

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 11/02

C07C 43/04



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00134090.5

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1159272C

[22] 申请日 2000.12.13 [21] 申请号 00134090.5

[71] 专利权人 北京燕山石油化工公司研究院
地址 102500 北京市房山区燕山凤凰亭路 9 号

[72] 发明人 周继东 姚振卫 张冰冰 刘敏
李学雷 张洪江

审查员 宗 绮

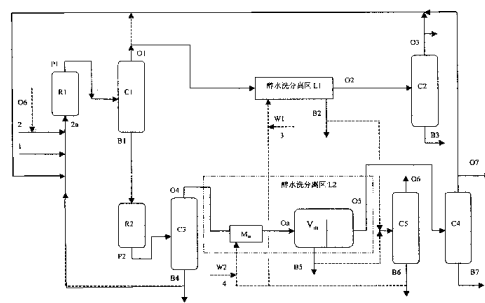
[74] 专利代理机构 北京晓泉专利事务所
代理人 张淑清 范风格

权利要求书 5 页 说明书 27 页 附图 15 页

[54] 发明名称 异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺

[57] 摘要

本发明公开了一种异烯烃(叔烯烃)和/或叔烷基醚的生产工艺。本发明将分离出的低分子量醚的轻组分馏分循环至醚合成反应器,以抑制醚化反应中的副反应,从而提高该系统醇的利用率。本发明还将现有技术所用的水洗塔改为静态混合器和分离罐,以进一步节省设备费用。



1. 一种异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺，包括将至少含有一种异烯烃的混合烃和至少一种醇送入醚化反应区(R1)、将从醚化反应区得到的至少一部分含叔烷基醚的产品送入分馏区(C1)、将从分馏区(C1)得到的至少一部分高纯度叔烷基醚产品送入醚裂解区(R2)、将从醚裂解区(R2)制得的含异烯烃的产品送入脱重分馏塔(C3)或醇水洗分离区(L2)、将从分馏塔(C3)得到的至少一部分含异烯烃的馏分或从醇水洗分离区(L2)得到的至少一部分含异烯烃的有机相分别送入醇水洗分离区(L2)或分馏塔(C3)、将从醇水洗分离区(L2)或分馏塔(C3)得到的至少一部分含异烯烃的有机相或馏分送入分馏塔(C4)、得到高纯度异烯烃和主要含低分子量醚轻组分的塔顶馏分，其特征在于将至少一部分来自分馏塔(C4)的主要含低分子量醚轻组分的塔顶馏分循环至醚化反应区(R1)。
2. 根据权利要求1所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺，其特征在于将至少一部分来自分馏区(C1)的含未反应混合烃、未反应醇、少量低分子量醚轻组分的塔顶馏分循环至醚化反应区(R1)。
3. 根据权利要求1所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺，其特征在于当从醚裂解区(R2)制得的含异烯烃的产品先送入脱重分馏塔(C3)，之后再送入醇水洗分离区(L2)时，将至少一部分来自脱重分馏塔(C3)塔底的馏分循环至醚化反应区(R1)。
4. 根据权利要求1所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺，其特征在于当从醚裂解区(R2)制得的含异烯烃的产品先送入醇水洗分离区(L2)，之后再送入脱重分馏塔(C3)时，将至少一部分来自脱重分馏塔(C3)塔底的馏分循环至醚裂解反应区(R2)。
5. 根据权利要求1所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺，其特征在于将至少一部分来自分馏区(C1)含未反应混合烃、未反应醇、少量低分子量醚轻组分的塔顶馏分送入醇水洗分离区(L1)，得到含水、醇的塔底水相和含未反应混合烃、少量低分子量醚轻组分的有机相。
6. 根据权利要求5所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺，其特征在于将至少一部分来自醇水洗分离区(L1)的含未反应混合烃、少量低分子量醚轻组分的有机相循环至醚化反应区(R1)。
7. 根据权利要求5所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺，其特征在于将至少一部分来自醇水洗分离区(L1)的含未反应混合烃、少量低分子量醚轻组

分的有机相送入分馏塔(C2)，得到含未反应混合烃的塔底馏分和含低分子量醚的塔顶馏分。

8. 根据权利要求7所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺，其特征在于将至少一部分来自分馏塔(C2)的主要含少量低分子量醚轻组分的塔顶馏分循环至醚化反应区(R1)。

9. 根据权利要求5-8任一项所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺，其特征在于所述的醇水洗分离区(L1)选用至少一个水洗塔(T1)。

10. 根据权利要求5-8任一项所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺，其特征在于所述的醇水洗分离区(L1)选用至少一组静态混合器(Mn)和分离罐(Vn)。

11. 根据权利要求1-8任一项所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺，其特征在于所述的醇水洗分离区(L2)选用至少一个水洗塔(T2)。

12. 根据权利要求1-8任一项所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺，其特征在于所述的醇水洗分离区(L2)选用至少一组静态混合器(Mm)和分离罐(Vm)。

13. 根据权利要求5-8任一项所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺，其特征在于还包括醇水分馏塔(C5)，将至少一部分来自醇水洗分离区(L1)的含水、醇的水相和/或至少一部分来自醇水洗分离区(L2)的含水、醇的水相送入分馏塔(C5)，以获得贫醇的水馏分和富醇馏分。

14. 根据权利要求13所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺，其特征在于将至少一部分所述的富醇馏分循环至醚化反应区(R1)。

15. 根据权利要求13所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺，其特征在于将至少一部分所述的水馏分循环至醇水洗分离区(L1)和/或醇水洗分离区(L2)。

16. 根据权利要求1所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺，其特征在于将新鲜水(W2)引入醇水洗分离区(L2)。

17. 根据权利要求5-8任一项所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺，其特征在于将新鲜水(W1)引入醇水洗分离区(L1)。

18. 一种异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺，包括将至少含有一种异烯烃的混合烃和至少一种醇送入醚化反应区(R1)、将从醚化反应区得到的至少一部分含叔烷基醚的产品送入醇水洗分离区(L1)、将从醇水洗分离区(L1)得到的含叔烷基醚的有机相送入分馏区(C1)、将从分馏区(C1)得到的至少一部分高纯度叔烷基醚产品送入醚裂解区(R2)、将从醚裂解区(R2)制得的至少一部分含

异烯烃的产品送入脱重分馏塔(C3)或醇水洗分离区(L2)、将从分馏塔(C3)得到的至少一部分含异烯烃的馏分或从醇水洗分离区(L2)得到的至少一部分含异烯烃的有机相分别送入醇水洗分离区(L2)或分馏塔(C3)、将从醇水洗分离区(L2)或分馏塔(C3)得到的至少一部分含异烯烃的有机相或馏分送入分馏塔(C4)、得到高纯度异烯烃和主要含低分子量醚轻组分的塔顶馏分,其特征在于将至少一部分来自分馏塔(C4)的主要含低分子量醚轻组分的塔顶馏分循环至醚化反应区(R1)。

19. 根据权利要求 18 所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺,其特征在于将至少一部分来自分馏区(C1)的含未反应混合烃、未反应醇、少量低分子量醚轻组分的塔顶馏分循环至醚化反应区(R1)。

20. 根据权利要求 18 所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺,其特征在于当从醚裂解区(R2)制得的含异烯烃的产品先送入脱重分馏塔(C3),之后再送入醇水洗分离区(L2)时,将至少一部分来自脱重分馏塔(C3)塔底的馏分循环至醚化反应区(R1)。

21. 根据权利要求 18 所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺,其特征在于当从醚裂解区(R2)制得的含异烯烃的产品先送入醇水洗分离区(L2),之后再脱重分馏塔(C3)时,将至少一部分来自脱重分馏塔(C3)塔底的馏分循环至醚裂解反应区(R2)。

22. 根据权利要求 18 所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺,其特征在于将至少一部分来自分馏区(C1)的含未反应混合烃、少量低分子量醚轻组分的塔顶馏分送入分馏塔(C2),得到含未反应混合烃的塔底馏分和含低分子量醚的塔顶馏分。

23. 根据权利要求 22 所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺,其特征在于将至少一部分来自分馏塔(C2)的主要含少量低分子量醚轻组分的塔顶馏分循环至醚化反应区(R1)。

24. 根据权利要求 18-23 任一项所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺,其特征在于所述的醇水洗分离区(L1)选用至少一个水洗塔(T1)。

25. 根据权利要求 18-23 任一项所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺,其特征在于所述的醇水洗分离区(L1)选用至少一组静态混合器(Mn)和分离罐(Vn)。

26. 根据权利要求 18-23 任一项所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺,其特征在于所述的醇水洗分离区(L2)选用至少一个水洗塔(T2)。

27. 根据权利要求 18-23 任一项所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺,其

特征在于所述的醇水洗分离区(L2)选用至少一组静态混合器(Mm)和分离罐(Vm)。

28. 根据权利要求 18-23 任一项所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺,其特征还在于还包括醇水分馏塔(C5),将至少一部分来自醇水洗分离区(L1)的含水、醇的水相和/或至少一部分来自醇水洗分离区(L2)的含水、醇的水相送入分馏塔(C5),以获得贫醇的水馏分和富醇馏分。

29. 根据权利要求 28 所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺,其特征还在于将至少一部分所述的富醇馏分循环至醚化反应区(R1)。

30. 根据权利要求 28 所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺,其特征还在于将至少一部分所述的水馏分循环至醇水洗分离区(L1)和/或的醇水洗分离区(L2)。

31. 根据权利要求 18 所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺,其特征还在于将新鲜水(W1)引入醇水洗分离区(L1)和/或将新鲜水(W2)引入醇水洗分离区(L2)。

32. 一种异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺,包括将至少含有一种异烯烃的混合烃和至少一种醇送入醚化反应区(R1)、将从醚化反应区得到的至少一部分含叔烷基醚的产品送入分馏区(C1)或醇水洗分离区(L1)、将从分馏区(C1)或醇水洗分离区(L1)得到的至少一部分含未反应混合烃、少量低分子量醚轻组分的馏分或有机相送入醇水洗分离区(L1)或分馏区(C1)、将从醇水洗分离区(L1)或分馏区(C1)得到的至少一部分含未反应混合烃、少量低分子量醚轻组分的有机相或馏分送入分馏塔(C2),得到含未反应混合烃的塔底馏分和主要含低分子量醚轻组分的塔顶馏分,其特征还在于将至少一部分来自分馏塔(C2)的主要含低分子量醚轻组分的塔顶馏分循环至醚化反应区(R1)。

33. 根据权利要求 32 所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺,其特征还在于将至少一部分来自分馏区(C1)的含未反应混合烃、未反应醇、少量低分子量醚轻组分的塔顶馏分循环至醚化反应区(R1)。

34. 根据权利要求 32 所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺,其特征还在于将至少一部分来自醇水洗分离区(L1)的含未反应混合烃、少量低分子量醚轻组分的有机相循环至醚化反应区(R1)。

35. 根据权利要求 32-34 任一项所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺,其特征还在于所述的醇水洗分离区(L1)选用至少一个水洗塔(T1)。

36. 根据权利要求 32-34 任一项所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺,其特征还在于所述的醇水洗分离区(L1)选用至少一组静态混合器(Mn)和分离罐

(Vn)。

37. 根据权利要求 32-34 任一项所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺，其特征在于还包括醇水分馏塔(C5)，将至少一部分来自醇水洗分离区(L1)的含水、醇的水相送入分馏塔(C5)，以获得贫醇的水馏分和富醇馏分。

38. 根据权利要求 37 所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺，其特征在于将至少一部分所述的富醇馏分循环至醚化反应区(R1)。

39. 根据权利要求 37 所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺，其特征在于将至少一部分所述的水馏分循环至醇水洗分离区(L1)。

40. 根据权利要求 32-34 任一项所述的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺，其特征在于将新鲜水(W1)引入醇水洗分离区(L1)。

异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺

本发明涉及异烯烃(叔烯烃)和/或叔烷基醚的生产工艺,特别是通过至少含有一种异烯烃的混合烃和至少一种醇反应制备高纯度叔烷基醚的工艺或通过至少含有一种异烯烃的混合烃和至少一种醇反应制备高纯度叔烷基醚、再通过裂解叔烷基醚制备异烯烃的工艺。

叔烷基醚、异烯烃是精细化工的重要原料,也是合成橡胶、合成树脂的重要中间原料或单体,如甲基叔丁基醚(MTBE)既是制高纯度异烯烃的原料,又是提高燃料辛烷值的重要添加剂;高纯度异丁烯被广泛应用于生产丁基橡胶、聚异丁烯以及甲基丙烯酸甲酯等多种化工产品。

叔烷基醚用于制高纯度异烯烃原料时,裂解工艺对叔烷基醚的纯度有一定的要求,如裂解原料中异烯烃的低聚物等较重组分含量较多时,会影响裂解催化剂的活性,同时裂解原料中其它烃馏分(特别是其它烯烃)含量较多时,会影响裂解得到的异烯烃的纯度。以甲基叔丁基醚裂解生产高纯度异烯烃为例,其对裂解原料的组分含量要求参见表1。

表 1

化学名称	简称	wt%
甲基叔丁基醚	MTBE	>99
甲基仲丁基醚	MSBE	<0.5
混合碳四烃	C4	<0.05
甲醇	MeOH	<0.2
叔丁醇	TBA	<0.5
二聚异丁烯	DIB	<0.1
水	H ₂ O	无游离水

采用叔烷基醚合成与裂解联合制高纯度异烯烃,具有反应选择性高,不存在污染和腐蚀等优点。法国石油研究院(IFP)、意大利的 Snamprogetti 等公司均对此进行过研究,并申请了很多专利。US 5,994,594(1999,11,30)提供了一种叔烷基醚合成与裂解联合制高纯度异烯烃的联合工艺,与传统工艺相比该工艺做了一些改进,但仍存在一些不足:在催化剂使用中后期,醚化

反应产物中的副产物低分子醚(由醇脱水形成的醚)含量逐渐增高,即醇的选择性逐渐下降,影响了醇的利用率。另外,该专利仍采用传统的水洗塔除去醚化反应后物料中的醇或裂解反应后物料中的醇,从改善操作复杂程度,节省占地面积节省设备费用等方面考虑,也有待进一步改进。

本发明的目的在于提供一种改进的叔烷基醚的生产工艺,采用该工艺可抑制副产物的生成、提高醇的选择性、降低设备费用、节省占地面积并简化操作。

本发明的另一个目的在于提供一种改进的叔烷基醚和异烯烃联合生产工艺,采用该工艺可抑制副产物的生成、提高醇的选择性、降低设备费用、节省占地面积并简化操作。

为达到上述目的,本发明还采用将含低分子量的醚轻馏分循环至醚化反应区,抑制副反应、尤其是在催化剂使用中后期,使醇保持较高的选择性,提高整个系统醇的利用率;本发明还将可现有技术所用的水洗塔改为静态混合器和分离罐,以进一步降低设备费用、节省占地面积并简化操作。

本发明提供了一种异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺,包括将至少含有一种异烯烃的混合烃和至少一种醇送入醚化反应区 R1、将从醚化反应区得到的至少一部分含叔烷基醚的产品送入分馏区 C1、将从分馏区 C1 得到的至少一部分高纯度叔烷基醚产品送入醚裂解区 R2、将从醚裂解区 R2 制得的含异烯烃的产品送入脱重分馏塔 C3 或醇水洗分离区 L2、将从分馏塔 C3 得到的至少一部分含异烯烃的馏分或从醇水洗分离区 L2 得到的至少一部分含异烯烃的有机相分别送入醇水洗分离区 L2 或分馏塔 C3、将从醇水洗分离区 L2 或分馏塔 C3 得到的至少一部分含异烯烃的有机相或馏分送入分馏塔 C4、得到高纯度异烯烃和主要含低分子量醚轻组分的塔顶馏分,其特征在于将至少一部分来自分馏塔 C4 的主要含低分子量醚轻组分的塔顶馏分循环至醚化反应区 R1。

本发明还提供了一种异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺,包括将至少含有一种异烯烃的混合烃和至少一种醇送入醚化反应区 R1、将从醚化反应区得到的至少一部分含叔烷基醚的产品送入醇水洗分离区 L1、将从醇水洗分离区 L1 得到的含叔烷基醚的有机相送入分馏区 C1、将从分馏区 C1 得到的至少一部分高纯度叔烷基醚产品送入醚裂解区 R2、将从醚裂解区 R2 制得的至少一部分含异烯烃的产品送入脱重分馏塔 C3 或醇水洗分离区 L2、将从分馏塔 C3 得到的至少一部分含异烯烃的馏分或从醇水洗分离区 L2 得到的至少一部分含异烯烃的有机相分别送入醇水洗分离区 L2 或分馏塔 C3、将从醇水洗分离区 L2 或分馏塔 C3 得到的至少一部分含异烯烃的有机相或馏分送入分馏塔 C4、得到高纯

度异烯烃和主要含低分子量醚轻组分的塔顶馏分，其特征在于将至少一部分来自分馏塔 C4 的主要含低分子量醚轻组分的塔顶馏分循环至醚化反应区 R1。

本发明还提供了一种异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺，包括将至少含有一种异烯烃的混合烃和至少一种醇送入醚化反应区 R1、将从醚化反应区得到的至少一部分含叔烷基醚的产品送入分馏区 C1 或醇水洗分离区 L1、将从分馏区 C1 或醇水洗分离区 L1 得到的至少一部分含未反应混合烃、少量低分子量醚轻组分的馏分或有机相送入醇水洗分离区 L1 或分馏区 C1、将从醇水洗分离区 L1 或分馏区 C1 得到的至少一部分含未反应混合烃、少量低分子量醚轻组分的有机相或馏分送入分馏塔 C2，得到含未反应混合烃的塔底馏分和主要含低分子量醚轻组分的塔顶馏分，其特征在于将至少一部分来自分馏塔 C2 的主要含低分子量醚轻组分的塔顶馏分循环至醚化反应区 R1。

本发明的烃物料含至少一种异烯烃(叔烯烃)、还含有其它饱和或不饱和烃等组分，如来自炼油或石油化工的 C₄ 和/或 C₅ 物料、C₄ 和/或 C₅ 蒸汽裂解物料(通常为萃取二烯后的物料)、来自异构化的催化裂解物料(氢化异构化和骨架异构化)和石蜡脱氢后的物料均可用作本发明的烃物料；本发明的醇主要是 1-4 个碳原子的醇，优选甲醇和乙醇。可用本发明的工艺制备的叔烷基醚主要为甲基叔丁基醚(MTBE)、乙基叔丁基醚(ETBE)、乙基戊基醚(ETAE)、叔戊基甲醚(TAME)、异丙基叔丁基醚等，叔丁基醚裂解得到异丁烯，其它叔烷基醚裂解得到的异烯烃为一混合物，如 TAME 裂解得到 2-甲基-2-丁烯和 2-甲基-1-丁烯混合物。用本发明的叔烷基醚的合成与裂解联合工艺制得的纯异烯烃为其中一个双键上带支链烷基(甲基)的化合物，这些化合物通常为含 4-8 个碳原子的异烯烃，优选含 4-6 个碳原子的异烯烃，如异丁烯和异戊烯、异己烯、异辛烯、异癸烯等。

本发明采用将分离出的低分子量的醚轻馏分循环至醚化反应区，以抑制副产物低分子量醚的生成，提高醇的选择性(特别在催化剂长时间运转时)，从而提高整个系统醇的利用率。

现有技术脱除有机馏分中的醇时，采用水洗塔，而本发明采用静态混合器和分离罐，可以进一步降低设备费用、节省占地面积并简化操作。

下面结合附图 1~15 对本发明的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺作进一步的说明。

附图 1~15 是本发明异烯烃和/或叔烷基醚生产工艺的流程示意图。附图中的虚线代表可能存在的操作，附图中主要代号的含意为：

R1 — 醚化反应区	C1 — 分馏区
C2 — 分馏塔	L1 醇水洗分离区
Mn — 静态混合器	Vn — 分离罐
R2 — 醚裂解反应区	C3 — 分馏塔
L2 醇水洗分离区	
Mm — 静态混合器	Vm — 分离罐
C5 — 分馏塔	C4 — 分馏塔

本发明提供了一种异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺(参见附图 1), 包括将至少含有一种异烯烃的混合烃和至少一种醇分别经管线 1、2 和 2a 送入装有醚化催化剂的醚化反应区 R1, 得到至少含一种叔烷基醚的产品 P1。将由醚化反应区 R1 得到的至少一部分醚化产品 P1 送入分馏区 C1, 得到主要含有未反应混合烃、未反应醇、少量低分子量醚轻组分(低分子量醚是由醇脱水形成的)的有机馏分 O1 和主要含叔烷基醚馏分、重组分的馏分 B1, 该分馏区含至少一个分馏塔, 以确保所得的叔烷基醚能满足裂解的要求, 有机馏分 O1 可用作有机化工原料或液化气等、也可进行进一步分离还可以部分循环到醚化反应区 R1, 优选进行进一步分离。所得的高纯度叔烷基醚馏分 B1 的一部分可用作燃料添加剂、化工原料, 将另一部分高纯度叔烷基醚馏分 B1 送入装有醚裂解催化剂的醚裂解反应区 R2, 得到含有至少一种异烯烃和至少一种醇的产品 P2。将从醚裂解反应区 R2 中得到的醚裂解产品 P2 送至分馏塔 C3, 得到主要含异烯烃、醇和低分子量醚轻组分(低分子量醚是由醇脱水形成的)的馏分 O4 和含醇、未裂解叔烷基醚的馏分 B4, 将至少一部分含醇和未裂解叔烷基醚的馏分 B4 返回至醚化反应区 R1, 另一部分 B4 馏分送入醚储罐, 可用作燃料添加剂, 主要含异烯烃、醇和低分子量醚轻组分的馏分 O4 可用作化工原料或用于进一步精制。将来自分馏塔 C3 的至少一部分塔顶馏分 O4 送入醇水洗分离区 L2, 新鲜水经管线 4 送入醇水洗分离区 L2, 得到主要含水、醇的水相 B5 和主要含有异烯烃、少量低分子量醚轻组分的有机相 O5。所述的醇水洗分离区 L2 选用至少一个水洗塔 T2 或至少一组静态混合器 Mm 和分离罐 Vm。从降低设备费用、节省占地面积、简化操作角度考虑, 本发明的醇水洗分离区优选静态混合器和分离罐。主要含水、醇的水相 B5 可送入废水处理厂或进行进一步分离以回收醇; 主要含有异烯烃、少

量低分子量醚轻组分的有机相 O5 可用作有机化工原料或液化气等、也可进行进一步分离以得到高纯度异烯烃。将从醇水洗分离区得到的至少一部分主要含有异烯烃、少量低分子量醚轻组分的有机相 O5 送入分馏塔 C4，从塔底得到高纯度的异烯烃馏分 B7，可用作聚合物的单体或化工原料；从塔顶得到的主要含有低分子醚的轻组分馏分 O7 循环至醚化反应区 R1，这样可抑制副产物低分子醚的生成，提高醇的利用率。

为了将未反应混合烃、少量的低分子量醚轻组分与醇分离，本发明的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺在醚化反应区 R1、分馏区 C1、醚裂解反应区 R2、分馏塔 C3、醇水洗分离区 L2 和分馏塔 C4 存在时还包括醇水洗分离区 L1(参见附图 3)，将从分馏区 C1 得到的至少一部分塔顶馏分 O1 送入醇水洗分离区 L1，新鲜水 W1 经管线 3 送入醇水洗分离区 L1，得到主要含水、醇的水相 B2 和主要含有未反应混合烃、少量低分子量醚轻组分的有机相 O2。所述的醇水洗分离区 L1 选用至少一个水洗塔 T1 或至少一组静态混合器 Mn 和分离罐 Vn。从降低设备费用、节省占地面积、简化操作角度考虑，本发明的醇水洗分离区优选静态混合器和分离罐。主要含水、醇的水相 B2 可送入废水处理厂或进行进一步分离以回收醇；主要含有未反应混合烃、少量低分子量醚轻组分的有机相 O2 可用作有机化工原料或液化气等、也可以进行进一步分离以使未反应混合烃与低分子量醚分离，还可以将醇水洗分离区 L1 得到的部分有机相 O2 循环至醚化反应区 R1，这样可抑制副产物低分子醚的生成，提高醇的利用率，优选进行进一步分离。

为进一步将有机相 O2 中轻组分和未反应混合烃分离，本发明的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺在醚化反应区 R1、分馏区 C1、醇水洗分离区 L1、醚裂解反应区 R2、分馏塔 C3、醇水洗分离区 L2 和分馏塔 C4 存在时还包括分馏塔 C2(参见附图 3)，将从醇水洗分离区得到的至少一部分主要含有未反应混合烃、少量低分子量醚轻组分的有机相 O2 送入分馏塔 C2，得到主要含有低分子醚的轻组分馏分 O3 和主要含有未反应混合烃 B3 馏分。馏分 O3 或排出或循环至醚化反应区 R1，优选将馏分 O3 循环至醚化反应区 R1，这样可抑制副产物低分子醚的生成，提高醇的利用率。

为了进一步回收含醇水馏分中的醇，本发明的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺在醇水洗分离区 L1 和/或醇水洗分离区 L2 存在时还包括醇回收分馏塔 C5(参见附图 3)，将来自醇水分离区 L1 的含醇水相 B2 送入醇回收分馏塔 C5，和/或来自醇水分离区 L2 的含醇水相 B5 送入醇回收分馏塔 C5，以获得贫醇的水馏分 B6 和富醇馏分 O6。将至少一部分塔顶得到的富醇馏分 O6

循环至醚化反应区 R1, 至少一部分塔底水馏分 B6 循环至醇水洗分离区 L1 和/或水洗分离区 L2, 还可将少量的分馏塔 C5 的塔底水排出。当醇水洗分离区 L1 和/或醇水洗分离区 L2 使用回用水(循环水)时, 还可向醇水洗分离区 L1 和/或醇水洗分离区 L2 补加一部分新鲜水 W1 和/或 W2。

本发明的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺的醚裂解后所得的异烯烃纯化还可采用先水洗后分馏的方法(参见附图 2、附图 4), 其与上述的叔烷基醚合成与裂解联合工艺(附图 1、附图 3)的主要区别在于: 来自醚裂解区的醚裂产物 P2 先进入醇水洗分离区 L2, 得到含水、醇的水相 B5 和含未裂解叔烷基醚、异烯烃、少量低分子醚轻组分的有机相 O5a, 来自醇水洗分离区 L2 的有机相 O5a 进入分馏塔 C3, 得到主要含有异烯烃和低分子量醚的馏分 O4a 和主要含未裂解叔烷基醚的馏分 B4a, 分馏塔 C3 的至少一部分塔顶馏分 O4a 进入分馏塔 C4 塔, 至少一部分主要含未裂解叔烷基醚的馏分 B4a 循环至醚裂解反应区 R2, 其它馏分的流向与上述的叔烷基醚合成与裂解联合工艺相同。

本发明提供了一种异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺(参见附图 5), 包括将至少含有一种异烯烃的混合烃和至少一种醇分别经管线 1、2 送入装有醚化催化剂的醚化反应区 R1, 得到至少含一种叔烷基醚的产品 P1。将由醚化反应区 R1 得到至少一部分醚化产品 P1 送入醇水洗分离区 L1, 新鲜水 W1 经管线 3 送入醇水洗分离区 L1, 得到主要含水、醇的水相 B2 和主要含有叔烷基醚、未反应混合烃、少量低分子量醚轻组分的有机相 O2a。所述的醇水洗分离区 L1 选用至少一个水洗塔 T1 或至少一组静态混合器 Mn 和分离罐 Vn。从降低设备费用、节省占地面积、简化操作角度考虑, 本发明的醇水洗分离区优选静态混合器和分离罐。主要含水、醇的水相 B2 可送入废水处理厂或进行进一步分离以回收醇。将至少一部分主要含有叔烷基醚、未反应混合烃、少量低分子量醚轻组分的有机相 O2a 送入分馏区 C1, 得到主要含有未反应混合烃、少量低分子量醚轻组分的有机馏分 O1a 和主要含叔烷基醚馏分、重组分的馏分 B1, 该分馏区含至少一个分馏塔, 以确保所得的叔烷基醚能满足裂解的要求, 有机馏分 O1a 可用作有机化工原料或液化气等、也可以进行进一步分离, 还可以部分循环至醚化反应区 R1, 优选进行进一步分离。可将所得的高纯度叔烷基醚馏分 B1 的一部分用作燃料添加剂、化工原料, 将至少一部分高纯度叔烷基醚馏分 B1 送入装有醚裂解催化剂的醚裂解反应区 R2, 得到含有至少一种异烯烃和至少一种醇的产品 P2。将从醚裂解反应区 R2 中得到的醚裂解产品 P2 送至分馏塔 C3, 得到主要含异烯烃、醇和低分子量

醚轻组分的馏分 O4 和含醇和未裂解叔烷基醚的馏分 B4，将至少一部分含醇和未裂解叔烷基醚的馏分 B4 返回至醚化反应区 R1，另一部分 B4 馏分送入醚储罐，可用作燃料添加剂；主要含异烯烃、醇和低分子量醚轻组分的馏分 O4 可用作化工原料或用于进一步精制。将至少一部分来自分馏塔 C3 的塔顶馏分 O4 送入醇水洗分离区 L2，新鲜水经管线 4 送入醇水洗分离区 L2，得到主要含水、醇的水相 B5 和主要含有异烯烃、少量低分子量醚轻组分的有机相 O5。所述的醇水洗分离区 L2 选用至少一个水洗塔 T2 或至少一组静态混合器 Mm 和分离罐 Vm。从降低设备费用、节省占地面积、简化操作角度考虑，本发明的醇水洗分离区优选静态混合器和分离罐。主要含水、醇的水相 B5 可送入废水处理厂或进行进一步分离以回收醇；主要含有异烯烃、少量低分子量醚轻组分的有机相 O5 可用作有机化工原料或液化气等、也可进行进一步分离以得到更纯的异烯烃。将至少一部分从醇水洗分离区得到主要含有异烯烃、少量低分子量醚轻组分的有机相 O5 送入分馏塔 C4，从塔底得到高纯度的异烯烃 B7，可用作聚合物的单体或化工原料；从塔顶得到的至少一部分主要含有低分子量醚轻组分 O7 循环至醚化反应区 R1，这样可抑制副产物低分子醚的生成，提高醇的利用率。

为进一步将有机馏分 O1a 中轻组分和未反应混合烃分离，本发明的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺在醚化反应区 R1、醇水洗分离区 L1、分馏区 C1、醚裂解反应区 R2、分馏塔 C3、醇水洗分离区 L2 和分馏塔 C4 存在时还包括分馏塔 C2(参见附图 7)，将从分馏区 C1 得到至少一部分主要含有未反应混合烃、少量低分子量醚轻组分的有机馏分 O1a 送入分馏塔 C2，得到主要含有低分子醚的轻组分馏分 O3 和主要含有未反应混合烃 B3 馏分，塔顶馏分 O3 可作化工原料或进一步分离或循环至醚化反应区 R1，优选将塔顶馏分 O3 循环至醚化反应区 R1，这样可抑制副产物低分子醚的生成，提高醇的利用率。

为了进一步回收含醇水馏分中的醇，本发明的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺在醇水洗分离区 L1 和醇水洗分离区 L2 存在时还包括醇回收分馏塔 C5(参见附图 7)，将来自醇水分离区 L1 的含醇水相 B2 送入醇回收分馏塔 C5，和/或来自醇水分离区 L2 的含醇水相 B5 送入醇回收分馏塔 C5，以获得贫醇的水馏分 B6 和富醇馏分 O6。塔顶得到的富醇馏分 O6 循环至醚化反应区 R1，至少一部分塔底水馏分 B6 循环至醇水洗分离区 L1 和/或水洗分离区 L2，还可将少量的分馏塔 C5 的塔底水排出。当醇水洗分离区 L1 和/或醇水洗分离区 L2 使用回用水(循环水)时，还可向醇水洗分离区 L1 和/或醇水洗分离区 L2

补加一部分新鲜水 W1 和/或 W2。

本发明的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺的醚裂解后所得的异烯烃纯化还可采用先水洗后分馏的方法(参见附图 6、附图 8)，其与上述的叔烷基醚合成与裂解联合工艺(附图 5、附图 7)的主要区别在于：来自醚裂解区的醚裂产物 P2 先进入醇水洗分离区 L2，得到含水、醇的水相 B5 和含未裂解叔烷基醚、异烯烃、少量低分子量醚轻组分的有机相 O5a，来自醇水洗分离区 L2 的至少一部分有机相 O5a 进入分馏塔 C3，得到主要含有异烯烃和低分子量醚的馏分 O4a 和主要含未裂解叔烷基醚的馏分 B4a，分馏塔 C3 的至少一部分塔顶馏分 O4a 进入分馏塔 C4 塔，主要含未裂解叔烷基醚的馏分 B4a 循环至醚裂解反应区 R2，其它馏分的流向与上述的叔烷基醚合成与裂解联合工艺相同。

本发明提供了一种异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺(参见附图 9)，包括将至少含有一种异烯烃的混合烃和至少一种醇分别经管线 1、2 和 2a 送入装有醚化催化剂的醚化反应区 R1，得到至少含一种叔烷基醚的产品 P1。将由醚化反应区 R1 得到至少一部分醚化产品 P1 送入分馏区 C1，得到主要含有未反应混合烃、未反应醇、少量低分子量醚轻组分的有机馏分 O1 和主要含叔烷基醚馏分和重组分馏分 B1，该分馏区含至少一个分馏塔，以便得到能满足裂解的要求的叔烷基醚。有机馏分 O1 可用作有机化工原料或液化气等、也可进行进一步分离，还可以部分循环到醚化反应区 R1，优选进行进一步分离。所得的叔烷基醚馏分 B1 的一部分可用作燃料添加剂、化工原料，也可以进行进一步分离，以得到高纯度叔烷基醚。将从分馏区 C1 得到的至少一部分塔顶馏分 O1 送入醇水洗分离区 L1，得到主要含水、醇的水相 B2 和主要含有未反应混合烃、少量低分子量醚轻组分的有机相 O2。所述的醇水洗分离区 L1 选用至少一个水洗塔 T1(参见图 11)或至少一组静态混合器 Mm 和分离罐 Vm(参见图 9、12)。从降低设备费用、节省占地面积、简化操作角度考虑，本发明的醇水洗分离区优选静态混合器和分离罐。主要含水、醇的水相 B2 可送入废水处理厂或进行进一步分离以回收醇；主要含有未反应混合烃、少量低分子量醚轻组分的有机相 O2 可用作有机化工原料或液化气等、也可以进行进一步分离以使未反应混合烃与低分子量醚分离，还可以将醇水洗分离区 L1 得到的部分有机相 O2 循环至醚化反应区 R1，这样可抑制副产物低分子醚的生成，提高醇的利用率，优选进行进一步分离。将从醇水洗分离区得到的至少一部分主要含有未反应混合烃、少量低分子量醚轻组分的有机相 O2 送入分馏塔 C2，得到主要含有低分子量醚的轻组分馏分 O3 和主要含

有未反应混合烃馏分 B3，从塔顶得到的至少一部分主要含有低分子醚轻组分循环至醚化反应区 R1，这样可抑制副产物低分子醚的生成，提高醇的利用率。

为了进一步回收含醇水馏分中的醇，本发明的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺在醚化反应区 R1、分馏区 C1、醇水洗分离区 L1 和分馏塔 C2 存在时还包括醇回收分馏塔 C5(参见附图 9)，将来自醇水分离区 L1 的至少一部分含醇水相 B2 送入醇回收分馏塔 C5，以获得贫醇的水馏分 B6 和富醇馏分 O6。塔顶得到的富醇馏分 O6 循环至醚化反应区 R1，至少一部塔底水馏分 B6 循环至醇水洗分离区 L1 和/或水洗分离区 L2，少量的分馏塔 C5 的塔底水可排出。

本发明的异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺的醚合成后所得的叔烷基醚产品的纯化还可采用先水洗后分馏的方法(参见附图 10)，其与上述的叔烷基醚合成与裂解联合工艺(附图 9)的主要区别在于：来自醚化反应区 R1 的产品 P1 先进入醇水洗分离区 L1，得到主要含水、醇的水相 B2 和主要含有叔烷基醚、未反应混合烃、少量低分子量醚轻组分的有机相 O2a。主要含水、醇的水相 B2 可送入废水处理厂或进行进一步处理以回收醇。将至少一部分主要含有叔烷基醚、未反应混合烃、少量低分子量醚轻组分的有机馏分 O2a 送入分馏区 C1，得到主要含有未反应混合烃、少量低分子量醚轻组分的有机相 O1a 和主要含叔烷基醚馏分、重组分的馏分 B1，该分馏区 C1 含至少一个分馏塔，将至少一部分含未裂解叔烷基醚、异烯烃、少量低分子醚轻组分的馏分 O1a 送入分馏塔 C2，其它馏分的流向与上述的叔烷基醚合成工艺相同。

本发明的制备异烯烃和/或叔烷基醚的生产工艺的操作条件如下所述：醚化反应区 R1，将至少含有一种异烯烃的混合烃和至少含有一种醇的反应原料送入醚化反应区 R1，醚化反应区包括至少一个醚化反应器。已有技术公布的醚化反应器均可用于本发明，如可为单纯的催化反应器，也可为催化蒸馏反应器。醚化催化剂可为已有技术中所公开的任何可用于异烯烃醚化的催化剂，如酸性催化剂(通常为由有机酸酯形成的固体酸催化剂)和矿物酸酯催化剂，本发明优先选用固体酸树脂酯催化剂如 Amberlyst 15 或 35(该催化剂可从市场上购到)，醚化反应器 R1 的反应温度范围为 30℃~100℃，优选范围为 40℃~90℃，压力范围为 0.1~4.0MPa，优选压力范围为 0.1~2.5MPa，醚化反应器的空速范围为 0.01~50hr⁻¹，优选范围为 0.1~10hr⁻¹。进入该醚化反应器的醇可以是来自醇回收塔 C5 的回用醇，也可以是新鲜醇，进入该醚化反应器的

醇与含有异烯烃的混合烃重量比的范围为 0.3~5.0, 优选范围为 0.5~3.0。

分馏区 C1 的操作条件如下: 分馏区 C1 选用至少一个分馏塔, 分馏塔的操作压力范围在 0.1~3.0MPa, 优选范围是 0.5~2.0MPa, 该塔的理论板数在 3~80 之间, 优选范围在 10~50 块之间。

醚裂解反应区 R2 的条件如下: 醚裂解反应区包括至少一个醚裂解反应器, 已有技术公布的醚化反应器均可用于本发明。醚化催化剂可为已有技术中所公开的任何可用于醚裂解的催化剂, 最好选用固体酸催化剂, 本发明优先选用负载型无机酸盐催化剂, 该催化剂是采用 GB1173128 专利所述方法制成, 其酸性物质质量一般控制在 20%~30%, 该醚裂解反应器的反应压力控制在 0.1~3.0MPa 之间, 优选范围在 0.1~1.2MPa 之间, 反应温度在 50℃~300℃之间, 优选范围在 100℃~250℃之间, 该醚裂解反应器的空速在 0.5~50h⁻¹之间, 优选范围在 1~10h⁻¹之间。

分馏塔 C3 的操作条件如下: 该分馏塔的操作压力范围在 0.1~1.5MPa, 优选范围是 0.1~1.0MPa, 该塔的理论板数在 3~80 之间, 优选范围在 10~50 块之间。

醇水洗分离区 L1 操作条件如下: 进入该水洗分离区的有机馏分与进入该分离区水的重量比为 0.005~20, 优选范围在 0.01~5 之间。该水洗分离区的操作压力为 0.1~2.0MPa 之间, 优选范围为 0.1~1.5MPa 之间, 操作温度为 10℃~60℃。

醇水洗分离区 L2 的操作条件如下: 含醇馏分与进入该分离区水重量比为 0.005~20, 优选范围在 0.01~5 之间。该水洗分离区的操作压力为 0.1~2.0MPa 之间, 优选范围为 0.1~1.5MPa 之间, 操作温度为 10℃~60℃。

分馏塔 C5 的操作条件如下: 该分馏塔的操作压力为 0.1~1.2MPa 之间, 优选范围在 0.1~0.8MPa 之间, 理论板数在 3~80 块之间, 优选范围在 10~50 块之间。

分馏塔 C2 的操作条件如下: 该分馏塔的操作压力为 0.1~1.2MPa 之间, 优选范围在 0.1~0.8MPa 之间, 理论板数在 3~80 块之间, 优选范围在 5~50 块之间。

分馏塔 C4 的操作条件如下: 该分馏塔的操作压力为 0.1~1.5MPa 之间, 优选范围在 0.3~1.0MPa 之间, 理论板数在 3~80 块之间, 优选范围在 5~50

块之间。

下面结合实施例进一步说明本发明，但不局限其范围。

本发明的实施例以甲基叔丁基醚合成与裂解法制纯异丁烯(IB)和纯甲基叔丁烯(MTBE)为例说明本发明的生产工艺。其中醚裂解反应器装填的催化剂为固体酸催化剂，是采用 GB1173128 专利所述的方法制备，具体制备方法如下：用硫酸铝水溶液浸渍 γ - Al_2O_3 ，其后干燥并在 450℃ 焙烧 3 小时制备而成，催化剂上硫酸根的含量为 20%(重量百分比)。

实施例 1

含有异丁烯的混合碳四烃(脱除二烯后的裂解碳四原料，下同)和甲醇分别经管线 1、2 和 2a 进入醚化反应器 R1，在混合碳四烃中异丁烯的含量为 20% (重量)左右，进入醚化反应器的原料量为 100 kg/h，醚化反应器 R1 中装有 Amberlyst 15 固体酸树脂催化剂 (ROHM & HAAS 生产)，醚化反应器 R1 的反应温度 60℃，反应压力为 1.2MPa，醚化反应器的空速 6hr^{-1} 。进入该醚化反应器的甲醇和异丁烯的重量比为 0.6。醚化产品 P1 进入 C1 分馏区中的分馏塔 C1a，分馏塔 C1a 塔顶得到 O1 馏分，塔底得到的 B1a 馏分进入分馏塔 C1b，分馏塔 C1b 得到主要含甲基叔丁基醚的 B1 馏分，塔底得到 B2 馏分，分馏塔 C1a 的操作压力为 0.9MPa，该塔的理论板数为 25 块，分馏塔 C1b 的操作压力为 1.3MPa，该塔的理论板数为 30 块，分馏塔 C1b 的塔顶馏分 B1 进入醚裂解反应器 R2，反应器 R2 中装有醚化催化剂为固体酸催化剂，该催化剂是采用 GB1173128 专利所述方法制成，其硫酸根含量为 20%，该醚裂解反应器的反应压力为 0.55MPa，反应温度在 200℃，反应空速 2h^{-1} 之间，从醚裂解反应器得到的产物 P2 进入分馏塔 C3，分馏塔 C3 的操作压力为 0.8MPa，理论板数为 25 块，分馏塔 C3 的塔顶馏分 O4 进入醇水洗分离区 L2，该水洗分离区采用两个静态混合器和两个分离罐 (分离罐为带挡板的卧式罐)，两组静态混合器和分离罐的操作压力均为 0.6Mpa，操作温度为 40℃，新鲜水分别经管线 4、4a 进入静态混合器 (Mm1、Mm2)，进入静态混合器 (Mm1、Mm2) 的有机馏分 O4、Oa1 和新鲜水(W2、W2a)的重量比分别为 0.5、0.4，从分离罐分离出的有机馏分 O5 进入分馏塔 C4，分馏塔 C4 的操作压力为 0.7MPa，理论板数为 35 块，分馏塔 C4 塔顶馏分 O7 送回醚化反应器 R1，从分馏塔塔底得到纯度为 99.93% 的异丁烯，该产品可作为聚合产品的单体，其工艺流程参见图 12，表 2~表 4 给出了本工艺流程中进出各设备的物料流量。

表 2

	R1 入口 馏分 (kg/h)	R1 出口 P1 馏分 (kg/h)	C1a 塔顶 O1 馏分 (kg/h)	C1a 塔底 B1a 馏分 (kg/h)	C1b 塔底 B2 馏分 (kg/h)
H ₂ O	0.03	0.03	0.03		
IB	19.97	3.10	3.10		
其余 C4	68.10	68.10	68.10		
MeOH	12.02	2.41	2.41		
MTBE		26.20		26.20	0.09
MSBE		0.01		0.01	
DME *	0.03	0.09	0.09		
TBA		0.09	0.04	0.05	
DIB		0.12		0.12	0.11
合计	100.15	100.15	73.77	26.38	0.20

* DME-----二甲醚

表 3

	C1b 塔顶 B1 馏分 (kg/h)	R2 出口 P2 馏分 (kg/h)	C3 塔顶 O4 馏分 (kg/h)	C3 塔底 B4 馏分 (kg/h)	Mm1 进 水 W2 (kg/h)
H ₂ O		0.06	0.01	0.05	7.80
IB		14.81	14.81		
其余 C4	0.01	0.01	0.01		
MeOH		8.29	0.67	7.62	
MTBE	26.11	2.85		2.85	
MSBE	0.01	0.01		0.01	
DME		0.10	0.10		
TBA	0.05	0.02		0.02	
DIB	0.01	0.03		0.03	
合计	26.18	26.18	15.60	10.58	7.80

表 4

	Mm2 进 水 W2 (kg/h)	Vm2 出口 有机相 O5 (kg/h)	C4 塔顶 O7 馏分 (kg/h)	C4 塔底 B7 馏分 (kg/h)
H ₂ O	6.24	0.01	0.01	
IB		14.81	0.21	14.60
其余 C4		0.01		0.01
MeOH				
MTBE				
MSBE				
DME		0.05	0.05	
TBA				
DIB				
合计	6.24	14.88	0.27	14.61

对比例 1

基本同实施例 1，只是分馏塔 C4 的塔顶馏分 O7 不返回醚化反应器 R1，即附图 12 中未用分馏塔塔顶至醚化反应器 R1 的回流线，其它同实施例 1，表 5~表 7 给出了本工艺流程中进出各设备的物料流量。表 8 给出了一定时间内本发明工艺与传统工艺对该系统中甲醇选择性的影响。

表 5

	R1 入口 馏分 (kg/h)	R1 出口 P1 馏分 (kg/h)	C1a 塔顶 O1 馏分 (kg/h)	C1a 塔底 B1a 馏分 (kg/h)	C1b 塔底 B2 馏分 (kg/h)
H ₂ O	0.03	0.04	0.04		
IB	19.85	3.08	3.08		
其余 C4	68.10	68.10	68.09	0.01	
MeOH	12.02	2.43	2.43		
MTBE		26.05		26.05	0.09
MSBE		0.01		0.01	
DME		0.09	0.09		
TBA		0.09	0.04	0.05	
DIB		0.11		0.11	0.10
合计	100.00	100.00	73.77	26.23	0.19

表 6

	C1b 塔顶 B1 馏分 (kg/h)	R2 出口 P2 馏分 (kg/h)	C3 塔顶 O4 馏分 (kg/h)	C3 塔底 B4 馏分 (kg/h)	Mm1 进 水 W2 (kg/h)
H ₂ O		0.06	0.01	0.05	7.77
IB		14.77	14.77		
其余 C4	0.01	0.01	0.01		
MeOH		8.23	0.66	7.57	
MTBE	25.96	2.82		2.82	
MSBE	0.01	0.01		0.01	
DME		0.09	0.09		
TBA	0.05	0.02		0.02	
DIB	0.01	0.03		0.03	
合计	26.04	26.04	15.54	10.50	7.77

表 7

	Mm2 进 水 W2 (kg/h)	Vm2 出口 有机相 O5 (kg/h)	C4 塔顶 O7 馏分 (kg/h)	C4 塔底 B7 馏分 (kg/h)
H ₂ O	6.22	0.01	0.01	
IB		14.77	0.18	14.59
其余 C4		0.01		0.01
MeOH				
MTBE				
MSBE				
DME		0.04	0.04	
TBA				
DIB				
合计	6.22	14.83	0.23	14.60

表 8

		本发明工艺 (实施例 1)	传统工艺 (对比例 1)
甲醇选择性 (%)	醚化反应时间 (0~6 个月)	99	99
	醚化反应时间 (7 个月)	99	98

从表 2~表 8 可以看出, 增设分馏塔 C4 塔顶馏分 O7 至醚化反应器 R1 的回流线, 可抑制醚化反应中的副反应物(二甲醚)的生成, 提高甲醇的选择性, 即提高整个系统中的甲醇的利用率。

实施例 2

含有异丁烯的混合碳四烃和甲醇分别经管线 1、2 和 2a 进入醚化反应器 R1, 在混合碳四烃中异丁烯的含量为 20% (重量) 左右, 进入醚化反应器的原料量为 100 kg/h, 醚化反应器 R1 中填装的催化剂及反应器的操作条件同实施例 1, 进入该醚化反应器的甲醇和异丁烯的重量比为 0.6。得到的醚化产物 P1 馏分进入 C1 分馏区中的分馏塔 C1a, 分馏塔 C1a 塔顶得到 O1 馏分, 塔底得到的 B1a 馏分进入分馏塔 C1b, 分馏塔 C1b 得到主要含甲基叔丁基醚的 B1 馏分进入醚裂解反应器 R2, 反应器 R2 填装的催化剂及反应器的操作条件同实施例 1, 从醚裂解反应器得到的产物 P2 馏分进入醇水洗分离区 L2, 该水洗分离区采用两个静态混合器和两个分离罐, 两组静态混合器和分离罐的操作条件同实施例 1, 新鲜水分别经管线 4、4a 进入静态混合器 (Mm1、Mm2), 进入静态混合器 (Mm1、Mm2) 的有机馏分 O4、Oa1 和新鲜水 (W2、W2a) 的重量比分别为 2.0、1.0, 从分离罐 (Vm2) 分离出的有机相 O5a 进入分馏塔 C3, 分馏塔 C3 塔顶馏分 O4a 进入分馏塔 C4, 分馏塔 C4 塔顶馏分 O7 送回醚化反应器 R1, 从分馏塔 C4 塔底得到纯度为 99.93% 的异丁烯, 其工艺流程参见图 13, 主要设备的操作条件同实施例 1, 表 9~表 11 给出了本工艺流程中进出各设备的物料流量。

表 9

	R1 入口 馏分 (kg/h)	R1 出口 P1 馏分 (kg/h)	C1a 塔顶 O1 馏分 (kg/h)	C1a 塔底 B1a 馏分 (kg/h)	C1b 塔顶 B1 馏分 (kg/h)
H ₂ O	0.03	0.03	0.03		
IB	19.97	3.10	3.10		
其余 C4	68.10	68.10	68.09		0.01
MeOH	12.02	2.41	2.41		
MTBE		26.20		26.20	26.11
MSBE		0.01		0.01	0.01
DME	0.03	0.09	0.09		
TBA		0.09	0.04	0.05	0.05
DIB		0.12		0.12	0.01
合计	100.15	100.15	73.77	26.38	26.18

表 10

	C1b 塔底 B2 馏分 (kg/h)	R2 出口 P2 馏分 (kg/h)	Mm1 进 水 W2 (kg/h)	Mm2 进 水 W2a (kg/h)	Vm2 出口 有机相 O5a (kg/h)
H ₂ O		0.06	25.36	26.18	0.02
IB		14.81			14.81
其余 C4		0.01			0.01
MeOH		8.29			
MTBE	0.09	2.85			2.85
MSBE		0.01			0.01
DME		0.10			0.05
TBA		0.02			
DIB	0.11	0.03	25.36	25.36	0.03
合计	0.20	26.18	52.36	26.18	17.78

表 11

	C3 塔顶 O4a 馏分 (kg/h)	C3 塔底 B4a 馏分 (kg/h)	C4 塔顶 O7 馏分 (kg/h)	C4 塔底 B7 馏分 (kg/h)
H ₂ O		0.02		
IB	14.81		0.21	14.10
其余 C4	0.01			0.01
MeOH				
MTBE		2.85		
MSBE		0.01		
DME	0.05		0.05	
TBA				
DIB		0.03		
合计	14.87	2.91	0.26	14.61

对比例 2

基本同实施例 2，只是分馏塔 C4 的塔顶馏分 O7 不返回醚化反应器 R1，即附图 13 中未用分馏塔塔顶至醚化反应器 R1 的回流线，其它同实施例 2，表 12~表 14 给出了本工艺流程中进出各设备的物料流量。

表 12

	R1 入口 馏分 (kg/h)	R1 出口 P1 馏分 (kg/h)	C1a 塔顶 O1 馏分 (kg/h)	C1a 塔底 B1a 馏分 (kg/h)	C1b 塔顶 B1 馏分 (kg/h)
H ₂ O	0.03	0.04	0.04		
IB	19.85	3.08	3.08		
其余 C4	68.10	68.10	68.09	0.01	0.01
MeOH	12.02	2.43	2.43		
MTBE		26.05		26.05	25.96
MSBE		0.01		0.01	0.01
DME		0.09			
TBA		0.09		0.05	0.05
DIB		0.11		0.11	0.01
合计	100.00	100.00	73.77	26.23	26.04

表 13

	C1b 塔底 B2 馏分 (kg/h)	R2 出口 P2 馏分 (kg/h)	Mm1 进 水 W2 (kg/h)	Mm2 进 水 W2a (kg/h)	Vm2 出口 有机相 O5a (kg/h)
H ₂ O		0.06	52.08	26.04	0.02
IB		14.77			14.77
其余 C4		0.01			0.01
MeOH		8.23			
MTBE	0.09	2.82			2.82
MSBE		0.01			0.01
DME		0.09			0.05
TBA		0.02			
DIB	0.10	0.03			0.03
合计	0.19	26.04	52.08	26.04	17.71

表 14

	C3 塔顶 O4a 馏分 (kg/h)	C3 塔底 B4a 馏分 (kg/h)	C4 塔顶 O7 馏分 (kg/h)	C4 塔底 B7 馏分 (kg/h)
H ₂ O		0.02		
IB	14.77		0.20	14.57
其余 C4	0.01			0.01
MeOH				
MTBE		2.82		
MSBE		0.01		
DME	0.05		0.05	
TBA				
DIB		0.03		
合计	14.83	2.88	0.25	14.58

实施例 2 中增设分馏塔 C4 塔顶馏分 O7 至醚化反应器 R1 的回流线，也得到实施例 1 中表 8 的结果。

实施例 3

含有异丁烯的混合碳四烃和甲醇分别经管线 1、2 和 2a 进入醚化反应器 R1，混合碳四烃中异丁烯的含量为 20%（重量）左右，进入醚化反应器的原

料量为 100 kg/h, 醚化反应器 R1 中填装的催化剂及反应器的操作条件同实施例 1, 进入该醚化反应器的甲醇和异丁烯的重量比为 0.6。得到的醚化产物 P1 馏分进入醇水洗分离区 L1, 水洗分离区 L1 采用两个静态混合器和两个分离罐 (分离罐为带挡板的卧式罐), 静态混合器和分离罐的操作压力为 0.6Mpa, 操作温度为 40℃, 新鲜水分别经管线 3、3a 进入静态混合器 (Mn1、Mn2), 进入静态混合器(Mn1、Mn2)的有机馏分 P1、O'和新鲜水(W1、W1a)的重量比分别为 0.5、0.4, 从分离罐(Vn2)分离出的有机馏分 O2a 进入 C1 分馏区中的分馏塔 C1a, 分馏塔 C1a 塔顶得到 O1a 馏分, 塔底得到的 B1a 馏分进入分馏塔 C1b, 分馏塔 C1b 得到主要含甲基叔丁基醚的 B1 馏分进入醚裂解反应器 R2, 反应器 R2 填装的催化剂及反应器的操作条件同实施例 1, 从醚裂解反应器得到的产物 P2 进入分馏塔 C3, 分馏塔 C3 的塔顶馏分 O4 进入醇水洗分离区 L2, 该水洗分离区采用两个静态混合器和两个分离罐, 新鲜水分别经管线 4、4a 进入静态混合器 (Mm1、Mm2), 进入静态混合器(Mm1、Mm2)的有机馏分 O4、Oa1 和新鲜水(W2、W2a)的重量比分别为 0.5、0.4, 从分离罐分离出的有机馏分 O5 进入分馏塔 C4, 分馏塔 C4 塔顶馏分 O7 送回醚化反应器 R1, 从分馏塔塔底得到纯度为 99.93%异丁烯, 其工艺流程参见图 14, 除上述设备的操作条件与实施例 1 不同外, 其它设备的操作条件同实施例 1, 表 15~表 17 给出了本工艺流程中进出各设备的物料流量。

表 15

	R1 入口 馏分 (kg/h)	R1 出口 P1 馏分 (kg/h)	Mn1 进 水 W1 (kg/h)	Mn1 进 水 W1a (kg/h)	Vn2 出口 有机相 O2a (kg/h)	C1a 塔顶 O1a 馏分 (kg/h)
H ₂ O	0.03	0.04	50.08	40.06	0.02	0.02
IB	19.97	3.10			3.10	3.10
其余 C4	68.10	68.10			68.10	68.09
MeOH	12.02	2.41				
MTBE		26.20			26.20	
MSBE		0.01			0.01	
DME	0.03	0.09			0.05	0.05
TBA		0.09				
DIB		0.11			0.11	
合计	100.15	100.15	50.08	40.06	97.59	71.26

表 16

	C1a 塔底 B1a 馏分 (kg/h)	C1b 塔顶 B1 馏分 (kg/h)	C1b 塔底 B2 馏分 (kg/h)	R2 出口 P2 馏分 (kg/h)	C3 塔顶 O4 馏分 (kg/h)	C3 塔底 B4 馏分 (kg/h)
H ₂ O				0.05	0.01	0.04
IB				14.82	14.82	
其余 C4	0.01	0.01		0.01	0.01	
MeOH				8.28	0.66	7.62
MTBE	26.20	26.11	0.09	2.84		2.84
MSBE	0.01	0.01		0.01		0.01
DME				0.10	0.10	
TBA						
DIB	0.11	0.01	0.10	0.03		0.03
合计	26.33	26.14	0.19	26.14	15.60	10.54

表 17

	Mm1 进 水 W2 (kg/h)	Mm1 进 水 W2 (kg/h)	Vm2 出口 有机相 O5 (kg/h)	C4 塔顶 O7 馏分 (kg/h)	C4 塔底 B7 馏分 (kg/h)
H ₂ O	7.80	6.24	0.02	0.02	
IB			14.82	0.18	14.64
其余 C4			0.01		0.01
MeOH					
MTBE					
MSBE					
DME			0.05	0.05	
TBA					
DIB					
合计	7.80	6.24	14.90	0.25	14.05

对比例 3

基本同实施例 3，只是分馏塔 C4 的塔顶馏分 O7 不返回醚化反应器 R1，

即附图 14 中未用分馏塔塔顶至醚化反应器 R1 的回流线, 其它同实施例 3, 表 18~表 20 给出了本工艺流程中进出各设备的物料流量。

表 18

	R1 入口 馏分 (kg/h)	R1 出口 P1 馏分 (kg/h)	Mn1 进 水 W1 (kg/h)	Mn1 进 水 W1a (kg/h)	Vn2 出口有 机相 O2a (kg/h)	C1a 塔顶 O1a 馏分 (kg/h)
H ₂ O	0.03	0.04	50.00	40.00	0.02	0.02
IB	19.85	3.08			3.08	3.08
其余 C4	68.10	68.10			68.10	68.09
MeOH	12.02	2.43				
MTBE		26.05			26.05	
MSBE		0.01			0.01	
DME		0.09			0.05	0.05
TBA		0.09				
DIB		0.11			0.11	
合计	100.00	100.00	50.00	40.00	97.42	71.24

表 19

	C1a 塔底 B1a 馏分 (kg/h)	C1b 塔顶 B1 馏分 (kg/h)	C1b 塔底 B2 馏分 (kg/h)	R2 出口 P2 馏分 (kg/h)	C3 塔顶 O4 馏分 (kg/h)	C3 塔底 B4 馏分 (kg/h)
H ₂ O				0.05	0.01	0.04
IB				14.73	14.73	
其余 C4	0.01	0.01		0.01	0.01	
MeOH				8.24	0.66	7.58
MTBE	26.05	25.96	0.09	2.83		2.83
MSBE	0.01	0.01		0.01		0.01
DME				0.09	0.09	
TBA						
DIB	0.11	0.01	0.10	0.03		0.03
合计	26.18	25.99	0.19	25.99	15.50	10.49

表 20

	Mm1 进 水 W2 (kg/h)	Mm1 进 水 W2 (kg/h)	Vm2 出口 O5 馏分 (kg/h)	C4 塔顶 O7 馏分 (kg/h)	C4 塔底 B7 馏分 (kg/h)
H ₂ O	7.75	6.20	0.02	0.02	
IB			14.73	0.19	14.54
其余 C4			0.01		0.01
MeOH					
MTBE					
MSBE					
DME			0.05	0.05	
TBA					
DIB					
合计	7.75	6.20	14.81	0.26	14.55

实施例 3 中增设分馏塔 C4 塔顶馏分 O7 至醚化反应器 R1 的回流线, 也得到实施例 1 中表 8 的结果。

实施例 4

含有异丁烯的混合碳四烃和甲醇分别经管线 1、2 和 2a 进入醚化反应器 R1, 在混合碳四烃中异丁烯的含量为 20% (重量) 左右, 进入醚化反应器的原料量为 100 kg/h, 醚化反应器 R1 填装的催化剂及反应器的操作条件同实施例 1。进入该醚化反应器的甲醇和异丁烯的重量比为 0.6。醚化产物 P1 馏分进入分馏塔 C1, 分馏塔塔底可得到纯度为 99.20% 甲基叔丁基醚 (MTBE), MTBE 可以作燃料添加剂, 也可作制备高纯度异丁烯的原料, 但需进一步提纯, 分馏塔 C1 的塔顶馏分 O1 进入醇水洗分离区 L1, 水洗分离区 L1 采用两个静态混合器和两个分离罐 (分离罐为带挡板的卧式罐), 静态混合器和分离罐的操作压力为 0.6Mpa, 操作温度为 40℃, 新鲜水分别经管线 3、3a 进入静态混合器 (Mn1、Mn2), 进入静态混合器 (Mn1、Mn2) 的有机馏分 O1、O' 和新鲜水 (W1、W1a) 的重量比分别为 0.5、0.4, 从分离罐 Vn2 分离出的有机馏分 O2 进入分馏塔 C2, 分馏塔 C2 的操作压力为 0.7Mpa, 理论板数为 25

块，分馏塔 C2 塔顶馏分 O3 送回醚化反应器 R1，分馏塔塔底得到未反应的碳四馏分，其具体工艺流程参见图 15，表 21 和表 22 给出了本工艺流程中进出各设备的物料流量。

表 21

	R1 入口 馏分 (kg/h)	R1 出口 P1 馏分 (kg/h)	C1 塔顶 O1 馏分 (kg/h)	C1 塔底 B1 馏分 (kg/h)	Mn1 进 水 W1 (kg/h)
H ₂ O	0.04	0.05	0.04	0.01	36.97
IB	19.86	3.09	3.09		
其余 C4	68.25	68.25	68.23	0.02	
MeOH	12.02	2.42	2.42		
MTBE		26.07		26.07	
MSBE		0.01		0.01	
DME	0.04	0.11	0.11		
TBA		0.09	0.04	0.05	
DIB		0.12		0.12	
合计	100.21	100.21	73.93	26.28	36.97

表 22

	Mn2 进 水 W1a (kg/h)	Vn2 出口 有机相 O2 (kg/h)	C2 塔顶 O3 馏分 (kg/h)	C2 塔底 B3 馏分 (kg/h)
H ₂ O	29.57	0.04	0.02	0.02
IB		3.09	0.01	3.08
其余 C4		68.23	0.16	68.07
MeOH				
MTBE				
MSBE				
DME		0.05	0.05	
TBA				
DIB				
合计	29.57	71.41	0.24	71.17

对比例 4

基本同实施例 4，只是分馏塔 C4 的塔顶馏分 O7 不返回醚化反应器 R1，即附图 15 中未用分馏塔塔顶至醚化反应器 R1 的回流线，其它同实施例 4，表 23 和表 24 给出了本工艺流程中进出各设备的物料流量。

表 23

	R1 入口 馏分 (kg/h)	R1 出口 P1 馏分 (kg/h)	C1 塔顶 O1 馏分 (kg/h)	C1 塔底 B1 馏分 (kg/h)	Mn1 进 水 W1 (kg/h)
H ₂ O	0.03	0.04	0.04		36.89
IB	19.85	3.08	3.08		
其余 C4	68.10	68.10	68.09	0.01	
MeOH	12.02	2.43	2.43		
MTBE		26.05		26.05	
MSBE		0.01		0.01	
DME		0.09	0.09		
TBA		0.09	0.04	0.05	
DIB		0.11		0.11	
合计	100.00	100.00	73.77	26.23	36.89

表 24

	Mn2 进 水 W1a (kg/h)	Vn2 出口 有机相 O2 (kg/h)	C2 塔顶 O3 馏分 (kg/h)	C2 塔底 B3 馏分 (kg/h)
H ₂ O	29.51	0.04	0.02	0.02
IB		3.08	0.01	3.07
其余 C4		68.09	0.16	67.93
MeOH				
MTBE				
MSBE				
DME		0.05	0.05	
TBA				
DIB				
合计	29.51	71.26	0.24	71.02

实施例 4 中增设分馏塔 C2 塔顶馏分 O3 至醚化反应器 R1 的回流线, 也得到实施例 1 中表 8 的结果。

实施例 5

含有异丁烯的混合碳四烃和甲醇分别经管线 1、2 和 2a 进入醚化反应器 R1, 在混合碳四烃中异丁烯的含量为 20% (重量) 左右, 进入醚化反应器的原料量为 100 kg/h, 醚化反应器 R1 填装的催化剂及反应器的操作条件同实施例 1。进入该醚化反应器的甲醇和异丁烯的重量比为 0.6。醚化产物 P1 馏分进入分馏塔 C1, 分馏塔 C1 的塔顶馏分 O1 进入醇水洗分离区 L1, 醇水洗分离区 L1 采用一个水洗塔 T1, 水洗塔的操作压力为 0.6Mpa, 操作温度为 40 °C, 新鲜水经管线 3 进入水洗塔, 进入水洗塔的馏分 O1 和新鲜水的重量比为 0.9, 水洗塔塔顶有机相 O2 进入分馏塔 C2, 分馏塔 C2 塔顶馏分 O3 送回醚化反应器 R1, 分馏塔 C2 的操作条件同实施例 4, 分馏塔塔底得到碳四馏分, 其工艺流程参见图 11, 本例未用图 9 中的分馏塔 C5, 其它本同实施例 5, 表 25 和表 26 给出了本工艺流程中进出各设备的物料流量。

表 25

	R1 入口 馏分 (kg/h)	R1 出口 P1 馏分 (kg/h)	C1 塔顶 O1 馏分 (kg/h)	C1 塔底 B1 馏分 (kg/h)	Mn1 进 水 W1 (kg/h)
H ₂ O	0.04	0.05	0.04	0.01	36.97
IB	19.86	3.08	3.08		
其余 C4	68.25	68.25	68.23	0.02	
MeOH	12.02	2.41	2.41		
MTBE		26.11		26.11	
MSBE		0.01		0.01	
DME	0.04	0.10	0.10		
TBA		0.08	0.04	0.04	
DIB		0.12		0.12	
合计	100.21	100.21	73.90	26.31	36.97

表 26

	Mn2 进水 W1a (kg/h)	Vn2 出口有 机相 O2 (kg/h)	C2 塔顶 O3 馏分 (kg/h)	C2 塔底 B3 馏分 (kg/h)
H ₂ O	29.57	0.04	0.02	0.02
IB		3.08	0.01	3.07
其余 C4		68.23	0.16	68.07
MeOH				
MTBE				
MSBE				
DME		0.05	0.05	
TBA				
DIB				
合计	29.57	71.40	0.24	71.16

对比例 5

基本同实施例 5，只是分馏塔 C2 的塔顶馏分 O3 不返回醚化反应器 R1，即附图 11 中未用分馏塔塔顶至醚化反应器 R1 的回流线，其它基本同实施例 5，表 27 和表 28 给出了本工艺流程中进出各设备的物料流量，若在 3.5 万吨/年 MTBE 合成与裂解联合制高纯度异丁烯生产装置采用本发明的生产工艺，即用二组静态混合器和分离罐代替水洗塔，其设备费用比较见表 29。

表 27

	R1 入口馏 分 (kg/h)	R1 出口 P1 馏分 (kg/h)	C1 塔顶 O1 馏分 (kg/h)	C1 塔底 B1 馏分 (kg/h)	Mn1 进 水 W1 (kg/h)
H ₂ O	0.03	0.04	0.04		36.89
IB	19.85	3.09	3.09		
其余 C4	68.10	68.10	68.09	0.01	
MeOH	12.02	2.44	2.44		
MTBE		26.03		26.03	
MSBE		0.01		0.01	
DME		0.09	0.09		
TBA		0.09	0.04	0.05	
DIB		0.11		0.11	
合计	100.00	100.00	73.79	26.21	36.89

表 28

	Mn2 进 水 W1a (kg/h)	Vn2 出口 有机相 O2 (kg/h)	C2 塔顶 O3 馏分 (kg/h)	C2 塔底 B3 馏分 (kg/h)
H ₂ O	29.51	0.04	0.02	0.02
IB		3.09	0.01	3.08
其余 C4		68.09	0.16	67.93
MeOH				
MTBE				
MSBE				
DME		0.05	0.05	
TBA				
DIB				
合计	29.51	71.27	0.24	71.03

表 29

	两个静态混合器	两个分离罐	水洗塔
设备费用 (万元)	1.0	3.5	18
合计 (万元)	4.5		18

从以上实施例和对比例可以看出，增设分馏塔 C4 塔顶馏分 O7 至醚化反应器 R1 的回流线，可抑制醚化反应中的副反应物（二甲醚）的生成，提高甲醇的选择性，即提高整个系统中的甲醇的利用率。同时，从表 29 可以看出，若以 3.5 万吨/年 MTBE 合成与裂解联合制高纯度异丁烯生产装置为例，用静态混合器和分离罐代替水洗塔可节省设备费用约 13.5 万元。

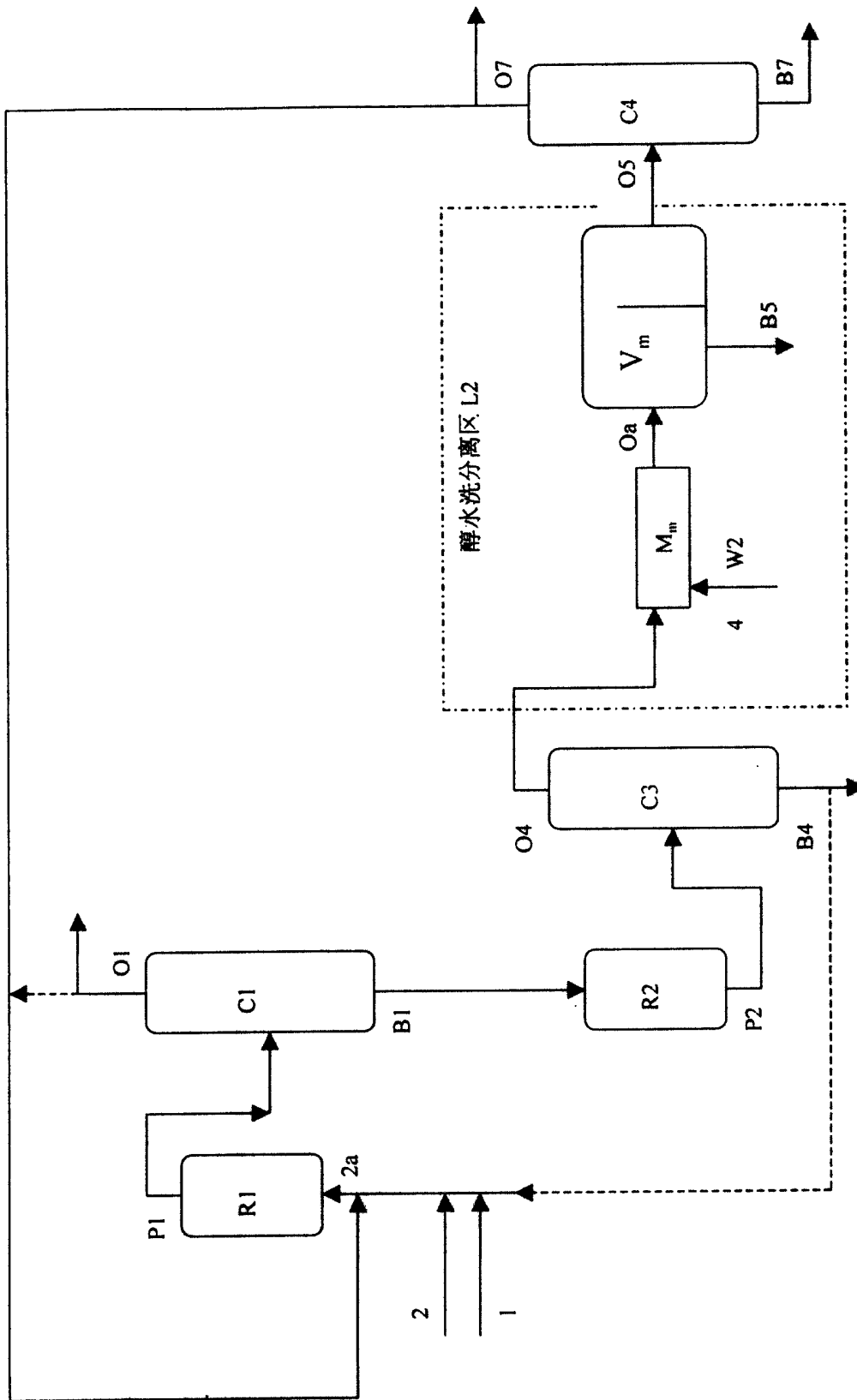


图 1

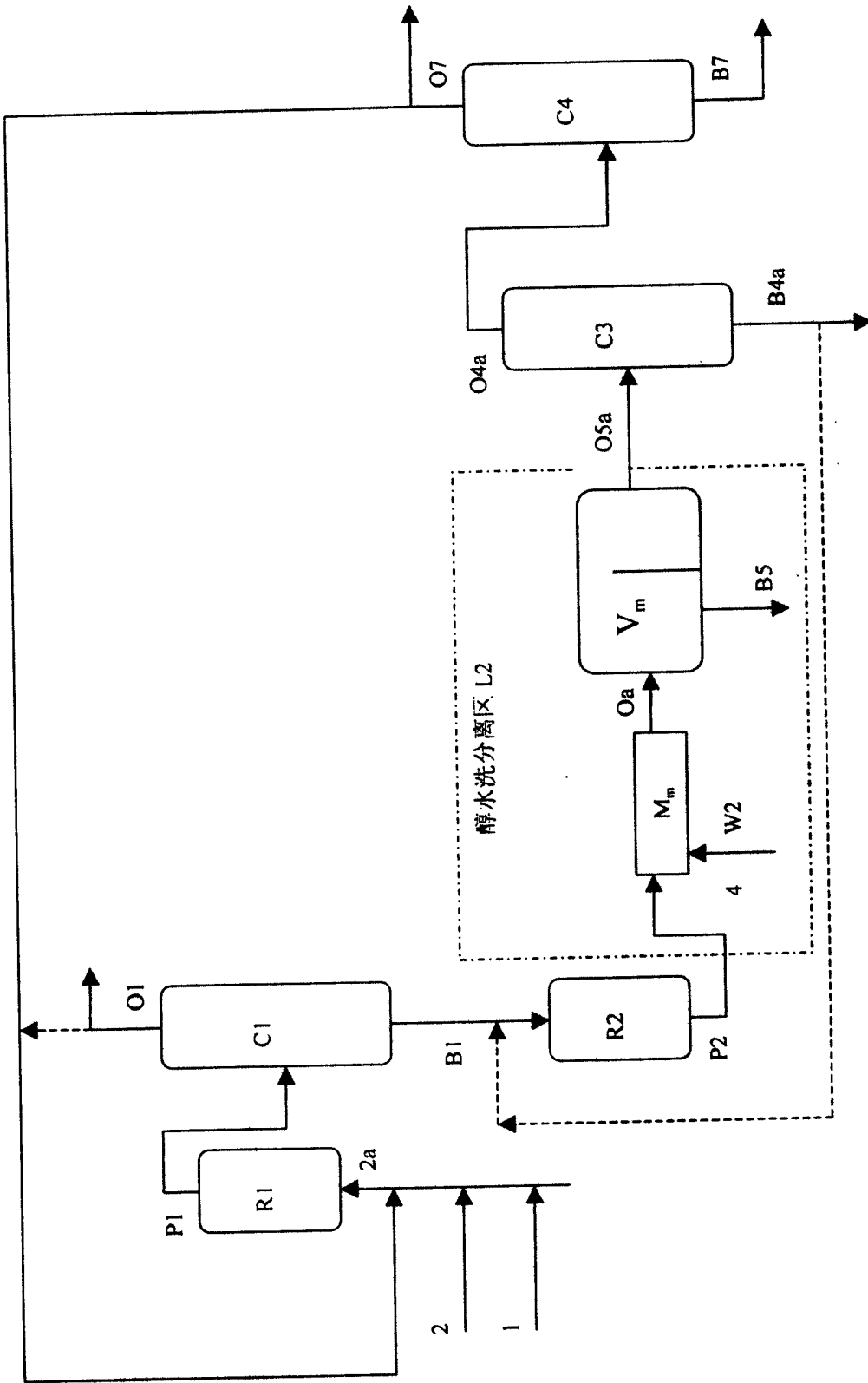


图 2

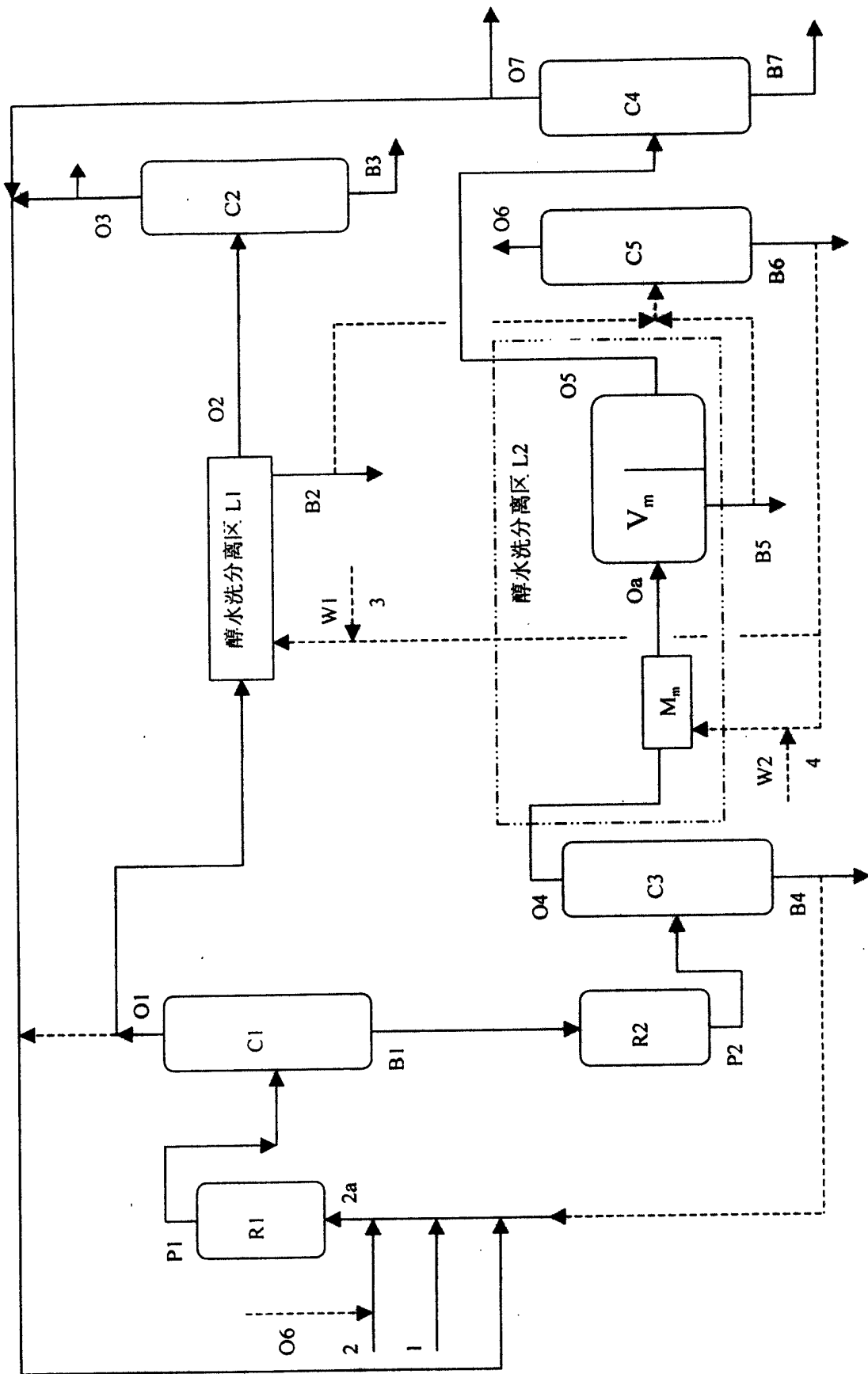


图 3

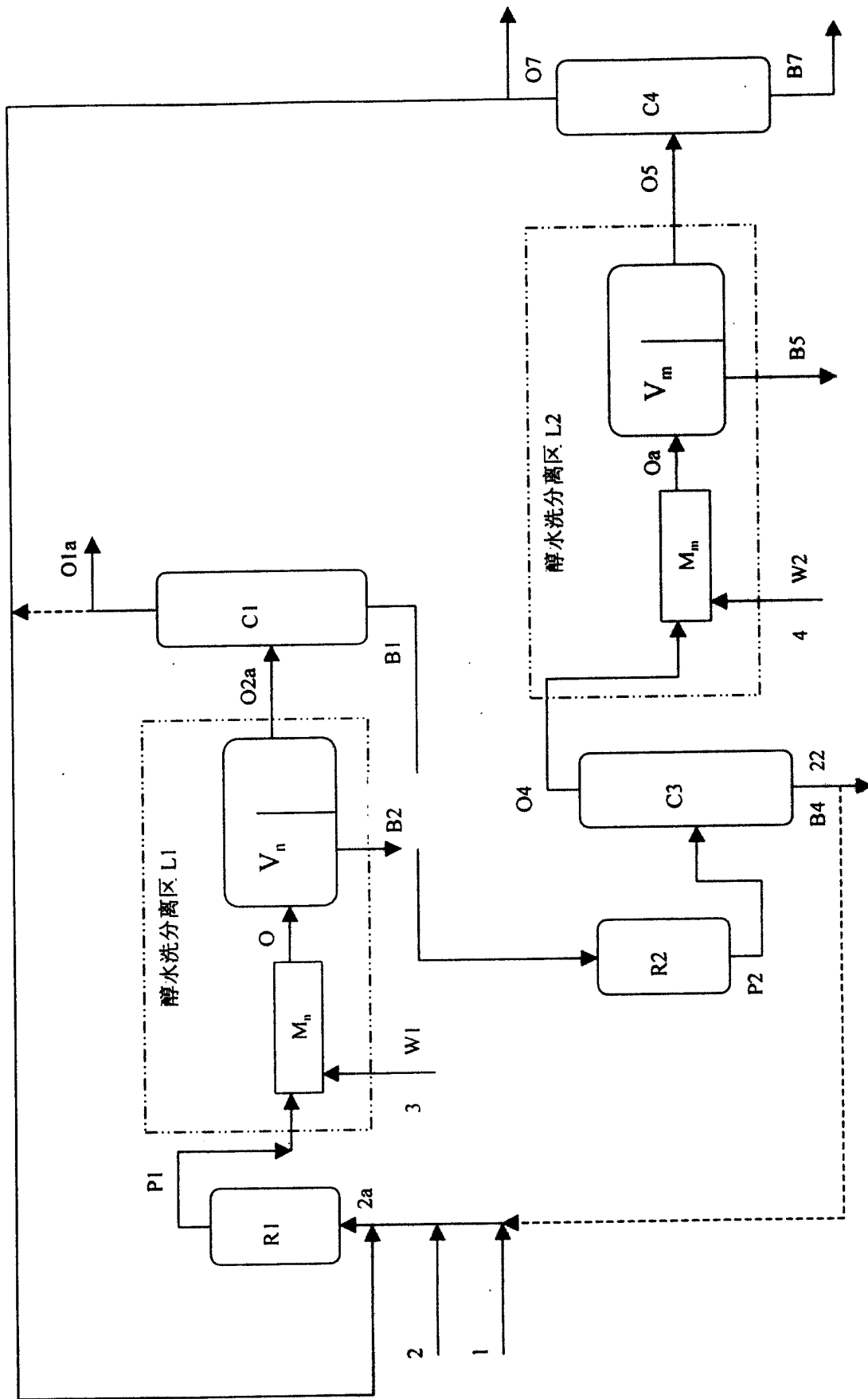


图 5

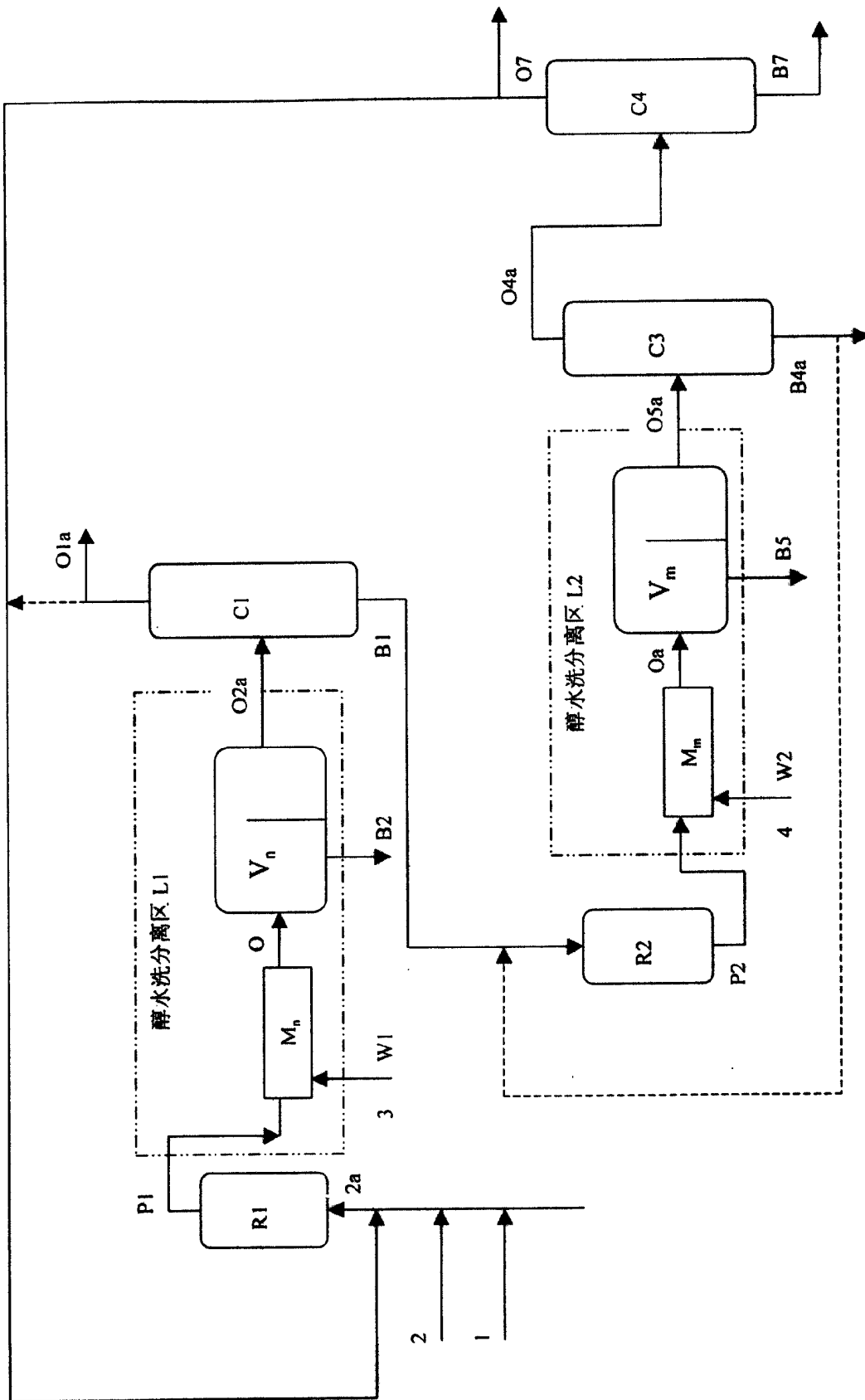


图6

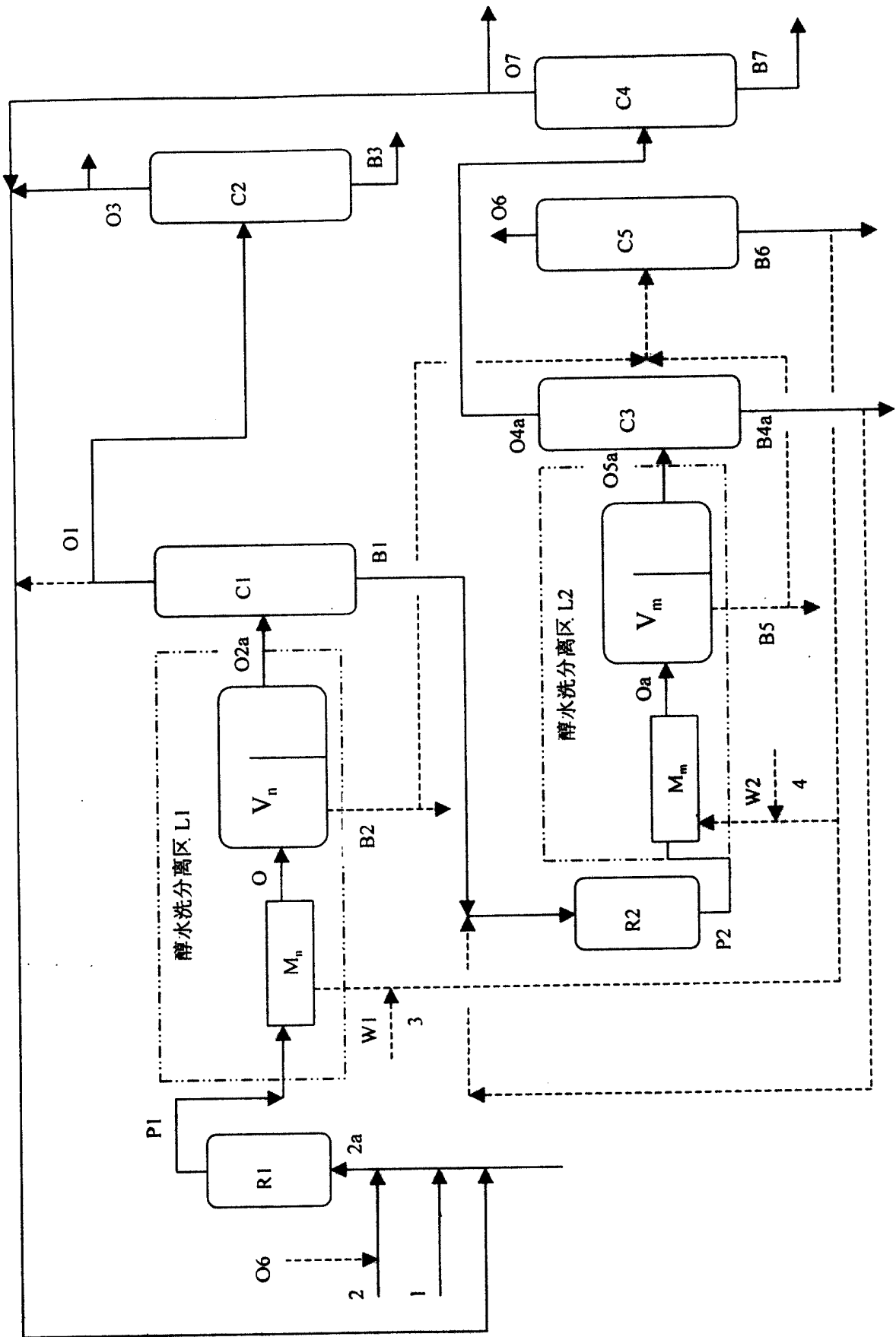


图 8

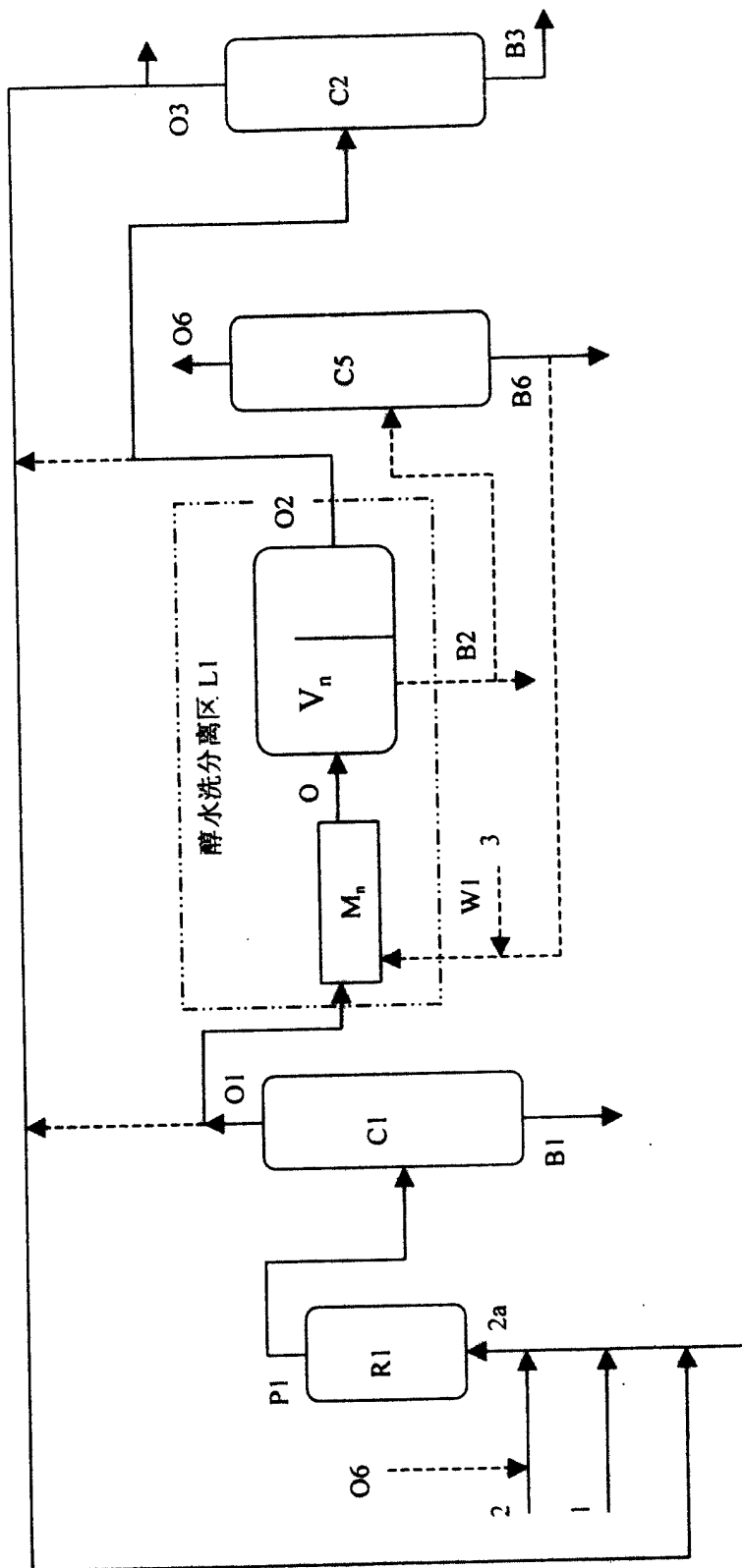


图 9

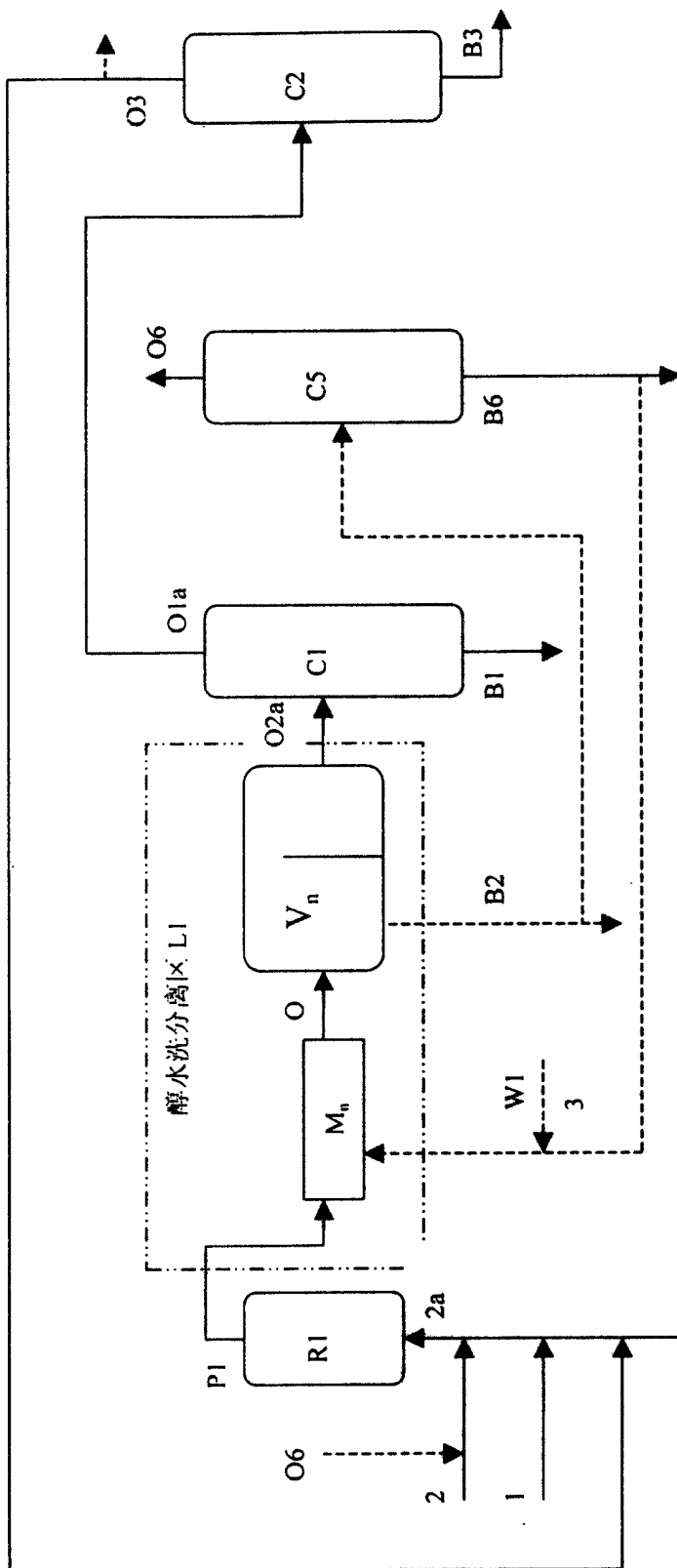


图 10

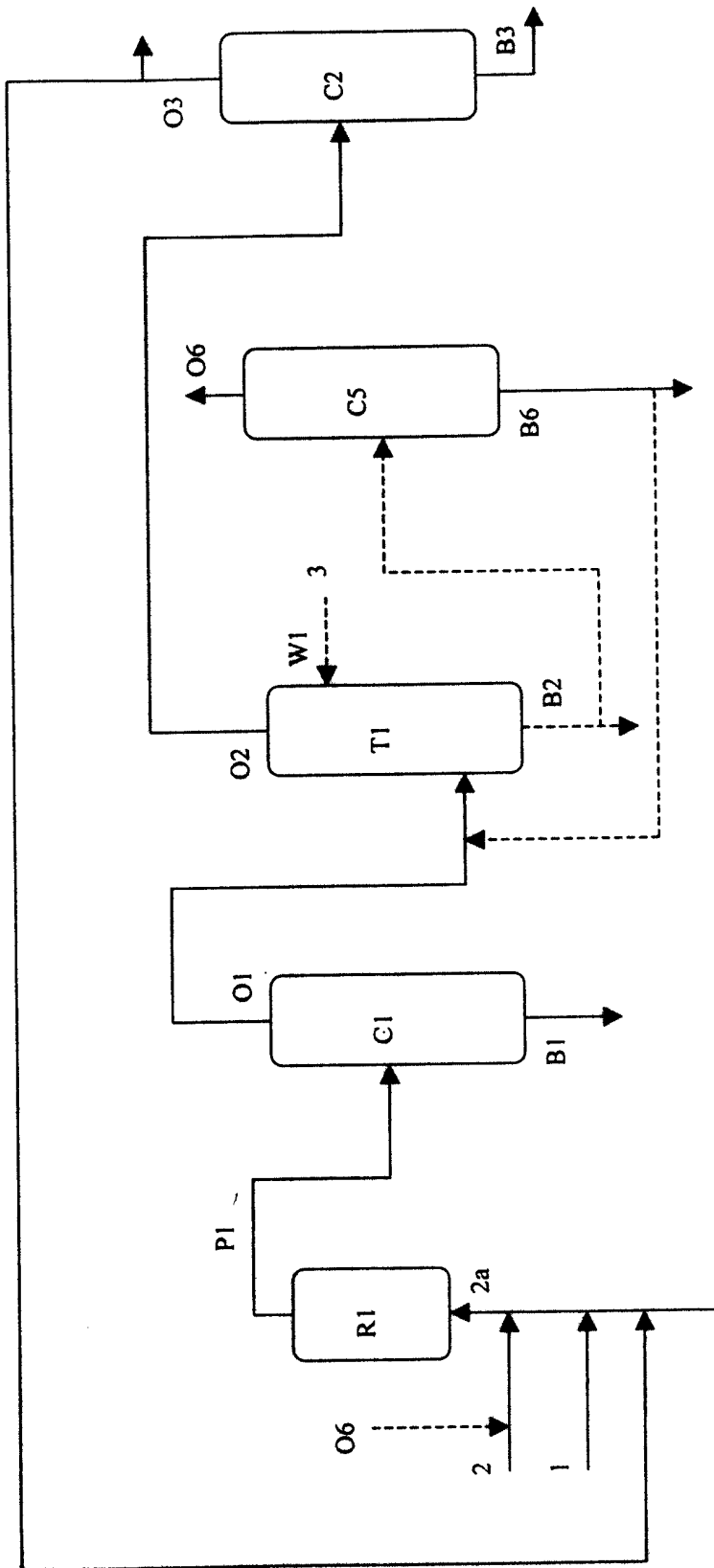


图 11

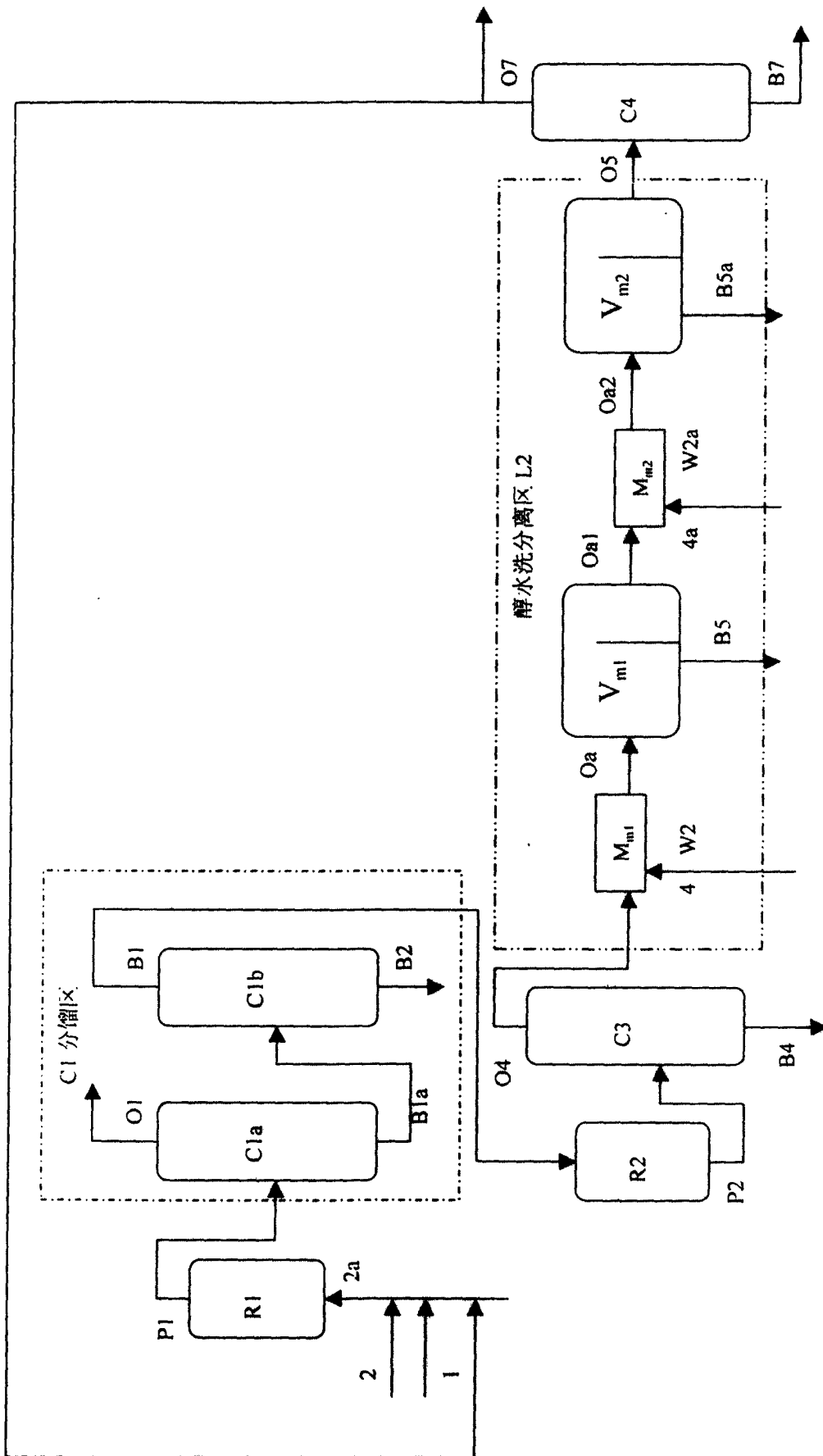


图 12

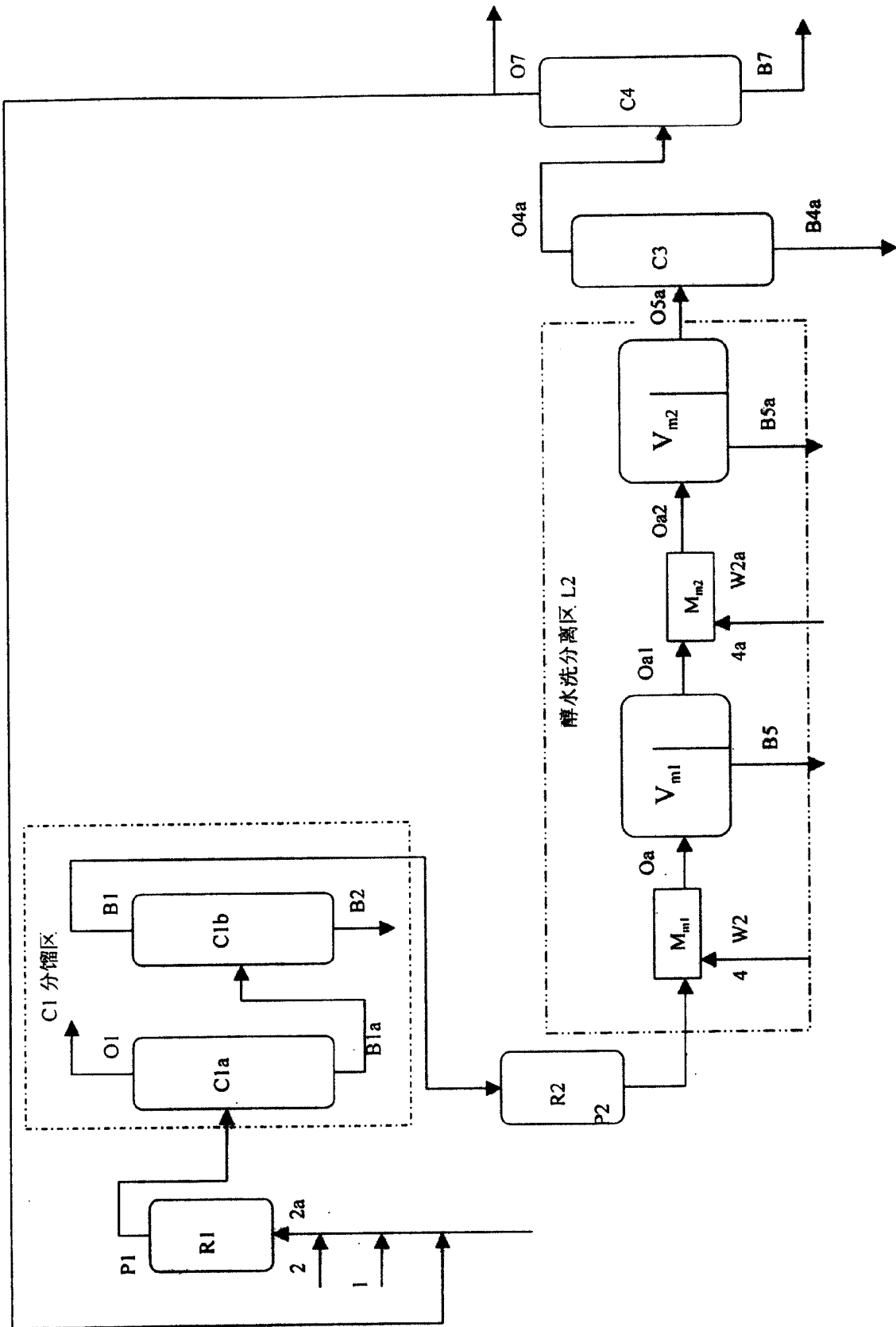


图 13

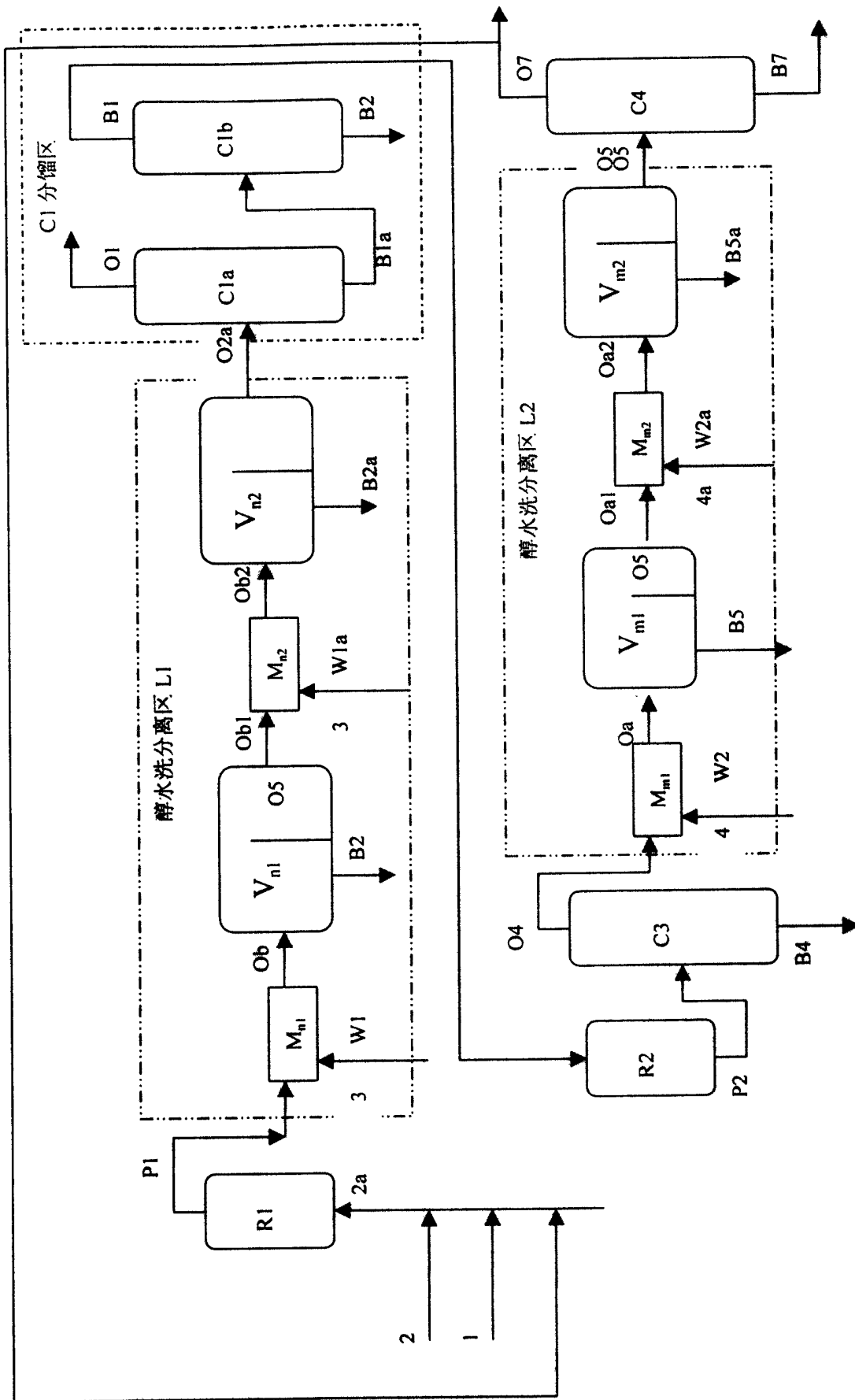


图 14

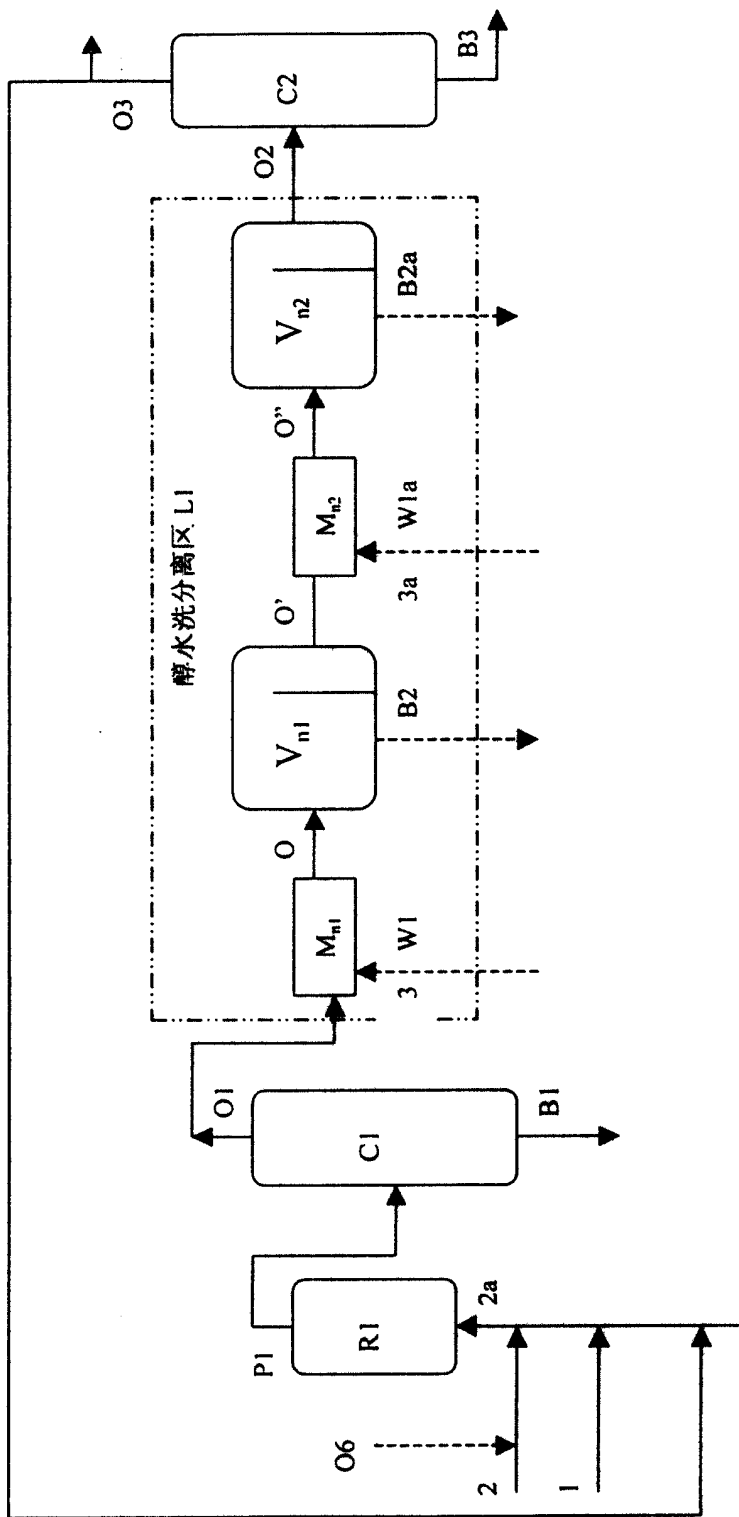


图 15