



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

199 849

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Přihlášeno 18 06 76

(21) PV 4021-76

(51) Int. Cl.³ C 07 C 31/12

// C 07 C 57/14⁵

(40) Zveřejněno 30 11 79

(45) Vydáno 30 08 82

(75)

Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY

KAVALA MIROSLAV ing., NOVÁKY

KOPERNICKÝ IVAN ing., BRATISLAVA

MIHÁLY FRANTIŠEK ing., BRATISLAVA

RÉVUS MILOŠ ing., BRATISLAVA a

KABEŠ VLASTIMIL ing., BRATISLAVA

(54) Spůsob výroby terciárního butanolu a maleinanhydridu

Účelom vynálezu je komplexne petrochemicky zhodnotiť zmes nasýtených i nenásýtených uhľovodíkov z krakovania, najmä však pyrolýznej C_4 -frakcie z pyrolýzy benzínu a vyšších ropných frakcií. Dosiahne sa to dvojstupňovým procesom, kde v prvom stupni selektívne reagujú izobutén s vodou na tero-butylalkohol za katalýzy silnokyslým ionomeničom a v druhom stupni sa zvyšok uhľovodíkov podrobí oxidácii s cieľom získať maleinanhydrid. Neskonvertovaná zmes uhľovodíkov sa recirkuluje, alebo sa použije ako vysokoenergetické palivo.

Podľa tohto vynálezu sa komplexne petrochemicky zhodnocuje zmes nasýtených i nenasýtených uhľovodíkov z krakovania, najmä však pyrolýzna C_4 frakcia z pyrolýzy benzínu a vyšších ropných frakcií, na súčasnú výrobu terciárneho butanolu a maleínanhydridu.

Známa je výroba terciárneho butanolu účinkom zriedenej kyseliny sírovej (65 %) na pyrolýznu C_4 frakciu [Asinger F.: Die petrochemische Industrie, str. 1081-1083, Akademie-Verlag, Berlin (1971)], spätá so zložitým oddaľovaním terciárneho butanolu azeotropickou destiláciou s vodou a oddaľovaním kyseliny sírovej so sýťkov, v prípade potreby ich ďalšieho petrochemického zhodnocovania. Uvedený spôsob sa neriedka využíva na izoláciu izobutylénu zo zmesi olefinov i s parafínmi [Nazarova S.S.: Ž. prikl. chim. 33, 448 (1965)]. Známa je tiež (DAS 1 176 114) kontinuálna výroba terciárneho butanolu z izobutylénu. Nedostatkem týchto postupov je však ich jednodušnosť, neberie sa zreteľ na selektivitu a ďalšie zhodnotenie ostatných zložiek pyrolýznej C_4 frakcie. Platí to aj o výrobe maleínanhydridu na báze uhľovodíkov uvedenej C_4 frakcie, keď na jednej strane je napr. surovinou len butadién so vzduchom a vodnou parou (Jap. pat. 46-22009; 46-25736), ktorý sám osebe je hodnotným monomérom a komonomérom, alebo samotný 1-butén so vzduchom (Jap. pat. 45-22326; 45-21688) na strane druhej. Častejšie však samotné 2-butény so vzduchom (V. Brit. pat. 1 157 117 a USA pat. 3 484 384) alebo pyrolýzna C_4 frakcia (Franc. pat. 2 022 272; V. Brit. pat. 1 291 354), v ktorej sa zasa pre vlastnú syntézu nevyužíva izobutén a n-bután (izobutén sa spaľuje a n-bután ostáva v značnej miere bez zmeny). Napokon zasa na vanadičnano-fosforečných katalyzátoroch pri atómovom pomere V/P = 0,5 až 2 a za prítomnosti promótorov (Cr, Fe, Hf, Zr, La, Ce) je možno vyrábať maleínanhydrid oxidáciou alkánov a cykloalkánov C_4 až C_{10} pri teplotách 420 až 600 °C (USA pat. 3 888 886). Pravda, pyrolýzna C_4 frakcia je vždy zmesou uhľovodíkov, pričom je účelné komponenty, ktoré sa nemôžu konvertovať na maleínanhydrid, pred použitím oddeliť, ako napr. izobutén, prípadne aj butadién, ktorý zasa je až príliš drahou surovinou pre výrobu maleínanhydridu. Naproti tomu je potrebné veliť také reakčné podmienky, aby okrem butadiénu a n-buténov aj n-bután bol surovinou pre maleínanhydrid.

Uvedené technické problémy v prípade aplikácie zmesi nasýtených i nenasýtených C_4 uhľovodíkov na súčasnú výrobu tero-butanolu a maleínanhydridu rieši spôsob podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby tero-butanolu a maleínanhydridu z pyrolýznej C_4 frakcie, s výhodou vopred zbavenej butadiénu, uskutočňuje tak, že pyrolýzna C_4 frakcia sa uvádza spolu s vodou, s výhodou vo forme vodnej pary, pri teplote 40 až 160 °C, s výhodou 50 až 120 °C, do kontaktu s tzv. "anolyekyselinami", s výhodou so silnokyslým katechom, pri tlaku atmosferickom až 10 MPa, s výhodou 0,5 MPa až 3 MPa, pričom z vytvoreného reakčného produktu, v podstate zbaveného izobuténom reakciou s vodou na tero-butanol, s výhodou rektifikáciou a zmes uhľovodíkov sa vedie spolu s pridávaným plynom obsahujúcim kyslík, s výhodou so vzduchom alebo kyslíkom, prípadne tiež v zmesi s vodnou parou, pri teplote 350 až 650 °C, s výhodou 400 až 550 °C, na oxidačný katalyzátor, pričom z reakčnej zmesi sa maleínanhydrid známym spôsobom izoluje a nekonvertovaná zmes uhľovodíkov sa

s výhodou recirkuluje alebo sa aspoň časť odvádza na spaľovanie.

Ako rozpúšťadlá, predovšetkým pre zvýšenie miešateľnosti vody so zmesou uhl'evodíkov, možno použiť étery, dioxán, tetrahydrofurán, najvhodnejšie je však aplikovať terciárny butanol, ktorý nielenže sa vo vode dekenale mieša, ale nedochádza ani ku komplikácii pri delení, lebo samotný je produktom. Vhodné je aplikovať recirkulovaný terciárny butanol s vodou, čím sa ušetrí časť energií na jeho rafináciu. Navyše, hlavne v prípadoch, že sa pridáva do reakčného prostredia hydratácie samotná voda, vhodné je pridávať do vody povrchovoaktívne látky, najmä emulgátory na zvýšenie možnosti povrchového styku izobutylénu s vodou.

Vo funkcii "ansolvokyselín" v prípadoch, že sa reakcia uskutočňuje v plynej, resp. v parnej fáze, je vhodné aplikovať okrem silnokyslých katexov aj rôzne fosforečnanové katalyzátory, napr. P_2O_5 na silikagéli, pemze, na zeolitoch a pod. V prípade aplikácie v kvapalnej fáze najvhodnejšie sú typy nerozpustné vo vode.

V prípade teplôt hydratácie je vhodné pracovať pri teplotách 40 až 160 °C, avšak so zvyšujúcou sa teplotou rýchle klesá selektivita hydratácie, pričom navyše začína prebiehať aj oligomerizácia izobuténu i ďalších olefínov. Preto aplikácia teplôt v rozsahu 65 až 85 °C sa javí ako najvhodnejšia, pri ktorých je aj dostatočná reakčná rýchlosť a ešte dosť vysoká selektivita hydratácie izobutylénu a nízka rýchlosť oligomerizácie olefínov.

Ako oxidačné katalyzátory oxidácie zmesi nasýtených i nenasýtených C_4 uhl'evodíkov na maleinanhydrid prichádzajú do úvahy hlavne kyslíčnikové vanadičnane-fosforečné s prísadami aspoň jedného z prvkov alebo ich zlúčenín (predovšetkým kyslíčnikov) z tejto rady: Cr, Fe, Hf, Zr, Ce, Mo, Ti, W, Ag.

Výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu je technická jednoduchosť, komplexné petrochemické využitie pyrolýznej C_4 frakcie. Ďalej vysoká selektivita jednotlivých reakčných stupňov, pomerne nízka energetická náročnosť a značná flexibilita procesu. V neposlednom rade skutočnosť, že môže odpadnúť stupeň rafinácie, (napr. selektívnou hydrogenáciou alkénov a propadiénu) C_4 frakcie pred izoláciou butadiénu, čím okrem investičných úspor, znížia sa straty butadiénu. Ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Do reaktora naplneného silnokyslým katexom na báze sulfónovanej polydivinylbenzén-styrénovej živice pri teplote 70 ± 3 °C sa kontinuálne privádza zmes uhl'evodíkov pyrolýznej C_4 frakcie (zloženie: 41 % hmot. 1,3-butadiénu; 21,2 % hmot. izobuténu; 15,1 % hmot. 1-buténu; 4,0 % hmot. cis-2-buténu; 4,8 % hmot. trans-2-buténu; 12,3 % hmot. n-butánu; 0,6 % hmot. izobutánu; 0,5 % hmot. C_3 uhl'evodíkov; 0,5 % hmot. C_5 uhl'evodíkov a 0,8 % hmot. acetyléniel'ových uhl'evodíkov a alénu) v množstve $350 \text{ g.l}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ a súčasne $60 \text{ g.l}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ vodného roztoku tere. butanolu o kono. 50 % hmot. Surevý reakčný produkt sa ďalej vedie na destilačnú kolónu, pričom z päty kolóny sa odvádzajú kvapalné produkty,

obsahujúce v podstate tero. butanol (≥ 93 % hmot.), malé množstvo vody a diizobuténov a nepatrné množstvá nižších alkoholov, ktoré sa buď priamo použijú, alebo vedú na rektifikáciu. Vznikne tak $74 \text{ g.l}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ tero. butanolu.

Hlavou kolóny odchádza v podstate zmes C_4 uhľovodíkov, obsahujúca (v % hmot.) 50,2 butadiénu; 1,1 izobuténu; 19,2 1-buténu; 5,1 cis-2-buténu; 6,1 trans-2-buténu; 15,6 n-buténu; 0,8 izobuténu a 2 ostatných C_3 až C_5 uhľovodíkov. Konverzia izobuténu tak dosahuje 96 %, butadiénu asi 3,8 %; 1-buténu asi 0,2 % a 2-buténov približne 0,4 %.

Zmes uhľovodíkov z hlavy kolóny sa potom pri normálnom tlaku mieša so vzduchom až na 1,4 % obj. C_4 uhľovodíkov v zmesi a vedie sa na kyslíčkový oxidačný katalyzátor (13,9 % P_2O_5 ; 4,5 % V_2O_5 ; 2,3 % W_2O_3 ; 0,8 % Cr; 2 % BaO; 0,25 % Ce; 0,2 Fe_2O_3 ; 0,13 % Hf; 0,1 % Hf a 75,4 % TiO_2) pri teplote 490 ± 30 °C pri objemovej rýchlosti 1400 h^{-1} . Výtazok maleínanhydridu dosahuje 48 %, počítané na vstupné C_4 uhľovodíky.

Príklad 2

Do reaktora naplneného silnokyslým kateksom v H-forme (na báze sulfonovanej polydi-vinylbenzénstyrénovej živice) spolu s 10 % obj. fosforečnanového katalyzátora (15 % P_2O_5 na SiO_2) valčekovitého tvaru ($4,5 \times 4,5$ mm), vyhriateho na 80 ± 2 °C sa kontinuálne ($350 \text{ g.l}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) privádza v podstate o 1,3-butadién ochudobnená pyrolýzna C_4 -frakcia (47 % hmot. izobuténu; 1,1 % hmot. butadiénu; 27,6 % hmot. 1-buténu; 6,8 % hmot. cis-2-buténu; 7,4 % trans-2-buténu; 6,4 % hmot. n-buténu; 2,9 % hmot. izobuténu a 0,8 % hmot. zmesi propylén - propán) spolu so $110 \text{ g.l}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ vodného roztoku terciárneho butanolu o konc. 50 % hmot. Surový reakčný produkt sa vedie na destilačnú kolónu, pričom z päť kolón sa odvádzajú kvapalné produkty obsahujúce v podstate terciárny butanol (≥ 94 % hmot.), malé množstvá diizobuténov a nepatrné množstvá nižších alkoholov, ktoré sa buď priamo použijú, alebo vedú na rektifikáciu a časť na recirkuláciu po pridaní vody. Vyrába sa tak asi $208 \text{ g.l}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ terciárneho butanolu.

Hlavou kolóny odchádza zmes C_4 uhľovodíkov, obsahujúca (v % hmot.) 3,4 izobuténu; 1,9 butadiénu; 50,3 1-buténu; 12,4 cis-2-buténu; 13,5 trans-2-buténu; 11,7 n-buténu; 5,3 izobuténu a 1,5 propán - propylénu. Konverzia izobuténu tak dosahuje 96 %, butadiénu približne 5 %, 1-buténu asi 0,2 % a 2-buténov asi 0,5 %.

Zmes uvedených C_4 uhľovodíkov sa potom podobne ako v príklade 1 mieša so vzduchom až na 1,4 % objemových C_4 uhľovodíkov a vedie sa na kyslíčkový katalyzátor, špecifikovaný v príklade 1, pri teplote 490 ± 30 °C, pričom výtazok maleínanhydridu, počítané na vstupné C_4 uhľovodíky, dosahuje okolo 45 %.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby tero-butanolu a maleínanhydridu z pyrolýznej C_4 -frakcie, s výhodou vopred zbavenej butadiénu, vyznačujúci sa tým, že pyrolýzna C_4 -frakcia sa uvádza spolu s vodou, s výhodou vo forme vodnej pary, pri teplote 40 až 160 °C, s výhodou 50 až 120 °C, do kontaktu s tzv. "ansolvokyselinami", s výhodou so silnokyslým katexom, pri tlaku atmosferickom až 10 MPa, s výhodou 0,5 MPa až 3 MPa, pričom z vytvoreného reakčného produktu, v podstate zbaveného izobuténu reakciou s vodou na tero-butanol, sa oddelí zmes C_4 uhl'ovodíkov, pričom zo zvyšku reakčného produktu sa s výhodou izoluje čistý tero-butanol, s výhodou rektifikáciou a zmes uhl'ovodíkov sa vedie spolu s pridávaným plynom obsahujúcim kyslík, s výhodou so vzduchom alebo kyslíkom, prípadne tiež v zmesi s vodnou parou, pri teplote 350 až 650 °C, s výhodou 400 až 550 °C, na oxidačný katalyzátor, pričom z reakčnej zmesi sa maleínanhydrid známym spôsobom izoluje a neskonvertovaná zmes uhl'ovodíkov sa s výhodou recirkuluje alebo sa aspoň časť odvádza na spaľovanie.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že z reakčnej zmesi po hydratácii pred oxidáciou sa oddelí butadién, s výhodou extrakciou a zvyšok uhl'ovodíkov sa vedie na oxidáciu na maleínanhydrid.

3. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že rozpúšťadlom pre vodu je tero-butanol alebo časť surového kvapalného produktu, ktorý sa recirkuluje.