

〔19〕中华人民共和国专利局

〔11〕公开号 CN 1058582A



〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕 申请号 91105276.3

〔51〕 Int.Cl⁵
C07C 43 / 04

〔43〕 公开日 1992 年 2 月 12 日

〔22〕申请日 91.8.1

〔30〕优先权

〔32〕90.8.1 〔33〕IT 〔31〕21160 A / 90

〔71〕申请人 埃尼里塞尔什联合股票公司

地址 意大利米兰

共同申请人 斯南普罗吉蒂联合股票公司

埃克福尔联合股票公司

〔72〕发明人 多梅尼克·桑菲里普 马丽亚·卢皮里
弗朗西斯克·安丝罗蒂

〔74〕专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部
代理人 徐汝翼

C07C 41 / 06

说明书页数: 6

附图页数: 4

〔54〕发明名称 制备叔烷基醚的工艺和反应蒸馏设备

〔57〕摘要

开发了一种用精馏塔由异构烯烃和脂肪醇制备叔烷基醚,特别是甲基叔丁基醚(MTBE)的工艺,在其中,精馏塔的主要特点是可使得反应混合物能相对于同一精馏塔的轴线,以横向越过催化塔盘流动。

权 利 要 求 书

1. 由异构烯烃和脂肪醇制备叔烷基醚特别是甲基叔丁基醚的方法，该方法包括以下步骤：

* 将含有异构烯烃以及可能还含有部分脂肪醇的烃类原料加入装有塔盘的精馏塔，塔中的一些塔盘装有催化床层，它们可由一组或一块常规蒸馏塔盘将其相互分隔开来。

* 至少部分脂肪醇是单独地在靠近精馏塔顶处加入；

* 上述异构烯烃在载有催化床层的塔盘上与上述醇反应，同时上述催化床层浸设在反应混合物中；

* 在精馏塔盘以及在载有催化剂的塔盘上，醚产品与其它化合物分离，基本上纯的醚作为塔底产品物流得到；原料中未反应的烃类及可能的醇与上述烃类的共沸混合物，由塔顶物流中得到，其特征在于：

在上述装有塔盘的基本上是立式圆柱形的精馏塔中，在其内部实现了叔烷基醚的形成和叔烷基醚与相混的烃类和化合物分离；液体反应混合物则相对同一精馏塔的轴向以横截的方向通过置于塔盘上的催化床层。

2. 按照权利要求1所述的工艺，塔中反应混合物相对于同一塔的轴线呈径向流动。

3. 按照权利要求1的工艺，塔中反应混合物相对于同一塔的轴线呈横截方向由置于催化塔盘上的催化床层的一个侧面向另一个侧面流动。

4. 按照权利要求1的工艺, 在其中, 叔烷基醚的形成和与相混的烃类和化合物的分离是在压力为200至3000 Kpa, 温度为室温至200℃范围的条件下完成的。

5. 按照权利要求1的工艺, 塔中压力范围为500至2000 Kpa, 温度范围为45℃至150℃。

6. 反应蒸馏的设备该设备, 包括主要由一个催化剂塔盘和(可能地)一个常规蒸馏塔盘组成的一个和多个区域, 其特征在于催化塔盘由一个或一个以上的单元组成, 每一单元包括一个催化床层、二根溢流管和一个非催化室, 催化床层置于适合的支承体内, 以使液体反应混合物通过相对于该设备的轴线以横向流动流经此催化床层, 并保留装入的催化剂。

7. 按照权利要求6的设备, 其中催化床层置于一个合适的支承中, 该支承使液体混合物由该床层的外侧壁面通过催化床层向内壁面流动。

8. 按照权利要求6的设备, 其中, 催化床层置于一个合适的支承中, 该支承使液体混合物通过催化床层由该床层的内侧壁面向外侧壁面流动。

9. 按照权利要求6的设备, 其中催化床层置于一个合适的支承中, 该支承使液体混合物从催化床层的一侧端流向另一侧端。

制备叔烷基醚的工艺和反应蒸馏设备

本发明涉及用反应精馏以及适于预定目的的设备，由异构烯烃以及脂肪醇制备叔烷基醚的工艺。

为了简单，下面有时在所披露的说明中举出了甲基叔丁基醚 (M T B E) 的制备，但是可以理解，此工艺对于所有其它的叔烷基醚的制备也是完全有效的，可以认为，各组份和各产品沸点之间的差异为同一数量级。

本发明的工艺可用于所有这些场合，即在其中反应条件与蒸馏兼容，其中一种或多种反应物的沸点不同于一种或多种反应产品的沸点。

工业上，甲基叔丁基醚是由 C₄ 烃馏份中的异丁烯，在通常由磺化苯乙烯一二乙烯基苯树脂构成的催化剂存在下，在温度为室温至约 100℃ 的条件下，与甲醇反应得到的 (U S 3, 979, 461; I T 1, 012, 686)。

由以相同申请人各称公开的意大利专利 1, 137, 527 可知，在一台单一的有分馏塔板同时在许多塔板上装有球形催化剂颗粒构成的催化剂薄层的设备中，可实现 M T B E 的形成反应，并使上述 M T B E 反应产品与烃和与之伴同的化合物分隔。

特别是，在上述专利中，示出了采用有向上的液体流和蒸气通过每一催化剂床层流动的一系列催化区，在每一催化床层中催化剂总是被液体淹没。

遗憾的是，由于在特定的工艺条件下，特别是催化床层太厚时，催化床层的压力降太大这一事实，上所披露的工艺在某些情况下是有一些缺点的。

在近期的专利中，亦即在美国专利 4, 847, 431 中指出，大多数这些流体力学问题可以得到解决，使流体向下通过催化剂床层流动，同时维持蒸气流总是向上流动。

虽然可采用此权宜之计，但通过床层的压力降还是相对较大。

现在，本专利申请人发现，借助于使液相横向通过催化剂床层流动，压力降可以有效地降低。

按照本发明，由异构烯烃和脂肪醇制备叔烷基醚，特别是甲基叔丁基醚的工艺，由以下步骤组成：

- * 将含有异构烯烃和可能含有部分脂肪醇的烃类原料送至装有塔盘的精馏塔，塔中一些上述塔盘装有例如由磺化苯乙烯一二乙烯基苯树脂构成的催化剂床层，它们可用一组或一块常规蒸馏塔盘（或筛板，浮阀板，泡罩板）互相分开。

- * 至少部分脂肪醇在靠近精馏塔顶处单独加入。

- * 上述异构烯烃与上述醇在载有催化剂床层的塔盘上反应，且上述催化剂床层浸设在反应混合物中。

- * 醚产品在蒸馏塔盘上和载有催化剂床层的塔盘上与其它化合物分隔，基本上纯的醚由塔底产品物流得到；原料中未反应的烃类与可能含有的醇一作为与上述烃类的共沸混合物，则作为塔顶物流得到。

其特征在于在上述装有塔盘的基本上是立式圆柱形的精馏塔中实现了叔烷基醚的形成和叔烷基醚与相混的烃类和化合物的分离。流体反应混合物则通过安置在催化剂塔盘上的催化剂床层以相对于同一精馏塔的轴

线呈横截方向流动。

术语“横截”，也意味着包含“相对于催化剂床层呈径向”。特别是，液相的流动能通过催化剂床层由外向内进行，亦即，由同一床层的外侧壁向内壁；或由内向外，亦即；由同一床层的内侧壁向外壁，或由一侧端向另一侧端 即由靠近从上面塔盘输送液体的溢流管的床层一侧向同一催化床层的相对壁面流动。

本发明的工艺是在压力为 200 至 3000 K p a，最好是在 500 至 2000 K p a 范围内，温度为室温至 200℃ 范围内，最好为 45℃ 至 50℃ 条件下完成。

蒸馏塔的回流比应保持在 0.5 至 1.5 范围内，最好为 1 至 10。

催化剂可为粒状，园柱体、球形，最为通常的、可由对生产和使用最为有利的任意形状的颗粒组成。催化剂也可以是小尺寸的，如为直径处于 0.5 至 1 毫米范围内的球状颗粒。

本发明的进一步的目的是提供适于任一反应蒸馏工艺中所使用的设备，例如在那些产品和反应物易于分离的，完成包括化学平衡反应的工艺中所用的设备，从工业生产的观点，这些产品和反应物的挥发特性应使它们能够容易地和有利地分离。

特别是，上述设备适用于制备叔烷基醚，例如 MTBE、ETBE（乙基叔丁基醚），TAME（叔烷基甲基醚），由丙烯和苯制备枯烯、由 MTBE 制备异丁烯，用烯烃使异链烷烃烷基化。

反应蒸馏设备包括主要含一个蒸馏塔盘，也可能是常规塔盘的一个或多个区域，其特征为，塔中的催化塔盘由一个或多个单元组成，每一个单元包括一个催化床层、两根溢流管和一个非催化室，催化床层有一个合适的支承，允许液体反应混合物可相对于同一设

备的轴线以横向通过同一床层流动，同时能保持装入其中的催化剂，

现在参考附图以更详细地公开本发明，但对具体实施方案并无限制之意。

特别是所说的图涉及精馏塔催化区的不同形状，其形状能使反应混合物呈横向流动，特别是使其通过催化床层呈径向流动。

为了简单起见，在上述图中所述的催化剂塔盘是由一个单独的部件构成。

在图 1 (a) 和 (b) 中，画出了设备的一个区域，它包括一块常规型式的蒸馏塔盘 (1) (它可以是筛板、浮阀塔盘或泡罩塔盘) 和一块催化塔盘 (2) (它包含有一个催化床层 (3)，二根溢流管 (4) 和 (5)) 以及一个非催化室 (6)。

液体反应混合物 (7) 向下通过溢流管 (5) 流至蒸馏塔盘 (1)，由此处，它接着向下通过溢流管 (4) 向催化塔盘 (2) 流动，并相对于设备的轴线以横向，由同一床层的外壁向上述床层的最内侧壁，通过催化床层 (3) 流动。

流过催化床层 (3) 以后，液体反应混合物流入非催化室 (6)，并通过溢流管 (5) 流入设备的较低的区域，此处同样可以安装一个或多个蒸馏塔盘，或一个或多个催化床层，或一个或多个催化床层与一个或多个蒸馏塔盘的组合。

催化塔盘的底部 (8) 仅在其相应于含催化剂的床层 (3) 的区域开孔，而该板的上部 (9) 最好封闭或在其相应于上述床层区域开孔，同时在其相应于非催化室 (6) 的区域是敞开的。

蒸气 (10) 通过底部 (8) 上升，进而与催化剂床 (3) 的一部分接触，之后离开非催化室 (6)，最后到达蒸馏塔盘 (1)。

在图 2 (a) 和 (b) 中, 绘出了设备的一个区域, 除了塔盘 (2) 的反应器部分 (8) 也在其相应于非催化室 (6) 的区域开孔以外, 它基本上与图 1 示意画出的部分相似。因此, 部分蒸气 (10) 不通过催化床层。

在图 3 (a) 和 (b) 中, 画出了设备的一个区域, 除了底部 (8) 仅在其相应于非催化室 (6) 区域开孔以外, 它基本上与图 2 示意画出的部分相似, 因此, 所有蒸气 (10) 不通过催化床层。

在图 4 (a) 和 (b) 中, 画出了设备的区域, 除了在催化床层内部设置了管 (11) 以外, 它基本上与前面图中所示意出的区域相似, 通过管 (11), 蒸气 (10) 由塔盘 (2) 下面的塔盘向塔盘 (1) 上升, (8) 的部分没有开孔, 但在其相应于上述管的区域有孔, 以便能使蒸气 (10) 向上通过。

在图 5、6、7、和 8 中, 除了液体反应混合物相对于同一设备的轴线以横向由上述床层的内侧壁向外侧壁通过催化床层 (3) 流动以外, 它们基本上分别与图 1、2、3、和 4 中所示意的相似。

流过催化床层 (3) 以后, 液体反应混物流入非催化室 (6), 并通过溢流管 (5) 向下流入设备的较低区域, 此较低区域也可以安装一块或多块的精馏塔盘和一个或多个以上的催化塔盘, 或 一个或多个催化塔盘和一块或多块蒸馏塔盘组合。

在图 9、10、11 和 12 中, 画出了设备的区域, 除了液体反应混合物的流动方向是相对于同一设备的轴线, 由一侧面向另一侧面, 亦即由接近从设备的上部输送液体的溢流管的侧壁向此催化床层的对壁以横向通过催化床层以外, 大体上分别与图 1、2、3 和 4 或

图 5、6、7 和 8 中所示意的相似。

如在同一催化塔盘上使用了多个部件，则该多个部件共用一个或多个溢流管。

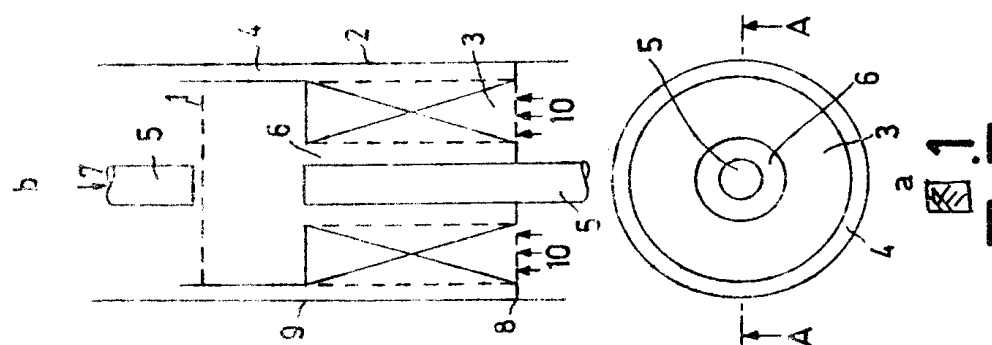
实 施 例

将含有 15 % 异丁烯的由饱和和不饱和 C₄ 烃类构成的烃类原料加入上述图示类型设备中，该设备安装有许多催化床层，并以磺化苯乙烯一二乙烯基苯树脂作为催化剂，同时装有精馏塔盘。按照本发明工艺，在压力约为 10 巴，回流比为 1，以及温度处于 65 °C 至 140 °C 范围条件下，得到了高于 95 % 的异丁烯转化为 MTBE 的转化率。

高纯度的 MTBE 物流可以从塔底获得，塔顶产品基本上没有 MTBE。

这样的结果是在二块催化塔盘之间安装一块精馏塔板得到的。

说明书附图



Sez. A-A

