



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101941881 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 07

(21) 申请号 201010220989. 9

(22) 申请日 2010. 06. 30

(30) 优先权数据

102009027404. 9 2009. 07. 01 DE

(73) 专利权人 赢创德固赛有限公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 M·温特伯格 D·罗特格

A·里克斯 R·布科尔 W·卢

H·韦德霍尔德 G·希林 C·博英

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 周铁 林森

(51) Int. Cl.

C07C 11/09(2006. 01)

C07C 1/20(2006. 01)

C07C 1/24(2006. 01)

B01J 8/06(2006. 01)

(56) 对比文件

US 4570026 A, 1986. 02. 11,

US 4242530 A, 1980. 12. 29,

US 4298058 A, 1981. 11. 03,

WO 2004018393 A1, 2004. 03. 04, 全文.

CN 1358698 A, 2002. 07. 17, 全文.

CN 1358699 A, 2002. 07. 17, 全文.

审查员 柴伟

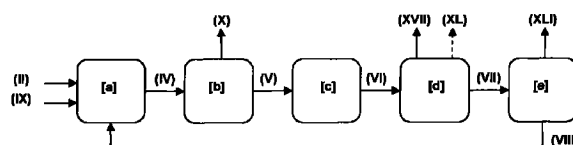
权利要求书1页 说明书33页 附图6页

(54) 发明名称

通过甲基叔丁基醚裂解制备异丁烯

(57) 摘要

本发明涉及一种通过 MTBE 裂解制备异丁烯的方法,其包括以下步骤:a)MTBE 合成;b)MTBE 的分离;c)MTBE 裂解;d) 异丁烯的分离;e) 水的去除;f) 再循环;本发明还涉及一种具有以下单元的管束式装置:i) 管束,ii) 管板,iii) 挡板,iv) 内壳,v) 包含至少一个入口和出口的承压外壳,vi) 包含放热或吸热流体的壳内空间,特征在于所述内壳与安装在所述管束长度上的所述挡板以及与所述管板不留间隙或只留一个小间隙地连接,存在于所述壳内空间中的所述流体在两侧包围所述内壳。



1. 通过 MTBE 裂解制备异丁烯的方法,其包括以下步骤:

a) MTBE 合成;含异丁烯的烃类混合物 (II) 与存在于一或多个含甲醇流 (VIII, IX) 中的甲醇 (III) 在酸性离子交换剂上反应,产生含 MTBE 和 TBA 的流 (IV),

b) MTBE 的分离;通过蒸馏从流 (IV) 中分离出含 MTBE 和 TBA 的流 (V),其中流 (V) 从流 (IV) 的分离通过第一蒸馏塔 (T-21) 和第二蒸馏塔 (T-23) 完成,

由此第一蒸馏塔 (T-21) 的塔底产物 (XVI) 被在第二蒸馏塔 (T-23) 中进一步分离;

和其中第二蒸馏塔 (T-23) 在 0.3-2.0MPa 的范围内的绝对压力下工作,该压力使得通过形成压力共沸物在塔底产物 (XVI) 中存在的大部分 TBA 进入第二蒸馏塔 (T-23) 的馏出物中;

c) MTBE 裂解;流 (V) 在气相中于非均相催化剂上裂解,产生至少含异丁烯、甲醇、MTBE 和水以及可能的 TBA 的流 (VI),

d) 异丁烯的分离;通过蒸馏分离流 (VI),产生在各种情形下包含高于 50% 质量在流 (VI) 中存在的甲醇、TBA 和水量的流 (VII) 以及含异丁烯的流 (XVII),

e) 水的去除;通过蒸馏从流 (VII) 中分离水直至含量低于 1 质量%,产生流 (VIII),

f) 再循环;将含甲醇的流 (VIII) 全部或部分再循环到 MTBE 合成。

2. 权利要求 1 的方法,特征在于从流 (VII) 中去除水是在两个塔中进行的,第一个塔工作在较低压力下且其塔底产物在工作在较高压力下的第二个塔中进一步精制。

3. 权利要求 1 或 2 的方法,特征在于第一个塔至少部分借助于来自第二个塔的蒸气进行加热。

4. 权利要求 1 或 2 的方法,特征在于在第二个塔中蒸馏出额外的水/甲醇混合物。

5. 权利要求 1 或 2 的方法,特征在于向流 (V) 中加入水或水蒸汽。

6. 权利要求 1 或 2 的方法,特征在于在异丁烯分离和/或水去除时加入碱流。

7. 权利要求 6 的方法,特征在于在添加碱时使用碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物的水溶液。

8. 权利要求 6 的方法,特征在于在水去除时连同分离出的水一起除去所述碱。

9. 权利要求 6 的方法,特征在于在异丁烯分离时使用一或两个蒸馏塔,且碱的添加是加入到该塔的进料或第一个塔的进料中。

10. 权利要求 6 的方法,特征在于在异丁烯分离时使用一或两个蒸馏塔,且碱的添加是在低于进料的添加处加入到该塔中或第一个塔中。

11. 权利要求 6 的方法,特征在于在水去除时使用一或两个蒸馏塔,且碱的添加是加入到该塔的进料或第一个塔的进料中。

12. 权利要求 6 的方法,特征在于在水去除时使用一或两个蒸馏塔,且碱的添加是在低于进料的加入处加入到该塔中或第一个塔中。

通过甲基叔丁基醚裂解制备异丁烯

技术领域

[0001] 本发明涉及通过甲基叔丁基醚 (MTBE) 裂解 (Spaltung) 制备异丁烯的方法。

背景技术

[0002] 异丁烯是一种用于制造许多产物、例如用于制造丁基橡胶、聚异丁烯、异丁烯低聚物和叔丁基芳烃的起始材料。此外,异丁烯还可用于制备甲基丙烯酸及其酯的前体。

[0003] 在工业流中,例如在石油裂解装置的 C4 馏分中,往往与饱和和不饱和的 C4 烃一起存在异丁烯。由于异丁烯与 1-丁烯之间的低沸点差或极低分离系数,不能通过蒸馏经济地从这些混合物中分离出异丁烯。因此通常通过将异丁烯转化成容易与其余烃混合物分离的衍生物并将所述分离出的衍生物再裂解成异丁烯和衍生试剂而从工业烃类混合物中分离异丁烯。

[0004] 因此,通常按如下所述从蒸汽裂解装置的 C4 馏分中分离异丁烯:在通过萃取/萃取蒸馏或线性丁烯的选择加氢而除去大部分多重不饱和烃(主要为丁二烯)之后,使剩余混合物(提余液 I 或氢化的裂解 C4)与醇或水反应。

[0005] 在异丁烯与水的反应中形成叔丁醇 (TBA),当使用醇时形成烷基叔丁基醚,所述烷基由使用的醇决定。当使用甲醇时,形成甲基叔丁基醚 (MTBE);当使用乙醇时,形成乙基叔丁基醚 (ETBE)。两种成分都主要用作用于提高发动机燃料的辛烷值的成分。异丁烯与乙醇形成 ETBE 的反应只在近十年才变为工业上相关的,因为法律规定了燃料中可再生原材料的比例和有了足够的生物乙醇可用。在制备异丁烯的方法的范围内同样还记述了使用 C3- 或 C4- 醇进行的醚化 (US 4, 287, 379 ;US 4, 320, 232)。在将它们分离之后,所述醚和 TBA 都可在其形成的逆向上分裂成异丁烯。

[0006] 使用醇的反应的巨大优点在于可以实现非常高的异丁烯转化率。这特别是当需要将聚合物级品质的 1-丁烯与剩余 C4 烃(在工业上往往被称作提余液 II)分离时是必需的 (Revue De Institut Francais du Petrole,第 46 卷,第 3 期,1991 年 5-6 月,第 361-387 页)。此处必需的通常 > 99.5% 的转化率可以在与甲醇的反应中以单级或多级反应实现 (Catalysis Today,1997,第 34 卷,第 447-455 页)。此外,甲醇的好处还在于不会通过脱水由其形成烯烃。

[0007] 从 20 世纪七十年代起,由于 MTBE 被大规模用作用于提高辛烷值的燃料添加剂,制备 MTBE 的方法得到了长足发展。在随后几十年的发展中,一个关键步骤是使用反应蒸馏法。这种技术从二十世纪九十年代起被用于工业上。尽管异丁烯的转化率非常高,此方法仍使降低单位能量消耗成为可能。从那时起,MTBE 合成已经发展成了反应蒸馏法的一种标准应用(例如 EP1199296)。

[0008] 醚再裂解的方法同样早已是已知的 (DE1216865)。不过,从二十世纪八十年代起 MTBE 的裂解才被以工业规模应用且,特别是与合成相比,只被应用到有限的程度。

[0009] MTBE 的裂解可以在液相或气相中进行。典型的副反应是由甲醇形成水和二甲醚 (DME) 以及形成异丁烯的二聚体和低聚物(主要为 C8- 和 C12- 烃)。

[0010] 用于 MTBE 合成的 C4 烃通常用水饱和（约 200–400ppm 的水）。此外，水还可以通过所用的醇进入合成。特别是在 MTBE 裂解中分离出的甲醇馏分往往仍包含来自裂解中的 DME 形成的水。

[0011] 在 MTBE 合成中，水被至少部分转化成 TBA。可以在裂解之前精制来自所述合成的产物混合物时分离所述形成的 TBA。从而，原材料中所含的这部分异丁烯不再为异丁烯的制备所用。由此，本发明的方法的目的在于利用至少一部分在合成中形成的 TBA 来制备异丁烯。还已知向在酸性离子交换剂上进行的醚合成中引入水会导致反应速率明显降低（Ind. Eng. Chem. Res 1993, 32, 564–569）。然而，当醚合成中转化率必须足够高以确保下游的 1-丁烯制造过程时，MTBE 合成中充分的反应速率是特别必要的。

[0012] MTBE 合成与裂解形成的醇被从中再循环到所述合成相结合时会使组分在所述回路中累积这一问题已知。尽管合成和裂解的这种结合是许多专利的主题，但几乎没有给出有关这些组分的去除的信息，特别是就 TBA 来说更是没有。

[0013] 在 Hydrocarbon Processing, 1981 年 8 月，第 101–106 页，作者指出只要为了排出副产物成分有至少 30% 剩余量的 MTBE 没有被用于裂解中就可以将来自所述裂解的甲醇再循环到合成中。如果全部的 MTBE 都需要被裂解，额外的“再循环精制单元”就变为必需的了。其中并未指明哪些成分被排出以及以何种方式排出。

[0014] US4, 570, 026 同样记述了 MTBE 合成与裂解结合的方法。在再循环的甲醇中仍存在剩余量的 MTBE 和低聚物。低聚物借助于 MTBE 流从不被供应给裂解的合成中排出。

[0015] US5, 567, 860 记述了从裂解产物中分离副产物醚，其中获得的净化的再循环流被直接再循环到裂解中。

[0016] 专利 EP0869107 公开了制备 1-丁烯、异丁烯和 MTBE 的方法。通过形成 MTBE 和蒸馏从包含 1-丁烯和异丁烯的烃类混合物中分离出异丁烯并随后进行催化裂解。裂解产物被分离成富异丁烯级分和含大部分所形成的甲醇、可能的未分解的醚和可能的重化合物的级分。适当时候此级分被部分再循环到合成。在特殊实施方案中，MTBE 的一部分被用作发动机燃料级分。在如实施例所述裂解反应产物的精制中，水与所形成的异丁烯分离，其中所述异丁烯中仍包含一定比例的甲醇。任选地被再循环到合成的大部分甲醇仍包含一定比例的未反应的 MTBE 和异丁烯二聚体。未记述对所述流的进一步精制。

[0017] 某些方法在醚的裂解时加入水流。DE1934422 记述了一种从烃类混合物中分离叔单烯烃的方法。在反应器下游，产物混合物在倾析器中被分离成水相和有机相。存在的剩余量的醇被通过蒸馏从所述水相中分离并被再循环到合成。水被重新用于裂解。在没有在裂解中加入水蒸汽的方法变体中，由未反应的醚、醇和通常痕量的水组成的级分被再循环到合成中。

[0018] MTBE 的合成和裂解也是出版物 Catalysis Today, 1997, 第 34 卷，第 447–455 页的主题。根据此出版物，特别是应当避免在甲醇回路中 2-甲氧基丁烷（甲基仲丁基醚，MSBE）浓度的过度增大。此外，还有关于在 MTBE 合成中形成 TBA 和在 MTBE 裂解条件下 TBA 再裂解的信息。未给出有关 TBA 的再循环或排出或者对水浓度的限制的信息。

发明内容

[0019] 因此本发明的目的在于开发一种 MTBE 合成和裂解的方法，其使得通过形成 TBA 而

结合在 MTBE 合成中的异丁烯可用于裂解,且同时限制了在合成和裂解中 TBA 和 / 或水的过度积聚。

[0020] 此目的是通过一种通过 MTBE 裂解制备异丁烯的方法达到的,此方法包括以下步骤:

[0021] a) MTBE 合成;含异丁烯的烃类混合物 (II) 与存在于一或多个含甲醇流 (VIII, IX) 中的甲醇 (III) 在酸性离子交换剂上反应,产生含 MTBE 和 TBA 的流 (IV),

[0022] b) MTBE 的分离;通过蒸馏从流 (IV) 中分离出含 MTBE 和 TBA 的流 (V),

[0023] c) MTBE 裂解;流 (V) 在气相中于非均相催化剂上裂解,产生至少含异丁烯、甲醇、MTBE 和水以及可能的 TBA 的流 (VI),

[0024] d) 异丁烯的分离;通过蒸馏分离流 (VI),产生在各种情形下包含高于 50% 质量在流 (VI) 中存在的甲醇、TBA 和水量的流 (VII) 以及含异丁烯的流 (XVII),

[0025] e) 水的去除;通过蒸馏从流 (VII) 中分离水直至含量低于 1% 质量,产生流 (VIII),

[0026] f) 再循环;将含甲醇的流 (VIII) 全部或部分再循环到 MTBE 合成中。

[0027] 本发明的方法的特征在于在步骤 e) 中馏分 (VIII) 中的水含量被降低到低于 1% 质量。

[0028] 本发明的方法的优点不仅在于利用结合为 TBA 的异丁烯进行裂解。作为附加流只获得了少量的废水且其可例如被输往水处理厂。相反,如果 TBA 作为单独的流从该方法中排出,则其将必须单独加以处理。如文献中所常常指出的分离或混入可例如作为汽化器燃料出售的残余 MTBE 流中的方法只在一定程度上可行。例如在欧洲,市售的 MTBE 的标准规格是醚含量为 98%。

[0029] 根据在醚裂解工艺步骤中使用的催化剂不同,存在后续整理步骤将具有酸性 pH 值的危险。原因可能是例如催化剂释放出痕量的酸或例如在裂解反应中作为副反应形成了蚁酸。这可能导致在随后的方法步骤中不能使用便宜的非合金钢,而是为避免该酸性条件导致的腐蚀必须使用价格更高的高合金钢。为避免这种情况,可以在本发明的方法的工艺步骤 d) 或工艺步骤 e) 中引入碱流。本发明的方法的另一优点在于可以以简单方式在工艺步骤 e) 中去除水时连同水级分一起从方法中排出所述碱。因此不存在碱被再循环到工艺步骤 a) 中并在这里可能导致破坏所用催化剂的危险。

[0030] 本发明还提供一种具有以下单元的管束式装置:

[0031] i) 管束,

[0032] ii) 管板,

[0033] iii) 挡板,

[0034] iv) 内壳,

[0035] v) 包含至少一个入口和出口的承压外壳,

[0036] vi) 包含放热或吸热流体的壳内空间,

[0037] 特征在于所述内壳与安装在所述管束长度上的所述挡板以及与所述管板不留间隙或只留一个小间隙地连接,处于所述壳内空间中的所述流体从两侧包围所述内壳。

[0038] 起始材料

[0039] 在本发明的方法中,可以使用通常可得到的所有工业 C4 烃类混合物。适合的含异

丁烯的 C4 流有,例如,来自炼油厂的轻石油馏分、来自裂解装置(例如,蒸汽裂解装置、加氢裂解装置、催化裂解装置)的 C4 馏分、来自费-托合成法的混合物、来自丁烷脱氢的混合物、来自直链丁烯骨架异构化的混合物以及通过烯烃歧化形成的混合物。这些技术描述于技术文献(K. Weissermel, H. J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, Wiley-VCH, 第 5 版, 1998, 第 23-24、65-99 和 122-124 页)中。

[0040] 例如使用来自蒸气裂解装置的 C4 馏分,所述蒸气裂解装置主要操作用于生产乙烯和丙烯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 NLG(天然液化气),或者使用来自催化裂解装置的 C4 馏分。作为副产物获得的 C4 馏分视裂解方法不同而包含不同量的异丁烯、1,3-丁二烯、1-丁烯、顺-2-丁烯、反-2-丁烯、正丁烷和异丁烷。

[0041] 用于本发明的方法中的含异丁烯的 C4 烃中优选地 1,3-丁二烯含量小于 1% 质量,特别优选地小于 0.5% 质量。典型的含异丁烯的 C4 烃类混合物有,例如,氢化 CC4(HCC4)和提余液 I。氢化 CC4,例如,借助于已知的工业生产方法通过对 CC4 中存在的多重不饱和烃选择加氢而获得。例如,由 1,3-丁二烯主要形成 1-丁烯和 2-丁烯。

[0042] 提余液 I 通过从 CC4 中分离 1,3-丁二烯及其它多重不饱和烃获得。这可以通过已知的方法例如通过萃取蒸馏来实现。

[0043] 下表 1 给出了 CC4、HCC4 和提余液 I 的主要组分的典型质量比。

[0044] 表 1:CC4、HCC4 和提余液 I 的典型组成

[0045]

组分	CC4 (S)	HCC4	提余液 I
异丁烷	0.6 - 6	0.6 - 6	1 - 10
正丁烷	0.5 - 8	0.5 - 10	0.8 - 13
1-丁烯	9 - 25	24 - 67	15 - 42
异丁烯	10 - 35	10 - 35	17 - 58
2-丁烯	4 - 20	14 - 48	6 - 33
1,3-丁二烯	25 - 70	0 - 1	0 - 1
C1-C3-KWSt	0 - 1	0 - 1	0 - 2

[0046] 注释:

[0047] CC4(S):对从未额外缓和催化剂的蒸气裂解装置(高苛刻度)的裂解-C4 获得的 C4 混合物而言是典型的。

[0048] KWSt:烃

[0049] 所有数值都以%质量计

[0050] 在从提余液 I 或 HCC4 中部分或完全分离异丁烯之后获得的 C4 烃的混合物通常被称作提余液 II。提余液 II 的残余异丁烯含量会随分离异丁烯的方法而不同且通常小于 5% 质量。分离异丁烯的典型方法除所述醚合成(MTBE, ETBE)之外还有 TBA 合成和异丁烯二聚。

[0051] 工艺步骤 a):MTBE 合成

[0052] 在所述方法的工艺步骤 a) 中,作为含异丁烯的 C4 烃(II) 使用存在于与其它 C4

烃的混合物中的异丁烯 (I)。在本发明的方法中,特别优选使用 HCC4、提余液 I、它们的混合物或它们与提余液 II 流的混合物作为含异丁烯的 C4 烃 (II)。所用 C4 烃流可以包含直至饱和点的水。典型的水含量为 200-400ppm。此外,还优选在用于步骤 a) 之前用水冲洗所述 C4 烃流以除去极性组分,其后 C4 流处于水饱和态。优选地在用于工艺步骤 a) 之前分离以非均相形式存在的水,例如借助于有或者没有促进聚结的内部结构的倾析器。

[0053] 在本发明的方法的步骤 a) 中,存在于含异丁烯的 C4 烃 (II) 中的异丁烯 (I) 与甲醇 (III) 在酸性离子交换剂上反应,产生含 MTBE 和 TBA 的反应混合物 (IV)。原则上,为此可使用所有已知的合成 MTBE 的方法。例如,MTBE 合成可以以类似于 DE10102082 中所述的方式进行。

[0054] 步骤 a) 中的 MTBE 合成优选地在至少两个、特别优选在三个固定床反应器中进行。作为甲醇 (III) 与异丁烯 (I) 在其中反应到接近热动平衡的反应器,可以使用常规的固定床反应器(管束式反应器、绝热固定床反应器、循环反应器)。它们可以有或者没有部分再循环地运行,其中适当时可以对再循环流进行冷却。从最后一个固定床反应器中输出含 MTBE 和 TBA 的反应混合物 (IV),作为进一步的组分其尤其包含未反应的 C4 烃、2-甲氧基丁烷、C8 烃、DME 和剩余量的甲醇。

[0055] 异丁烯的转化尽可能进行到达到 MTBE、甲醇和异丁烯的热动平衡,其中设定或达到的异丁烯转化率优选地大于 90%、特别优选地大于 95%、极特别优选地大于 98%。反应器优选地在 20-110℃、优选地 25-70℃ 的温度和 0.5-5MPa、优选地 0.7-2MPa 的绝对压力下工作。

[0056] 由于甲醇/异丙烯和醚之间的热动平衡在低温下主要在醚一侧,为实现高反应速率第一个反应器优选地工作在高于其中充分利用了平衡位置的后续反应器的温度下。优选地使第一个反应器工作在 35-70℃ 的温度下和使后续反应器工作在 25-50℃ 的温度下。

[0057] 以一或多个含甲醇流的形式向步骤 a) 的反应中输入甲醇 (III),其中所述一或多个含甲醇流可以另外包含其它组分。例如,可以使用以下含甲醇流:新鲜甲醇,即未在本发明的方法中回收过的甲醇(以补偿由于排出 MTBE 或形成 DME 造成的甲醇损失),在水的分馏中获得的含甲醇馏分 (VIII) 和流以及来自萃取的甲醇。在本发明中,甲醇 (III) 是指在这些流中存在的纯甲醇的总和。

[0058] 这些流中可能存在的其它组分有,例如,MTBE、TBA、水、C8 烃和异戊二烯。

[0059] 当然也可以在该方法的不同位置分别地输入所述流。不过,优选的是将它们混合并用作联合流。

[0060] 在向工艺步骤 a) 的第一反应器的进料中甲醇 (III) 与异丁烯的摩尔比优选地在 10 : 1-1 : 1 的范围内,特别优选地在 5 : 1-1.1 : 1 的范围内,并极特别优选地在 1.8 : 1-1.2 : 1 的范围内。

[0061] MTBE 合成中使用的催化剂是具有磺酸基的固体酸性离子交换树脂。适合的离子交换树脂有,例如,通过酚/醛缩合物或芳族乙烯基化合物的共低聚物的磺化制造的那些。用于制备所述共低聚物的芳族乙烯基化合物的例子有: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苯。特别是,使用苯乙烯与二乙烯基苯反应形成的共低聚物作为制造具有磺酸基的离子交换树脂的前体。所述树脂可以以凝胶、大孔或海绵的形式制备。这些树脂的性能,特别是比表面积、孔隙度、稳定性、膨胀或收

缩以及交换容量可通过制造方法来改变。

[0062] 用作催化剂的离子交换树脂的孔隙容积优选地为 0.3-0.9ml/g、特别是 0.5-0.9ml/g。所述树脂的粒径优选地为 0.3-1.5mm、特别是 0.5-1.0mm。也可选择使粒径分布更窄或更宽。由此,例如,可以使用具有极均匀粒径的离子交换树脂(单分散树脂)。所述离子交换剂的容量,根据提供的形式,优选地为 0.7-2.0 当量/l、特别是 1.1-2.0 当量/l,或优选地 0.5-5.5mol/kg、特别是 0.8-5.5mol/kg。以 mol/kg 表示的容量是基于在所有情况下在例如 105℃的热氮气流中干燥到恒重的离子交换树脂。

[0063] 在本发明的方法中,所述离子交换树脂可以以其 H 形式使用。优选使用的苯乙烯-二乙烯基苯类型的强酸性树脂特别是以下商品名出售:Amberlyst® 15, Amberlyst® 35(均为 Rohm&Haas)或 Lewatit® K2621(Lanxess)。

[0064] 工艺步骤 b):MTBE 的分离;

[0065] 通过蒸馏进行的含 MTBE 和 TBA 的馏分(V)从反应混合物(IV)中的分离在最简单的情况下可以在单个塔中进行。在这里,馏分(V)作为塔底产物获得。馏出物主要由未反应的 C4 烃(其由于与甲醇形成共沸混合物之故还含有甲醇)和 DME 构成。塔底产物不仅包含 TBA 和 MTBE,还包含 2-甲氧基丁烷和 C8 烃。根据选择的甲醇(III)/异丁烯(I)之比以及达到的转化率,还可能含有甲醇。

[0066] 蒸馏塔优选地具有 15-55 个、更优选地 20-40 个且特别优选地 25-35 个理论塔板。塔的进料优选地在板 10 和板 30(从顶部数)之间、更优选地在板 15 和板 25 之间引入。塔优选地在 0.3-2.5MPa、更优选地 0.5-1.0MPa 的绝对压力下工作。根据实现的理论塔板的数目、反应器输出物的组成和馏出物和塔底产物的要求纯度,回流比优选地小于 5、更优选地小于 2。回流比是指回流到塔中的流与排出的馏出物流的比例。

[0067] 在一个优选实施方案 AFF1 中,含 MTBE 和 TBA 的馏分(V)以侧排出流的形式从塔中取出。作为塔底产物获得一个其中 C8 烃被聚集和由此被从该方法中排出的馏分。去除 C8 烃和适当时 C8+ 烃的好处在于没有或只有极少的这些烃进入裂解反应器。由此防止 MTBE 裂解中的催化剂被高沸点化合物沾污,从而降低催化剂活性降低或使用寿命缩短的危险。

[0068] 其中含 MTBE 和 TBA 馏分(V)作为侧排出流取出的蒸馏塔优选地具有 20-65 个、更优选地 25-55 个并特别优选地 30-45 个理论塔板。塔的进料优选地在板 10 和板 30(从上面数)之间、更优选地在板 15 和板 25 之间引入。所述侧流优选地从比进料的引入点低、更优选地从比进料的引入点低 5-25 个板、特别优选地低 10-20 个板,并优选地比底部排出口高 5-20 个板、更优选地比底部排出口高 10-15 个板的地方取出。塔优选地在 0.3-2.5MPa、更优选地 0.5-1.0MPa 的绝对压力下工作。根据实现的理论塔板的数目、反应器输出物的组成和馏出物和塔底产物的要求纯度,回流比优选地小于 5、更优选地小于 2。

[0069] 在步骤 b)的另一优选实施方案 AFF2 中,塔设置为反应蒸馏。好处在于未在步骤 a)中反应的额外的异丁烯被转化成 MTBE。

[0070] 反应蒸馏塔在 0.3-2.5MPa、优选地 0.5-1.0MPa 的绝对压力范围和 50-90℃、优选地 55-70℃的反应区温度下以 0.5-1.5、优选地 0.7-0.9 的回流比工作。

[0071] 反应蒸馏塔优选地具有位于催化剂填料之上的纯蒸馏分离区。该位于催化剂填料之上的区优选地具有 5-25 个塔板,特别是 10-15 个塔板。催化剂之下的分离区包括 10-40 个、特别是 20-30 个塔板。

[0072] 反应蒸馏塔的进料可以在催化剂区之上或之下、优选地在催化剂区之下引入。反应蒸馏塔的进料优选地在反应填料之下、优选地比反应填料低 3-13 个理论塔板、特别优选地低 4-10 个理论塔板的地方引入。

[0073] 估计催化剂区具有每米填充高度 1-5 个理论塔板的蒸馏作用。催化剂区 / 反应区的高度可以根据要求的异丁烯转化率通过简单的初步实验来确定。催化剂量的大小优选地选择为使达到基于反应蒸馏进料中的异丁烯含量计为 75-99%、优选地 85-98% 并特别优选地 95-97% 的异丁烯转化率。

[0074] 如在步骤 a) 中一样, 使用酸性离子交换树脂作催化剂。在反应蒸馏塔中, 催化剂可以结合在所述填料中, 例如 **KataMax®** (如 EP0428265 中所述)、**KataPak®** (如 EP0396650 或 DE29807007. 3U1 中所述), 也可以聚合到成型体上 (如 US5, 244, 929 中所述)。

[0075] 塔的催化填料中的水力负荷优选地为其溢流点负荷的 10% -110%、更优选地 20% -70%。蒸馏塔的水力负荷是指上升蒸汽质量流和回流液体质量流对塔横截面所施加的均匀流体动力负荷。负荷上限表征蒸汽和回流液体施加的在其之上分离作用会由于回流液体被上升的蒸汽流带走或封堵而下降的最大载荷。负荷下限表征在其之下分离作用会由于不规则流动或塔 (例如塔板) 的空载运行而下降的最小载荷。(Vauck/Müller, "Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik", 第 626 页, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie).

[0076] 在溢流点, 气体对液体施加的剪切应力变得如此之大, 以至于所有液体被以微滴的形式被气体携带或在塔中出现倒相 (J. Mackowiak, "Fluidodynamik von Kolonnen mit modernen **Füllkörpern** and Packungen für Gas/Flüssigkeitssysteme", Otto Salle Verlag 1991)。

[0077] 用于进一步的异丁烯转化的反应蒸馏技术使得特别是可以获得基于馏出物中的 C4 混合物计小于 1000ppm 质量 (wppm)、优选地 800wppm 并特别优选的小于 500wppm 的残余异丁烯浓度。

[0078] 在塔的进料中可以存在比使仍存在的异丁烯完全反应所消耗的多的甲醇。不过, 应当对甲醇的过量加以限制, 使得一方面存在足够量的用于形成甲醇与 C4 烃的共沸混合物的甲醇, 另一方面不要过多致使过多的甲醇进入塔底产物, 从而优选地获得甲醇含量小于 10000wppm、特别优选地小于 5000wppm 的 MTBE。

[0079] 可任选地向反应蒸馏塔中输入额外的甲醇。这可以与步骤 a) 的进料流一起或在反应蒸馏塔上的一点或多点、例如在塔顶和 / 或在催化剂床之上、之间和 / 或之下引入。

[0080] 在各种后处理变体中, 可以对作为馏出物分离出的含甲醇的 C4 烃加以进一步处理。

[0081] 在一个优选的后处理变体中, 甲醇从作为馏出物所获得的含甲醇的 C4 烃中分离出来。甲醇从所述塔顶产物中的分离可以特别是通过用水或水溶液作为洗涤介质萃取来进行。优选使用 pH 值大于或等于 8、优选地 8-12 的水溶液。可以通过例如添加氢氧化钠和 / 或硫酸来调节 pH 值。此按照已知的标准工业方法的萃取可例如在萃取塔或在级联的混合器和分离容器中进行。优选地用水或水溶液作为洗涤介质在萃取塔中分离甲醇。残余醇含量优选地被降低到低于 0.2% 质量、特别优选地低于 500wppm、极特别优选地低于 50wppm。萃取塔优选地具有 2-25 个、特别优选地 5-15 个理论塔板, 并优选地工作在 10-90℃ 的温度

和比所述 C4 烃的蒸气压高至少 0.1MPa 的压力下。洗涤介质与输入的塔顶产物（工业混合物 IV 加甲醇）的质量比优选地为 1 : 5-1 : 40。

[0082] 优选地在一独立单元中对来自萃取的负载了醇的洗涤水加以后处理，并将水至少部分再循环到萃取。所述后处理可以例如通过蒸馏进行，其中在底部获得几乎不含醇的水馏分，而作为塔顶产物获得甲醇。可以将甲醇返回到本发明的方法的步骤 a)。

[0083] 可通过已知方法对从所述萃取获得的不含甲醇的 C4 烃进行后处理，以产生高纯度 1-丁烯。为此，例如，首先在选择加氢中对痕量的多重不饱和烃进行加氢（例如 DE3143647）并接着通过两次分馏首先从所述 1-丁烯中先分离正丁烷和 2-丁烯，再分离异丁烷和其它低沸物。在第一分馏中分离出的 2-丁烯和正丁烷可以例如在低聚反应中被进一步处理以产生 C8 烯烃（例如 OCTOL 法，参见 Hydrocarbon Process, Int. Ed. (1986) 65, 第 31-33 页），或在加氢甲酰化中被进一步处理以产生戊醛。

[0084] 在第二个优选的用于分离出的 C4 烃的后处理变体中，这些 C4 烃首先被供应给一个进一步的反应级以进一步降低异丁烯含量。此反应优选地在一或两个绝热的固定床反应器中进行，使用与步骤 a) 相同的催化剂。进行所述反应的温度优选地为 20-60℃、更优选地为 30-50℃，压力优选地为 0.5-5MPa、更优选地为 0.7-2MPa。优选将额外的甲醇输入所述反应级，从而使反应器出口处的甲醇含量优选地为 1-10% 质量。在蒸馏塔中分离所述反应级的输出物，其中作为馏出物获得含甲醇的 C4 烃。此蒸馏同样可以以反应蒸馏的形式进行。可以通过萃取、选择加氢和蒸馏以类似于第一个后处理变体的形式对所述 C4 烃加以进一步处理。获得的塔底产物是通常仍含有甲醇的 MTBE 流。其可以被单独地使用，也可被完全或部分再循环到步骤 a)。

[0085] 在根据此第二后处理变体进行后处理时，通过蒸馏进行的反应混合物（IV）的分离可以以更低的费用执行，由此在馏出物流中仍存在一定比例的 MTBE。如此可以减少所需的能量输入。

[0086] 在步骤 b) 的另一优选实施方案 AFF3 中，在第一个塔后为分离反应混合物（IV）而对第一个塔的 MTBE 塔底产物在第二个塔中进行进一步精制。在此塔中，高沸点化合物特别是 C8-烃被作为塔底产物除去。由于在反应器中 2-甲氧基丁烷会被裂解成直链丁烯和甲醇，所以此塔的另一任务可以是部分或全部分离 2-甲氧基丁烷。线性丁烯在浓度过高时可能会损害异丁烯规格。

[0087] 所述塔工作在能尽可能使进料中所含的大部分 TBA 进入馏出物（形成压力共沸物）的压力下。由此塔的压力优选地在 0.3-2.0MPa_(绝对) 的范围内，而不管是只分离 DIB 还是另外还要分离 2-甲氧基丁烷。当在塔顶获得的含 MTBE 和 TBA 馏分（V）的裂解在裂解反应器中于高压和气相中进行时，可能有利的是在较高压力下执行蒸馏，在这种情形下塔顶冷凝器优选地作为部分冷凝器工作，且塔顶产物（V）以蒸气形式取出。然后可将以蒸气形式取出的塔顶产物直接或在进一步预热之后输入反应器。蒸馏和反应器之间的压力差优选地为至少 0.05MPa_(绝对)。如果裂解反应器内的反应压力为例如 0.7MPa_(绝对)，则蒸馏压力应优选地为至少 0.75MPa_(绝对)。在大于 0.95MPa_(绝对) 的工作压力下，可以借助于冷凝热产生（低压）蒸汽并可将其用于加热本方法中的另一个塔。根据所选的工作压力，可以使用蒸汽或传热油来加热所述塔。

[0088] 当在该塔中特别是只分离 C8 烃时，有利的是所述塔具有 15-60 个理论塔板，优选

地 20-55 个理论塔板并更优选地 30-45 个理论塔板。在本发明中被定义为回流的质量流量除以馏出物的质量流量的回流比,根据实现的理论塔板数、使用的 MTBE 组成以及要求的纯度,优选地被设定为 0.5-7、优选地 1-4 的值。

[0089] 如果在该塔中既要分离 DIB 又要分离 2-甲氧基丁烷,则所用蒸馏塔优选地具有 50-140 个理论塔板、更优选地 60-120 并极特别优选地 80-110 个理论塔板。根据实现的理论板数、使用的 MTBE 的组成以及要求的纯度,回流比优选地为 1-20、更优选地 3-10。即使不一定要分离 2-甲氧基丁烷,具有较高理论塔板数的塔设计也不一定是缺陷,因为更大的塔所需的更高投资成本可以部分被能源节省(回流比降低)所补偿。同时,由此还可实现更高的操作灵活性。

[0090] 来自所述塔的塔底产物包含高沸点化合物二异丁烯和 2-甲氧基丁烷以及 MTBE。如果在该塔中主要分离二异丁烯,则塔底产物中的 MTBE 含量可被降低到小于 25% 质量。如果还要分离 2-甲氧基丁烷,则由于 2-甲氧基丁烷与 MTBE 之间的小沸点差,为降低分离费用有利的是在塔底产物中容许 60-85% 质量的更高 MTBE 含量。在两种情形下,此混合物都可以得到热利用,被用作合成气体装置的起始材料,或者被直接或在加氢之后用作燃料成分。

[0091] 在步骤 b) 的另一优选实施方案 AFF4 中,在 AFF3 的两个塔之间安装了另一个用于分离副产物的蒸馏塔。在此塔中,中沸点组分被完全或部分作为馏出物从塔顶分离出去。在本发明中,所述中沸点组分是指沸点在 C4 烃与 MTBE 或 MTBE/ 甲醇共沸物之间的组分。例子有二甲氧基甲烷和 C5 烃如正戊烷、异戊烷、新戊烷、1-戊烯、2-戊烯、3-甲基-1-丁烯和异戊二烯。任何仍存在的残余 C4 烃都被连同所述中沸点组分一起被分离出去。在所述塔的进料中中沸点组分的比例通常不高,优选地低于 2%、更优选地低于 0.5%。

[0092] 去除所述中沸点组分的另一种替代方案是通过第一个塔的馏出物连同通常量大得多的 C4 烃一起去除。不过,它们只能作为塔底产物通过蒸馏从后者中分离。由于为此必须从塔顶蒸馏出所有的 C4 烃,所以此方案在能量方面不太有利。

[0093] 所述用于分离中沸点组分的蒸馏塔优选地具有 30-75 个理论塔板、更优选地 40-65 个理论塔板并特别优选地 40-55 个理论塔板。根据实现的理论塔板数、使用的 MTBE 的组成以及中沸点组分的要求的纯度,所述塔优选以 150-350、特别是 200-300 的回流比工作。所述塔优选地工作在 0.2-0.6MPa_(绝对)、更优选地 0.3-0.4MPa_(绝对) 的压力下。所述塔可以使用例如蒸汽来加热。根据选择的工作压力,冷凝可以相对冷却用盐水(Kühlsole)、冷却水或空气来进行。来自所述塔的塔顶蒸汽可被完全或只部分冷凝,从而塔顶产物可以以液体或蒸气形式取出。所述塔顶产物可例如被热利用或被用作合成气体装置的起始材料。

[0094] 在步骤 b) 中分离出的含 MTBE 和 TBA 的馏分(V) 的 MTBE 含量优选地大于 95% 质量、特别优选地大于 98% 质量。TBA 的比例优选地为 0.05-5% 质量、更优选地 0.2-2.0% 质量、极特别优选地 0.2-1.0% 质量。除 MTBE 和 TBA 之外还可存在甲醇,其含量优选地为 0-5% 质量、更优选地为 0.1-1% 质量。

[0095] 其它组分的存在和浓度非常取决于步骤 a) 中使用的原材料以及步骤 a) 和 b) 的工艺条件。2-甲氧基丁烷的含量优选地为 0-1.0% 质量、更优选地 0.05-0.5% 质量、特别优选地 0.08-0.3% 质量。C8 烃的含量优选地为 0-1% 质量、更优选地 0-0.1% 质量、特别优选地 0-0.01% 质量。

[0096] 存在的典型的其它组分是 3- 甲氧基 -1- 丁烯、1- 甲氧基 -2- 丁烯、二甲氧基甲烷和 C5 烃。

[0097] 步骤 c) :MTBE 裂解

[0098] 在本发明的方法的步骤 c) 中,含 MTBE 和 TBA 的馏分 (V) 被完全或部分输入裂解反应中,在该反应中其在气相中于非均相催化剂上被裂解成至少含异丁烯、甲醇、MTBE 和水以及可能的 TBA 的裂解产物 (VI)。在此可以使用能导致 MTBE 在 120-400℃、特别是 180-350℃ 的温度范围内裂解成异丁烯和甲醇的所有固体催化剂。

[0099] 优选地执行本发明的方法使绝大部分在步骤 a) 中制造的 MTBE 被供应给步骤 c)。因此,当需要作为纯异丁烯获得存在于 C4 烃中的很大比例的异丁烯时,由含异丁烯的 C4 烃制造纯异丁烯是特别适合的。或者,本方法中出现的富 MTBE 流的一部分可被以另一种方式使用,例如,用作燃料添加剂。不过,特别优选通过馏分 (V) 将反应混合物 (IV) 中存在的至少 80% 质量、极特别优选地至少 90% 质量的 MTBE 输入步骤 c)。

[0100] 用于本发明的方法的催化剂可以是,例如,金属氧化物、混合金属氧化物(特别是那些包含氧化硅和 / 或氧化铝的)、位于金属氧化物载体上的酸或金属盐或其混合物。

[0101] 在本发明的方法中,优选使用形式上由氧化镁、氧化铝和氧化硅组成的催化剂来将 MTBE 在气相中裂解成异丁烯和甲醇。这类催化剂记述在,例如,US5, 171, 920 的实施例 4 或 EP0589557 中。

[0102] 特别优选使用形式上包括氧化镁、氧化铝和二氧化硅的催化剂,且其中氧化镁的比例为 0.5-20% 质量、优选地 5-15% 质量并更优选地 10-15% 质量,氧化铝的比例为 4-30% 质量、优选地 10-20% 质量,二氧化硅的比例为 60-95% 质量、优选地 70-90% 质量。有利的是催化剂除氧化镁之外还包括碱金属氧化物。此碱金属氧化物可以选自例如 Na₂O 或 K₂O。催化剂中优选地作为碱金属氧化物包括 Na₂O。优选使用的催化剂的 BET 表面积(根据 DIN ISO 9277,借助于氮气通过容积法来确定)优选地为 200-450m²/g,更优选地 200-350m²/g。如果本发明的催化剂被作为活性组合物施加到载体上,则只有所述活性组合物具有在上述范围内的 BET 表面积。相反,根据载体的性质,由催化剂和载体构成的材料具有显著不同的 BET 表面积,特别是更低的 BET 表面积。

[0103] 催化剂的孔隙容积优选地为 0.5-1.3ml/g、更优选地 0.65-1.1ml/g。

[0104] 催化剂的平均孔径(优选地通过根据 DIN 66133 的方法确定)优选地为 5-20nm,更优选地 8-15nm。特别优选地,催化剂的至少 50%、优选地 70% 以上的总孔隙容积(孔隙直径大于或等于 3.5nm 的孔隙容积的总和,根据 DIN 66133 通过水银孔率法测定)属于直径为 3.5-50nm 的孔(中孔)。

[0105] 在本发明的方法中,优选使用平均粒度(通过筛分法测定)为 10 μm-10mm、更优选地 0.5mm-10mm、特别优选地 1-5mm 的催化剂。优选使用平均粒度 d₅₀ 为 2-4mm、特别是 3-4mm 的固体催化剂。

[0106] 在本发明的方法中,催化剂可以以成型体的形式使用。所述成型体可以具有任何形状。催化剂优选地以呈球、挤出物或小粒形式的成型体使用。所述成型体优选地具有上述平均粒度。

[0107] 这种镁-铝硅酸盐催化剂的制造和使用在 DE102006040432.7 中有记述。其通过引用并入本文。

[0108] 就某些催化剂的活性和 / 或选择性而言,可能有利的是向反应器进料中添加一定比例的水。例如,JP 19912201 记述了向掺杂有碱金属或碱土金属的铝硅酸盐中连续添加水以减少副产物组分的形成。

[0109] 在本发明的方法中,向反应器进料中添加水可以通过例如向流 (V) 中添加水来进行。这通过例如向输入反应器的气态流 (V) 中直接添加水或水蒸汽来进行。如果在反应器上游单独蒸发所述流 (V),可以在这一点上添加水。另一种可能是在分离含 MTBE 和 TBA 的馏分 (V) 时在步骤 b) 中即已添加水。在这种情形下,水优选地被输入塔的进料中或塔的回流中。其特别优选地在分离流 (V) 的塔内进行。

[0110] 为缓和催化剂而任选地添加水应使得在流 (V) 中水的比例优选地为 0-5% 质量、特别优选地 0.2-1.5% 质量。作为添加的水,优选使用完全去矿化或蒸馏的水或者水蒸汽。

[0111] MTBE 的裂解在气相中于 120-400℃、特别是 180-350℃ 的温度,0.1-2MPa_(绝对)、特别是 0.3-1MPa_(绝对)、极特别优选地 0.5-0.8MPa_(绝对) 的压力下进行。

[0112] MTBE 裂解生成异丁烯和甲醇是吸热反应,这意味着在反应期间反应混合物被冷却。反应器优选地在选择的压力条件下不会在催化剂上出现 MTBE 和产物的部分冷凝的方式工作。特别优选地进行反应使反应器内在催化剂床任一点处的最低温度都大于 150℃、极特别优选地大于 200℃。可以通过许多参数来调节最大温度降,例如通过用于加热的传热介质的温度和通过传热介质流过夹层的速率。优选地通过足够多次的温度测量来监视催化剂床的温度分布。

[0113] 在运行过程中,有利的是随着催化剂越来越多的钝化提高入口温度和 / 或工作温度以保持转化稳定。

[0114] 在本发明的方法的步骤 c) 中,MTBE 的转化率在 40% -98%、优选地 75% -97%、特别优选地 85% -95% 的范围内。

[0115] 在用于 MTBE 裂解的条件下,TBA 同样被至少部分裂解。转化率受在相应温度下反应平衡位置的限制。

[0116] 反应器优选地以单程 0.1-5h⁻¹、特别是 1-3h⁻¹ 的空速 (以每千克催化剂每小时的起始材料千克数计的重时空速 (WHSV)) 工作。

[0117] 作为反应器,优选使用管式反应器或壳束式反应器,特别是那些内管直径为 10-60mm 的反应器。通过反应器壳利用蒸汽、熔盐或热传导油来加热所述管。特别是当使用液体加热介质时,构造壳一侧,使得在所有管上呈现尽可能均匀的温度梯度。为此所必需的技术措施是所属领域技术人员已知的,且在文献中有记述 (安装挡板、盘和环形室构造、在反应器上的不同点处引入 / 排出传热介质等等)。优选地并流传输反应介质和传热介质,特别优选地自上而下穿过牵引管或反应器壳。在例如 DE102006040433.5 中记述了一个优选实施方案。

[0118] 在传统的管束式装置中,在壳侧使用挡板来使本来平行于管的热传导流体的流动为横向流。这可以提高热传导,并且还显著增大流道长度。然而,在挡板和热交换器的外壳之间存在制造间隙。为了能够将管束推入壳中,需要宽度为几毫米 (一般大于 3mm) 的间隙。这些间隙损耗不可避免地导致热传导降低。

[0119] 由于各个部分之间的压力差,会不可避免地出现穿过壳与挡板之间间隙的漏泄流;流过边缘间隙的流体几乎不参与热传导。总地来说,所述漏泄流可能最高为通过壳内空

间的总流量的约 40%。

[0120] 因此,在本发明的方法的一个特别优选的实施方案中使用了一种特定类型的反应器,其中有一个特殊结构能完全防止在管束式装置内挡板与壳之间出现漏泄流,并由此显著提高热传导。

[0121] 所述特殊结构为另一(金属板)壳,以下称作套筒,其被设置在管束周围。与现行的壳不同,此套筒被无间隙地紧靠挡板设置并被固定在该处。套筒无间隙地与挡板和与管板在壳侧流体入口侧连接。其先决条件通常要求此套筒由较小的段构成且所述段被固定到挡板上。出于制造原因,这些段优选地与挡板焊接或相互焊接或以其它方式固定。通过这种制造方法,通常非常长的管束不必被穿入套筒中,由此可以完全免除间隙。

[0122] 在工作中,所述流只在所述被套筒包围的管束之内流过壳内的空间。套筒优选地不在最后一个挡板之外固定在管束周围,从而流过壳内空间的流体在背向管束一侧包围套筒并由此实现压力平衡。在此设计中,只有由管束内的动态压力降导致的压力差被施加到套筒结构上。因此所述套筒结构不承压,并由此可以以比外壳小得多的壁厚来制造。由此,优选地为套筒选择薄壁金属板结构。薄壁材料的使用使得制造可被显著简化,且在挡板上铺设金属板变得容易得多。

[0123] 作为备选方案,可以按上述方式将外壳直接焊接到挡板上。与这样一种方案相比,本文给出的套筒结构提供了许多优点,其特别是显著简化了制造。而且装置不包含大量的承压焊缝。此外,挡板可以保持不变且不必具有增大的壁厚,等等。被套筒包围的管束可以与往常一样被推入承压壳中。不过,在此所述间隙大小可几乎选为任何尺寸的,由此在这一点上还简化了装配。

[0124] 本文所给出的双壳结构的使用使消除否则会出现在挡板与外壳之间的漏泄流成为可能。漏泄流的消除在许多方面对反应器内的热传导有积极作用。最重要的作用是沿挡板之间的设计路线流动的质量流量增大。此质量流量的增大导致了流速的增大,这又直接导致了流体与管之间的热传递的改善。此外,对于某一段之内的相同加热功率,径向温度梯度显著减小。此温度梯度沿某一段的减小导致了壳侧与管侧之间的更高平均温差,由此也可以改善热传递。

[0125] 在 MTBE 裂解中,所述套筒结构与所用管式反应器结合以两种方式对反应起积极作用。第一个积极作用是装置中提高的热传导,其导致了沿管轴更恒定的温度变化。由此与反应有关的温度下降比没有这种套筒结构的类似装置的情形要小。第二个重要作用是穿过壳内空间的各个段的质量流量增大,从而使径向温度变化减小。此作用提高了产物品质。

[0126] 除管束式装置之外,还可以使用板式反应器来执行所述裂解反应。板式反应器具有与板式换热器类似的结构。之间设置了催化剂的板的间隔优选地为 10-80mm。

[0127] 在 MTBE 裂解中会发生副反应。它们由 MTBE 或由裂解产物异丁烯和甲醇引起。

[0128] 在 MTBE 裂解中,通常会发生形成二甲醚(DME)。此时,两个甲醇分子反应形成 DME 和水。优选地操作本发明的方法使形成 DME 的反应的 DME 选择性小于 10%、优选地小于 4%。(DME 选择性 = $2 \times [\text{形成的 DME 的摩尔数}] / [\text{未反应的 MTBE 的摩尔数}]$)。

[0129] 另一副反应是通过异丁烯的二聚作用形成 C8 烃。其主要由 2,4,4-三甲基-1-戊烯和 2,4,4-三甲基-2-戊烯的混合物组成。

[0130] 据观察,其它副产品的形成通常只在小得多的程度。其包括,例如,异丁烷、异戊二

烯和二甲氧基甲烷以及更高级的低聚物 (C12 烃、C16 烃)。

[0131] 副反应还通常包括平行进行且其中来自反应器进料的杂质发生反应的反应。其包括,例如,MTBE 中存在的 2-甲氧基丁烷的裂解。由此通过消去甲醇可以形成 1-丁烯和 2-丁烯。由 MTBE 中存在的 3-甲氧基-1-丁烯或 1-甲氧基-2-丁烯在裂解中可形成 1,3-丁二烯。

[0132] 工艺步骤 d): 异丁烯的分离;

[0133] 在本发明的方法的步骤 d) 中,通过蒸馏分离来自反应器的裂解产物 (VI),产生馏分 (VII),所述馏分 (VII) 分别包含高于 50%质量的存在于裂解产物 (VI) 中的甲醇、TBA 和水量。

[0134] 表 2 显示了通常存在于反应器输出物中的组分的纯材料在 0.5MPa_(绝对) 下的沸点。除异丁烯之外,作为低沸点化合物还存在其它 C4 烃 (1-丁烯,2-丁烯) 和 DME。异戊二烯和二甲氧基甲烷是沸点在 MTBE 和 C4 烃的沸点之间的中沸点化合物的例子。所述中沸点化合物部分形成于所述反应中或作为杂质经进料进入所述裂解。高沸点化合物,即沸点高于 MTBE 的组分,例如是叔丁醇、二异丁烯和 2-甲氧基丁烷。

[0135] 表 2 中所给的水含量值涉及没有向流 (V) 中额外添加水的反应器工作模式。如果在这里添加了额外的水,则反应器输出物中的水含量和 TBA 含量通常会升高。

[0136] 表 2:通常存在于反应器输出物 (典型组合物) 中的组分的在 0.5MPa_(绝对) 下的纯材料沸点。

[0137]

纯材料	沸点 [°C]	典型含量
二甲醚	19.2	0.1 – 2.5%质量
异丁烯	42.7	48 – 65%质量
1-丁烯	43.4	10 – 350 ppm 质量
1,3-丁二烯	45.1	0 – 50 ppm 质量
反-2-丁烯	51.4	20 – 750 ppm 质量 (2-丁烯之和)
顺-2-丁烯	54.1	
2-丁烯	51.4	20 – 850 ppm 质量
异戊二烯	90.4	0 – 100 ppm 质量
二甲氧基甲烷	95.9	0 – 150 ppm 质量
甲醇	111.5	27 – 37%质量
MTBE	113.8	3 – 25%质量
2-甲氧基丁烷	120.8	50 – 1700 ppm 质量
叔丁醇	131.3	0 – 2500 ppm
水	151.8	0.1 – 2%质量
二异丁烯	171.2	100 – 1500 ppm 质量

[0138] 在一个优选实施方案 AFF5 中,裂解产物 (VI) 的蒸馏分离在正好一个蒸馏塔中进行。此蒸馏塔优选地具有 20-55 个、更优选地 25-45 个且特别优选地 30-40 个理论塔板。根据实现的塔板的数目、反应器输出物的组成和馏出物和塔底产物的要求纯度,回流比优选地小于 5、更优选地小于 1。此塔的工作压力优选地设定在 0.1-2.0MPa_(绝对) 的范围内。有利的是使此塔工作在低于裂解反应器工作压力的压力下。由此可以以气态形式或在部分冷凝之后部分以气态形式将裂解产物 (VI) 转移到蒸馏塔。由此可以省去用于增压的压缩机或省去全部冷凝。

[0139] 特别优选在部分冷凝之后将反应产物 (VI) 转移到蒸馏塔。此时,优选 30-70% 质量、特别优选地 40-70% 质量的气流被冷凝。未冷凝的气流被直接引入所述塔中,冷凝的流如有必要在用泵提高压力之后被引入所述塔中。在冷却和部分冷凝期间释放的热量可被用于本方法内部或与其它方法部件的热集成。此热集成可以按照已知的工程标准,例如,利用底部汽化器或预热器或塔的进料中的预汽化来进行。

[0140] 所述气相和液相可在塔上的同一点或不同点处输入。优选液相在输入气相的同一板上输入或在比其低 1-5 个板处输入。

[0141] 在所述气相的部分冷凝中释放的能量优选地被用于本方法中的另一处,例如,用于加热塔或用于预热反应器进料。

[0142] 为能够在塔顶相对冷却水冷凝异丁烯,约 0.5MPa_(绝对) 的压力是必需的。如果裂解是在例如 0.65MPa_(绝对) 的压力下进行,则有利的是蒸馏塔工作在 0.55-0.6MPa_(绝对) 的工作压力下。所述塔的汽化器可以使用例如 0.4MPa 的蒸汽来加热。

[0143] 作为塔底产物获得分别包含高于 50% 质量的存在于裂解产物 (VI) 中的甲醇、TBA 和水量的馏分 (VII)。在与此实施方案 AFF5 相应的后处理情形下,馏分 (VII) 额外包含 MTBE。根据 AFF5 获得的馏分 (VII) 优选地分别包含高于 90% 质量的存在于裂解产物 (VI) 中的甲醇量、高于 98% 质量的存在于裂解产物 (VI) 中的 TBA 量、高于 85% 质量的存在于裂解产物 (VI) 中的水量和高于 98% 质量的存在于裂解产物 (VI) 中的 MTBE 量。如此分离出的馏分特别优选地包含几乎所有量的存在于裂解产物 (VI) 中的 MTBE、TBA、2- 甲氧基丁烷和二异丁烯量。

[0144] 存在于裂解输出物中的中沸点化合物同样优选地随如此获得的馏分 (VII) 一起分离出来,优选地分离出 60-100% 质量、特别优选地 80-98% 质量。

[0145] 简单地结合表 2 给出的浓度范围就能获得流 (VII) 的典型组成。

[0146] 在塔顶处,获得主要包含异丁烯、甲醇(由于与 C4 烃形成共沸物的缘故)和 DME 的馏分 (XVII)。可以存在痕量的 1- 丁烯、2- 丁烯、1,3- 丁二烯和中沸点化合物如异戊二烯和二甲氧基甲烷。中沸点化合物的总含量优选地低于 50ppm,异戊二烯的含量特别优选地低于 20ppm,二甲氧基甲烷的含量特别优选地低于 30ppm。

[0147] 馏出物中的甲醇含量典型地为 2-4% 质量。基于按不含甲醇计算的馏出物流计,异戊二烯的浓度优选地小于 25ppm、更优选地小于 1ppm,二甲氧基甲烷的含量优选地小于 10ppm、更优选地 1ppm,MTBE 的含量优选地小于 5ppm、更优选地小于 0.1ppm。

[0148] 在另一优选实施方案 AFF6 中,进行与 AFF5 中类似的第一蒸馏,但此蒸馏的塔底产物被进一步在第二蒸馏中精制。这产生主要包含 MTBE 和甲醇的塔顶馏分。此外,还获得基本上不含 MTBE、富甲醇的塔底馏分,其中还存在大部分的 TBA 和水。当塔在没有额外的侧排

出口的情况下工作时, C8 烃也是底部馏分的组成部分。不过, 可以通过塔上的侧排出口排出至少部分 C8 烃。这样一种方法在例如 DE102006040434 中有记述。然后将所述塔底馏分作为馏分 (VII) 输入本发明方法的步骤 e)。

[0149] 此第二蒸馏塔优选地具有 20-75 个、更优选地 30-65 个且特别优选地 35-50 个理论塔板。根据实现的塔板数和在裂解反应器中实现的 MTBE 转化率, 所述塔有利地以小于 10、优选地 0.5-5 的回流比运行。所述塔的工作压力优选地设定为在 0.05-1MPa_(绝对)、更优选地 0.1-0.3MPa_(绝对) 范围内的值。所述塔可以使用例如 0.4MPa_(绝对) 的蒸汽来加热。根据选择的工作压力, 冷凝可以相对冷却用盐水、冷却水或空气来进行。

[0150] 如此在底部获得的馏份 (VII) 优选地包含高于 95% 质量、特别优选地高于 97% 质量的甲醇。塔底产物的 TBA 含量优选地在 100-1000ppm 质量的范围内, 水含量优选地为 0.3-2.0% 质量。在反应段形成的中沸点化合物, 例如异戊二烯和二甲氧基甲烷, 优选地以小于 200ppm、更优选地小于 100ppm 且特别优选地小于 50ppm 的量存在。

[0151] 主要含 MTBE 和甲醇的所述塔顶馏分除主要成分 MTBE 之外还包含甲醇和在反应段中形成的中沸点化合物, 例如异戊二烯和 / 或二甲氧基甲烷。优选地将此流完全或部分输入本发明方法的步骤 b)。特别优选地将其结合该工艺步骤的实施方案 AFF4 输入三个塔中的中间塔内, 并随之在此塔内作为塔顶产物分离出中沸点化合物。

[0152] 工艺步骤 e): 水的去除

[0153] 在步骤 e) 中, 从在工艺步骤 d) 获得的馏分 (VII) 中分离水, 产生馏分 (VIII)。原则上, 水的去除可以通过所有工业上可用的方法如渗透、渗透蒸发、吸附 (例如在分子筛上的变压吸附) 或蒸馏来进行。水的去除优选地通过蒸馏在一或两个蒸馏塔内进行。

[0154] 在一个优选实施方案 AFF7 中, 通过蒸馏在单个蒸馏塔内分离水。在这种情况下, 在塔底部获得水, 而在塔顶获得其它组分。

[0155] 该蒸馏塔优选地具有 15-50 个、更优选地 15-40 个且特别优选地 20-35 个理论塔板。根据实现的塔板数和在裂解反应器中实现的 MTBE 转化率, 所述塔有利地以小于 2、优选地 0.5-1 的回流比运行。所述塔的工作压力优选地设定为在 0.05-1.0MPa_(绝对)、更优选地 0.1-0.5MPa_(绝对) 范围内的值。所述塔可以使用例如 0.4MPa_(绝对) 的蒸汽来加热。根据选择的工作压力, 冷凝可以相对冷却用盐水、冷却水或空气来进行。

[0156] 在另一优选实施方案 AFF8 中, 水的去除是在两个以双重压力蒸馏方式工作的蒸馏塔中进行的。此时, 例如, 第一塔工作在低于第二塔的压力下, 且利用来自第二塔的塔顶蒸汽的冷凝热来加热第一塔的底部。两个蒸馏塔中的第一个优选地具有 5-35 个、更优选地 10-20 个且特别优选地 15-25 个理论塔板。回流比为 0.1-2、优选地 0.5-1。第一塔的工作压力优选地设定为在 0.01-1.0MPa_(绝对)、更优选地 0.05-0.2MPa_(绝对) 范围内的值。根据选择的工作压力, 冷凝可以相对冷却用盐水、冷却水或空气来进行。两个蒸馏塔中的第二个优选地具有 10-45 个、更优选地 18-38 个且特别优选地 20-30 个理论塔板。回流比为 1.0-5.0、优选地 1.4-2.8。第一塔底部的压力与第二塔顶部的压力之间的差决定着第一塔的汽化器 (= 第二塔的冷凝器) 内的驱动温差。第二塔的工作压力优选地设定为在比第一塔的底部的压力高 0.05-0.5MPa_(绝对)、更优选地高 0.15-0.25MPa_(绝对) 范围内的值。所述两个塔的加热可以使用例如蒸汽来进行。为实现对塔体系的更好管理, 适当时有益的是为第一塔配备额外的使用例如蒸汽工作的汽化器, 和为第二塔配备额外的、根据选择的工作压力使用例

如冷却用盐水、冷却水或空气工作的冷凝器。

[0157] 作为利用蒸汽加热所述一或两个干燥塔的替代方案,可以与其它工艺物流例如来自反应器的裂解气体进行热集成。此热集成可以根据已有的现有技术例如通过底部汽化器或预热器或塔的进料中的预汽化来进行。

[0158] 当水的去除以一个蒸馏塔进行时,获得馏出物流作为馏分(VIII),而对于以两个蒸馏塔进行的情形,获得的两个馏出物流的总和作为馏分(VIII)。馏分(VIII)的主要成分为甲醇和MTBE,馏分(VIII)的水含量小于1%质量、优选地小于0.5%质量、特别优选地小于0.1%质量。获得的馏分(VIII)被完全或部分再循环到本发明方法的步骤a)中。

[0159] 来自所述塔或来自所述第二塔的塔底流出物(XLI)主要由水和痕量的甲醇以及可能的其它有机组分构成。水含量优选地大于99.9%质量、更优选地大于99.99%质量并特别优选地大于99.999%质量。此流可被用作工艺用水,例如用于存在于本方法中的萃取步骤中,或者适当时在进一步净化之后被作为废水排出。

[0160] 当步骤c)中使用酸性催化剂时,反应器输出物(VI)可能会具有酸性pH值。这可能会导致在后续的工艺步骤d)和e)中、特别是在工艺步骤d)和随后的工艺步骤e)的所述塔和所述两个塔的底部区域不能够使用便宜的非合金钢,而必须使用高价的高合金钢来避免该酸性条件引起的腐蚀。为避免这种情况,可以在步骤d)或步骤e)中加入碱流。在步骤d)中,优选地将碱加入流(VI)中,更优选地在低于进料加入点处加入塔或第一塔中。在步骤e)中,优选地将碱加入流(VII)中,更优选地在低于进料加入点处加入塔或第一塔中。所述碱随流(XLI)被再次从该方法中排出。因此不存在碱被再循环到步骤a)并在其中可能导致破坏所用催化剂的危险。

[0161] 作为碱,可以使用碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物的水溶液。优选使用氢氧化钠和氢氧化钾,特别是氢氧化钠。水溶液中的氢氧化物浓度为0.5-30%质量、特别是2-5%质量。对于氢氧化钠的情形,氢氧化钠含量优选地在0.5-30%质量、特别是1-5%质量、更特别是2.5-3.5%质量的范围内。加入碱使得在塔底流出物XLI中优选建立起大于或等于8、优选地8-12的pH值。

[0162] 后处理以产生高纯度异丁烯

[0163] 市售品质的异丁烯通常几乎不含甲醇。在通过蒸馏进行的裂解产物(VI)的分离中获得的异丁烯流仍含有甲醇。其可以通过本身已知的方法例如通过萃取来除去。从异丁烯中萃取甲醇可以例如使用水或水溶液作为萃取剂在例如萃取塔中进行。

[0164] 使用水或水溶液的萃取优选地在优选地具有4-16个理论塔板的萃取塔中进行。萃取剂优选地与待萃取流呈逆流流过萃取塔。所述萃取优选地在15-50℃、更优选地25-40℃的温度下进行。例如,当使用具有多于6个理论塔板、工作在0.9MPa_(绝对)的压力和40℃的温度下的萃取塔时,可以获得甲醇含量低于10ppm的水饱和的异丁烯。

[0165] 可通过蒸馏将萃取中获得的含甲醇的水提取物分离成水和甲醇。水可作为萃取剂被再循环到萃取级。甲醇优选地被再循环到本发明方法的步骤a)。

[0166] 来自萃取塔的湿异丁烯流可以在一或多个进一步的蒸馏塔中通过去除水和任选地去除DME加以后处理,以得到干的异丁烯。所述干的异丁烯作为塔底产物获得。在塔顶的冷凝系统中,可以在相分离之后取得液态水和DME以及剩余量的液态和/或气态形式的异丁烯。用于干燥的蒸馏塔优选地具有30-80个、更优选地40-65个理论塔板。根据实现

的塔板的数目和要求的异丁烯纯度,回流比优选地小于 60、更优选地小于 40。此塔的工作压力可优选地设定在 0.1-2.0MPa_(绝对) 的范围内。如有必要,可通过蒸馏对在塔顶获得的富 DME 流加以进一步分离。

[0167] 此外,还可任选地早在步骤 d) 的蒸馏中就通过使蒸馏塔或反应蒸馏塔上的冷凝器作为部分冷凝器工作而从流 VI 中分离出一部分 DME。在这种情况下,塔顶产物中存在的 C4 馏分可被冷凝,且部分气态二甲醚可被作为废气流排出。

[0168] 在本发明的方法中,特别优选地使用具有倾析器的塔来分离 DME 和水,其中所述倾析器用于分离存在于塔的侧流中的水。将倾析器结合于塔的侧流中可使得异丁烯损失被最小化。这样一种方法在例如专利申请 DE10238370 中也有记述。来自萃取的所述湿异丁烯流适当时在例如利用倾析器或聚结器去除残余的非均相水之后被输入塔中。在塔顶获得 DME,在塔底获得干异丁烯。在进料引入点之上或之下以液态形式从塔中排出侧流并将其通往倾析器。在倾析器中,水相被与贫水的有机相分离开。水被排放,而有机相被再循环到所述塔。所述流入侧倾析器的流优选地从低于塔进料处排出,且来自倾析器的流向塔中的再循环在低于所述排出点处进行。该塔优选地具有 30-80 个、更优选地 40-65 个理论塔板。待精制的异丁烯优选地从第 15 到第 30 个塔板(都是从顶部开始数起)之上输入。优选地从位于进料点之上 2-5 个塔板处排出该塔板的所有冷凝物,并将其输入倾析器中。在分离掉水之后,在低 1-2 个塔板的地方将有机相再循环到塔中。

[0169] 根据实现的塔板的数目和要求的异丁烯纯度,该塔的回流比优选地小于 60、更优选地小于 40。该塔的工作压力优选地在 0.1-2.0MPa_(绝对)、特别优选地在 1.0-1.5MPa_(绝对) 的范围内。

[0170] 如此获得的异丁烯可以例如具有表 3 所示组成。

[0171] 表 3:市售异丁烯的典型组成

[0172]

质量比 [kg/kg]	
C3-烃	< 0.000100
丁烷	< 0.001000
异丁烯	> 0.999000
1-丁烯/2-丁烯	< 0.001000
甲醇	< 0.000030
C5-烃	< 0.000500
水	< 0.000050
含氧化合物	< 0.000010

[0173] 含氧化合物:例如 DME,二甲氧基甲烷

[0174] 从异丁烯中分离存在于其中的直链丁烯(1-丁烯,2-丁烯)在技术上是不可行的。直链丁烯是由特别是可能存在于 MTBE 中的 2-甲氧基丁烷裂解形成的。因此通过在裂解之前完全除去 2-甲氧基丁烷可以避免直链丁烯的形成。然而,为了限制蒸馏成本,有利的是容许低浓度的 2-甲氧基丁烷存在。这特别是在本发明方法的步骤 c) 中使用分解 MTBE 比

2- 甲氧基丁烷更快的催化剂时是可能实现的。

[0175] 但根据纯度要求,如果需要还可以实现副产物组分的更低浓度。

[0176] 在后处理来自步骤 a) 的 C4- 烃和通过用水或水溶液萃取而对馏分 (XVII) 进行精制时产生甲醇 / 水混合物,其优选地通过蒸馏分离成水和甲醇。这两个蒸馏优选地共同在一次蒸馏中进行。如果在方法中还获得了其它水 / 甲醇流,则有利的是将这些水 / 甲醇流也归入所述分离中。例如,可以将步骤 e) 的水的去除与这些水 / 甲醇蒸馏相结合。特别优选与在配置为双重压力蒸馏时工作在高压下的塔的结合。

[0177] 通过本发明的方法制备的异丁烯可被用于例如制备二异丁烯、异丁烯低聚物、聚异丁烯、丁基橡胶、叔丁基芳烃、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基烯丙基氯或甲代烯丙基磺酸盐。特别有利的是,既使用在裂解中获得的甲醇又使用异丁烯来制备甲基丙烯酸甲酯。这样一种制备甲基丙烯酸甲酯的方法在例如 EP1254887 中有记述,其明确地通过引用并入本文。

[0178] 下面将借助图 1-12 对本发明以及各个步骤的一些实施方案进行进一步说明,但本发明并不局限于此。

附图说明

[0179] 图 1 显示本发明的方法及其各个工艺步骤;图 2-12 显示了各个步骤的实施方案;具体地:

[0180] 图 1 显示了总体工艺的各个步骤以及相关的流;

[0181] 图 2 显示了步骤 [a]MTBE 合成的一个优选实施方案 [a1];

[0182] 图 3 显示了步骤 [b]MTBE 分离的一个优选实施方案 [b1];

[0183] 图 4 显示了步骤 [b]MTBE 分离的一个优选实施方案 [b2];

[0184] 图 5 显示了步骤 [b]MTBE 分离的一个优选实施方案 [b3];

[0185] 图 6 显示了步骤 [b]MTBE 分离的一个优选实施方案 [b4];

[0186] 图 7 显示了步骤 [b]MTBE 分离的一个优选实施方案 [b5];

[0187] 图 8 显示了步骤 [d] 异丁烯分离的一个优选实施方案 [d1];

[0188] 图 9 显示了步骤 [d] 异丁烯分离的一个优选实施方案 [d2];

[0189] 图 10 显示了步骤 [e] 的水的去除一个优选实施方案 [e1];

[0190] 图 11 显示了步骤 [e] 的水的去除一个优选实施方案 [e2];

[0191] 图 12 显示了对步骤 [d] 中获得的含甲醇的异丁烯流 (XVII) 进行进一步后处理的典型实施方案。

具体实施方式

[0192] 图 1 显示了各个工艺步骤以及相关的流。含异丁烯的 C4 烃 (II)、含甲醇的流 (IX) 和含甲醇的馏分 (VIII) 被供应给步骤 [a]。在流 (VIII) 和 (IX) 中存在甲醇 (III),其与来自流 (II) 的异丁烯 (I) 反应形成含 MTBE 和 TBA 的反应混合物 (IV)。流 (IX) 可以例如包含新鲜甲醇(即未被在本发明的方法中回收过的甲醇)或在用水萃取含甲醇的 C4 流和随后的甲醇 / 水分离中回收的甲醇。

[0193] 在 [b] 中,从反应混合物 (IV) 中分离出含 MTBE 和 TBA 的馏分 (V)。其作为副产物

流产生仍包含一定比例甲醇的 C4 烃 (X) 流。

[0194] 在 [c] 中, 馏分 (V) 被裂解成裂解产物 (VI), 在 [d] 中从所述裂解产物 (VI) 中分离出包含高于 50% 质量的存在于裂解产物 (VI) 中的甲醇、TBA 和水量的馏分 (VII)。此外, 还获得含甲醇的异丁烯流 (XVII) 和适当含 MTBE 和甲醇的流 (XL)。

[0195] 最后, 在 [e] 中, 从馏分 (VII) 中分离出水 (XLI), 且剩余流 (VIII) 被导回 [a]。

[0196] 图 2 显示了步骤 [a] 的一个优选实施方案。含异丁烯的 C4 烃 (II) 与含甲醇的流 (VIII) 和 (IX) 混合并被供应给第一反应器 (R11)。反应器 (R11) 以具有再循环的绝热式固定床反应器形式工作, 而两个随后的反应器 (R12, R13) 以单向的形式工作。在反应器 R12/R13 上游分别独立地调节温度。从反应器 (R13) 获得反应混合物 (IV)。

[0197] 图 3 显示了步骤 [b] 的一个实施方案 [b1]。反应混合物 (IV) 在塔 T-21 中被分离成作为侧排出流排出的含 MTBE 和 TBA 的馏分 (V)、含甲醇的塔顶馏分 C4 烃 (X) 和富 C8 的塔底馏分 (XV)。塔 T-21 的这种配置相应于上述实施方案 AFF1。

[0198] 另外还显示了对塔顶馏分 (X) 的优选后处理。在萃取塔 (E-21) 中用水 (XI) 从含甲醇的 C4 烃 (X) 中逆流洗出甲醇。在塔 T-24 中水 / 甲醇混合物 (XII) 被通过蒸馏分离成塔底产物水 (XI) 和塔顶产物甲醇 (XIV), 其中所述塔底产物水 (XI) 被再循环到萃取。流 (XIV) 优选地被用作步骤 [a] 中的流 (IX) 的支流。

[0199] 图 4 显示了工艺步骤 [b] 的一个实施方案 [b2]。反应混合物 (IV) 在塔 T-21 中被分离成含 MTBE、2- 甲氧基丁烷、C8 和 TBA 的塔底馏分 (XVI) 和含甲醇的塔顶馏分 C4 烃 (X)。

[0200] 塔 T-21 在此实施方案中优选地以反应蒸馏塔的形式工作。塔 T-21 作为反应蒸馏塔的配置相应于上述实施方案 AFF2。

[0201] 塔底馏分 (XVI) 被在另一蒸馏塔 T-23 中进一步分离。作为塔顶产物获得含 MTBE 和 TBA 的馏分 (V), 作为塔底产物 (XV) 至少部分分离出 C8 烃和 2- 甲氧基丁烷。由于 MTBE/2- 甲氧基丁烷分离较难, 所以通常仍存在 MTBE。塔 T-23 优选地在充分高的压力下运行以使馏分 (V) 能够以气态形式在塔顶被排出, 和适当时在进一步加热之后能够被直接送往裂解反应。MTBE 在塔 T-23 中的精制相应于上述实施方案 AFF3。此外, 还指出了为缓和催化剂而向流 (V) 中额外添加水的可选方案。以类似于实施方案 [b1] 的方式后处理塔顶馏分 (X)。

[0202] 图 5 显示了工艺步骤 [b] 的一个实施方案 [b3]。反应混合物 (IV) 在塔 T-21 中被分离成含 MTBE、2- 甲氧基丁烷、C8 和 TBA 的塔底馏分 (XVI) 和含甲醇的塔顶馏分 C4 烃 (X)。在此实施方案中塔 T-21 优选地以反应蒸馏塔的形式工作。塔 T-21 作为反应蒸馏塔的配置同样相应于上述实施方案 AFF2。

[0203] 在塔 T-22 中, 经塔顶从馏分 (XVI) 中分离出低和中沸点化合物 (L), 例如残余量的 C4 烃和 C5 烃。由此, 例如所有沸点在 0.1MPa_(绝对) 下低于 50℃ 的组分都被通过馏出物分离出去。MTBE 在塔 T-22 中的精制相应于上述实施方案 AFF4。然后塔底产物 (XVIII) 在塔 T-23 中被分离成在塔顶获得的含 MTBE 和 TBA 的馏分 (V) 和组成与 [b2] 中的类似的塔底产物 (XV)。MTBE 在塔 T-23 中的精制同样相应于上述实施方案 AFF3。在这里同样还指出了为缓和催化剂而向流 (V) 中额外添加水的可选方案。

[0204] 以类似于实施方案 [b1] 的方式对塔顶馏分 (X) 进行整理。

[0205] 此实施方案 [b3] 的优点在于可以以简单的方式分离出 (XVI) 中存在的残余 C4 烃和中沸点组分。由此,它们既不会进入 MTBE 裂解反应器又不会进入塔顶馏分 (X)。

[0206] 图 6 显示了工艺步骤 [b] 的一个实施方案 [b4]。反应混合物 (IV) 在塔 T-21 中被分离成作为侧排出流排出的含 MTBE 和 TBA 的馏分 (V) 和富 C8 的塔底馏分 (XV)。作为塔顶馏分 (XIX) 获得 C4 烃、甲醇和可能的 MTBE 的混合物。此混合物被输入反应器 R-21,在其中剩余量的未反应的异丁烯进一步反应形成 MTBE。可额外向该反应器中引入含甲醇的流 (XX)。反应器输出物 (XXI) 接着在塔 T-25 中被分离成含甲醇的 C4 馏分 (X) 和含 MTBE 的塔底馏分 (XXII)。此馏分被单独地使用或者也可被完全或部分再循环到本方法的步骤 [a]。同样以类似于实施方案 [b1] 的方式后处理塔顶馏分 (X)。在此实施方案中,可能有利的是将塔 T-25 配置为反应蒸馏。

[0207] 此实施方案的优点在于工艺步骤 [a] 中的异丁烯转化率可以较小,由此形成的 2- 甲氧基丁烷更少。从而,如实施方案 [b2] 和 [b3] 中所用的塔 T-23 适当时可被完全省略,或者可以使塔 T-23 小得多。

[0208] 图 7 显示了工艺步骤 [b] 的一个实施方案 [b5]。在这里,进行了能产生高纯度 1- 丁烯的精制,其特点在于残余量的异丁烯在所述 1- 丁烯精制中被转化成 MTBE。

[0209] 反应混合物 (IV) 在塔 T-21 中被分离成作为侧排出流排出的含 MTBE 和 TBA 的馏分 (V) 和富 C8 的塔底馏分 (XV)。作为塔顶馏分 (XXIII) 获得含甲醇的 C4 馏分 (XXIII),其中仍含有残余量的异丁烯。在萃取塔 E-21 中用水 (XXXIV) 从流 (XXIII) 中洗出甲醇。仍存在于所得流 (XXIV) 中的 1,3- 丁二烯被在选择加氢 SHP 中用氢气转化成正丁烯,加氢的输出物 (XXV) 被输入塔 T-27。在塔 T-27 中,发生 C4 烃的第一次分离。作为塔顶产物 (XXVII) 获得 1- 丁烯、残余的异丁烯、异丁烷和存在的低沸点化合物,特别是来自 MTBE 合成的 DME。作为流 (XXVI) 在塔底获得正丁烷、2- 丁烯和可能的残余量的 1- 丁烯。分离在塔顶流 (XXVII) 中可能以非均相形式获得的水。将馏出物输入反应级 R-22,在其中异丁烯与甲醇 (XXVIII) 反应。催化剂和反应条件与本发明方法工艺步骤 a) 中的那些相应。

[0210] 从所述反应获得的混合物 (XXIX) 在塔 T-28 中被分离成含甲醇的 C4 烃 (XXX) 和含 MTBE 的塔底馏分 (XXXI)。MTBE- 馏分优选地仍包含甲醇并作为 (IX) 的支流再循环到本发明方法的步骤 a)。

[0211] 在萃取塔 E-22 中用水 (XXXIV) 从流 (XXX) 中洗出甲醇。来自两次萃取的水 / 甲醇流 (XXXIII) 和 (XXXII) 在共用的塔 T-26 中被分离成水 (XXXIV) 和甲醇 (XXXV)。流 (XXXV) 优选地被作为 (IX) 的支流再循环到本发明方法的步骤 a)。

[0212] 水饱和的流 (XXXVI) 在随后的蒸馏塔 T-29 中被蒸馏,产生高纯度的 1- 丁烯 (XXXVIII)。其作为所述塔的塔底产物获得。在塔顶获得异丁烷和低沸点化合物如 DME (XXXVII)。为分离出水,有用的是为塔 T-29 配备塔顶倾析器,在其中水作为第二相被分离出来并可被排出。

[0213] 图 8 显示了工艺步骤 [d] 的一个实施方案 [d1]。裂解产物 (VI) 的分馏在单个蒸馏塔 T-41 中进行,在底部获得作为主要成分包含甲醇和未反应的 MTBE 的馏分 (VII),其中所述裂解产物 (VI) 优选地已经通过与其它工艺物流热集成被部分冷凝过。塔顶产物 (XVII) 由异丁烯、甲醇和低沸点化合物如 DME 组成。优选地连同所述塔底产物一起获得中沸点化合物如 C5 烃、异戊二烯和二甲氧基甲烷。在塔 T-41 中进行的异丁烯的分离相应于上述实

施方案 AFF5。

[0214] 图 9 显示了工艺步骤 [d] 的一个实施方案 [d2]。在这里,分两个蒸馏步骤进行裂解产物 (VI) 的分馏。这相应于上述实施方案 AFF6。塔 T-42 的塔顶产物 (XVII) 由异丁烯、甲醇和低沸点化合物如 DME 组成。优选地连同所述塔底产物一起获得中沸点化合物如 C5 烃、异戊二烯和二甲氧基甲烷。塔 T-42 的塔底流 (XXXIX) 被输入第二个塔 T-43 中。在塔顶获得甲醇与 MTBE 的共沸物 (XL)。作为塔底流获得含甲醇、TBA 和水但几乎不含 MTBE 的馏分 (VII)。

[0215] 所述 MTBE/ 甲醇共沸物 (XL) 可被完全或部分再循环到工艺中。优选再循环到工艺步骤 a) 或 b) 中。特别优选再循环到优选实施方案 [b1]、[b2]、[b3] 或 [b4] 的塔 T-21、T-22 或 T-23 之一,或再循环到实施方案 [b4] 的反应器 R-21。

[0216] 图 10 显示了工艺步骤 [e] 的一个实施方案 [e1]。水从馏分 (VII) 中的去除只在一个蒸馏塔 T-51 中进行。这里,作为塔底产物 (XLI) 获得水和作为塔顶产物获得贫水的馏分 (VIII)。在塔 T-51 中进行的水的去除相应于上述实施方案 AFF7。

[0217] 图 11 显示了工艺步骤 [e] 的一个实施方案 [e2]。水从馏分 (VII) 中的去除是在两个以双重压力蒸馏方式工作的蒸馏塔中进行的。这相应于上述实施方案 AFF8。在于较低压力下工作的第一个塔 T-52 中,作为塔顶产物获得馏分 (VIII) 的第一支流。在于较高压力下工作的第二个塔中对主要包含甲醇和水的塔底流 (XLII) 进行进一步分馏。这里,在塔顶获得馏分 (VIII) 的第二支流,在塔底获得水 (XLI)。塔 T-52 优选地使用来自塔 T-53 的蒸气进行加热。

[0218] 呈双重压力设置的两个塔形式的所述步骤 e) 的配置优点在于,其要求的能量通常比只在一个塔中的分离要少得多。特别优选其中至少一个塔的进料被使用一部分来自步骤 c) 的裂解气体的冷凝热充分蒸发的变体。

[0219] 图 12 显示了对步骤 [d] 中获得的含甲醇的异丁烯流 (XVII) 进行进一步后处理的典型实施方案。在萃取 E-71 中用水 (XLIII) 从流 (XVII) 中洗出甲醇。负载有甲醇的水 (XLIV) 在塔 T-72 中被分离成含甲醇流 (XLVI) 和水 (XLIII),且所述水被再循环回萃取。流 (XLVI) 优选地被作为 (IX) 的支流再循环到本发明方法的步骤 a)。仍包含 DME 的所述水饱和的异丁烯流 (XLV) 接着被在塔 T-73 中进一步精制。在塔顶获得通常仍含异丁烯的含 DME 流 (XLVII)。为除去水,有用的是为塔 T-29 配备塔顶倾析器,在其中水作为第二相被分离出来并可被排放。在所述塔的底部获得异丁烯 (XLIX)。

[0220] 由于塔 T-73 的塔顶流往往仍含有相当多量的异丁烯,所以最好在另一个塔(未显示)中对其加以精制。在此塔中,在塔顶获得贫异丁烯的 DME 流,在塔底获得富异丁烯流。此塔底流优选地被再循环到塔 T-73。

[0221] 在使用其它醇时也可采用在本发明的方法中用于 MTBE 的合成和裂解的所述步骤。其特别适用于乙基叔丁基醚(使用乙醇作为醇)、正丙基叔丁基醚(使用正丙醇作为醇)、正丁基叔丁基醚(使用正丁醇作为醇)和异丁基叔丁基醚(使用异丁醇作为醇)的合成和裂解。对于所有这些醇,在裂解中还可能通过脱水由其形成烯烃,这会导致向本发明的方法中额外引入水。

[0222] 实施例

[0223] 以下实施例解释了本发明。

[0224] 实施例 1：

[0225] 向合成制造的提余液 I 和甲醇的混合物中添加不同量的水。然后将该混合物引入实验室反应器中。所述反应器为具有冷却套管的管式反应器（长 1000mm，内径 21mm），其中传热油（来自 Sasol Olefins&Surfactants GmbH 的 Marlotherm SH）流过所述冷却套管。

[0226] 使用酸性离子交换剂，即 Amberlyst® 15 (Rohm&Haas)，作为催化剂。所用催化剂由平均直径为 0.6-0.85mm、表面积为 45m²/g 且散装密度为 770g/l 的小粒构成。所述催化剂的酸容量，基于湿的催化剂计，为 1.7 当量 /ml。

[0227] 在进入反应器之前在热交换器中将进料混合物预热到 36℃，在所有实验中套管温度同样设定为 38℃（反应器套管入口处的 Marlotherm 的温度）。借助于位于反应器末端的压力保持装置将压力设定为恒定的 1.2MPa_(绝对)。调节进料流到 510g/h，其在 273.5ml 的催化剂量下相应于 3.12h⁻¹ 的 LHSV。通过气相色谱法分析进入反应器的进料混合物和离开反应器的产物混合物。

[0228] 表 4：实施例 1 的反应器进料、反应器输出物和异丁烯转化率分析

[0229]

		实验 1		实验 2		实验 3	
		进料	产物	进料	产物	进料	产物
异丁烯	[M%]	13.85	0.95	14.31	2.36	13.77	9.13
甲醇	[M%]	13.57	6.25	13.61	7.08	13.23	11.47
MTBE	[M%]	0.00	20.04	0.00	17.75	0.00	5.66
TBA	[M%]	0.00	0.02	0.00	0.26	0.00	1.40
丁烷	[M%]	12.23	12.15	12.30	12.32	12.21	12.20
1-丁烯	[M%]	36.56	36.53	36.20	36.59	37.14	36.93
2-丁烯	[M%]	23.17	23.37	22.92	23.10	22.39	22.35
水	[M%]	0.02	0.01	0.11	0.05	0.65	0.28
其余	[M%]	0.60	0.67	0.55	0.49	0.61	0.58
异丁烯转化率	[%]		93.12		83.50		33.69

[0230] 表 4 显示了反应器进料、反应器输出物以及计算出的异丁烯转化率分析。在实验 1 中，没有向合成制造的提余液 I 和甲醇的混合物中混入额外的水；由原本存在于所述甲醇中和所述提余液中的水产生约 200ppm 的水含量。

[0231] 能够看出随着水含量的升高，异丁烯转化率显著降低；在实验 1 中，转化率为约 93.1%，在实验 2 中在进料中含约 1100ppm 水的情况下转化率仅有 83.5%，最后，在实验 3 中在反应器进料中含约 6500ppm 水的情况下转化率仅有约 33.7%。同时，随着水含量的升高 TBA 形成会增加；在实验 3 中，在反应器输出物中测量到了超过 1% 质量的 TBA。

[0232] 对实验 2 和 3 的注解：

[0233] 在以下实施例 2 和 3 中，使用了稳态模拟程序 ASPEN Plus (Version 2006.5, Aspen

Tech 公司) 来进行计算, 以显示在整个过程中水的去除效果。

[0234] 为产生清楚的、可再现的数据, 只使用了普遍可获得的材料数据。这种简化使得所述计算很容易被所属领域技术人员理解。在实施例中, 利用了物性方法“UNIFAC-DMD”(参见 J. Gmehling, J. Li, 和 M. Schiller, Ind. Eng. Chem. Res. 32, (1993), 第 178-193 页)。

[0235] 为对反应器 R11、R12 和 R13、MTBE 合成中的塔 T21 中的反应蒸馏和 MTBE 裂解中的裂解反应器建模, 在计算中使用了基于使用相应催化剂的综合实验数据的动力学反应器模型。因此, 在实施例中还提到了反应器建模中假定的反应温度。由于还指明了在各自情形下反应级的流入和流出流的组成, 所属领域技术人员在不知道所述动力学的确切公式的情况下也能通过改造具有规定转化率的反应器来再现所述实施例。

[0236] 实施例 2:(根据本发明)

[0237] 实施例 2 与图 1 所示的方法相对应, 其中为异丁烯的反应假定了根据图 2 的变体 [a1], 为 MTBE 蒸馏假定了根据图 5 的变体 [b3], 为裂解产物的精制定假定了根据图 8 的变体 [d1], 并最后为干燥假定了根据图 10 的变体 [e1]。

[0238] 假定了具有表 5 所示组成(典型的提余液 I, 参照表 1)的 10000kg/h 的 C4 烃流(II)作为根据图 1 或 2 的装置的进料。表 5 中同样显示了引入的新鲜甲醇和来自工艺步骤 [e] 的再循环流(VIII)的组成。调节新鲜甲醇的量从而使得在第一反应器的进料中达到 1.14 的甲醇对异丁烯摩尔比。

[0239] 表 5: 实施例 2 中进料流(II)、新鲜甲醇(IX)和再循环流(VIII)的组成。

[0240]

	提余液 I (II)	新鲜甲醇 (IX)	再循环流 (VIII)
质量流量 [kg/h]	10000.0	502.8	2109.4
质量比 [kg/kg]			
二甲醚			0.000025
异丁烷	0.025000		
异丁烯	0.350000		0.000203
1-丁烯	0.340000		
1,3-丁二烯	0.001500		
正丁烷	0.080000		
2-丁烯	0.202850		0.000001
C5-烃	0.000150		0.001300
MTBE			0.147283
2-甲氧基丁烷			0.004743
甲醇		0.997500	0.841886
叔丁醇			0.001342
水	0.000500	0.000250	0.000800
二异丁烯			0.002416

[0241] C4- 烃流 (II)、新鲜甲醇 (IX) 和含甲醇的再循环流 (VIII) 被混合并在根据图 2 的变体 [a1] 中被输入反应器 R-11、R-12 和 R-13。

[0242] 使流 (II) 中存在的异丁烯在三个串联连接的绝热固定床反应器中反应, 其中第一个反应器设置为循环反应器, 如图 2 所示。假定用 **Amberlyst® 15** (Rohm&Haas) 填充所述反应器。反应器 R-11 被模拟为具有 18m³ 的容积, R-12 为 10m³, R-13 为 5m³。反应器 R-11 的进口温度为 40℃, 假定的再循环流量为 28300kg/h。反应器 R-12 的进口温度为 40℃, 反应器 R-13 的进口温度为 35℃。在这些条件下, 在所有三个反应器内都获得了约 97.8% 的异丁烯转化率。作为副反应, 在所用的动力学模型中考虑了由异丁烯和水形成 TBA, 异丁烯二聚形成二异丁烯, 甲醇反应形成 DME 和水, 以及由正丁烯形成 2- 甲氧基丁烷。由此得到了表 6 所示的反应器输出物 (VI) (塔 T-21 的进料) 的组成。

[0243] 表 6 : 实施例 2 中塔 T-21 的进料流 (IV)、馏出物和塔底产物 (XVI) 的组成

[0244]

	T-21的进料 (IV)	T-21的馏出物 (X)	T-21的塔底产物 (XVI)
质量流量 [kg/h]	12612.2	6714.1	5898.1
质量比 [kg/kg]			
二甲醚	0.000394	0.000888	
异丁烷	0.019822	0.037235	
异丁烯	0.006077	0.000169	0.000001
1-丁烯	0.269581	0.506313	0.000099
1,3-丁二烯	0.001189	0.002233	0.000001
正丁烷	0.063431	0.119125	0.000032
2-丁烯	0.160274	0.299307	0.000844
C5-烃	0.000336		0.000719
MTBE	0.447633		0.976586
2-甲氧基丁烷	0.001678		0.005414
甲醇	0.025947	0.034285	0.008509
叔丁醇	0.002298		0.005518
水	0.000278	0.000445	0.000007
二异丁烯	0.001061		0.002269

[0245] 为MTBE蒸馏假定了根据图5的变体[b3]。因此反应器输出物(IV)被输入塔T-21。该塔设置为反应蒸馏。该塔具有(包括催化剂区在内)75个理论塔板,催化剂区位于从顶上开始数起板15到板50上,且进料被引入到板60之上。假定催化剂容积为0.2m³每板,其中采用KataMax(R)填充物(Koch-Glitsch),用Amberlyst® 15(Rohm&Haas)充满。该塔工作在0.9的回流比和0.6MPa_(绝对)的压力下。顶部温度为51.4℃,底部温度为120.9℃。在这些边界条件下,该反应蒸馏塔中的异丁烯转化率为98%。

[0246] 塔底产物(XVI)主要由MTBE(约98%质量)构成且符合燃料级MTBE的商品规格。特别是,TBA含量小于1%质量,参见表6。馏出物(X)主要由C4烃以及由甲醇、在MTBE合成中形成的DME以及水构成。如图5所示,通过用水萃取可除去甲醇。可通过已知方法对从所述萃取获得的不含甲醇的C4(XIII)烃进行后处理,以产生高纯度1-丁烯。关于这一点,重要的是流(X)的异丁烯含量,基于1-丁烯的含量计,小于350ppm。由此在除去丁二烯或使丁二烯在选择加氢中反应之后可以通过纯蒸馏的方法获得符合商业异丁烯规格(例如在1-丁烯中异丁烯的含量<2000ppm)的高纯度1-丁烯。

[0247] 表7:实施例2中塔T-22的馏出物(L)和塔底产物(XVIII)以及塔T-23的塔底产物(XV)的组成。

[0248]

	T-22的馏出物 (L)	T-22的塔底产物 (XVIII)	T-23的馏出物 (V)	T-23的塔底产物 (XV)
质量流量 [kg/h]	6.7	5891.4	5747.4	143.9
质量比 [kg/kg]				
二甲醚				
异丁烷	0.000158			
异丁烯	0.001252			
1-丁烯	0.086129	0.000001	0.000001	
1,3-丁二烯	0.000712			
正丁烷	0.028309			
2-丁烯	0.677852	0.000071	0.000073	
C5-烃	0.036666	0.000678	0.000695	
MTBE	0.100000	0.977588	0.982811	0.769032
2-甲氧基丁烷	0.000020	0.005420	0.002100	0.137986
甲醇	0.067130	0.008442	0.008653	
叔丁醇		0.005525	0.005662	0.000023
水	0.001771	0.000005	0.000005	
二异丁烯		0.002271		0.092959

[0249] MTBE 流 (XVI) 仍包含总共约 1700ppm 的 C4 和 C5 烃。在塔 T-22 中, 这些 C4 和 C5 烃被从此流中去除, 直至残余含量为 750ppm 质量。该塔具有 52 个理论塔板并工作在 212 的回流比和 4.5MPa_(绝对) 的压力下。进料 (XVI) 在板 22 (从顶部数) 之上引入。顶部的温度为 48.1℃, 底部的温度为 107.3℃。此塔的馏出物 (L) 具有残余含量为 10% 质量的 MTBE。通过提高回流比和 / 或塔板数可以进一步降低 MTBE 含量。表 7 显示了来自塔 T-22 的馏出物流 (L) 和塔底流 (XVIII) 的组成。

[0250] 已基本上去除了低沸点化合物的 MTBE 流 (XVIII) 被输入塔 T-23, 其中在底部主要分离出二异丁烯和 2-甲氧基丁烷 (XV)。该塔具有 95 个理论塔板并工作在 5.9 的回流比和 0.95MPa_(绝对) 的压力下。流 (XVIII) 在板 28 (从顶部数) 之上引入。顶部的温度为 144.1℃, 底部的温度为 149.16℃。作为塔顶产物 (V) 获得含多于 98% 质量 MTBE 的气态馏分。馏出物的 2-甲氧基丁烷含量被设为 2100ppm 质量 (参见表 7)。塔底产物 (XV) 中的 MTBE 含量可通过提高回流比和 / 或分离能力而得到降低。由于所述塔在高压下的工作方式, 进料中存在的几乎所有 TBA 都被蒸馏到塔顶产物 (V) 中。

[0251] 在进一步加热到反应温度之后, MTBE 馏分 (V) 根据图 1 被输入工艺步骤 [c] 的裂解反应器。假定裂解反应器被模拟成具有 5.5m³ 的反应器容积, 并充满形式上由氧化镁、氧

化铝和氧化硅组成的催化剂,所述催化剂的制造记述在专利 DE102006040432.7 中。

[0252] 反应器工作在 298℃和 0.75MPa_(绝对)下。在这些反应条件下,获得约 94%的 MTBE 转化率,且 2-甲氧基丁烷的转化率为约 17%。由于在反应器进料中 2-甲氧基丁烷的比例被限制在 2100ppm 质量,所以尽管 2-甲氧基丁烷裂解成 2-丁烯,但并不会危及异丁烯产物中的直链丁烯的商品规范。反应器输出物包含通过 DME 形成和 TBA 裂解形成的水,约 6000ppm。反应器输出物 (IV) 的组成被显示在表 8 中。

[0253] 表 8:实施例 2 中裂解反应器的产物 (VI)、塔 T-41 的馏出物流 (XVII) 和塔底流 (VII)、以及塔 T-51 的塔底产物 (XLI) 的组成。

[0254]

	裂解反应器 的产物 (VI)	T-41的 馏出物 (XVII)	T-41的塔 底产物 (VII)	T-51的塔 底产物 (XLI)
质量流量 [kg/h]	5747.4	3610.3	2137.1	27.7
质量比 [kg/kg]				
二甲醚	0.011201	0.017817	0.000025	
异丁烷				
异丁烯	0.594182	0.945788	0.000200	
1-丁烯	0.000001	0.000001		
1,3-丁二烯				
正丁烷				
2-丁烯	0.000301	0.000479	0.000001	
C5-烃	0.000695	0.000347	0.001283	
MTBE	0.054055		0.145371	
2-甲氧基丁烷	0.001741		0.004682	
甲醇	0.330802	0.034738	0.830956	0.000005
叔丁醇	0.000493		0.001325	
水	0.005642	0.000829	0.013773	0.999995
二异丁烯	0.000887		0.002385	

[0255] 为裂解产物的精制假定了根据图 8 的变体 [d1]。因此,反应器输出物 (IV) 被部分冷凝和以两相形式输入塔 T-41。该塔具有 42 个理论塔板并工作在 0.3 的回流比和 0.65MPa_(绝对)的压力下。进料流 (VI) 在板 28(从顶部数)之上引入。顶部温度为 50.8℃,底部温度为 117.0℃。塔底产物主要由未反应的 MTBE(约 15%质量)和甲醇(约 83%质量)以及进料流中存在的大部分水(约 1.4%质量)构成,参见表 8。

[0256] 塔顶产物 (XVII) 为具有大于 94%质量异丁烯的纯度的异丁烯。可靠地保证了典

型的异丁烯规格中要求的直链丁烯限制 ($< 1000\text{ppm}$ 质量) 和 C5 烃限制 ($< 1000\text{ppm}$ 质量), 也参见表 3。如图 12 所示, 甲醇在必要时可通过用水萃取而除去。残余的水和二甲醚可借助于随后的蒸馏分离出去, 异丁烯 (XLIX) 可被浓缩到大于 99.9% 质量的纯度。

[0257] 为流 (VII) 的干燥假定了根据图 10 的变体 [e1]。因此塔 T-41 的塔底流 (VII) 被输入塔 T-51。该塔具有 32 个理论塔板并工作在 0.7 的回流比和 $0.11\text{MPa}_{(\text{绝对})}$ 的压力下。进料流 (VII) 在板 14 (从顶部数) 之上引入。顶部温度为 61.7°C , 底部温度为 102.3°C 。

[0258] 水被从馏出物流中分离, 直到 800ppm 的残余量 (参见表 5 中的流 (VIII)), 馏出物被再循环到工艺步骤 a)。该塔的塔底流出物几乎完全由含 5ppm 的残余甲醇的纯水构成。

[0259] 实施例 3 : (非根据本发明)

[0260] 实施例 3 用作对比实施例且不包括本发明的方法。因此, 考虑了一个根据图 1 的方法, 但不含步骤 [e] 即再循环流 (VII) 的干燥和相应的水的去除。异丁烯的反应以类似于实施例 2 的方式根据如图 2 所示的变体 [a1] 进行, MTBE 蒸馏根据如图 5 所示的变体 [b3] 进行, 裂解产物的精制根据如图 8 所示的变体 [d1] 进行。在实施例 3 中, 来自步骤 [d] 的流 (VII) 被再循环到步骤 [a]。

[0261] 类似于实施例 2, 假定 10000kg/h 的流 (II) 为装置的进料。流 (II)、引入的新鲜甲醇和来自步骤 [d] 的再循环流 (VII) 的组成显示在表 9 中。流 (II) 和流 (IX) 的组成与实施例 2 相比未发生变化, 参见表 5。同样调节新鲜甲醇的量从而使得在第一反应器的进料中达到 1.14 的甲醇对异丁烯摩尔比。

[0262] 表 9 : 实施例 3 中进料流 (II)、新鲜甲醇 (IX) 和再循环流 (VII) 的组成。

[0263]

	提余液 I (II)	新鲜甲醇 (IX)	再循环流 (VII)
质量流量 [kg/h]	10000.0	518.1	2109.1
质量比 [kg/kg]			
二甲醚			0.000056
异丁烷	0.025000		
异丁烯	0.350000		0.000200
1-丁烯	0.340000		
1,3-丁二烯	0.001500		
正丁烷	0.080000		
2-丁烯	0.202850		0.000001
C5-烃	0.000150		0.001097
MTBE			0.148802
2-甲氧基丁烷			0.004200
甲醇		0.997500	0.832828
叔丁醇			0.000008
水	0.000500	0.000250	0.010962
二异丁烯			0.001845

[0264] C4- 烃流 (II)、新鲜甲醇 (IX) 和含甲醇的再循环流 (VII) 被混合并在如图 2 所示的变体 [a1] 中被输入反应器 R-11、R-12 和 R-13。反应器的排列、反应器尺寸和进口温度与实施例 2 相比未发生变化。

[0265] 再循环流 (VII) 包含约 1.1% 质量的水, 因此含的水比实施例 2 (其中的流 (VIII)) 中多得多。由实施例 1 可以看出, 在其它边界条件相同的情况下, 在更高的水浓度下异丁烯向 MTBE 的转化率降低。因此, 在实施例 3 中在所有三个反应器内都仅获得了约 68.1% 的异丁烯转化率 (在实施例 2 中为 97.8%)。反应器输出物 (IV) 的相应组成显示在表 10 中 (塔 T-21 的进料)。其中, 尤其是在实施例 3 中反应器输出物 (IV) 的 TBA 含量明显高得多, 为约 8000ppm (在实施例 2 中为约 2200ppm)。

[0266] 表 10 : 实施例 3 中塔 T-21 的进料流 (IV)、馏出物和塔底产物 (XVI) 的组成。

[0267]

	T-21的进料 (IV)	T-21的馏出物 (X)	T-21的塔底产物 (XVI)
质量流量 [kg/h]	12627.2	7371.0	5256.2
质量比 [kg/kg]			
二甲醚	0.000659	0.001507	
异丁烷	0.019799	0.033916	
异丁烯	0.088515	0.080591	0.000016
1-丁烯	0.269260	0.461209	0.000077
1,3-丁二烯	0.001188	0.002034	0.000001
正丁烷	0.063355	0.108517	0.000023
2-丁烯	0.160304	0.273468	0.000777
C5-烃	0.000302		0.000726
MTBE	0.311137		0.902868
2-甲氧基丁烷	0.001238		0.004278
甲醇	0.074873	0.038018	0.068855
叔丁醇	0.008065		0.020294
水	0.000624	0.000739	0.000447
二异丁烯	0.000683		0.001640

[0268] 同样,为MTBE蒸馏假定了如图5所示的变体 [b3],其中如实施例2中一样,塔T-21被设置为反应蒸馏。理论塔板数、催化剂容积、回流比和塔压力与实施例2相比保持不变。顶部温度为51.0℃,底部温度为110.7℃。在这些边界条件下,该反应蒸馏塔中的异丁烯转化率为约47%。

[0269] 塔底产物(XVI)主要由MTBE(约90%质量)、甲醇(约7%质量)和TBA(约2%质量)构成。因此所述流不符合燃料级MTBE的商品规格(标准规格:TBA含量小于1%质量且甲醇含量小于1%质量)。馏出物(X)主要由C4烃以及由甲醇、在MTBE合成中形成的DME以及水构成。如图5所示,甲醇可通过用水萃取而除去。由于MTBE合成中升高的水含量导致异丁烯转化率变差,所以流(X)的异丁烯含量(基于1-丁烯含量计)为约17%。因此,不能通过已知方法对萃取之后的不含甲醇的C4烃(XIII)直接进行后处理产生高纯度1-丁烯。在除去丁二烯或使丁二烯在选择加氢中反应之后通过纯蒸馏的方法不能获得高纯度1-丁烯(标准规格:在1-丁烯中异丁烯的含量<2000ppm)。由于因平衡施加的限制之故为在简单的固定床反应器中(适当时还有反应蒸馏)达到要求的规格导致异丁烯含量过高,所以1-丁烯中存在的异丁烯也不可能在第二MTBE级(图7中的R-22)反应。

[0270] 表11:实施例3中塔T-22的馏出物(L)和塔底产物(XVIII)以及塔T-23的塔底产物(XV)的组成。

[0271]

	T-22的馏出物 (L)	T-22的塔底产物 (XVIII)	T-23的馏出物 (V)	T-23的塔底产物 (XV)
质量流量 [kg/h]	5.5	5250.7	5028.8	221.9
质量比 [kg/kg]				
二甲醚				
异丁烷	0.000099			
异丁烯	0.015489			
1-丁烯	0.073655	0.000001	0.000001	
1,3-丁二烯	0.000660			
正丁烷	0.021950			
2-丁烯	0.673179	0.000076	0.000079	
C5-烃	0.050616	0.000674	0.000703	
MTBE	0.100000	0.903705	0.924709	0.427689
2-甲氧基丁烷	0.000017	0.004282	0.002100	0.053740
甲醇	0.047796	0.068876	0.071916	
叔丁醇		0.020315	0.000043	0.479732
水	0.016538	0.000430	0.000449	
二异丁烯		0.001641		0.038839

[0272] MTBE 流 (XVI) 仍包含总共约 1600ppm 的 C4 和 C5 烃。在塔 T-22 中, 这些 C4 和 C5 烃被从此流中分离, 直至残余含量为 750ppm 质量。该塔工作在 192 的回流比下, 理论塔板数和塔压力与实施例 2 相比未发生改变。顶部温度为 48.3°C, 底部温度为 100.8°C。表 11 显示了塔 T-22 的馏出物流 (L) 和塔底流 (XVIII) 的组成。

[0273] 已基本上去除了低沸点化合物的 MTBE 流 (XVIII) 被输入塔 T-23。在实施例 3 中, 不含根据步骤 e) 所述的本发明的水去除步骤。因此, 通过 TBA 裂解和醚裂解中的 DME 形成所形成的水完全被返回到合成, 多于 50% 的所述水在那里被再次转化成 TBA 并由此与 TBA 结合被返回到裂解。如果没有排出 TBA, TBA 或水将由此在该过程中不断累积, 将不可能保持稳态运行。因此, 在实施例 3 的塔 T-23 中, 在塔底不仅要分离二异丁烯和 2-甲氧基丁烷还要分离 TBA。为此, 与实施例 2 相比塔的压力被降低 0.2MPa_(绝对), 理论塔板数保持不变。所述塔工作在 2.6 的回流比下。顶部温度为 73.2°C, 底部温度为 87.6°C。由于在低压下 MTBE 和 TBA 的压力共沸物消失, 在这种工作模式下 TBA 被在塔底排出。调节底部的 MTBE 含量以使如实施例 2 一样 2% 的存在于进料流 (XVIII) 中的 MTBE 被在底部排出。作为塔顶产物 (V) 获得含多于 92% 质量 MTBE 和 8% 质量甲醇的流体馏分。馏出物的 2-甲氧基丁烷含量, 如实施例 2 中一样, 被设为 2100ppm 质量 (参见表 11)。

[0274] 与实施例 2 相比,由于塔 T-23 中的低压之故,MTBE 馏分 (V) 不能不经压缩而以气态形式输入步骤 [c] 的裂解反应器。因此,在实施例 3 中,MTBE 馏分 (V) 被以液态形式从塔 T-23 中排出,压缩到大于反应压力的压力,完全汽化并最终在进一步加热到反应温度之后输入到裂解反应器。裂解反应器的容积和压力与实施例 2 相比未发生变化。反应器工作在 298℃。在这些反应条件下,获得约 93% 的 MTBE 转化率,且 2-甲氧基丁烷的转化率为约 16%。反应器输出物 (IV) 的组成被显示在表 12 中。

[0275] 表 12:实施例 3 中裂解反应器的产物 (VI) 和塔 T-41 的馏出物流 (XVII) 的组成。

	裂解反应器的产物 (VI)	T-41 的馏出物 (XVII)
质量流量 [kg/h]	5028.8	2919.7
质量比 [kg/kg]		
二甲醚	0.011522	0.019804
异丁烷		
异丁烯	0.548113	0.943912
1-丁烯	0.000001	0.000001
1,3-丁二烯		
正丁烷		
2-丁烯	0.000294	0.000506
C5-烃	0.000703	0.000419
MTBE	0.062409	
2-甲氧基丁烷	0.001762	
甲醇	0.369455	0.034726
叔丁醇	0.000003	
水	0.004964	0.000631
二异丁烯	0.000774	

[0276] 同实施例 2 中一样,为精制裂解产物,假定了如图 8 所示的变体 [d1]。塔 T-41 的理论塔板数、塔压力和回流比与实施例 2 相比未发生改变。顶部温度为 50.8℃,底部温度为 116.9℃。塔底产物 (VII) 主要由未反应的 MTBE (约 15% 质量) 和甲醇 (约 93% 质量) 以及进料流中存在的大部分水 (约 1.1% 质量) 构成,参见表 9。在实施例 3 中,流 (VII) 被直接再循环到步骤 a)。

[0277] 比较实施例 2 (根据本发明的) 和实施例 3 (非根据本发明的),能够清楚地展现出本发明的方法的优点。由于缺少步骤 e),所以在实施例 3 中因 MTBE 合成中升高的水的比例和与之相关的反应抑制而导致异丁烯转化率明显降低,以致于在相同的边界条件下既不能产生符合规格的 1-丁烯也不能产生符合规格的燃料级 MTBE。而且,步骤 e) 的缺失使得必

须在步骤 b) 中排出 TBA。这一方面导致由与 TBA 结合在一起的异丁烯导致的增大的异丁烯损失, 另一方面导致提高的能耗, 因为在所述低压下, 不再能以气态形式从塔 T-23 排出和直接引入到裂解反应器。

[0279] 如果为了对反应施加正面影响而向醚裂解中引入水蒸汽, 或者为避免腐蚀在醚裂解之后的工艺步骤中引入碱, 则会进一步增大没有步骤 e) 的根据本发明的水的去除的方法的缺陷。

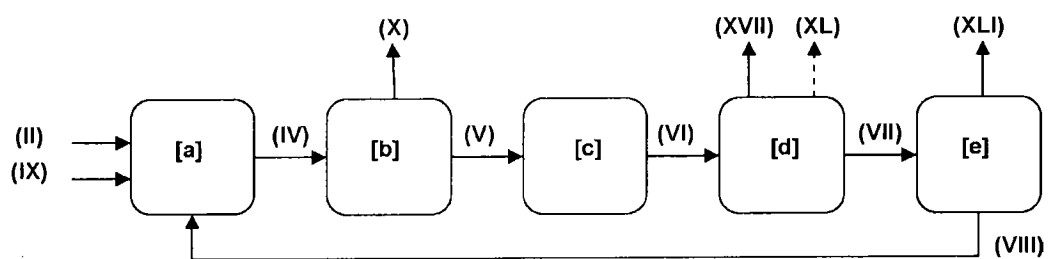


图 1

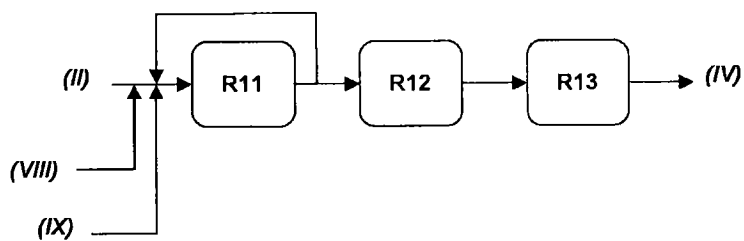


图 2

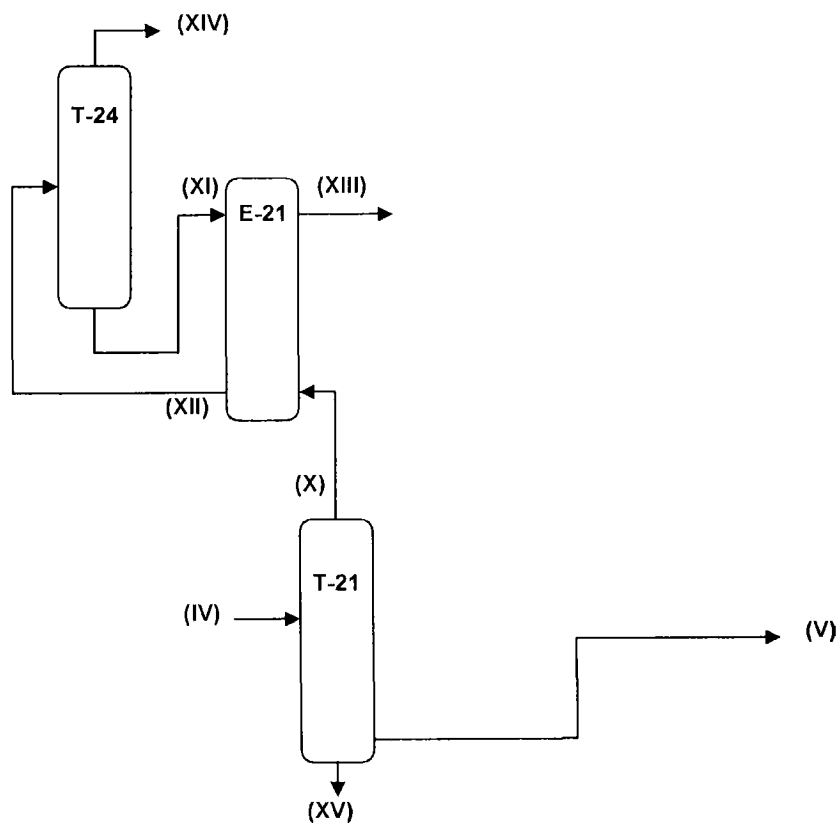


图 3

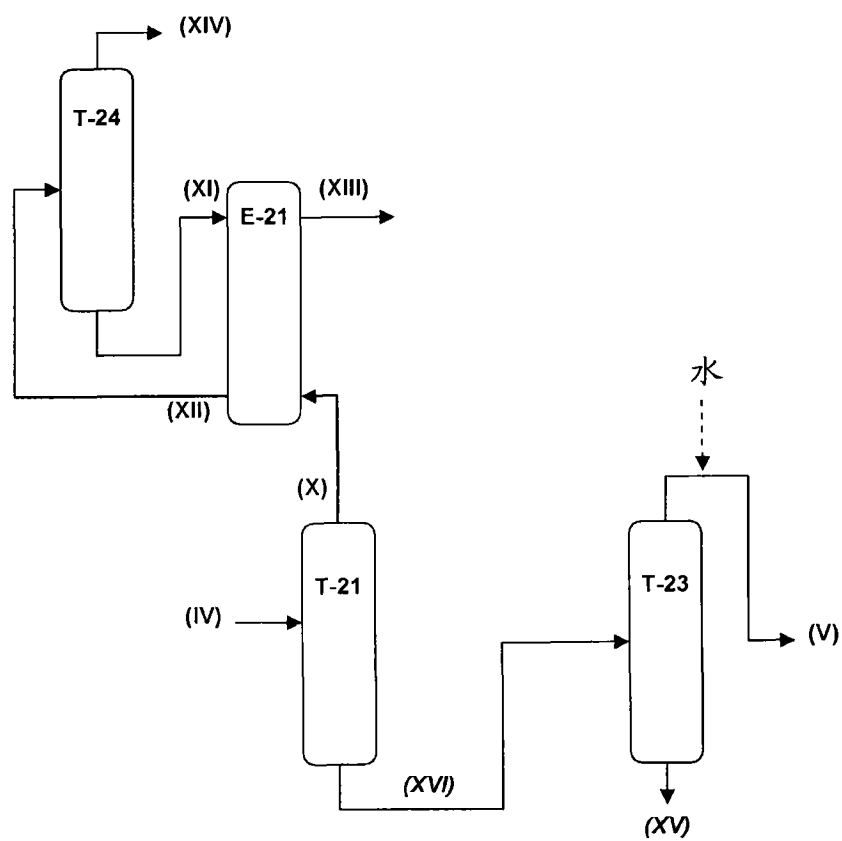


图 4

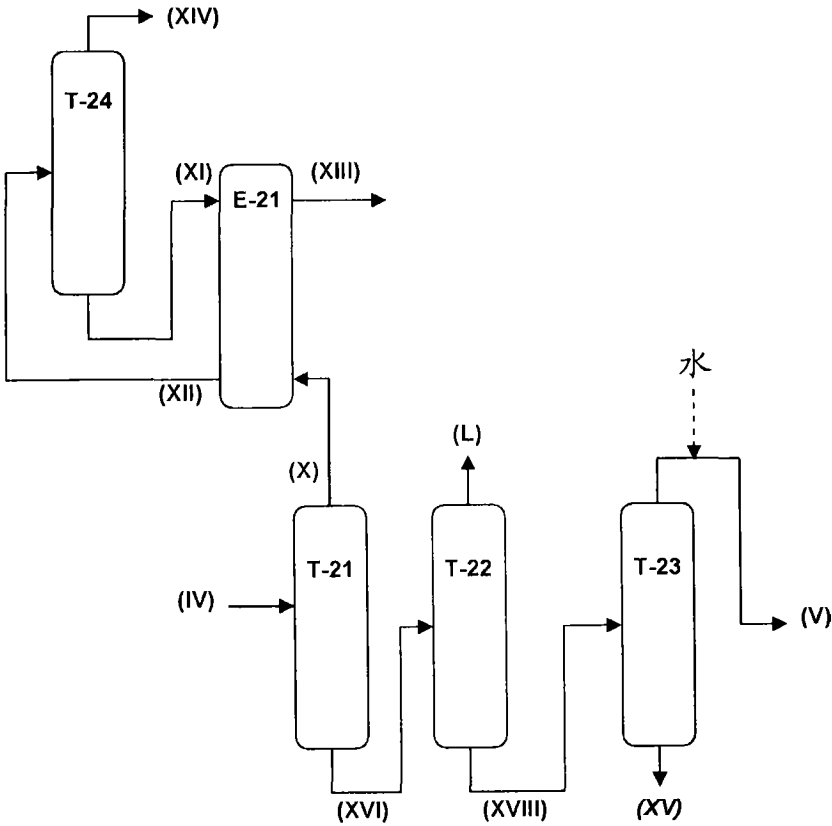


图 5

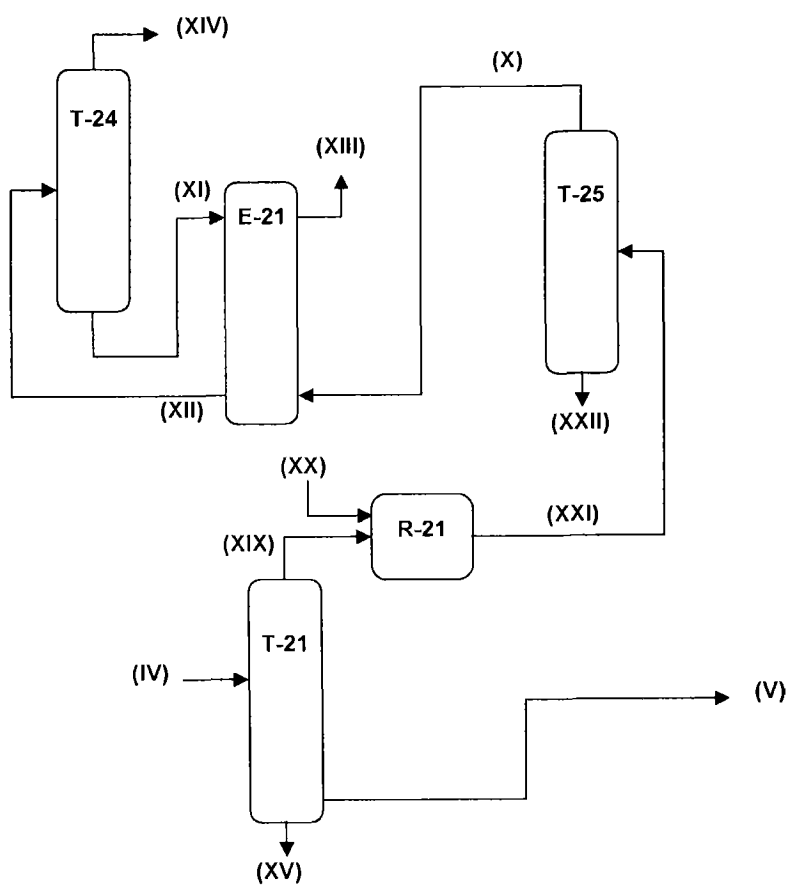


图 6

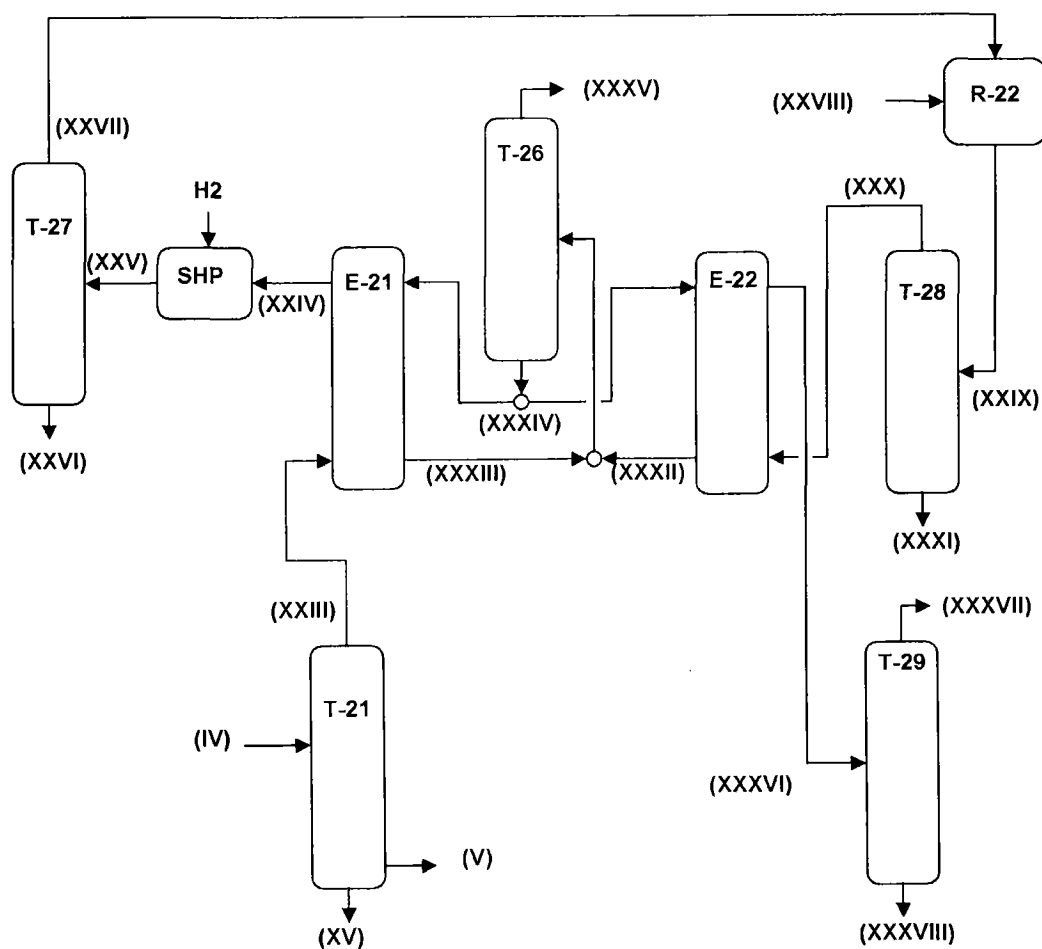


图 7

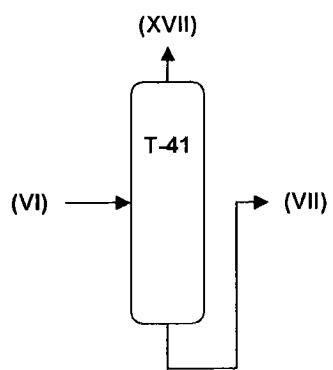


图 8

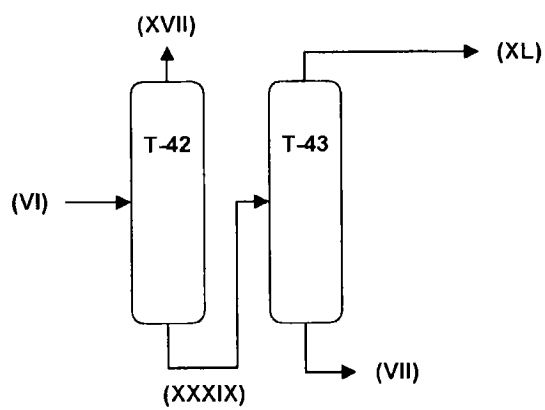


图 9

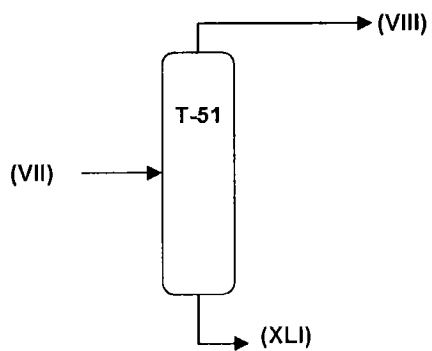


图 10

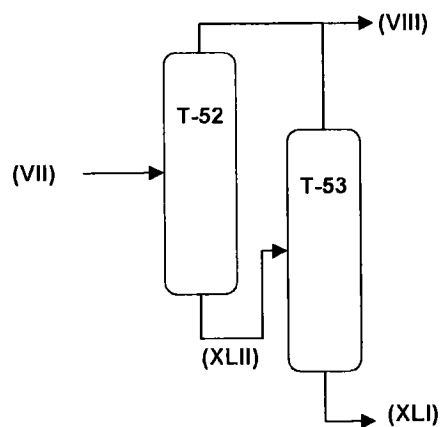


图 11

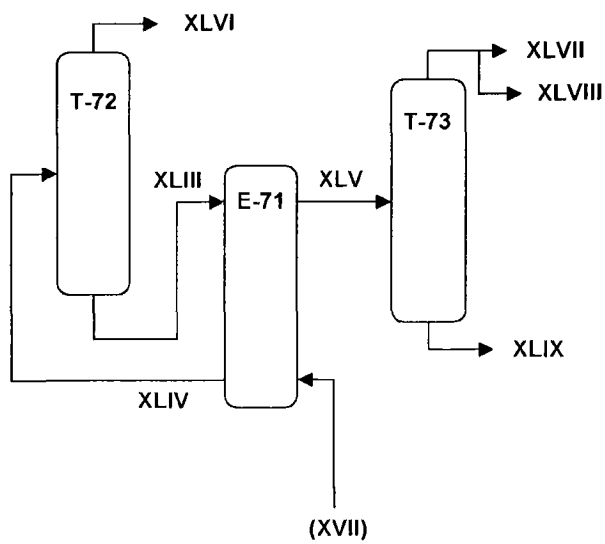


图 12