



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107540522 A

(43)申请公布日 2018.01.05

(21)申请号 201610491458.0

(22)申请日 2016.06.29

(71)申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 255400 山东省淄博市临淄区桓公路
15号齐鲁石化公司科技部

(72)发明人 郭岩锋 王文彬 彭光辉 孙丛丛
董凌云 王鹏

(74)专利代理机构 淄博佳和专利代理事务所
37223

代理人 张雯

(51)Int.Cl.

C07C 29/149(2006.01)

C07C 31/12(2006.01)

C07C 67/035(2006.01)

C07C 69/24(2006.01)

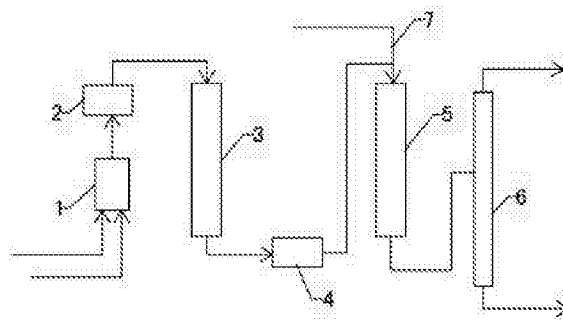
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种仲丁醇的生产工艺

(57)摘要

一种仲丁醇的生产工艺,属于有机合成技术领域。一种仲丁醇的生产工艺,其特征在于,制备步骤为:首先利用丙酸和碳四进行酯化反应;酯化反应后的混合物料和氢气预热后加氢反应;控制氢气与混合物料的摩尔比,通过使用铜基和铂系元素的双原子催化剂,可以降低反应温度、提高质量空速;从加氢反应器出来的物料经分离塔馏分离后得到仲丁醇。本发明降低了酯加氢反应温度,提高了空速,提高了酯加氢制备仲丁醇工艺的经济性。同时降低了仲丁醇生产过程中设备腐蚀严重,副反应多,产品分离困难,废水较多的情况。



1. 一种仲丁醇的生产工艺,其特征在于,制备步骤为:

1)首先利用丙酸和碳四进行酯化反应;

2)酯化反应后的混合物料和氢气进入加氢反应预热器(4)预热至155℃~168℃,而后进入加氢反应器(5)进行加氢反应;控制氢气与混合物料的摩尔比为1~15:1,反应温度为160℃~200℃,质量空速为0.1 h⁻¹~4h⁻¹,加氢反应所用的催化剂为铜基和铂系元素的双原子催化剂,其中铜的质量分数为10%~60%,铂系元素的质量分数为0.05%~3%,催化剂载体的质量分数为40%~70%;

3)从加氢反应器(5)出来的物料经分离塔(6)分离后得到仲丁醇。

2. 根据权利要求1所述的一种仲丁醇的生产工艺,其特征在于:步骤1)中所述的丙酸和碳四先在混合器(1)内混合成一相并进入酯化反应预热器(2)预热至38℃~48℃后,再进行酯化反应。

3. 根据权利要求1或2所述的一种仲丁醇的生产工艺,其特征在于:所述的酯化反应在酯化反应器(3)中进行,酯化反应器(3)为固定床反应器,固定床反应器高径比为5~ 30:1,反应温度为40℃~120℃,酯化反应的催化剂为树脂、杂多酸和固体酸催化剂的任意比混合催化剂。

4. 根据权利要求3所述的一种仲丁醇的生产工艺,其特征在于:所述的固定床反应器高径比优选的范围为7~ 15:1;固定床反应器反应温度为40℃~80℃。

5. 根据权利要求 2所述的一种仲丁醇的生产工艺,其特征在于:所述的酯化反应预热器(2)的加热介质为分离塔(6)塔釜的物料。

6. 根据权利要求1所述的一种仲丁醇的生产工艺,其特征在于:步骤2)中所述的氢气与混合物料的摩尔比为1.5~3:1。

7. 根据权利要求1所述的一种仲丁醇的生产工艺,其特征在于:步骤2)中所述的反应温度为180℃~200℃。

8. 根据权利要求1所述的一种仲丁醇的生产工艺,其特征在于:步骤2)中所述的质量空速为0.6 h⁻¹~2h⁻¹。

9. 根据权利要求1所述的一种仲丁醇的生产工艺,其特征在于:步骤2)中所述的铜的质量分数为30%~50%;所述的铂系元素的质量分数为0.1%~0.4%。

10. 根据权利要求1所述的一种仲丁醇的生产工艺,其特征在于:步骤2)中催化剂载体为氧化铝。

一种仲丁醇的生产工艺

技术领域

[0001] 一种仲丁醇的生产工艺,属于有机合成技术领域。

背景技术

[0002] 仲丁醇(SBA)为无色带香味的液体,沸点为99.5℃,可溶于水,是一种优良的溶剂、合成原料和汽油添加剂等。作为溶剂,可以作为涂料助溶剂。作为合成原料,仲丁醇可以脱氢生产甲乙酮(MEK),用于生产醋酸丁酯和仲丁酯等;仲丁醇还可以用于生产增塑剂、脱水剂、选矿剂、乳化剂、除草剂等。仲丁醇用作有机合成原料占其总消耗量的90%。随着石油资源的短缺,调和汽油用作车辆驱动燃料成为现今的一种趋势。与其它种类调和汽油相比,仲丁醇汽油具有以下优势:在不使用添加剂和不需要改装发动机的情况下,可以大幅度降低原料成本和降低汽油尾气的污染情况;高辛烷值;生物易降解及环保性能好;优良的汽油抗爆性。

[0003] 根据原料及制备工艺的不同,仲丁醇的生产工艺主要有酯交换、催化水合和酯加氢。其中水合又可以分为硫酸间接水合和直接水合。

[0004] 酯交换法是将醋酸仲丁酯与甲醇或乙醇在固体碱性催化剂条件下进行酯交换生成仲丁醇的方法。该方法转化率较正丁烯水合转化率高,反应条件温和,但醋酸仲丁酯转化难以彻底,产物分离复杂,仍难以制备高纯度的仲丁醇。

[0005] 催化水合是将正丁烯(包括1-丁烯和2-丁烯)在阳离子交换树脂等酸性催化剂条件下直接水合制备仲丁醇的方法,该方法单程转化率低,小于10%。该工艺对原料中丁烯的浓度要求较高,一般的碳四原料需要提浓后才能作为原料。同时该方法反应温度较高,反应温度较高,能耗高。

[0006] 丙酸仲丁酯是一种重要的精细化工中间体具有无毒、无腐蚀性等特点,具有香味的低碳脂肪酸酯类,不溶于水,可与乙醇、乙醚混溶。工业生产中主要通过醇酸酯化法合成,即以丙酸和仲丁醇为原料,在酸性催化剂的作用下脱水酯化合成丙酸仲丁酯,但是该工艺生产成本高,设备腐蚀严重,副反应多,产品分离困难,产生较多的废水。

[0007] 现有的一种以丙酸和正丁烯为原料制备仲丁酯的方法。首先通过加成反应生成丙酸仲丁酯而后通过水解反应制备仲丁醇。该方法采用曲折方式合成了仲丁醇,反应条件温和,反应选择性高,产物易分离提纯。但该传统方法以丙酸仲丁酯水解制备仲丁醇的过程中,设备腐蚀严重,副反应多,产品分离困难,产生较多的废水。还有一种醋酸仲丁酯加氢制备仲丁醇的催化剂及其制备方法。该催化剂由三种组分组成,活性组分分别为铜基化合物,第二组分为催化剂载体,第三组分为催化剂酸性调节组分。该催化剂可以实现仲丁酯加氢制备仲丁醇的过程,但是该催化剂的制备较复杂,催化剂的选择性和转化率较低。也有的仲丁醇制备方法的酯加氢过程,采用的催化剂为铜基催化剂,采用固定床反应器,单程转化率为95%,仲丁醇的选择性为95%,并可以副产乙醇。但是这种反应的温度较高,且氢摩尔比较高,催化剂空速较低。

发明内容

[0008] 本发明要解决的技术问题是：克服现有技术的不足，提供一种反应温度低，空速高的仲丁醇的生产工艺。

[0009] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是：该仲丁醇的生产工艺，其特征在于，制备步骤为：

1)首先利用丙酸和碳四(含有碳四烷烃杂质的碳四烯烃)进行酯化反应；

2)酯化反应后的混合物料和氢气进入加氢反应预热器预热至155℃~168℃，而后进入加氢反应器进行加氢反应；控制氢气与混合物料的摩尔比为1~15:1，反应温度为160℃~200℃，质量空速为0.1 h⁻¹~4h⁻¹，加氢反应所用的催化剂为铜基和铂系元素的双原子催化剂，其中铜的质量分数为10%~60%，铂系元素的质量分数为0.05%~3%，催化剂载体的质量分数为40%~70%；

3)从加氢反应器出来的物料经分离塔分离后得到仲丁醇。

[0010] 本发明的基本工艺过程首先通过丙酸和碳四混合制备了丙酸仲丁酯，而后通过加氢制备了仲丁醇。其中最主要的是本工艺提供一种本加氢反应的催化剂，通过向铜基催化剂中添加一定量的铂系元素，这种催化剂的使用降低了酯加氢反应温度，提高了空速，提高了酯加氢制备仲丁醇工艺的经济性。同时使得整个反应降低了丙酸仲丁酯生产过程中设备腐蚀严重，副反应多，产品分离困难，废水较多的情况。优选的，所述的铂系元素种类为Pd和Pt，这两种元素的定量加入能够使本发明达到最低的反应温度，同时保证较高的空速。

[0011] 步骤1)中所述的丙酸和碳四先在混合器内混合成一相并进入酯化反应预热器预热至38℃~48℃后，再进行酯化反应。丙酸和碳四经计量后进入混合器，以保证两者混合均匀，形成一相。所述的碳四中正丁烯的含量范围最好高于90%，优选的高于95%。混合器为机械混合方式。从混合器出来的混合物料进入酯化反应预热器，通过热物料或蒸汽将混合物料加热到反应温度，能够有效的提升酯化反应速率，以适应本发明优化后的加氢反应速率。

[0012] 所述的酯化反应在酯化反应器中进行，酯化反应器为固定床反应器，固定床反应器高径比为5~ 30:1，反应温度为40℃~120℃，酯化反应的催化剂为树脂、杂多酸和固体酸催化剂的任意比混合催化剂。优选的催化剂为树脂催化剂。

[0013] 所述的固定床反应器高径比优选的范围为7~ 15:1；固定床反应器反应温度为40℃~80℃。固定床反应器的优选条件能够酯化反应速率和后面的加氢反应速率进一步统一，保证整体工艺的顺畅运行。

[0014] 所述的酯化反应预热器的加热介质为分离塔塔釜的物料。本发明在加氢反应的反应温度降低后，使得分离塔塔釜内的物料温度刚好适应酯化反应预热器所需的预热温度。消除了传统的高温反应的塔釜物料温度过高，预热物料会使物料温度过高影像物料流动性的问题。

[0015] 为了使加氢反应达到最佳的效果，本发明提供以下优选方案，能够使加氢反应保证最高产率的同时，最大的提高反应速率：优选的，步骤2)中所述的氢气与混合物料的摩尔比为1.5~3:1。优选的，步骤2)中所述的反应温度为180℃~200℃。优选的，步骤2)中所述的质量空速为0.6 h⁻¹~2h⁻¹。优选的，步骤2)中所述的铜的质量分数为30%~50%；所述的铂系元素的质量分数为0.1%~0.4%。优选的，步骤2)中催化剂载体为氧化铝。

[0016] 与现有技术相比,本发明的一种仲丁醇的生产工艺所具有的有益效果是:本发明中丙酸和碳四经计量后进入混合器,以保证两者混合均匀,形成一相。从混合器出来的混合物料进入酯化反应预热器,通过热物料或蒸汽将混合物料加热到反应温度,能够有效的提升酯化反应速率,以适应本发明优化后的加氢反应速率。最主要的本工艺提供一种本加氢反应的催化剂,通过向铜基催化剂中添加一定量的铂系元素,这种催化剂的使用降低了酯加氢反应温度,提高了空速,提高了酯加氢制备仲丁醇工艺的经济性。同时降低了仲丁醇生产过程中设备腐蚀严重,副反应多,产品分离困难,废水较多的情况。

附图说明

[0017] 图1是本发明的一种仲丁醇的生产工艺的工艺流程示意图。

[0018] 其中:1、混合器 2、预热器 3、反应器 4、预热器 5、反应器 6、分离塔 7、氢气管线。

具体实施方式

[0019] 图1是本发明的工艺流程示意图,下面结合附图1对本发明做进一步说明。

[0020] 参照附图1:本发明所需的设备主要包括混合器1、预热器2、反应器3、预热器4、反应器5和分离塔6。丙酸和碳四经计量后进入混合器1,以保证两者混合均匀,形成一相;混合器1采用的为机械混合方式。从混合器1出来的混合物料进入酯化反应预热器2,通过热物料或蒸汽将混合物料加热到置换反应所需温度,酯化反应预热器2以分离塔6塔釜的物料作为加热介质,从酯化反应预热器2出来的物料进入酯化反应器3,酯化反应器3采用高径比为5~30:1固定床反应器,酯化反应温度控制在40℃~120℃,固定床反应器使用的催化剂为树脂、杂多酸和固体酸催化剂的任意比混合催化剂;从酯化反应器3出来的混合物料和氢气管线7输送的氢气按照一定的摩尔比进入加氢反应预热器4,而后进入加氢反应器5;从加氢反应器5出来的物料进入分离塔6,经过分离塔6精馏分离后,从塔顶得到丙醇,从塔底得到仲丁醇。分离塔6选用填料塔。

[0021] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,其中实施例1为最佳实施例。

[0022] 实施例1

采用本发明上述附图1所示工艺流程:以丙酸和碳四作为原料,碳四中正丁烯的含量为85%,树脂作为催化剂,采用固定床反应器,反应温度为70℃,正丁烯的转化率为52.5%。以反应生成的丙酸仲丁酯作为原料,采用酯加氢工艺生产仲丁醇,采用的催化剂为Cu-Pt-Al₂O₃,其中Pt的质量分数为0.12wt%,Cu的质量分数为32.3wt%,其余为氧化铝,反应温度为190℃,质量空速为1.0h⁻¹,丙酸仲丁酯的转化率为98%,仲丁醇的收率为95.5%,发明工艺中正丁烯的单程转化率为51.45%。

[0023] 实施例2

采用本发明上述附图1所示工艺流程:以丙酸和正丁烯作为原料,碳四中正丁烯的含量为25%,树脂作为催化剂,采用固定床反应器,反应温度为70℃,正丁烯的转化率为51.5%。以反应生成的丙酸仲丁酯作为原料,采用的催化剂为Cu-Pt-Al₂O₃,其中Pt的质量分数为0.10wt%,Cu的质量分数为33.9wt%,其余为氧化铝,反应温度为200℃,质量空速为0.8h⁻¹,丙酸仲丁酯的转化率为96%,仲丁醇的收率为94.5%,发明工艺中正丁烯的单程转化率为

49.44%。

[0024] 实施例3

采用本发明上述附图1所示工艺流程:以丙酸和正丁烯作为原料,碳四中正丁烯的含量为45%,树脂作为催化剂,采用固定床反应器,反应温度为90℃,正丁烯的转化率为53.5%。以反应生成的丙酸仲丁酯作为原料,采用的催化剂为Cu-Pt-Al₂O₃,其中Pt的质量分数为0.40wt%,Cu的质量分数为50wt%,其余为氧化铝,反应温度为180℃,质量空速为2h⁻¹,丙酸仲丁酯的转化率为95.7%,仲丁醇的收率为93.5%,发明工艺中正丁烯的单程转化率为49.29%。

[0025] 实施例4

采用本发明上述附图1所示工艺流程:以丙酸和正丁烯作为原料,碳四中正丁烯的含量为90%,树脂作为催化剂,采用固定床反应器,反应温度为100℃,正丁烯的转化率为51.7%。以反应生成的丙酸仲丁酯作为原料,采用的催化剂为Cu-Pd-Al₂O₃,其中Pd的质量分数为0.15wt%,Cu的质量分数为30.0wt%,其余为氧化铝,反应温度为180℃,质量空速为1.3h⁻¹,丙酸仲丁酯的转化率为94%,仲丁醇的收率为91.5%,发明工艺中正丁烯的单程转化率为48.41%。

[0026] 实施例5

采用本发明上述附图1所示工艺流程:以丙酸和正丁烯作为原料,碳四中正丁烯的含量为42%,树脂作为催化剂,采用固定床反应器,反应温度为70℃,正丁烯的转化率为51.5%。以反应生成的丙酸仲丁酯作为原料,采用的催化剂为Cu-Pd-Al₂O₃,其中Pd的质量分数为0.05wt%,Cu的质量分数为60wt%,其余为氧化铝,反应温度为190℃,质量空速为0.6h⁻¹,丙酸仲丁酯的转化率为95.8%,仲丁醇的收率为94.5%,发明工艺中正丁烯的单程转化率为49.34%。

[0027] 实施例6

采用本发明上述附图1所示工艺流程:以丙酸和正丁烯作为原料,碳四中正丁烯的含量为55%,树脂作为催化剂,采用固定床反应器,反应温度为60℃,正丁烯的转化率为45.5%。以反应生成的丙酸仲丁酯作为原料,采用的催化剂为Cu-Pd-Al₂O₃,其中Pd的质量分数为3wt%,Cu的质量分数为10wt%,其余为氧化铝,反应温度为190℃,质量空速为2h⁻¹,丙酸仲丁酯的转化率为95.8%,仲丁醇的收率为94.5%,发明工艺中正丁烯的单程转化率为47.59%。

[0028] 对比例1

未采用本发明工艺:以阳离子交换树脂作为催化剂,新鲜原料进料量为4.72t/h,其中正丁烯的含量为85%。进入水合反应器的混合正丁烯60.3 t/h,正丁烯含量为95%,温度180℃,压力8.0MPa,水和正丁烯的摩尔比为3,单程转化率为7%。

[0029] 对比例2

未采用本发明工艺:以丙酸和正丁烯作为原料,碳四中正丁烯的含量为25%,硫酸作为催化剂,采用固定床反应器,反应温度为60℃,正丁烯的转化率为50.5%。以反应生成的丙酸仲丁酯作为原料,采用水解工艺生产仲丁醇,采用的催化剂为对甲基苯磺酸,其用量为反应物质量的1%,反应温度为100℃,质量空速为0.8h⁻¹,酯和水的摩尔比为3:1,丙酸仲丁酯的转化率为85.2%,仲丁醇的收率为81.2%,发明工艺中正丁烯的单程转化率为41.01%。

[0030] 对比例3

未采用本发明工艺:以丙酸和正丁烯作为原料,碳四中正丁烯的含量为42%,硫酸作为

催化剂,采用固定床反应器,反应温度为60℃,正丁烯的转化率为50.5%。以反应生成的丙酸仲丁酯作为原料,采用酯加氢工艺生产仲丁醇,采用的催化剂为Cu-Al₂O₃,其中Cu的质量分数为20wt%,其余为氧化铝,反应温度为190℃,质量空速为1.0h⁻¹,丙酸仲丁酯的转化率为72.2%,仲丁醇的收率为70.2%,发明工艺中正丁烯的单程转化率为32.02%。

[0031] 对比例4

未采用本发明工艺:以丙酸和正丁烯作为原料,碳四中正丁烯的含量为42%,硫酸作为催化剂,采用固定床反应器,反应温度为60℃,正丁烯的转化率为50.5%。以反应生成的丙酸仲丁酯作为原料,采用酯加氢工艺生产仲丁醇,采用的催化剂为Cu-Al₂O₃,其中Cu的质量分数为32.3wt%,其余为氧化铝,反应温度为260℃,质量空速为0.2h⁻¹,丙酸仲丁酯的转化率为74.3%,仲丁醇的收率为72.1%,发明工艺中正丁烯的单程转化率为44.02%。

[0032] 对比例5

未采用本发明工艺:以丙酸和正丁烯作为原料,碳四中正丁烯的含量为42%,硫酸作为催化剂,采用固定床反应器,反应温度为60℃,正丁烯的转化率为50.5%。以反应生成的丙酸仲丁酯作为原料,采用酯加氢工艺生产仲丁醇,采用的催化剂为Cu-B-Al₂O₃,其反应温度为260℃,质量空速为0.5h⁻¹,丙酸仲丁酯的转化率为83.2%,仲丁醇的收率为80.2%,发明工艺中正丁烯的单程转化率为42.02%。

[0033] 对比例6

未采用本发明工艺:以丙酸和正丁烯作为原料,碳四中正丁烯的含量为55%,树脂作为催化剂,采用固定床反应器,反应温度为50℃,正丁烯的转化率为40.5%。以反应生成的丙酸仲丁酯作为原料,采用酯加氢工艺生产仲丁醇,采用的催化剂为Cu-La-Al₂O₃,其反应温度为280℃,质量空速为0.5h⁻¹,丙酸仲丁酯的转化率为80.2%,仲丁醇的收率为75.2%,发明工艺中正丁烯的单程转化率为32.48%。

[0034] 由实施例和对比例相交可以看出,本发明的工艺以较低加氢反应温度和较高的空速实现了高效率、低能耗的仲丁醇高单程转化率的制备。

[0035] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非是对本发明作其它形式的限制,任何熟悉本专业的技术人员可能利用上述揭示的技术内容加以变更或改型为等同变化的等效实施例。但是凡是未脱离本发明技术方案内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与改型,仍属于本发明技术方案的保护范围。

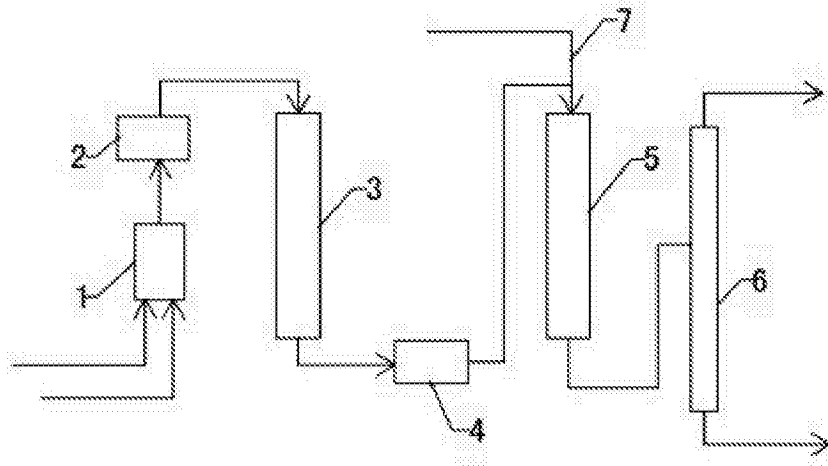


图1