



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 25. V. 1962 (P 98 934)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 1. III. 1965

Kl. ~~H 0~~ 5/02

MKP ~~G 07 F~~

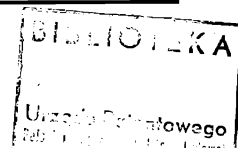
CO7c 29/24

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Stanisław Gibiński, mgr Bogdan
Krajewski, mgr inż. Jerzy Kopytowski, mgr inż.
Jan Kaczor, inż. Bolesław Cupiał, Karol Handzlik

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”, Oświęcim (Polska)

Sposób odzyskiwania etanolu i butanolu z mieszaniny
poreakcyjnej z syntezy butadienu



1

Przy produkcji butadienu z etanolu metodą Lebedjewa uzyskuje się jako frakcję ułoczną po oddzieleniu butadienu azeotropową mieszaninę wody, nieprzereagowanego etanolu i wyższych alkoholi powstałych w wyniku reakcji ubocznych.

Mieszaninę tę rozdziela się na drodze ekstrakcji, przy czym jako środek ekstrakcyjny stosuje się tak zwaną frakcję piperylenową otrzymaną przy rektyfikacji surowego butadienu. Jest to mieszanina węglowodorów z przewagą piperylenu. We frakcji piperylenowej rozpuszczają się wyższe alkohole, dzięki czemu można je oddzielić od niemieszającej się z nią warstwy wodnej, zawierającej etanol. Z warstwy wodnej otrzymuje się etanol powrotny drogą rektyfikacji. Etanol ten nie jest czysty, gdyż zawiera trudne do oddzielenia zanieczyszczenia węglowodorowe pochodzące z frakcji piperylenowej służącej jako środek ekstrakcyjny. Ponadto jest on zanieczyszczony alkoholami nienasyconymi, które rozpuszczają się w warstwie etanol-woda łatwiej niż wyższe alkohole nasycone. Stanowi to poważną trudność przy dalszym stosowaniu odzyskanego etanolu do wytwarzania butadienu. Również mieszanina alkoholi wyższych uzyskana drogą ekstrakcji jest mało wartościowa, gdyż zawiera znaczną ilość alkoholi nienasyconych, co utrudnia jej dalsze wykorzystanie. Nawet po rozrektyfikowaniu tej mieszaniny w celu uzyskania butanolu, otrzymuje się

2

frakcję butanolową o zawartości 10% związków nienasyconych.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania z wyżej wymienionego azeotropu czystego etanolu oraz wyższych alkoholi nasyconych w tym głównie butanolu. Stwierdzono, że jeżeli mieszaninę tę podda się najpierw uwodornieniu, a następnie ekstrakcji, wówczas rozdzielenie składników zachodzi bardzo łatwo. Uwodornienie prowadzi się wobec katalizatorów kobaltowych lub niklowych w fazie parowej w temperaturze do 180° przy ciśnieniu do 10 atm lub w fazie ciekłej przy ciśnieniach wyższych dochodzących np. do 100 atm. tak ażeby alkohole nienasycone przeszły w nasycone. Po takim traktowaniu otrzymuje się mieszaninę, którą z łatwością można rozdzielić na drodze ekstrakcji za pomocą wody. Do wody przechodzi przy tym etanol o wysokim stopniu czystości. Roztwór wodny etanolu można zateżyć w znany sposób do 96% i stosować ponownie w procesie wytwarzania butadienu. Pozostałość po wyekstrahowaniu wodą stanowi mieszaninę wyższych alkoholi nasyconych. Jest to cenny produkt, który nadaje się bezpośrednio do zastosowania w przemyśle, np. jako ciecz hydrauliczna, jak również do dalszej przeróbki. Wydzielany z tej frakcji butanol stanowi produkt o stosunkowo wysokim stopniu czystości.

Przykład. Przeróbce poddano mieszaninę azeotropową o składzie około 45% wody, 10%

etanolu i 45% wyższych alkoholi nasyconych jak n-propanol, n-butanol, n-heksanol i nienasyconych głównie alkoholu krotyłowego. 13500 kg tej mieszaniny poddano uwodornieniu wodorem pod ciśnieniem normalnym przy użyciu jako katalizatora kobaltu osadzonego na ziemi krzemionkowej w ciągu 24 godzin. Ciecz uwodornioną wyekstrahowano wodą w kolumnie ekstrakcyjnej stosując 8 m³ wody. Ciecz wodną poddano rektyfikacji i otrzymano z niej 1400 kg etanolu 96%owego, o wysokiej czystości, który zastosowano do dalszej syntezy butadienu. Ciecz nie mieszącą się z wodą w ilości 4800 kg stanowiła mieszanina wyższych alkoholi nasyconych o zawartości poniżej 1% alkoholi nienasyconych głównie alkoholu krotyłowego. Alkohole te rozdestylowano uzyskując 4200 kg butanolu o zawartości 0,8% związków nienasyconych głównie alkoholu krotyłowego oraz 600 kg wyższych alkoholi o zawartości 2,5% związków nienasyconych, głównie alkoholu krotyłowego. Zawartość związków nienasyconych podano w przeliczeniu na alkohol krotyłowy.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób odzyskiwania etanolu i butanolu z mieszaniny poreakcyjnej z syntezy butadienu przez poddanie destylacji tej mieszaniny i ekstrakcję otrzymanej jako frakcja uboczna w czasie tej destylacji mieszaniny azeotropowej zawierającej wodę, etanol i wyższe alkohole nasycone i nienasycone, **znamienny tym**, że mieszaninę poddaje się najpierw uwodornieniu na katalizatorach kobaltowych lub niklowych w temperaturze do 180° w fazie ciekłej lub parowej, stosując ciśnienie do 100 atn, w celu przeprowadzenia alkoholi nienasyconych zawartych w tej mieszaninie w alkohole nasycone, a następnie ekstrakcji wodą, przy czym do fazy wodnej przechodzi etanol, a z niemieszącej się z wodą mieszaniny wyższych alkoholi wydziela się butanol na drodze destylacji frakcjonowanej.