

Eljárás nagy tisztaságú raffinátum II és metil-terc-butil-éter előállítására és az így kapott termékek alkalmazása

KIVONAT

A találmány tárgya eljárás metil-terc-butil-éter (MTBE) és egy közel izobutén-mentes 4 szénatomos szénhidrogén elegy előállítására egy izobutén tartalmú 4 szénatomos szénhidrogén áramnak savas katalizátoron metanollal történő reakciójával.

Az eljárást úgy végzik, hogy első lépésben egy vagy több reaktorban az izobutént metanollal az egyensúly beállásáig reagáltatják, és így MTBE-t kapnak, és az elegyben lévő maradék izobutént egy második lépésben egy reaktív desztillációs kolonnán egy savas ioncserélő gyantán reagáltatják, ahol a reaktív desztillációs kolonnát 3-15 bar nyomáson üzemeltetik és a reakciózóna hőmérsékletét 55-75 °C-on, és a reflux arányt pedig 1-nél kisebb értéken tartják.

A találmány további tárgya közel izobutén-mentes 4 szénatomos szénhidrogén elegy alkalmazása 1-butén, n-butén oligomerek előállítására, illetve az MTBE termék alkalmazása vagy nagy tisztaságú izobutén előállítására.

A találmány további tárgya a találmány szerinti eljárással előállított MTBE alkalmazása oldószerként vagy Otto-motorok üzemanyagának komponenseként.



2002. 12. 09.

Eljárás nagy tisztaságú raffinátum II és metil-terc-butil-éter előállítására és az így kapott termékek alkalmazása

A találmány tárgya eljárás nagy tisztaságú, csekély izobutén tartalmú nagy tisztaságú raffinátum II előállítására (4 szénatomos szénhidrogén elegy), amely különösen alkalmas tiszta 1-butén és metil-terc-butil-éter (MTBE) előállítására.

Az izobutén-mentes butén elegyek alkalmasak nagy tisztaságú 1-butén és/vagy kis elágazási fokú butén oligomerek előállítására. Az MTBE egy keresett, az oktánszám növelésére szolgáló üzemanyag komponens. Ebből a szempontból nem káros, ha az MTBE más étereket is, például metil-szek-butil-étert vagy 4 szénatomos olefin oligomereket tartalmaz. Az oldószerként alkalmazott, nagy tisztaságú MTBE esetében a fent megnevezett kísérőanyagokra jóval szigorúbb határértékek vonatkoznak.

Az MTBE-t és a lineáris buténeket C_4 olefin elegyekből, például gőzfázisú krakkolók vagy FCC-egységek C_4 frakciójából nyerik. Ezek az elegyek főként butadiénből, monoolefinekből, izobuténből, 1-buténből és 2-buténekből, valamint két telített szénhidrogénből, izobutánból és n-butánból állnak. A szokásos, és világszerte végzett feldolgozási eljárása a fenti C_4 frakciónak az alábbi lépéseket tartalmazza: első lépésben a butadién nagy részét eltávolítják. Amennyiben a butadién jól eladható, vagy az üzem saját maga használja fel, akkor például extrakcióval vagy extrakciós desztillációval választják el. Más esetekben 1 - 0,1 % koncentrációig szelektíven lineáris

buténekké hidrogénezik. Mindkét esetben egy szénhidrogén elegy képződik (raffinátum I illetve hidrogénezett krakkolt C_4 frakció), ami telített szénhidrogéneket (n-bután és izobután), és olefineket (izobutén, 1-butén és 2-butén) tartalmaz. Az izobuténnek az elegyből történő eltávolításának egy lehetséges útja a metanollal MTBE-vé reagáltatás. Ebben az esetben a telített szénhidrogének, lineáris butének és adott esetben kis mennyiségű maradék izobutén marad vissza. A butadién és izobutén eltávolítása után kapott 4 szénatomos elegyet raffinátum II-nek nevezik.

A két anyagáram (MTBE és a raffinátum II olefin elegy) továbbfelhasználásától függenek ezen anyagáramokkal szemben támasztott minőségi követelmények. Amennyiben a C_4 frakcióból az izobutént üzemanyag komponens előállítására alkalmazzák (ez lehet MTBE vagy oligomer), akkor csak alacsonyabbak a követelmények az MTBE tisztaságával szemben. Az MTBE tartalmazhat más étereket, például metil-szek-butil-étert és/vagy 4 szénatomos olefin oligomereket.

A raffinátum II tartalmazhat a lineáris olefinek mellett nagyobb mennyiségű izobutént is, amennyiben ezt a 4 szénatomos elegyet például savas katalizátoron lehetőleg elágazó láncú 4 szénatomos oligomerekké, különösen 8 és 12 szénatomos oligomerekké reagáltatják. Ebből az elegyből hidrogénezés után nagy oktánszámú üzemanyag komponenseket lehet előállítani.

Amennyiben az MTBE-t például tiszta oldószerként vagy hasítással nagy tisztaságú izobutén előállítására alkalmazzák, az csak kis mennyiségű kísérőanyagokat tartalmazhat. Tehát az MTBE szintézist nagyon szelektív módon kell végrehajtani.

Amennyiben a raffinátum II-t alacsony „izo indexű”, azaz alacsony elágazás fokú oligomerek előállítására alkalmazzák, az izobutén tartalomnak nagyon kicsinek kell lennie, előnyösen 1000 ppm-nél (tömeg) alacsonyabbnak. A gyakorlatilag izobutén-mentes raffinátum II akkor szükséges, ha ebből a raffinátum II-ből tiszta 1-butént akarunk nyerni. Az izobutén koncentrációja a raffinátum II-ben ez esetben nem haladhatja meg a 450 ppm-et (tömeg). Miután a forráspont különbség az izobutén és az 1-butén között mindössze 0,6 °C, a két komponens desztillációs elválasztása gazdaságos módon nem oldható meg. Ebben az esetben az izobutént az MTBE szintézis során közel teljes mértékben el kell reagáltatni.

Az MTBE szintézissel szembeni legmagasabb követelmények akkor állnak fenn, ha az MTBE-t oldószer minőségben állítjuk elő, és egyúttal a raffinátum II-t 1-butén előállítására használjuk. Ebben az esetben ugyanis mind a magas izobutén átalakítási fok, mind a nagy tisztaságú MTBE szelektivitás szükséges.

Izobutén tartalmú 4 szénatomos szénhidrogén elegyekből (például a raffinátum I-ből vagy hidrogénezett krakkolt C₄ frakcióból) metanollal végzett MTBE előállítást a gyakorlatban gyakran savas ioncserélők (szulfoncsoportok) heterogén katalizátorként történő alkalmazásával végzik. A reakciót egy vagy több egymás után kapcsolt reaktorban végzik, ahol a katalizátor általában szilárdágyas. Egy olyan terméket kapnak, amelyben metanol, izobutén és MTBE egyensúlyban van. Minden egyes reaktorban a reakciókörülményeknek (hőmérséklet, metanol felesleg, stb.) áll be az egyensúly. Ez azt jelenti, hogy a technikai

eljárásoknál általában beálló reakciókörülmények között az izobutént körülbelül 96 %-ban lehet átalakítani. Ezt az elegyet ezt követően desztillációval egy fenéktermékre (ami az MTBE-t tartalmazza) és egy fejtermékre (ami a 4 szénatomos szénhidrogéneket és metanolt tartalmaz) lehet elválasztani. A metanol azeotrop eltávolítása után az így előállított raffinátum II nagy izobutén tartalma miatt tiszta 1-butén előállítására nem alkalmas.

Hogy gyakorlatilag teljes izobutén átalakulást érjünk el, a technika jelenlegi állása szerint reaktív desztillációs kolonnákat alkalmaznak. Ezek olyan kolonnák, amelyek mind elválasztó tényezőket (például szövött töltet), mind katalizátorokat tartalmaznak, amely katalizátort az elválasztó tényezőkre vagy egyéb beépített elemekre vittek fel. Ezekben a maradék izobutének metanollal MTBE-vé reagáltatása és a termékek desztillációs elválasztása egyszerre valósul meg. Egy ilyen típusú kolonnába olefin elegyet, például raffinátum I-t vagy szelektíven hidrogénezett C₄ frakciót is betáplálhatunk. Különösen alkalmasan alkalmazhatjuk ezeket a kolonnákat a fent említett egyensúlyi reakcióelegy esetében nagyon nagy átalakulás elérésére. Fejtermékként egy metanolt és 4 szénatomos szénhidrogéneket tartalmazó azeotrop elegyet - ami 1-butén kinyerése esetén gyakorlatilag izobután-mentes kell hogy legyen – fenéktermékként pedig MTBE-t kapunk.

Az US 4 504 687 számú szabadalmi leírásban eljárást ismertetnek MTBE és izobutén-szegény 4 szénatomos frakció előállítására. Az ott leírtak szerint a C₄ áramot - amely mind izobutént, mind lineáris buténeket tartalmaz - metanollal egy

reaktív desztillációs kolonnán reagáltatják, amelyben a reakciót és a desztillációt különböző nyomáson végzik. A kolonnának az eltérő nyomású desztillációs és reakciós részre történő elválasztása nagy konstrukciós szakértelmet igényel. Az US 4 504 687 számú szabadalmi leírás eljárásával kapott termék tisztaságát azonban nem adják meg. A reaktív desztillációs kolonnánál nagy reflux arányt (0,5:1 - 20:1) alkalmaznak.

Az US 5 120 403 számú szabadalmi leírásban ugyanezt a reakciót egy reaktív desztillációs kolonnában - amelyben a katalizátor el van árasztva - végzik. Habár folyadék fázisban az MTBE-vé átalakítás javítható, nehezebbé válik a desztilláció, ami által a komponenseknek nagy tisztaságú termék előállításához szükséges elválasztása nem lehetséges.

Az EP 0 885 866 A1 számú közzétételi irat eljárást ismertet (hat különböző kiviteli módon) MTBE és egy izobutén-szegény 4 szénatomos frakció előállítására egy izobutén és n-butén tartalmú 4 szénatomos szénhidrogén áram metanollal végzett reagáltatásával. A különböző megvalósítási módokban az a közös jellemző, hogy legalább egy előreaktort, egy reaktív desztillációs kolonnát és egy utóreaktort kapcsolnak sorba.

A fenti három különböző ismertetés egyike sem közöl adatot az előállított MTBE minőségére vagy a maradék C₄-áram izobutén tartalmára.

Az US 5 368 691 számú szabadalmi leírás egy izobutén és lineáris butén tartalmú C₄ szénhidrogén elegynek metanollal MTBE-vé és egy lineáris buténeket tartalmazó 4 szénatomos szénhidrogén árammá történő átalakítását ismerteti. Itt az MTBE-t fenéktermékként 98 %-nál nagyobb tisztasággal nyerik,

ami azonban nem felel meg az oldószer minőségű MTBE-vel szemben támasztott követelményeknek. A példa egy olyan fejterméket ismertet, amelynek maradék izobutén tartalma 1,4 %. Ez az izobutén mennyiségű tiszta 1-butén előállítására történő tovább feldolgozás esetén túl magas. A kolonna reflux aránya 0,5:1 - 5:1.

Egy további eljárást MTBE és egy izobutén-szegény C₄ frakció előállítására reaktív desztillációs kolonna alkalmazásával az US 4 475 005 ismertet. A kolonnát 1 reflux aránnyal üzemeltetik. A desztillátum izobutén tartalma 4830 ppm (tömeg), így a további felhasználás tiszta 1-butén előállítására nem alkalmas.

Miután a technika állásából ismert eljárások a fejtermék izobutén tartalmára vonatkozóan, illetve az ebből előállított raffinátum II és/vagy a kapott MTBE minőségére vonatkozóan és/vagy a befektetésre és/vagy a felhasznált energia mennyiségére vonatkozóan nem előnyösek, a találmány tárgya egy olyan eljárás kifejlesztése volt, amellyel olyan raffinátum II nyerhető, ami 1-butén gazdaságos előállítására megfelel, és emellett oldószer minőségű MTBE-t szolgáltat.

Meglepetéssel tapasztaltuk, hogy metanolnak és egy 4 szénatomos olefin elegynek egy kétfokozatú berendezésben - melynek a második fokozata egy relatív desztillációs kolonna - savas katalízissel végzett reagáltatása során 99,9 %-nál magasabb összes izobutén átalakulási fokot érhetünk el és közel izobutén-mentes raffinátum II-t kaphatunk, amely eljárás során egyidejűleg gyakorlatilag szennyeződés-mentes MTBE állítható elő, ha a reaktív desztillációs kolonnában speciális reak-

ciókörülményeket tartunk fenn, melyek a reflux aránnyal, a hőmérséklettel és a nyomással jellemezhetők.

A találmány tárgya eljárás metil-terc-butil-éter (MTBE) és egy közel izobutén-mentes 4 szénatomos szénhidrogén elegy előállítására egy izobutén tartalmú 4 szénatomos szénhidrogén áramnak savas katalizátoron metanollal történő reakciójával, oly módon, hogy

első lépésben egy vagy több reaktorban az izobutént metanollal az egyensúly beállásáig reagáltatjuk, és így MTBE-t kapunk, és az elegyben lévő maradék izobutént egy második lépésben egy reaktív desztillációs kolonnán egy savas ioncserélő gyantán reagáltatjuk, ahol a reaktív desztillációs kolonnát 3-15 bar nyomáson üzemeltetjük és a reakciózóna hőmérsékletét 55-75 °C-on, és a reflux arányt pedig 1-nél kisebb értéken tartjuk.

A fejtermék a nagy átalakulás miatt kevesebb mint 450 ppm (tömeg) izobutént tartalmaz, és így tiszta 1-butén előállítására kifejezetten alkalmas. Az előállított MTBE tisztasága lehetővé teszi az oldószerként történő alkalmazást.

Reflux arányként definíció szerint az oszlopra visszavezetett áram és az elvett desztillátum áram arányát értjük.

Az a felismerés, hogy kisebb reflux aránynál és hőmérsékletnél a katalizátor tölteten jobb izobutén átalakulás érhető el, mint magasabb reflux aránynál, meglepő, miután az irodalom ennek éppen ellenkezőjéről számol be.

Példának okáért felsorolunk olyan iratokat, amelyek azt írják le, hogy egy desztillációhoz hasonlóan az izobutén tartalmú C₄ áram metanollal MTBE-vé történő reaktív desztillációs kolon-

nában végzett átalakítása során növekvő reflux aránnyal az átalakulási fok is nő: Lawrence A., Smith, D. Hearn, Catalytic Distillation, Proc. Intersoc. Energy Convers. Conf. (1984), 19. (2. kötet), 998-1002. oldal; Miguel A. Isla, Horazio A. Irazoqui, Modeling, Analysis and Simulation of a Methyl tert-Butyl Ether Reactive Distillation Column, Ind. Eng. Chem. Res., **35**, 2696-2708 (1996); Hoshang Subawalla, James R. Fair, Design Guideline for Solid-Catalyzed Distillation Systems, Ind. Eng. Chem. Res., **38**, 3696-3709 (1999) vagy a "Rate-Based Modeling of Reactive Distillation Systems", V. Pinjala és T. L. Marker és munkatársai: Topical Conference on Separations Technologies ATChE, **11**, 1-6, (1999). Így tehát a technika állását képező ismeretekkel ellentétes kis reflux arány alkalmazása.

A találmány szerinti eljárás egy sor előnyt mutat. Az eljárás segítségével olyan desztillátum nyerhető, amely a 4 szénatomos szénhidrogének mennyiségére vonatkozóan kevesebb mint 450 ppm (tömeg) izobutént, és/vagy 0,5 ppm-nél (tömeg) kevesebb MTBE-t (kivéve a metanolt) tartalmaz, így tiszta, kevesebb mint 1000 ppm (tömeg) izobutén tartalmú 1-butén előállítására alkalmas. Az MTBE minősége annyira jó, hogy az nagy tisztaságú izobutén előállítására és oldószerként is alkalmazható.

Ezen kívül a reflux arány csökkentése jelentős gőzmegtakarítással jár, így a találmány szerinti eljárás energiaigénye is sokkal kisebb.

A találmány szerinti eljárással az izobutént metanollal két lépésben alakítjuk MTBE-vé (lásd: 1. ábra). Az első lépésben a 4 szénatomos elegyben lévő izobutént metanollal egy vagy több

reaktorban a termodinamikai egyensúly eléréséig reagáltatjuk, így MTBE-t, metanolt és izobutént kapunk. Az izobutén átalakulási foka általában 94-96 %. Az első lépésben alkalmazott reaktorok lehetnek hagyományos szilárdágyas reaktorok, amelyekben a katalizátor töltet azonos azokkal, mint amit a második lépésben alkalmazunk. A reaktorokat általában 30-110 °C hőmérsékleten és 5-50 bar nyomáson üzemeltetjük.

Az így kapott reakcióelegyek összetételét a példákban ismertetjük. Általában ezek az elegyek kevesebb mint 1 tömeg% izobutént tartalmaznak, amelyet a második lépésben egy reaktív desztillációs kolonnában szelektíven MTBE-vé alakítunk.

A reaktív desztillációs kolonna tartalmazza a katalizátort, a katalizátor töltet alatt és felett pedig az elválasztó tányérok és desztillációs töltetek találhatók. A katalizátor vagy a töltetbe van integrálva [mint például a KataMax® (EP 0 428 265), KataPak® (EP 0 396 650) vagy a MultiPak® (298 7 007.3 számú használati minta esetében] vagy formatest alakra van polimerizálva (US 5 244 929).

A katalizátor töltet feletti zóna 5-20, előnyösen 10-15 elválasztási tányérból áll. A katalizátor zóna desztillációs hatékonysága 1-5 elméleti tányér/méter töltet. A katalizátor alatti elválasztó rész 12-36, előnyösen 20-30 elválasztási tányért tartalmaz.

Tulajdonképpen katalizátorként az eljárás mindkét lépésében egy szilárd anyagot alkalmazunk, amely nem oldható sem a betáplált elegyben, sem a termékben, és a felületén savas csoportokat tartalmaz. A katalizátor a reakció körülményei között

nem adhat le savas csoportokat, ugyanis ez a kihozatal csökkenéséhez vezetne.

Ami a katalizátor aktivitását illeti, az a reakció körülményei között elősegíti a metanol izobuténre történő addícióját, ugyanakkor alig segíti elő a lineáris buténre történő addíciót. Ezen túlmenően olefinek és dimetil-éter kötés oligomerizálását is alig katalizálja.

A találmány szerint alkalmazható katalizátorok egy csoportját a szulfoncsoportokkal rendelkező szilárd ioncserélő gyanták képezik. Alkalmas ioncserélő gyanták például a fenol/aldehid kondenzátumok szulfonálásával vagy aromás vinil vegyületek kooligomereinek szulfonálásával előállított anyagok. A kooligomerek előállítására alkalmas vinil vegyületek példái az alábbiak: sztírol, vinil-toluol, vinil-naftalin, vinil-etil-benzol, metilsztírol, vinil-klórbenzol, vinil-xilol és divinil-benzol. Elsősorban olyan kooligomereket alkalmazunk, amelyek sztírol és divinil-benzol reakciójával állíthatók elő a savcsoportokkal rendelkező ioncserélő gyanta előállítás első lépcsőjében. Ezek a gyanták lehetnek gél formájúak, makropórusosak vagy szivacs formájúak. Erősen savas sztírol-divinil típusú gyanták például a következő kereskedelmi néven szerezhetők be: Duolite C20, Duolite C26, Amberlyst A15, Amberlyst A35, Amberlite IR-120, Amberlite 200, Dowex 50, Lewatit SPC 118, Lewatit SPC 108, K2611, K2621, OC 1501.

Ezeknek a gyantáknak a tulajdonságai - különösen a specifikus felület, porozitás, stabilitás, duzzadás illetve zsugorodás és a kicserélési kapacitásuk az előállítási eljárás függvényében változtatható.

A találmány szerinti eljárásban az ioncserélő gyantákat H-formában alkalmazhatjuk. Előnyösen makropórusos gyantákat alkalmazunk, Lewatit SCP 118, Lewatit SCP 108, Amberlyst A15 vagy Amberlyst A35, K2621. A pórustérfogat 0,3 - 0,9 mg/l, előnyösen 0,5 - 0,9 ml/g. A gyanták szemcsemérete 0,3 - 1,5 mm, előnyösen 0,5 - 1,0 mm. A szemcseméret eloszlás választásunk szerint lehet szűkebb vagy szélesebb. Választhatók például nagyon egységes szemcseméretű (monodiszperz) gyanták. Az ioncserélő kapacitása a szállítási formára vonatkoztatva 0,7 - 2,0 mol/l, előnyösen 1,1 - 2,0 mol/l.

A találmány szerinti eljárás kiindulási anyagaként 4 szénatomos szénhidrogén elegyeket alkalmazhatunk, melyek mind izobutént, mind lineáris buténeket tartalmaznak, ugyanakkor acetilén-származékokat nem tartalmaznak, és kevesebb mint 8000 ppm (tömeg) butadiént tartalmaznak. A mind izobutént, mind lineáris butént tartalmazó technikai elegyekhez tartoznak például a finomítók könnyűbenzin frakciói, FCC-egységekből vagy gőzfázisú krakkolókból származó C₄-frakciók, Fischer-Tropsch szintézisek elegyei, bután dehidrálásából származó elegyek, lineáris butének izomerizációjából származó elegyek, olefinek metanolíziséből származó elegyek vagy egyéb elegyek.

Ezeket az elegyeket a többszörösen telítetlen vegyületek eltávolítása után alkalmazhatjuk a találmány szerinti eljárásban. Például alkalmas kiindulási elegyet kaphatunk egy gőzfázisú krakkoló C₄-frakciójában lévő butadiének extrakciójával vagy azoknak lineáris buténekké történő szelektív hidrogénezésével. Ez az elegy (raffinátum I illetve szelektív hidrogénezett C₄ krakkoló frakció) n-butánt, izobutánt, három lineáris butént és

izobutént tartalmaz, és a találmány szerinti eljárás előnyös kiindulási anyaga.

A kiindulási szénhidrogén elegyet a metanollal együtt tápláljuk be az első reakciólépésbe. Katalizátorként a reaktív desztillációs kolonnán alkalmazottal azonos vagy ahhoz hasonló anyagokat alkalmazhatunk. Így egy olyan elegyet kapunk, amelyben az izobutén, a metanol és az MTBE egyensúlyban van. A találmány szerinti eljárás egyik előnyös megvalósítási módja szerint az egyensúlyi elegy vagy az egyensúly közelében lévő elegyet az első lépésben állítjuk elő, és azután vezetjük a reaktív desztilláló kolonnába (második lépés).

A második lépésben a kolonna betáplálási anyaga több metanolt tartalmazhat, mint amennyi a még megmaradt izobutén teljes elreagáltatásához szükséges. A metanol feleslegnek azonban határt szab az, hogy egyrésztől elégséges mennyiségű metanolt kell biztosítani a képződ metanol/4 szénatomos szénhidrogén azeotrop képzéséhez, másrésztől nem lehet olyan sok mennyiségű jelen, hogy metanol kerüljön a fenéktermékbe, és így ne a specifikációknak megfelelő MTBE-t (a metanol tartalom kisebb mint 5000 ppm) kapjunk.

Adott esetben, ha a kolonna betáplálási elegy metanol tartalma a maximálisan megengedhető érték alatt van, további metanolt keverhetünk a betáplált elegyhez. Ezen túlmenően a reaktív desztilláló kolonna fejben külön berendezés szolgálhat metanol betáplálására.

A kolonnába betáplált anyag hőmérséklete független annak összetételétől, és a kolonnában uralkodó reakció nyomástól, és általában 50 - 80 °C, előnyösen 60 - 75 °C.

A katalizátor zóna közepes hőmérséklete a kolonnában uralkodó nyomástól függően előnyösen 55 - 70 °C, különösen előnyösen 58 - 67 °C.

A reaktív desztillációs kolonnát a kolonna fejnél mérve 3 - 15, előnyösen 5 - 9, különösen előnyösen 7 - 8,5 bar nyomáson üzemeltetjük.

A kolonnában a katalizátor töltet hidraulikus terhelése előnyösen 10 - 110 %, még előnyösebben 20 - 70 % az elárasztási ponthoz tartozó terhelésre vonatkoztatva. Egy desztillációs kolonna hidraulikus terhelése alatt a kolonna keresztmetszetre vonatkoztatott egyenletes áramlási igénybevételét értjük, ami a felszálló gőzáram és a visszafolyó folyadékáram mennyiségéből adódik. A felső terhelési határ a gőz és visszafolyó folyadék általi maximális terhelést jelenti, amely felett az elválasztási hatásfok a visszafolyó folyadék felduzzadása vagy abból kisebb részeknek a gőz általi magával ragadása miatt csökken. Az alsó terhelés az a minimális terhelés, amely alatt az elválasztási hatékonyság csökken vagy megszűnik szabálytalan áramlás vagy a kolonna üresjárata miatt (lásd Vauck/Müller, "Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik", 626. oldal, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie).

Az elárasztási ponton a gázfázisból a folyadékfázisba átvitt nyírófeszültség olyan nagy, hogy a gáz az egész folyadék mennyiséget cseppek formájában magával ragadja, vagy pedig a kolonna fázisinverziója történik meg (J. Mackowiak, "Fluid-dynamik von Kolonnen mit modernen Füllkörpern und Packungen für Gas/Flussigkeitssysteme", Otto Salle Verlag 1991).

A találmány szerinti eljárásban a kolonna reflux aránya kisebb mint 1, előnyösen 0,6 - 1 közötti, és különösen 0,7 - 0,9.

Ezekkel a reflux arányokkal a találmány szerinti izobutén maradék koncentrációja a raffinátum II-ben kevesebb mint 450 ppm, előnyösen 400 ppm, különösen előnyösen 300 ppm (a desztillátum C₄ elegyére vonatkoztatva). Az optimális refluxarány a kihozataaltól, a kolonna betáplálási elegy összetételétől és a kolonnanyomástól függ. Azonban ez az érték mindig a fent nevezett tartományokban van.

Adott esetben a találmány szerinti eljárás második lépcsőjében egy olyan fejterméket kaphatunk, amely egy 4 szénatomos szénhidrogén elegyet és metanolt tartalmaz, és melynek izobutén koncentrációja kevesebb mint 450 ppm, előnyösen kevesebb mint 400 ppm, különösen előnyösen kevesebb mint 300 ppm, és a fenéktermék - amely MTBE-t tartalmaz - metil-szek-butil-éter (MSBE) tartalma kevesebb mint 2500 ppm (tömeg).

A terméket a továbbiakban egy 4 szénatomos szénhidrogén elegyre és metanolra lehet szétválasztani, ahol a 4 szénatomos szénhidrogén elegy kevesebb mint 0,5 ppm MTBE-t és/vagy TBA-t tartalmaz.

A reaktív desztillációs kolonna fenékterméke előnyösen kevesebb mint 2500 ppm metil-szek-butil-éter tartalmú és kevesebb mint 2500 ppm 8 szénatomos szénhidrogén tartalmú MTBE-t tartalmaz. Az MTBE további tisztítása nem szükséges, ha azt Otto motorokhoz használt üzemanyagok komponenseként használjuk.

A fejtermékből például vízzel végzett extrakcióval a metanol eltávolítható. Az így kapott raffinátum II-ből a butadién nyomok

szelektív hidrogénezéssel (SHP) távolíthatók el. Ezt az elegyet desztillációs úton 1-buténre, izobutánra és 2-butén, n-bután elegyre, vagy 1-butén, 2-butén és n-bután elegyre lehet szétválasztani.

Az így előállított tiszta 1-butén kevesebb mint 1000 ppm izobutént tartalmaz, és keresett közttermék. Ezt például polietilén (LLDPE vagy HDPE) komonomerként, valamint etilén-propilén kopolimerizáció alapanyagaként alkalmazzák. További alkalmazási területe az alkilezés és ez a kiindulási anyaga bután-2-ol, buténoxid és valeraldehid előállításának is.

A találmány szerint előállított közel izobutén-mentes raffinátum II további alkalmazása n-butén oligomerek előállítása, különösen az Oktol-eljárás szerint.

A lineáris butén raffinátum II-ből eltávolítása vagy átalakítása után visszamaradó szénhidrogéneket adott esetben hidrogénezéssel (CSP) izobutánná vagy n-butánná lehet feldolgozni.

A reaktív desztillációs kolonnán fenéktermékként megmaradó MTBE-t különböző célokra használhatjuk. Mivel ez csak kifejezetten kevés metil-szek-butil-étert (MSBE) tartalmaz, alkalmas nagy tisztaságú izobutén előállítására, ugyanis gyakorlatilag nem keletkezhet így lineáris butén (a metil-szek-butil-éter hasításával). Az MTBE hasítást például a DE 100 20 943.2 szabadalmi leírásban ismertetettek szerint lehet elvégezni.

A melléktermékek kis mennyisége (MSBE és 8 szénatomos olefinek) következtében az így nyert MTBE-t a megmaradt, oldószerként alkalmazott alkoholok eltávolítása után az analitikában vagy a szerves szintézisekben lehet alkalmazni.

Ezeknek az alkalmazása Otto üzemű motorok üzemanyagának komponenseként is lehetséges.

A találmány szerinti eljárást vázlatosan az 1. ábra mutatja be.

Egy 4 szénatomos szénhidrogén elegyet (raffinátum I vagy szelektíven hidrogénezett C₄₂-krakkoló-frakció) (1) metanollal (2) a reaktorban (3) - ami egy savas ioncserélő műgyantát tartalmaz - egy MTBE tartalmú reakcióeleggyé (4) alakítjuk, amelyet a reaktív desztillációs kolonnával (5) a katalizátor töltet (5a) alatt vezetünk be. Fejtermékként (6) metanolt és egy kevesebb mint 300 ppm izobutén tartalmú C₄ áramot kapunk. Fénktermékként (7) MTBE-t kapunk.

A következő példák a találmányt néhány speciális megvalósításon keresztül ismertetik, anélkül, hogy ezzel az oltalmi kört korlátoznánk.

1. példa (összehasonlító példa)

Az 1. táblázatban megadott összetételű 4 szénatomos szénhidrogén elegy reagáltatását egy reaktív desztillációs kolonnában végezzük (lásd: 1. ábra), amely Amberlyst A15 katalizátort tartalmaz KATAMAX tölteten. A töltetet a kolonna felső részében helyezzük el. A betáplálás fölött az elválasztási lépcsők helyezkednek el, amelyeket három KATAMAX töltet egyenként egy-egy folyadék elosztóval, és ezt további desztillációs lépcsők követik. A betáplálás alatt megfelelően méretezett kihajtó oszloprész foglal helyet, ami a C₄ szénhidrogén frakcióból az MTBE elválasztását szolgálja.

A kolonna fejnyomása 8,2 bar, a töltetek hőmérséklete a betáplálástól felfele 68,5 °C, 65,4 °C, 65,1 °C, és a katalizátor töltet hidraulikus terhelése 36 %, a reflux arány 1,02. Ilyen

üzemeltetés mellett a reaktív desztillációs kolonnában 93,4 %-os izobutén átalakulást lehet elérni, ami viszont nem elég a raffinátumban szükséges izobutén maradék koncentráció eléréséhez (lásd az 1B. táblázat analíziseit).

1A. táblázat

A reaktív desztillációs kolonna anyagáramai

	Betáplálás (tömeg%)	Desztillátum (tömeg%)	Fenéktermék (tömeg%)
C ₄ -szénhidrogén elegy*	58,93	94,14	0,13
MTBE	37,02	0	98,00
MSBE	0,04	0	0,32
Metanol	3,68	5,86	0,57
TBA	0,29	0	0,60
C ₈	0,04	0	0,27
Maradék	0	0	0,11

1B. táblázat

A C₄ szénhidrogén elegy összetétele a betáplálásban és a desztillátumban (100 %-ra normálva)

	Betáplálás (tömeg%)	Desztillátum (tömeg%)
izobután	4,79	6,00
n-bután	14,46	14,32
transz-butén-2	23,66	24,56
1-butén	44,92	43,335
izobutén	0,68	0,048
cisz-butén-2	10,99	11,40
1,3-butadién	0,50	0,34

2. példa (találmány szerinti)

A reaktív desztillációs kolonnát azonos nyomás (8,2 bar) alatt a töltetben 66,5 °C, 66,2 °C, 65,8 °C hőmérsékletet tartva, a katalizátor tölteten azonos hidraulikus terhelésnél (36 %) és az 1. példával azonos összetételű betáplálási árammal működtetjük. A kolonna refluxarányát ugyanakkor megváltoztatjuk, 0,89 értékre csökkentve azt. Az 1. példához hasonlóan a 2A. és 2B. táblázatok mutatják az áramok összetételét, és ezekből számítható a kihozatal és a szelektivitást.

2A. táblázat

A reaktív desztillációs kolonna anyagáramai

	Betáplálás (tömeg%)	Desztillátum (tömeg%)	Fenéktermék (tömeg%)
C ₄ -szénhidrogén elegy*	61,471	93,88	0,17
MTBE	34,82	0	98,04
MSBE	0,04	0	0,31
Metanol	3,41	6,12	0,48
TBA	0,22	0	0,62
C ₈	0,039	0	0,23
Maradék	0	0	0,15

2B. táblázat

A C₄ szénhidrogén elegy összetétele a betáplálásban és a desztillátumban (100 %-ra normálva)

	Betáplálás (tömeg%)	Desztillátum (tömeg%)
izobután	5,426	5,798
n-bután	13,549	13,861
transz-butén-2	25,733	26,138
1-butén	42,383	42,004
izobutén	0,720	0,018
cisz-butén-2	11,880	11,906
1,3-butadién	0,309	0,275

A 2. példát összehasonlítva az 1. példával azt láthatjuk, hogy a reflux arálynak 1,02-ről 0,89-re csökkentése milyen előnyösen hat. A desztillátumban az izobutén koncentráció a C₄ szénhidrogének mennyiségére vonatkoztatva a 2. példában 0,018 %. Ez a desztillátum az 1. példa szerint desztillátummal ellentétben kevesebb mint 1000 ppm (tömeg) izobutén tartalmú 1-butén előállítására alkalmas.

3. példa (találmány szerinti)

A reaktív desztillációs kolonnát 7,4 bar nyomásnál, 62,2 °C, 62,0 °C, 61,6 °C töltet hőmérsékletnél és a katalizátor töltet 37 %-os hidraulikus terhelésénél és 0,89 reflux aránnyal üzemeltetjük. Az 1. példához hasonlóan a 3A. és 3B. táblázatokban találhatjuk meg az anyagáramok összetételét.

3A. táblázat

A reaktív desztillációs kolonna anyagáramai

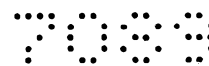
	Betáplálás (tömeg%)	Desztillátum (tömeg%)	Fenéktermék (tömeg%)
C ₄ -szénhidrogén elegy*	61,77	95,4	0,11
MTBE	34,84	0	98,49
MSBE	0,04	0	0,21
Metanol	3,06	4,6	0,32
TBA	0,19	0	0,51
C ₈	0,04	0	0,19
Maradék	0,06	0	0,17

3B. táblázat

A C₄ szénhidrogén elegy összetétele a betáplálásban és a desztillátumban (100 %-ra normálva)

	Betáplálás (tömeg%)	Desztillátum (tömeg%)
izobután	5,271	5,576
n-bután	15,088	15,350
transz-butén-2	24,589	24,335
1-butén	42,185	43,107
izobutén	0,709	0,018
cisz-butén-2	11,925	11,393
1,3-butadién	0,233	0,221

A 3. példa azt mutatja, hogy a 2. példával azonos reflux aránynál a katalizátor töltetek nyomásának csökkentése a fenéktermékben a metil-szek-butiléter (MSBE) koncentrációjának csökkenése irányába hat, anélkül, hogy a desztillátumban emelkedne az izobutén tartalom. Egy ilyen minőségű fenéktermék oldószer minőségű MTBE előállítására alkalmas.



Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás metil-terc-butil-éter (MTBE) és egy közel izobutén-mentes 4 szénatomos szénhidrogén elegy előállítására egy izobutén tartalmú 4 szénatomos szénhidrogén áramnak savas katalizátoron metanollal történő reakciójával, **azzal jellemezve**, hogy

első lépésben egy vagy több reaktorban az izobutént metanollal az egyensúly beállásáig reagáltatjuk, és így MTBE-t kapunk, és az elegyben lévő maradék izobutént egy második lépésben egy reaktív desztillációs kolonnán egy savas ioncserélő gyantán reagáltatjuk, ahol a reaktív desztillációs kolonnát 3-15 bar nyomáson üzemeltetjük és a reakciózóna hőmérsékletét 55-75 °C-on, és a reflux arányt pedig 1-nél kisebb értéken tartjuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a reaktív desztillációs kolonnát 0,6 - 1 közötti reflux aránnyal üzemeltetjük.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a második lépésben egy metanolt és 4 szénatomos szénhidrogén elegyet tartalmazó, a 4 szénatomos szénhidrogén elegy tömegére vonatkoztatva kevesebb mint 450 ppm (tömeg) izobutén tartalmú fejterméket kapunk.

4. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a reakciózóna hőmérséklete 55-70 °C.

5. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a nyomás 7-8,5 bar.

6. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a reaktív desztillációs kolonnát a katalizátor töltet 10-110 %-os hidraulikus terhelésével üzemeltetjük.

7. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a második lépésben egy 4 szénatomos szénhidrogén elegyet és metanolt tartalmazó - a 4 szénatomos szénhidrogén elegy tömegére vonatkoztatva - kevesebb mint 450 ppm (tömeg) tartalmú fejterméket, valamint egy kevesebb mint 2500 ppm (tömeg) metil-szek-butiléter (MSBE) tartalmú MTBE-t tartalmazó fenékterméket kapunk.

8. A 7. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a fejterméket egy 4 szénatomos szénhidrogén elegyre és metanolra választjuk szét.

9. A 7. vagy 8. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a 4 szénatomos szénhidrogén elegy kevesebb mint 0,5 ppm (tömeg) MTBE-t tartalmaz.

10. A 7. vagy 8. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a fenéktermék kevesebb mint 2500 ppm (tömeg) MSBE-t és kevesebb mint 2500 ppm (tömeg) 8 szénatomos szénhidrogéneket tartalmaz.

11. Az 1-10. igénypontok bármelyike szerinti előállított közel izobutén-mentes 4 szénatomos szénhidrogén elegy alkalmazása 1-butén előállítására.

12. Az 1-10. igénypontok bármelyike szerinti előállított közel izobutén-mentes 4 szénatomos szénhidrogén elegy alkalmazása n-butén oligomerek előállítására.

13. Az 1-10. igénypontok bármelyike szerinti előállított MTBE alkalmazása nagy tisztaságú izobutén előállítására.

14. Az 1-10. igénypontok bármelyike szerinti előállított MTBE alkalmazása oldószerként.

15. Az 1-10. igénypontok bármelyike szerinti előállított MTBE alkalmazása Otto-motorok üzemanyagának komponenseként.

A meghatalmazott:



Ravadits Imre

szabadalmi ügyvivőjelölt

1. Ábra

