

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



URZĄD
PATENTOWY
RP

OPIS PATENTOWY

155 687

Patent dodatkowy
do patentu nr 135 131

Zgłoszono: 88 09 07 /P. 274574/

Pierwszeństwo —

Zgłoszenie ogłoszono: 90 03 19

Opis patentowy opublikowano: 1992 09 30

Int. Cl.⁵ C07C 41/06
C07C 43/04

GZYTELNI
OGÓLNA

Twórcy wynalazku: Stanisław Grzeczowski, Sławomir Byczuk, Kazimierz Frączek,
Stanisław Mańka, Mirosław Konopka, Ludwik Chrapkowski,
Konrad Jaskóła, Wiesław Żylik, Andrzej Bańkowski

Uprawniony z patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Rafineryjnego,
Płock Biała Nowa /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA ETERU METYLO-TERT-BUTYLOWEGO

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania czystego eteru metylo-tert-butyłowego na drodze reakcji metanolu z izobutylenem w obecności kwaśnej żywicy jonowymiennej jako katalizatora.

Sposób znany z polskiego opisu patentowego nr 135 131 polega na tym, że wytwarzanie eteru metylo-tert-butyłowego prowadzi się w układzie składającym się ze strefy reakcji, którą stanowi reaktor zbiornikowy bez wewnętrznych elementów odbioru ciepła, zawierający stałe złożo katalizatora, oraz strefy rozdziału mieszaniny poreakcyjnej, którą stanowi kolumna destylacyjna. Ze szczytu kolumny odbiera się nieprzereagowane węglowodory, z dołu kolumny odprowadza się czysty eter, zaś odbieraną jako frakcję boczną mieszaninę eteru i metanolu zawraca się do reaktora zbiornikowego, do którego wprowadza się jednocześnie frakcję węglowodorów C₄ zawierającą izobutylen, oraz metanol. Reakcję prowadzi się w fazie ciekłej, w temperaturze od 323 do 373 K, a stosunek ilości zawracanej frakcji do ilości czystego izobutyleny wprowadzanego do strefy reakcji wynosi od 5:1 do 15:1. W trakcie badań nad procesem wytwarzania eteru metylo-tert-butyłowego okazało się, że sposób przedstawiony w opisie do patentu nr 135 131 można znacznie ulepszyć jeśli eteryfikację prowadzi się w strefie reakcji uzupełnionej o reaktor rurkowy z wewnętrznym odbiorem ciepła w przestrzeni międzyrurkowej.

Istota sposobu polega na tym, że do cyrkulacyjnego reaktora zbiornikowego do którego zawraca się frakcję boczną z kolumny destylacyjnej, podaje tylko część strumienia świeżej frakcji izobutylenowej wynoszącą od 10 do 30% wagowych, zaś pozostałą część tego strumienia, wynoszącą od 90 do 70% wagowych, poddaje się najpierw reakcji z metanolem w reaktorze rurkowym i dopiero otrzymaną mieszaninę poreakcyjną wprowadza się do cyrkulacyjnego reaktora zbiornikowego. Reakcję w reaktorze rurkowym prowadzi się przy stosunku molowym alkoholu do izobutyleny wynoszącym od 1,1 do 1,6 korzystnie od 1,2 do 1,4, natomiast w reaktorze zbiornikowym stosunek ten wynosi od 1,1 do 2,5. Mieszaninę poreakcyjną z reaktora zbiornikowego kieruje się do kolumny rektyfikacyjnej.

Aby wyjaśnić na czym polega ulepszenie sposobu wytwarzania eteru metylo-tert-butyłowego uzyskane dzięki uzupełnieniu strefy reakcji o reaktor rurkowy oraz opisanemu wyżej sposobowi podziału frakcji izobutylenowej między dwa reaktory, konieczne jest podkreślenie wielorakości skutków, ściśle ze sobą sprzężonych, jakie wywołuje odbiór frakcji bocznej z kolumny rektyfikacyjnej i zawracanie jej do strefy reakcji. Jednym z nich jest osiągnięcie efektywnego rozdziału trudnej do rozdzielania mieszaniny poreakcyjnej w bardzo prostym układzie rozdzielania. Inne zaś, dotyczące strefy reakcji w której to strefie zawracana frakcja jednocześnie pełni funkcję czynnika odbioru ciepła reakcji jak i wpływa w sposób znaczący na skład reagującej w reaktorze zbiornikowym mieszaniny, polegają na wytwarzaniu w sposób nieoczekiwany, sprzyjających warunków reakcji. Reakcja przebiega z dobrą selektywnością i zadawalającym stopniem konwersji izobutyleny do eteru metylo-tert-butyłowego.

Ilość zawracanej frakcji może zmieniać się w określonych w opisie granicach, przy czym z jednej strony ilość ta zależy od miejsca odbioru frakcji z kolumny rektyfikacyjnej, a z drugiej strony podporządkowana jest konieczności wytworzenia takich warunków w złożonym, z punktu widzenia kinetyki reakcji, układzie reakcyjnym w reaktorze zbiornikowym, aby reakcja przebiegała w pożądanym, opisanym wyżej sposób. Dzięki uzupełnieniu strefy reakcji o reaktor rurkowy, oraz dzięki równoległemu podawaniu frakcji izobutylenowej do reaktora rurkowego i zbiornikowego, który to sposób podawania pozwala na utrzymanie w obu reaktorach korzystnego stosunku molowego metanolu do izobutyleny, bez wprowadzenia zbyt dużego nadmiaru alkoholu, wszystkie korzystne skutki sposobu według opisu patentowego nr 135 131 osiągnąć można przy znacznie mniejszej ilości zawracanej frakcji bocznej. Ten dodatkowy efekt jest bardzo istotny z punktu widzenia przemysłowego stosowania wynalazku. Wykorzystać można go w dwojaki sposób, bądź przez znaczące zintensyfikowanie procesu wytwarzania eteru, bądź przez wydajne zmniejszenie pojemności reaktora zbiornikowego i pojemności oraz wydajności układu zawracania frakcji bocznej. Uniknięcie większego nadmiaru alkoholu niż wymaga tego przebieg reakcji jest bardzo ważne z uwagi na trudności występujące przy rozdzielaniu mieszaniny poreakcyjnej, której składniki tworzą z alkoholem układy azeotropowe.

Sposób według wynalazku objaśniony jest bliżej w przykładzie, w oparciu o rysunek, na którym schematycznie przedstawiono układ technologiczny do stosowania sposobu.

P r z y k ł a d . Proces otrzymywania eteru metylo-tert-butyłowego prowadzi się w sposób ciągły. Frakcję izobutylenową pochodzącą z procesu krakingu katalitycznego o następującym składzie: propan 0,23% wagowych, i-butan 40,17% wagowych, n-butan 0,92% wagowych, i-butylen 33,07% wagowych, buten-1 25,15% wagowych, butadien-1,3 0,46% wagowych, pobiera się przewodem 1 w ilości 1025 kg/godz. i dzieli na dwa strumienie. Jeden ze strumieni, stanowiący 75% wagowych całości, podaje się przewodem 2, miesza z metanolem podawanym w ilości 207 kg/godz. przewodem 4 i mieszaninę wprowadza się do reaktora rurkowego 5, zawierającego złożo katalizatora w przestrzeni rurkowej. Stosunek molowy metanolu do izobutyleny wynosi 1,4. Reakcję esteryfikacji prowadzi się w temperaturze 323-333 K odbierając ciepło reakcji w przestrzeni międzyrurkowej. Mieszaninę poreakcyjną, w ilości 976 kg/godz. opuszczającą reaktor rurkowy 5 przewodem 6 miesza się z drugą częścią frakcji izobutylenowej wynoszącą 25% wagowych całości i doprowadzoną przewodem 3, oraz frakcją boczną w ilości 2050 kg/godz. doprowadzoną przewodem 7 z kolumny rektyfikacyjnej 8. Otrzymaną mieszaninę podaje się do cyrkulacyjnego reaktora zbiornikowego 9, nie zawierającego wewnętrznego odbioru ciepła.

Skład mieszaniny poreakcyjnej z reaktora rurkowego 5 jest następujący: propan 0,18% wagowych, i-butan 31,63% wagowych, n-butan 0,72% wagowych, i-butylen 2,76% wagowych, buten-1 19,80% wagowych, butadien-1,3 0,36% wagowych, eter metylo-tert-butyłowy 36,60% wagowych, alkohol metylowy 7,95% wagowych.

Zawracana z dolnej części kolumny rektyfikacyjnej 8 frakcja boczna zawiera: eter metylo-tert-butyłowy 96% wagowych, metanol 4% wagowych.

Reakcja eteryfikacji w cyrkulacyjnym reaktorze zbiornikowym 9 przebiega przy stosunku molowym metanolu do izobutyleny wynoszącym 2,5, ciśnieniu 1,3 MPa i temperaturze na wyjściu z reaktora 353 K. Wzrost temperatury na złożu katalizatora wynosi 15 deg.

Mieszaninę poreakcyjną z reaktora zbiornikowego 9, w ilości 3282 kg/godz. wprowadza się przewodem 10 do kolumny rektyfikacyjnej 8. Ciśnienie na szczycie kolumny wynosi 0,6 MPa, a temperatura dołu 398 K. Ze szczytu kolumny odbiera się przewodem 11 nie prze-reagowane węglowodory zawierające 1,2% wagowych izobutyleny. Frakcję boczną odbiera się z dolnej części kolumny przewodem 7, a z dołu kolumny przewodem 12 odprowadza się eter metylo-tert-butyłowy w ilości 519 kg/godz. o składzie: eter metylo-tert-butyłowy 98,05% wagowych, metanol 1,40% wagowych, alkohol tert-butyłowy, dwuizobutylen 0,60% wagowych.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób wytwarzania eteru metylo-tert-butyłowego w reakcji eteryfikacji izobutyleny z frakcji izobutylenowej metanolem stosowanym w nadmiarze, w temperaturze 323-373 K, w obecności kationitu jako katalizatora, polegający na tym, że mieszaninę poreakcyjną poddaje się procesowi rektyfikacji pod ciśnieniem 0,6-1 MPa, przy czym ze szczytu kolumny w temperaturze 320-350 K odbiera się nieprzereagowane węglowodory, z dołu kolumny, w temperaturze 390-420 K odprowadza się czysty eter, a jako frakcję boczną odbiera się, w temperaturze 360-410 K, mieszaninę metanolu i eteru, ewentualnie wraz z węglowodorami, o zawartości 3-8% wagowych metanolu, którą to frakcję zawraca się do strefy reakcji w proporcji wagowej 5:1 - 15:1 w stosunku do ilości czystego izobutyleny wprowadzonego do strefy reakcji, według patentu nr 135 131, z n a m i e n n y t y m, że frakcję boczną zawraca się do strefy reakcji złożonej z reaktora rurkowego i reaktora zbiornikowego, przy czym frakcję boczną wprowadza się do reaktora zbiornikowego, do którego jednocześnie podaje się część frakcji izobutylenowej, wynoszącą od 10 do 30% wagowych całej ilości tej frakcji, i mieszaninę poreakcyjną z reaktora rurkowego, w którym poddaje się reakcji z metanolem pozostałą część frakcji izobutylenowej, wynoszącą od 70 do 90% wagowych, przy czym stosunek molowy alkoholu do izobutyleny w reaktorze rurkowym utrzymuje się na poziomie od 1,1 do 1,6, a w reaktorze zbiornikowym od 1,1 do 2,4, po czym mieszaninę poreakcyjną z reaktora zbiornikowego wprowadza się do kolumny rektyfikacyjnej.

