



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204051

(11)

(B1)

[51] Int. Cl.³
C 07 C 41/06

(22) Přihlášeno 10 11 75

(21) [PV 7536-75]

(40) Zveřejněno 30 11 78

(45) Vydáno 15 10 83

[75]

Autor vynálezu

VYBÍHAL JAROMÍR ing., LITVÍNOV

[54] Způsob zpracování butan-butenové frakce

1

Podstatou vynálezu je zpracování butan-butenové frakce odpadající při pyrolýze uhlovodíků a z níž byl vyextrahován butadien éterifikací s alkoholy za použití katalyzátoru na bázi kationtměníčů na sloučeniny typu éterů.

Při pyrolýze uhlovodíků, jejíž hlavním účelem je výroba etylénu a propylenu, vzniká vedle řady jiných produktů také C₄-frakce, jejíž podstatu tvoří butadien, izobutylén, butany a buteny.

V současné době se butadien z této frakce získává extrakcí, případně extrakcí destilací, a zbylá butan-butenová frakce, prostá prakticky butadienu, se využívá buď k topným účelům, nebo se z ní získává izobutylén extrakcí kyselinou sírovou, nebo se zpracuje celá polymerací nebo oligomerací na produkt obsahující C₆ až C₁₆-olefiny, nebo se zpracovává alkylací s izotánem apod.

Jedním z nejrozšířenějších postupů zpracování celé butan-butenové frakce je alkylace izobutanem na vysokooktanové složky autobenzinů. Tento postup je mimořádně výhodný, avšak vyžaduje značné množství izobutanu, kterého se často pro zpracování velkých množství C₄-frakce odpadající z pyrolýzních jednotek nedostává, takže je možno často zpracovat jen část C₄-frakce, která

2

je k dispozici a zbytek použít pro topné účely.

Je známo, že je možno C₄-frakci zpracovat tak, že C₄-frakce ve směsi s alkoholem, výhodně metanolem, se podrobí éterifikaci za přítomnosti katalyzátoru na bázi iontoměníče, čímž převážná část C₄-frakce zreaguje na étery.

Nový způsob zpracování butan-butenové frakce po extrakci butadienu s alkoholy v přítomnosti kationtměníčů jako katalyzátoru spočívá podle vynálezu v tom, že butan-butenová frakce obsahující pod 1 % hmot. butadienu a 35 až 50 % hmot. isobutylenu se spolu s alkoholem uvede při teplotě 40 až 150 °C a tlaku 0,1 až 5,0 MPa do styku s kationtměníčem na bázi sulfonovaného styren-divinylového kopolymeru obsahujícího 5 až 20 % hmot. divinylbenzenu a nejméně jednu skupinu SO₃H na benzenové jádro, aktivovaného tepelně při 110 °C, s obsahem vody pod 1 % hmot. a získaný produkt éterifikace destilačního rozmezí 50 až 62 °C se oddělí o nezreagované butan-butenové frakce destilačně.

Éterů lze využít pro jejich výhodné motorické vlastnosti jako komponent autobenzinu a zbylý nezreagovaný podíl, který obsahuje butany a buteny, zpracovávat známým způsobem alkylací isobutanem za po-

užití kyseliny fluorovodíkové HF nebo kyseliny sírové H₂SO₄, čímž se využije celé butan-butenové frakce.

Pro prvý stupeň zpracování C₄-frakce, tj. éterifikaci metanolem, se použije vedle jiných katalyzátorů především kationměnič specifikého složení, které spočívá na bázi sulfonované styren-divinylbenzenové pryskyřici obsahující 5 až 20 % divinylbenzenu a nejméně jednu skupinu SO₃H, vztaženo na benzenové jádro. Takovýmto katalyzátorem může být např. katex vyráběný pod zn. „Ostion-KS“ nebo „Ostion-KSP“ apod. Tento katex se použije ve formě buď jemně mletého prášku různé velikosti zrna, např. kolem 10 až 50 mikrónů, nebo ve formě kuliček nebo extrudátů různé velikosti a průměru, připravených buď ze samotné pryskyřice, nebo za použití různých porézních nebo plastických materiálů.

Pokud jde o pracovní podmínky při zpracování C₄-frakce, je možno pracovat buď v kapalně, nebo plynné fázi při teplotách 40 až 240 °C a tlaku 0,1 až 5,0 MPa. Postup zpracování C₄-frakce spočívá v tom, že butan-butenové frakce po extrakci butadienu, obsahující izobutan, n-butan, izobutylen, trans-buten-2, cis-buten-2, buten-1 a pod 1 % butadienu se uvede buď v kapalně, nebo plynné fázi do styku s katexem výše specifikovaných vlastností značky „Ostion-KS“, který je uložen v pevném katalytickém loži, nebo se C₄-frakce uvede do styku s jemně rozemletým práškovým katexem a s metanolem nebo jiným alkoholem. Reakční teplota se pohybuje v rozmezí 40 až 240 °C, výhodně kolem 70 až 80 °C a tlak v rozmezí 0,5 až 4,5 MPa, výhodně 0,5 až 1,5 MPa.

Při použití uvedeného katalyzátoru reagu-

jí olefiny, zejména pak izobutylen, obsažené v C₄-frakci s metanolem za tvorby směsných éterů, především pak terciárního butylmetyleteru, který má výborné motoristické vlastnosti a dá se využít především jako vysokooktanová komponenta autobenzinu. Produkt éterifikace jde z reaktoru na destilační kolonu, kde se oddělí nezreagované uhlovodíky C₄-frakce od kapalného destilačního zbytku obsahujícího převážně étery a případně menší množství metanolu, který tvoří azeotrop s étery a tak se dostane přes hlavu kolony. Éterickou složku je možno buď přímo s metanolem použít jako komponentu autobenzinu, nebo vyprat vodou metanol a po regeneraci použít znovu pro éterifikaci. Je však možno podle vhodného poměru metanolu k výchozí C₄-frakci získat produkt, který prakticky neobsahuje metanol nebo jen nepatrné množství metanolu, který se dá vypráním vodou z produktu odstranit. Při zpracování C₄-frakce spolu s metanolem na uvedeném katalyzátoru se po oddestilování éterické frakce získá zbylá nezreagovaná C₄-frakce, která obsahuje kolem 30 % n- a i-butanu a zbytek tvoří n-buteny, takže tento produkt je výhodný jako surovina pro alkylaci.

Výtěžky éterické frakce připravené z C₄-frakce závisí především na složení výchozí C₄-frakce, na použitém katalyzátoru, pracovních podmínkách apod.

Produkt éterifikace C₄-frakce s metanolem obsahuje po vyprání vodou a vysušení přes molekulová síta kolem 95 % hmot. terc. butylmetyleteru a má výborné motorové vlastnosti, tj. vysoké oktanové číslo a výborný bod varu kolem 55 °C, jak je patrné z hodnot uvedených v tabulce:

	Produkt éterifikace	alkylát	metanol
Oktan. čís. VM	110	96	105
MM	95	96	90
(V + M/2)	102,5	95	97,5
bod varu, 50 % obj. °C	55	105	65
tlak par podle Reida při 38 °C v kPa	58	35	40

Výhody spočívající v použití éterického produktu jako komponenty autobenzinu jsou mimo jiné v tom, že výfukové zplodiny z motoru mají nižší obsah CO a kyslíčků dusíku (NO_x).

Příklad

C₄-frakce po extrakci butadienu v množství 560 g byla spolu s bezvodým metanolem 320 g v tlakovém reaktoru uvedena do styku s 10 g sulfonovaného katexu na bázi

styrendivinylbenzenové pryskyřice obsahující 8 % hmot. divinylbenzenu za teploty 70 až 80 °C a tlaku 1,0 MPa po dobu asi 1 hod., načež byl obsah reaktoru vypuštěn do destilační kolony a oddestilovány nezreagované podíly přes hlavu kolony, zatímco ze spodku kolony byl získán éterický produkt, který byl proprán vodou a vysušen přes molekulové síto. Složení výchozí suroviny a nezreagovaných podílů je uvedeno v tabulce:

		suřoviny	nezreagované podíly
izobutan	% hmot.	4,0	11,7
n-butan	% hmot.	10,5	22,5
buten-1	% hmot.	21,5	31,8
izobuten	% hmot.	42,5	4,0
trans-buten-2	% hmot.	12,5	19,5
cis-buten-2	% hmot.	8,8	10,4
butadien-1,3	% hmot.	0,2	0,1
		100,0	100,0

Éterická frakce, jejíž výtěžek činil 350 g, měla po proprání vodou a vysušení toto složení:

	éterická frakce
měrná hmotnost při 20 °C	0,740
dest. rozmezí, °C	50 až 55
tlak par podle Reida	
při 38 °C, Torrů	434
oktan. čís. MM	98,5
VM	114,0
terc. butylmetyléter, % hmot.	95

Produkt éterifikace je možno kromě pro motorické účely využít i jinak, např. jako rozpouštědla apod.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob zpracování butan-butenové frakce po extrakci butadienu s alkoholy v přítomnosti kationtměničů jako katalyzátorů, vyznačený tím, že butan-butenová frakce obsahující pod 1 % hmot. butadienu a 35 až 50 % hmot. isobutylenu se spolu s alkoholem uvede při teplotě 40 až 150 °C a tlaku 0,1 až 5,0 MPa do styku s kationtměničem na bázi sulfonovaného styren-divinylového

kopolymeru obsahujícího 5 až 20 % hmot. divinylbenzenu a nejméně jednu skupinu SO₃H na benzenové jádro, aktivované tepelně při 110 °C, s obsahem vody pod 1 % hmot. a získaný produkt éterifikace destilačního rozmezí 50 až 62 °C se oddělí o nezreagované butan-butenové frakce destilačně.