



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

222886
(11) (B1)

[51] Int. Cl.³
C 07 C 41/06

[22] Prihlášené 05 11 81
[21] (PV 8131-81)

[40] Zverejnené 30 11 82

[45] Vydané 15 03 86

[75]

Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY, BOLCHA JÁN ing., PRIEVIDZA,
WICHTERLOVÁ BLANKA ing. CSc., KUBELKOVÁ LUDMILA RNDr. CSc.,
JÍRŮ PAVEL ing. CSc., PRAHA

[54] Spôsob výroby metyl-terc-butyléteru

1

2

Výroba metyl-terc-butyléteru sa uskutočňuje vysokoselektívnou adíciou metanolu na izobutén samotný alebo v zmesi s inými uhľovodíkmi, napr. v odbutadienizovanej pyrolýznej C₄-frakcii, pri teplote 30 až 200 °C (70 až 140 °C) v plynnej alebo v parnej fáze na kyslom heterogénnom katalyzátore. Tým sú špeciálne opracované a aktivované zeolity Y o rozsahu výmeny NH₄ od 20 do 99 % (70 až 95 %). Špeciálne opracované hydrotermálne zeolity Y v prúde kyslíka syteného vodnou parou v rozsahu 20 až 95 % (60 až 90 %) pri teplote 450 až 900 stupňov Celsia (540 až 800 °C) počas 1 až 6 h a potom sú hydratované. Aktivácia sa robí pred reakciou pri teplote 300 až 600 °C (350 až 500 °C) za vakuu, resp. zníženého tlaku v inertnej alebo kyslík obsahujúcej atmosfére.

Vynález rieši spôsob výroby metyl-terc-butyléteru (MTBE) z dostupných petrochemických surovín na vysokoselektívnych heterogénnych katalyzátoroch.

Adícia izobuténu na metanol prebieha za katalytického pôsobenia kyslých katalyzátorov [Kirk—Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 8 (1965), Houben—Weyl: Methoden der Organischen Chemie VI/3, str. 19 (1965), USA pat. 2 480 940, 2 858 331, NSR pat. 908 453]. Ako rozpustné katalyzátory sú známe silné minerálne kyseliny, z pevných kyslých katalyzátorov BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 . Ich nevýhodou je však zvlášť silný korozívny účinok na aparátúrne zariadenie a potreba ďalšími technickými opatreniami odstraňovať zvyšky katalyzátorov zo surového produktu. Tieto nedostatky riešia postupy (NSR pat. 868 147, USA pat. 2 480 940, 3 921 315 atď.), využívajúce ako katalyzátory organické ionexy. Nevýhodou je však ich tepelná citlivosť a napučiavateľnosť. Kyslé katalyzátory na báze zeolitov v H-forme, prípadne aluminosilikátov, síce riešia tieto problémy, ale tieto katalyzátory (čs. autorské osvedčenie 189 071, USA pat. 3 940 450) však nevykazujú dostatočne vysokú katalytickú aktivitu v porovnaní s ionexovými katalyzátormi.

Prednosti týchto známych spôsobov využíva a navyše problémy pomerne nízkej katalytickej aktivity rieši spôsob podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby metyl-terc-butyléteru reakciou izobuténu s metanolom za katalytického účinku heterogénnych kyslých katalyzátorov pri teplote 30 až 200 °C, s výhodou 70 až 140 °C, uskutočňuje tak, že izobutén, alebo zmes uhľovodíkov obsahujúcich izobutén, s výhodou odbutadienizovaná C_4 -frakcia v plynnej a/alebo parnej fáze reaguje s metanolom na tuhom katalyzátore, ktorým sú zeolity Y o rozsahu výmeny $\text{NH}_4^{(+)}$ iónov od 20 do 99 %, s výhodou 70 až 95 % hydrotermálne upravené v prúde kyslíka sýteného vodnou parou v rozsahu 20 až 95 %, s výhodou 60 až 90 %, pri teplote 450 až 900 °C, s výhodou pri 540 až 800 °C, počas 1 až 6 h, potom hydratované, s výhodou pri teplote miestnosti, pričom upravené zeolity Y sa pred reakciou aktivujú pri teplote 300 až 600 °C, s výhodou 350 až 500 °C, za vakuu, resp. zníženého tlaku, v inertnej, alebo kyslík obsahujúcej atmosfére počas 1 až 6 h.

Výhodou spôsobu výroby MTBE podľa tohto vynálezu je možnosť použitia ako donoru olefinov, hlavne izobuténu, priamo odbutadienizovanú pyrolýznu C_4 -frakciu alebo C_4 -frakciu z katalytického krakovania alebo hydrokrakovania vyšších ropných frakcií, pričom lineárne butény a butány sa chovajú ako inert. Ďalšou výhodou je vysoká katalytická aktivita, štruktúrna stabilita a životnosť hydrotermálne opracovaných zeolitov, ako aj vysoká selektivita (0,01 %

diizobutén, 0,0 dimetyléter), pričom nedochádza ku korózii zariadenia. V neposlednom rade výhodou tohto vynálezu je technologicky ľahká zmienená modifikácia zeolitov, ich teplotná a objemová stálosť.

Katalyzátory pre spôsob výroby MTBE podľa tohto vynálezu sú syntetické zeolity Y v NH_4 forme, hydrotermálne opracované v prúde kyslíka sýteného na 20 až 95 %, s výhodou na 60 až 80 % vodnou parou pri teplote 450 až 900 °C, s výhodou pri 540 až 800 °C, po dobu 1 až 6 hodín. Potom sa zeolity hydratujú, najvhodnejšie pri teplote miestnosti. Týmto hydrotermálnym opracovaním dochádza k uvoľneniu hliníka zo skeletu zeolitu do jeho kavít, a tým k zvýšeniu ich štruktúrnej stability a k tvorbe silnokyslých aktívnych centier typu Lewis a Brönsted. Aktivácia hydrotermálne opracovaných zeolitov pred katalytickou reakciou sa robí v inertnej, alebo kyslík obsahujúcej atmosfére, najlepšie v prúde plynov (kyslík, dusík, argón, vzduchu) alebo za vakuu pri teplotách 300 až 600 °C, s výhodou pri 400 až 500 °C po dobu 1 až 6 hodín. Aktiváciou dochádza k dehydratácii zeolitu a k aktivácii kyslých centier.

Spôsob výroby MTBE podľa tohto vynálezu sa môže uskutočňovať v pretržitom, ale s výhodou v kontinuálnom zariadení. Samotný katalyzátor môže byť vo vznose alebo na pevnom lôžku, keď potom nedochádza k úletu katalyzátora. Metyl-terc-butyléter zo surového produktu sa izoluje známymi postupmi, ako destiláciou, rektifikáciou, destiláciou za zvýšeného tlaku, zvlášť výhodná je extraktívna destilácia za atmosférického tlaku alebo tlaku blízkeho atmosférickému. Neskonvertované východiskové komponenty, hlavne izobutén a metanol sa recirkulujú.

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

Príklad 1

Do reaktora z nehrzavejúcej ocele sa vloží 2,75 g zeolitického katalyzátora $\text{NH}_4^{(+)}\text{Y}$ (Si : Al = 2,7), s rozsahom výmeny $\text{NH}_4^{(+)}$ iónov (RVI) 92,8 %. Katalyzátor sa aktivuje pri teplote 350 až 500 °C a tlaku vzduchu počas 2 až 5 h. Po ochladnutí katalyzátora na teplotu reakcie (95 °C) sa do reaktora privádza nástrek zmesi odbutadienizovanej pyrolýznej C_4 -frakcie s obsahom 40 až 50 % izobuténu a metanolu (mol. pomer izobutén : metanol = 1) v množstve 1,06 kg · dm⁻³_{kat} · h⁻¹.

V produkte sa analyzuje obsah MTBE, ktorý sa zo surového produktu oddelí destiláciou a extraktívnou rektifikáciou s využitím monoetylenglykolu ako extrakčného činidla na metanol. Konverzia izobuténu na MTBE je 2,5 %; výrobnosť MTBE definova-

ná ako množstvo MTBE v kg na m³ katalyzátora za 1 h dosahuje 26,2 kg . m⁻³ . h⁻¹.

Príklad 2

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, ale s tým rozdielom, že sa ako katalyzátor použije zeolit NH₄Y (Si : Al = 2,9) s RVI = 95 % (NH₄Y — 95). Do reaktora sa privádza nástrek 1,03 kg . dm⁻³_{kat} . h⁻¹ zmesi pyrolýznej C₄-frakcie a metanolu. Konverzia izobuténu na MTBE je 13,5 %; výrobnosť 140 kg . m⁻³_{kat} . h⁻¹.

Príklad 3

Spôsobom podobným ako v príklade 1, ale s predchádzajúcim opracovaním NH₄Y zeolitu zmesou kyslíka a vodnej pary (60 až 90 %) pri teplote 500 až 800 °C počas 2 až 4 h a hydratovaním pri teplote laboratória. Po aktivácii katalyzátora ako v príklade 1 sa do reaktora privádza zmes C₄-frakcie a metanolu v množstve 0,1 kg . dm⁻³_{kat} . h⁻¹.

Konverzia izobuténu na MTBE dosahuje 65 %; výrobnosť MTBE je 31,3 kg . m⁻³_{kat} . h⁻¹.

Príklad 4

Spôsobom podobným ako v príklade 3, ale s tým rozdielom, že sa do reaktora s katalyzátorom privádza nástrek v množstve 1,8 kg . dm⁻³_{kat} . h⁻¹ zmesi. Konverzia izobuténu na MTBE je 18 %; výrobnosť MTBE dosahuje 325 kg . m⁻³_{kat} . h⁻¹.

Príklad 5

Postupuje sa podobne ako v príklade 2, ale s tým rozdielom, že sa katalyzátor podrobí vplyvu vodnej pary a kyslíka (ako v príklade 3). Do reaktora sa privádza zmes pyrolýznej C₄-frakcie a metanolu v množstve 2,54 kg . dm⁻³_{kat} . h⁻¹. Konverzia izobuténu na MTBE je 22,5 %; výrobnosť 572 kg . m⁻³_{kat} . h⁻¹.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby metyl-terc-butyléteru reakciou izobuténu s metanolom za katalytického účinku heterogénnych kyslých katalyzátorov pri teplote 30 až 200 °C, s výhodou 70 až 140 °C, vyznačujúci sa tým, že izobutén, alebo zmes uhľovodíkov obsahujúcich izobutén, s výhodou odbutadienizovaná C₄-frakcia v plynnej a/alebo parnej fáze reaguje s metanolom na tuhom katalyzátore, ktorým sú zeolity Y o rozsahu výmeny NH₄⁽⁺⁾iónov od 20 do 99 %, s výhodou 70 až 95 %

hydrotermálne upravené v prúde kyslíka syteného vodnou parou v rozsahu 20 až 95 %, s výhodou 60 až 90 %, pri teplote 450 až 900 °C, s výhodou pri 540 až 800 °C, počas 1 až 6 h, potom hydratované, s výhodou pri teplote miestnosti, pričom upravené zeolity Y sa pred reakciou aktivujú pri teplote 300 až 600 °C, s výhodou 350 až 500 °C, za vákua, resp. zníženého tlaku, v inertnej alebo kyslík obsahujúcej atmosfére počas 1 až 6 h.