



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

210834

(11) (B1)

(22) Prihlášené 21 04 79
(21) (PV 2770-79)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 7/148
C 07 C 11/08

(40) Zverejnené 30 06 81

(45) Vydané 15 09 83

(75)

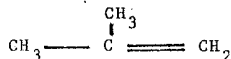
Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY, KAVALA MIROSLAV ing.,
PAULECH JOZEF ing., BOLCHA JÁN ing., PRIEVIDZA

(54) Spôsob získavania čistého izobuténu

Vynález rieši získavanie, resp. izoláciu izobuténu zo zmesi uhľovodíkov, najmä s veľmi blízkymi teplotami varu, zvlášť zo zmesi buténov, izobuténu, butadiénu, butánu a izobutánu s účelom získať čistý izobutén pre ďalšie použitie v chemických syntézach, náročných na čistotu použitého izobuténu.

Podľa tohto vynálezu sa čistý izobutén získava zo zmesi s uhľovodíkmi, najmä z uhľovodíkovej C₄-frakcie, v dvoch stupňoch. V prvom stupni sa pôsobí aspoň jedným alifatickým alkoholom, s výhodou metanolom a/alebo izobutanolom, prípadne ich vodnými roztokmi na zmes uhľovodíkov, v ktorých môžu byť prítomné aj konjugované diény, za zvýšeného tlaku a katalytického účinku kyslých katalyzátorov. Selektívne vznikajúce alkyl-terc-butylétery a terc-butylalkohol sa izolujú a v druhom stupni za atmosférického, prípadne zníženého tlaku sa vedú na kyslý kontakt, pričom vzniká izobutén, alifatický alkohol a voda. Z reakčnej zmesi sa známym spôsobom izoluje vysokočistý izobutén.



Vynález rieši získavanie izobuténu zo zmesí uhľovodíkov, najmä s veľmi blízkymi teplotami varu, zvlášť zo zmesí buténov, izobuténu, butadiénu, butánu a izobutánu.

Pomerne dávno sú známe procesy izolácie izobuténu z C_4 frakcie pôsobením kyseliny sírovej o konc. 40 až 65 % hmot., najčastejšie o konc. 65 %, cez intermediárnu tvorbu kyseliny terc-butylsírovej, resp. terc-butylalkoholu [Asinger F.: Chemie und Technologie der Monoolefine, str. 235 až 253. Akademie-Verlag Berlin /1957/; Ariesi Nagaro: J. Jap. Petrol. Inst. 16, 790 /1973/; Schleppinghoff B.: Erdöl und Kohle 27, zošit 5, 240 /1974/].

Avšak podobne, ako aj pri analogickom procese izolácie izobuténu pôsobením vodného roztoku kyseliny chlorovodíkovej na frakciu C_4 , kedy za katalytického účinku chloridov kovov s pomerne vysokou selektivitou ako medziprodukty vznikajú terc-butylalkohol a terc-butylchlorid [Herie Tatsuo a spol.: Hydrocarbon Process. 49, No 2, Sec. 1, 137 /1970/], ktoré sa ľahko oddelia zo zmesí uhľovodíkov a pri teplote 85 až 120 °C dehydrochlorujú a dehydratujú za regenerácie pomerne čistého izobuténu, nevýhodou je značná korózia zariadenia i vyššia tvorba vedľajších produktov.

K tomu ešte pristupujú problémy s regeneráciou kyselín a likvidáciou odpadov. Problémy s koróziou sú aj pri selektívnej esterifikácii kyseliny octovej izobuténom z frakcie uhľovodíkov za tvorby terc-butylacetátu, ktorý sa zasa ľahko pri zvýšenej teplote rozkladá na izobutén a kyselinu octovú [Jap. pat. 43 - 12562; J. Jap. Petrol. Inst. 16, No 9, 790 /1973/].

Pozornosť vzbudzuje spôsob s využitím molekulových sít, pričom napr. sitá s otvormi 5 Å zadržujú molekuly izobuténu a izobutánu, ale prepúšťajú molekuly 1-buténu a 2-buténov a iných lineárnych uhľovodíkov C_{14} /Jap. pat. 47 - 13251/. Zasa molekulové sitá s otvormi 8 až 8,2 Å adsorbujú len izobutén, ktorý sa dimerizuje na diizobutény /Jap. pat. 47 - 42803/.

Tieto postupy, podobne ako aj ďalšie [Pisman I. I. a spol.: Aut. osvedč. ZSSR 407 864 /1974/], sú síce zaujímavé, ale náročné energeticky a investične. Zaujímavý a dôkladne prepracovaný je však spôsob izolácie izobuténu z frakcie C_4 uhľovodíkov, spočívajúci v selektívnej hydratacii izobuténu s vodou pri teplote 70 až 110 °C a tlaku 1,6 až 2,2 MPa za katalytického účinku katalyzátora iónomeničového typu, napr. sulfonovaného polyetylénu, polypropylénu alebo polyvinylchloridu, za tvorby vodného roztoku terc-butylalkoholu, ktorý sa potom na podobnom katalyzátore pri teplote 80 až 110 °C, ale aj tlaku menšieho ako 0,3 MPa dehydratuje za tvorby čistého izobuténu.

Nevýhodou je však nutnosť kvôli zlepšeniu styku izobuténu s vodou používať do reakčného prostredia polárne rozpúšťadlá v množstve 10 až 70 %, počítané na hmotu vody alebo aspoň povrchovoaktívne, zvlášť neiónogénne alebo kationaktívne látky.

Nerieši však problém izlácie izobuténu zo surových pyrolýzných, resp. neúplne odbutadených pyrolýzných C_4 frakcií, podobne ako ani ďalší zaujímavý spôsob /Verdol J. A.: USA pat. 3 121 124/, ktorý rieši izoláciu terc-monoolefínov so 4 až 7 atómami uhlíka v zmesi s inými monoolefínmi éterifikáciou s alifatickými alkoholmi a potom regeneráciou terc-olefínov kontaktovaním so silnokyslým katalyzátorom. Posledný spôsob navyše, len v malej miere zohľadňuje chemickú rovnováhu medzi alkyl-terc-butyléterom na strane jednej a izobuténom s alkoholom na strane druhej.

Uvedené a ďalšie nedostatky známych postupov izlácie izobuténu rieši a niektoré prednosti posledných dvoch postupov využíva a ďalej zdokonaľuje spôsob podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob získania čistého izobuténu zo zmesí monoolefínov s diolefinmi a prípadne parafínmi pri teplote 40 až 180 °C a celkovom tlaku 0,1 až 5 MPa za katalytického účinku silných kyselín a/alebo ansoľvokyselín, uskutočňuje tak, že izobutén sa izoluje v podstate z uhľovodíkovej frakcie C_4 - a/alebo C_5 - frakci s obsahom 2 až 50 % hmot. izobuténu a s obsahom 0,1 až 50 % hmot. konjugovaných diénov ako 1,3-butadiénu v C_4 - frakcii,

cyklopentadiénu a piperylénu v C_5 - frakcii, pôsobením aspoň jedného alifatického alkoholu a/alebo vodným roztokom aspoň jedného alifatického alkoholu o počte atómov uhlíka v molekule 1 až 5, s výhodou 1 až 3, pričom vytvorený aspoň jeden typ alkyl-terc-butyléteru a/alebo terc-butylalkohol sa oddeľia od neskonvertovaných uhľovodíkov a v ďalšom sa katalyticky rozkladajú na kyslom kontakte, s výhodou na zlúčeninách päťmocného fosforu a/alebo sulfonovaných makromolekulových látkach a/alebo aktivovaných zeolitoch pri teplote 80 až 210 °C, s výhodou 100 až 160 °C a celkovom tlaku 0,05 až 0,4 MPa, s výhodou 0,01 až 0,02 MPa, pričom z reakčného produktu sa oddelí čistý izobutén, prípadne alifatický alkohol a/alebo voda, ako aj neskonvertované alkyl-terc-butylétery a/alebo terc-butylalkohol, ktoré sa s výhodou recirkulujú.

Výhodou spôsobu získavania izobuténu podľa tohto vynálezu sú hlavne nové znaky, spočívajúce v možnosti izolácie izobuténu, napr. z pyrolýznej C_4 frakcie s nízkym, ale aj vysokým obsahom butadiénu, bez pozoruhodnejšieho poklesu obsahu tohto cenného diénu. Ďalej v súčasnej funkcii nižších alifatických alkoholov ako homogenizačných, tak aj reakčných činidiel.

Vyšší účinok spočíva hlavne vo výraznej diferenciácii celkového tlaku pri selektívnej syntéze alkyl-terc-butyléterov a terc-butylalkoholu, ktorý musí byť výrazne vyšší ako pri rozklade éterov a terc-butylalkoholu, čoho výsledkom je jednak vysoká konverzia izobuténu pri izolácii a vysoká konverzia i selektivita rozkladu alkyl-terc-butyléterov.

Napokon, s využitím izobutanolu ako alifatického alkoholu, sa z vytvoreného izobutyl-terc-butyléteru rozkladom, hlavne pri teplotách nad 120 °C, z 1 mólu dostávajú takmer 2 móly izobuténu. Ďalšou výhodou je flexibilita spôsobu získavania izobuténu nielen z hľadiska potencionálne dostupných alifatických alkoholov, ale aj pre prípad, že sú prebytky izobuténu.

Vtedy možno aspoň časť medziproduktu, tj. alkyl-terc-butyléteru, napr. metyl-terc-butyléteru spotrebúvať ako antidetonálny komponent do motorových benzínov. Uvedený éter a ďalšie, hlavne s vyšším počtom uhlíkov v alkyle, ako rozpúšťadlá pre náterové látky, odmasťovadlá, alkylačné činidlá ap. Alkyl-terc-butylétery možno tiež ľahšie skladovať než čistý izobutén.

Ako potenciálne suroviny pre získanie čistého izobuténu prichádzajú do úvahy hlavne pyrolýzne plyny, predovšetkým z pyrolýzy benzínu, najmä plynového oleja, ako tzv. pyrolýzna C_4 , prípadne tiež pyrolýzna C_5 frakcia, ďalej C_4 frakcia z produktov katalytického krakovania vyšších ropných frakcií, izomerizáty z izomerizácie rovnoreťazcových alkénov, ďalej produkty disproporcionácie a dealkylácie uhľovodíkov ap. V prípade pyrolýznej C_4 frakcie môže ísť napr. o surovú pyrolýznu C_4 frakciu, prípadne rafinovanú od acetylénických prímiesí alebo najčastejšie v podstatnej miere odbutadienizovanú pyrolýznu C_4 frakciu.

S prihliadnutím na typ východiskovej suroviny, najmä na obsah prítomného 1,3-butadiénu a 1,2-butadiénu, je vhodné voľiť optimálny typ katalyzátora selektívnej adície alkoholov na izobutén. Tak v prípade vysokého obsahu butadiénu vo východiskovej uhľovodíkovej zmesi, vhodná je aplikácia hlavne kyseliny sírovej, menej vhodná je kyselina fosforečná a chlorovodíková.

Ďalej vhodné sú tzv. ansolvokyseliny, ako sulfonované makromolekulárne látky, zvlášť sulfonovaný izotaktický polyprópylén, sulfonovaný vysokohustotný polyetylén s minimálnym tavným indexom, zvlášť sulfonovaný zosieťovaný vysokohustotný i nízkohustotný polyetylén, sulfonovaný polyvinylchlorid a najmä sulfonovaný polyvinylfluorid, sulfonované pyrolýzne smoly, vysokosulfonované zosieťované fenolformaldehydové živice, ďalej vysokosulfonované styrén-divinylbenzénové živice, kyslíčnik fosforečný, fosforečnany, kyseliny polyfosforečné i polyfosforečnany samotné, hlavne však na nosičoch, prírodné a syntetické zeolity, zvlášť silnokyslé aktivované zeolity, polyheterokyseliny, ako aj kombinácia uvedených katalyzátorov.

Ak sa použije kyselina sírová, nie sú problémy so životnosťou katalyzátora. V prípade ansoolvokyselín, najmä s prevahou organických komponentov, môže postupne dochádzať k "zalepovaniu" katalyzátora, či k znižovaniu prístupnosti $-SO_3H$ skupín, napr. v prípade nízkosulfonovaných fenolformaldehýdových alebo styren-divinylbenzénových živíc alkyláciou ich aromatických jadier hlavne izobuténom ap.

V stupni izolácie je vhodné z termodynamických dôvodov pracovať pri vyššom než atmosférickom tlaku, najlepšie pri tlaku nad 1 MPa. Tento sa obvykle dosahuje tenziou ostatných uhlíkovodíkových komponentov východiskovej uhlíkovodíkovej suroviny, vrátane neskonvertovaného izobuténu. Vhodné môžu byť preto prísady dusíka, kyslíčnika uhličitého a prípadne iného inertného plynu na priaznivé posunutie chemickej rovnováhy. Vyšší celkový tlak ako 3 MPa, spravidla už nemá ďalší pozitívny účinok na syntézu alkyl-terc-butyléteru.

Ako alifatické nasýtené i nenasýtené alkoholy prichádzajú do úvahy metanol, n-propanol, 2-propanol, etanol, alylalkohol, n-butanol, izobutanol, sek-butanol, krotylalkohol, ako aj ďalšie vyššie alifatické i cykloalifatické alkoholy, ako cyklohexanol, metylcyklohexanol ap., ale tiež viacmocné alifatické alkoholy, ako monoetylenglykol, dietylenglykol, trietylenglykol, glycerol, trimetylolpropán, neopentylglykol a pentaerytritol. Ďalej vodné roztoky uvedených, zvlášť nižších alifatických alkoholov.

V stupni rozkladu alkyl-terc-butyléterov možno použiť inak podobné kyslé katalyzátory, ako v stupni selektívnej adície, rozdiel môže byť len v celkovom tlaku, pričom z technologického hľadiska pomerne nevhodné sú kvapalné kyseliny.

Okrem alkyl-terc-butyléterov a terc-butylalkoholu možno na rozklad privádzať aj diizobutény, ktoré najmä pri vyšších teplotách sa takisto rozkladajú za tvorby čistého izobuténu. Na rozdiel od stupňa syntézy alkyl-terc-butyléterov, tlak v stupni ich rozkladu má byť čo najnižší, obvykle čo najbližšie k atmosférickému, v žiadnom prípade by však nemal byť vyšší ako 0,4 MPa.

Ďalšie podrobnosti spôsobu podľa tohto vynálezu, ako aj ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

P r í k l a d 1

Do rotačného autoklávu (180 obr./min) z nehrdzavejúcej ocele sa navážia 50 g sulfonovanej kopolymérnej styren-divinylbenzénovej živice /vlhký katex Ostion KS v H-forme/ o celkovej výmennej kapacite 5,58 mekv./g a 160 g alylalkoholu. Po uzavretí autoklávu a odstránení vzduchu sa pridá 168 g zmesi izobuténu so 4,5 % hmot. 1,3 butadiénu. Nato sa obsah autoklávu za neustálej rotácie vyhreje na teplotu 80 °C, pričom dosiahne tlak 0,27 MPa, a pri tejto teplote sa udržiava počas 5 h, pričom celkový tlak poklesne na 0,22 MPa.

Potom sa z autoklávu vypustí cez chladič kvapalný produkt tohto zloženia /v % hmot./: 90,4 alyl-terc-butyléteru; 2,6 terc-butylalkoholu; 5,9 alylalkoholu a 0,9 diizobuténov. Kvapalný produkt sa rozdelí rektifikáciou. Katex sa použije na ďalší pokus, ktorý na rozdiel od predchádzajúceho pokusu sa uskutoční pri teplote 70 °C počas 9 h. Kvapalný produkt /312 g/ obsahuje /v % hmot./: 94,3 alyl-terc-butyléteru; 1,3 terc-butylalkoholu; 0,3 diizobuténov a 3,2 neskonvertovaného alylalkoholu.

Získaný alyl-terc-butyléter z oboch pokusov sa potom kontinuálne nastrekuje do reaktora z nehrdzavejúcej ocele dĺžky 500 mm, o vnútornom priemere 15 mm, v ktorom v strede bolo 20 cm³ fosforečnanového katalyzátora o zrní 1,25 až 3 mm s obsahom 22,61 % hmot. fosforu vo forme kyslíčnika fosforečného na nosiči /pamza ako nosič/ a číslom kyslosti 298 mg KOH/g.

Nad vrstvou a pod vrstvou katalyzátora je 15 cm³ sklenených guľičiek o priemere 3,5 mm, pričom celý reaktor sa vyhrieva na požadovanú teplotu a teplota sa reguluje s presnosťou.

ťou ± 1 °C. Pri teplote reaktora /t. j. ako vlastného katalyzátora, tak aj sklenených guľičiek/ 150 °C a celkovom tlaku v reaktore 0,1 MPa je nástrek alyl-terc-butyléteru $1,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, pričom z reaktora vychádzajúci produkt sa hneď vedie na delenie čistého izobuténu.

Konverzia alyl-terc-butyléteru dosahuje 98 ± 1 % a selektivita na izobutén $99 \pm 0,3$ %, pričom zvyšok v selektivitě do 100 % tvoria diizobutény. Kvapalný zvyšok obsahujúci neskonvertovaný alyl-terc-butyléter, diizobutény a alylalkohol sa ďalej delí, pričom alyl-terc-butyléter s diizobuténmi sa opätovne pridávajú do nástreku alyl-terc-butyléteru a alylalkohol sa vedie spolu s čerstvým alylalkoholom na opätovnú selektívnu katexom v H-forme katalyzovanú reakciu s izobuténom v zmesi s 1,3-butadiénom.

Pr í k l a d 2

Do autoklávu špecifikovaného v príklade 1 sa naváži 42 g katexu v H-forme, špecifikovaného v príklade 1, ďalej 49,8 g metanolu a 200 g v značnej miere odbutadienizovanej pyrolýznej C_4 frakcie tohto zloženia /v % hmot./: 0,1 propánu; 0,4 propénu; 3,0 izobutánu; 7,9 n-butánu; 33,1 1-buténu; 43,2 izobuténu; 1,8 1,3-butadiénu; 6,9 trans-2-buténu; 3,5 cis-2-buténu a 0,1 izopentánu.

Autokláv sa za neustálej rotácie potom vyhreje na 80 °C, celkový tlak dotlačením dusíka sa zvýši na 3 MPa a pri tejto teplote sa udržiava počas 2 h. Potom sa autokláv ochladí, produkt sa vyberie, zváži, analyzuje a delí. Dosahuje sa konverzia metanolu $99,2 \pm 0,2$ % a selektivita na metyl-terc-butyléter 99,9 %. Konverzia izobuténu dosahuje 98,7 %, so selektivitou 98,1 % na metyl-terc-butyléter; 1,1 % na terc-butylalkohol a 0,8 % na diizobutény.

Takto získaný metyl-terc-butyléter s obsahom 1 % terc-butylalkoholu a 0,6 % diizobuténov sa nastrekuje na fosforečnanový kontakt, chrakterizovaný v príklade 1. V závislosti od reakčnej teploty a zaťaženia katalyzátora metyl-terc-butyléterom s prímiesami terc-butylalkoholu a diizobuténov sa dosahujú rôzne výťažky čistého izobuténu, ako vyplýva z prehľadu výsledkov v závislosti od reakčných podmienok v tabuľke 1.

T a b u ľ k a 1

Reakčná teplota /°C/	Zaťaženie katalyzátora /g.cm ⁻³ .h ⁻¹ /	Konverzia		Selektivita %/		Obsah dimetyl- éteru v izo- buténe bez rafinácie / %/
		metyl.terc- butyléteru	terc-butyl- alkoholu	na izobutén	na diizobutény	
103	2,7	54,9	100	98,4	1,6	< 0,1
108	2,4	61,8	100	98,6	1,4	< 0,1
112	1,4	64,8	100	92,4	7,6	< 0,1
124	3,0	94,2	100	97,5	2,5	< 0,1
137	3,0	97,4	100	97,1	2,9	0,4
152	2,3	98,0	100	96,1	3,9	0,6

Pr í k l a d 3

Do autoklávu z nehrdzavejúcej ocele o objeme 1 dm³ opatreného vrtuľovým miešadlom [480 obr./min] sa naváži 200 g surovej pyrolýznej C_4 frakcie tohto zloženia /v % hmot./: propán = 0,61; propén = 0,24; izobutén = 2,00; n-bután = 10,20; 1-butén = 18,35; izobutén = 25,57; trans-2-butén = 4,60; cis-2-butén = 3,42; 1,3-butadién = 34,26; metylacetylen = 0,39 a izopentán = 0,35.

K tomu sa pridá 75 g metanolu s obsahom 2 g kyseliny sírovej. Obsah autoklávu sa pomocou temperovaného pláštia rýchlo vyhreje na teplotu 85°C a privedením dusíka sa celkový tlak v autokláve upraví na hodnotu 2,5 MPa. Potom za neustálého miešania sa teplota v autokláve udržiava na $85 \pm 1^{\circ}\text{C}$ počas 2 h, nato sa obsah autoklávu ochladí na teplotu 18 až 20°C pomocou chladnej vody privádzanej do pláštia autoklávu.

Potom sa obsah autoklávu vypustí cez chladič a odlučovač plynov, pričom neskonvertované monoolefíny, diolefíny a parafíny sa odvádzajú z odlučovača cez kondenzátor chladený na -30°C do tlakovej bombičky a v podstate dusík sa odplyňuje. Kvapalná fáza po dôkladnom oddelení plyných uhľovodíkov sa zbaví metanolu prepraním dvojnásobným množstvom destilovanej vody. Olejovitá, vodonerozpustná vrstva sa oddelí a rektifikáciou, resp. extraktívnou rektifikáciou sa z nej získa 65,3 g metyl-terc-butyléteru čistoty 99,8 %.

Tento podobne, ako v príklade 2, sa vedie na fosforečnanový kontakt s cieľom získať čistý izobutén a regenerovať metanol. Metanol z rozkladu metyl-terc-butyléteru, ako aj vydestilovaný z vodného roztoku éterifikačného stupňa sa opätovne vedie do syntézy metyl-terc-butyléteru.

Týmto postupom straty 1,3-butadiénu boli len 1,8 % rel. a n-buténov len 1,2 % rel.

P r í k l a d 4

Metyl-terc-butyléter s obsahom 13,5 % metanolu pripravený v zásade podľa príkladu 3, len s tým rozdielom, že vypieranie metanolu zo surového reakčného produktu sa robí iba s polovičným množstvom vody a z olejovej vrstvy iba diferenciálnou destiláciou, sa vedie do kontaktu so silnokyslým syntetickým zeolitom typu HY, tohto mechanického zloženia /v % hmot./: $\text{Na}_2\text{O} = 0,93$; $/\text{NH}_4/_{20} = 10,07$; $\text{CaO} = 0,16$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 21,32$; $\text{SiO}_2 = 67,51$; mol. pomer $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,37$.

Silnokyslý syntetický zeolit v množstve 50 cm^3 a vo forme valčekov o priemere 3 mm a dĺžke 6 mm je umiestnený v strede skleneného reaktora o vnútornom priemere 30 mm a dĺžke 500 mm. Aktivácia zeolitu sa vykonala v atmosfére suchého kyslíčnika uhlíčitého zahrievaním na teplotu $230 \pm 20^{\circ}\text{C}$ počas 2 h a potom ešte 4 h pri teplote $600 \pm 50^{\circ}\text{C}$. Nad aktivovaným zeolitom i pod ním sú vrstvy sklenených Rashigových trubičiek. Nad zeolitom v množstve 30 cm^3 a pod zeolitom 20 cm^3 .

Teplota katalytického lôžka - silnokyslého aktivovaného zeolitu typu HY sa udržiava pri teplote $160 \pm 2^{\circ}\text{C}$, pričom nástrek metyl-terc-butyléteru s obsahom 13,5 % hmot. metanolu je $0,8\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$. Celkový tlak v reaktore je 101,2 KPa. Konverzia metyl-terc-butyléteru dosahuje 98,5 %; selektivita na izobutén 93,1 % a diizobutény 6,9 %. Vzniknutý izobutén obsahuje 0,6 % hmot. dimetyléteru.

Zvýšením teploty katalytického lôžka na $190 \pm 2^{\circ}\text{C}$ za inak podobných podmienok sa dosahuje konverzia metyl-terc-butyléteru 99,4 % so selektivitou na izobutén 92,4 % a diizobutény 7,6 %. Získaný "surový" izobutén obsahuje 2,9 % hmot. dimetyléteru, ktorý sa odstráni z kvapalného izobuténu "odplynením" alebo oddestilovaním, či rektifikáciou.

Kvapalný podiel z produktov rozkladu metyl-terc-butyléteru obsahuje hlavne metanol a diizobutény. Metanol po oddestilovaní sa vedie opätovne na syntézu metyl-terc-butyléteru a neskonvertovaný metyl-terc-butyléter, spravidla i s diizobuténmi spolu s čerstvým metyl-terc-butyléterom na rozklad pri tlaku 0,1 až 0,15 MPa na silnokyslík zeolite.

P r í k l a d 5

Do rotačného autoklávu o obsahu 1 dm^3 špecifikovaného v príklade 1 sa naváži 222 g alifatického C_4 alkoholu, 13 g vlhkého katexu v H-forme, takisto špecifikovaného v príklade 1

a 2 g práškoveho sulfonovaného polypropylénu a po odstránení vzduchu 172 g izobuténu s obsahom 2,3 % hmot. 1,3-butadiénu. Reakčné podmienky a dosiahnuté výsledky adície alifatických alkoholov C_4 na izobutén sú uvedené v tabuľke 2.

Z n-butanolu a izobuténu vzniká n-butyl-terc-butyléter /t. v. = 122,72 °C/101,3 kPa; hustota pri 20 °C = 759,5 kg.cm⁻³ a index lomu $n_D^{20} = 1,3962$ /, z izobutanolu izobutyl-terc-butyléter /t. v. = 113,05 °C/ 101,3 kPa; hustota pri 20 °C = 749,9 kg.cm⁻³ a $n_D^{20} = 1,3919$ / a zo sek-butylalkoholu sek-butyl-terc-butyléter /t. v. = 114,57 °C/ 101,3 kPa; hustota pri 20 °C = 1,3952; $n_D^{20} = 1,3952$ /.

Izobutyl-terc-butyléter s obsahom 3,2 % hmot. terc-butylalkoholu sa potom vedie na fosforečnanový kontakt valčekového tvaru /3 x 5 mm/ v množstve 50 cm³, pozostávajúci z kyseliny tetrafosforečnej /obsah $H_6P_4O_{13}$ v katalyzátore = 17,1 % hmot./ na bieliacej hlinke. Pri teplote 147 ± 2 °C a celkovom tlaku 102 kPa, pri nástreku 2,0 g.cm⁻³.kat.h⁻¹ a prietoku dusíka 5 cm³.cm⁻³.kat.h⁻¹ je konverzia izobutyl-terc-butyléru 98,5 a terc-butylalkoholu 100 %, pričom selektivita tvorby izobuténu /počítaný teoretický vznik 2 mólov izobuténu na 1 mól skonvertovaného izobutyl-terc-butyléru/ dosahuje 94 %, selektivita na diizobutény 4 % a na ďalšie C_4 uhľovodíky 1,5 %.

T a b u ľ k a 2

Alifatický alkohol C_4	Teplota /°C/	Reakčná doba /h/	Konverzia		Selektivita %/na		
			alkoholu C_4	izobuténu	alkyl-terc- -butyléry	terc-butyl alkohol	diizo- butény
n-butylalkohol	60	1	23,0	26,6	86,2	13,0	0,8
n-butylalkohol	90	0,5	48,1	51,9	93,8	3,6	2,1
n-butylalkohol	90	1,5	72,2	74,5	93,1	3,5	3,4
izobutylalkohol	90	0,5	45,4	48,1	92,5	4,8	2,7
izobutylalkohol	90	1,5	71,1	73,2	92,5	3,6	3,9
sek-butylalkohol	88	0,5	14,6	18,2	68,9	17,9	13,2
sek-butylalkohol	90	1,5	22,0	33,1	66,6	11,8	21,5

P r í k l a d 6

Do rotačného autoklávu o obsahu 1 dm³ špecifikovaného v príklade 1 sa naváži 30 g n-butanolu, 30 g izobutanolu, 2 g destilovanej vody, 5 g katexu špecifikovaného v príklade 1, vysušeného vo vákuovej sušiarňi pri tlaku 3,95 kPa a teplote 110 °C počas 4 h a 250 g surovej pyrolýznej C_4 frakcie charakterizovanej v príklade 3. Obsah autoklávu sa pomocou temperovaného pláštia rýchlo vyhreje na teplotu 85 °C a privedením dusíka sa celkový tlak upraví na 4 MPa.

Za neustáleho miešania sa teplota v autokláve udržiava na 85 ± 1 °C počas 4 h. Dosiahne sa konverzia n-butanolu 98,3 %, izobutanolu 93,4 %, vody 99,8 % a izobuténu 97,1 %. Destiláciou na tlakovej kolóne sa reakčný produkt zbaví nezreagovaných C_4 -uhľovodíkov a destilačný zvyšok zloženia /v % hmot./: 46,3 n-butylalkoholu, 44,0 izobutyl-terc-butyléru, 7,3 terc-butylalkoholu, 1,8 izobutanolu, 0,5 n-butanolu a 0,1 C_4 uhľovodíkov sa vedie na fosforečnanový kontakt špecifikovaný v príklade 5.

Pri teplote 145 ± 2 °C, celkovom tlaku 102 kPa a nástreku 1,8 g.cm⁻³.kat.h⁻¹ a prietoku dusíka 4 cm³.cm⁻³.kat.h⁻¹ je konverzia n-butyl-terc-butyléru 97,5 %, izobutyl-terc-butyléru 98,7 % a terc-butylalkoholu 100 %, pričom selektivita tvorby izobuténu /počítaný teoretický vznik 2 mólov izobuténu na 1 mól izobutyl-terc-butyléru/ dosahuje 93,8 %, selektivita na diizobutény 4,4 % a na ďalšie C_4 uhľovodíky 1,6 %.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob získavania čistého izobuténu zo zmesi monoolefínov s diolefinmi a prípadne parafínmi pri teplote 40 až 180 °C a celkovom tlaku 0,1 až 5 MPa za katalytického účinku silných kyselín a/alebo ansolvokyselín, vyznačujúci sa tým, že izobutén sa izoluje v podstate z uhľovodíkovej frakcie C₄- a/alebo C₅-frakcie s obsahom 2 až 50 % hmot. izobuténu a s obsahom 0,1 až 50 % hmot. konjugovaných diénov ako 1,3-butadiénu v C₄-frakcii, cyklopentadiénu a piperylénu v C₅-frakcii, pôsobením aspoň jedného alifatického alkoholu a/alebo vodným roztokom aspoň jedného alifatického alkoholu o počte atómov uhlíka v molekule 1 až 5, s výhodou 1 až 3, pričom vytvorený aspoň jeden typ alkyl-terc-butyléteru a/alebo terc-butylalkohol sa oddelia od neskonvertovaných uhľovodíkov a v ďalšom sa katalyticky rozkladajú na kyslom kontakte, s výhodou na zlúčeninách päťmocného fosforu a/alebo sulfonovaných makromolekulových látkach a/alebo aktivovaných zeolitoch pri teplote 80 až 210 °C, s výhodou 100 až 160 °C a celkovom tlaku 0,05 až 0,4 MPa, s výhodou 0,01 až 0,1 MPa, pričom z reakčného produktu sa oddelí čistý izobutén, prípadne alifatický alkohol a/alebo voda, ako aj neskonvertované alkyl-terc-butylétery a/alebo terc-butylalkohol, ktoré sa s výhodou recirkulujú.

2. Spôsob získania čistého izobuténu podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že na zmes monoolefínov s diolefinmi a prípadne parafínmi sa pôsobí za katalytického účinku silných kyselín, s výhodou kyselinou sírovou a/alebo ansolvokyselinou, s výhodou sulfonovaných organických makromolekulových látok, s obsahom -SO₃H skupín v makromolekulách, aspoň jedným alifatickým alkoholom, s výhodou metanolom a izobutanolom a/alebo vodným roztokom alifatického alkoholu, s výhodou vodným roztokom metanolu.