

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

250526
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 31/12

(22) Přihlášeno 20 09 85
(21) (PV 6718-85)

(40) Zveřejněno 18 09 86

(45) Vydáno 15 07 88

[75]

Autor vynálezu

NOVROCÍK JAN ing. CSc., NOVROCÍKOVÁ MARTA ing.,
MALÍK MILOŠ ing., VALAŠSKÉ MEZIRÍČÍ, KOTŮLKOVÁ SVATAVA,
ZAŠOVÁ, MACEK VLADIMÍR ing., LITVÍNOV

(54) Způsob zpracování těžkých podílů odpadajících z výroby isobutanolu

1

2

Způsob zpracování těžkých podílů, odpadajících z výroby isobutanolu oxonací propylenu a následnou hydrogenací vzniklých aldehydů, na 2,2,4-trimethylpentan-1,3-diol a triisobutylamin. Jeho podstatou je, že z těžkých podílů z produktů hydrogenace isobutyraldehydu se krystalizací při teplotě 45 až -20 °C oddělí jako produkt pro další technické použití 2,2,4-trimethylpentan-1,3-diol, matečný louh po krystalizaci se podrobí extrakci vodnou suspenzí kyseliny fumarové při teplotách 80 až 100 °C, vodný roztok triisobutylamonné soli kyseliny fumarové se rozloží přehřátou vodní parou na triisobutylamin, který se případně dále čistí rektifikačně a kyselinu fumarovou, která po ochlazení vykryštalizuje a je možno ji buď přímo v suspenzi, nebo po odstředění použít k další extrakci triisobutylaminu z těžkých podílů z výroby isobutanolu.

Vynález řeší způsob zpracování těžkých podílů, odpadajících z výroby isobutanolu oxonací propylenu a následnou hydrogenací vzniklých aldehydů, na 2,2,4-trimethylpentan-1,3-diol a triisobutylamin.

Triisobutylamin se průmyslově připravuje synteticky reakcí aldehydů, nebo alkoholů s amoniakem. Reakce probíhající při 350 až 500 °C a tlaku 0,98 až 14,7 MPa na oxidu a fosforečnanu hlinitém vede ke směsi primárních, sekundárních a terciárních aminů. Složení reakční směsi závisí na struktuře výchozího alkoholu, poměru alkoholu a amoniaku a reakčních podmínkách. Nevýhodou tohoto způsobu přípravy je energetická náročnost, jednoúčelnost a vznik pestré směsi reakčních produktů. Dalším zdrojem terciárních aminů jsou dosud nevyužívané odpady z velkokapacitních oxonacích jednotek, zejména pak z oxonace propylenu a následující hydrogenace vzniklých aldehydů. Vzhledem ke skutečnosti, že k hydrogenaci se v řadě případů používá vodík s určitým obsahem amoniaku, může vedle řady dalších vedlejších reakcí, jako je aldolizace vedoucí ke vzniku 2,2,4-trimethylpentan-1,3-diolu, esterifikace, acetalizační reakce a etherifikační reakce, dojít také ke vzniku triisobutylaminu, který se hromadí v tzv. těžkých podílech z výroby isobutanolu.

Hydrogenace aldehydů z oxonace se provádí buď v kapalně fázi v axiálním reaktoru, přičemž katalyzátorem je nikl s přísadkou sloučenin manganu, chromu nebo mědi nanesený na křemelině, při teplotě do 200 stupňů Celsia a tlaku 3 až 12 MPa nebo v plynné fázi, kdy katalyzátor obsahující nikl je uložen v trubkovém reaktoru s vnějším odvodem tepla. Hydrogenace v tomto případě probíhá v teplotním rozsahu 80 až 180 stupňů Celsia a při tlaku do 0,5 MPa. Produkty hydrogenace se zpracovávají rektifikací, čímž se získává n- a isobutanol v technickém stupni čistoty. Vedle těchto hlavních produktů odpadají z výroby níževroucí a výševroucí podíly obsahující vedlejší produkty, jako jsou aminy, dioly, acetal, hemiacetal, estery a ethery.

Množství zejména výševroucích produktů závisí jednak na typu použitého katalyzátoru, jeho aktivitě, selektivitě a délce nasazení v hydrogenačním reaktoru, jednak na koncentraci amoniaku ve vodíku použitém k hydrogenaci. Těchto vedlejších produktů z hydrogenace bylo dosud používáno jako topného oleje nebo jako složky topných olejů. Triisobutylamin lze izolovat z těžkých podílů z výroby isobutanolu rektifikací na zařízení o účinnosti nad 10 teoretických pater podle československého AO 228 975, přičemž ale dochází k částečnému tepelnému rozkladu některých komponent a tyto rozkladné produkty se kumulují do triisobutylaminu a oddělují se jako samostatná vrstva.

Tyto nevýhody odstraňuje způsob zapracování

vání těžkých podílů odpadajících z výroby isobutanolu podle vynálezu. Jeho podstatou je, že z těžkých podílů z produktů hydrogenace isobutyraldehydu se krystalizací při teplotě 45 až -20 °C oddělí jako produkt pro další technické použití 2,2,4-trimethylpentan-1,3-diol, matečný luh po krystalizaci se podrobí extrakci vodnou suspenzí kyseliny fumarové při teplotách 80 až 100 °C, vodný roztok triisobutylamonné soli kyseliny fumarové se rozloží přehřátou vodní parou na triisobutylamin, který se dále případně rektifikačně čistí a kyselinu fumarovou, která po ochlazení vykristalizuje a je možno ji buď přímo v suspenzi, nebo po odstředění použít k další extrakci triisobutylaminu z těžkých podílů z výroby isobutanolu. Výhodné je provádět opakovaně extrakci triisobutylaminu vodnou suspenzí kyseliny fumarové z matečného louhu po oddělení 2,2,4-trimethylpentan-1,3-diolu krystalizací, nejlépe dvoustupňově. Triisobutylamin uvolněný rozkladnou destilací s vodní parou má obsah účinné složky 86 až 92 % hmotnostních a je účelné ho zpracovat rektifikačně na čistý produkt s obsahem 97 až 99 % hmotnostních tak, že se oddělí předkap s destilačním rozmezím 70 až 175 °C, frakce s destilačním rozmezím 175 až 185 °C, kterou je účelné vracet k dalšímu podílu matečného louhu po oddělení 2,2,4-trimethylpentan-1,3-diolu krystalizací, frakce s destilačním rozmezím 185 až 190 °C, kterou je vhodné vracet zpět k rektifikačnímu přepracování technického triisobutylaminu, hlavní triisobutylaminová frakce s destilačním rozmezím 190 až 191 °C a destilační zbytek.

Zbytek zpracování těžkých podílů z výroby isobutanolu podle vynálezu umožňuje získat jednoduchým a energeticky nenáročným postupem 2,2,4-trimethylpentan-1,3-diol a triisobutylamin vysoké čistoty. Způsob podle vynálezu je ekonomicky i technicky výhodnější ve srovnání s dosud známou pouhou rektifikací těchto podílů. Podstatně výhodnější zejména z ekonomického hlediska je získávání 2,2,4-trimethylpentan-1,3-diolu a triisobutylaminu způsobem podle vynálezu oproti dosud používaných syntetických postupů jejich přípravy.

Praktický postup zpracování těžkých podílů z výroby isobutanolu způsobem podle vynálezu popisující následující příklady.

P ř í k l a d 1

Násada 1 000 g těžkých podílů z výroby isobutanolu, obsahující podle analýzy 20,2 proc. hmotnostních 2,2,4-trimethylpentan-1,3-diolu, 65,0 % hmotnostních triisobutylaminu a 1,4 % hmotnostní diisobutyl-n-butylaminu, vyhřátá minimálně na 45 °C byla za míchání ochlazována rychlostí 0,2 °C/min na teplotu 29,5 °C, kdy došlo ke vzniku prvních krystalů diolu, poté bylo ochlazení směsi urychleno na 0,5 °C/min a směs byla

vychlazená na konečnou teplotu 12 °C. Vyloučené krystaly byly odsáty, promyty 80 mililitry benzenu, vysušeny na vzduchu, čímž bylo získáno 142 g látky obsahující 99 % hmotnostních 2,2,4-trimethylpentan-1,3-diolu.

Matečný louh o hmotnosti 850 g a obsahující 76,5 % hmotnostních triisobutylaminu, 5,2 % hmotnostních 2,2,4-trimethylpentan-1,3-diolu a 1,7 % hmotnostních diisobutyl-n-butylaminu byl během 15 min vkapán do suspenze 472,7 g kyseliny fumarové v 1 220 ml vody vyhřáté na 80 °C a předložené v čtyřhrdlé baňce opatřené míchadlem, teploměrem, zpětným vodním chladičem a kapačkou. Směs byla míchána při teplotě 90 až 100 °C po dobu 120 min. Poté byla reakční směs ochlazená na 50 °C a organická fáze oddělena. Vodná fáze byla rozkládána destilací s přehřátou vodní párou o teplotě 135 až 140 °C a z destilátu bylo získáno 209 g technického triisobutylaminu s obsahem 86,5 % hmotnostních hlavních složky.

Příklad 2

Postupem podle příkladu 1 bylo provedeno krystalizační oddělení 2,2,4-trimethylpentan-1,3-diolu a extrakce triisobutylaminu vodnou suspenzí kyseliny fumarové s tím, že organická fáze z prvního stupně extrakce o hmotnosti 164 g a obsahující 50,5 % triisobutylaminu a 0,3 % diisobutyl-n-butylaminu byla zpracována opakovanou extrakcí směsí 91,1 g kyseliny fumarové a 235,5 ml vody. Organická vrstva o hmotnosti 67 g, obsahující 18,1 % hmotnostních triisobutylaminu, byla oddělena, vodné fáze z obou extrakcí byly spojeny a vydestilováno z nich celkem 230,8 g destilátu, který se po ochlazení rozdělil na 106,1 g horní organické vrstvy a 124,7 g vodné fáze. Složení organické vrstvy: 55 % hmotnostních triisobutylaminu, 28,0 % hmotnostních isobutanolu, 9,1 % hmotnostních isobutyraldehydu, 1,3 proc. hmotnostní esobutylisobutyrátu.

Destilační zbytek byl rozkládán destilací s přehřátou vodní parou (o teplotě 135 až 140 °C); destilací s 4 880 g vody bylo získáno 264 g technického triisobutylaminu (obsah triisobutylaminu 87,6 % hmotnostních), ve zbytku došlo k vyloučení 213 g kyseliny fumarové. Vzniklá suspenze kyseliny fumarové byla opětovně použita k extrakci triisobutylaminu z 450 g těžkých podílů z výroby isobutanolu výše uvedeným postupem. Vydestilovaný triisobutylamin byl podroben rektifikací při atmosférickém tlaku na destilačním zařízení o účinnosti 8 teoretických pater, čímž bylo získáno 25,0 gramů (tj. 9,5 % hmotnostních) frakce vroucí v rozpětí 70 až 176 °C (obsah triisobutylaminu 2,5 % hmotnostních), 4,8 g frakce vroucí v rozpětí 177 až 185 °C (tj. 1,8 % hmotnostních násady) s obsahem 68 proc. hmotnostních triisobutylaminu, 7,9 g

(tj. 3 % hmotnostní) frakce vroucí v rozpětí 185 až 190 °C (obsah 90,5 % hmotnostních triisobutylaminu), 210,4 g (tj. 79,7 % hmotnostních) hlavní frakce obsahující 97 proc. hmotnostních triisobutylaminu a 15,8 gramu (tj. 6,0 % hmotnostních) destilačního zbytku obsahujícího 30 % hmotnostních triisobutylaminu.

Frakce vroucí v rozpětí 175 až 185 °C byla přidána k těžkým podílům z výroby isobutanolu po vykrytalování 2,2,4-trimethylpentan-1,3-diolu a frakce vroucí v rozpětí 185 až 190 °C přidána k technickému triisobutylaminu k nové rektifikaci.

Příklad 3

Těžké podíly z výroby isobutanolu byly zpracovány způsobem uvedeným v příkladu 1 s tím rozdílem, že 2,2,4-trimethylpentan-1,3-diol byl oddělen krystalizací v teplotním rozsahu 45 až -20 °C, čímž byla získána 165 g (tj. 16,5 % hmotnostních) 99,9 % hmotnostních 2,2,4-trimethylpentan-1,3-diolu.

Výtěžek a složení ostatních produktů je stejné jako v příkladu 1.

Příklad 4

Těžké podíly z výroby isobutanolu byly zpracovány způsobem uvedeným v příkladě 2 a 3 s tím rozdílem, že k rektifikaci bylo použito destilačního zařízení o účinnosti 80 teoretických pater. V teplotním rozmezí 190 až 191 °C byla jímána frakce obsahující 99 proc. hmotnostních triisobutylaminu ve výtěžku 92,0 % hmotnostních na obsah složky v rektifikované surovině.

Příklad 5

Těžké podíly z výroby isobutanolu byly zpracovány způsobem popsaným v příkladě 2 a 3 s tím rozdílem, že triisobutylamin byl rektifikován při atmosférickém tlaku na destilačním zařízení o účinnosti 40 teoretických pater. Ve výše uvedeném teplotním rozmezí byla jímána frakce s obsahem 97 proc. hmotnostních triisobutylaminu ve výtěžku 91,5 % hmotnostních na obsah této látky v rektifikované surovině.

Příklad 6

Těžké podíly z výroby isobutanolu byly zpracovány způsobem uvedeným v příkladech 2 a 3 s tím rozdílem, že k extrakci triisobutylaminu bylo použito suspenze 415,7 gramů kyseliny fumarové v 1 070 ml vody. Bylo získáno 246 g technického triisobutylaminu s obsahem 86,4 % hmotnostních účinné složky a po rektifikaci na koloně o účinnosti 8 teoretických pater 196,1 g hlavní frakce s obsahem 96,7 % hmotnostních triisobutylaminu.

Příklad 7

Těžké podíly z výroby isobutanolu byly zpracovány způsobem uvedeným v příkladech 2 a 3 s tím rozdílem, že k extrakci triisobutylaminu bylo použito suspenze 727,7 gramů kyseliny fumarové v 1880 ml vody.

Bylo získáno 289,0 g technického triisobutylaminu s obsahem 89,2 % hmotnostních účinné složky a po rektifikaci na destilačním zařízení o účinnosti 8 teoretických pater 230,3 g hlavní frakce s obsahem 97,6 proc. hmotnostních triisobutylaminu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zpracování těžkých podílů, odpaďajících z výroby isobutanolu oxonací propylenu a následnou hydrogenací vzniklých aldehydů, na 2,2,4-trimethylpentan-1,3-diol a triisobutylamin, vyznačující se tím, že se ze zpracované násady krystalizací při teplotách $+45\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ oddělí obsažený 2,2,4-trimethylpentan-1,3-diol, matečný louh se extrahuje vodnou suspenzí kyseliny fumarové v molárním poměru 2 : 1 až 3,5 : 1, vztaženo na obsažený triisobutylamin, za vzniku kvartérní triisobutylamonné soli kyseliny fumarové, která se následně rozloží vodní párou při teplotě 125 až 150 $^{\circ}\text{C}$, s výhodou při teplotě 130 až 140 $^{\circ}\text{C}$, přičemž uvolněný triisobutylamin s vodní párou vydestiluje, popřípadě se dále rektifikačně čistí, a zbylá suspenze kyseliny fumarové se s výhodou opětovně použije k nové extrakci triisobutylaminu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se extrakce triisobutylaminu vodnou suspenzí kyseliny fumarové z matečného louhu po oddělení 2,2,4-trimethylpentan-1,3-diolu krystalizací provede opakovaně.

3. Způsob podle bodu 1 nebo 2 vyznačující se tím, že se triisobutylamin uvolněný rozkladnou destilací s vodní parou rektifikačně rozdělí na předkap s destilačním rozmezím 70 až 175 $^{\circ}\text{C}$, na frakci s destilačním rozmezím 175 až 185 $^{\circ}\text{C}$, kterou je účelné vracet k dalšímu podílu matečného louhu po oddělení 2,2,4-trimethylpentan-1,3-diolu krystalizací, na frakci s destilačním rozmezím 185 až 190 $^{\circ}\text{C}$, kterou je výhodné vracet zpět k rektifikačnímu přepracování technického triisobutylaminu, na hlavní triisobutylaminovou frakci s destilačním rozmezím 190 až 191 $^{\circ}\text{C}$ a na destilační zbytek.