

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

100533

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.11.74 (P. 175799)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 22.05.76

Opis patentowy opublikowano: 15.02.1979

Int. Cl.². C07C 11/08
C07C 7/01

CZYTELNIA

Biuro Patentowe
ul. Długa 10, 00-901 Warszawa

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Donat Nikolaevich Chaplits,

Jaroslavl (Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich)

Sposób wydzielania izobutyleny z frakcji, zawierającej mieszaninę węglowodorów do 4 atomów węgla

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania izobutyleny z węglowodorowej frakcji C_4 .

Izobutylen znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle syntetycznego kauczuku, jako podstawowy monomer do syntezy kauczuku butylowego, w przemyśle przeróbki ropy i petrochemicznym do wytwarzania poliizobutyleny, dodatków stabilizujących do olejów, paliw i innych produktów, w syntezie organicznej do wytwarzania chlorku 2-metyloallilu i innych produktów.

Znany jest sposób wydzielania izobutyleny z węglowodorowej frakcji C_4 przy zastosowaniu sulfonowanych kationitów. Sposób polega na tym, że węglowodorową frakcję C_4 miesza się z wodą w stosunku molowym węglowodorowa frakcja : woda = 1 : 10–20 w obecności rozpuszczalnika polarnego w ilości 25–50% w stosunku do ciężaru wody, na przykład etylocellosolwu. Proces ten można także prowadzić w obecności niejonowego emulgatora, na przykład oksyetylowanego alikilofenolu w ilości 1% w stosunku do ciężaru wody. Otrzymaną ciekłą mieszaninę podaje się do reaktora hydratacji (hydratatora) z prędkością objętościową 1,5–2,1 godz⁻¹. Liniowa prędkość przechodzenia strumienia cieczy przez reaktor wynosi 10–15 m/godz. Sulfonowany kationit, na przykład typu polimeryzacyjnego, układa się w reaktorze warstwami o wysokości 1,5–2,0 m każda. W reaktorze w temperaturze 85–89°C i pod ciśnieniem 16–20 atm, izobutylen poddaje się hydratacji do trzeciorzędowego alkoholu butylowego. Proces zachodzi w fazie ciekłej. Stopień przekształcenia izobutyleny 85–95%. Reakcyjną mieszaninę, zawierającą trzeciorzędowy alkohol butylowy i wodę podaje się z reaktora do zbiornika przejściowego.

Przez odparowanie usuwa się z mieszaniny reakcyjnej nieprzereagowane węglowodory, a trzeciorzędowy alkohol butylowy zatęża się przez rektyfikację. Otrzymuje się wodny roztwór trzeciorzędowego alkoholu butylowego o stężeniu 85–88%. Roztwór podaje się do reaktora dehydratacji (dehydratatora), którym jest pionowy aparat cylindryczny, składający się z części reakcyjnej i rektyfikacyjnej. Górna część reakcyjna jest wypełniona sulfonowanym kationitem typu kondensacyjnego, w postaci granul i nieprawidłowej postaci i rozmiarach 0,3–1,5 mm. Wysokość warstwy sulfonowanego kationitu wynosi 2,2 m. Sulfonowany kationit

załadowuje się układając go na szeregu siatek. Dolna część rektyfikacyjna wypełniona jest półkami dzwonowymi.

Stężony wodny roztwór trzeciorzędowego alkoholu butylowego podaje się do środkowej części reaktora, poniżej warstwy katalizatora z prędkością objętościową $0,3-0,5 \text{ godz}^{-1}$. Dehydratację alkoholu prowadzi się w temperaturze $80-110^{\circ}\text{C}$ i pod ciśnieniem nie wyższym niż 3 atm. , korzystnie $0,5-0,9 \text{ atm.}$ Produkt dehydratacji – izobutylen w postaci gazu z domieszką par nieprzereagowanego trzeciorzędowego alkoholu butylowego przeprowadza się do kondensatora i odprowadza z układu. Alkohol skrapla się i ponownie podaje się do górnej części reaktora. Liniowa prędkość gazu i par w części reakcyjnej reaktora wynosi $0,1 \text{ m/s}$. Drugi produkt dehydratacji – wodę, także z domieszką trzeciorzędowego alkoholu butylowego przeprowadza się do części reakcyjnej reaktora, z której trzeciorzędowy alkohol butylowy w postaci par przeprowadza się do części reakcyjnej reaktora, a wodę odprowadza się z układu. Stopień przekształcenia – konwersja trzeciorzędowego alkoholu butylowego – wynosi 97% .

Sulfonowane kationity stosuje się tylko w postaci ziaren o małych rozmiarach. Warstwa takich ziaren stwarza duży hydrauliczny opór dla strumienia reagujących składników, co prowadzi do zakłócenia ustalonych warunków procesu. W hydratatorze, gdzie ma miejsce ruch składników od góry do dołu, oprócz tego, zachodzi sprasowywanie się sulfonowanego kationitu i stopniowe wzrastanie oporu dla strumienia reagujących składników. W dehydratatorze, w którym strumienie pary i cieczy idą w przeciwnym kierunku, ze względu na duży opór hydrauliczny, niemożliwe jest w ogóle zastosowanie sulfonowanego kationitu typu polimeryzacyjnego, stanowiącego kulkiste granule o średnicy $0,3-0,8 \text{ mm}$, posiadającego dużą aktywność katalityczną i odporność na temperaturę w porównaniu z sulfonowanym kationitem typu kondensacyjnego. Zastosowanie sulfonowanych kationitów typu polimeryzacyjnego doprowadza w tym przypadku do zalanía warstwy katalizatora, co powoduje z kolei obniżenie wydajności procesu.

Zastosowanie sulfonowanych kationitów w warunkach przemysłowych wymaga złożonej konstrukcyjnej formy zewnętrznej reaktorów, zwłaszcza dehydratora, związanej z zapobieganiem unoszenia katalizatora z reaktora i równomiernym rozłożeniem produktów reakcyjnych w warstwie katalizatora. Wysokość warstwy sulfonowanego kationitu, zarówno w hydratatorze, jak i w dehydratatorze nie przekracza 2 m .

Celem wynalazku jest usunięcie wymienionych niedogodności.

Założeniem, dla sposobu wydzielania izobutyleny z węglowodorowych frakcji C_4 , jest dobranie takiego katalizatora, który pozwoliłby na prowadzenie procesu z większą wydajnością według znacznie prostszej technologii.

Cel ten osiągnięto w sposobie wydzielania izobutyleny z węglowodorowych frakcji C_4 na drodze obróbki wymienionych frakcji wodą w temperaturze $70-110^{\circ}\text{C}$, pod ciśnieniem $16-23 \text{ atm.}$, w stosunku molowym frakcja węglowodorowa : woda równym $1 : 5-20$, w obecności katalizatora, a także rozpuszczalnika polarnego, wziętego w ilości $10-70\%$ w stosunku do ciężaru wody, z wytworzeniem w wyniku powyższej obróbki mieszaniny reakcyjnej, zawierającej trzeciorzędowy alkohol butylowy i wodę, następnie wydzieleniem trzeciorzędowego alkoholu butylowego z wymienionej mieszaniny reakcyjnej w postaci jego wodnego roztworu, podaniem wodnego roztworu trzeciorzędowego alkoholu butylowego dehydratacji wymienionego alkoholu, którą przeprowadza się w temperaturze $80-110^{\circ}\text{C}$ i pod ciśnieniem nie wyższym niż 3 atm. , w obecności wymienionego powyżej katalizatora, przy czym według wynalazku, jako katalizator stosowany do obróbki węglowodorowych frakcji C_4 wodą oraz w celu dehydratacji trzeciorzędowego alkoholu butylowego, stosuje się jonowymienny, formowany katalizator, składający się z sulfonowanego kopolimeru styrenu z dwuwinylobenzenem lub dwuizopropenylobenzenem i sulfonowanego materiału termoplastycznego w stosunku wagowym, jak $1-4 : 1-2$, odpowiednio.

Jako węglowodorowe frakcje C_4 można stosować, na przykład, frakcję, otrzymywaną w rezultacie pirolizy benzyny i innych produktów ropy naftowej, w wyniku odwodorniania izobutanu, w wyniku krakingu produktów ropy naftowej. W tych frakcjach znajduje się $20-50\%$ wagowych izobutyleny. W przypadku obróbki wskazanych frakcji wodą w ustalonych warunkach zachodzi hydratacja izobutyleny. Węglowodorowa frakcja : woda są stosowane w stosunku molowym $1 : 5-20$. Zmniejszenie tego stosunku powoduje obniżenie konwersji izobutyleny i zwiększenie wydajności produktów ubocznych. Zwiększenie stosunku, usuwając wyżej wspomniane braki, powoduje obniżenie stężenia trzeciorzędowego alkoholu butylowego, otrzymywanego w wyniku hydratacji izobutyleny. Najodpowiedniejszy jest stosunek molowy frakcja węglowodorowa : woda, jak $1 : 10$. Warunki procesu hydratacji izobutyleny powinny zabezpieczać maksymalny stopień przekształcenia izobutyleny w trzeciorzędowy alkohol butylowy i maksymalną wydajność procesu. Osiąga się to w ten sposób, że proces prowadzi się w fazie ciekłej w temperaturze $70-110^{\circ}\text{C}$ i pod ciśnieniem $16-23 \text{ atm.}$, w obecności jonowymiennego formowanego katalizatora.

części reakcyjnej reaktora, a wodę odprowadza się z układu.

Stopień przekształcenia trzeciorzędowego alkoholu butylowego wynosi 100%. Stężenie izobutyleny w otrzymanym produkcie wynosi 99,95%.

P r z y k ł a d II. Do reaktora, opisanego w przykładzie I, załaduje się 30 g (120 cm^3) jonowymiennego formowanego katalizatora w postaci cylindrów o średnicy 5 mm i wysokości 5 mm, który składa się z sulfonowanego kopolimeru styrenu z dwuwinylobenzenem w ilości 70 części wagowych i sulfonowanego polipropylenu w ilości 30 części wagowych. Statyczna zdolność wymienna katalizatora wynosi 3,9 miligramorównoważników/g suchego katalizatora. Do reaktora w sposób ciągły podaje się mieszaninę węglowodorowej frakcji C_4 , zawierającej 95,5% izobutyleny, i wodnego roztworu dioksanu o stężeniu 50%, zawierającego jako emulgator 2% w stosunku do ciężaru wody chlorku n-dodecylpirydyniowego. Stosunek molowy frakcja węglowodorowa : woda wynosi 1 : 20. Prędkość podawania mieszaniny 360 ml/godzinę ($3,0\text{ godz.}^{-1}$). Ciśnienie w reaktorze wynosi 16 atm, a temperatura 75°C . Stopień przekształcenia izobutyleny w trzeciorzędowy alkohol butylowy wynosi 97%.

Wydzielanie trzeciorzędowego alkoholu butylowego z mieszaniny reakcyjnej przeprowadza się analogicznie do przykładu I. Otrzymuje się wodny roztwór trzeciorzędowego alkoholu butylowego o stężeniu 88%.

Dehydratację trzeciorzędowego alkoholu butylowego przeprowadza się w reaktorze, opisanym w przykładzie I. Na etapie dehydratacji stosuje się ten sam katalizator i w tej samej ilości, co na etapie hydratacji w przykładzie II. Proces prowadzi się analogicznie do przykładu I z wyjątkiem tego, że prędkość podawania wodnego roztworu trzeciorzędowego alkoholu butylowego wynosi 45 ml/godzinę ($0,37\text{ godz.}^{-1}$), temperaturę w części reakcyjnej utrzymuje się na wysokości 80°C , przy ciśnieniu atmosferycznym.

Stopień przekształcenia trzeciorzędowego alkoholu butylowego wynosi 99%. Stężenie izobutyleny w otrzymanym produkcie wynosi 99,98%.

P r z y k ł a d III. Do reaktora opisanego w przykładzie I, załaduje się 36 g (120 cm^3) jonowymiennego formowanego katalizatora, w postaci cylindrów o średnicy 3 mm, wysokości 5 mm, który składa się z sulfonowanego kopolimeru styrenu z dwuizopropenylobenzenem w ilości 45 części wagowych i sulfonowanego polichlorku winylu w ilości 55 części wagowych. Statyczna zdolność wymienna katalizatora wynosi 3,45 miligramorównoważników/g suchego katalizatora.

Do reaktora w sposób ciągły podaje się mieszaninę węglowodorowej frakcji C_4 , wydzielonej z produktów pirolizy benzyny i zawierającej 42,5% izobutyleny, i wodnego roztworu etylocellosolwu o stężeniu 70%. Stosunek molowy frakcja węglowodorowa : woda wynosi 1 : 10. Prędkość podawania mieszaniny 260 ml/godz. ($2,2\text{ godz.}^{-1}$). Ciśnienie w reaktorze utrzymuje się na wysokości 18 atm., temperatura wynosi 85°C . Stopień przekształcenia izobutyleny w trzeciorzędowy alkohol butylowy wynosi 92,5%. Wydzielenie trzeciorzędowego alkoholu butylowego z mieszaniny reakcyjnej przeprowadza się analogicznie do przykładu I. Otrzymuje się wodny roztwór alkoholu butylowego o stężeniu 85% wag.

Dehydratację trzeciorzędowego alkoholu butylowego przeprowadza się w reaktorze, opisanym w przykładzie I. Na etapie dehydratacji stosuje się ten sam katalizator i w tej samej ilości, co na etapie hydratacji w przykładzie III. Proces prowadzi się analogicznie do przykładu I. Stężenie izobutyleny w otrzymywanym produkcie wynosi 99,95%.

P r z y k ł a d IV. Do reaktora, opisanego w przykładzie I, załaduje się 38 g (120 cm^3) jonowymiennego formowanego katalizatora w postaci cylindrów o średnicy 5 mm i wysokości 5 mm, który składa się z 33 części wagowych sulfonowanego kopolimeru styrenu z dwuwinylobenzenem i 67 części wagowych sulfonowanego polichlorku winylu. Statyczna zdolność wymienna katalizatora wynosi 2,7 miligramorównoważników/g suchego katalizatora.

Do reaktora w sposób ciągły podaje się mieszaninę węglowodorowej frakcji C_4 , analogicznej do przykładu III, i wodnego roztworu etylocellosolwu o stężeniu 50%, zawierającego 1% w stosunku do ciężaru wody emulgatora – oksyetylowanych wyższych alkoholi tłuszczowych z frakcji $C_{10} - C_{18}$. Stosunek molowy frakcja węglowodorowa : woda wynosi 1 : 10; prędkość podawania mieszaniny 260 ml/godz. ($2,2\text{ godz.}^{-1}$). Temperaturę w reaktorze utrzymuje się na wysokości 90°C , a ciśnienie 20 atm. Stopień przekształcenia izobutyleny w trzeciorzędowy alkohol butylowy wynosi 92%.

Wydzielenie trzeciorzędowego alkoholu butylowego z mieszaniny reakcyjnej przeprowadza się analogicznie do przykładu I. Otrzymuje się wodny roztwór trzeciorzędowego alkoholu butylowego o stężeniu 85%.

Dehydratację trzeciorzędowego alkoholu butylowego przeprowadza się w reaktorze, opisanym w przykładzie I. Stosuje się taki sam katalizator i w takiej samej ilości, jak na etapie hydratacji. Proces prowadzi się analogicznie do przykładu I z wyjątkiem tego, że trzeciorzędowy alkohol butylowy podaje się z prędkością 40 ml/godz. ($0,33\text{ godz.}^{-1}$), Stopień przekształcenia trzeciorzędowego alkoholu butylowego wynosi 99%.

Stężenie izobutyleny w otrzymanym produkcie wynosi 99,95%.

Przykład V. Do reaktora, opisanego w przykładzie I, załaduje się 30 g (120 cm^3) jonowymiennego formowanego katalizatora, w postaci cylindrów o średnicy 5 mm i wysokości 5 mm, który składa się z sulfonowanego kopolimeru styrenu z dwuwinylobenzenem w ilości 80 części wagowych i sulfonowanego polipropylenu w ilości 20 części wagowych. Statyczna zdolność wymienna katalizatora wynosi 4,25 miligramorównoważników/g suchego katalizatora. Do reaktora w sposób ciągły podaje się mieszaninę frakcji izobutano-izobutylenowej, zawierającej 40% izobutyleny, i wodnego roztworu alkoholu n-propylowego o stężeniu 30%, zawierającego 2% w stosunku do ciężaru wody emulgatora – oksyetylowanych wyższych alkoholi tłuszczowych z frakcji $C_{10} - C_{18}$. Prędkość podawania mieszaniny 330 ml/godz. ($2,75 \text{ godz.}^{-1}$). Ciśnienie w reaktorze utrzymuje się na wysokości 23 atm., a temperatura 105°C . Stopień przekształcenia izobutyleny w trzeciorzędowy alkohol butylowy wynosi 92%.

Wydzielanie trzeciorzędowego alkoholu butylowego z mieszaniny reakcyjnej przeprowadza się analogicznie do przykładu I. Otrzymuje się wodny roztwór trzeciorzędowego alkoholu o stężeniu 85%.

Dehydratację trzeciorzędowego alkoholu butylowego prowadzi się analogicznie do przykładu I. Katalizator na etapie dehydratacji stosuje się ten sam, w takiej samej ilości, jak na etapie hydratacji. Stopień przekształcenia trzeciorzędowego alkoholu butylowego wynosi 99%. Stężenie izobutyleny w otrzymywanym produkcie stanowi 99,95%.

Przykład VI. Do reaktora, opisanego w przykładzie I, załaduje się 30 g (120 cm^3) jonowymiennego formowanego katalizatora, opisanego w przykładzie II.

Do reaktora podaje się w sposób ciągły mieszaninę węglowodorowej frakcji C_4 , wydzielonej z produktów pirolizy benzyny i zawierającą 28,7% izobutyleny i wodny roztwór etylocellosolwu o stężeniu 50%, zawierający 2% w stosunku do ciężaru wody emulgatora – oksyetylowanych alkilofenoli, w których alkil zawiera 7–10 atomów C.

Stosunek molowy frakcja węglowodorowa C_4 : woda stanowi 1 : 5. Prędkość podawania mieszaniny 300 ml/godz. ($2,5 \text{ godz.}^{-1}$). Ciśnienie w reaktorze utrzymuje się na wysokości 20 atm., a temperaturę 90°C . Stopień przekształcenia izobutyleny w trzeciorzędowy alkohol butylowy wynosi 92%.

Wydzielanie trzeciorzędowego alkoholu butylowego z mieszaniny reakcyjnej przeprowadza się analogicznie do przykładu I.

Dehydratację trzeciorzędowego alkoholu butylowego przeprowadza się w reaktorze, opisanym w przykładzie I. Na etapie dehydratacji stosuje się ten sam katalizator i w tej samej ilości, jak na etapie hydratacji. Proces prowadzi się analogicznie do przykładu I z wyjątkiem tego, że roztwór trzeciorzędowego alkoholu butylowego podaje się z prędkością 90 ml/godzinę ($0,75 \text{ godz.}^{-1}$), ciśnienie w strefie reakcyjnej podtrzymuje się na wysokości 1,5 atm., temperaturę $100-105^\circ\text{C}$. Stopień przekształcenia trzeciorzędowego alkoholu butylowego stanowi 99%.

Stężenie izobutyleny w otrzymywanym produkcie wynosi 99,95%.

Przykład VII. Do reaktora, stanowiącego stalowy cylindryczny aparat o wewnętrznej średnicy 0,147 m, o wysokości 9 m, załaduje się 33 kg (130 l) jonowymiennego formowanego katalizatora w dwóch warstwach, każda o wysokości 4 m. Katalizator stanowi cylindry o średnicy 4–5 mm i wysokości 5–10 mm i składa się z sulfonowanego kopolimeru styrenu z dwuwinylobenzenem w ilości 70 części wagowych i sulfonowanego polipropylenu w ilości 30 części wagowych. Statyczna zdolność wymienna katalizatora wynosi 3,9 miligramorównoważnika/g suchego katalizatora. Do reaktora podaje się w sposób ciągły mieszaninę węglowodorowej frakcji C_4 , wydzielonej z produktów pirolizy benzyny i zawierającej 42,5% izobutyleny, i wodnego roztworu etylocellosolwu o stężeniu 50%, zawierającej 1% w stosunku do ciężaru wody emulgatora – oksyetylowanych wyższych alkoholi tłuszczowych z frakcji $C_{10} - C_{18}$. Stosunek molowy frakcja węglowodorowa : woda wynosi 1 : 10, prędkość podawania mieszaniny 260 l/godzinę ($2,0 \text{ godz.}^{-1}$). Ciśnienie w reaktorze utrzymuje się na wysokości 18 atm., temperaturę $85-100^\circ\text{C}$. Stopień przekształcenia izobutyleny w trzeciorzędowy alkohol butylowy wynosi 93%.

Wydzielanie trzeciorzędowego alkoholu butylowego z mieszaniny reakcyjnej przeprowadza się analogicznie do przykładu I. Otrzymuje się wodny roztwór trzeciorzędowego alkoholu butylowego o stężeniu 75%.

Dehydratację trzeciorzędowego alkoholu butylowego przeprowadza się w reaktorze typu kolumnowego z wewnętrzną średnicą 0,250 m. Reaktor składa się z dwóch części – dolnej rektyfikacyjnej o wysokości 4 m i górnej – reakcyjnej o wysokości 4,5 m. W dolnej części umieszcza się 12 półek dzwonowych. Górna część wypełniona jest katalizatorem w ilości 50 kg (200 l). Katalizator stosuje się taki sam, jak na etapie hydratacji.

Reaktor jest wyposażony w komorę grzejną i kondensator cząstkowy.

Proces prowadzi się analogicznie do przykładu I z wyjątkiem tego, że prędkość podawania wodnego

Nie jest celowe prowadzenie procesu w niższej temperaturze, ponieważ powoduje to obniżenie szybkości reakcji hydratacji izobutyleny. Zwiększenie natomiast temperatury prowadzi do przesunięcia równowagi reakcji w kierunku tworzenia się produktów wyjściowych. Oprócz tego, prowadzi to do konieczności zwiększenia ciśnienia w celu utrzymania składników w stanie ciekłym. Wybrany jonowymienny formowany katalizator posiada rozwiniętą wewnętrzną powierzchnię i wysoką porowatość. Statyczna zdolność wymienna tego katalizatora osiąga 3–4,25 miligramów równoważnika/g suchego katalizatora.

Jak wiadomo, węglowodory praktycznie nie rozpuszczają się w wodzie, dlatego też, jeśli proces hydratacji izobutyleny przebiega bez substancji, rozpuszczającej wodę i węglowodory, prowadzi to do niskiego stopnia przekształcenia izobutyleny i niskiej wydajności. Dlatego proces prowadzi się w obecności polarnego rozpuszczalnika, zdolnego do rozpuszczenia wody i węglowodorów. Takim polarnym rozpuszczalnikiem może być na przykład, etylocellosolw dioksan, n-propanol, aceton i inne. Rozpuszczalnik używa się w ilości 10–70% w stosunku do ciężaru wody w zależności od zdolności rozpuszczalnika do rozpuszczania wymienionych składników reakcyjnych. W wyniku obróbki węglowodorowej frakcji C_4 wodą w ustalonych warunkach tworzy się mieszanina reakcyjna, zawierająca trzeciorzędowy alkohol i wodę.

W celu osiągnięcia wysokiej wydajności procesu dehydratacji trzeciorzędowego alkoholu butylowego w izobutylen i otrzymania izobutyleny o wysokim stopniu czystości, konieczne jest usunięcie z otrzymanej mieszaniny reakcyjnej nieprzereagowanych węglowodorów. Dlatego mieszaninę poddaje się rektyfikacji z wytworzeniem stężonego wodnego roztworu trzeciorzędowego alkoholu butylowego, zawierającego rozpuszczone niskowrzące węglowodory. Te ostatnie usuwa się na drodze destylacji. W rezultacie tego otrzymuje się wodny roztwór trzeciorzędowego alkoholu o stężeniu 85–88%.

Reakcja dehydratacji trzeciorzędowego alkoholu butylowego jest odwracalna. W wyniku tej reakcji powstaje izobutylen i woda. Warunki prowadzenia tego procesu dobiera się tak, aby przesunąć równowagę reakcji w stronę tworzenia się wymienionych produktów. Dogodnymi w tym celu warunkami są: temperatura 80–110°C i ciśnienie nie wyższe niż 3 atm., a także obecność opisanego wyżej katalizatora.

Jak już powyżej wskazywano, wybrany jonowymienny formowany katalizator składa się z sulfonowanego kopolimeru styreny z dwuwinylobenzenem lub dwuizopropenylobenzenem i sulfonowanego materiału termoplastycznego. Jako sulfonowy materiał plastyczny w skład jonowymiennego formowanego katalizatora może wchodzić sulfonowany polietylen, sulfonowany polipropylen, sulfonowany polichlorek winylu.

Jak już powyżej wspomniano, obróbkę węglowodorowych frakcji C_4 wodą przeprowadza się w obecności polarnego rozpuszczalnika. Przy niewystarczającej ilości tego ostatniego zauważa się tworzenie węglowodorowej i wodnej warstwy. W tym przypadku celowe jest dodawanie, do mieszaniny węglowodorowej frakcji C_4 , wody i polarnego rozpuszczalnika, emulgatora w ilości 0,3–2% w stosunku do ciężaru wody. Obecność emulgatora zabezpiecza jednorodność układu. Jako emulgator stosuje się niejonowe emulgatory, na przykład oksyetylowane wyższe alkohole tłuszczowe; oksyetylowane alkilfenole i emulgatory kationowe, na przykład, chlorek n-dodecylopiirydyniowy, chlorek n-dodecylotrójmetyloamoniowy.

Opisany powyżej jonowymienny formowany katalizator wyróżnia się dużą aktywnością katalityczną. Jego aktywność katalityczna jest 1,5–2 krotnie większa od aktywności katalitycznej sulfonowanych kationitów. Katalizator wyróżnia się także dużą odpornością na działanie temperatury. Nie traci on swych katalitycznych właściwości praktycznie w ciągu 4000–4500 godzin pracy w temperaturach rzędu 85–100°C. Daje to możliwość zwiększenia wydajności procesu o 1,5–2 krotnie w porównaniu ze sposobem wydzielania izobutyleny z zastosowaniem sulfonowanych kationitów. Tak więc, prędkość objętościowa podawanie mieszaniny składników wyjściowych, zwiększa się z 1,5–2 godz.⁻¹ do 3 godz.⁻¹. Jonowymienny formowany katalizator stosuje się w postaci, na przykład, cylindrów albo pierścieni. Warstwa takiego katalizatora powoduje nieznaczny opór hydrauliczny dla strumienia składników reagujących. Daje to możliwość tworzenia w reaktorze warstw katalizatorowych o wysokości do 4,5 m każda, podczas gdy w znanym sposobie wysokość takiej warstwy osiąga tylko 2 m. Oprócz tego, stosowany katalizator posiada wysoką wytrzymałość mechaniczną. Wytrzymałość jego na ściąganie osiąga 200 kg/cm². Nie występują takie zjawiska, jak mechaniczne ścieranie katalizatora, jego unoszenie. Dzięki temu proces można łatwo realizować na skalę przemysłową.

Sposób według wynalazku wykonuje się jak następuje. Węglowodorową frakcję C_4 miesza się z wodą w stosunku molowym frakcja węglowodorowa: woda, jak 1 : 5–20 w obecności rozpuszczalnika polarnego, na przykład, etylocellosolwu, czy dioksanu. Rozpuszczalnik polarny stosuje się w ilości 10–70% w stosunku do ciężaru wody. W obecności polarnego rozpuszczalnika w ilości 10–50% w stosunku do ciężaru wody celowym jest dodanie do otrzymanej mieszaniny kationowego lub niejonowego emulgatora w ilości 0,3–2% w stosunku do ciężaru wody. Mieszaninę podaje się do reaktora hydratacji (hydratatora) z prędkością objętościową 2–3 godz.⁻¹. Liniowa prędkość przechodzenia strumienia cieczy przez reaktor wynosi do 50 m/godzinę.

Jonowymienny formowany katalizator w hydratatorze rozkłada się na kracie jedną lub kilkoma warstwami. Wysokość każdego ze słojów wynosi do 4,5 m.

W hydratatorze w temperaturze 70–110°C, korzystnie 85–90°C, i pod ciśnieniem 16–23 atm, zachodzi hydratacja izobutyleny na trzeciorzędowy alkohol butylowy. Proces zachodzi w fazie ciekłej. Stopień przekształcenia izobutyleny osiąga praktycznie 93–97%. Mieszaninę reakcyjną, zawierającą trzeciorzędowy alkohol butylowy i wodę, podaje się do przejściowego zbiornika w celu usunięcia nieprzereagowanych węglowodorów przez ich odparowanie, a następnie do rektyfikacji, otrzymując stężony wodny roztwór trzeciorzędowego alkoholu butylowego, zawierającego rozpuszczone niskowrzące węglowodory, które oddestylowuje się. W rezultacie otrzymuje się wodny roztwór trzeciorzędowego alkoholu butylowego o stężeniu 75–88%. Wodny roztwór alkoholu podaje się do reaktora dehydratacji (dehydratora) w celu dehydratacji. Dehydrator jest pionowym cylindrycznym aparatem, składającym się z części reakcyjnej i rektyfikacyjnej. Górna część (reakcyjna) jest wypełniona jonowymiennym formowanym katalizatorem. Katalizator jest tak rozłożony, jak w hydratatorze. Dolna część (rektyfikacyjna) wypełniona jest półkami dzwónowymi. Wodny roztwór trzeciorzędowego alkoholu butylowego podaje się do części reakcyjnej reaktora pod warstwą katalizatora z prędkością objętościową 0,3–0,75 godz.⁻¹. W temperaturze 80–110°C i pod ciśnieniem nie większym od 3 atm. zachodzi dehydratacja trzeciorzędowego alkoholu butylowego. Produkt dehydratacji – izobutylen w postaci gazu z domieszką par nieprzereagowanego trzeciorzędowego alkoholu butylowego, podaje się do kondensatora, cząstkowego i odprowadza się z układu. Alkohol skrapla się i ponownie podaje do górnej części reaktora. Liniowa prędkość gazu i par w części reakcyjnej dehydratora osiąga 0,4 m/sek. Drugi produkt dehydratacji – wodę, także z domieszką trzeciorzędowego alkoholu butylowego, podaje się do części reakcyjnej reaktora, z której trzeciorzędowy alkohol butylowy w postaci par podaje się do reakcyjnej części reaktora, a wodę odprowadza się z układu. Stopień przekształcenia trzeciorzędowego alkoholu butylowego wynosi 99–100%.

W celu zilustrowania sposobu według wynalazku przytacza się następujące przykłady wykonania.

Przykład I. Do reaktora, stanowiącego stalową rurę o długości 1,5 m i wewnętrznej średnicy 10 mm i zaopatrzoną w płaszcz – termostat, ładuje się 30 g (120 cm³) jonowymiennego formowanego katalizatora w postaci cylindrów o średnicy 5 mm i wysokości 5 mm, który składa się z sulfonowanego kopolimeru styrenu z dwuwinylobenzenem w ilości 70 części wagowych i sulfonowanego polietyleny w ilości 30 części wagowych. Statyczna zdolność wymienna katalizatora wynosi 3,9 miligramorównoważników/g suchego katalizatora. Do reaktora w sposób ciągły podaje się mieszaninę frakcji izobutano-izobutylenowej, zawierającej 40% izobutyleny i wodny roztwór etylocellosolwu o stężeniu 50%, zawierający 1% w stosunku do ciężaru wody, emulgatora – oksyetylowanych wyższych alkoholi tłuszczowych z frakcji C₁₀ – C₁₈. Stosunek molowy frakcja węglowodorowa : woda wynosi 1 : 10, prędkość podawania mieszaniny 240 ml/godz. (2,0 godz.⁻¹). Ciśnienie w reaktorze utrzymuje się na wysokości 20 atm., a temperatura wynosi 90°C. Na tym etapie hydratacji izobutyleny stopień jego przekształcenia w trzeciorzędowy alkohol butylowy wynosi 93%.

Otrzymaną mieszaninę reakcyjną, zawierającą trzeciorzędowy alkohol butylowy i wodę, kieruje się do przejściowego naczynia celem usunięcia nieprzereagowanych węglowodorów przez odparowanie, po czym podaje się do rektyfikacji. W rezultacie rektyfikacji wydziela się wodny roztwór trzeciorzędowego alkoholu butylowego, zawierający rozpuszczone niskowrzące węglowodory. Otrzymuje się wodny roztwór trzeciorzędowego alkoholu butylowego o stężeniu 85%, który następnie podaje się do hydratatora w celu hydratacji wymienionego alkoholu.

Dehydratację trzeciorzędowego alkoholu butylowego przeprowadza się w reaktorze typu kolumnowego o średnicy 30 mm. Reaktor składa się z dwóch części, dolnej o wysokości 500 mm, pracującej jak kolumna rektyfikacyjna, i górnej – reakcyjnej, o wysokości 170 mm. Dolna część reaktora wypełniona jest wypełnieniem z drutu nichromowego, górna część załadowana jest katalizatorem w ilości 30 g (120 cm³). Katalizator stosuje się taki sam, jak na etapie hydratacji. Reaktor jest zaopatrzony w komorę grzejącą i kondensator cząstkowy.

Wodny roztwór trzeciorzędowego alkoholu butylowego w sposób ciągły podaje się do środkowej części reaktora pod warstwę katalizatora w ilości 50 ml/godz (0,4 godz.⁻¹). Temperaturę w tej części utrzymuje się na wysokości 85–87°C, a ciśnienie 0,7 atm. Tworzący się gazowy izobutylen razem z parami nieprzereagowanego trzeciorzędowego alkoholu butylowego, podnosząc się do góry, przechodzi do kondensatora cząstkowego, gdzie trzeciorzędowy alkohol butylowy skrapla się i w sposób ciągły jest podawany ponownie na katalizator. Izobutylen który odprowadza się w sposób ciągły z układu, skrapla się i oczyszcza przez rektyfikację.

Drugi produkt dehydratacji – wodę z domieszką trzeciorzędowego alkoholu butylowego, także podaje się do części rektyfikacyjnej reaktora, z którego trzeciorzędowy alkohol butylowy w postaci par przechodzi do

roztworu trzeciorzędowego alkoholu butylowego wynosi 200 l/godzinę ($1,0 \text{ godz.}^{-1}$), temperaturę w części reakcyjnej utrzymuje się na wysokości $85-87^{\circ}\text{C}$, ciśnienie $0,5-0,7 \text{ atm}$. Stopień przekształcenia trzeciorzędowego alkoholu butylowego wynosi 99%.

Stężenie izobutyleny w otrzymywanym produkcie wynosi 99,95%.

Przykład VIII. Do reaktora, stanowiącego stalowy cylindryczny aparat z wewnętrzną średnicą 3,8 m, o wysokości 12 m załaduje się 32 t (80 m^3) jonowymiennego formowanego katalizatora, opisanego w przykładzie VII. Katalizator umieszcza się w dwóch warstwach, każda o wysokości 4,5 m. Do reaktora podaje się w sposób ciągły mieszaninę węglowodorowej frakcji C_4 i wodnego roztworu etylocellosolwu, mającą skład analogiczny do przykładu VII. Proces hydratacji prowadzi się w warunkach analogicznych do przykładu VII, z wyjątkiem prędkości podawania mieszaniny, która wynosi $160 \text{ m}^3/\text{godz.}$ Stopień przekształcenia izobutyleny w trzeciorzędowy alkohol butylowy wynosi 92%. Wydzielanie trzeciorzędowego alkoholu butylowego z mieszaniny reakcyjnej prowadzi się analogicznie do przykładu I. Otrzymuje się wodny roztwór trzeciorzędowego alkoholu butylowego o stężeniu 75%.

Dehydratację trzeciorzędowego alkoholu butylowego przeprowadza się w reaktorze typu kolumnowego, składającego się z dwóch części: dolnej – rektyfikacyjnej i górnej – reakcyjnej. Średnica dolnej części reaktora – 2 m, wysokość 7 m, średnica górnej części reaktora – 4 m, wysokość 5 m. W dolnej części umieszcza się 12 pól rektyfikacyjnych, górna część wypełniona jest katalizatorem w ilości 32 t (80 m^3). Katalizator stosuje się taki sam, jak i na etapie hydratacji. Warunki dehydratacji są analogiczne do warunków w przykładzie VII, z wyjątkiem tego, że prędkość podawania wodnego roztworu trzeciorzędowego alkoholu butylowego wynosi 5500 kg/godzinę ($0,7 \text{ godz.}^{-1}$). Stopień przekształcenia trzeciorzędowego alkoholu butylowego wynosi 99%.

Stężenie izobutyleny w otrzymanym produkcie wynosi 99,95%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania izobutyleny z frakcji, zawierającej mieszaninę węglowodorów do 4 atomów węgla, na drodze obróbki wymienionej frakcji wodą w temperaturze $70-110^{\circ}\text{C}$, pod ciśnieniem $16-23 \text{ atm}$, w stosunku molowym frakcji węglowodorowej do wody jak $1 : 5 \div 20$ w obecności katalizatora, a także polarnego rozpuszczalnika w ilości $10-70\%$ w stosunku do ciężaru wody łącznie z ewentualnym emulgatorem z wytworzeniem w wyniku powyższej obróbki mieszaniny reakcyjnej, zawierającej trzeciorzędowy alkohol butylowy i wodę, z następnym wydzielaniem trzeciorzędowego alkoholu butylowego z wymienionej mieszaniny reakcyjnej w postaci jego wodnego roztworu oraz poddaniem wodnego roztworu III-rzęd. alkoholu butylowego reakcji dehydratacji wymienionego alkoholu, w temperaturze $80-110^{\circ}\text{C}$ i pod ciśnieniem nie wyższym niż 3 atm w obecności katalizatora, z n a m i e n n y t y m, że jako katalizator do obróbki wodą węglowodorowych frakcji C_4 oraz do dehydratacji III-rzęd. alkoholu butylowego stosuje się jonowymienny, formowany katalizator, składający się z sulfonowanego kopolimeru styrenu z dwuwinylobenzenem lub dwulizopropylenobenzenem oraz z sulfonowanego materiału termoplastycznego, a zwłaszcza z sulfonowanego polietylenu, sulfonowanego polipropylenu lub sulfonowanego polichlorku winylu w stosunku wagowym sulfonowanego kopolimeru do sulfonowanego materiału termoplastycznego, jak $1 \div 4 : 1 \div 2$ odpowiednio.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że obróbkę wodą węglowodorowych frakcji C_4 przeprowadza się w obecności niejonowego lub kationowego emulgatora, którego zawartość wynosi $0,3-2\%$ w stosunku do ciężaru wody.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako niejonowy emulgator stosuje się oksyetylowane wyższe alkohole tłuszczowe.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako niejonowy emulgator stosuje się oksyetylowane alkilofenole.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako kationowy emulgator stosuje się chlorek n-dodecylopiirydyniowy.