



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **NR. 155001**

(51) Int. Cl.⁴ C 07 C 31/12, 29/04

(21) Patentsøknad nr. 813497
(22) Inngivelsesdag 16.10.81
(24) Løpedag 16.10.81
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 03.05.82
(44) Utlegningsdag 20.10.86

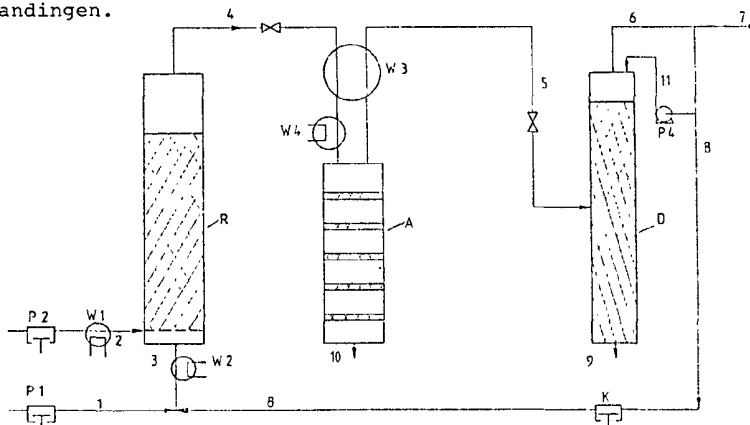
(71)(73) Søker/Patenthaver **DEUTSCHE TEXACO AKTIENGESellschaft**, (72) Oppfinner **WILHELM NEIER**, Rheinberg,
Überseering 40,
D-2000 Hamburg 60,
BRD.
WERNER WEBERS, Rheinberg,
RAINER RUCKHABER, Moers,
GÜNTHER OSTERBURG, Duisburg.
WOLF OSTWALD, Rheinberg, BRD.

(74) Fullmektig Mag.scient. Knud-Henry Lund,
Bryns Patentkonior A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 31.10.80, BRD,
nr. P 30 40 997.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMANGSMÅTE TIL KONTINUERLIG FREMSTILLING AV
SEK.-BUTYLALKOHOL.**

(57) Sammendrag Fremgangsmåte for fremstilling av sekundært butyl-
alkohol ved direkte hydratisering av n-butener i
nærvær av en sur kationutvekslerharpikskatalysator
under forhøyet trykk og temperaturer ved avspenning
av dampproduktstrømmen fra reaktoren, avkjøling og
avspenning av produktstrømmen for å flytendegjøre
produktstrømmen, separering av en vandig fraksjon
fra nevnte strøm som gir en alkohol-buten/butan
organisk blanding, fordampning av nevnte blanding,
avspenning av den nevnte blanding og innføring av
den avspente organiske blanding i en separerings-
kolonne for å adskille sekundær butylalkohol fra
blandingen.



(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til kontinuerlig fremstilling av i det vesentlige vannfri sek.-butylalkohol ved hydratisering av n-butener i nærvær av sterkt sure i en fastlagring anordnede kationutvekslere som katalysator.

5

Fra tysk utlegningsskrift nr. 24 29 770 er det kjent en fremgangsmåte til kontinuerlig fremstilling av lavere alkoholer på sterkt sure kationutvekslere, hvor den dannede alkohol fjernes dampformet sammen med overskytende reaksjonsgass ved reaktorens topp og etter fjerning av gassdelen utvinnes i form av en over 80%-ig alkohol. Ifølge denne fremgangsmåte kan alkoholen så vel utvinnes ved mellomavspenning i et utskillingssystem som i tysk utlegningsskrift 24 29 770 som også ved adskillelse i en på kjent måte arbeidende trykk-kolonne (stabilkolonne). I begge tilfeller fås f.eks. sek.-butylalkohol med en 15 til maksimalt 23%-ig vannandel (alt etter gasstverrsnittsbeklastningen). Denne alkohol kan ikke uten foregående destillativ tørking etter vanlig type med benzen tilføres til ketoniseringsreaktoren.

20

Til grunn for oppfinnelsen lå den oppgave å gjennomføre fremgangsmåten til fremstilling av sek.-butylalkohol ved hydratisering av n-butener i en sumpleiringsreaktor således at etter adskillelse av gassfasen fra den dannede alkohol kan det utvinnes en råalkohol som bare inneholder enda meget små deler vann ved siden av dannet eter. En slik rå-sec.-butylalkohol (ca. 99%-ig) ville uten en ytterligere mellomdestillasjon kunne tilføres til en dehydrogeneringskatalysator for frembringelse av metyletylketon.

30

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til kontinuerlig fremstilling av sek.-butylalkohol ved katalytisk hydratisering av n-buten i nærvær av en sterkt sur kationutveksler som katalysator som anordnes som fastlagring og gjennomstrømmes av reaksjonskomponentene ved en temperatur på 120-180°C under et trykk på 40 til 200 bar, nedenfra og oppad, idet molforholdet mellom vann og olefin er 0,1 til 10, og spesielt 1,0 til 3,0, idet fremgangsmåten er

35

155001

2

—

5 karakterisert ved at den ved reaksjonstoppen fjernede produksjonsstrømmen i dampform avspennes til et trykk fra 2 til 60 bar, fortrinnsvis 15-40 bar, og avkjøles under dette trykk til en temperatur på 10-135°C, fortrinnsvis 80-120°C eller lavere og dermed flytendegjøres, oppdeles i en utskiller i vann og flytende alkohol-buten/butanblanding og alkohol-buten/butanblandingen fordampes under oppvarming og deretter adskilles alkoholen i en trykk-kolonne ved trykk fra 3 til 30 bar.

10 Etter destillativ adskillelse av reaksjonsgassen fra alkohol i en trykk-kolonne utvinnes ved kolonnens sump en råalkohol som inneholder tydelig mindre enn 0,1% vann. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er energisparende for den utvunnede rå-

15 alkohol kan uten ytterligere omstendelig destillativ oppberedning med en gang tilføres til en dehydrogeneringsreaktor.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen forklares eksempelvis under henvisning til den skjematiske tegning. Ved hjelp

20 av doseringspumpen P1 blandes den anvendte gass over ledning 1 med kretsløpsolefiner fra ledning 8, fordampes i fordampere W2 og føres til sumpen over ledning 3 inn i reaktoren R. Med pumpen P2 tilføres reaksjonsvann over ledning 2 etter foroppvarming i varmeutveksleren W1 til

25 reaktoren. Reaktoren er fylt med en sterkt sur ioneutveksler på styren-divinylbenzenbasis. Begge reaksjonskomponenter føres nedenifra oppad gjennom reaktorlagringen. Ved reaktorens øvre ende kan eventuelt en mindre vannstrøm uttas (ikke vist). Ved reaktortoppen fjernes den samlede

30 dannede alkohol dampformet med den overskytende reaksjons-gass, (n-butan/n-buten) over ledning 4, avkjøles under samme eller nedsatt trykk, flytendegjøres og føres over varmeutveksler W3 og W4 gjennom en med demistervevna utført utskiller A. Det utskilte vann som bare inneholder små mengder av alkoholen (under 1%) fjernes over ledning

35 10 og anvendes som prosessvann igjen over ledning 2. Den flytende alkohol-buten/butanblanding fordampes igjen ved motutveksling i varmeutveksler W3 og adskilles over

ledning 5 i en trykk-kolonne D i alkohol (ledning 9) og reaksjonsgass (ledning 6). Med pumpen P4 has et lite tilbakesløp 11 i kolonnen. Den største del av reaksjonsgassen tilføres igjen ved hjelp av kompressor K til reaksjonen over ledning 8. Over ledning 7 uttas en liten restgass-strøm.

Ifølge oppfinnelsen kan det ved avkjøling av produktgass-strømmen som forlater reaktoren under trykk til 135°C eller lavere temperatur, den største del av det med gassen utførte vann utskilles. Ved den etterfølgende destillative adskillelse av restgassen i tilfelle fremstilling av sek.-butylalkohol ved adskillelse av butan/buten-blandingen får man en alkohol med et vanninnhold på tydelig under 0,1%, som 0,005 til 0,05%. Denne alkohol kan imidlertid uten ytterligere behandling anvendes direkte til ketonisering.

En fordel med mellomavkjøling respektiv mellomkondensasjon ligger også deri at man kan senke tilbakesløpsforholdet i stabilkolonnen fra 1,3 til 0,3. Herved oppnås en energibesparelse i denne kolonne på ca. 43%. Da energiforbruket i denne kolonne utgjør en vesentlig del av det samlede energibehov, er energibesparing i denne kolonne av stor betydning.

Avkjølingen kan også foregå ved lavere temperaturer, f.eks. -10°C eller -20°C. Riktignok er dette vesentlig mer komplisert og skulle vanligvis ikke være hensiktsmessig av økonomiske grunner.

Fortrinnsvis foregår avkjølingen av produktgass-strømmen samt dets flytendegjøring på den ene side og en oppvarming samt fordampning av den flytende alkohol/gassblanding som forlater utskilleren samtidig ved hjelp av en varmeutveksler, varmeutveksler W3.

De følgende eksempler skal nærmere forklare fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen (eksempel 3) i forhold til fremgangsmåter i henhold til teknikkens stand som ifølge tysk utleg-

155001

4

ningsskrift 24 29 770 på den ene side arbeider med to utskillere (eksempel 1) og på den annen side bare med en trykk-kolonne (eksempel 2).

5 Eksempel 1 (teknikkens stand)

En loddrett anordnet rørreaktor av edelstål og med 26 mm innvendig diameter og 3 m lengde ble til en standhøyde på 2,83 m fylt med 1,5 l raschig-ringer (edelstål 4 x 4 mm) og dermed inntil samme standhøyde med 1,2 l av en handelsvanlig
10 makroporøs kationutvekslerharpiks (sulfonert styren/divinylbenzenblandingspolymerisat) i $H^{(+)}$ -form. Denne fyllegeme/katalysatorfastlagring ble holdt ved hjelp av under og over denne anordnende edelstål trådnett.

15 Ved rørreaktorens bunn ble det pr. time anvendt 232 g av en 87%-ig n-butenblanding (3,6 mol n-buten) og 58 g (3,2 mol) vann. I reaktoren ble det ved hjelp av en manteloppvarming opprettholdt en temperatur på 150°C og et trykk på 70 bar.

20 Fra gassrommet ved reaktorens topp ble det bortført dampformede omsetningsprodukter. En del herav ble tilbakeført av en sirkulasjonspumpe til reaktoren og dermed blandet med tilbakeført restgass og friskgass til en ca. 78 til 81%-ig n-butenholdig blandingsgass.

25 Den andre del av det dampformede omsetningsprodukt ble avspent til 25 til 30 bar og innført i første utskiller. I første utskiller fremkommer etter adskillelse av C_4 -restgass en flytende råalkohol som ble avspent til normaltrykk
30 i annen utskiller.

Den 76% n-butenholdige restgass (gassomsetning referert til friskgass = 52,6%) ble ført fra første utskiller (trykkutskiller) til en kompressor, hvor den ble komprimert
35 til 70 bar og tilbakeført i reaktoren og nemlig med krets-løpsstrømmen og den 87%-ige friskgass-strøm sammen i form av en 78 til 81% n-butenholdig blandingsgass.

Fra kretsløpet ble det pr. time uttatt en 95,2 g n-buten (1,7 mol) og 30,4 g n-butan (0,52 mol) holdig 76%-ig restgass i annen utskiller avspent til normaltrykk og utsluset. I den annen utskiller fremkommer pr. time 140 g (1,9 mol) sek.-butylalkohol og 0,7 til 1,4 g di-sek.-butyleter etter fjerning av C₄-delen i form av en 77 til 89%-ig råalkohol som dessuten inneholder 10-22% vann. Rom/tidsutbytte av sek.-butylalkohol utgjør 1,6 mol pr. liter katalysator og time, selektiviteten mer enn 99%.

Eksempel 2 (teknikkens stand)

Den ifølge eksempel 1 ved reaktortoppen uttatte produktgassstrøm ble etter avspenning på 8 bar ført i en trykk-kolonne og der adskilt i sek.-butylalkohol og overskytende reaksjonsgass. Den overskytende reaksjonsgass ble som tidligere omtalt igjen tilført til reaktoren. En mindre del herav ble uttatt som restgass. Under de ellers like reaksjonsbetingelser ble det oppnådd samme katalysatorytelse og selektivitet. Den dannede råalkohol inneholdt dessuten 15 til 10% vann.

Eksempel 3 (ifølge oppfinnelsen)

Den i eksemplene 1 og 2 omtalte fremgangsmåte ble endret således at den ved reaktortoppen sammen overskytende reaksjonsgass uttatte dannede sek.-butylalkohol avkjøles under et trykk på 40 bar til 100°C og ble ført flytende gjennom den med demistervevnad fylte utskiller. Utskilleren besto av et trykkrør av 26 mm diameter som var fylt med 6 demistervevnadsjikt av hver 50 mm tykkelse. Mellom demistervevnaden var det et frirom på hver 100 mm. Ved utskillerens sump kunne det utskilles ca. 90% av det fra den overkritiske reaksjonsgass fra reaktoren uttatte vann. Denne vannfase inneholdt bare 0,6 til 0,8% sek.-butylalkohol og eter. Ved toppen av utskilleren ble det fjernet en blanding av overskytende reaksjonsgass med reaksjonsproduktene sek.-butylalkohol og di-sek.-butyleter,

155001

6

fordampet i motutveksling i varmeutveksleren W3 og etter avspenning til 8 bar ført i en trykk-kolonne til adskillelse i råalkohol og reaksjonsgass. Over ledning 8 ble overskytende reaksjonsgass igjen komprimert i kompressoren, ført til reaktoren. Ved kolonnens sump kunne det fås en råalkohol som enda bare inneholdt 0,01 til 0,05% vann. Utbytte og selektivitet var som angitt i eksempel 1.

10

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte til kontinuerlig fremstilling av sek.-butylalkohol ved katalytisk hydratisering av n-buten i nærvær av en sterkt sur kationutveksler som katalysator som anordnes som fastlagring og gjennomstrømmes av reaksjonskomponentene ved en temperatur på 120-180°C under et trykk på 40 til 200 bar, nedenfra og oppad, idet molforholdet mellom vann og olefin er 0,1 til 10, og spesielt 1,0 til 3,0, k a r a k t e r i s e r t v e d at den ved reaksjonstoppen fjernede produksjonsstrømmen i dampform avspennes til et trykk fra 2 til 60 bar og avkjøles under dette trykk til en temperatur på 10-135°C eller lavere og dermed flytendegjøres, oppdeles i en utskiller i vann og flytende alkohol-buten/butanblanding og alkohol-buten/butanblandingen fordampes under oppvarming og deretter adskilles alkoholen i en trykk-kolonne ved trykk fra 3 til 30 bar.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at produksjonsstrømmen i dampform avkjøles under trykk på 15-40 bar til 80-120°C.

155001

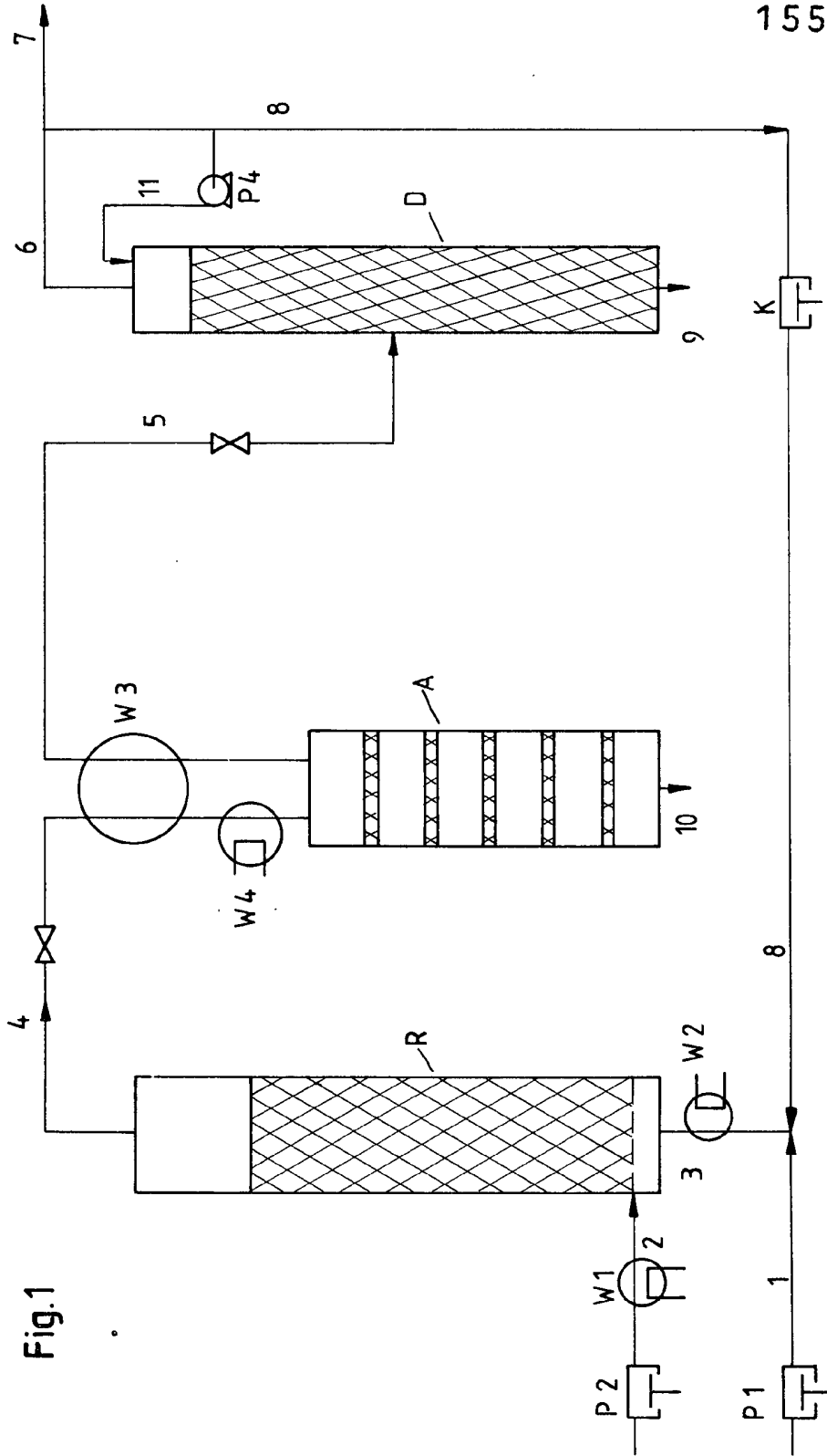


Fig.1