

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49542

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 o, 1/04

Zgłoszono: 10.VI.1960 (P 94 001)

MKP C 07 c

Pierwszeństwo: 05.VI.1959 Stany
Zjednoczone
Ameryki

UKD

Opublikowano: 6.VII.1965

8/02.

Twórca wynalazku Charles Harlan Mc Keever

Właściciel patentu: Rohm and Haas Company, Filadelfia (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób oddzielania izobutyleny z mieszaniny gazowych węglowodorów



1

Wynalazek dotyczy sposobu oddzielania izobutyleny z mieszaniny gazowych węglowodorów, zawierającej izobutylen, a zwłaszcza z gazu rafineryjnego, zawierającego stosunkowo małe ilości izobutyleny w mieszaninie z licznymi innymi węglowodorami.

Produkcja czystego izobutyleny polega na wyodrębnianiu izobutyleny w czystej postaci z surowego gazu rafineryjnego lub krakingowego. W tym celu gaz rafineryjny poddaje się frakcjonowanej destylacji w niskiej temperaturze, pod nieznacznym ciśnieniem. Frakcja destylacyjna bogata w izobutylen jeszcze zawiera dość znaczne ilości butenu — 1 i związków nasyconych wrzających w pobliżu temperatury wrzenia izobutyleny. Tę frakcję destylacyjną wprowadza się natychmiast w zetknięcie z 62—65%-owym kwasem siarkowym. Cały izobutylen i małe ilości butenu zostają zabsorbowane, podczas gdy związki nasycone nie ulegają absorpcji.

Stosowane są dwie metody regeneracji izobutyleny z kwasu siarkowego. Kwas można znacznie rozcieńczyć i roztwór poddać destylacji z parą, w celu usunięcia izobutyleny, który następnie zbiera się i poddaje frakcjonowanej destylacji. Przy stosowaniu tej metody trzeba zataczać duże ilości kwasu siarkowego, ażeby otrzymać żądany kwas 62—65%-owy przed zawracaniem go do obiegu. Ażeby uniknąć kłopotliwego stężenia rozcieńczonego kwasu, opracowano drugą metodę. 62—

2

—65%-owy kwas siarkowy, zawierający izobutylen pozostawia się w spokoju lub lekko ogrzewa. To powoduje polimeryzację izobutyleny na dwu, trój- i czteroizobutylen. Te niskocząsteczkowe polimery są nierozpuszczalne w kwasie siarkowym, w wyniku tego można je oddzielić. Kwas siarkowy zawraca się do obiegu, a surowe polimery izobutylenowe następnie krakuje się w celu otrzymania surowego izobutyleny, z którego otrzymuje się czysty izobutylen przez destylację frakcjonowaną.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że odwodnione żywice kationitowe typu kwasu sulfonowego posiadające makrosiatkową budowę, działają jako katalizatory w reakcji niższych kwasów alkanokarboksylowych z izobutylenem zawartym w mieszaninach gazowych węglowodorów, takich jak na przykład surowy gaz rafineryjny, zawierających również wiele innych olefin. Reakcja przebiega szczególnie dobrze, gdy cały układ jest pozbawiony wilgoci, temperatura reakcji zawarta jest w granicach od -10°C do $+50^{\circ}\text{C}$, korzystnie w granicach 0° — 25°C , a stosunek niższego kwasu alkanokarboksylowego do izobutyleny zawartego w mieszaninie gazowej wynosi od mniej więcej 1 do 10.

Okazało się, że z gazu rafineryjnego zawierającego 10—20% izobutyleny i co najmniej 25—30% butenu — 1, butenu — 2, propylenu i wyższych olefin oraz liczne nasycone węglowodory, tylko

izobutylen reaguje z niższym kwasem alkanokarboksylowym zawierającym 1—4 atomów węgla w obecności odwodnionej żywicy kationitowej typu sulfonowego. Nie obserwuje się natomiast reakcji innych węglowodorów olefinowych, nawet jeśli są obecne w dużym nadmiarze. Chociaż można się było spodziewać, że reakcja z izobutylenem będzie uprzywilejowana, to jednak całkowite wykluczenie reakcji z innymi olefinami, obecnymi w mieszaninie w dużym nadmiarze jest zupełnie nieoczekiwane i wskazuje na selektywne działanie katalizatorów.

Określenie „budowa makrosiatkowa” stosowane w dalszym ciągu opisu, w przykładach i w zastrzeżeniach patentowych, odnosi się do budowy porowatej kationitu. Strukturę tę można uzyskać za pomocą zawieszinowej kopolimeryzacji monomeru poliwinylidenowego zawierającego dużą liczbę nienasyconych grup etylenowych nie sprzężonych ze sobą i przynajmniej jednego monomeru olefinowego, przy czym kopolimeryzacja odbywa się w obecności cieczy, będącej rozpuszczalnikiem dla mieszaniny monomerów, a która nie jest rozpuszczalnikiem dla kopolimeru uzyskanego z tej kopolimeryzacji. Wspomniany składnik ciekły jest obecny w ilości wystarczającej do spowodowania oddzielenia kopolimeru od fazy monomeru. Jako przykłady cieczy odpowiedniej do tego celu można wymienić III-rzędowy alkohol amyłowy, n-butanol I II-rzędowy butanol.

Przed zastosowaniem w sposobie według wynalazku żywicy kationitowej typu kwasu sulfonowego uwalnia się od obecności kwasu przez przemycanie wodą destylowaną lub dejonizowaną aż do zaniku odczynu kwaśnego. Korzystny sposób usuwania śladów mocnego kwasu polega na przemycaniu żywicy wodą dejonizowaną o przewodnictwie 10^6 ohm/cm dopóki woda z przemycia tak samo nie wykaże przewodnictwa 10^6 ohm/cm.

Następnie żywice kationitowe typu kwasu sulfonowego odwodnia się. Jedną z metod odwodnienia jest suszenie w temperaturze 105—125°C pod zmniejszonym ciśnieniem 5—10 mm Hg aż do osiągnięcia stałego ciężaru. Żywicę można również odwodnić przez azeotropową destylację z węglowodorem aromatycznym lub alifatycznym, aż do zaniku wody w destylacie. Stosowanymi w tym celu węglowodorami są: heptan, izooktan, toluen, ksylen lub ich mieszaniny. Obecność wody nie tylko obniża aktywność katalityczną żywicy i zakłóca równowagę, lecz także zwiększa ilość wytwarzanego III-rzędowego alkoholu butylowego, a więc z tych względów jest ważne żeby reagenty były przed reakcją suszone, jak to już wspomniano przy omawianiu istoty wynalazku.

Do usuwania wody z układu, zarówno z żywicy jak i z doprowadzanego surowca, można również stosować bezwodniki niższych kwasów alkanokarboksylowych o 1—4 atomach węgla. Ilość stosowanego bezwodnika powinna odpowiadać stechiometrycznie co najmniej zawartości wody w doprowadzanym surowcu, w mieszaninie reakcyjnej ewentualnie w żywicy. Również stosowanie bezwodnika jest szczególnie korzystne w przypadku użycia wilgotnego gazu rafineryjnego. W tych

warunkach do mieszaniny gazu rafineryjnego i niższego kwasu alkanokarboksylowego dodaje się bezwodnik niższego kwasu alkanokarboksylowego w ilości równoważnej lub w małym nadmiarze w stosunku do zawartości wody w mieszaninie gazów rafineryjnych i w niższym kwasie alkanokarboksylowym. Następnie mieszaninę ogrzewa się do temperatury 50—90°C w celu przyspieszenia reakcji pomiędzy wodą i bezwodnikiem, po czym oziębia do temperatury od —10°C do około 35°C. Odwodnioną żywicę dodaje się do mieszaniny reakcyjnej i pozostała część reakcji zachodzi w sposób dalej podany.

Stosunek molowy żywicy („mol” żywicy określa się jako ciężar w gramach odwodnionej żywicy przypadającej na grupę sulfonową) do zmieszanych reagentów, to znaczy olefiny i kwasu zmienia się w szerokich granicach w zależności od tego czy proces prowadzi się okresowo czy w sposób ciągły. W procesie okresowym, stosunki molowe żywicy do mieszaniny reakcyjnej mogą zmieniać się od 0,001:1 do 0,25:1. Korzystny stosunek wynosi od 0,02:1 do 0,10:1. W korzystniejszym procesie ciągłym jest trudno stwierdzić te stosunki, ponieważ jedna szarza żywicy może być stosowana w przedłużonych okresach w celu wytworzenia znacznych ilości estrów. W każdej sekcji załadowanego reaktora jednakże stosunek objętości żywicy do objętości mieszaniny reakcyjnej wynosi 1:1, ponieważ stosowana żywica zajmuje w przybliżeniu 50% objętości reaktora.

Niższymi kwasami alkanokarboksylowymi o 1—4 atomach węgla odpowiednimi do stosowania w sposobie według wynalazku są: kwas octowy, propionowy, masłowy, izomasłowy, przy czym szczególnie korzystny jest kwas octowy.

Można w zasadzie także stosować lodowaty kwas mrówkowy, lecz skutek nietrwałości mrówczanu t-butyłu w temperaturach odpowiednich do oddzielania nieprzereagowanych niskowrzących węglowodorów, nie należy go wybierać do tego celu. Można również stosować mieszaniny niższych kwasów alkanokarboksylowych, lecz będą one wytwarzać mieszane estry t-butyłu. Jeśli chodzi o otrzymywanie izobutyleny, to mieszaniny niższych kwasów alkanokarboksylowych dają zasadniczo takie same wyniki, jak przy stosowaniu jednego kwasu.

Stosunki molowe niższego kwasu alkanokarboksylowego do izobutyleny w gazie rafineryjnym mogą się według wynalazku w znacznym stopniu zmieniać. Jednakże, ponieważ celem wynalazku jest osiągnąć optymalne usuwanie izobutyleny z gazu rafineryjnego i ponieważ 1 mol izobutyleny reaguje z 1 molem kwasu stosuje się na ogół co najmniej 1 mol kwasu na 1 mol izobutyleny obecnego w gazie rafineryjnym. Korzystnie jest stosować więcej niż 1 mol kwasu, ponieważ nadmiar kwasu zwiększa wydajność procesu oddzielenia izobutyleny, przy czym nadmiar kwasu może być zwracany do obiegu. Tak więc można stosować nawet 10 moli kwasu na 1 mol izobutyleny. Przy optymalnym oddzielaniu izobutyleny z gazu rafineryjnego, stosuje się 1,0—3,0 moli gazu na 1 mol izobutyleny.

Reakcja izobutyleny z kwasem alkanokarboksy-
lowym jest egzotermiczna. Ponieważ w wyższych
temperaturach może zachodzić reakcja odwrotna,
potrzebne jest chłodzenie zewnętrzne. Wyższych
temperatur należy także unikać ze względu na to,
że sprzyjają polimeryzacji izobutyleny, reakcji
nieodwracalnej w opisanych warunkach procesu.

Reakcję izobutyleny z kwasem alkanokarboksy-
lowym według wynalazku prowadzi się pod ta-
kim ciśnieniem, które utrzymuje reagenty w fa-
zie ciekłej. Na ogół odpowiednie jest ciśnienie at-
mosferyczne, lecz jeśli przerabia się niskowrzące
olefiny, należy stosować podwyższone ciśnienie od
5 atmosfer do 300 atm.

Sposób według wynalazku stosować można w pro-
cesie ciągłym lub periodycznym. W procesie ciąg-
łym pompuje się do reaktorów gaz rafineryjny
i kwas w pożądanym stosunku molowym wstęp-
nie zmieszane lub oddzielnie i usuwa z reaktora
odciek z szybkością równą szybkości ładowania,
po osiągnięciu pożądanego przeciętnego czasu zet-
knięcia w reaktorach. Ten czas może wynosić od
5 minut do 6 godzin, w zależności od ilości stoso-
wanego katalizatora i utrzymywanej w reaktorach
temperatury. W procesie ciągłym stosuje się na
przykład stałe złożo z żywicy kationitowej typu
kwasu sulfonowego, a oziębioną mieszaninę gazu
rafineryjnego i niższego kwasu alkanokarboksy-
lowego tłoczy się przez to złożo. W przypadku
kwasu octowego czas przebywania w złożu wy-
nosi 15—30 minut i jest wystarczający do prze-
prowadzenia reakcji. Odciek ze złoża zupełnie
wolny od cząsteczek żywicy, uwalnia się od nisko-
wrzących nieprzereagowanych substancji i frakcjo-
nuje pod ciśnieniem atmosferycznym. Jeśli stosuje
się kwas octowy jako niższy kwas alkanokarbo-
ksylowy otrzymuje się czysty octan t-butyłu jako
destylat z 90—100%-ową wydajnością a w stosun-
ku do izobutyleny obecnego w pierwotnym gazie
rafineryjnym z 50—80%-ową wydajnością, przy
czym nie tworzą się inne estry, tylko ślady dwu-
izobutyleny i t-butanolu. Pozostałością z destylacji
jest lodowaty kwas octowy, który można wprost
zawracać do obiegu.

W pewnych przypadkach, szczególnie jeśli za-
wartość izobutyleny w gazie rafineryjnym prze-
wyższa 30% korzystnie jest w procesach ciągłych
stosować reaktor zaopatrzony w mieszadło.

Reakcję rozkładu estrów przeprowadza się
w obecności żywicy kationitowej typu sulfonowe-
go, przy czym reakcja ta przebiega w temperatu-
rze wrzenia mieszaniny składającej się z estrów
t-butyłu, nieprzereagowanego kwasu alkanokarbo-
ksylowego, a utworzony izobutylen oddestylowuje
łatwo, przy czym pozostały kwas alkanokarboksy-
lowy bez regeneracji zawraca się do obiegu.

Czas reakcji wymagany do przemiany niższych
estrów butyłu w izobutylen i wolny kwas, jest
zależny od ilości stosowanego katalizatora i tem-
peratury wrzenia wytworzonego estru. W przy-
padku octanu t-butyłu ponad 90% estru po 1 go-
dzinie hydrolizuje w temperaturze wrzenia na czy-
sty izobutylen i lodowaty kwas octowy.

Odmiana sposobu według wynalazku polega na
mieszaniu gazów z kwasem alkanokarboksylowym

zawierającym 1—4 atomów węgla i bezwodnikiem
kwasu alkanokarboksyłowego również zawierają-
cym 1—4 atomów węgla, przy czym bezwodnik ten
stosuje się w ilości przynajmniej równoważnej
ilości wilgoci zawartej w gazach i ilości wody
obecnej ewentualnie w kwasie alkanokarboksylo-
wym. Otrzymaną tak mieszaninę ogrzewa się do
temperatury 50—90°C, w celu przeprowadzenia re-
akcji bezwodnika z wodą zanim mieszanina zosta-
nie ochłodzona do temperatury od —10 do +50°C
i jest doprowadzona do zetknięcia z żywicą katio-
nitową.

Za pomocą tego sposobu otrzymuje się izobuty-
len o wysokim stopniu czystości z doskonałą wy-
dajnością, przy czym proces ten jest bardzo
prosty i unika się stosowania kolumn destylacyj-
nych zawierających znaczną ilość póltek, stosowa-
nia znacznych ilości kwasu siarkowego, stadium
depolimeryzacji polimerów izobutyleny i koniecz-
nego dokładnego frakcjonowania wytworzonego
surowego izobutyleny.

Skład gazów rafineryjnych, stosowanych głów-
nie jako surowce do wytwarzania izobutyleny,
zmienia się częściowo w zależności od rafinerii,
lecz na ogół gazy te po skropleniu zawierają około
15—20% objętościowych ciekłego izobutyleny.
Analizę typowego gazu przeprowadzonego za po-
mocą chromatografii gazowej przedstawia tab. I.

Tablica I

Analiza chromatogra- ficzna fazy parowej węglowodory C ₁ i C ₂	Skład cieczy wyrażo- ny w % objętościowych mniej niż 0,1
propanu	1,9
propylenu	0,8
izobutanu	31,0
normalnego butanu	15,7
izobutyleny	16,9
butenu — 1	5,6
butenu — 2, cis	10,2
butenu — 2, trans	13,5
izopentanu	3,2
normalnego pentanu	0,1
olefin — C ₅	1,1
olefin — C ₆	0,0
siarki (‰ wagowe)	0,056
siarki merkaptanowej (części wagowe na milion)	20
wody	0,007

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. A. Do 3650 g gazu rafineryj-
nego o składzie podanym w tablicy I (zawartość
izobutyleny 616 g (11 moli) umieszczonym w zbior-
niku niskociśnieniowym dodano 660 g (11 moli)
lodowatego kwasu octowego. Roztwór ten po wy-
mieszaniu tłoczono przez wstępną chłodnicę aż
do oziębienia do temperatury 0°C, po czym przez
złożo z 88 g z sulfonowanego kopolimeru styrenu
i dwuwinylobenzenu, posiadającego budowę ma-
krosiatkową umieszczone w cylindrze ze stali nie-
rdzewnej o wymiarach 25,4—38,1 mm × 152,4 mm
zanurzonym w łaźni z lodowatą wodą. Ciśnienie
w układzie utrzymywano 4,21—5,63 kG/cm², w ce-
lu zapewnienia utrzymania wszystkich produktów

w fazie ciekłej. Szybkość tłoczenia wynosiła 9—10 ml/minutę, a temperatura w złożu podniosła się do 10—13°C i była utrzymywana w tym zakresie podczas pozostałego okresu procesu. Odciek z reaktora zbierano w odbieralniku i utrzymywano pod ciśnieniem 4,92 kG/cm². Z odbieralnika odciek był wyładowywany przez zawór spustowy do kolby, którą ogrzewano do temperatury 75°C. Nieprzereagowane produkty zbierano w szeregu łapaczy, oziębianych w łaźni z suchym lodem. Pozostałość reagowała w kolbie. Po 5 i 1½ godzinach tłoczenie przerywano. Podczas tego okresu czasu przetłoczono przez złoże katalityczne 2400 g mieszaniny reakcyjnej (6 moli izobutyleny, 6 moli kwasu octowego). Pozostałość wynosiła 545 g. Analiza wykazała zawartość 34,7% kwasu octowego i 62—64% octanu t-butylu. To stanowi 49—50% wydajności teoretycznej w stosunku do załadowanego kwasu i izobutyleny i 97—99% wydajności teoretycznej octanu t-butylu w stosunku do zużytego kwasu octowego. Pozostałość (540 g) frakcjonowano przez kolumnę półkową o 30 półkach sitowych, przy stosunku flegmy 5:1. Otrzymano 22 g przedgonu, o temperaturze wrzenia 75—95°C, który analizowany za pomocą chromatografii gazowej wykazał zawartość ponad 90% octanu t-butylu, 280 g frakcji produktu wrzącego w temperaturze 96—98°C, którego analiza wykazała ponad 99% czystego octanu t-butylu, 174 g kwasu octowego o temperaturze wrzenia 117—118°C i małą ilość pozostałości, która była zasadniczo zatrzymana w kolumnie. Staranne badanie frakcji produktu i zregenerowanego kwasu octowego wykazało całkowitą nieobecność innych estrów niż octan t-butylu. Ślady t-butanolu i dwuizobutyleny zaobserwowano we frakcji przedgonu.

Przykład I B. Mieszaninę 300 g octanu t-butylu i 30 g lodowatego kwasu octowego, załadowano do kolby zaopatrzonej w termometr i chłodnicę zwrotną i ogrzewano do wrzenia w ciągu 4 godzin przy czym temperatura mieszaniny wynosiła 99°C. Octan butylu wykazywał całkowitą trwałość, liczba kwasowa nie ulegała zmianie.

Roztwór oziębiono i dodano 3 g sulfonowanego kopolimeru styrenu i dwuwinylobenzenu, posiadającego makrosiatkową budowę, po czym ogrzano. Gdy temperatura osiągnęła około 60°C zaczął powstawać izobutylen w obfitych ilościach. Temperatura kotła osiągnęła 99°C gdy ilość otrzymanego izobutyleny osiągnęła około 85% teoretycznej ilości. Po godzinie ogrzewania, wydzielanie gazu zaczęło słabnąć, lecz nie ustało zupełnie. Analiza mieszaniny reakcyjnej wykazała zawartość 89% kwasu octowego i 11% octanu t-butylu. Zebrano 110 g izobutyleny. Po uwzględnieniu próbek pobranych do analizy, stopień przemiany octanu t-butylu w izobutylen i kwas octowy przewyższał 90%.

Przykład II. Do 3320 g gazu rafineryjnego o składzie podanym w tablicy I [zawartość izobutyleny 560 g (10 moli)] w zbiorniku niskociśnieniowym, dodano 1200 g (20 moli) lodowatego kwasu octowego. Wstępnie oziębianą mieszaninę

tłoczono przez złoże z 80 g żywicy jak w przykładzie I. Szybkość tłoczenia wynosiła 15 ml/minutę, a temperatura w złożu podniosła się do 11°C. Odciek z reaktora zebrano i z jego części wyosobniono octan t-butylu w sposób wyżej opisany. W tym przypadku uzyskano 70—72% izobutyleny i 35—36% kwasu octowego. Wydajności uzyskanych produktów wynosiły odpowiednio 96—97 i 99%. Produkt nie zawierał innego estru poza octanem t-butylu oraz tylko ślady dwuizobutyleny.

Drugą część odcieku z reaktora ogrzewano do temperatury 90°C w celu usunięcia ostatnich śladów nieprzereagowanych olefin C₄ i C₅. Roztwór oziębiono i dodano 1% odwodnionego sulfonowanego kopolimeru styrenu z dwuwinylobenzenu, po czym mieszając ogrzewano mieszaninę. Gdy temperatura osiągnęła 55°C zaczął się wydzielać izobutylen. Po 1,5 godzinnym ogrzewaniu temperatura osiągnęła 105°C. Podczas tego okresu czasu zebrano 0,95 mola izobutyleny na 1 mol octanu t-butylu obecnego w odcieku z reaktora. Surowy izobutylen destylowano przez krótką kolumnę frakcjonującą w celu usunięcia śladów porwanego octanu t-butylu i kwasu octowego. Analiza oczyszczonego izobutyleny wykazała jego czystość ponad 99%-ową.

Przykład III. Do autoklawu na niskie ciśnienie, zaopatrzonego w mieszało, węzownicę chłodzącą i termometr w pochwie, wprowadzono 220 g (2,5 mola) kwasu n-masłowego i 25 g kationitu z odwodnionego sulfonowanego kopolimeru ze styrenu z dwuwinylobenzenu, posiadającego makrosiatkową budowę. Autoklaw zamknięto, rozpoczęto mieszanie i mieszaninę oziębiono do temperatury 5°C po czym w ciągu 1,5 godziny tłoczono 665 g gazu rafineryjnego, opisanego w tablicy I (zawartość izobutyleny 2,0). Temperaturę utrzymywano w granicach 3—5°C. Mieszaninę reakcyjną mieszano w ciągu dalszej 1,5 godziny. Następnie autoklaw odpowietrzono, nieprzereagowane produkty zebrano w szeregu łapaczy z suchym lodem. Pozostający produkt odsączono w celu usunięcia kopolimeru, po czym ogrzewano do temperatury 100°C w celu usunięcia ostatnich śladów olefin C₄ i C₅.

Analiza produktu wykazała, że układ był zasadniczo dwuskładnikowy, zawierający 1,55 mola maślanu t-butylu i 0,95 mola kwasu masłowego. To stanowi 77,5% wydajności teoretycznej izobutyleny i 66,0% wydajności kwasu masłowego pierwotnie wprowadzonych do autoklawu. Nie znaleziono innych estrów niż maślan t-butylu i tylko były ślady utworzonego dwuizobutyleny. Maślan t-butylu zregenerowano z mieszaniny reakcyjnej przez destylację frakcjonowaną.

Przykład IV. Do autoklawu zaopatrzonego w sprawne mieszało, węzownicę chłodzącą i kolumnę frakcjonującą, wprowadzono 420 g (7 moli) kwasu octowego, 60 g octanu t-butylu i 40 g odwodnionego sulfonowanego kopolimeru styrenu i dwuwinylobenzenu, posiadającego makrosiatkową budowę. Zaczęto mieszanie, ciśnienie doprowadzono azotem do 9,07 kG/cm² i zawartość oziębiono do temperatury 5°C. Gaz rafineryjny o składzie z przykładu I tłoczono do autoklawu z taką prę-

kością, żeby 1650 g (zawartość izobutyleny 5 moli) było dodawane w okresie 30 minut. Całość mieszano w ciągu dalszej 1,5 godziny. Temperaturę utrzymywano w granicach 0—5°C podczas tego okresu. Analiza po tym czasie wskazywała, że 73% izobutyleny w gazie rafineryjnym przereagowało w octan t-butylu. Autoklaw odpowietrzono w celu usunięcia nieprzereagowanych węglowodorów. Następnie przeprowadzono frakcjonowaną destylację próżniową w temperaturze nieprzekraczającej 5°C. Po 1 godzinie destylacji próżniowej pozostało mniej niż 1% węglowodorów. Układ został znowu doprowadzony do ciśnienia atmosferycznego, po czym zastosowano ogrzewanie. Gdy temperatura mieszaniny reakcyjnej osiągnęła 45°C rozpoczęło się powoli wydzielanie izobutyleny. W temperaturze 55°C szybkość reakcji była zadowalająca.

W ciągu 2 godzin temperatura przerabianej partii stopniowo wzrastała do 105°C i na końcu tego okresu wydzielanie izobutyleny prawie ustało. Zebrano 207 g izobutyleny w łapaczach oziębianych suchym lodem (czystość 99%). To stanowi 93%-ową przemianę octanu t-butylu na czysty izobutylen lub odzyskanie 75% izobutyleny z pierwotnego gazu rafineryjnego. Pozostałość w kolbie oziębiono do temperatury 0°C i dodano drugą część 1650 g gazu rafineryjnego i proces powtórzono z identycznymi wynikami. W trzecim cyklu ilość gazu rafineryjnego zmniejszono do 1150 g (3,5 mola izobutyleny). W tym przypadku stopień przemiany obecnego w szarży izobutyleny zwiększył się do około 85%.

Przykład V. Surowy wilgotny gaz rafineryjny miał następujący skład (% objętościowy):

propyleny	2,5
izobutanu	26,3
normalnego butanu	13,7
izobutyleny	22,5
butenu — 1	7,2
butenu — 2	24,2
olefin C ₅ i C ₆	3,1
wody	0,5

Do 2000 tego gazu (zawartość izobutyleny 8 moli) w zbiorniku niskociśnieniowym dodano 558 g (9,3 mola) kwasu octowego i 61 g (0,6 mola) bezwodnika octowego. Roztwór po całkowitym wymieszaniu przepuszczano przez węzownicę grzejną w temperaturze 80°C, w której cały bezwodnik octowy reagował z wodą wytwarzając 1,1 mola dodatkowego kwasu octowego, po czym oziębiono do temperatury 0°C i tłoczono przez złożę z 70 g odwodnionego sulfonowanego kopolimeru styrenu z dwuwinylobenzenem, posiadającego makrosiatkową budowę, załadowanego do stalowego cylindra o wymiarach 25,4—12,7 × 152,4 mm, zanurzonego w łaźni z wodą z lodem. Szybkość tłoczenia wynosiła 15 ml/minutę, a temperatura złoża katalitycznego podniosła się do 15—18°C i pozostawała w tych granicach w czasie prowadzenia procesu.

Ciśnienie wywierane na układ utrzymywano w granicach 3,51—3,87 kG/cm². Odciek z reaktora odprowadzono do kolby którą ogrzewano do temperatury 75°C. Nieprzereagowane węglowodory wpływały i były zbierane. Pozostałość ogrzewa-

no do wrzenia w kolbie. Analiza wykazała zawartość 63,5% octanu t-butylu, 35% kwasu octowego, 0,05% bezwodnika octowego i 1,4% obojętnych produktów. To stanowi 63% wydajności teoretycznej w stosunku do izobutyleny wprowadzonego do układu.

Do pozostałości, która wynosiła 915 g dodano 12 g odwodnionego sulfonowanego kopolimeru styrenu i dwuwinylobenzenu i mieszając ogrzewano mieszaninę. Gdy temperatura osiągnęła 60°C wydzielanie izobutyleny zachodziło z dużą szybkością. Po 2 godzinach mieszanina reakcyjna osiągnęła temperaturę 105°C i wydzielanie izobutyleny prawie ustało. Ilość zebranego izobutyleny wynosiła 270 g, czystość jego przekraczała 98%. To stanowi 93—94% wydajności teoretycznej octanu t-butylu w stosunku do izobutyleny. Pozostałość w kolbie składała się z 90% kwasu octowego, 7% octanu t-butylu i 3% produktów obojętnych i była odpowiednia do zawracania do obiegu, bez żadnego oczyszczania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oddzielania izobutyleny z mieszaniny gazowych węglowodorów, **znamienny tym**, że mieszaninę węglowodorów i niższy kwas alkanokarboksylowy zawierający 1—4 atomów węgla przeprowadza się przez warstwę odwodnionej żywicy kationitowej typu kwasu sulfonowego o budowie makrosiatkowej, w temperaturze od —10° do +50°C w ciągu od 5 minut do 6 godzin, przy czym izobutylen wchodzi w reakcję z niższym kwasem alkanokarboksylowym tworząc odpowiedni niższy ester t-butylu, po czym oddziela się gazy nieprzereagowane, odzyskuje ester t-butylu i rozkłada się ten ester odzyskując wolny izobutylen przez podgrzewanie do temperatury wrzenia w obecności odwodnionej żywicy kationowej, typu kwasu sulfonowego posiadającej budowę makrosiatkową.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że węglowodory i niższy kwas alkanokarboksylowy miesza się z żywicą kationową w zamkniętym naczyniu reakcyjnym, po czym usuwa się nieprzereagowane gazy przez zmniejszanie ciśnienia w naczyniu reakcyjnym i rozkłada się ester t-butylu w celu uzyskania wolnego izobutyleny przez doprowadzenie do wrzenia mieszaniny reakcyjnej, po czym izobutylen oddestylowuje.
3. Odmiana sposobu według zastrz. 1 lub 2, **znamienna tym**, że mieszaninę gazów miesza się z kwasem alkanokarboksylowym zawierającym 1—4 atomów węgla i bezwodnikiem kwasu alkanokarboksylowego zawierającego 1—4 atomów węgla, przy czym bezwodnik ten stosuje się w ilości przynajmniej równoważnej ilości wilgoci zawartej w mieszaninie gazów i wody, ewentualnie obecnej w kwasie alkanokarboksylowym zawierającym 1—4 atomów węgla, po czym otrzymaną mieszaninę ogrzewa się do temperatury 50—90°C w celu przeprowadzenia reakcji bezwodnika z wodą zanim mieszanina zostanie ochłodzona do temperatury od —10 do +50°C i jest doprowadzona do zetknięcia się z żywicą kationową.