

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

211 035 B

(21) A bejelentés ügyszáma: 2556/91
(22) A bejelentés napja: 1991. 07. 31.
(30) Elsőbbségi adatok:
21160 A/90 1990. 08. 01. IT

(51) Int. Cl.⁶

C 07 C 41/06
B 01 D 3/00

(40) A közzététel napja: 1992. 03. 30.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1995. 09. 28.

(72) Feltalálók:

Ancillotti, Francesco, San Donato Milanese (IT)
Lupieri, Maria, Milánó (IT)
Sanfilippo, Domenico, Paullo/Milánó (IT)

(73) Szabadalmasok:

Snamprogetti S.p.A., Milánó (IT)
Eniricerche S.p.A., Milánó (IT)
Ecofuel S.p.A., Milánó (IT)

(74) Képviselő:

S.B.G. & K. Budapesti Nemzetközi Szabadalmi
Iroda, Budapest

(54)

Eljárás tercier-alkil-éterek előállítására

(57) KIVONAT

A találmány tárgya tercier-alkil-éterek, főként metil-terc.-butil-éter előállítására izoolefinekből és alifás alkoholokból, melynek során:

- az izoolefint és adott esetben az alifás alkohol egy részét tartalmazó szénhidrogénáramot táplálnak a tálcákkal rendelkező frakcionáló oszlopba, ahol a tálcák egy része katalitikus töltettel van ellátva;
- az alifás alkohol legalább egy részét a frakcionáló oszlop tetejéhez közeli részen adagolják be;
- az izoolefint a katalizátorágyat hordozó tálcákon reagáltatják az alifás alkohollal; s a katalizátorágyat a reakcióelegybe merítik;

- a képződő terc.-alkil-éter terméket a reakcióba nem lépett szénhidrogéntől, alkoholtól és alkohol-szénhidrogén azeotróp elegzektől elkülönítik és az étert, részben desztillációs tányérokon, részben pedig a katalizátorágyat hordozó tányérokon választják el az egyéb vegyületektől; fénétermékként gyakorlatilag tiszta étert nyernek ki; 200–3000 kPa nyomástartományban, szobahőmérséklettől 200 °C-ig terjedő hőmérsékleten.

Az eljárás azzal jellemezhető, hogy tálcákkal ellátott frakcionáló oszlopban a folyékony reakcióelegyet rögzített katalizátorágyakat hordozó tálcákon, a frakcionáló oszlop tengelyéhez viszonyítva keresztirányban.

A találmány tárgya izoolefinekből és alifás alkoholokból reaktív desztillációval tercier-alkiléterek, különösen metil-terc-butil-éter előállítására szolgáló eljárás, melynek során

- az izoolefint és adott esetben az alifás alkohol egy részét tartalmazó szénhidrogénáramot táplálunk a tálcákkal rendelkező frakcionáló oszlopba, ahol a tálcák egy része katalitikus töltettel van ellátva;
- az alifás alkohol legalább egy részét a frakcionáló oszlop tetejéhez közeli részen adagoljuk be;
- az izoolefint a katalizátorágyat hordozó tálcákon reagáltatjuk az alifás alkohollal; s a katalizátorágyat a reakcióelegybe merítjük;
- a képződő terc.-alkiléter terméket a reakcióba nem lépett szénhidrogéntől, alkoholtól és alkohol-szénhidrogén azeotrop elegyeiktől elkülönítjük és az étert, részben desztillációs tényérokön, részben pedig a katalizátorágyat hordozó tényérokön választjuk el az egyéb vegyületektől; fénéktermékként gyakorlatilag tiszta étert nyerünk ki; 200–3000 kPa nyomástartományban, szobahőmérséklettől 200 °C-ig terjedő hőmérsékleten.

A továbbiakban az egyszerűség kedvéért egyes esetekben a metil-terc.-butil-éter előállítását tárgyaljuk, bár az eljárás teljes mértékben alkalmas más tercier-alkiléterek előállítására is, mivel az egyes komponensek illetve reakciótermékek forráspontjai közötti különbségek azonos nagyságrendbe esnek.

A találmány szerinti eljárás alkalmazható minden olyan esetben, ahol a reakció körülményei megfelelnek a desztilláció körülményeinek, s amelyben a reakcióba lépő egy vagy több komponens forráspontja eltér a reakció során képződő egy vagy több termék forráspontjától.

Ipari méretekben a metil-terc.-butil-éter (MTBE) előállítására 4 szénatomos szénhidrogén áramban bevitt izobutilént reagáltatnak katalizátor jelenlétében metanollal, a katalizátor általában sztirol-divinil-benzol gyantából áll, s a reakció hőmérséklet szobahőfoktól kb. 100 °C-ig terjedhet (hivatkozunk a 3 979 461 sz. USA-beli és az 1 012 686 sz. olasz szabadalmi leírásokra).

A saját bejelentésünket képező 1 137 527 sz. olasz szabadalmi leírás az MTBE előállítására és a metil-terc.-butil-éter reakcióterméknek a szénhidrogénektől és egyéb kísérő vegyületektől való elválasztására tálcás frakcionálóberendezést alkalmaz, ahol egyes tálcák szferikus katalizátor szemcsékből kialakított katalizátorágyat tartalmaznak.

Az előbb hivatkozott szabadalmi leírás olyan katalizátor terek sorozatát alkalmazza, melyekben a felfelé áramló folyadék- és gőzáram olyan katalizátorágyakon halad keresztül, melyeket minden esetben folyadékréteg borít.

Sajnálatos módon az eljárás során esetenként problémák merülhetnek fel, mivel egyes üzemeltetési körülmények között a katalizátorágyak által okozott nyomásesés igen nagy, s ez különösen a vastag katalizátorágyas rendszereknél fordulhat elő.

A 4 471 154 sz. USA-beli szabadalmi leírásban desztillációs reaktort ismertetnek, amelyben a desztilláció fokozatokban, katalizátort tartalmazó tálcákon megy végbe, katalizátorágyakon. A katalizátorágyakat a tálcán felfelé áthaladó gőz fázis fluidizálja. A folyadék- és gőzfázisokat ellenirányban áramoltatják, annak érdekében, hogy a katalizátorágyak kívánt expanzióját és fluidizációját biztosítsák, és ezáltal a kialakuló nyomásesés fontos hátrányát jelenti a hivatkozott leírás szerint megvalósított reaktornak.

A közelmúltban nyilvánosságra jutott 4 847 431 sz. USA-beli szabadalmi leírás értelmében az áramlás-dinamikai problémák nagy része megoldható, oly módon, hogy a folyadékot ellenáramban vezetik át a katalizátorágyakon, miközben fenntartják a felfelé irányuló gőzáramot.

Mindazonáltal, a katalizátorágyak által előidézett nyomásesés még így is túlságosan nagy.

Vizsgálataink során azt tapasztaltuk, hogy amennyiben a folyadékfázist keresztirányban, tálcákon elhelyezett rögzített katalizátorágyakon vezetjük át, az előidézett nyomásesés lényegesen csökkenthető.

A találmány célja tehát tercier-alkiléterek, s köztük elsődlegesen metil-terc.-butil-éter (MTBE) előállítása izoolefinekből és alifás alkoholokból; az eljárásra jellemző, hogy a tálcákkal ellátott frakcionáló oszlopban a folyékony reakcióelegyet rögzített katalizátorágyakon áramoltatjuk át, a katalizátorágyakat hordozó tálcákon, a frakcionáló oszlop tengelyéhez viszonyítva keresztirányban.

A „keresztirányú” jelző egyben magába foglalja azt is, hogy a rögzített katalizátorágyakhoz képest sugárirányú az áramlás. Ez részletesebben kifejtve azt jelenti, hogy a folyékony fázis árama irányulhat egyrészt a külső fal belsejétől a belső fal felé vagy bentről kifelé, tehát a rögzített katalizátorágy belső falától kifelé, vagy az egyik oldalról a másik oldalra, azaz a katalizátorágy egyik, a folyadékáramot a felette lévő tálcáról levezető csőhöz közeli végétől, ugyanezen rögzített katalizátorágy ellentétes oldalon lévő fala irányába.

A találmány szerinti eljárás során alkalmazott nyomás – amint említettük – az 500–3000 kPa közötti nyomástartományt öleli fel, előnyös azonban az 500–2000 kPa nyomás alkalmazása; az alkalmazott hőmérséklet szobahőmérséklettől 200 °C-ig terjedhet, előnyösen 45–150 °C-ot alkalmazunk.

A frakcionáló oszlop refluxarányát 0,5–15 közötti értéken tartjuk, előnyös az 1–10 közötti refluxarány.

A katalizátor töltet szemcsés, hengeres vagy gömböses részecskékből áll, általánosságban pedig minden olyan részecske-forma alkalmazható, mely előnyösen elállítható és felhasználható. A katalizátorként alkalmazott részecskék lehetnek aprók is, így például gömböses részecskék esetében megengedett a 0,5–1 mm közötti átmérő.

A találmány szerinti eljárást a reaktív desztillációt alkalmazó eljárásokban használható megfelelő berendezés segítségével folytatjuk le; ide sorolhatók azok az eljárások, melyekben a kémiai egyensúlyban lévő reakcióterméket és kiindulási anyagokat forráspont viszo-

nyaik alapján könnyen és ipari szempontból is előnyösen választhatjuk el egymástól.

Az ilyen berendezés különösen alkalmas tercier-alkiléterek, mint például MTBE, ETBE (etil-terc.-butil-éter), TAME (terc.-alkil-metil-éter) valamint propilénből és benzolból kiindulva izopropil-benzol előállítására, továbbá alkalmazható például MTBE-ből izobutilén előállítására, valamint izoparaffinoknak olefinekkel való alkilezésére.

A találmány szerinti reaktív desztillációt megvalósító berendezés egy, a katalizátort tartalmazó tálcát és lehetőleg egy hagyományos tálcát tartalmazó egységet vagy több ilyen egységet tartalmaz, és a katalizátort tartalmazó tálca egy vagy több olyan elemből áll, melyek mindegyike egy rögzített katalizátorágyat, két levezetőcsövet és egy nem-katalitikus teret tartalmaz. A katalizátorágy megfelelő hordozóval rendelkezik, mely egyrészt biztosítja, hogy a folyékony reakcióelegy a berendezés tengelyéhez viszonyítva keresztirányban áramoljék át a rögzített katalizátorágyon, másrészt rögzíti és hordozza a katalitikus töltetet.

A találmány szerinti eljárást a továbbiakban a jobb érthetőség kedvéért a gyakorlati megvalósítást szemléltető, de a találmányt nem korlátozó ábrák alapján ismertetjük részleteiben.

Az ábrákon a frakcionáló oszlop katalitikus egységeinek különböző lehetséges kialakításait mutatjuk be, a kialakításnál az az alapelv, hogy a berendezés tegye lehetővé a reakcióelegy keresztirányú, azaz sugárirányú áramoltatását a rögzített katalizátorágyon keresztül.

Az egyszerűség kedvéért az ábrákon egy elemes, katalizátort tartalmazó tálcákat mutatunk be.

Az 1. ábra (a) és (b) részein a berendezésnek azt a részletét emeljük ki, mely hagyományos 1 desztillációs tányért – melynek lehetséges kialakítási módjai: perforált tálcás, szeleptányéros vagy folyadéksapkás – és egy 2 katalizátort tartalmazó tálcát tartalmaz, az utóbbi a 3 rögzített katalizátorágyból, a két 4 és 5 levezetőcsőből és a 6 nem-katalitikus térből áll.

A 7 folyékony reakcióelegy az 5 levezetőcsövön keresztül folyik lefelé az 1 desztillációs tányérra, majd innen a 4 levezetőcsövön keresztül folyik tovább lefelé a 2 katalizátort tartalmazó tálca irányába, ahol a berendezés tengelyéhez képest keresztirányban a 3 rögzített katalizátorágy külső falától a belső fal irányába keresztül áramlik a 3 rögzített katalizátorágyon.

Miután áthalad a 3 rögzített katalizátorágyon, a reakcióelegy a 6 nem-katalitikus térbe jut, majd innen az 5 levezetőcsövön keresztül a készülék alsóbb részébe kerül, mely adott esetben szintén tartalmazhat egy vagy több desztillációs tányért vagy egy vagy több, katalizátort tartalmazó tálcát vagy ezek megfelelő kombinációit.

A 2 katalizátort tartalmazó tálca 8 alsó része csak azon a területén van perforálva, ahol a tálca a 3 rögzített katalizátorágyat tartalmazza, míg a 9 felső rész előnyösen zárt vagy perforált a 3 rögzített katalizátorágyat tartalmazó részen és nyitott a 6 nem-katalitikus térnek megfelelő részén.

A 10 gőzök a 8 alsó részen áthaladva érintkeznek a

3 rögzített katalizátorágy egy részével, áthaladnak a 6 nem-katalitikus téren, majd végül elérik az 1 desztillációs tányért.

A 2. ábra (a) és (b) részein a készüléknek az 1. sematikus ábrán bemutatotthoz hasonló részleteit ábrázoljuk, azzal az eltéréssel, hogy a 2 katalizátort tartalmazó tálca 8 alsó része perforálva van a 6 nem-katalitikus térrel érintkező részen is, s így a 10 gőzök egy része elkerüli a 3 rögzített katalizátorágyat.

A 3. ábra (a) és (b) részein bemutatásra kerülő részletek analógok a 2. ábrán bemutatottakkal, azzal az eltéréssel, hogy a 2 katalizátort tartalmazó tálca 8 alsó része csak a 6 nem-katalitikus térrel érintkező részen van perforálva, s így a gőzök teljes mennyisége elkerüli a 3 rögzített katalizátorágyat.

A 4. ábra (a) és (b) részein a készüléknek az előző ábrákon bemutatottakkal analóg részleteit ábrázoljuk vázlatosan, azzal az eltéréssel, hogy a 3 rögzített katalizátorágy a 11 csövekkel van ellátva, s ezeken keresztül a 10 gőzök a 2 katalizátort tartalmazó tálca alatti tányérról az 1 hagyományos desztilláló tányér irányába áramolnak. A 8 alsó rész csak a 11 csövekkel érintkező részen van perforálva, hogy lehetővé tegye a gőzök átáramlását.

Az 5., 6., 7. és 8. ábrákon az 1., 2., 3. és 4. ábrákon bemutatottal analóg berendezés-részletek láthatók, azzal az eltéréssel, hogy a folyékony reakcióelegy a 3 rögzített katalizátorágy belső oldalfalától a külső fal irányába áramlik, oly módon, hogy az áramlás iránya keresztirányú a készülék tengelyéhez képest.

A folyékony reakcióelegy, miután átáramlott a 3 rögzített katalizátorágyon, keresztül folyik a 6 nem-katalitikus téren, majd az 5 levezetőcsövön keresztül távozik a készülék lefelé eső részébe, mely adott esetben szintén tartalmazhat egy vagy több desztillációs tányért, vagy egy vagy több, katalizátort tartalmazó tálcát, vagy ezek megfelelő kombinációit.

A 9., 10., 11. és 12. ábrákon a készülék olyan részleteit mutatjuk be, melyek lényegében azonosak az 1., 2., 3. és 4. illetve az 5., 6., 7. és 8. ábrákon bemutatottal, azzal az eltéréssel, hogy a folyékony reakcióelegy a készülék tengelyéhez képest keresztirányban áramlik át a 3 rögzített katalizátorágyon az egyik oldalfaltól a másikig, például a készülék felső részéből a folyékony fázist levezető részhez közeli oldalfaltól a katalizátorágy másik faláig.

Amennyiben egy adott, katalizátort tartalmazó tálcán több elemet is alkalmazhatunk, akkor az egy vagy több 5 levezetőcső folyadékárama megoszlik az egyes elemek között.

Példa

15 t% izobutilént tartalmazó telített és telítetlen 4 szénatomos szénhidrogénekből álló elegyet táplálunk az ábrákon vázlatosan bemutatottal azonos típusú berendezésbe, a berendezés több, katalizátort tartalmazó tálcát és desztilláló tányért tartalmaz, katalizátorként szulfonált sztirol-divinil-benzol gyantát alkalmazunk; a találmány szerinti eljárás során a készüléket 10 bar nyomással, 1-es reflux aránnyal üzemeltetjük, az üze-

melési hőmérséklet 65–140 °C között van, az izobutílen metil-terc.-butil-éterre alakulásánál tapasztalható konverzió több mint 95%.

Fenéktermékként nagy tisztaságú MTBE-t kapunk, a fejpárlat pedig egyáltalán nem tartalmaz MTBE-t.

Ugyanehhez az eredményhez vezetett az a megvalósítási mód is, ahol két katalizátort tartalmazó tálca fog közre egy desztillációs tányért.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás tercier-alkil-éterek, főként metil-terc.-butil-éter (MTBE) előállítására izoolefinekből és alifás alkoholokból, melynek során:

- az izoolefint és adott esetben az alifás alkohol egy részét tartalmazó szénhidrogénáramot táplálunk a tálcákkal rendelkező frakcionáló oszlopba, ahol a tálcák egy része katalitikus töltettel van ellátva;
- az alifás alkohol legalább egy részét a frakcionáló oszlop tetejéhez közeli részen adagoljuk be;
- az izoolefint a katalizátorágyat hordozó tálcákon reagáltatjuk az alifás alkohollal; s a katalizátorágyat a reakcióelegybe merítjük;
- a képződő terc.-alkil-éter terméket a reakcióba nem lépett szénhidrogéntől, alkoholtól és alkohol-szénhidrogén azeotrop elegyektől elkülönítjük és az étert, részben desztillációs tányérok, részben pedig a katalizátorágyat hordozó tányérokon választjuk el az egyéb vegyületektől; fenéktermékként gyakorlatilag tiszta étert nyerünk ki; 200–3000 kPa nyomástartományban, szoba-

hőmérséklettől 200 °C-ig terjedő hőmérsékleten; *azzal jellemezve*, hogy a tálcákkal ellátott frakcionáló oszlopban a folyékony reakcióelegyet rögzített katalizátorágyakon áramoltatjuk át, a katalizátorágyakat hordozó tálcákon, a frakcionáló oszlop tengelyéhez viszonyítva keresztirányban.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakcióelegyet a frakcionáló oszlop tengelyéhez képest sugár irányban áramoltatjuk át a katalizátort tartalmazó ágyon, a rögzített katalizátorágyon.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakcióelegyet a frakcionáló oszlop tengelyéhez képest keresztirányban áramoltatjuk, a katalizátort tartalmazó tálcán az egyik faltól a másik falig, és a rögzített katalizátorágyak katalizátort hordozó tálcákon vannak elhelyezve

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a működési nyomást 500–2000 kPa között, és a hőmérsékletet 45–150 °C között választjuk meg.

Hivatkozási számok jegyzéke

1 hagyományos desztillációs tányér

2 katalizátort tartalmazó tálca

3 rögzített katalizátorágy

4 levezetőcső

5 levezetőcső

6 nem-katalitikus tér

7 folyékony reakcióelegy

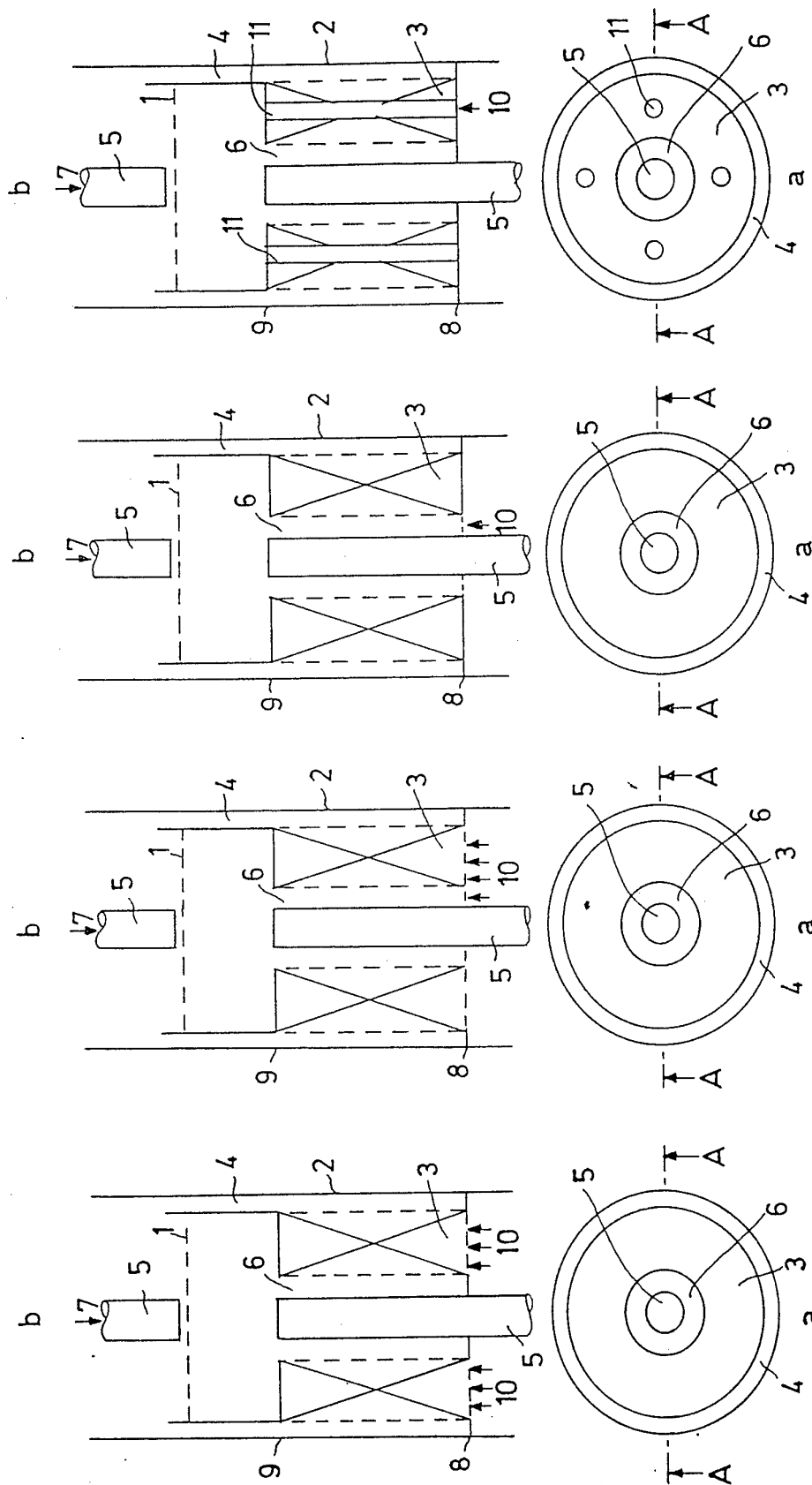
8 katalizátort tartalmazó tálca alsó része

9 katalizátort tartalmazó tálca felső része

10 felszálló gőzök

11 csövek.

Sez. A-A

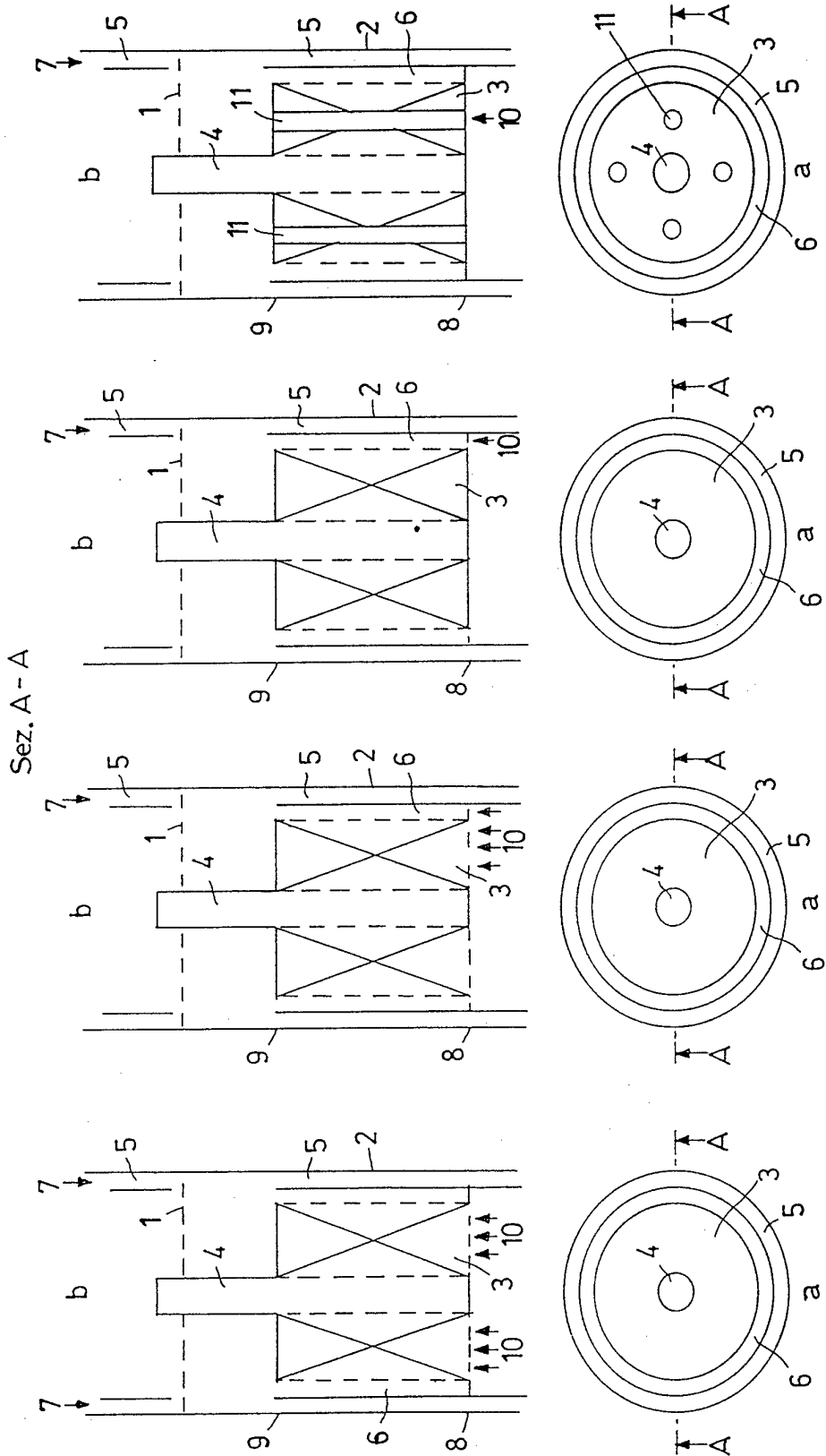


1. ábra

2. ábra

3. ábra

4. ábra



8. ábra

7. ábra

6. ábra

5. ábra

