

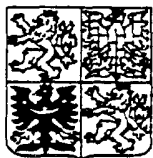
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

281 427

ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2402-91**

(22) Přihlášeno: 01. 08. 91

(30) Právo přednosti:
01. 08. 90 IT 90/21160

(40) Zveřejněno: 18. 03. 92

(47) Uděleno: 31. 07. 96

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 11. 09. 96

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:
C 07 C 41/06

(73) Majitel patentu:

ENIRICERCHE S.p.A., Milan, IT;
SNAMPROGETTI S.p.A., Milan, IT;
ECOFUEL S.p.A., Milan, IT;

(72) Původce vynálezu:

Sanfilippo Domenico, Paullo (Milan), IT;
Lupieri Maria ing., Milan, IT;
Ancillotti Francesco, San Donato Milanese
(Milan), IT;

(54) Název vynálezu:

**Způsob výroby terciárních alkyletherů
reaktivní destilací a zařízení k provádění
tohoto způsobu**

(57) Anotace:

Způsob výroby terciárních alkyletherů z isoolefinů a alifatických alkoholů, při kterém proud uhlovodíkové suroviny, obsahující isoolefin, se přivádí do frakcionační věže, opatřené destilačními patry a patry opatřenými pevnými katalytickými loži, kde hlavní znak spočívá v tom, že reakční směs je přinucena protékat katalytickými patry v transversálním směru vzhledem k ose frakcionační věže. Zařízení vhodné pro tento účel je tvořeno jednou nebo více oblastmi v podstatě obsahujícími jedno katalytické patro a popřípadě konvenční destilační patro, přičemž katalytické patro je tvořeno jedním nebo více prvky, z nichž každý se skládá z katalytického lože, dvou spádových trubek a nekatalycké komory, s katalytickým ložem umístěným uvnitř nosiče, umožňujícího protékání kapalně reakční směsi ložem v transversálním směru vzhledem k ose zařízení a zadržujícího katalyzátor do ní dávkovaný.

CZ 281 427 B6

Způsob výroby terciárních alkyletherů reaktivní destilací a zařízení k provádění tohoto způsobu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby terciárních alkyletherů z isoolefinů a alifatických alkoholů reaktivní destilací a zařízení vhodného pro tento účel.

Dosavadní stav techniky

V následujícím textu bývá občas, pro zjednodušení, proveden v popisu odkaz na přípravu methyl-terc.butyletheru /MTBE/, přičemž je třeba rozumět, že postup je zcela platný také pro přípravu všech ostatních terc.alkyletherů, předpokládá se, že rozdíly v teplotách varu komponent a produktů jsou všechny téže řádové hodnoty.

Způsob podle vynálezu je použitelný pro všechny takové případy, kdy reakční podmínky jsou přijatelné pro destilaci a kdy jedna nebo více reakčních složek má teploty varu odlišné od jednoho nebo více reakčních produktů.

Methyl-terc.butylether /MTBE/ se získává v průmyslovém měřítku reakcí isobutenu, obsaženého v C_4 uhlovodíkovém proudu, s methanolem v přítomnosti katalyzátoru tvořeného zpravidla sulfonovanou styren-divinylbenzenovou pryskyřicí, při teplotách, které se mohou pohybovat od teploty místnosti do přibližně 100 °C /US 3 979 461; IT 1 012 686/.

Z italského patentu 1 137 527 téhož přihlašovatele je známo provádět reakci, kterou se připravuje MTBE, a separaci reakčního produktu MTBE od uhlovodíků a doprovodných sloučenin v jednoduchém zařízení s frakcionačními patry, kde některá patra jsou osazena katalytickými loži tvořenými kulovitými katalytickými částicemi.

Zejména je v uvedeném patentu ukázáno použití série oblastí katalyzátoru se vzestupně protékajícím proudem kapaliny a páry každým katalytickým ložem, kde katalyzátor je vždy krytý kapalinou.

Bohužel, postup uvedený v citovaném odkazu trpí v některých případech nedostatky spočívajícími ve skutečnosti, že za určitých reakčních podmínek může katalytické lože vést k příliš velkému poklesu tlaku, zejména v případě příliš silných katalytických vrstev.

V posledním patentu, tj. v US patentu 4 847 431, je uvedeno, že většina těchto fluidně-dynamických problémů může být vyřešena tak, že se kapalina nechá protékat dolů ložem katalyzátoru při udržování trvale vzestupného toku proudu páry.

Nehledě na tuto výhodu, může být pokles tlaku způsobený ložem katalyzátoru tak jako tak relativně vysoký.

Přihlašovatelé nyní zjistili, že nechá-li se kapalná fáze protékat v příčném směru ložem katalyzátoru, může být pokles tlaku účinně redukován.

Podstata vynálezu

Postup podle vynálezu pro přípravu terciárních alkyletherů, zejména methyl-terc.butyletheru /MTBE/, z isoolefinů a alifatických alkoholů spočívá v následujících krocích:

proud uhlovodíkové suroviny obsahující isoolefin a popřípadě podíl alifatického alkoholu se přivádí do frakcionační věže opatřené patry, kde některá z pater jsou osazena katalytickými loži, tvořenými například sulfonovanou styren-divinylbenzenovou pryskyřicí, a jsou popřípadě oddělena navzájem skupinami nebo jednotlivými konvenčními destilačními patry /nebo děrovanými patry, šoupátkovými patry nebo kloboučkovými patry/;

alespoň část alifatického alkoholu se přivádí pouze do místa v blízkosti hlavy frakcionační věže;

isoolefin se uvádí do reakce s alkoholem na katalytickém ložem osazených patrech, přičemž katalytická lože jsou ponořena v reakční směsi;

etherový reakční produkt se oddělí od dalších sloučenin jak na destilačních patrech, tak na katalytickém ložem osazených patrech, přičemž v podstatě čistý ether se získá jako proud destilačního zbytku a nezreagované uhlovodíky z proudu přiváděné suroviny a popřípadě alkohol, jako azeotropická směs s uvedenými uhlovodíky, se získá jako proud z hlavy kolony;

a vyznačuje se tím, že ve frakcionační věži opatřené patry, v podstatě vertikálního válcovitého tvaru, v níž se uskutečňuje tvorba terc.alkyletherů a separace terc.alkyletheru od doprovodných uhlovodíků a sloučenin, protéká kapalná reakční směs ložem katalyzátoru umístěným na katalytických patrech ve směru příčném vzhledem k ose frakcionační věže.

Rozumí se, že ve výrazu "příčný" je zahrnut i výraz "radiální vzhledem ke katalytickému loži". Proud kapalné fáze může procházet katalytickým ložem zejména z vnějšku dovnitř, tj. od vnější strany stěny lože směrem k vnitřní stěně, nebo zevnitř ven, tj. od vnitřní strany stěny lože směrem k vnější stěně, nebo od jednoho konce směrem k druhému konci, tj. od konce lože těsně u spádové trubky, která přivádí kapalinu z horního patra, směrem k protější stěně katalytického lože.

Postup podle vynálezu se provádí za tlaku v rozmezí od 200 do 3 000 kPa, přednostně od 500 do 2 000 kPa, a při teplotě v rozmezí od teploty místnosti do 200 °C, přednostně od 45 °C do 150 °C.

Refluxní poměr frakcionační věže je vhodné udržovat přednostně v rozmezí od 0,5 do 15, výhodněji od 1 do 10.

Katalyzátor je ve formě zrn, válcovitých tělísek, kuliček a obecněji je tvořen částicemi jakéhokoliv tvaru se zřetelem

k maximální výhodnosti jeho výroby a použití. Katalyzátor může mít také malý rozměr, jako například kulovité částice o průměru v rozmezí 0,5 až 1 mm.

Dalším předmětem vynálezu je zařízení vhodné pro použití ve všech procesech reaktivní destilace, jako například v takových procesech, kde se provádějí reakce, při kterých se ustaví chemická rovnováha, při které jsou produkty a reaktanty snadno vzájemně oddělitelné tím, že mají takovou těkavost, která je z průmyslového hlediska činí snadno a výhodně oddělitelnými.

Zejména je takové zařízení vhodné pro způsoby přípravy terciárních alkyletherů, jako je například MTBE, ETBE /ethyl-terc.-butylether/, TAME /terc.alkyl-metylether/, pro přípravu kumenu z propenu a benzenu, pro přípravu isobutenu z MTBE, pro alkylaci isoparafinů olefiny.

Zařízení pro reaktivní destilaci, tvořené jednou nebo více oblastmi obsahujícími v podstatě jedno katalytické patro a popřípadě konvenční destilační patro, se vyznačuje tím, že katalytické patro je tvořeno jedním nebo více prvky, z nichž každý se skládá z katalytického lože, dvou spádových trubek a nekatalytického prostoru, kde vhodný nosič, vybavený katalytickým ložem, je schopen zajistit, že kapalná reakční směs protéká ložem v příčném směru vzhledem k ose zařízení a zadržet vsádku katalyzátoru.

Vynález je nyní popsán podrobněji pomocí odkazů na obrazovou přílohu, která ukazuje praktické provedení, aniž by měla limitující funkci.

Obrazy se zejména týkají různých tvarů, které mohou mít katalytické oblasti frakcionační věže, kde tvary budou umožňovat dosažení průtoku reakční směsi v transversálním /příčném/ směru, zejména v radiálním směru, katalytickými loži.

Pro jednoduchost jsou na připojených výkresech znázorněna katalytická patra, která jsou tvořena jedním prvkem.

Na obr. 1a a 1b je zobrazena oblast zařízení, která je tvořena jedním destilačním patrem konvenčního typu /1/, jímž může být děrované patro, šoupátkové patro nebo kloboučkové patro, a jedno katalytické patro /2/, které se skládá z katalyzátorového lože /3/, dvou spádových trubek /4/ a /5/ a z nekatalytické komory /6/.

Kapalná reakční směs /7/ proudí dolů spádovou trubicí /5/ k destilačnímu patru /1/, odkud dále proudí dolů ke katalytickému patru /2/ spádovou trubicí /4/, protéká ložem katalyzátoru /3/ v příčném směru vzhledem k ose zařízení, od vnější strany stěny lože k nejvnitřnější stěně lože.

Po průtoku ložem katalyzátoru /3/ vtéká kapalná reakční směs do nekatalytické komory /6/ a spádovou trubicí /5/ přitéká do nižší oblasti zařízení, která může být opět osazena jedním nebo více katalytickými patry nebo kombinací jednoho nebo více katalytických pater a jednoho nebo více destilačních pater.

Spodní část /8/ katalytického patra je děrovaná pouze v oblasti obsahující lože katalyzátoru /3/, zatímco horní část /9/ patra je přednostně uzavřená nebo děrovaná v oblasti odpovídající loži a je otevřena v oblasti odpovídající nekatalytické komoře /6/.

Pára /10/ stoupá plynule spodní částí /8/, přichází do styku s částí lože katalyzátoru, opouští nekatalytickou komoru /6/ a nakonec dosáhne destilačního patra /1/.

Na obr. 2a a b je zobrazena část zařízení, která je v podstatě analogická části schematicky znázorněné na obr. 1, až na to, že část /8/ reaktorové části patra /2/ je také děrovaná v oblasti odpovídající nekatalytické komoře /6/. Tímto způsobem část páry /10/ obchází katalytické lože.

Na obr. 3a a b je znázorněna oblast zařízení, která je v podstatě analogická části schematicky znázorněné na obr. 2, až na to, že spodní část /8/ je děrovaná pouze v té oblasti, která odpovídá nekatalytické komoře /6/. Tímto způsobem všechna pára /10/ obchází katalytické lože.

Na obr. 4a a b je znázorněna oblast zařízení, která je v podstatě analogická oblastem schematicky znázorněným na předešlých obrazech, až na to, že uvnitř katalytického lože /3/ jsou trubky /11/, kterými pára /10/ z patra pod patrem /2/ stoupá směrem k patru /1/. Část /8/ není děrovaná, ale v oblasti odpovídající trubkám /11/ je umožněn prostup páry /10/.

Na obr. 5, 6, 7 a 8 jsou znázorněny oblasti zařízení, které jsou v podstatě analogické těm, které jsou schematicky znázorněny na obr. 1, 2, 3 a 4, až na to, že kapalná rekační směs proudí katalytickým ložem /3/ od vnitřní strany stěny lože směrem k vnější straně stěny lože a směr proudění je příčný vzhledem k ose zařízení.

Do průtoku katalytickým ložem /3/ vtéká kapalná reakční směs do nekatalytické komory /6/ a spádovou trubicí /5/ stéká do nižší oblasti zařízení, která může být popřípadě opatřena jedním nebo více destilačními patry a jedním nebo více katalytickými patry, nebo kombinací jednoho nebo více katalytických pater a jednoho nebo více destilačních pater.

Na obr. 9, 10, 11 a 12 jsou znázorněny oblasti zařízení, které jsou v podstatě analogické těm, které jsou schematicky znázorněny na obr. 1, 2, 3 a 4 nebo na obr. 5, 6, 7 a 8, až na to, že kapalná rekační směs protéká katalytickým ložem /3/, přičemž směr proudění je příčný vzhledem k ose zařízení, od jednoho konce ke druhému konci, tj. od stěny těsně u spádové trubky, která přivádí kapalinu z horní části zařízení k opačné straně téhož katalytického lože.

Jestliže se na stejném katalytickém patru použijí prvky několikanásobně, mohou být jedna nebo více spádových trubek také rozděleny podle počtu použitých prvků.

Příklad provedení vynálezu

Nástřikem proudu uhlovodíkové suroviny, tvořené nasycenými a nenasycenými C_4 uhlovodíky, obsahující 15 % hmotn. isobutenu, do zařízení téhož typu, který je schematicky znázorněn na obrázcích, a které je opatřeno větším množstvím katalytických loží a jako katalyzátor obsahuje sulfonovanou styren-divinylbenzenovou pryskyřici, s destilačními patry, a postupem podle vynálezu, za tlaku přibližně 1 MPa, s refluxním poměrem 1 a za teplot v rozmezí od 65 do 140 °C, se dosáhne konverze isobutenu na MTBE vyšší než 95 %.

Spodní proud MTBE je získán ve vysoké čistotě, vrchní produkt je v podstatě prostý MTBE.

Stejný výsledek byl získán instalací jednoho destilačního patra mezi dvě katalytická patra.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby terciárních alkyletherů z isoolefinů a alifatických alkoholů, při kterém

proud uhlovodíkové suroviny obsahující isoolefin se přivádí do frakcionační věže opatřené destilačními patry a patry opatřenými pevnými katalytickými loži,

alespoň část alifatického alkoholu se přivádí pouze do místa v blízkosti hlavy frakcionační věže,

přičemž isoolefin se uvádí do reakce s alkoholem na katalytickém ložem osazených patrech, přičemž katalytická lože jsou ponořena do reakční směsi,

a etherový produkt se oddělí od dalších sloučenin jak na destilačních patrech, tak na patrech osazených katalytickým ložem, přičemž u paty frakční věže se získá čistý ether a u hlavy frakcionační věže nezreagované uhlovodíky, v y z n a č u j í c í s e t í m, že kapalná reakční směs protéká katalytickými loži frakcionační věže umístěnými na katalytických patrech v příčném směru vzhledem k ose frakcionační věže.

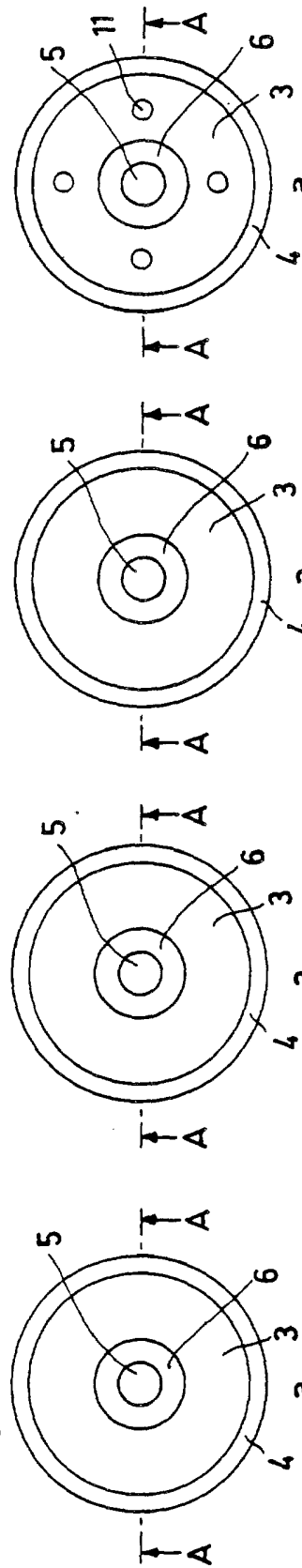
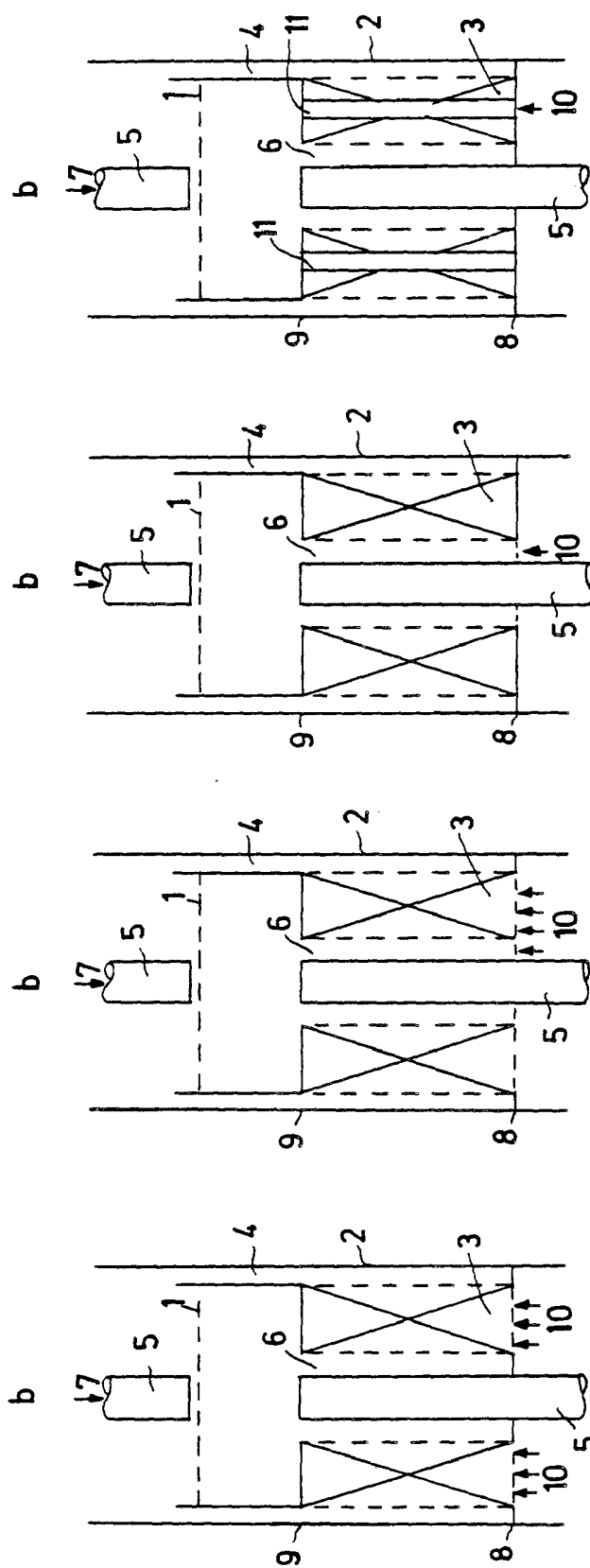
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že reakční směs proudí v radiálním směru vzhledem k ose věže.
3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že reakční směs proudí v transversálním směru vzhledem k ose věže, z jednoho konce na druhý konec katalytických loží, upravených na katalytických patrech.
4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tvorba terc. alkyletheru a jeho oddělení od doprovodných

uhlovodíků a sloučenin se provádí za tlaku v rozmezí 200 až 3 000 kPa, při teplotě v rozmezí teploty místnosti až 200 °C.

5. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se použije tlak v rozmezí 500 až 2 000 kPa a teplota v rozmezí 45 až 150 °C.
6. Zařízení pro provádění způsobu podle nároku 1, tvořené jednou nebo více oblastmi v podstatě obsahujícími jedno katalytické patro a popřípadě konvenční destilační patro, v y z n a č u j í c í s e t í m, že katalytické patro je tvořeno jedním nebo více prvky, z nichž každý se skládá z katalytického lože, dvou spádových trubek a nekatalytické komory, s katalytickým ložem umístěným uvnitř nosiče, umožňujícího protékání kapalné reakční směsi ložem v transverzálním směru vzhledem k ose zařízení a zadržujícího katalyzátor do ní dávkovaný.
7. Zařízení podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že katalytické lože je obsaženo uvnitř nosiče umožňujícího průtok kapalné reakční směsi katalytickým ložem od vnější strany stěny lože směrem k vnitřní stěně.
8. Zařízení podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že katalytické lože je obsaženo uvnitř nosiče, umožňujícího průtok kapalné směsi katalytickým ložem od vnitřní strany stěny lože směrem k vnější stěně.
9. Zařízení podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že katalytické lože je obsaženo uvnitř nosiče, umožňujícího průtok kapalné směsi od jednoho konce ke druhému konci katalytického lože.

3 výkresy

Sez. A-A

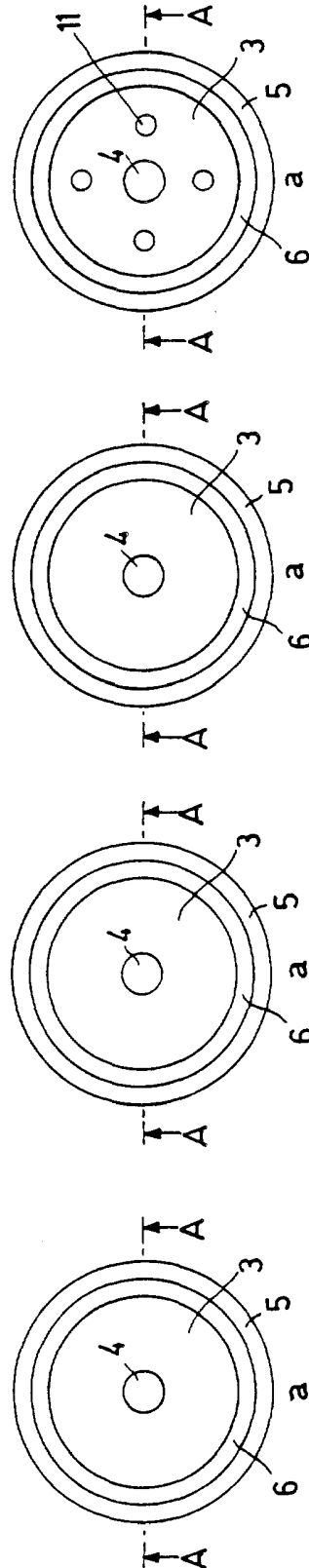
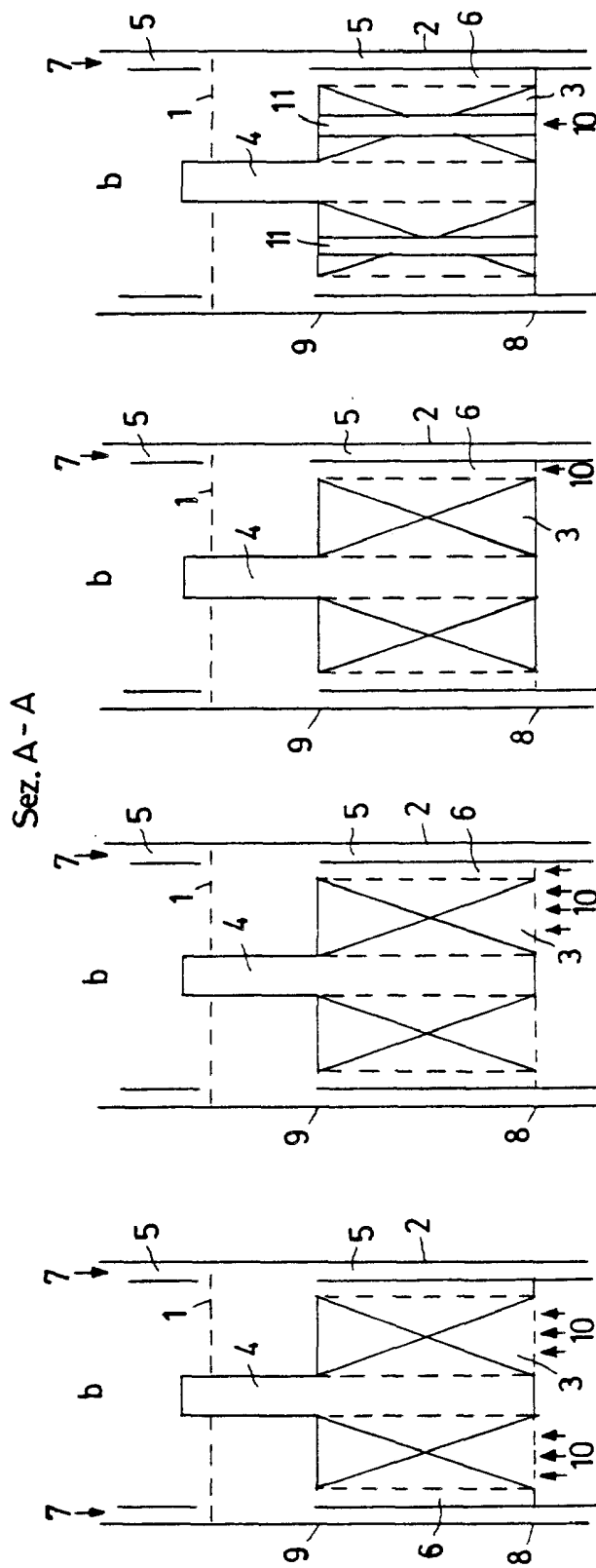


Obr. 1

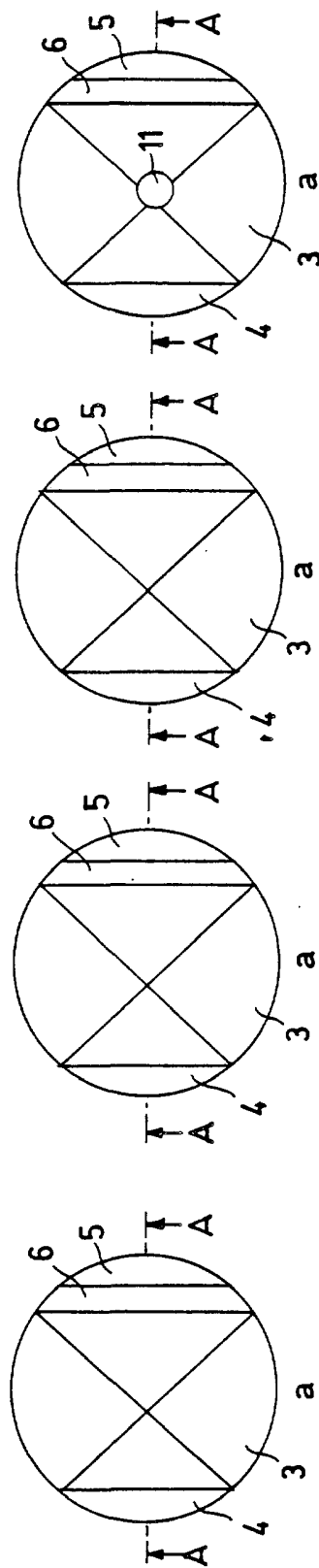
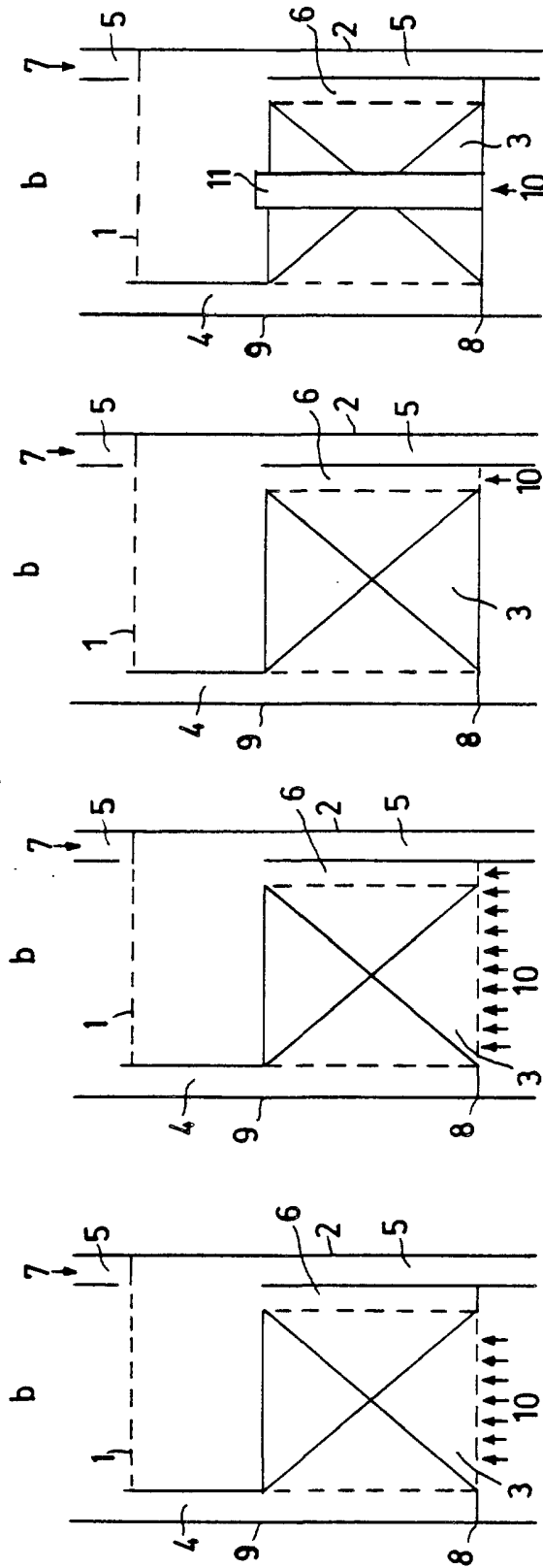
Obr. 2

Obr. 3

Obr. 4



Sez. A-A



obr.12

obr.11

obr.10

obr.9

Konec dokumentu