



GRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

261652
(11) (B3)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 41/06

(61) Autorské osvedčenie je závislé
na autorskom osvedčení č. 260 295

(22) Prihlásené 08 09 86

(21) (PV 6472-86.V)

(40) Zverejnené 17 12 87

(45) Vydané 15 05 89

(75)

Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., člen korešpondent SAV,
PARTIZÁNSKE, BALÁK JIRÍ ing. CSc., SVOBODA JOSEF ing. CSc.,
PRIEVIDZA

(54) Spôsob výroby 2,2-dialkoxypropánu

1

2

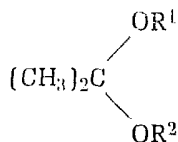
Spôsob výroby 2,2-dialkoxypropánu sa uskutočňuje podľa čs. autorského osvedčenia 260 295, pričom navyše donórom alifatických alkoholov C_1 až C_5 je príbudlina (prevážne zmes alifatických alkoholov C_2 až C_3) alebo najmenej jeden vedľajší produkt z petrochemického procesu, pozostávajúci zo 60 až 98 % hmot. z aspoň dvoch alifatických alkoholov, ako z oxoprocesu, tvorený hlavne zmesou n-butanolu s izobutanom a alkoholický vedľajší produkt z procesu oxidácie cyklohexánu, pozostávajúci hlavne zo zmesi alkoholov C_4 až C_5 . Prítom prvý stupeň výroby sa vedie za prítomnosti inhibítorov radikálových reakcií a druhý za prítomnosti odnímača vody. Proces má význam pre komplexné zhodnotenie i vedľajších produktov z biochemických a petrochemických procesov.

Tento vynález sa týka výroby 2,2-dialkoxypropánu, v ktorom alkoxy skupiny sú s počtom uhlíkov 1 až 5, s využitím technicky nízkohodnocovaných vedľajších produktov z chemických, zvlášť petrochemických a biochemických výrob.

Dialkoxypropány čoraz väčšími nachádzajú uplatnenie hlavne ako medziprodukty v organických syntézach, vrátane priemyselnej organickej syntézy. Tak, dialkoxypropány ohrevom s nízkopórovitým oxidom hlinitým dávajú izopropenylalkylétery [rumunský pat. 79 846; Banciu M., Popescu A.: Bull. Inst. Politech. „Gheorghe Gheorghiu — Dej“, Bucuresti, ser. chim. — metal. 42, No 1, 101 [1980]] a na vysokopórovitom pri teplote 275—500 °C až hexametylbenzén. Rôzne reakcie dávajú so zlúčeninami obecného vzorca $\text{Me}_3\text{SiMa}(\text{CO})_5$ i za spolupôsobenia oxidu uhoľnatého [Gladyaz J. A., Marsi M.: Organometallic 1, 1467 [1982]; Tetrahedron Lett, 23, 631 [1982]] ap.

Avšak dialkylketály sa pripravujú reakciou ketónov s alkoholmi za prítomnosti kyslých kondenzačných katalyzátorov (USA pat. 2 827 494) a spolupôsobenia 2,5—5 mólov bezvodého síranu meďnatého na mól ketónu. Tak v prípade prípravy 2,2-dimetyloxypropánu, napr. z 11,5 mólu acetónu a 23 mólov metanolu za katalytického účinku jedného mólu kyseliny chlór vodíkovej a spolupôsobenia 30 mólov bezvodého síranu vápenatého, vzniká hlavný produkt vo výťažku 87 % (vyložená príloha patentu NSR 2 636 278).

Významný pokrok predstavuje spôsob výroby 2,2-dialkoxypropánu obecného vzorca

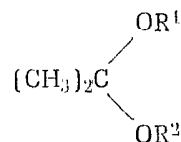


v ktorom

R^1 a R^2 = alkyl C_1 až C_5 , pričom R^1 a R^2 môžu byť totožné alebo rozdielne podľa čs. autorského osvedčenia 260 295 tak, že zmes uhľovodíkov obsahujúca alén a/alebo metylacetylén v množstve 2 až 98 % hmot. sa vedie do reakcie aspoň s jedným alifatickým alkoholom C_1 až C_5 alebo aspoň s jedným alifatickým alkoholom C_1 až C_5 s prímiesami 0,01 až 25 % hmot. vody za katalytického účinku najmenej jednej zlúčeniny kovu I.a a/alebo II.b podskupiny periodického systému prvkov pri teplote 100 až 250 stupňov Celzia, mólovom pomere alkoholu k celkovému obsahu alénu a/alebo metylacetylénu 1 : 6 až 6 : 1 a tlaku 0,1 až 1 MPa, pričom reakčný produkt ako taký alebo po oddelení uhľovodíkov, vrátane neskonvertovaného alénu a/alebo metylacetylénu, obsahujúci hlavne acetón, neskonvertovaný alkohol alebo alkoholy, 2-alkoxypropén alebo 2-alkoxypropénov sa vedie na kondenzá-

ciu pri teplote —50 až 35 °C za spolupôsobenia kyslého katalyzátora alebo kombinácie kyslého so zásaditým katalyzátorom.

Nevyčerpáva však všetky technicky dostupné a významné zdroje donórov alkoholov, resp. alkoholických surovín. A tak spôsob výroby 2,2-dialkoxypropénu obecného vzorca



v ktorom

R^1 a R^2 = alkyl C_1 až C_5 , pričom R^1 a R^2 môžu byť totožné alebo rozdielne, sa uskutočňuje podľa čs. autorského osvedčenia 260 295 reakciou zmesi uhľovodíkov obsahujúcou 2 až 98 % hmot. alénu a/alebo metylacetylénu s C_1 až C_5 alkoholmi, pričom zdrojom alkoholov sú príbudliny obsahujúce prevažne zmes alifatických alkoholov C_2 až C_5 a/alebo najmenej jeden vedľajší produkt petrochemického procesu, pozostávajúci zo 60 až 98 % aspoň dvoch alkoholov C_1 až C_5 .

Výhodou spôsobu výroby podľa tohto vynálezu sú vyššie výťažky hlavného komponentu a to 2,2-dialkoxypropánov, rozšírenie sortimentu donórov prevažne alkoholických surovín na výroby 2,2-dialkoxypropánov, s využitím nízkohodnocovaných vedľajších produktov z chemických, petrochemických i biochemických výrobní. V neposlednom rade, s „alkoholickou“ surovinou sa v nej zhodnotí spravidla prítomná voda, ktorú by inak bola zapotrební energeticky náročnejším spôsobom odstraňovať.

Vhodnou zmesou najmenej dvoch alkoholov C_1 až C_5 , obsahujúcou 0,1 až 25 % hmot. prímiesi vody a prípadne tiež horľavých organických zlúčenín je príbudlina z fermentačnej výroby etanolu, obsahujúca zmes alkoholov C_2 až C_5 , dokonca i vyššie alkoholy ako C_5 a vodu. Potom z výroby butanolu, izobutanolu a 2-etylhexanolu oxo procesom z propénu, syntetického plynu (zmesi oxidu uhoľnatého s vodíkom) a vodíka, ako aj z ďalších petrochemických procesov.

Z odpadných vôd z výroby uvedených alkoholov sa vystrihováva, resp. vydestilovávajú hlavne organické podiely, tzv. vystrihovaný olej z odpadných vôd „strip-ol“, pozostávajúci hlavne z n-butanolu, izobutanolu, n-butyraldehydu, izobutyraldehydu, toluénu i vody a prípadne prímiesi triizobutylamínu a mravčanov butylatých. Ostatné komponenty sú už v prakticky zanedbateľných množstvách.

Obsah vody v „strip-ole“ býva obvykle v rozsahu 6 až 23 % hmot., izobutyraldehydu 0,3 až 2 % hmot., n-butyraldehydu 0,5 až 6 % hmot., izobutanolu 20 až 40 % hmot.,

n-butanolu 35 až 60 % a toluénu 1 až 6 % hmot.

Donórom alkoholov podľa tohto vynálezu je aj vedľajší produkt z výroby cyklohexanónu cez intermediárnu zmes cyklohexanolu — cyklohexanónu katalytickou oxidáciou cyklohexánu. Okrem hlavného a ďalších vedľajších produktov získava sa predný alkoholický vedľajší produkt, izolovaný rektifikáciou prevážne cyklohexanol — cyklohexanónovej zmesi na kolóne (FK — 102). Hustota tejto bezfarebnej kvapaliny pri teplote $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 255\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a v rozsahu 92 až $142\text{ }^{\circ}\text{C}/101\text{ kPa}$ vydestiluje 95 %; číslo kyslosti = 0,95 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 21,0 mg KOH/g; bromové číslo = 27,8 g Br/100; hydroxylové skupiny = 14,3 % hmot.; karbonylové skupiny = 1,6 % hmot.

Obsahuje hlavne okolo (v % hmot.) 52 perc. amylalkoholu, 4 % izoamylalkoholu, 10 % n-butanolu, 6 % izobutanolu, 1 % sek.butylalkoholu, 10 % cyklohexanónu, 8 perc. cyklopentanolu, 3 % cyklopentanónu a 3 % vody. Prímеси cyklohexánu, cyklohexénu a cyklohexanolu tvoria okolo 1 %.

V neposlednom rade, podľa tohto vynálezu vhodným donórom alkoholov C_1 až C_5 , môžu byť aj produkty hydrokondenzácie zmesi vodíka s oxidom uhoľnatým, najmä na zinočnato-chromitých, zinočnato-železnato-chromitých katalyzátoroch za zvýšenej teploty a tlaku, produkty modifikovanej Fischer-Tropschovej syntézy na uvedených ako aj železnatých katalyzátoroch. Potom acetylénom iniciovanej hydrokondenzácie, či iniciovanej Fischerovej-Tropschovej syntézy a izosyntézy. Vhodné využitie nájde aj „surový“ metanol, prípadne tiež destilačné zvyšky z rektifikácie metanolu a vyšších alkoholov.

Ako inhibítory radikálových reakcií sa podľa tohto vynálezu aplikujú soli medi, ako síran meďnatý, pričom ak je bezvodý, môže súčasne plniť funkciu odnímača vody. Ďalej dusitany, organické mikrozlúčeniny, fenoly a viacmocné fenoly, zlúčeniny síry ap.

Ako odnímače vody sú vhodné okrem už uvedených bezvodých solí medi tiež parciálne hydratovaný síran vápenatý, bezvodý síran sodný, bezvodý síran železnatý, bezvodý síran draselný ap.

Ďalšie údaje o uskutočňovaní spôsobu podľa tohto vynálezu, ako aj ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Tlakový reaktor o objeme 15 cm^3 vystrojený reguláciou tlaku a teploty sa naplní 8 g katalyzátora zrnien 0,3 až 0,5 mm, obsahujúceho 23,1 % hmot. octanu zinočnatého, spolu s 1,7 % hmot. octanu meďnatého na aktívnom uhlí o špecifickom povrchu $750\text{ m}^2/\text{g}$ a 2 g katalyzátora obsahujúceho 29 % hmot. hydroxidu sodného s 2,3 % hmot. octanu meďnatého na γ -alumíne. Po vytlačení vzduchu dusíkom sa reaktor vyhrejše

na teplotu $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ a začne sa dávkovať cez predohrievač vyhriaty na $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ pribudlina v množstve $7,0\text{ cm}^3/\text{h}$ a $5,1\text{ dm}^3/\text{h}$ plynnej C_3 -frakcie. Pribudlina má toto zloženie (v perc. hmot.):

etanol = 5,2
n-propanol = 1,7,
2-propanol = 1,8,
izobutanol = 8,8,
izoamylalkohol = 67,3,
vyššie alkoholy = 2,6 a
voda = 12,65.

Pribudlina má číslo kyslosti = 1,82 mg KOH/g a hydroxylové číslo = 621,5 mg KOH/g. Z nej 96 % vydestiluje v rozsahu teplôt varu 84 až $132,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nasirekovaná zvyšková pyrolýzna C_3 frakcia obsahuje spolu 31 perc. hmot. metylacetylénu s 1,2-propadiénom. Nato sa teplota v reaktore zvýši na $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a nástrek surovín sa upraví a udržiava na hodnote pribudlina (počítané ako alkohol C_5): metylacetylén s propadiénom = 1,3 : 1.

Reakčná zmes sa vedie cez chladič do odlučovača plynov, kde sa oddelí od kvapalnej fázy podstatná časť uhľovodíkov C_3 , vrátane neskonvertovaného alénu s metylacetylénom. Ďalej sa vedie cez účinný chladič, kde sa schladí až na $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$, oddelí sa vylúčením kryštálky ľadu a ďalej sa čerpá do rúrkového plášťovaného reaktora obsahujúceho na vrchu a spodu po 30 cm^3 anionitu (Ostion AD v OH-forme) a v strede 140 cm^3 kationitu (katez Ostion KS v H-forme) v aktívnych formách, pričom kationit je premiešaný ďalšími 40 cm^3 práškoveho bezvodého síranu meďnatého. Reaktor je temperovaný na teplotu -28 až $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zo spodnej časti reaktora sa kontinuálne odvádza reakčná zmes do zásobníka cez vonkajší odvodušený propad vo výške 4 cm nad hornou vrstvou anionitu. Do zásobníka sa polopretržite pridáva parciálne hydratovaný síran vápenatý ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{ H}_2\text{O}$) a odoberá takmer úplne hydratovaný ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$).

Reakčná zmes obsahuje 0,2 % hmot. zmesi 2-alkoxypropénov (s alkoxyskupinami C_2 až C_5), 23,4 % hmot. zmesi 2,2-dialkoxypropánov, 4,1 % hmot. acetónu, 2,1 % hmot. zmesi uhľovodíkov a zvyškov do 100 % neskonvertované alkoholy. Celá táto zmes je vhodným komponentom do motorového benzínu.

Príklad 2

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len ako východisková alkoholická surovina sa nasrekuje vystripovaný „olej“ z odpadných vôd výroby n-butanolu, izobutanolu a 2-etylhexanolu oxoprosesom, tzv. „stripol“ o čísle kyslosti = 1,33 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 5,09 mg KOH/g; OH = 17,95 %

hmot.; CHO = 0,89 % hmot.; voda = 21,89 perc. hmot.; stredná mól. hmotnosť [stanovená kryoskopicky] = 118,6 g.mól⁻¹; chromatografiou kvapalina — plyn sa identifikovalo: 0,5 % hmot. izobutyraldehydu; 0,9 % hmot. n-butyraldehydu; 1,5 % hmot. toluénu; 26,1 % hmot. izobutanolu a 53,2 % hmot. n-butanolu.

V 2. stupni procesu výroby (sčasti v 1. stupni) však okrem katalyzácie acetónu s alkoholmi C₄ prebieha aj acetalizácia aldehydov C₄ s alkoholmi.

Príklad 3

Postupuje sa podobne ako v príklade 2, len zloženie „stripolu“ je čiastočne odlišné. Pozostáva (v % hmot.) z 11,45 % vody, 1,02 % izobutyraldehydu, 4,08 % n-butyraldehydu, 4,92 % toluénu, 32,71 % izobutanolu, 45,82 % n-butanolu a 0,13 % organických dusíkatých zlúčenín, hlavne triizobutylamínu. Získaná prísada do palív, zvlášť do motorového benzínu pozostáva z 30,2 % hmot. 2,2-dialkoxypropánov, 4,8 % hmot. acetátov C₁₂, 3,9 % hmot. uhľovodíkov a zvyšok do 100 % hmot. tvoria neskonvertované komponenty hlavne z nastrekovaného „stripolu“.

Táto prísada sa v množstve 22,3 % hmot. pridá do automobilového benzínu „Speciál“ podľa ČSN 65 6505 o OČVM = 91,1. Touto

prísadou získaný automobilový benzín má OČVM 96,6.

Príklad 4

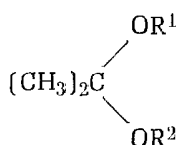
Postupuje sa podobne ako v príklade 2, len miesto vedľajšieho produktu z oxoprocessu „strip-olu“ donórom alkoholov je vedľajší produkt (FK-102) prevážne zmesi alifatických alkoholov C₄ až C₅ z procesu oxidácie cyklohexánu tejto špecifikácie: hustota tejto bezfarebnej kvapaliny (FK-102) pri teplote 20 °C = 855 kg.m⁻³ a v rozsahu 92 až 142 °C/101 kPa vydestiluje 95 %; číslo kyslosti = 0,95 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 21,0 mg KOH/g; hydroxylové skupiny = 14,3 % hmot.; karbonylové skupiny = 1,6 % hmot.; amylalkohol = 52 % hmot.; izoamylalkohol = 4 % hmot.; butanol = 10 %; izobutanol = 6 % hmot.; sek.butylalkohol = 1 % hmot.; cyklopentanol = 6 % hmot.; cyklopentanón = 3 % hmot.; voda = 3 % hmot.; 10 % hmot. cyklohexanónu.

Prímеси cyklohexánu, cyklohexénu a cyklohexanolu tvoria okolo 1 % hmot. a ďalších bližšie neidentifikovaných kyslíkatých organických látok takisto okolo 1 % hmot.

Celkove alkoholy C₄ až C₅, vrátane cyklopentanolu skonvertujú na 1 priechod (per pass) v 2,2-dialkoxypropány zo 67 % a voda z 92 %.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby 2,2-dialkoxypropánu obecného vzorca



v ktorom

R¹ a R² = alkyl C₁ až C₅, pričom R¹ a R² môžu byť totožné alebo rozdielne podľa čs. autorského osvedčenia č. 260 295 reakciou zmesi uhľovodíkov obsahujúcou 2 až 98 % hmot. alénu a/alebo metylacetylénu s C₁ až C₅ alkoholmi vyznačujúci sa tým, že zdrojom alkoholov sú príbudliny obsahujúce prevážne zmes alifatických alkoholov C₂ až C₅ a/

/alebo najmenej jeden vedľajší produkt petrochemického procesu, pozostávajúci zo 60 až 98 % aspoň dvoch alkoholov C₁ až C₅.

2. Spôsob výroby podľa bodu 1, vyznačený tým, že vedľajším produktom petrochemického procesu je vedľajší produkt z oxoprocessu, obsahujúci prevážne zmes butanolu s izobutanolom a/alebo z procesu oxidácie cyklohexánu, obsahujúca prevážne zmes alkoholov C₄ až C₅.

3. Spôsob výroby podľa bodu 1, vyznačený tým, že prvý stupeň výroby sa vedie za prítomnosti inhibítora radikálových reakcií.

4. Spôsob výroby podľa bodov 1 a 2, vyznačený tým, že druhý stupeň výroby sa vedie za prítomnosti odnímača vody.