



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

236673
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 43/04

(22) Přihlášeno 08 04 82

(21) [PV 2524-82]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 10 04 81
[21032 A/81] Itálie

(40) Zveřejněno 17 09 84

(45) Vydáno 15 02 87

(72)

Autor vynálezu

PARET GIANCARLO, MILANO (Itálie)

(73)

Majitel patentu

SNAMPROGETTI S.p.A., MILANO (Itálie)

(54) Způsob přípravy methyl-terc.butyletheru

1

Způsob přípravy methyl-terc.butyletheru z methanolu a z izobutenu v přítomnosti sulfonovaných styren-divinylbenzenových pryskyřic jako katalyzátoru se provádí v patrové frakční koloně, kde patra s katalyzátorem jsou oddělena navzájem buďto několika frakčními patry, nebo jedním frakčním patrem a patra s katalyzátorem jsou ponořena v kapalině obsahující methanol. Methanol se přivádí v oblasti horního konce kolony a uhlovodíkový nástřík obsahující izobuten se přivádí v místě, kde přinejmenším dvě patra s katalytickými loži jsou nad tímto místem a přinejmenším jedno patro s katalytickým ložem je pod tímto místem. Postup probíhá za tlaku od 0,5 do 1 MPa. Získaný methyl-terc.-butylether se odvádí ode dna kolony.

2

Vynález se týká způsobu přípravy methyl-terc.butyletheru z izobutenu a methanolu v přítomnosti sulfovaných styren-divinylbenzenových pryskyřic jako katalyzátoru, přičemž postup se provádí v patrové frakční koloně.

Postup přípravy methyl-terc.butyletheru podle uvedeného vynálezu, tak jak bude v dalším podrobně popsán, je možno aplikovat i na výrobu všech ostatních terciárních alkyletherů, neboť rozdíly mezi teplotami varu použitých výchozích složek a vzniklých produktů jsou ve stejném rozsahu hodnot.

Methyl-terc.butylether se připravuje podle dosavadního stavu techniky reakcí izobutenu, který je obvykle obsažen v proměnném procentuálním obsahu v C₄ uhlovodíkové frakci, s methanolem za přítomnosti vhodného katalyzátoru, který je obvykle tvořen sulfonovanými styren-divinylbenzenovými pryskyřicemi, při teplotě pohybující se obvykle v rozmezí od teploty okolí do asi 100 stupňů Celsia.

Výchozí složka izobuten není běžně připravována v průmyslovém měřítku, a proto bude v daném případě uvažována příprava za použití C₄ uhlovodíkové frakce obsahující izobuten.

Výše uvedená reakce je rovnovážnou reakcí a jestliže se množství použitého methanolu blíží stechiometrickému množství, potom konverze izobutenu je 90 % nebo ještě o něco vyšší, při takových teplotách, které poskytují akceptovatelnou reakční rychlost.

V případech, kdy je požadována vyšší konverze, je nutno použít přebytku methanolu, a toto přebytké množství je nutno potom oddělit od reakčního produktu a recyklovat, přičemž v tomto případě je konverze o něco vyšší než 95 % za přijatelných podmínek, nebo v alternativním provedení je možno reakční produkt oddělit a zbývající směs vést do druhého reakčního stupně, kde je možno znovu za přibližně stechiometrických podmínek dosáhnout asi 99%ní konverze.

Při provádění tohoto postupu ovšem nastává ten problém, že je nutné odpařovat frakci obsahující C₄ uhlovodíky dvakrát, a je dále nutno použít dvou reaktorů a dvou destilačních kolon, čímž se zvyšují investiční a provozní náklady. Podle nejnovějšího dokumentu, náležejícího do dosavadního stavu techniky (evropský patent č. 8860 z roku 1980) se navrhuje překonání výše uvedených problémů aplikací postupu, při kterém se přivádí směs obsahující izobutan a methanol do destilační kolony naplněné katalyzátorem, který je vhodný k přípravě methyl-terc.butyletheru, přičemž v této koloně funguje uvedený katalyzátor jako náplň destilační kolony, za současného vzniku methyl-terc.butyletheru a oddělování methyl-terc.butyletheru od C₄ složek.

Postup podle výše uvedené patentu se ovšem projevuje určitými vážnými nedostatky, vyplývajícími ze skutečnosti, že katalyzá-

tor funguje jako náplň destilační kolony a musí z tohoto důvodu splňovat určité požadavky a zvláště požadavek na nízkou tlakovou ztrátu. Z tohoto důvodu se uvedený katalyzátor používá jako náplň vytvářející pás, který umožňuje dostatečný prostor pro vedení plynných par a kapaliny. Nevýhodou takto navrženého postupu je to, že se takový katalyzátor obtížně připravuje a vkládá do kolony.

Metoda popisovaná ve výše uvedeném evropském patentu projevuje rovněž ten nedostatek, že kontinuální fáze uvnitř kolony je reprezentována parní fází, přičemž dispergovanou fází je kapalná fáze, což vede k nízkým výtěžkům methyl-terc.butyletheru, neboť reakce probíhá prakticky v parní fázi.

Tento fakt vede rovněž k možné tvorbě podstatných množství dimeru, neboť v parní fázi se objevuje nedostatečné množství methanolu.

Podle uvedeného vynálezu bylo zcela neočekávaně zjištěno, že je možno překonat všechny výše uvedené nedostatky tak, že se provede jak reakce vedoucí k tvorbě methyl-terc.butyletheru, tak i oddělování této složky od uhlovodíků a sloučenin, které jsou současně přítomny, v jednoduché patrové frakční koloně, ve které jsou některá patra opatřena katalytickým ložem, přičemž uvedený katalyzátor je na bázi sulfovaných styren-divinylbenzenových pryskyřic a má formu kuliček, který je vhodný pro přípravu methyl-terc.butyletheru.

Podstata způsobu přípravy methyl-terc.butyletheru z methanolu a izobutenu v přítomnosti sulfovaných styren-divinylbenzenových pryskyřic jako katalyzátoru spočívá podle uvedeného vynálezu v tom, že jak reakce tvorby methyl-terc.butyletheru, tak i oddělování methyl-terc.butyletheru od uhlovodíků a sloučenin, které jej doprovázejí, probíhá v patrové frakční koloně, kde patra s katalytickým ložem jsou oddělena navzájem od sebe buďto několika frakčními patry, nebo jedním frakčním patrem, přičemž počet pater obsahujících katalytické lože je přinejmenším tři. Katalytická lože jsou naplněna katalyzátorem ve formě kuliček o průměru v rozmezí od 0,5 do 1 milimetru a během provádění postupu jsou lože ponořena v kapalině obsahující methanol, přičemž jsou protékána parami. Methanol se přivádí v oblasti horního konce patrové frakční kolony nad posledním katalytickým ložem a uhlovodíkový nástrík, obsahující izobuten, se přivádí v místě, kde přinejmenším dvě patra s katalytickými loži jsou nad tímto místem a přinejmenším jedno patro s katalytickým ložem je pod tímto místem. Postup podle vynálezu se provádí za tlaku v rozmezí od 0,5 do 1 MPa a získaný čistý methyl-terc.butylether se odvádí ode dna kolony.

Ve výhodném provedení postupu podle uvedeného vynálezu se methanol přivádí nad

posledním katalytickým ložem mezi 4 až 8 patrem pod místem přívodu refluxu.

Výhodou postupu podle uvedeného vynálezu je především to, že reakce tvorby methyl-terc.butyletheru probíhá v kapalně fázi, takže nedochází k tvorbě vedlejších sloučenin. Pro postup podle vynálezu lze použít jednoduché zařízení, tzn. kolonu s frakčními patry, přičemž současně toto zařízení umožňuje jednoduchou manipulaci s katalyzátorem. Postupem podle vynálezu lze získat čistý produkt s vysokým výtěžkem.

Při praktickém provádění postupu podle uvedeného vynálezu se přivádí C_4 uhlovodíkový nástřík obsahující izobuten do patrové frakční kolony, ve které jsou některá patra opatřena katalytickými loži naplněnými sulfonovanými styrendivinylbenzenovými pryskyřicemi, vhodnými pro výrobu methyl-terc.butyletheru, a tyto patra jsou oddělena od ostatních buďto několika frakčními patry, nebo jedním frakčním patrem. Methanol se přivádí do horního konce kolony, a ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu nad posledním katalytickým ložem a mezi 4 až 8 patrem pod místem přívodu refluxu. Reakce izobutenu s methanolem probíhá na patrech opatřených katalytickými loži, která jsou ponořena do kapaliny, obsahující methanol a kterými probublávají páry. Oddělování produkovaného methyl-terc.butyletheru od ostatních složek probíhá jak na frakčních patrech, tak na patrech opatřených katalytickými loži, za vzniku produktu ve spodní části kolony, kterým je v podstatě čistý methyl-terc.butylether, a produktu z hlavy kolony, kterým je podíl C_4 uhlovodíků s výjimkou izobutenu a methanolu v množství, odpovídající azeotropické směsi.

Uhlovodíkový nástřík obsahující izobuten se zavádí do patrové kolony podle uvedeného vynálezu v místě, kde přinejmenším dvě patra obsahují katalytické lože jsou nad uvedeným nástříkem a přinejmenším jedno patro obsahující katalytické lože je pod uvedeným nástříkem. Páry produkované ve frakční koloně ve spodním vařáku probublávají katalytickými loži, jejichž počet je ve výhodném provedení podle vynálezu minimálně tři, přičemž methanol a izobuten reagují za těchto podmínek na patrech v kapalně fázi, která zaplavuje každé katalytické lože.

Uvedený katalyzátor je ve formě kuliček, jak již bylo uvedeno, jejichž průměr je v rozmezí od 0,5 do 1 milimetru, a tloušťka každého katalytického lože je do 1 metru.

Kapalina přítomná na každém patru s obsahem katalyzátoru, proudí na nižší destilační patro s pomocí jednoho nebo více přepadů, konstruovaných běžným způsobem, přičemž katalyzátor zůstává vždy ponořen do kapaliny.

Katalyzátor je zadržován na každém patře, neboť je udržován síťovinou přinejmenším na spodní a horní straně lože, což zabraňuje rozptylování katalyzátoru.

Postup podle uvedeného vynálezu bude blíže ilustrován s pomocí přípojeného výkresu, který rozsah vynálezu nijak neomezuje. Na tomto výkresu je znázorněna kolona s frakčními patry, tzn. s frakčním patrem 1 a frakčním patrem 2, přičemž na tomto frakčním patru 2 je upraveno katalytické lože 3, které je opatřeno síťovinou 4 a síťovinou 5.

Kapalina proudí způsobem naznačeným šipkami 6, přičemž prochází katalytickým ložem 3. Páry proudí směrem nahoru, což je znázorněno šipkou 7.

Postup podle uvedeného vynálezu bude ilustrován detailněji pomocí následujících příkladů provedení, které nijak podstatu neomezuje.

Příklad 1

Podle tohoto příkladu provedení byl postup podle vynálezu prováděn v destilační koloně, přičemž při sestavování této kolony bylo použito přírubových trubkových sekcí o průměru 10 centimetrů a o délce 100 centimetrů, které obsahovaly šest destilačních pater s kloboučky (na každém patře dva kloboučky). Kolona byla sestavena tak, že se sřikaly jednometrové trubkové sekce naplněné katalyzátorem se sekcemi obsahujícími šest pater, přičemž nad místem nástříku bylo upraveno šest sekcí a dvě sekce byly umístěny pod nástříkem. Do kolony byla zaváděna frakce C_4 uhlovodíků obsahujících 50 procent izobutenu v množství 2 kg/h.

Refluxní poměr byl 1 : 1, přičemž společně s refluxem bylo přiváděno 575 gramů methanolu. Provozní tlak byl 800 kPa a provozní teplota se pohybovala v rozmezí od 60 do 150 °C. Produkt z hlavy kolony obsahoval 1035 gramů C_4 frakce, obsahující 30 gramů methanolu a 5 gramů izobutenu.

Jako produkt ode dna bylo získáno 1540 gramů prakticky čistého methyl-terc.butyletheru.

Příklad 2

V tomto postupu byla použita destilační kolona, která byla sestavena z přírubových sekcí o průměru 10 centimetrů a o délce 1 metr, přičemž každá vestavba obsahovala 6 destilačních pater (destilační patra s kloboučky). Každé destilační patro obsahovalo dva probublávací kloboučky.

Kolona byla sestavena střídavým umístováním jednometrových sekcí naplněných katalyzátorem a šestipatrových sekcí, přičemž celkově 6 vestaveb (sekcí) se umístí nad místem přívodu výchozí složky a 2 sekce jsou pod místem přívodu uhlovodíkového nástříku.

Do uvedené kolony byl přiváděn C_4 uhlovodíkový nástřík, obsahující 50 % izobutanu.

Refluxní poměr byl udržován na hodnotě 1 : 1, přičemž společně s refluxem bylo přiváděno 570 gramů methanolu. Tlak při pro-

vádění tohoto postupu byl 500 kPa a teplota byla udržována v rozmezí od 40 do 130 °C.

Postupem podle tohoto příkladu provedení byl získán:

— produkt z hlavy kolony ve formě C₄ uhlovodíků v množství 1045 gramů, který obsa-

hoval 25 gramů methanolu a 10 gramů izobutenu,

— produkt ze spodní části kolony v množství 1525 gramů, přičemž tímto produktem byl téměř čistý methyl-terc.butylether.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy methyl-terc.butyletheru z methanolu a z izobutenu v přítomnosti sulfonových styrendivinylbenzenových pryskyřic jako katalyzátoru, vyznačující se tím, že reakce tvorby methyl-terc.butyletheru a oddělování methyl-terc.butyletheru od uhlovodíků a sloučenin, které jej doprovázejí, probíhá v patrové frakční koloně, kde patra s katalytickým ložem jsou oddělena navzájem od sebe alespoň jedním frakčním patrem, přičemž počet pater obsahujících katalytické lože je alespoň tři, a katalytická lože jsou naplněna katalyzátorem ve formě kuliček o průměru v rozmezí od 0,5 do 1 milimetru a během postupu jsou lože ponořena v kapalině obsahující methanol, přičemž jsou

protékána parami, methanol se přivádí v oblasti horního konce patrové frakční kolony nad posledním katalytickým ložem a uhlovodíkový nástřík obsahující izobuten se přivádí v místě, kde alespoň dvě patra s katalytickými loži jsou nad tímto místem a alespoň jedno patro s katalytickým ložem je pod tímto místem, přičemž celý postup se provádí za tlaku v rozmezí od 0,5 do 1 MPa a získaný čistý methyl-terc.butylether se odvádí ode dna kolony.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že methanol se přivádí nad posledním katalytickým ložem mezi 4. až 8. patrem pod místem přívodu refluxu.

1 list výkresů

