



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(21) 3452911/23-04

(22) 17.06.82

(31) Р 3124293.6

(32) 19.06.81

(33) DE

(46) 30.01.89. Бюл. № 4

(71) ЭХ Эрдельхеми ГмбХ, ДЕ,
Байер, АГ (DE)

(72) Йонс Гервиг, Ганс-Фолькер Шейф,
Бернгард Шлеппингхофф и Петер Михаэль
Ланге (DE)

(53) 547.27.07 (088.8)

(56) Патент СССР № 867295,
кл. C 07 C 43/04, 1977.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛ-ТРЕТ-БУ-
ТИЛОВОГО И МЕТИЛ-ТРЕТ-АМИЛОВОГО ЭФИ-
РОВ

(57) Изобретение относится к простым
эфирам, в частности к получению ме-
тил-трет-бутилового и метил-трет-ами-
лового эфиров, которые используются
в качестве высокооктановых добавок
к моторным топливам. Цель - уменьше-
ние энергетических затрат. Получение
целевых продуктов ведут из метанола
и смеси углеводородов, содержащей
трет-олефин C_4-C_5 при $40-70^\circ C$ и дав-

лении 10-15 мтм в присутствии макро-
пористой сульфированной катионообмен-
ной смолы на основе сополимера сти-
рола и дивинилбензола. Целевые про-
дукты получают в виде смеси с непро-
реагировавшими углеводородами и мета-
нолом перегонкой указанной смеси с
отделением целевого продукта в виде
куба, а смесь непрореагировавших
углеводородов и метанола - в виде
дистиллята. Перегонку ведут при
давлении 1,2-5 атм, дистиллят охлаж-
дают и из охлажденной смеси, содер-
жащей 1,6-2,1% метанола и непрореа-
гировавшие углеводороды, выделяют
метанол, пропуская смесь через аб-
сорбер, заполненный гелеобразным или
макропористым катионитом при $22-25^\circ C$
и давлении 1-5 атм и нагрузке на аб-
сорбент 1,2-20 кг/кг абсорбента в 1 ч.
После насыщения абсорбента проводят
десорбцию метанола свежей порцией
углеводородной смеси, содержащей
трет-олефин, при $35-50^\circ C$ и давле-
нии 1-20 атм и нагрузке на абсорбент
1,85-25 кг/кг абсорбента в 1 ч при со-
отношении скоростей абсорбции и де-
сорбции 1:(1,23-2,5). 3 табл.

1
Изобретение относится к усовер-
шенствованному способу получения
метил-трет-бутилового и метил-трет-
амилового эфиров, которые применяют
в качестве высокооктановых добавок к
моторным топливам.

Цель изобретения - уменьшение
энергетических затрат.

2
Предложенный способ иллюстрируется
нижеприведенными примерами.

П р и м е р 1. Обогреваемый про-
точный реактор с внутренним диаметром
20 мм заполняют макропористым, со-
держащим группы сульфокислоты, сопо-
лимером стирола и дивинилбензола в
водородной форме (сшитый 18% дивинил-

бензола, общая емкость 1,4 экв./л, коммерческий продукт леватит СПЦ 118 фирмы Байер АГ, ФРГ), количество которого рассчитывают по количеству исходных веществ для достижения весовой часовой нагрузки катализатора, равной 1. Контроль за температурой осуществляют при помощи измерительных приборов, расположенных по реакционной трубе на расстоянии 100 мм друг от друга. При температуре реакции 40°C и регулируемом с помощью соответствующего приспособления давлении 15 бар пропускают через катализатор смесь 100 г/ч C_4 -рафината I (см. табл. 1) и 26,95 г/ч метанола. Выходящий из реактора продукт реакции подают в охлаждаемый промежуточный отделитель.

Определенный при помощи газовой хроматографии состав исходного потока и потока воздуха сведен в табл. 1.

Степень конверсии изо-бутена составляет 98,1% при мольном соотношении изо-бутена к метанолу, равном 1:1.

840 г/ч потока продукта, приведенного в табл. 1 состава, подают в колонну на перегонку под давлением, в которой при давлении 5 бар в качестве головного продукта получают 351,82 г/ч C_4 в виде рафината II с содержанием метанола 2,1 мас.%, а в качестве кубового продукта - 488,18 г/ч состава, %: 97,5 метил-трет-бутилового эфира и 2,5 олигомеров C_4 . Головной поток стадии перегонки подают на непрерывную абсорбцию метанола в нижеописываемую аппаратуру.

Абсорбционная установка состоит из двух параллельно соединенных, попеременно работающих, обогреваемых реакторов с двойными кожухами, имеющими длину 140 см с внутренним диаметром 25 мм и содержащих по 680 см³ увлажненной метанолом макропористой, слабо-основной стиролдивинил-бензольной смолы с диметилбензиламинными группами (коммерческий продукт МП 62 фирмы Байер АГ/ФРГ) шарообразной формы (диаметр 0,3-1,5 мм). Оба реактора связаны между собой через систему трубопроводов таким образом, что абсорбцию метанола из потока углеводородов C_4 (рафинат II) можно проводить при давлении 5 бар,

температуре 22°C и нагрузке абсорбента 1,1, а десорбцию находящегося на абсорбирующей смоле метанола - свободным от метанола потоком углеводородов C_4 (рафинат I) при 50°C, давлении 20 бар и нагрузке абсорбента 1,85, и осуществить переключение реакторов на соответствующий цикл.

Содержание метанола в абсорбционном и десорбционном потоках контролируется непрерывно работающими газовыми хроматографами. Так как используют абсорбирующую смолу, содержащую метанол, то сначала для десорбции метанола на абсорбирующую смолу подают промывной поток, состоящий из рафината C_4 I (изо-бутен 47,2 мас.%, н-бутены 41,1 мас.% и бутаны 11,7 мас.%). Десорбцию проводят при 50°C и давлении 20 бар с подачей 1250 мл промывного потока в 1 ч. Таким образом, соотношение скоростей абсорбции и десорбции составляет 1:2,5. Содержание метанола в выходящем из десорбционного реактора рафинате C_4 I сначала составляет более чем 5 мас.% и на протяжении первого часа спадает до 0,1 мас.%. По истечении 1,5 ч (включительно 0,5 ч для подогрева) процесс десорбции первого слоя абсорбирующей смолы окончен. После переключения промывного потока на второй слой абсорбирующей смолы поток продукта, являющегося головным продуктом стадии перегонки, подают на первый абсорбирующий слой для отделения метанола. Этот поток продукта имеет следующий состав, мас. %:

изо-бутен 1,6; н-бутены 74,7; бутаны 21,5; метанол 2,1; остаток 0,1.

750 мл/ч потока продукта подают на слой абсорбирующей смолы при 22°C и давлении 5 бар. Выходящий из абсорбционного реактора рафинат C_4 II содержит в течение 2,5 ч меньше, чем 0,1 мас.% метанола и только после 3 ч содержание метанола доходит до 1 мас.%. Затем промывной поток и поток рафината II на обеих абсорбционных реакторах переключают. Переключение продолжают через каждые 3 ч на протяжении 20 дн без изменения абсорбционных эффектов. При этом рафинат C_4 II имеет следующий состав, мас. %: изо-бутен 1,7; н-бутены 76,2; бутаны 21,9; метанол 0,1; остаток 0,1.

Расход пара 0,4 т/1т метил-трет-бутилового эфира, расход воды 10 м³/1т метил-трет-бутилового эфира. Расход электроэнергии 3,65 кВт/ч.

Пример 2. В аппаратуре, описанной в примере 1, 100 г/л частично гидрированного потока углеводородов C₅ термического крекинга (первый погон), содержащего 20 мас.% изоамиленов, подвергают взаимодействию с 8,6 г/ч метанола на 110 г сильно-кислого, содержащего элементарный палладий, макропористого катионита (0,75 г палладия на 1 л катионита) при 70°C и давлении 10 бар. Согласно газовой хроматографии поток продукта (108,6 г/ч) имеет следующий состав, мас.% (г/ч): изо-амилены 4,1 (4,45); третичный амилметилловый эфир 20,9 (22,70); метанол 1,2 (1,30); остальные углеводороды C₅ 72,1 (78,30); высшие эфиры + углеводороды 1,7 (1,85).

Конверсия изо-амиленов 78 мас.%. 25

После промежуточного хранения поток продукта указанного состава подают в перегонную колонну, работающую при давлении 1,2 бар и температуре в верхней части 40°C, в средней части 86°C и в кубе 110°C. При этом в качестве бокового потока отбирают трет-амиловый эфир (ТАМЭ) с чистотой 95%, содержащий 5 мас.% высших эфиров и углеводородов. В качестве головного продукта отбирают непрореагировавшие углеводороды C₅ и 1,6 мас.% метанола. Это головной продукт (300 г/ч) при 25°C и давлении 1 бар пропускают через 15 г используемого в примере 1 ионообменника. При этом нагрузка абсорбента составляет 20. Аппаратура та, что и в примере 1. Состав головного потока перегонки на выходе абсорбирующей смолы анализируют методом ГЖХ через определенные промежутки времени.

Результаты, полученные при работе абсорбента 3 и 3,5 ч, приведены в табл.2.

Затем головной поток подают на второй выход абсорбирующей смолы. Десорбцию метанола из первого слоя абсорбирующей смолы осуществляют при 50°C, давлении 5 бар и нагрузке абсорбента, равной 25, с использованием в качестве промывного потока 370 г/ч исходной углеводородной смеси C₅. Таким образом, соотношение

скоростей абсорбции и десорбции составляет 1:1,23. Отводимый со стадии десорбции продукт содержит метанола через: 1 ч 6,1 г/ч (1,62%), 2 ч - 2,0 г/ч (0,54%), 3 ч - 0,2 г/ч (0,05%).

Цикл абсорбции - десорбции повторяют 5 раз, причем степень абсорбции и десорбции метанола за это время не уменьшают.

Расход пара 0,29 т, расход воды 12 м³ на 1 т метил-трет-амилового эфира. Расход электроэнергии - 3,9 кВт/ч.

Примеры 3-11. В описанной в примере 1 абсорбционной аппаратуре поток углеводородов C₅, полученный в качестве головного продукта перегонки согласно примеру 2, пропускают через абсорбирующие смолы для удаления метанола. Для десорбции используют исходный поток углеводородов C₅, имеющий состав, аналогичный потоку в примере 2.

Полученные при помощи газовой хроматографии абсорбционные и десорбционные эффекты на различных абсорбирующих смолах приведены в табл.3.

В примерах 3-11 используют следующие ионообменники:

пример 3 - SC 102, гелеобразная сшитая стиролдивинилбензольная смола с группами сульфокислоты, сильно кислые, в форме Na⁺;

пример 4 - CNP 80, макропористый, слабокислый сшитый катионит на основе акриловой кислоты;

пример 5 - DN H⁺, конденсат на основе фенола и формальдегида с группами сульфокислоты;

пример 6 - SPC 118, как SC 102, однако макропористая;

пример 7 - MP 62, макропористая, слабоосновная стиролдивинилбензольная смола с диметилбензиламиновыми группами;

пример 8 - MP 500, сильноосновная макропористая стиролдивинилбензольная смола типа I;

пример 9 - MP 504, сильноосновная гелеобразная стиролдивинилбензольная смола типа I;

пример 10- М 600, сильноосновная гелеобразная стиролдивинилбензольная смола типа II;
пример 11 - ХАД 12, стиролдивинилбензольный ионит с N-оксидными группами.

Смолы примеров 3-11 являются коммерческими продуктами.

В примерах 3-11 расход пара 0,29 т и расход воды 10 м³ на 1 т целевого продукта. Расход электроэнергии 3,8 кВт/ч.

Таким образом, в предложенном способе расход пара составляет 0,29-0,4 т, а расход воды - 10-12 м³ на 1 т целевого продукта; тогда как в известном способе на 1 т целевого продукта расходуют 0,55 т пара и 21 м³ воды. Расход электроэнергии в предложенном способе 3,65-3,8 кВт/ч, тогда как в известном 4,9 кВт/ч.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я
Способ получения метил-трет-бутилового и метил-трет-амилового эфиров взаимодействием метанола со смесью углеводородов, содержащей трет-олефин C₄-C₅ при 40-70°C и давлении 10-15 атм в присутствии макро-

пористой сульфированной катионообменной смолы на основе сополимера стирола и дивинилбензола, с получением целевых продуктов в виде смеси с непрореагировавшими углеводородами и метанолом перегонкой указанной смеси с отделением целевого продукта в виде куба, а смеси непрореагировавших углеводородов и метанола в виде дистиллята, отличающийся тем, что, с целью уменьшения энергетических затрат, перегонку осуществляют при давлении 1,2-5 атм; дистиллят охлаждают и из охлажденной смеси, содержащей 1,6-2,1% метанола и непрореагировавшие углеводороды, выделяют метанол, пропуская смесь через абсорбер, заполненный гелеобразным или макропористым катионитом при 22-25°C и давлении 1-5 атм и нагрузке на абсорбент 1,1-20 кг/кг абсорбента в 1 ч, а после насыщения абсорбента проводят десорбцию метанола свежей порцией углеводородной смеси, содержащей трет-олефин, при 35-50°C и давлении 1-20 атм и нагрузке на абсорбент 1,85-25 кг/кг абсорбента в 1 ч при соотношении скоростей абсорбции и десорбции 1:(1,23-2,5).

Т а б л и ц а 1

Состав	Исходный поток		Поток продукта	
	г/ч	мас. %	г/ч	мас. %
изо-Бутен	47,22	37,2	0,89	0,7
н-Бутены	41,12	32,4	40,51	31,9
Бутаны	11,66	9,2	11,66	9,2
Метанол	26,95	21,2	1,14	0,9
Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ)	-	-	70,85	55,8
Олигомеры и др.	-	-	1,90	1,5

Т а б л и ц а 2

Состав головного потока продукта (300 г/ч)	Содержание, мас.%, через,ч		
	0	3	3,5
Углеводороды C_5	97,9	293,7	293,7
Метанол	1,6	0,3(=0,1%)	0,6(=0,2%)
Третичноамиловый эфир	0,5	1,5	1,5

15

Т а б л и ц а 3

Абсорбент	Концентрация MeOH в элюате, по примеру								
	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	(SC 102)	(CNP 80)	(DNH ⁺)	(SPC 118)	(MP 62)	(MP 500)	(MP 504)	(M 600)	(XAD 12)
концентрация MeOH элюате	г/ч	г/ч	г/ч	г/ч	г/ч	г/ч	г/ч	г/ч	г/ч
Абсорбция В	0,63	2,52	3,15	4,41	0,63	1,89	2,52	5,04	0,63
Десорбция А	26,46	17,64	11,97	13,23	21,42	17,01	15,12	10,71	17,64
В	17,01	10,00	7,56	5,67	11,97	5,67	5,67	5,04	8,19
В	3,15	1,87	1,26	0,63	3,15	1,85	1,26	1,89	2,52
Абсорбция А	0,63	2,52	1,89	2,52	0,63	0,63	1,26	2,52	0,63
В	0,63	3,70	3,15	3,78	0,63	2,52	2,52	4,41	0,63
В	2,52	5,04	4,41	6,3	0,63	6,3	5,67	7,56	0,63
Абсорбция А	25,83	23,31	12,60	11,34	23,94	10,9	15,75	8,82	17,64
В	15,12	9,45	6,93	3,70	16,30	10,7	5,04	3,15	6,30
В	4,41	2,52	1,89	1,89	3,15	1,89	1,26	3,15	
Абсорбция А	0,63	3,15	2,52	3,78	0,63	0,63	1,26	2,52	0,63
В	2,52	5,04	5,67	5,04	0,63	3,15	4,41	6,30	0,63
В	3,78	6,3	6,93	7,56	1,26	5,04	6,30	7,56	1,89

Примечания. 1) Абсорбция: поток углеводородов C_5 , содержащий 2% метанола; температура 25°C; давление 1 бар; нагрузка абсорбента 5.
 2) Десорбция: поток исходных углеводородов C_5 , температура 35°C, давление 1 бар, нагрузка абсорбента 5.
 3) Количество потоков: А = 630 г; В = 1260 г; В = 1890 г.

Редактор М.Келемеш

Техред Л.Олийник

Корректор С.Шекмар

Заказ 7460/58

Тираж 352

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4