



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

250667
(11) (B2)

{51} Int. Cl.⁴
C 07 C 11/08

{22} Přihlášeno 05 07 84

{21} {PV 5243-84}

{32} {31} {33} Právo přednosti od 28 07 83
(22294A/83) Itálie

{40} Zveřejněno 18 09 86

{45} Vydáno 15 07 88

{72}

Autor vynálezu

COMIOTTO RENZO ing., DE MAGLIE BRUNO ing., MILÁN (Itálie)

{73}

Majitel patentu

SNAMPROGETTI S.p.A., MILÁN (Itálie)

{54} Způsob získávání 1-buteny polymerační čistoty

1

2

1-Buten polymerační čistoty se získává z frakce C₄ obsahující 1-buten, isobutan, isobuten, n-butan, 2-buteny a snížená množství C₃ a C₅ uhlovodíků, butadienu a acetylenických uhlovodíků tak, že se frakce zpracovává v těchto stupních: nejprve se provádí etherifikace alifatickým alkoholem za účelem odstranění isobutenu, který se přitom převede na alkylterc.butylether odpovídající použitému alkoholu, takto vzniklý terciární ether se oddělí od zbytku proudu destilací, pak se destilací oddělí isobutan a proud ze spodku kolony pro oddestilování isobutanu se podrobí destilaci ve druhé koloně, z jejíž hlavy se odebírá 1-buten o čistotě 80 až 95 %. Tento proud 1-buteny se uvádí do selektivní hydrogenační jednotky, kde se sníží na požadovanou úroveň koncentrace butadienu a acetylenických derivátů a z vzniklého hydrogenovaného proudu se destilací oddělí 1-buten polymerační čistoty.

Vynález se týká způsobu získávání 1-buteny polymerační čistoty.

1-Buten je obsažen v uhlovodíkových prouděch C_4 , které sestávají z různých podílů následujících složek: 1-buteny, isobutanu, isobutenu, n-butanu, 2-butenů, C_3 a C_5 uhlovodíků jak nasyceného, tak olefinicky nenasyčeného typu, butadienu a derivátů acetylénu.

Jako násady pro způsob podle vynálezu se používá uhlovodíkových proudů C_4 s ní-

C_3
i- C_4 —
i- C_4 —
n- C_4
1- C_4 —
2- C_4 —
 C_5

butadien + deriváty acetylénu

Problémem, kterému je nutno čelit, je získání 1-buteny za takových podmínek, aby se současně udržela transformace 1-buteny na 2-buten ve stupni selektivní hydrogenace butadienu a derivátů acetylénu na co nejnižší úrovni.

Podle dosavadního stavu techniky se selektivní hydrogenace butadienu a derivátů acetylénu musí provádět před stupni, ve kterých se oddělují různé složky od 1-buteny, ale když se postupuje podle těchto známých způsobů, dochází spolu s hydrogenací rovněž ke znatelnému rozsahu isomerizace 1-buteny na 2-buten.

Stupeň isomerizace závisí na množství butadienu, které je tolerováno v požadavcích na čistotu 1-buteny. Čím nižší je maximální tolerovatelný obsah butadienu v 1-buteny, tím nižší musí být obsah zbytkového butadienu v C_4 proudy po hydrogenaci a tím vyšší jsou ztráty 1-buteny v důsledku isomerizace na 2-buten.

Čistě pro ilustraci je možno uvést, že za použití výchozího proudy nasazovaného do hydrogenace, který obsahuje asi 2 % butadienu, je při maximálním tolerovaném obsahu butadienu v požadavcích na 1-buten 200 ppm ztráta 1-buteny isomerizací na 2-buten asi 2 % hmotnostní, zatímco pokud specifikace 1-buteny toleruje nejvyšší obsah butadienu 50 ppm, je ztráta 1-buteny isomerizací na 2-buten vyšší než 5 % hmotnostních.

Nyní se s překvapením zjistilo, že nevýhody dosavadního stavu techniky je možno snížit tím, že se selektivní hydrogenace butadienu a uhlovodíkových derivátů acetylénu provádí ve vhodném místě zařízení.

C_4 proud se podrobí běžnému zpracování zaměřenému na oddělování isobuteny tím, že se tato látka převede na alkylterc.butylether reakcí s alifatickým alkoholem, přednostně methanolem v přítomnosti heterogenního katalyzátoru obsahujícího funkční

kým obsahem butadienu a derivátů acetylénu, takže, jestliže se má jako násady používat proudy vznikajícího při krakování parou, je nutno z takového proudy obsahujícího butadien ve velkém množství tento butadien odstraňovat pomocí rozpouštědel nebo jinými postupy.

Složení uhlovodíkových proudů C_4 , které přicházejí v úvahu pro použití při způsobu podle vynálezu, leží v následujících mezích:

0,2 až 1,5 % hmotnostního
1 až 30 % hmotnostních
10 až 60 % hmotnostních
3 až 20 % hmotnostních
10 až 40 % hmotnostních
8 až 30 % hmotnostních
0,1 až 1,0 % hmotnostní
0,1 až 6 % hmotnostních

skupiny sulfokyselin na styren-divinylbenzenové matici, zejména typu Amberlyst—15.

Popsanou reakcí se prakticky všechny isobuten převede na alkylterc.butylether, který se pak oddělí známým způsobem destilací.

Pak se podle vynálezu postupuje tak, že se C_4 frakce prostá isobuteny nebo prakticky prostá isobuteny obsahující shora uvedené složky podrobí destilaci v první destilační koloně, která pracuje za absolutního tlaku v rozmezí od 0,5 do 2,0 MPa, přičemž se získá hlavový proud v podstatě tvořený isobutanem a spodkový proud tvořený zbývajících složkami. Tento spodkový proud se destiluje ve druhé destilační koloně pracující za absolutního tlaku v rozmezí od 0,3 do 1 MPa, přičemž z hlavy destilační kolony se odvádí proud tvořený 1-butenem o čistotě v rozmezí od 80 do 95 % (který sestává v podstatě z 1-buteny, butanu, butadienu a derivátů acetylénu) a ze spodku této kolony se odvádí proud obsahující vysokovroucí sloučeniny, n-butan a cis- a trans-2-buten.

Produkt z hlavy druhé destilační kolony se uvádí do jednotky pro selektivní hydrogenaci butadienu a derivátů acetylénu, kde se koncentrace těchto sloučenin sníží na hodnotu ležící v rozmezí od 30 do 200 ppm, aby se vyhovělo požadavkům na 1-buten polymerační čistoty.

Hydrogenační jednotka pracuje za následujících podmínek: teplota na přívodu 35 až 50 °C, provozní tlak (absolutní) 0,4 až 2,0 MPa.

Proud vznikající v jednotce pro selektivní hydrogenaci, který je zbaven dienických a acetylenických sloučenin, se uvádí do destilační kolony pracující za absolutního tlaku v rozmezí od 0,3 do 1,0 MPa, ze které se z patra blízkého hlavě kolony získává 1-buten polymerační čistoty. Ze spodku této kolony se odvádí proud obsahující n-butan

a 2-buteny se sníženým množstvím 1-buteny.

Způsob podle vynálezu si podržuje výhody v tom smyslu, že vyžaduje zcela jemné reakční podmínky, rovněž v případě, že se selektivní hydrogenace má provádět v přítomnosti inhibitorů isomerizace dvojné vazby 1-buteny na 2-buten, které jsou přidány k frakci C_4 .

Kromě toho, má způsob podle vynálezu v každém případě přídavnou výhodu v tom, že je možno zmenšit rozměry jednotky vyžadované pro selektivní hydrogenaci a tím se uspoří investiční náklady.

Složení různých proudů a tlak v jednotlivých stupních postupu jsou uvedeny v následujícím příkladě. Příklad má pouze ilustrativní charakter a rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

Příklad

V tomto příkladu se postupuje podle schématu znázorňujícího zapojení jednotlivých zařízení při způsobu podle vynálezu, který je uveden na připojeném obrázku. Vynález se neomezuje na provedení znázorněné na tomto obrázku.

Jednotlivými vztahovými značkami jsou znázorněny tyto prvky: **1** — C_4 proud obsahující mj 1-buten, isobuten, butadien a a-

cetylénické deriváty, **2** — proud methanolu uváděný do jednotky **16** pro etherifikaci isobuteny, **3** — proud vyrobeného methylterc.butyletheru, **4** — proud v podstatě prostý isobuteny, **18** — první destilační kolona pracující za absolutního tlaku asi 1,4 MPa, **5** — hlavový produkt v podstatě tvořený isobutanem, **6** — zbytek, který se uvádí do druhé destilační kolony **19** pracující za absolutního tlaku asi 0,6 MPa, **7** — proud obsahující v podstatě 1-buten, **8** — proud obsahující těžké produkty; proud **7** se uvádí do hydrogenační jednotky **17**, do které se přivádí vodík potrubím **9** a ze které se odvádí proud **11**, v podstatě tvořený přebytkem vodíkem a 1-butenem. Hydrogenovaný proud **10** se uvádí do frakcionační kolony **20**, která pracuje za absolutního tlaku asi 0,7 MPa. Z horní části kolony **20** se odvádí proud **12** sestávající z nekondenzovatelné látky a 1-buteny, z desátého patra od shora se odvádí proud **13** tvořený 1-butenem polymerační čistoty a ze spodku kolony se odvádí zbytek **14**, který je v podstatě tvořen n-butanem a 2-buteny.

Proud **15** představuje souhrn proudů **5**, **8** a **14**.

V následující tabulce je uvedena látková bilance postupu. Jednotlivé proudy jsou v této tabulce označeny vztahovými značkami vztahujícími se k připojenému obrázku.

Tabulka

Proud	1		4		5		6	
	kg/h	% hmot.	kg/h	% hmot.	kg/h	% hmot.	kg/h	% hmot.
vodík	—	—	—	—	—	—	—	—
C ₃ uhlovodíky	90	0,9	90	0,9	90	3,2	—	—
isobutan	2 360	23,6	2 360	24,5	2 358	83,0	—	—
isobuten	220	2,2	10	0,1	1	zanedb.	2	zanedb.
1-buten	3 090	30,9	3 075	31,9	367	12,9	9	0,1
1,3-butadien	70	0,7	70	0,7	6	0,2	2 708	39,8
n-butan	1 730	17,3	1 730	17,9	10	0,4	64	0,9
trans-2-buten	1 430	14,3	1 440	14,9	6	0,2	1 720	25,3
cis-2-buten	870	8,7	875	9,1	3	0,1	1 434	21,1
C ₅ uhlovodíky	140	1,4	—	—	—	—	872	12,8
Celkem	10 000	100,0	9 650	100,0	2 841	100,0	6 809	100,0

Proud	7		8		9		10	
	kg/h	% hmot.	kg/h	% hmot.	kg/h	% hmot.	kg/h	% hmot.
vodík	—	—	—	—	6	100,0	1	zanedb.
C ₃ uhlovodíky	—	—	—	—	—	—	—	—
isobutan	2	0,1	—	—	—	—	2	0,1
isobuten	9	0,3	—	—	—	—	9	0,3
1-buten	2705	91,8	3	0,1	—	—	2602	89,5
1,3-butadien	64	2,2	—	—	—	—	—	43 ppm
n-butan	152	5,2	1568	40,6	—	—	183	6,3
trans-2-buten	12	0,4	1422	36,8	—	—	82	2,8
cis-2-buten	1	zanedb.	871	22,5	—	—	28	1,0
C ₅ uhlovodíky	—	—	—	—	—	—	—	—
Celkem	2945	100,0	3864	100,0	6	100,0	2907	100,0

Proud	11		12		13		14		15	
	kg/h	% hmot.	kg/h	% hmot.	kg/h	% hmot.	kg/h	% hmot.	kg/h	% hmot.
vodík	3	6,8	1	2,0	—	—	—	—	—	—
C ₃ uhlovodíky	—	—	—	—	—	—	—	—	90	1,3
isobutan	—	—	—	—	2	0,1	—	—	2 358	33,3
isobuten	—	—	—	—	9	0,4	—	—	1	zanedb.
1-buten	38	86,4	50	98,0	2 462	99,0	90	24,3	460	6,5
1,3-butadien	—	43 ppm	—	—	—	50 ppm	—	—	6	0,1
n-butan	2	4,5	—	—	11	0,4	171	46,2	1 749	24,7
trans-2-buten	1	2,3	—	—	2	0,1	81	21,9	1 509	21,3
cis-2-buten	—	—	—	—	—	—	28	7,6	902	12,8
C ₅ uhlovodíky	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Celkem	44	100,0	51	100,0	2 486	100,0	370	100,0	7 075	100,0

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob získávání 1-buteny polymerační čistoty z C_4 frakce obsahující 1-buten, která obsahuje maximální stopové množství isobutenu, při kterém se tato frakce nejprve destiluje v první destilační koloně za absolutního tlaku v rozmezí od 0,5 do 2,0 MPa a z hlavy kolony se odvádí proud obsahující v podstatě isobutan a ze spodku kolony se odvádějí zbývající složky, načež se proud zbývajících složek ze spodku první kolony uvádí do druhé destilační kolony pracující za absolutního tlaku v rozmezí od 0,3 do 1,0 MPa a z hlavy druhé destilační kolony se odvádí proud 1-buteny o čistotě 80 až 95 % a ze spodku druhé destilační kolo-

ny se odvádí proud obsahující vysokovroucí sloučeniny, n-butan a cis- a trans-2-buten, vyznačující se tím, že se hlavový produkt z druhé destilační kolony uvádí do jednotky pro selektivní hydrogenaci butadienu a derivátů acetylénu, kde se koncentrace těchto látek sníží na hodnotu ležící v rozmezí od 30 do 200 ppm, načež se proud vznikající v jednotce pro selektivní hydrogenaci uvádí do destilační kolony pracující za absolutního tlaku v rozmezí od 0,3 do 1,0 MPa, ze které se 1-buten polymerační čistoty odvádí z patra blízkého hlavě kolony.

1 list výkresů

