



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

195566

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 D 301/06

/22/ Prihlášené 12 12 77
/21/ /PV 8288-77/

(10) Zverejnené 31 05 79

(45) Vydané 15 04 82

(75)

Autor vynálezu

MISTRÍK EDMUND JURAJ prof. ing. CSc., NOVÁKY /ČSSR/,
JAHN HARALD dr., MÜHLHAUS CHRISTOPH DI, HALLE /NDR/,
FILADELFY IVAN ing. a ŠTOVČÍK IMRICH ing., PRIEVIDZA /ČSSR/

(54) Spôsob oxidácie propylénu a zariadenie k prevádzaniu tohto spôsobu

I

2

Vynález popisuje priamu oxidáciu propylénu na propylénoxid v rúrkovom reaktore, v kvapalnej fáze pod tlak, pri zvýšenej teplote, vzduchom, alebo kyslík obsahujúcim plynom, s cirkuláciou rozpúšťadla v oxidácii, alebo čiastočnou cirkuláciou rozpúšťadla s náhradou častí rozpúšťadla čerstvým nepoužitým rozpúšťadlom.

Propylénoxid je jedným z najdôležitejších produktov, vyrábaných na báze petrochemického propylénu. Spracováva sa najmä na povrchovoaktívne látky, propylénglykol, syntetický glycerín a polyéterpolyoly, z ktorých sa vyrábajú polyuretány.

Chlórhydrinačný postup výroby propylénoxidu často využíva zariadenia pre klasickú chlórhydrinačnú výrobu etylénoxidu. Dnes sa postupne tento postup nahrádza modernejšími bezchlórovými technológiami. Chlórhydrinačný postup je ekonomicky menej výhodný ako moderné postupy, a to pre vysokú spotrebu energeticky náročného chlóru a ďalej pre ekologické dôvody.

V poslednom čase sa budujú výroby propylénoxidu postupmi, pri ktorých najmä epoxidácia propylénu sa vykonáva organickými peroxidmi, ako terc. butylhydroperoxid a etylbenzénhydroperoxid a kyselina peroctová.

Epoxidácia propylénu organickými hydroperoxidmi, sú moderné procesy, ktorými sa získava propylénoxid vo vysokých výťažkoch. Nevýhodou tohto postupu je potreba zvláštnej výroby organického hydroperoxidu a vysoké výroby vedľajších produktov, ktoré vznikajú pri oxidácii príprave hydroperoxidov a potom pri vlastnej epoxidácii. Nie je

zanedbateľné ani bezpečnostné hľadisko, pri epoxidácii sa pracuje s veľkými množstvami vysoko koncentrovaných roztokov hydroperoxidov.

Priama oxidácia propylénu na propylénoxid v kvapalnej fáze poskytuje produkt s nízkou koncentráciou propylénoxidu, naľkoľko vedľa propylénoxidu sa tvoria ďalšie kyslíkaté organické látky, ako kyselina mravčia a octová, propylénglykol a jeho estery, alylalkohol, akrolein, acetaldehyd, metylacetát a metylformiat. Nízka koncentrácia propylénoxidu v oxidačných produktoch je spôsobená aj zriedením rozpúšťadlom, ktoré je pre odvod tepla silne exotermickej reakcie potrebné. Selektivita oxidácie, t. j. konverzia propylénu na cenné produkty je 70 až 80 %, čo predstavuje ekonomicky veľmi výhodné a vysoké využitie propylénu.

Oxidácia propylénu na propylénoxid v kvapalnej fáze vzduchom, alebo častejšie kyslíkom bola už popísaná. Oxiduje sa pri 170 °C a 5,88 MPa. Propylénoxid reaguje snadno s prítomnou kyselinou octovou a mravčou na monoestery, ktoré podľa literatúry pôsobia rušivo pri oxidácii a znižujú výťažok propylénoxidu. Podobný účinok má aj prítomná voda.

Oxidáciu propylénu na propylénoxid ako silne exotermnú reakciu je podľa literatúry výhodné vykonávať v rúrkovom reaktore s cirkuláciou celého reakčného produktu, prípadne v rúrkovom reaktore z uhlíkatej ocele.

Pri oxidácii propylénu na propylénoxid v kvapalnej fáze sa prekvapivo ukázalo, že napriek súčasným poznatkom o škodlivom vplyve kyselín a monoesterov propylénglykolu je možné podľa popisovaného vynálezu

uskutočňovať oxidáciu propylénu na propylénoxid v kvapalnej fáze s rozpúšťadlom už predtým v oxidácii použitom, bez rektifikácie, len s oddelením žiadaných produktov z oxidácie, s nižšou teplotou varu ako propylénglykol a jeho estery, a to v rúrkovom reaktore, v ktorom sa sitom dokonale reakčné zložky pred vstupom do rúrok rozdelia a zmiešajú.

Postup podľa vynálezu je aj ekonomicky veľmi významný, pri oxidácii sa ušetrí energeticky nákladná regenerácia celého rozpúšťadla, regenerovať je potrebné len časť rozpúšťadla.

Spôsob oxidácie propylénu na propylénoxid v kvapalnej fáze vzduchom, alebo kyslík obsahujúcim plynom, pri 160 až 230 °C, tlaku 0,5 až 6 MPa v rozpúšťadle sa uskutočňuje tak, že ako rozpúšťadlo sa používa organická látka stála za podmienok oxidácie, s výhodou etylacetát, propylénglykoldiacetát, propylénglykolacetoformiát, alebo ich zmesi, a že po oddestilovaní z reakčnej zmesi produktov oxidácie s nižšou teplotou varu ako propylénglykol a jeho deriváty, sa rozpúšťadlo samotné, alebo v zmesi s čistým rozpúšťadlom v pomere 1 : 1 až 10 : 1, vracia späť do oxidácie v hmotovom pomere ku propylénu 1 až 6.

Reaktor na oxidáciu propylénu na propylénoxid v kvapalnej fáze je rúrkový a opatrený v spodnej časti sitom pre rozdelenie a premiešanie do reaktora privádzaných látok.

Ako rozpúšťadlo sa používa etylacetát alebo propylénglykoldiacetát.

Spôsob oxidácie propylénu na propylén-

oxid podľa vynálezu ukazujú príklady.

P r í k l a d 1

Propylén sa oxidoval na propylénoxid v kvapalnej fáze vzduchom v reaktore, ktorého rúrkovnica sa skladala z rúrok o priemere 39,5 mm, dĺžky 1 000 mm. Spodok rúrkovnice bol opatrený sitom, na rozdelenie a premiešanie propylénu, vzduchu a rozpúšťadla. Výsledky oxidácií propylénu pri rôznych podmienkach prevedenia ukazuje tabuľka 1.

Z výsledkov vykonaných oxidácií je vidieť, že na oxidáciu nemá vplyv použitie do syntézy vráteného rozpúšťadla a pri oxidácii sa dosahujú vysoké výrobnosti propylénoxidu.

P r í k l a d 2

V reaktore, ktorý je popísaný v príklade 1, urobili sa oxidácie propylénu na propylénoxid vzduchom v rozpúšťadle čistý propylénglykoldiacetát a zmesou čistého propylénglykoldiacetátu a v oxidácii použitého propylénglykoldiacetátu. Podmienky a výsledky oxidácií zhrňuje tabuľka 2.

Z porovnania výsledkov oxidácií propylénu na propylénoxid vzduchom v rozpúšťadle propylénglykoldiacetát a v zmesi z oxidácie vráteného rozpúšťadla a čistého rozpúšťadla je vidieť, že sa dosahujú vyššie konverzie propylénu, selektivity na propylénoxid ako aj vyššie výrobnosti propylénoxidu a kyseliny octovej v zmesi vráteného a čistého rozpúšťadla.

Tabuľka 1

Tep- lota	Tlak MPa	Rozpúšťadlo	Prívod do reaktora		Konverzia propylénu %	Selektivita oxidácie %		Výrobnosť kg m ⁻³ h ⁻¹		Poznámka
			rozpúšťadlo kg m ⁻³ h ⁻¹	propylén kg m ⁻³ h ⁻¹	pomer	na propylén- oxid	na kyselinu octovú	propylén- oxid	kyselina octová	
175	4,1	etylacetát	2 480	928	2,67	29,0	19,6	77,5	82,0	etylacetát 1x použitý a vrá- tený
174	5,2	etylacetát	3 000	1 000	3,00	39,0	18,4	105,2	75,0	
178	3,9	propyléngly- koldiacetát	3 445	1 257	2,74	25,4	13,4	110,0	90,0	propylénglykol- diacetát 1x pou- žitý a vrátený propylénglykol- diacetát 2x pou- žitý a vracaná
180	3,5	propyléngly- koldiacetát	5 269	1 647	3,20	26,8	16,3	131,0	124,0	
181	4,0	propyléngly- koldiacetát	5 330	1 796	2,97	25,8	14,8	153,0	136,0	
180	4,1	propyléngly- koldiacetát	4 800	1 650	2,91	25,0	14,7	125,0	114,0	

Tabuľka 2

Teplota oC	Tlak MPa	Rozpúšťadlo	Prívod do reaktora		Selektivita oxidácie %	Výrobnosť kg m ⁻³ h ⁻¹	
			rozpúšťadlo kg m ⁻³ h ⁻¹	propylén kg m ⁻³ h ⁻¹		na propy- lénoxid	propylén- oxid
178	4,0	čistý propylénglykoldiacetát	5 269	1 647	21,5	26,8	131,0
180	4,0	propylénglykoldiacetát 1:10	5 269	1 647	22,0	28,1	140,0
180	3,8	propylénglykoldiacetát 1:6,7	5 269	1 647	23,5	28,4	152,0
180	4,0	propylénglykoldiacetát 1:5	5 269	1 647	23,0	28,4	149,0

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob oxidácie propylénu na propylén-oxid v kvapalnej fáze vzduchom, alebo kyslík obsahujúcim plynom, pri 160 až 230 °C, tlaku 0,5 až 6 MPa v rozpúšťadle, vyznačujúci sa tým, že ako rozpúšťadlo sa používa organická látka stála za podmienok oxidácie, s výhodou etylacetát, propylénglykoldiacetát, propylénglykolacetoformiat, alebo ich zmesi, a že po oddestilovaní z reakčnej zmesi produktov oxidácie s nižšou teplotou va-

ru ako propylénglykol a jeho deriváty, sa rozpúšťadlo samotné, alebo v zmesi s čistým rozpúšťadlom v pomere 1:1 až 10:1, vracia späť do oxidácie v hmotovom pomere ku propylénu 1 až 6.

2. Zariadenie na prevádzanie spôsobu podľa bodu 1, vyznačujúce sa tým, že pozostáva z rúrkového reaktora, ktorý je opatrený v spodnej časti sítom pre rozdelenie a premiešanie do reaktora privádzaných látok.