



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

235404

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 28 01 83
(21) (PV 574-83)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 93/04
C 08 L 23/18

(40) Zveřejněno 17 09 84
(45) Vydáno 15 11 86

(75)
Autor vynálezu

MAREK MIROSLAV ing. CSc.,
HALÁŠKA VLASTIMIL ing. CSc.,
MOSTECKÝ JIŘÍ akademik, PRAHA

(54) Způsob zpracování C₄-frakce odpadající z výroby methyl-terc.butyl-etheru

Předmětem vynálezu je způsob zpracování C₄-frakce odpadající z výroby methyl-terc.butyl-etheru označené jako rafinát II, vyznačený tím, že 1-buten a 2-buten-cis a -trans, které jsou převážně přítomny se po odstranění methanolu na hodnotu nižší než 2 000 ppm podrobí vzájemné katalytické kopolymeraci při teplotách +50 až -80 °C za použití o sobě známých kationtových katalyzátorů v množství do 2 % hmot. počítáno na produkt, za vzniku olejovitých produktů o mol. hmotnosti $\bar{M}_n = 260$ až 1 500. Jako katalyzátor je účelné používat bezvodý AlCl₃, který

vykazuje ze známých Friedel-Craftsových katalyzátorů nejvyšší aktivitu s výhodou suspendovaný v 1,2-dichlorethanu nebo polybutenovém oleji o mol. hmotnosti $\bar{M}_n = 260$ až 1 000.

Polymeraci lze provádět při teplotách -80 až +50 °C a získávat oleje o různé velikosti podle toho, při jaké teplotě byla polymerace prováděna. Při nízkých teplotách se získávají oleje viskóznější než při teplotách vyšších a jejich molekulová hmotnost \bar{M}_n se dá v závislosti na teplotě polymerace měnit od 200 do 1 500.

Vynález se týká způsobu zpracování C_4 -frakce odpadající z výroby methyl-terc.butyl-etheru, označované jako rafinát II.

Petrochemická pyrolyzní C_4 -frakce je základní surovinou, z níž se izoluje 1,3-butadien pro chemický a kaučukářský průmysl. Zbytek po izolaci dienu se označuje spravidla jako zbytková C_4 -frakce, ve které z C_4 -olefinů je v největším množství zastoupen isobutylen vedle 1-butenů a 2-butenů -cis a -trans.

Jeden ze způsobů průmyslového zpracování zbytkové C_4 -frakce je podrobení přítomných butenů polymeraci, při níž se získávají polybuteny o molekulové hmotnosti (\bar{M}_n) kolem 300 až 5 500. Jako katalyzátor polymerace se používá $AlCl_3$, který se do reakční směsi přidává obyčejně v roztoku ethylchloridu. Některé technologie pracují s $AlCl_3$ jemně suspendovaným v oligomerech isobutylenu a polymerace se urychluje přidáváním HCl jako promotoru. Obvykle se pracuje při teplotách $-35^\circ C$ a vyšších podle toho, zda se mají připravit olejovité nebo až polotuhé lepivé produkty. Protože zbytková C_4 -frakce vedle n-butenů obsahuje nejvíce isobutylenu (30 až 45 % hmot.), který z přítomných olefinů nejsnadněji kationtově polymeruje, získá se po polymeraci směs složená převážně z polymerů isobutylenu s menším množstvím oligomerů n-butenů.

V poslední době se v petrochemickém průmyslu zpracovává značná část isobutylenu obsaženého ve zbytkové C_4 -frakci na methyl-terc.butyl-ether. Odpadající směs uhlovodíků z této frakce pak obsahuje převážně n-buteny, kterými je zbytek C_4 -frakce v důsledku eliminace isobutylenu obohacen. V největší míře je zastoupen 1-buten a jeho obsah se pohybuje v rozsahu 40 až 45 % hmot., vedle 2-butenů-cis, kterého bývá kolem 10 % a 2-butenů-trans okolo 17 %. V této směsi se mohou vyskytovat ještě zbytky isobutylenu, které nebývají vyšší než 2 až 3 %. Je známo, že n-buteny izolované jako čisté monomery lze polymerovat na nízkomolekulární oleje kationtovou polymerací za použití nejčastěji $AlCl_3$.

Nyní jsme zjistili, že C_4 -frakce zbylé po izolaci 1,3-butadienu a isobutylenu lze zpracovat způsobem podle vynálezu.

Podstata způsobu zpracování C_4 -frakce odpadající z výroby methyl-terc.butyl-etheru podle vynálezu spočívá v tom, že 1-buten a 2-buten-cis a -trans, které jsou převážně přítomny se po odstranění methanolu na hodnotu nižší než 2 000 ppm podrobí vzájemné katalytické kopolymeraci při teplotách $+50$ až $-80^\circ C$ za použití o sobě známých kationtových katalyzátorů v množství do 2 % hmot. počítáno na produkt, za vzniku olejovitých produktů o mol. hmotnosti $\bar{M}_n = 260$ až 1 500.

Methanol, který bývá přítomný v množství 2 až 3 % hmot. je nutné odstranit, protože působí inhibičně.

Jako katalyzátor je účelné používat bezvodý $AlCl_3$, který vykazuje ze známých Friedel-Craftsových katalyzátorů nejvyšší aktivitu s výhodou suspendovaný v 1,2-dichlorethanu nebo polybutenovém oleji o mol.hmotnosti $\bar{M}_n = 260$ až 1 000. Katalyzátor lze přidávat do reakční směsi jednak jako roztok v halogenovaných alifatických uhlovodících, acetylchloridu, nitrobenzenu a dalších, nebo ve formě jemné suspenze, pokud jeho rozpustnost v použitém rozpouštědle je příliš nízká. Z alkyhalogenidů, ve kterých je rozpustnost $AlCl_3$ relativně dobrá, je nejvhodnější ethylchlorid (rozp. 5 % hmot.). Naproti tomu u halogenovaných uhlovodíků jako 1,2-dichlorethan, 1,2-dichlorethylen, chloroform, vinylchlorid, methyldichlorid, trichlorethylen a dalších, v nichž rozpustnost $AlCl_3$ je podstatně nižší (<0,5 % hmot.), je vhodnější používat katalyzátor ve formě suspenze. Tím se dá docílit, že jemně dispergovaný $AlCl_3$ se do reakční směsi může přidávat s minimálním množstvím pomocného rozpouštědla.

Při přípravě suspenzí je dobré používat vysehalogenovaných uhlovodíků, jejichž vyšší specifická hmotnost způsobuje snížení rychlosti sedimentace dispergovaného $AlCl_3$, což je výhodné při dávkování katalyzátoru.

Katalyzátor se může přidávat také jako suspenze $AlCl_3$ v parafinickém uhlovodíku (hexan, heptán apod.), aromatických uhlovodících (toluen, benzen) nebo polyolefinových olejích. Suspenze se nejčastěji připravuje mletím $AlCl_3$ v kulovém mlýnku v přítomnosti příslušného média ve kterém se katalyzátor přidává do polymerační směsi.

Polymeraci lze provádět při teplotách -80 až $+70$ °C a získávat oleje o různé viskozitě podle toho, při jaké teplotě byla polymerace prováděna. Při nízkých teplotách se získávají oleje viskóznější než při teplotách vyšších a jejich molekulová hmotnost \bar{M}_n se dá v závislosti na teplotě polymerace měnit od 200 do 1 500. Rychlost polymerace lze řídit postupným dávkováním katalyzátoru podle potřeby tak, aby se reakční teplo stačilo odvést chlazením reakční směsi a udržet průběh polymerace v poměrně úzkém rozsahu teplot. Požaduje-li se širší polydispersita molekulových hmotností (\bar{M}_w/\bar{M}_n) v produktu, pak lze toho dosáhnout tak, že se během polymerace zvyšuje teplota reakční směsi podle předem stanoveného programu. Přeměna přítomných alkenů na oleje polymerací se dá vést do vysokých konverzí, prakticky až do 100 %. Po skončení polymerace se kapalná reakční směs rozmíchá s cca 2 % CaO a bělicí hlinokou zvlhčenou vodou, filtrací se odstraní zbytky katalyzátoru a po odpaření těkavých podílů se získávají čiré a bezbarvé oleje. Tyto oleje obsahují jen malý podíl nízkomolekulárního polyisobutylenu, resp. jeho kopolymerů s n-buteny na rozdíl od polybutenů připravovaných ze zbytkové C_4 -frakce, kde hlavní součástí produktu tvoří právě polymery isobutylenu.

Způsob zpracování C_4 -frakce podle tohoto vynálezu je ekonomicky výhodný, protože dovozuje vyrábět kvalitní syntetické mazací oleje polymerací butenů ve zbytku uhlovodíků, které odpadají při výrobě methyl-terc.butyletheru, aniž se musí dále dělit.

Pro bližší osvětlení vynálezu uvádíme popis provedení polymerace na několika příkladech, které však nijak neomezují rozsah vynálezu.

Polymerace byly prováděny jednak ve skleněném tlakovém reaktoru o objemu 1 litr a jednak v 5 litrovém nerezovém reaktoru. Oba reaktory byly opatřeny chladicím pláštěm a vybaveny magnetickým kotvovým míchadlem, ventilem pro plnění reaktoru C_4 -frakcí, propichovacím penicilinovým uzávěrem pro dávkování roztoku katalyzátoru a jímku pro snímání teploty termočlánkem. Teplota v reaktoru byla registrována zapisovačem a podle jejího průběhu bylo řízeno dávkování katalyzátoru a bezvodého HCl, které se postupně přidávaly podle potřeby v malých dávkách tak, aby se teplota v reaktoru udržovala během polymerace v rozsahu 10 °C.

Polymerace n-butenů byla prováděna ve zbytku odpadajícím z C_4 -frakce, při výrobě methyl-terc.butyletheru v n.p. Kaučuk Kralupy, kde je označován jako rafinát II. Před použitím byl rafinát II vyprán vodou za účelem odstranění převážné části methanolu a sušen v kapalném stavu stáním nad KOH v tlakové lahvi. Po čištění obsahoval 1-butenu 41,1 %, 2-butenu-trans 15,1 %, 2-butenu-cis 9,7 %, isobutylenu 2,2 %, n-butanu 24,6 %, isobutanu 6,4 % a propanu 0,6 %. Obsah methanolu byl vždy nižší než 2 000 ppm.

Příklad 1

Do polymeračního duplikátorového reaktoru chlazeného médiem o teplotě -30 °C bylo přetlačeno ze zásobní tlakové lahve 1 750 g rafinátu II, který byl předem vyprán vodou a sušen KOH. Po ochlazení na teplotu -25 °C byl přidáván postupně bezvodý $AlCl_3$ v roztoku ethylchloridu o koncentraci 5 % hmot. Po prvním přidávku 10 ml roztoku $AlCl_3$ se teplota reakční směsi zvýšila během 3 min. o 5 °C, načež začala pomalu klesat. Opakovaně se pak přidával $AlCl_3$ po 5 ml celkem 10 krát, za intenzivního míchání (200 ot/min.). Vzrůst teploty po jednotlivých přidávkách nebyl nikdy vyšší než 3 až 10 °C. Po 2 hodinách od zahájení polymerace byl do reaktoru přidán práškovitý CaO a bělicí hlinka, promícháno za přidávku 5 ml vody a pod tlakem filtrováno. Po odstranění těkavých složek za sníženého tlaku při teplotě $+50$ °C

bylo získáno 1 140 g olejovitého produktu o číselné mol.hmotnosti $\bar{M}_n = 720$. Spotřeba AlCl_3 byla 0,18 hmot.% na produkt.

Příklad 2

Byla provedena polymerace butenů v rafinátu II stejným postupem jako v příkladu 1 pouze s tím rozdílem, že teplota v reaktoru se udržovala mezi +10 až +20 °C. Z nástřiku 1 600 g rafinátu II se získalo 1 050 g olejovitého produktu o číselné molekulové hmotnosti $\bar{M}_n = 540$; celková spotřeba AlCl_3 činila 0,2 % na vyrobený produkt.

Příklad 3

Byla provedena polymerace s 320 g rafinátu II za přidávání AlCl_3 jako nasyceného roztoku v methylchloridu tek, aby teplota v reaktoru se udržovala mezi +32 až +40 °C. Po 2 hodinách polymerace byla reakční směs zpracována stejně jako v příkladu 1. Získalo se 210 g produktu o číselné mol. hmotnosti $\bar{M}_n = 410$. Spotřeba AlCl_3 na vyrobený olej činila 0,25 % hmot.

Příklad 4

Byla provedena polymerace za použití jemné suspenze katalyzátoru, připraveného mletím 5 g AlCl_3 v 10 g 1,2-dichlorethenu. V 330 g rafinátu II bylo nejprve rozpuštěno při teplotě -20 °C 100 ml plynného HCl a pak teprve přidávána suspenze katalyzátoru postupně po 1 ml, celkem 5 krát během 2 hodin. Teplota během polymerace se udržovala mezi -20 až -12 °C. Po skončení byla reakční směs zpracována jako v příkladu 1. Získalo se 210 g oleje o molekulové hmotnosti $\bar{M}_n = 720$. Spotřeba AlCl_3 na vyrobený produkt byla 0,6 % hmot.

Příklad 5

Byla provedena polymerace v rafinátu II za použití AlCl_3 jemně suspendovaného v parafinovém oleji. Suspenze byla připravena mletím 2,5 g AlCl_3 v kulovém mlýnku, přidáno 7 g parafinového oleje. Pokračováním v mletí se získala oranžově žlutá suspenze, která se použila jako katalyzátor. Postup polymerace byl stejný jako v příkladu 4 za použití koiniciátoru plynného HCl, který se přidával střídavě s katalyzátorem v takových dávkách, aby teplota reakční směsi se udržela v rozsahu -10 až -3 °C. Z 330 g rafinátu se získalo 235 g oleje o $\bar{M}_n = 680$. Spotřeba AlCl_3 byla 0,7 % na vyrobený produkt.

Příklad 6

Byla provedena polymerace analogicky jako v příkladu 5 s tím rozdílem, že použitý AlCl_3 jako katalyzátor byl přidáván k rafinátu II ve formě suspenze v polybutenovém oleji. Použitý polybutenový olej byl připraven podle příkladu 1. Z 330 g rafinátu se získalo při teplotě polymerace udržované mezi -10 až -3 °C po 2 hodinách 245 g produktu o mol. hmotnosti $\bar{M}_n = 620$. Spotřeba AlCl_3 byla 0,9 % na váhu vyrobeného produktu.

Příklad 7

Byla provedena polymerace butenů přítomných v rafinátu II za použití AlCl_3 suspendovaného ve viskozním heptanovém roztoku polyisobutylenu. Tato suspenze se získá mletím 3 g AlCl_3 v 10 g heptanu v němž byly rozpuštěny 2 g polyisobutylenu o mol. hmotnosti $\bar{M} = 20\ 000$. Za použití této suspenze byla provedena polymerace při teplotě +20 °C postupem stejným jako v příkladu 4. Získaný produkt měl molekulovou hmotnost $\bar{M}_n = 560$; spotřeba katalyzátoru na získaný polymer byla 0,65 % hmot.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zpracování C_4 -frakce odpadající z výroby methyl-terc.butyl-etheru označené jako rafinát II, vyznačený tím, že 1-buten a 2-buten-cis a -trans, které jsou převážně přítomny se po odstranění methanolu na hodnotu nižší než 2 000 ppm podrobí vzájemné katalytické kopolymeraci při teplotách +50 až -80 °C za použití o sobě známých kationtových katalyzátorů o množství do 2 % hmot. počítáno na produkt, za vzniku olejovitých produktů o mol. hmotnosti $\bar{M}_n = 260$ až 1 500.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že jako katalyzátor se použije $AlCl_3$ s výhodou suspendovaný v 1,2-dichlorethanu nebo polybutenovém oleji o mol.hmotnosti $\bar{M}_n = 260$ až 1 000.