时,质子可以用金属离子交换。当树脂呈金属盐形式时,可以通过酸将金属离子替换为质子。原则上,这种离子交换可以在有机或水悬浮液中进行。

[0083] 在简单的方法中,例如,呈 H^+ 形式的离子交换树脂用充分的液体浆化,形成易于搅拌的悬浮液。计量加入含有所需离子的溶液。完成离子交换之后,将已经部分交换的离子交换树脂洗涤并干燥。

[0084] 用于浆化所述离子交换树脂的溶剂的量通常为离子交换树脂本身体积的1-10倍。为了制备要计量加入的所需类型离子的溶液,建议选择与树脂要悬浮其中的溶剂相容的溶剂。有利的是使用相同的溶剂。

[0085] 离子交换优选在10-100°C的温度范围内进行,更优选20-40°C。离子交换通常最慢在24小时内完成。离子交换之后,通过比如滗析或过滤从溶液中分离出催化剂,然后任选溶剂洗涤。有利的是使用的溶剂与催化剂要悬浮其中的溶剂相同。

[0086] 有利的是将湿催化剂干燥,首先使其更易于处理(自由流动性更好),其次是在反应器启动后第一天使产品被粘附的溶剂或其后续产物污染的可能性降低。干燥可以在减压下或在惰性气流如氮气流中进行。干燥温度通常为10-120°C。

[0087] 用于本发明的催化剂的优选制备路径是在水相中用金属离子交换质子,用水洗涤经过部分交换的离子交换树脂,并随后干燥。

[0088] 即将负载在树脂上的离子可以是氢氧化物、有机或无机酸盐的溶液。在多元酸盐的情况下,也可以使用酸式盐。同样也可以使用含其他有机基团的化合物,如烷氧化物或乙酰丙酮盐。优选的金属离子源是金属氢氧化物和无机酸盐。特别优选使用碱金属氢氧化物(如氢氧化钠)、碱金属卤化物(如氯化钠)、碱金属硫酸盐(如硫酸钠)、碱金属硝酸盐(如硝酸钠)、碱土金属氢氧化物和碱土金属硝酸盐。

[0089] 根据交换度、离子类型和树脂的不同,上述方法可用于制备具有不同活性和选择性的催化剂。

[0090] 本发明工艺中的反应器可以包含不同反应活性的离子交换树脂的混合物。同样,反应器可以包含呈层状排列的不同活性的催化剂。当使用一个以上的反应器时,各个反应器中可以装入具有相同或不同活性的催化剂。

[0091] 对于异丁烯属烃混合物的工业转化性能,可以使用各种不同的参数。转化可以批量进行或优选在通常用于固/液反应的连续反应器中进行。当使用连续流动反应器时,通常用固定床,但是这并非绝对的。一例与固定床反应概念不同的反应器是,在该反应器中,离子交换剂悬浮在液相中(参见,“Bayer Process”,Erdol 和 Kohle,Erdgas,Petrochemie,1974,27,第5卷,240页)。

[0092] 当使用固定床流动反应器时,液体可以向上或向下流动。通常优选液体向下流动。在反应器周围流动的冷却液可以任选与流动方向相同或相反。反应器在操作时也可以有产物循环或者产物直接通过。

[0093] 当使用管式反应器时,催化剂床的长径比可以通过反应器的几何尺寸或者通过其装填程度而变化。因此,在相同量的催化剂和液体时空速率(LHSV)下,可以获得不同的表现速率。

[0094] 用于工业过程的反应器可以绝热、变温或事实上等温操作。事实上的等温意思是指在反应器中任意点的温度最多比反应器进口温度高 10℃。在绝热操作的反应器中,通常切实可行的是排列多个串联反应器并在各反应器之间进行冷却。适合于变温或事实上等温操作的反应器是,例如管束反应器、搅拌釜和环管反应器。

[0095] 可以将多个反应器,以及不同的设计结合起来。另外,反应器的操作中可能存在产物的循环。

[0096] 进行低聚的温度为 5-160℃,优选 40-110℃。

[0097] 转化可以加入或者不加入适当的溶剂。优选的溶剂是饱和烃,特别是 C₄、C₈ 或 C₁₂ 烃。特别优选使用异辛烷。当加入溶剂时,其加入量为 0-60 重量%,优选 0-30 重量%。

[0098] 进行本发明转化的压力可以等于或大于原料烃混合物在具体反应温度下的蒸汽压,优选在低于 40 巴的压力下进行,即,在低聚过程中,异丁烯属烃混合物完全或部分处于液相中。当反应完全在液相中进行时,压力应该比反应混合物的蒸汽压高 2-4 巴,以避免反应出现操作问题。

[0099] 即使在反应进行时反应混合物不完全是液体(如在反应蒸馏或在类似于 US 5 003 124 的方案中),本发明工艺中的低聚也仍然会在液相中进行,即,在“湿”,即“液体润湿的”催化剂上进行。

[0100] 异丁烯到低聚物的总的转化可以通过使用的催化剂量和类型、设定的反应温度和反应器的数目进行调节。在本发明的工艺中,反应物中所含 50-90% 的异丁烯,特别是 60-90% 的异丁烯发生低聚。

[0101] 对丁烯部分低聚形成的反应混合物可以通过不同的方式进行处理。所述混合物或者直接通过醚化或者在醚化之前除去丁烯低聚物。有利的是,通过蒸馏脱除低聚物 and 任何具有 5-7 个碳原子的烃。

[0102] 脱除的低聚物馏分中主要包含 C₈ 烃。除了二异丁烯之外,它也包含共二聚物 and 高级低聚物(C₁₂、C₁₆)。这一馏分可以在另外的蒸馏步骤中得到分离。例如,可以脱除高纯二异丁烯馏分以便能够单独将它用于,例如化学合成。为了用作汽油发动机的燃料组分,可能需要脱除高沸点组分(沸点优选大于 220℃)。

[0103] 也可以将丁烯低聚物,特别是 C₈- 烯烃完全或部分氢化。将低聚产物加氢为相应的链烷烃的方法对本领域技术人员来说是公知的。通用的烯烃加氢方法参见,例如 F. Asinger, “Chemie und Technologieder Monoolefine”, Akademie Verlag, Berlin, 1957, 626-628 页或 DE 197 19 833。

[0104] 在优选实施方案中,加氢在液相中在不溶于待加氢物料的固体催化剂上进行。优选的加氢催化剂是由无机载体和包含铂和 / 或钨和 / 或镍作为活性金属的组分组成的负载催化剂。进行加氢的温度优选为 10-250℃,压力为 1-100 巴。

[0105] 加氢后,通过蒸馏分离可以得到另外的馏分。通过将其和未加氢的馏分共混可以获得具有一定性能的燃料添加剂。有些馏分也可以用作溶剂。

[0106] 在本发明的工艺中,贫异丁烯的 C₄ 烃混合物在第二反应步骤(阶段 b)中转化,其

中通过加入醇形成相应的叔醚而除去残余的异丁烯。如果需要,也可以向该 C₄ 烃混合物中加入额外的贫异丁烯的 C₄ 烃(如,残液 II,任选商购)。这些物流可源自于其他工艺,如 TBA 合成或通过加氢异构化/蒸馏而脱除异丁烯的工艺(参见 EP 1 184 361)。

[0107] 异丁烯的醚化为酸催化反应。用于该反应的醇是具有 1-5 个碳原子的伯、仲、单-或多元醇,优选甲醇或乙醇。

[0108] 为了实现残余异丁烯的实质上完全的转化,向异丁烯中加入醇要在酸性催化剂的存在下、在至少两个反应段中进行,其中,最后一个反应段以反应蒸馏的方式进行。在预反应器(或多个预反应器)中,在酸性催化剂上制备贫异丁烯的 C₄ 物流与醇的反应混合物,并且该反应混合物在异丁烯、醇和叔丁基醚浓度方面处于热力学平衡附近。例如,对于甲醇/MTBE 来说,其通常是 94-96% 的异丁烯转化率。将该混合物进料到反应蒸馏塔中,在那里,另外一部分的异丁烯转化为醚。

[0109] 其中醇与异丁烯反应一直到接近于热力学平衡的预反应器或多个预反应器可以是通常的固定床反应器(管束反应器、环管反应器)。它们在操作时可以存在或者不存在部分循环,任选对循环物流进行冷却。

[0110] 反应器通常在 30-110°C 和 5-50 巴(绝对)压力下进行。因为低温下醇/异丁烯和醚的热力学平衡基本上处于醚的一侧,因此,当使用多个预反应器时,第一个反应器优选在比后面的反应器(利用平衡点)高的温度(较高的反应速率)下操作。

[0111] 既用于预反应器,又用于反应蒸馏塔的催化剂是固体物料,它们既不溶于原料混合物,也不溶于产品混合物,并且在其表面上具有酸中心。所述催化剂在反应条件下必需不向产品混合物中释放任何酸性物质,因为它们将导致产率降低。

[0112] 在反应蒸馏塔中,催化剂或者是整体包装料,如 **KataMax®** (EP 0 428 265), **KataPak®** (EP 0 396 650) 或者 **MultiPak®** (Utility model No. 298 07 007.3), 或者聚合成成型体 (US 5 244 929)。

[0113] 对于催化剂的活性来说,原则是,它们在反应条件下能影响醇加成到异丁烯上,但是却难以影响醇加成到直链丁烯上。它们还必须很少催化直链丁烯的低聚和由使用的两分子醇形成二烷基醚。就 1-丁烯的高产率而言,达到直链丁烯之间平衡的活性应当较低。

[0114] 有用的固体催化剂包括沸石,酸活化的膨润土和/或粘土,磺化的氧化锆、蒙脱石或酸性离子交换树脂。

[0115] 本发明工艺中优选的酸性催化剂是具有磺酸基团的固体离子交换树脂。适当的离子交换树脂是,例如,通过磺化酚/醛缩合物或芳族乙烯基化合物的共低聚物而得到的那些。用于制备共低聚物的芳族乙烯基化合物的实例是苯乙烯,乙烯基甲苯,乙烯基萘,乙烯基乙苯,甲基苯乙烯,乙烯基氯苯,乙烯基二甲苯和二乙烯基苯。特别是,可使用通过苯乙烯与二乙烯基苯的反应形成的共低聚物作为前体制备具有磺酸基的离子交换树脂。所述树脂可以制成凝胶状、大孔或海绵状。苯乙烯-二乙烯基苯型强酸性树脂尤其是以下列商标名销售: Duolite C20, Duolite C26, Amberlyst A15, Amberlyst A35, Amberlyst IR-120, Amberlyst 200, Dowex 50, Lewatit SPC 118, Lewatit SPC108, K2611, K2621, OC 1501。

[0116] 这些树脂的性质,特别是比表面积、孔隙率、稳定性、溶胀或收缩性能以及交换容量可以通过制备方法进行改变。

[0117] 本发明的工艺中,离子交换树脂可以以 H 型使用。优选使用大孔树脂,例如

Lewatit SPC 118, Lewatit SPC 108, Amberlyst A15, Amberlyst A35, 或 K2621。孔容是 0.3–0.9ml/g, 特别是 0.5–0.9ml/g。树脂的粒径为 0.3mm–1.5mm, 特别是 0.5mm–1.0mm。选择的粒径分布可大可小。例如, 可以使用具有极其均一粒径的离子交换树脂(单分散树脂)。离子交换剂的容量, 以商购形式为基础计, 为 0.7–2.0mol/l, 特别是 1.1–2.0mol/l。

[0118] 残余的异丁烯与醇在 10–140℃ 的温度下反应形成相应的叔丁基醚。使用过量的醇。

[0119] 特别是, 通过与甲醇反应生成 MTBE 除去残余的异丁烯。这一步骤尤其参见 DE 101 02 082。将贫异丁烯的 C₄ 烃混合物进料到含有甲醇的预反应器中。在那里形成混合物, 其中异丁烯、甲醇和 MTBE 处于平衡或者实际上处于平衡状态。该反应混合物进入到反应蒸馏塔中。

[0120] 在反应蒸馏塔的进料中可以存在比起仍存在的异丁烯实现完全转化所需要的甲醇更多的甲醇。但是, 甲醇的过量程度应当通过一定的方式进行限定, 以便使一方面有充分量的甲醇用于形成甲醇与所得 C₄ 烃的共沸物, 另一方面甲醇的量不至于多到可能会进入到塔底产物中, 这样, 就可得到符合要求的 MTBE(甲醇含量优选低于 500 重量 ppm)。然而, 这只适用于已经事先脱除了低聚物的情况。否则会得到 MTBE 与低聚物的混合物。

[0121] 当塔进料中的甲醇含量低于最大允许值时, 可以任选加入额外的甲醇。另外, 甲醇可以在反应蒸馏塔的上方通过独立的设备进料。

[0122] 在反应蒸馏塔中, 催化剂包装上方的区域由 5–20, 特别是 10–15 块塔板组成。催化剂区可以估计为每米包装高度具有 1–5 块理论塔板的蒸馏能力。催化剂下方的分离区域包括 12–36, 特别是 20–30 块塔板。

[0123] 不论其组成、塔中的反应压力和生产能力如何, 塔进料的温度均为 50–80℃, 优选 60–75℃。

[0124] 根据塔中压力的不同, 催化剂区的平均温度优选为 55–70℃, 更优选 58–67℃。

[0125] 反应蒸馏塔的操作压力, 在塔顶测量为 3–15 巴, 优选 5–9 巴, 特别是 7–8.5 巴。

[0126] 塔中催化剂包装的液压负载优选为其溢点负载(flood pointloading)的 10–110%, 优选 20–70%。蒸馏塔的液压负载是指在上升蒸汽流和回流液流在塔横截面上的均匀流动需要。负载上限表示蒸汽或回流液的最大负载, 超过这一上限, 分离操作将由于上升蒸汽流夹带回流或回流液发生聚积而降低。负载下限表示最低负载, 低于这一下限, 分离操作将由于不规则的流动或塔的空转, 例如塔板的空转而降低或者失败。(Vauck/Muller, “Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik”[化工技术基本操作], 626 页, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie)。

[0127] 在溢点上, 从气体转移到液体上的剪切应力大得使整个液体以液滴的形式夹带在气体中, 或者使得塔中出现相逆转(J. Mackowiak, “Fluidodynamik von Kolonnen mit modernen Fullkörpern und Packungen für Gas/Flüssigkeitssysteme”[用于气/液系统的具有现代元规包装和结构包装的塔的流体动力学], Otto Salle Verlag, 1991)。

[0128] 反应蒸馏塔在回流比低于 1.5, 特别是高于 0.4 但低于 1, 优选 0.5–0.9 的条件下进行。

[0129] 最佳回流比取决于塔进料组合物的处理能力和塔的压力。但是, 它总是在上述范围内。在反应蒸馏的蒸馏物中, 残液 II(通常表示不含 1,3-丁二烯与异丁烯的 C₄ 烃混合

物)中残余的异丁烯浓度低于 1000 重量 ppm,优选低于 500 重量 ppm,最优选低于 300 重量 ppm(以蒸馏物中的 C₄ 混合物计)。

[0130] 当在与甲醇反应之前除去了丁烯低聚物时,反应蒸馏塔的塔底产物优选由 MTBE 组成。其优选包含不足 2500 重量 ppm 的甲基仲丁基醚和不足 2500 重量 ppm 的 C₈ 烃。

[0131] 反应蒸馏塔的塔顶产物可以依次分离成 C₄ 烃混合物和甲醇,所述 C₄ 烃混合物优选包含低于 0.5 重量 ppm 的 MTBE 和 / 或 TBA。

[0132] 甲醇可以,例如通过用水萃取除去。如果在丁烯低聚之前还没有脱除痕量的丁二烯,它们可以通过选择性加氢 (SHF) 从以这种方式得到的残液 II 中除去。从反应蒸馏得到并且任选不含甲醇的 C₄ 烃混合物可以进一步通过蒸馏分离。为此,有两种优选的途径:

[0133] 1. 分离成包括 1-丁烯和异丁烷的塔顶馏分与包括正丁烷、2-丁烯以及任何残余的 1-丁烯的塔底馏分。异丁烷可以在另外的蒸馏中从塔顶馏分中分离出去以便留下高纯 1-丁烯,或者

[0134] 2. 在第一蒸馏步骤中除去异丁烯和任何另外的低沸物,其中在塔底保留 1-丁烯、2-丁烯和正丁烷。1-丁烯可以在另外的蒸馏中以低沸物的形式从塔底产物中得到。

[0135] 当用不同于甲醇的醇进行醚化时,反应蒸馏的参数要相应地做出改变。

[0136] 通过这一方式制得的纯 1-丁烯包含不足 1000 重量 ppm 的异丁烯,并且满足中间产品的需要。它用作,例如制备聚乙烯 (LLDPE 或 HDPE) 以及乙丙共聚物的共单体。它也可用作烷基化剂和制备丁-2-醇、丁烯氧化物、戊醛的原料。

[0137] 根据本发明制备的实质上不含异丁烯的残液 II 的另一种用途是制备正丁烯低聚物,特别是通过 Octol 法制备正丁烯低聚物。

[0138] 在直链丁烯反应或转化后,从残液 II 中剩余的烃可以任选通过加氢进行处理 (CSP = 完全饱和法),得到异丁烷和正丁烷。

[0139] 以反应蒸馏塔塔底产物形式存在的叔丁基醚可以用于各种目的。除了用作汽油燃料组分之外,它还可用作,例如溶剂。叔丁基醚的解离生成高纯异丁烯。

[0140] 除了用作汽油燃料组分之外,当使用甲醇时得到的 MTBE 还可用作,例如溶剂。为了得到优选用作溶剂的高纯 MTBE,在该工艺中得到的反应蒸馏塔的塔底产物可以通过蒸馏法进一步纯化。这会降低存在的少量杂质的含量(如,甲基仲丁基醚, C₈-HCs, TBA, 醇)。

[0141] MTBE 解离得到异丁烯的描述参见,例如 DE 100 200 943。在其他因素当中,所得异丁烯的纯度取决于 MTBE 中甲基仲丁基醚的比例。根据需要,用于解离的 MTBE 已经预纯化到不同的程度。

[0142] 当醚化之前没有脱除低聚物时,在反应蒸馏塔中得到的塔底产物包含有 MTBE 和低聚物。这一混合物可以用作原样或者在对烯属双键加氢之后用作燃料组分。任选,将该混合物分馏。然后如上所述使用单独的馏分。

[0143] 下面借助于附图,图 1 和图 2 示意性详细描述根据本发明工艺的两个实施方案,但本发明并不局限于这两个方案。在示意图中,仅示出主要的阶段。为了更好地概括,省略了对常用工艺物流,如冷却水物流、环形物流、催化剂循环物流或多个催化剂循环物流、和 / 或常用设备,如换热器或分离器的说明。

[0144] 在图 1 所示工艺中,异丁烯属和 1,3-丁二烯属 C₄ 烃 1 进料到一个或多个其中进行丁二烯加氢的反应器 2 中。氢气 3 也进料到该反应器中进行加氢。将反应器流出物转移到

下一个用于残余丁二烯选择性加氢的反应器 4 中,接着向其中加入氢气 5。来自于 4 的反应器流出物转移到用于丁烯低聚的反应器 6 中,在该反应器中,异丁烯被主要转化为二聚物、三聚物和四聚物。将该反应器的流出物转移到蒸馏塔 7 中,其中丁烯低聚物以塔底产物 8 的形式脱除。不含丁烯低聚物的物流通过塔 7 顶部进入换热器,其中可冷凝的组分发生冷凝。它们部分循环回塔 7 顶部。在换热器中,不能冷凝的组分作为气态废气流 17 用作另外的用途。塔 7 的蒸馏物与额外的甲醇 10 一起进料到 MTBE 固定床段 9 中,仍然存在的异丁烯与其在固定床催化剂上反应形成 MTBE。固定床段的流出物在反应性包装 12 下方进料到反应蒸馏塔 11 中。在该塔的底部,取出含有 MTBE 的物流 14,同时,塔顶产物进入到换热器中,其中可冷凝的组分冷凝成为不含异丁烯的正丁烯物流。它们中有一部分以回流物的形式返回到塔 11 的顶部,另一部分以物流 13 的形式从工艺中排出。塔顶产物中不能在换热器中冷凝的馏分作为气态废气流 18 用作另外的用途。

[0145] 图 2 所示的工艺与图 1 所示工艺的不同之处在于,不进行丁二烯的加氢 2,而是例如通过萃取蒸馏进行丁二烯脱除 15,这样就从异丁烯属 C_4 烃物流 1 中除去大部分的 1,3-丁二烯 16。来自于丁二烯脱除 15 的贫丁二烯物流随后转移到用于残余丁二烯选择性加氢的反应器 4 中,然后如图 1 所示进行进一步的处理。

[0146] 以下实施例旨在举例说明本发明,而不想限定本专利权利要求的保护范围。

实施例

[0147] 以类似于图 1 所示工艺在实验室重复对裂化 C_4 物流 (CC_4) 进行后处理的各个工艺步骤。

[0148] 实施例 1 :丁二烯的选择性加氢

[0149] 具有表 2 所示组成的 HC 混合物在固定床反应器中在非均相钯催化剂上进行加氢。以类似于 EP 0 523 482 的方式,在两个固定床反应器上进行加氢,这两个固定床反应器串联操作,各自装有分离器和液体循环管路。在每一个液体循环管路中都安装有冷却器,以理能够除去加氢反应热。

[0150] 反应所需的氢气根据待转化的 1,3-丁二烯的量进料到反应器中。在整个装置上, LHSV 为 $8.5t/(m^3h)$ 。

[0151] 分析百分比解释为质量%。

[0152]

阶段 1	反应器进口温度	29℃
	压力	14 巴
	催化剂	0.5% Pd/ Al_2O_3
阶段 2	反应器进口温度	45℃
	压力	9 巴
	催化剂	0.5% Pd/ Al_2O_3

[0153] 表 2 :丁二烯加氢的进料与流出物分析

	进料	阶段1流出物	阶段2流出物
	C3-HC [%]	n.d., <0.1	n.d., <0.1
	异丁烷 [%]	2.3	2.3
	正丁烷 [%]	5.5	5.9
	顺-丁烯 [%]	4.9	17.2
[0154]	1-丁烯 [%]	15.9	37.1
	异丁烯 [%]	24.8	24.8
	反-丁烯 [%]	4.0	5.1
	1,2-丁二烯 [%]	0.2	n.d., <0.1
	1,3-丁二烯 [%]	41.4	6.3
	丁烯炔 [%]	0.75	n.d., <0.1
	1-丁炔 [%]	0.2	n.d., <0.1

[0155] n. d. = 低于检测限度

[0156] 实施例 2 :SHP, 进一步降低 1,3- 丁二烯的含量

[0157] 仍然存在于 C₄ 烃混合物中的 1,3- 丁二烯的残余含量可以在另外的加氢步骤中得到降低。加入少量的一氧化碳会增加钯催化剂的选择性。

[0158] 实验用两种不同的原料进行。在 2b 下所示的进料相当于从实施例 1 工艺 (裂化 C₄ 中所含 1,3- 丁二烯的加氢) 得到的组合物。进料 2a 表示从裂化 C₄ 中脱除 1,3- 丁二烯之后得到的 C₄ 烃的混合物)。

[0159] 将具有表 3 所示组成的 HC 混合物与 85ppm 氢气以及 2ppm 一氧化碳混合。在固定床反应器中在以下条件下进行加氢 :

[0160] 温度 :40℃ (等温)

[0161] 压力 :13 巴

[0162] LHSV :35 (1/(1*h))

[0163] 催化剂 :0.5% 的 Pd/ γ -Al₂O₃ 载体

[0164] 表 3 :SHP (选择性加氢工艺) 的进料与流出物分析

实施例	2a进料	2a流出物	2b进料	2b流出物
C3-HC [%]	0.0	0.0	<0.1	<0.1
异丁烷 [%]	3.9	3.9	2.3	2.3
正丁烷 [%]	9.5	9.5	5.9	5.9
顺-丁烯 [%]	8.5	8.6	17.6	17.6
[0165] 1-丁烯 [%]	27.6	27.7	40.9	41.1
异丁烯 [%]	43.1	43.1	24.8	24.8
反-丁烯 [%]	6.9	6.9	8.2	8.2
1,2-丁二烯 [%]	<100	n.d.	<1	n.d.
1,3-丁二烯 [%]	2176	3	1960	2
丁烯炔 [%]	n.d.	n.d.	12	n.d.
1-丁炔 [%]	n.d.	n.d.	56	n.d.

[0166] n. d. = 低于检测限度

[0167] 实施例 3 : 异丁烯低聚和蒸馏

[0168] 在长 200cm (缠成螺旋状)、内径 6mm 的管式反应器中进行异丁烯低聚。通过油浴从外部将该管加热。使用的催化剂是 54ml Rohm & Haas 公司的 Amberlyst 15。使用前,将催化剂用水洗涤,然后用甲醇洗涤。通过在反应器出口使用压力调节器而使反应器在恒定的 2.2 巴的压力下操作。启动后,将试验装置操作 24 小时,排出产物。之后,将该装置的产物收集 100 小时并在实验用蒸馏柱上蒸馏。通过气相色谱分析得到的馏分。表 4 列出工艺条件,反应物组成以及 C₄ 与 C₈ 馏分的分析。表中,

[0169] 异丁烯转化率 : 在反应器中转化的异丁烯比例 ;

[0170] C₈ 选择性 : 在反应中形成 C₈ 烃 (丁烯二聚物) 时的选择性 ;

[0171] 在 C₈ 分析下对 2,4,4- 三甲基戊烷引用的值表明了 C₈ 馏分中异丁烯二聚物的比例 (质量 %)。

[0172] 用组成不同的进料进行两次实验 (3a, 3b)。在每一次实验中,都使用新鲜催化剂。

[0173] 表 4 : 异丁烯低聚的反应条件和分析

[0174]

实验号			
热浴温度	(°C)	62.5	62.5
反应器进料	(kg/h)	0.300	0.306
进料分析			
丙烯	(%)	0.01	0.00
异丁烷	(%)	2.22	2.07
正丁烷	(%)	10.32	9.20
顺-丁烯	(%)	25.83	9.21
1-丁烯	(%)	2.92	27.10
异丁烯	(%)	45.84	46.12
反-丁烯	(%)	12.67	5.825
其余	(%)	0.20	0.48
流出物分析, C4馏分(校准到100% C4)			
异丁烷	(%)	4.16	3.74
正丁烷	(%)	17.41	15.77
顺-丁烯	(%)	42.41	16.84
1-丁烯	(%)	4.84	42.67
异丁烯	(%)	11.71	9.75
反-丁烯	(%)	19.21	10.66
其余	(%)	0.25	0.58
异丁烯转化率	(%)	84.33	87.38
C8选择性	(%)	77.82	77.91
C4馏分分析(校准到100% C8)			
2,4,4-三甲基戊烷	(%)	91.40	92.60

[0175] 实施例 4:在半中和的离子交换剂上的异丁烯低聚

[0176] a) 半中和的催化剂的制备,调节酸容量

[0177] 使用 Rohm & Haas 公司的 Amberlyst 15 离子交换剂,其原始酸容量为 1.7mol H⁺/L。为了调节酸性到希望的量,中和 40% 的酸中心。

[0178] 为此,将 1000ml 离子交换树脂在 1000ml 去离子水中浆化,在搅拌下,在 20-40°C 下,在 1 小时内滴加 27.2g 氢氧化钠 (0.68mol) 与 500ml 去离子水的溶液。搅拌持续 5 分钟,然后用 1000ml 去离子水将离子交换树脂洗涤 3 次到中性。随后测定部分中和的离子交换剂的容量,为 1.00+/-0.03mol H⁺/L。使用前将催化剂在 70°C 干燥 15 分钟。

[0179] b) 低聚

[0180] 以类似于实施例 3 的方式将异丁烯低聚。使用 51ml 半中和的离子交换剂。反应器在 22 巴下操作。24 小时的活化相之后,通过气相色谱分析反应器流出物。表 5 列出了工艺条件、反应物组成和分成离 C₄ 与 C₈ 馏分的分析。

[0181] 用组成不同的进料进行两次实验 (3a, 3b)。在每一次实验中,都使用新鲜催化剂。

[0182] 表 5: 异丁烯低聚的反应条件和分析

[0183]

实验号		4a	4b
热浴温度	(°C)	100	100
反应器进料	(kg/h)	0.509	0.480
进料分析			
丙烯	(%)	0.00	0.00
异丁烷	(%)	2.75	0.04
正丁烷	(%)	8.52	13.85
反-丁烯	(%)	8.98	17.23
1-丁烯	(%)	29.00	19.17
异丁烯	(%)	44.40	40.00
顺-丁烯	(%)	5.76	9.37
其余	(%)	0.60	0.35
流出物分析, C4 馏分(校准到 100% C4)			
异丁烷	(%)	3.41	0.06
正丁烷	(%)	10.80	20.17
反-丁烯	(%)	12.31	26.33
1-丁烯	(%)	34.07	24.15
异丁烯	(%)	30.45	14.18
顺-丁烯	(%)	8.37	14.77
其余	(%)	0.60	0.35
异丁烯转化率	(%)	45.16	75.22
C8 选择性	(%)	87.71	78.01
C4 馏分分析(校准到 100% C8)			
2, 4, 4-三甲基戊烷	(%)	94.48	90.53

[0184] 实施例 5: 在固定床反应器上进行 MTBE 的合成

[0185] 对于该实验, 使用类似于异丁烯低聚的结构。用油浴从外部加热由缠绕成螺旋状的管组成的管式反应器。反应器的前面一部分(约 1/4) 不装入催化剂以便将进料预热到希望的温度。在实验 5a 中, 后一部分装入 125ml 离子交换树脂, 在实验 5b 中, 装入 94ml 离子交换树脂。反应器通过油浴等温加热到 50°C。

[0186] 使用的催化剂是 Amberlyst 15。装置的压力为 8 巴。

[0187] 使用的进料为来自于实施例 3 的 C₄ 馏分。分析与进料量参见表 6。百分比计为质量%。

[0188] 表 6 :MTBE 固定床实验的进料与分析

		实验 5a		实验 5b	
C4 进料	(g/h)	100		100	
甲醇进料	(g/h)	7.7		6.4	
		进料分析	流出物分析	进料分析	流出物分析
甲醇	(%)	7.15	1.26	6.03	1.11
异丁烯	(%)	10.87	0.57	9.15	0.57
MTBE	(%)	0.00	16.19	0.00	13.50
正丁烷	(%)	16.19	16.17	14.81	14.82
异丁烷	(%)	3.84	3.86	3.52	3.51
1-丁烯	(%)	4.48	4.49	40.07	40.10
反-丁烯	(%)	17.84	17.84	10.04	10.02
顺-丁烯	(%)	39.38	39.39	15.82	15.83
其余	(%)	0.24	0.23	0.56	0.55

[0190] 实施例 6a :反应蒸馏

[0191] 反应蒸馏塔的示意性结构参照图 1 和图 2。塔直径为 312.7mm。在塔的上半部分, 安装 2m 的 Montz-Pak A3-500 作为精馏区。在此之下, 同样也在塔的精馏区内, 安装大约 11.4m 的 Katapak-SP 12。塔的下半部分由大约 3.6m 的 Montz-Pak A3-500 组成。

[0192] 进料位置处于下部 Montz-Pak A3-500 的上 1/3 处。

[0193] 在 Katapak-SP 12 中使用的催化剂是 Amberlyst 15。设备压力为 7.5 巴。

[0194] 塔的进料是由工业规模装置的产物流组成的混合物。异丁烯、MTBE 和甲醇的浓度设定得基本上与实施例 5 实验室反应器的流出物相同。剩余的 C₄ 烃的组成可与实施例 5 实验室反应器的流出物相比。进料速率为 700kg/h。回流比设定为 1.09。得到 578.8kg/h 的蒸馏物与 121.2kg/h 的塔底产物。百分比计为质量%。

[0195] 蒸馏物中测定的异丁烯含量为 136ppm。

[0196]

实验 6a		进料分析	蒸馏物分析	塔底物分析
甲醇	(%)	1.26	1.14	0.00
异丁烯	(%)	0.57	0.01	0.00
MTBE	(%)	16.19	0.00	95.82
正丁烷	(%)	14.17	17.24	0.01

实验 6a		进料分析	蒸馏物分析	塔底物分析
异丁烷	(%)	4.995	6.08	0.00
1-丁烯	(%)	7.855	9.57	0.00
顺-丁烯	(%)	16.84	20.49	0.03
反-丁烯	(%)	37.39	45.48	0.03
其余	(%)	0.73	0.00	4.11

[0197] 实施例 6b:反应蒸馏

[0198] 在与实施例 6a 所述相同的反应蒸馏装置中,用不同组成的反应物物流进行实验。

[0199] 使用的催化剂同样是 Amberlyst 15。装置压力为 7.5 巴。

[0200] 进料速率为 700kg/h。回流比设定为 1.09。得到 595.5kg/h 的蒸馏物与 104.5kg/h 的塔底产物。百分比计为质量%。

[0201] 蒸馏物中测定的异丁烯含量为 102ppm。

[0202]

实验 6b		进料分析	蒸馏物分析	塔底物分析
甲醇	(%)	1.11	0.93	0.00
异丁烯	(%)	0.57	0.01	0.00
MTBE	(%)	13.50	0.00	96.28
正丁烷	(%)	12.84	15.09	0.01
异丁烷	(%)	5.49	6.46	0.00
1-丁烯	(%)	36.77	43.23	0.01
顺-丁烯	(%)	11.13	13.07	0.03
反-丁烯	(%)	18.05	21.21	0.02
其余	(%)	0.55	0.00	3.65

[0203] 图 1 和图 2 中的附图标记具有以下含义：

[0204] 1. 异丁烯属 C₄ 烃物流

[0205] 2. 丁二烯加氢

[0206] 3. 氢气

- [0207] 4. 残余丁二烯的选择性加氢
- [0208] 5. 氢气
- [0209] 6. 丁烯低聚
- [0210] 7. 用于脱除低聚物的蒸馏
- [0211] 8. 丁烯低聚物
- [0212] 9. MTBE 固定床段
- [0213] 10. 甲醇
- [0214] 11. 反应蒸馏塔
- [0215] 12. 反应蒸馏塔的反应性包装
- [0216] 13. 不含异丁烯的正丁烯物流
- [0217] 14. MTBE
- [0218] 15. 丁二烯萃取
- [0219] 16. 丁二烯
- [0220] 17. 废气物流
- [0221] 18. 废气物流

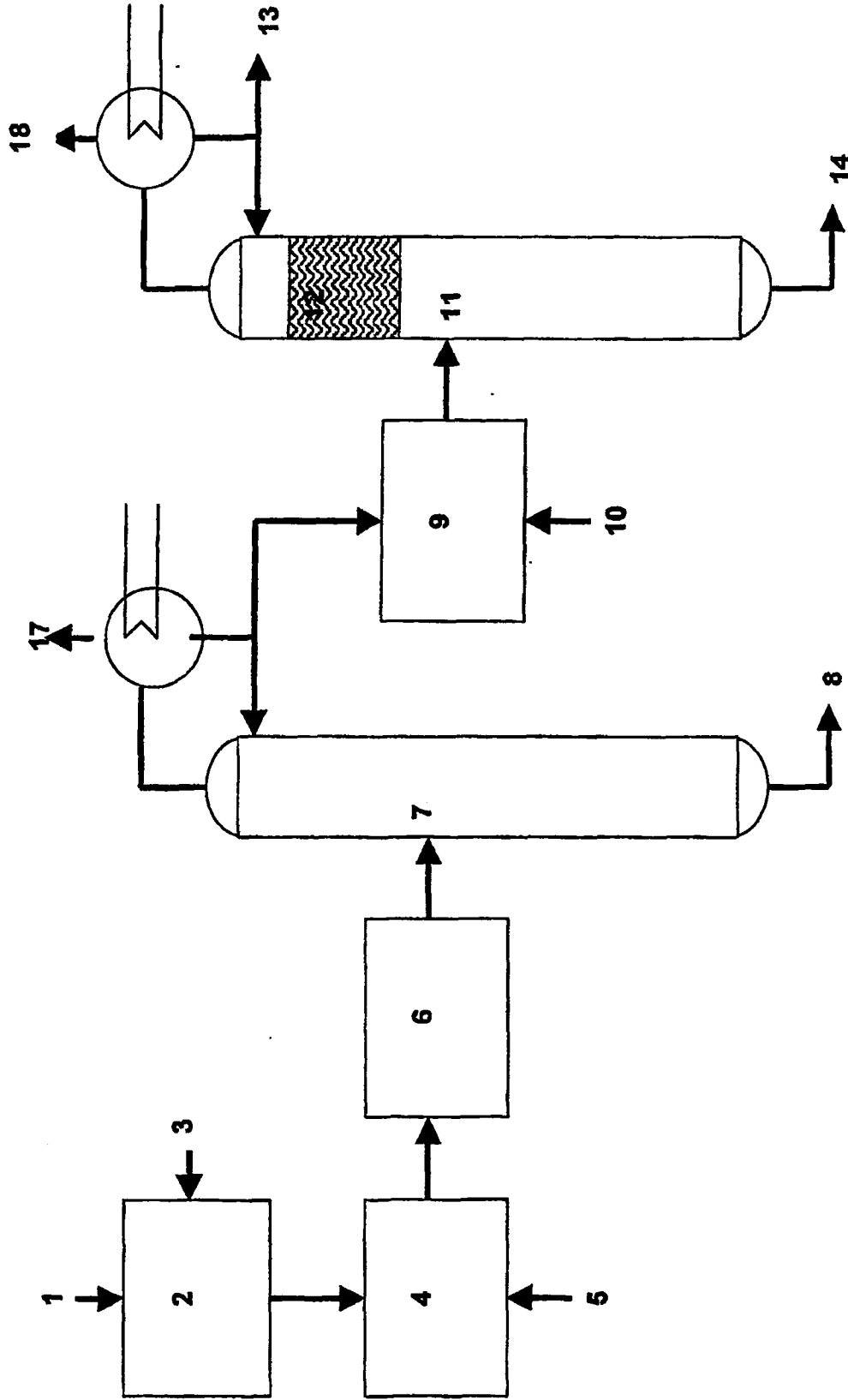


图 1

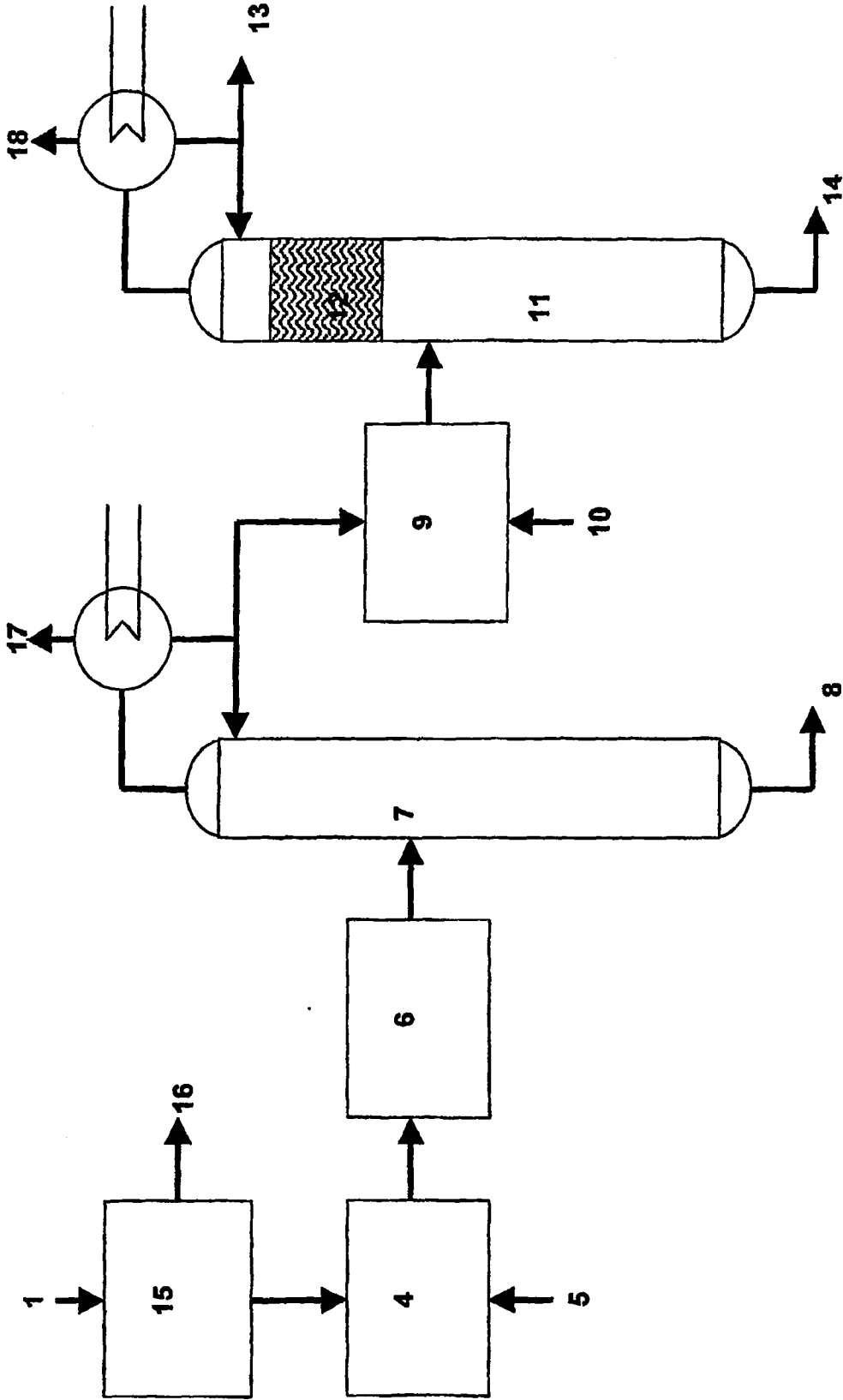


图 2