



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108586208 A

(43)申请公布日 2018.09.28

(21)申请号 201810551943.1

(22)申请日 2018.05.31

(71)申请人 华东理工大学

地址 200237 上海市徐汇区梅陇路130号

(72)发明人 周晓龙 刘静 葛跃娜 丁宁

张海涛

(74)专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225

代理人 杨元焱

(51) Int. Cl.

C07C 41/06(2006.01)

C07C 43/04(2006.01)

C07C 2/28(2006.01)

C07C 11/02(2006.01)

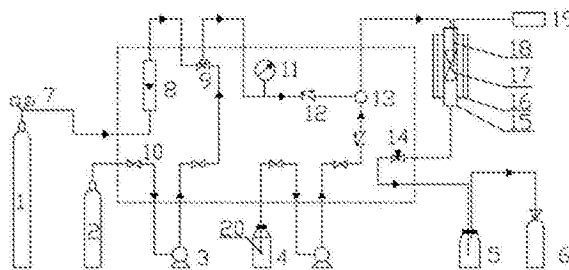
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种利用混合C4与乙醇制备ETBE和C8烯烃的方法

(57)摘要

本发明涉及一种利用混合C4与乙醇制备ETBE和C8烯烃的方法,以含有异丁烯的混合C4和无水乙醇为原料,在固体酸催化剂的作用下通过固定床连续反应装置进行醚化反应和叠合反应,所述混合C4与无水乙醇采用两股进料方式,两者在混合器中混合后共同进入反应器中反应,所述无水乙醇与异丁烯的摩尔比为0.05-0.5,反应时温度控制为20-100℃,反应物通过反应器的质量空速为1-6h<sup>-1</sup>。与现有技术相比,本发明所提出的混合C4与乙醇的叠合-醚化反应,通过改变反应条件,调节产物中ETBE和C8烯烃的比例,在保持较高的异丁烯转化率时,降低丁烯-1的聚合转化率,并提高C8烯烃的选择性,提高叠合油的质量。



1. 一种利用混合C4与乙醇制备ETBE和C8烯烃的方法,其特征在于,以含有异丁烯的混合C4和无水乙醇为原料,在固体酸催化剂的作用下通过固定床连续反应装置进行醚化反应和叠合反应,所述混合C4与无水乙醇采用两股进料方式,两者在混合器中混合后共同进入反应器中反应,所述无水乙醇与异丁烯的摩尔比为0.05-0.5,反应时温度控制为20-100℃,反应物通过反应器的质量空速为1-6h<sup>-1</sup>。

2. 根据权利要求1所述的一种利用混合C4与乙醇制备ETBE和C8烯烃的方法,其特征在于,所述混合C4为C4烷烃混合物,所述异丁烯占混合C4的摩尔浓度为10-100%。

3. 根据权利要求2所述的一种利用混合C4与乙醇制备ETBE和C8烯烃的方法,其特征在于,所述异丁烯占混合C4的摩尔浓度为10-50%。

4. 根据权利要求2所述的一种利用混合C4与乙醇制备ETBE和C8烯烃的方法,其特征在于,所述混合C4包括异丁烯、异丁烷及丁烯-1。

5. 根据权利要求2所述的一种利用混合C4与乙醇制备ETBE和C8烯烃的方法,其特征在于,所述混合C4包括异丁烯、异丁烷、丁烯-1及丁烯-2。

6. 根据权利要求1所述的一种利用混合C4与乙醇制备ETBE和C8烯烃的方法,其特征在于,所述无水乙醇与异丁烯的摩尔比为0.1-0.3。

7. 根据权利要求1所述的一种利用混合C4与乙醇制备ETBE和C8烯烃的方法,其特征在于,反应时温度控制为30-80℃。

8. 根据权利要求1所述的一种利用混合C4与乙醇制备ETBE和C8烯烃的方法,其特征在于,原料反应物通过反应器的质量空速为2-5h<sup>-1</sup>。

9. 根据权利要求1所述的一种利用混合C4与乙醇制备ETBE和C8烯烃的方法,其特征在于,所述固体酸催化剂采用阳离子交换树脂或分子筛。

10. 根据权利要求9所述的一种利用混合C4与乙醇制备ETBE和C8烯烃的方法,其特征在于,所述固体酸催化剂采用强酸性大孔磺酸树脂。

## 一种利用混合C4与乙醇制备ETBE和C8烯烃的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及化学化工技术领域,具体涉及一种利用混合C4与乙醇制备ETBE和C8烯烃的方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,环保要求越来越严,汽油质量趋向无铅、低芳烃、低蒸汽压、高辛烷值方向发展,目前催化裂化汽油存在辛烷值低、烯烃和硫含量偏高等问题。为了得到高品质的汽油,一般会加入一些添加组分。其中,异辛烷、醇类、醚类(MTBE、ETBE)等均是高辛烷值汽油添加组分,但人们发现甲基叔丁基醚(MTBE)的水溶性高并存在潜在的致癌特性,如果使用或储运不当就会造成严重而持久的水资源污染,对环境及人类健康造成严重威胁,美国已全面禁用,同时欧盟和日本等国近年来也开始减少MTBE的使用。因此,人们将注意力转向乙基叔丁基醚(ETBE),与MTBE相比,ETBE的辛烷值更高,蒸汽压更低,且沸点较高,与汽油中的烃类相混不生成共沸混合物,更重要的是其在水中的溶解度只有MTBE的1/4,易被好氧性微生物分解,因此ETBE可成为MTBE的替代品。此外,异辛烷也是一种理想的汽油添加组分,可由异丁烯叠合及加氢得到。

[0003] 国外合成纯ETBE的工艺技术已比较成熟,在西欧和北美一些国家已经实现了工业化生产,所用的催化剂主要是大孔磺酸型阳离子交换树脂。ETBE有两种合成途径:(1)以异丁烯或含有异丁烯的混合C4和含水或无水乙醇为原料;(2)以乙醇和叔丁醇为原料,选择合适的酸性催化剂,同时通过控制反应工艺条件合成高纯度的ETBE。中国专利CN103739453A提出以醚化后液化气中的C4为原料,与乙醇反应生产ETBE,并将反应后剩余的乙醇、C4及包括二甲醚和C8、叔丁醇在内的副产物经过共沸蒸馏塔分离出去,得到纯度较高的ETBE。中国专利CN1780803A提到用异丁烯和从生物物质酒精中蒸馏得到的含水乙醇为原料,在温和的条件下生成ETBE和叔丁醇。CN103044216A提出以异丁烯和乙醇、叔丁醇和乙醇联合生产乙基叔丁基醚,异丁烯和乙醇在第一个反应系统反应,叔丁醇和乙醇在第二个反应系统反应,前者生成的副产物叔丁醇进入后者再利用,同时后者生成的异丁烯进入第一个反应系统再利用。

[0004] 综上所述,国内外关于合成纯ETBE的研究较多,但没有关于异丁烯与乙醇联产ETBE和C8烯烃的研究。在该反应体系中,主要发生醚化和聚合(主要是二聚)反应,由于乙醇的极性大于异丁烯和丁烯-1,会优先吸附在树脂活性位上,因此,相对于聚合反应,乙醇与异丁烯的醚化反应优先发生,且反应速率较快。醚化反应是一个可逆反应,存在化学反应平衡,当该反应达到平衡后,聚合反应成为主反应,且反应体系中仍存在未转化的乙醇,因此,乙醇不仅是醚化反应的反应物,也是一种抑制剂,吸附在树脂活性位上,降低树脂酸中心的强度,有利于提高C8的选择性。

[0005] 在固体酸催化混合C4烯烃与乙醇的反应体系中,主要发生醚化反应和叠合反应。醚化反应主要是异丁烯与乙醇的醚化生成乙基叔丁基醚(ETBE),丁烯-1几乎不参与醚化反应。叠合反应主要有异丁烯之间的二聚反应,异丁烯与丁烯-1或丁烯-2之间的共聚,丁烯-

1、丁烯-2的二聚以及两者间的共聚等，二聚产物是聚合反应的主要产物，但它有可能与烯烃继续反应生成三聚或四聚产物。文献中指出，在异丁烯叠合反应过程中，为了提高二聚体的选择性，会添加少量的抑制剂(如甲醇、叔丁醇等醇类)，由于其极性较强，会优先吸附在树脂的酸性中心上，降低树脂的酸容量或酸强度。对于丁烯-1，除了与异丁烯之间发生聚合反应，它也会异构生成顺-2-丁烯和反-2-丁烯，聚合反应与异构反应都是碳正离子反应机理，因此与酸中心的数量和强度有直接关系。异丁烯叠合产物主要是2,4,4-三甲基戊烯-1和2,4,4-TMP-2，是异丁烯叠合反应最理想的产物，其加氢后的产物的辛烷值有100。异丁烯与丁烯-2聚合的产物为2,3,3-三甲基戊烯、2,3,4-三甲基戊烯和3,4,4-三甲基戊烯等，这些产物也具有较高的辛烷值，可作为良好的汽油调和组分。但异丁烯与丁烯-1聚合的产物为二甲基己烯，其加氢后的产物辛烷值较低，并不是理想的高辛烷值汽油添加组分，二甲基己烯的生成影响了叠合油的质量，不同C8烯烃加氢产物及汽油添加剂的辛烷值如表1所示。因此，在混合C4烯烃叠合反应中，应抑制丁烯-1与异丁烯之间的聚合，尽量减少产物中二甲基己烯的含量，即尽量降低丁烯-1的聚合转化率。此外，仲丁醇可通过正丁烯(丁烯-1和丁烯-2)的水合反应制得，而仲丁醇是生产重要化学品乙酰酮的中间体。因此，降低丁烯-1的聚合转化率，一方面可以降低C8烯烃中二甲基己烯的含量，提高叠合油的辛烷值，另一方面，使正丁烯保留下，用于其他用途，提高其利用价值。

[0006] 表1 C8烯烃加氢产物的辛烷值

[0007]

反应产物	加氢产物	辛烷值	
		RON	MON
2,4,4-三甲基戊烯	2,2,4-三甲基戊烷	100	100
2,3,4-三甲基戊烯	2,3,4-三甲基戊烷	102.5	95.9
3,4,4-三甲基戊烯	2,2,3-三甲基戊烷	109.6	99.9
3,4-二甲基己烯	3,4-二甲基己烷	82	76
2,5-二甲基己烯	2,5-二甲基己烷	82	76
5,5-二甲基己烯	2,2-二甲基己烷	78	72

## 发明内容

[0008] 本发明的目的就是为了解决上述问题而提供一种利用混合C4与乙醇制备ETBE和C8烯烃的方法，以含有异丁烯的混合C4和无水乙醇为原料，通过叠合-醚化反应联产ETBE和C8烯烃，通过改变醇烯比来调节醚化产物ETBE和叠合产物C8烯烃的比例，通过调节工艺条件来控制丁烯-1的转化，在保持较高异丁烯转化率的同时，以降低丁烯-1的聚合转化率，并尽可能提高C8烯烃的选择性，减少三聚或四聚副反应的发生，提高叠合油的质量。

[0009] 本发明的目的通过以下技术方案实现：

[0010] 一种利用混合C4与乙醇制备ETBE和C8烯烃的方法，以含有异丁烯的混合C4和无水乙醇为原料，在固体酸催化剂的作用下通过固定床连续反应装置进行醚化反应和叠合反

应,所述混合C4与无水乙醇采用两股进料方式,两者在混合器中混合后共同进入反应器中反应,所述无水乙醇与异丁烯的摩尔比为0.05-0.5,反应时温度控制为20-100℃,反应物通过反应器的质量空速为1-6h<sup>-1</sup>。

[0011] 优选地,所述异丁烯占混合C4的摩尔浓度为10-100%,进一步优选地,所述异丁烯占混合C4的摩尔浓度为10-50%。叠合反应与醚化反应均是放热反应,如果异丁烯的浓度过高,反应会放出较高的热量,导致反应器中的温度过高,引起多聚副反应的发生,因此,一般会加入部分烷烃做稀释剂。

[0012] 所述混合C4为C4烷烃混合物,混合C4为异丁烯、异丁烷及丁烯-1的混合,或者是异丁烯、异丁烷、丁烯-1及丁烯-2的混合。

[0013] 优选地,所述无水乙醇与异丁烯的摩尔比为0.1-0.3。当醚化反应达到平衡后,体系中仍有未转化的乙醇,如果乙醇的量过大,过量的乙醇吸附在树脂活性中心上,会大大降低树脂的活性,导致较低的异丁烯转化率。但是乙醇加入量过少,对树脂酸中心的减弱作用不明显,不能很好的改善C8烯烃的选择性。

[0014] 优选地,反应时温度控制为30-80℃。反应温度对该反应体系具有较大的影响,温度过低,尽管能得到较高的C8烯烃选择性,但是由于异丁烯的转化率过小,导致几乎收集不到液相产物。温度过高,分子运动加剧,异丁烯容易多聚生成C12+,降低了叠合油的质量。

[0015] 优选地,原料反应物通过反应器的质量空速为2-5h<sup>-1</sup>。过小的空速延长了分子在催化剂上的停留时间,致使发生多聚副反应的可能性增加,但如果空速过大,部分异丁烯分子来不及转化,便被流体带出反应体系,大大降低了异丁烯的转化率。

[0016] 优选地,所述固体酸催化剂采用阳离子交换树脂或分子筛。

[0017] 优选地,所述固体酸催化剂采用强酸性大孔磺酸树脂。大孔磺酸树脂具有酸强度均一,稳定性好,价格便宜等优点,是优良的叠合-醚化催化剂。

[0018] 对于叠合-醚化反应,醇烯比是重要的影响因素。醇烯比会影响醚化产物和叠合产物的比例,也会影响叠合产物中二聚、三聚及四聚产物的分布。乙醇的极性大于异丁烯和正丁烯,因此,会优先吸附在树脂的活性中心上,降低树脂的酸中心的强度以及树脂表面丁烯的浓度,降低聚合反应的速率,利于提高C8烯烃的选择性。乙醇与异丁烯的反应优先发生,因此,如要提高叠合产物的生成量,减少ETBE的生成量,需要控制较小的醇烯比,即控制乙醇的浓度,但是如果乙醇加入量过小,对树脂酸中心的减弱作用不明显,即不能显著地改善C8烯烃的选择性。因此,本发明通过深入研究及反复试验,采用醇烯比在0.05-0.5效果较好,优选为0.1-0.3。

[0019] 另外,醚化反应和叠合反应都是放热反应,前者属于可逆反应,后者属于不可逆反应,温度对两者均具有较大的影响。温度升高时,不利于醚化反应的发生,醚化反应中异丁烯平衡转化率降低,但聚合反应会加剧,因此,需要考察温度对异丁烯和丁烯-1转化率、ETBE和C8选择性的影响,本发明通过深入研究及反复试验,反应温度控制在20-100℃,优选为30-80℃。

[0020] 此外,空速会影响反应物在催化剂上的停留时间,空速不同,反应物的反应程度亦不同,导致异丁烯和丁烯-1的转化率不同,醚化产物和叠合产物的选择性也不同,本发明通过深入研究及反复试验,空速控制在1-6h<sup>-1</sup>,优选为2-4h<sup>-1</sup>。

[0021] 本发明提出的含有异丁烯的混合C4与无水乙醇的叠合-醚化反应,在本发明公开

的工艺条件下,既可以达到较高的C8选择性,又可以控制较低的1-丁烯转化率和较高的异丁烯转化率。当醇烯摩尔比为0.5,反应温度为45℃,空速为 $2\text{h}^{-1}$ ,压力为1MPa时,异丁烯的总转化率为76.0%,丁烯-1的总转化率为4.2%,生成聚合物的丁烯-1的转化率仅有1.8%,ETBE在液相产物中所占的比例为57.1%,C8烯烃在聚合物中所占的比例达到了89.1%。

### 附图说明

[0022] 图1为本发明具体反应过程设备结构示意图;

[0023] 图中:1-氮气钢瓶 2-C4原料钢瓶 3-双柱塞微量泵 4-乙醇原料瓶 5-液体接收瓶 6-气袋 7-减压表 8-转子流量计 9-三通阀 10-截止阀 11-压力表 12-单向阀 13-混合器 14-背压阀 15-微型反应器 16-加热炉 17-催化剂 18-热电偶 19-温度控制器 20-过滤器。

### 具体实施方式

[0024] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。

[0025] 以原料1:配置的混合C4(摩尔百分比,50%异丁烷,25%异丁烯,25%丁烯-1)或原料2:FCC裂解气(其中52%异丁烷,7%正丁烷,8%丁烯-2,16%丁烯-1,14%异丁烯,以及少量丙烷)与无水乙醇为反应原料,通过本领域的下流式固定床连续反应装置进行反应,装置如图1所示,包括氮气钢瓶1、C4原料钢瓶2、双柱塞微量泵3、乙醇原料瓶4、液体接收瓶5、气袋6、减压表7、转子流量计8、三通阀9、截止阀10、压力表11、单向阀12、混合器13、背压阀14、微型反应器15、加热炉16、催化剂17、热电偶18、温度控制器19、过滤器20,微型反应器15为14mm\*300mm的不锈钢管,催化剂装在反应器的反应管恒温段,其余部分由相同粒度的石英砂填充,石英砂与催化剂之间由石英棉隔开。两股原料混合C4与无水乙醇分别由双柱塞微量泵3注入到混合器13中,经混合后进入微型反应器15中进行反应。因为水的存在对催化剂的活性具有较大的影响,因此在乙醇的原料瓶中加入3A分子筛以除去其中微量的水。反应体系的压力由背压阀14控制,反应后产物经过气液分离后分别收集、计量并由气相色谱分析组成。微型反应器15的温度由热电偶18精确测量。

[0026] 催化剂在使用前先用乙醇浸泡5h,再用去离子水洗涤数次以除去树脂中微量杂质,然后在80℃下真空干燥12h,冷却备用。具体过程:取3g处理后的干燥的大孔磺酸树脂于反应器中,反应前对催化剂进行活化预处理,以脱除其中残留的水分。预处理条件:温度为80℃,氮气气氛,流量为50ml/min,处理时间为5h,活化结束后将温度降至反应温度,通入原料,开始反应。采用原料1,压力控制为1.0MPa,空速为 $2\text{h}^{-1}$ ,反应温度为45℃,通过改变醇烯比为(0.1-0.5),对比例及各实施例的异丁烯和丁烯-1的转化率和产物分析结果如表2所示。

[0027] 表2对比例1-2及实施例1-5试验结果

[0028]

	醇烯比	温度 /°C	X(异丁烯)	X(丁烯-1)	X <sub>j</sub> (丁烯-1)	S(ETBE)	S(C8)
对比例 1	0	40	85.2	11.9	4.8	0.0	73.4
对比例 2	0.8	45	45.4	3.1	1.4	79.4	90.2
实施例 1	0.1	45	91.6	15.7	6.0	8.4	75.7
实施例 2	0.2	45	87.7	9.8	3.6	26.9	80.9
实施例 3	0.3	45	83.1	8.2	3.8	35.9	83.3
实施例 4	0.4	45	77.6	4.8	1.9	55.4	84.5
实施例 5	0.5	45	76.0	4.2	1.8	57.1	89.1

[0029] 注:X(异丁烯)是异丁烯的总转化率;X(丁烯-1)是丁烯-1的总转化率;X<sub>j</sub>(丁烯-1)是参与聚合反应的丁烯-1的转化率;S(ETBE)是ETBE在液相产物中所占的比例;S(C8)是C8在聚合物中所占的比例。

[0030] 取3g处理后的干燥的大孔磺酸树脂于反应器中,反应前对催化剂进行活化预处理,以脱除其中残留的水分。活化温度为80°C,氮气气氛,流量为50ml/min,处理时间为5h,活化结束后将温度降至反应温度,通入原料,开始反应。采用原料1,压力为1.0MPa,空速为2h<sup>-1</sup>,醇烯比为0.2,反应温度为30°C、40°C、45°C、60°C,对比例及各实施例的异丁烯和丁烯-1的转化率和产物分析结果如表3所示。

[0031] 表3对比例3及实施例6-9试验结果

[0032]

	温度	X(异丁烯)	X(丁烯-1)	X <sub>j</sub> (丁烯-1)	S(ETBE)	S(C8)
--	----	--------	---------	-----------------------	---------	-------

[0033]

	/°C					
实施例 6	30	68.2	2.3	1.6	33.9	76.8
实施例 7	40	83.8	6.9	2.7	33.3	79.8
实施例 8	45	87.7	9.8	3.6	26.9	80.9
实施例 9	60	89.8	14.8	3.8	19.2	82.8
对比例 3	100	92.2	38.4	16.8	12.5	64.2

[0034] 取3g处理后的干燥的大孔磺酸树脂于反应器中,反应前对催化剂进行活化预处理,以脱除其中残留的水分。活化温度为80°C,氮气气氛,流量为50ml/min,处理时间为5h,活化结束后将温度降至反应温度,通入原料,开始反应。采用原料1,压力为1.0MPa,醇烯比为0.1,反应温度为45°C,空速为2h<sup>-1</sup>、3h<sup>-1</sup>、4h<sup>-1</sup>、5h<sup>-1</sup>,对比例4各实施例的异丁烯和丁烯-1的转化率和产物分析结果如表4所示。

[0035] 表4对比例4及实施例10-13试验结果

[0036]

	空速/ h <sup>-1</sup>	X(异丁烯)	X(丁烯-1)	X <sub>j</sub> (丁烯-1)	S(ETBE)	S(C8)
对比例 4	0.5	93.2	18.6	10.1	6.9	68.4
实施例 10	2	91.6	15.7	6.0	8.4	75.7
实施例 11	3	90.3	14.3	5.5	8.7	77.9
实施例 12	4	88.0	11.6	4.3	13.0	77.5
实施例 13	5	86.1	10.7	4.6	13.6	79.0

[0037] 取3g处理后的干燥的大孔磺酸树脂于反应器中,反应前对催化剂进行活化预处理,以脱除其中残留的水分。活化温度为80℃,氮气气氛,流量为50ml/min,处理时间为5h,活化结束后将温度降至反应温度,通入原料,开始反应。采用原料2,醇烯比为0.2、0.3、0.5,反应温度为50℃,空速为2h<sup>-1</sup>,压力为1.0MPa,对比例(不添加乙醇)和各实施例的异丁烯和丁烯-1的转化率和产物分析结果如表5所示。

[0038] 表5对比例5-7和实施例14-17试验结果

[0039]

	醇烯比	温度 /°C	X(异丁烯)	X(丁烯-1)	X <sub>j</sub> (丁烯-1)	S(ETBE)	S(C8)
对比例 5	0	50	79.2	26.5	14.2	0	73.1

[0040]

对比例 6	0	60	90.9	51.5	20.4	0	69.2
对比例 7	0.2	100	89.5	36.4	15.5	11.8	58.2
实施例 14	0.2	45	86.1	16.2	6.2	14.2	81.3
实施例 15	0.2	50	90.1	20.2	9.6	12.5	78.3
实施例 16	0.3	50	86.4	14.3	6.5	15.3	80.7
实施例 17	0.5	50	76.0	7.6	3.2	57.4	88.6



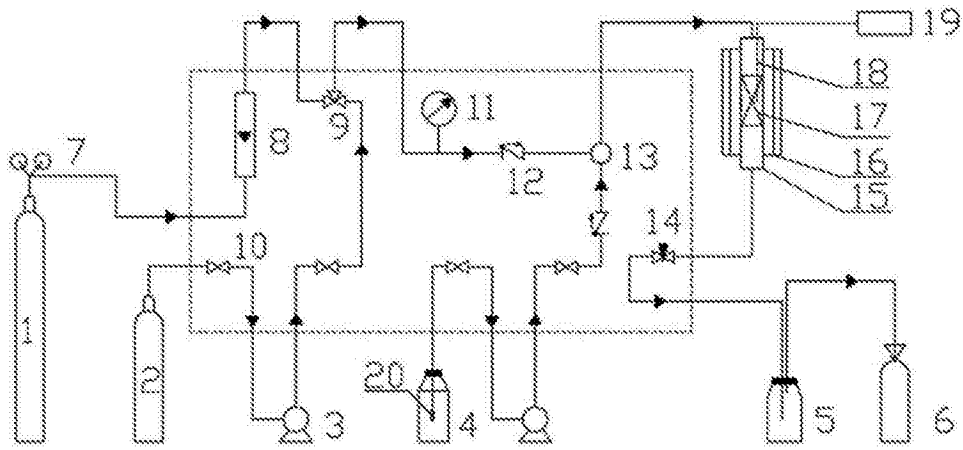


图1