ČESKÁ A SLOVENSKÁ FEDERATIVNÍ REPUBLIKA
(19)

FEDERÁLNÍ ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

(11) 273 640

(13) B2

(51) Int. Cl.[5]
C 07 C 41/06
C 07 C 41/01

(21) PV 3543-87.K
(22) Přihlášeno 15 05 87
(30) Právo přednosti 27 05 86 IT (20575 A/86)

(40) Zveřejněno 14 08 90
(45) Vydáno 13 03 92

(72) Autor vynálezu PESCAROLLO ERMANNO, MILAN,
ANCILLOTTI FRANCESCO, SAN DONATO MILANESE (IT)

(73) Majitel patentu SNAMPROGETTI S.P.A., MILAN (IT)

(54) Způsob přípravy alkyl-terc.-butyletherů

(57) Způsob přípravy alkyl-terc.-butyletherů reakcí isobutenu obsaženého v násadě uhlovodíků se 4 atomy uhlíku s vysokým obsahem butadienu, a alifatických alkoholů při teplotě až do 60 °C v přítomnosti sulfonované pryskyřice. Alkyl-terc.-butylether se odděli od ostatních nezreagovaných složek. Podle řešení se alkohol a/nebo C_4 uhlovodíková násada před reakcí zbavují rozpuštěného volného kyslíku stripováním inertními prostředky nebo destilací. Tím se sníží obsah kyslíku pod 1 až 2 ppm. Účelem je zabránění polymerace ve stupni oddělování produkovaného alkyl-terc.-butyletheru.

CS 273640 B2

Vynález se týká způsobu přípravy alkyl-terc.-butyletherů v přítomnosti butadienu.

Je známo, že pro syntézu těchto etherů není zapotřebí používat vysoce čistého isobutenu, ale frakce která ho obsahuje dostatek, i když v nízké koncentraci.

Vhodné olefinové frakce pro tyto syntézy jsou řezy C_4 odebírané z katalytického krakování nebo takové řezy získávané z krakování párou, přičemž řezy z krakování párou jak před, tak po extrakci butadienem.

Jestliže se jako suroviny použije olefinové násady, C_4 frakce z katalytického krakování nebo takové frakce získané z krakování párou po odstranění butadienu a jako alkoholu se použije methanolu nebo ethanolu v přítomnosti katalyzátorů tvořených makroporéznímí sulfonovanými pryskyřicemi typu Amberlyst 15 nebo Lewatit SPC 108, reakce se může provádět v průmyslovém měřítku podle rozsáhlé řady schémat a operačních podmínek zaměřených na optimalizaci konverze jedné nebo druhé reakční složky.

V takových případech se vždy dosahuje vysoké selektivity, stejně jako dobrého prosazení katalyzátoru a nejsou problémy pokud jde o oddělování produktů a regenerační sekci (část).

Pokud se postup provádí s násadou obsahující vysoký obsah butadienu (obsah od 10 do 70 % hmotnostních butadienu), jako s C_4 řezem před extrakcí butadienu, pracovní podmínky musí být přesně vymezeny za účelem získávání více než 98 až 99 % butadienu. Zvláště je nezbytné udržovat úzký vztah mezi teplotou a prostorovou rychlostí, jak je uvedeno v US patentu č. 4 039 590, což zajišťuje nízkou konverzi butadienu, avšak za účelem získání takového prosazení katalyzátoru, které umožňuje průmyslové provedení. Je zapotřebí provádět přesná měření, pokud jde o reaktor, a s teplotami, které nepřekračují 60 °C, jak je popsáno ve francouzské patentové přihlášce č. 2 523 121.

I když se způsob provádí za těchto podmínek, dochází k polymeraci butadienu v částech, ve kterých se provádí frakcionace (destilace) pro oddělení terc.butyletheru od nezreagované násady a tato polymerace může dosáhnout takového rozsahu, že je nebezpečné provozovat sekci pro frakcionaci. Použití inhibitorů polymerace však působí ochranu v kapalné fázi, ale neposkytuje ochranu pro fázi plynnou.

Bylo s překvapením objeveno, a to je také podstatou tohoto vynálezu, že je možné úplně se vyhnout vzniku polymerů v destilační koloně odstraněním přítomnosti kyslíku od samého počátku, jako rozpuštěného plynu v dávkované močovině do etherifikačního reaktoru.

Kyslík v podstatě pochází z rozpuštěného vzduchu přítomného v dávkovaném alifatickém alkoholu (buď methanolu nebo ethanolu), jako důsledek přizpůsobivosti látky, která se dopravuje a skladuje. Tak například methanol používaný pro syntézu methyl-terc.-butyletheru, skladovaný v atmosféře vzduchu za teploty 20 °C a tlaku 100 kPa, rozpouští asi 80 ppm hmotnostních kyslíku a 180 ppm hmotnostních dusíku, jehož přítomnost však nevyvolává jakékoli problémy.

Určité množství rozpuštěného kyslíku může být příležitostně přítomno také v kapalné C_4 frakci obsahující isobuten a isobutadien, zvláště pokud se takové frakce skladovaly za nízkých teplot, při kterých tlak páry směsi je nižší, než je tlak atmosférický. Obecně však se takřka veškerý kyslík rozpuštěný v reakční směsi dávkovaný do etherifikačního reaktoru zavádí s alkoholem.

Odstraňování kyslíku z alkoholu je natolik zvládnuté, že nenastává problém s tvorbou polymerů.

Postupy odstraňování kyslíku jsou postupy, které jsou známé v oboru odstraňování inertních plynů rozpuštěných v kapalných produktech, a spočívají například v použití vhodné vypuzovací kolony (dále stripéru), tvořeného destilační kolonou, z jejíhož vařáku se získává produkt zbavený kyslíku, zatímco kyslík se odvádí vrchním odvodem ze sběrače zpětného toku.

Způsob podle tohoto vynálezu je způsob pro přípravu alkyl-terc.-butyletherů, při kterém se vychází z násady uhlovodíků se 4 atomy uhlíku, která obsahuje isobuten a jiné C_4 uhlovodíky; kde je butadien v koncentraci v rozmezí od 10 do 70 % hmotnostních, vztaženo na celkovou násadu, a z alifatických alkoholů, výhodně methanolu a ethanolu. C_4 násada pochází z katalytického krakování nebo krakování párou bez odstraňování butadienu. Způsob spočívá v reakci isobutenu obsaženého v násadě s alifatickým alkoholem v jedné nebo několika reakčních sekcích při teplotě až do 60 °C, v přítomnosti makroporézní sulfonované pryskyřice typu Amberlyst 15 nebo Lewatit SPC 108, a v oddělení alkyl-terc.-butyletheru od ostatních nezreagovaných složek destilací. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se alkohol a/nebo C_4 uhlovodíková násada před reakcí zbavují kyslíku. Rozpuštěný volný kyslík se odstraní stripováním vnějšími inertními prostředky nebo destilací. Tato pracovní operace vede ke snížení obsahu volného kyslíku na 1 až 2 ppm nebo méně.

Ve zvláštních případech se odstraňování kyslíku může provádět stripováním proudem vhodného inertního plynu jako je dusík, methan, vodík, topný plyn, ethan a podobně, nebo jejich směsí.

V následujících příkladech jsou popsány některé postupy odstraňování kyslíku, které jsou pouhými příklady a žádným způsobem tento vynález neomezují.

Příklad 1

100 dílů hmotnostních olefinové násady 1 (viz obr. 1) sestávající z C_4 podílu z krakování párou, před extrakcí butadienu, a obsahující v průměru 25 % hmotnostních isobutenu a 50 % hmotnostních butadienu, se smíchá s 15,3 díly hmotnostními methanolu 2 a výsledná násada 3 se zavádí do reaktoru 11 obsahujícího iontoměničovou pryskyřici v kyselé formě typu Amberlyst 15.

Olefinová násada 1 má obsah rozpuštěného kyslíku nižší než 1 ppm, zatímco methanol, který se skladoval za vnějších podmínek v zásobníku pod atmosférou vzduchu, má obsah kyslíku v rozmezí od 30 do 60 mg/l.

Do proudu 2 se injekčně zavádí potrubím 8 alkoholový roztok inhibitoru polymerace v takovém množství, že ve spojené náaadě 3 je koncentrace množství inhibitoru v rozmezí od 60 do 120 ppm. Reakční produkt 4 obsahující průměrné množství 30,7 % methyl-terc.-butyletheru, což opravňuje určit konverzi isobutenu 90 %, se dávkuje do frakcionační mističkové kolony 9 v takovém místě přívodu, že rektifikační sekce představuje 40 % kolony. Z hlavy této frakcionační mističkové kolony se odvádí nekonvergované uhlovodíky společně s azeotropickým methanolem 6 a z vařáku kolony se odebírá proud 5, který sestává z prakticky čistého methyl-terc.-butyletheru. Kolona se udržuje v provozu za tlaku 49 kPa; teploty na vrchu, v místě dávkování a ve vařáku kolony jsou 41, 60 a 125 °C. Kyslík rozpuštěný v proudu 4, který se nadávkoval do kolony 9, se shromažďuje na hlavě kolony a částečně se odstraňuje vrchním odvodem ze sběrače zpětného toku 10. V proudu 7 kyslík dosahuje hodnot v rozmezí od 3000 do 6000 ppm.

Podmínky pro dávkování a zpětný tok jsou takové, že tlaková ztráta Δp, která se ustaví v koloně, je 3 kPa.

Potom co se kolona provozovala při nepřetržitém chodu 860 hodin za výše popsaných podmínek, tlaková ztráta Δp vzrostla na více než dvojnásobek počáteční hodnoty, zatím co schopnost frakcionace se vážně zhoršila.

Inspekce ukazuje na velký rozsah tvorby polymerního materiálu na mističkách rektifikační části kolony.

Příklad 2

Syntéza a frakcionace methyl-terc.-butyletheru se provádí jako je popsáno v příkladu 1 s tím rozdílem, že inhibitor polymerace se infikuje proudem 8 (obr. 1) také do refluxní kolony.

Dosažené zlepšení je pouze částečné, avšak po 2000 hodinách provozu polymerace butadienu na rektifikačních mističkách zastaví opět provoz kolony.

Příklad 3

Syntéza a frakcionace methyl-terc.-butyletheru se provádí za provozních podmínek analogických jako jsou popsány v příkladu 1 s tím rozdílem (viz obr. 2), že se zpracovává methanol 2, který obsahuje kyslík rozpuštěný v množství 30 až 60 mg/l a dodává se do horní části stripovací kolony 12, z jejíhož vařáku se v protiproudém toku dodává inertní plyn, jako je topný plyn 13, obsahující kyslík v množství nižším než 150 ppm.

Proud 15 methanolu zbaveného kyslíku se odvádí z vařáku kolony, přičemž úroveň kyslíku je trvale menší než 1 ppm.

Stripovací plyn 14 obohacený kyslíkem se odvádí. Účinnost stripování je také potvrzena skutečností, že v plynném proudu 7 hladina kyslíku nepřekračuje 20 ppm. Při pokusech v takovém rozsahu byla kolona 9 provozována 8000 hodin bez nedostatků a její inspekce ukázala na naprostou nepřítomnost jevu polymerace. Stejné vztahové značky mají stejný význam jako na obr. 1.

Příklad 4

Syntéza a frakcionace methyl-terc.-butyletheru se provádí jako v předcházejících příkladech, avšak methanol se v tomto příkladu zbavuje kyslíku zaváděním proudu 2 (obr. 3) na hlavu destilační kolony 12 a z vařáku této kolony se získává methanol s úrovní kyslíku nižší než 0,5 ppm.

Na počátku rozpuštěný kyslík se odstraňuje vrchním odvodem 14 ze sběrače zpětného toku 13. Množství kyslíku nacházející se ve vrchním odvodu 7 je nižší než 10 ppm. Při takovémto provedení je uvedená kolona schopná pracovat bez nedostatků více než 8000 hodin.

Ostatní čísla nacházející se na obr. označují konstrukční prvky, které již byly ilustrovány na obr. 1.

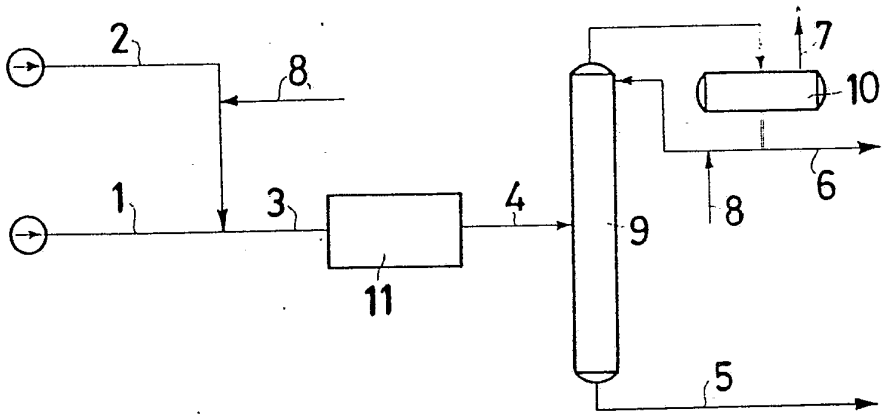
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy alkyl-terc.-butyletherů, při kterém se vychází z násady uhlovodíků se 4 atomy uhlíku, která obsahuje isobuten a jiné C_4 uhlovodíky, kde je butadien v koncentraci v rozmezí od 10 do 70 % hmotnostních, vztaženo na celkovou násadu, a z alifatických alkoholů, výhodně zvolených z methanolu a ethanolu, a který spočívá v reakci isobutenu obsaženého v násadě s alifatickým alkoholem při teplotě až do 60 °C, v přítomnosti makroporézní sulfonované pryskyřice, a v oddělení alkyl-terc.-butyletheru od ostatních nezreagovaných složek destilací, vyznačující se tím, že se alkohol a/nebo C_4 uhlovodíková násada před reakcí zbavují rozpuštěného volného kyslíku stripováním s vnějšími inertními prostředky, nebo destilací, až do snížení obsahu volného kyslíku na 1 až 2 ppm nebo méně.

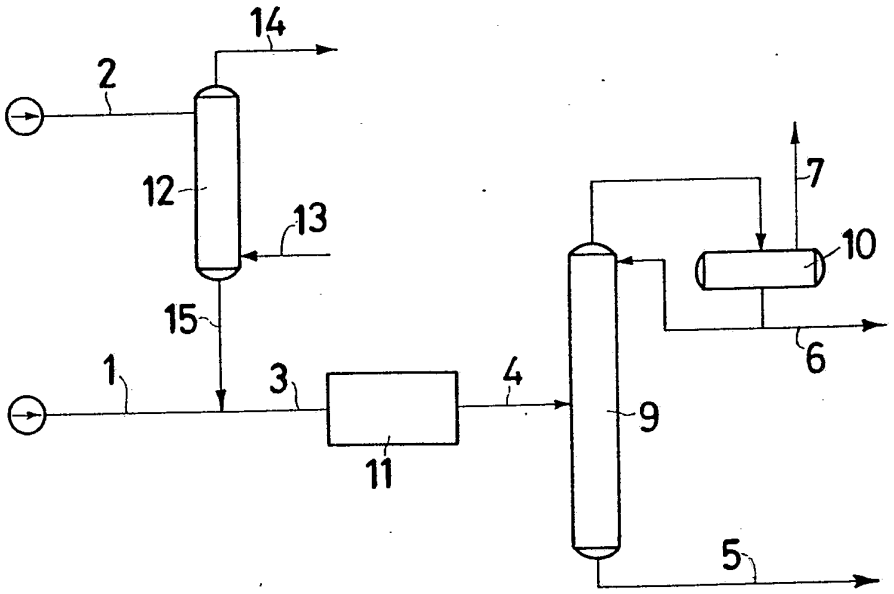
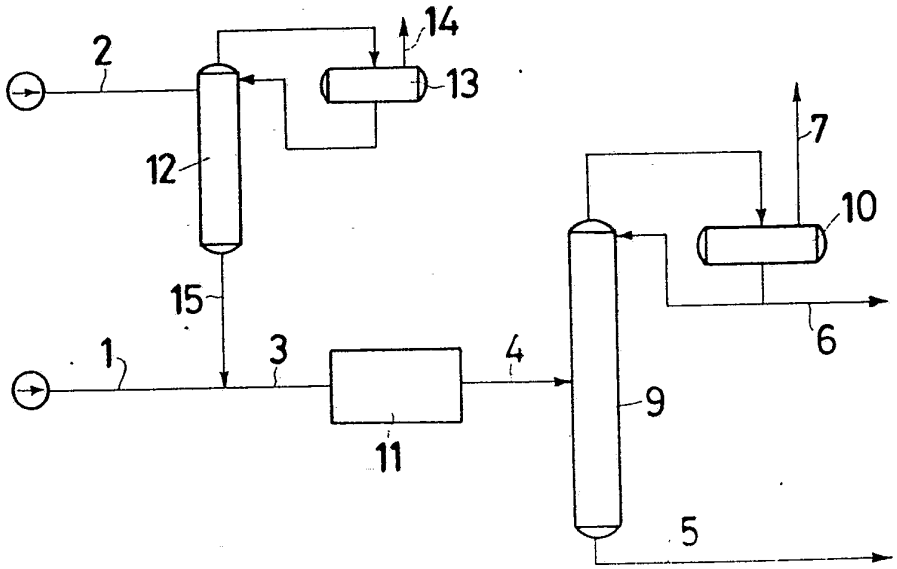
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že inertní vnější prostředky jsou zvoleny z dusíku, methanu, vodíku, topného plynu, ethanu nebo jejich směsí.

1 výkres

Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3