



POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

230290
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 43/14

(22) Prihlášené 22 11 82
(21) [PV 8354-82]

(40) Zverejnené 30 12 83

(45) Vydané 15 10 86

(75)

Autor vynálezu

BOLCHA JÁN ing., PRIEVIDZA, WICHTERLOVÁ BLANKA ing. CSc.,
BERAN STANISLAV RNDr. CSc., JÍRŮ PAVEL ing. CSc., PRAHA,
NEDOMOVÁ KVĚTA RNDr., TREŇČÍN, KAVALA MIROSLAV ing. CSc.,
PRIEVIDZA, VANKO ANTON ing. CSc., PARTIZÁNSKE,
MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY

(54) Spôsob selektívneho rozkladu alkyl-terc-butyléteru alebo alkyl-terc-butyléterov

1

Vynález sa týka spôsobu rozkladu alkyl-terc-butyléteru alebo zmesi alkyl-terc-butyléterov na vysokoselektívnych heterogénnych katalyzátoroch na izobutén a spravidla alkohol. Tento rozklad je obvykle druhým technologickým stupňom izolácie čistého izobuténu zo smesi uhľovodíkov C₄, pričom prvým stupňom je selektívna adícia alkoholov na izobutén na alkyl-terc-butylétery za katalytického účinku kvapalných alebo tuhých silných kyselín.

Je známe, že alkyl-terc-butylétery, napr. metyl-terc-butylétery, sa na oxide hlinitom modifikovanom zlúčeninami kremíka pri teplote 30 °C rozkladá na izobutén a metanol [pat. prihl. NSR 2 534 544; Chem. Lab. and Betr. 32, č. 408, 410, [1981]]. Aby sa však zabránilo rýchlemu zníženiu aktivity katalyzátora a priebehu následných reakcií izobuténu a tvorbe dimetyléteru, je potrebné do reakčného priestoru privádzať pomerne značné množstvo vodnej pary. Ešte nižšiu aktivitu má aktívne uhlie [jap. pat. 74 — 94 602 (1974)]. Z hľadiska potrebnej nižšej teploty rozkladu a vysokej selektivity sú veľmi dobrým heterogénnym katalyzátorom kationity, ale ich nevýhodou je nízka životnosť. Potom kyselina fosforečná manesená na silikagel, na ktorej však prebieha aj nežiaduca oligomerizácia izobuténu. Alumina

2

modifikovaná sulfátmi kovov alebo fluórom je však pomerne málo aktívna. Zato však pomerne vysoká konverzia i selektivita sa dosahuje na hlinitokremičitanoch (s obsahom SiO₂ 87 % a Al₂O₃ 13 %) s merným povrchom 400 m²/g [Hydrocarbon Process. č. 3, marec, 95 a č. 8, august, 101 (1981); USA pat. 3 170 000, 4 006 198]. Pravda, na vysokú aktivitu nestačí len potrebný merný povrch hlinitokremičitanov. A tak známe poznatky o aplikácii hlinitokremičitanov ako heterogénnych katalyzátorov rozkladu alkyl-terc-butyléterov využíva a problémy nízkej aktivity, a tým aj nízkej selektivity katalyzátorov rozkladu rieši tento vynález.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob selektívneho rozkladu alkyl-terc-butyléteru alebo alkyl-terc-butyléterov s alkylom o počte uhlíkov 1 až 4 na izobutén a prípadne alifatický alkohol C₁ až C₄ alebo zmes alkoholov pri teplote 90 až 300 °C a tlaku 0,05 až 1 MPa na zeolitickom katalyzátore uskutočňuje tak, že ako kyslý zeolitický katalyzátor sa použije aspoň jeden zo skupiny zeolitov ako H-ZSM-5, H-ZSM-11, mordenit, klinoptilolit, faujasit, pričom prírodný zeolit klinoptilolit sa upraví pôsobením minerálnej kyseliny, s výhodou viacnásobným premytím vodným roztokom kyseliny chlóravodíkovej, faujasit a NH₄-mordenit sa pred

aktiváciou hydrotermálne upravia v prúde kyslíka sytého 20 až 95%-nou vodnou parou pri teplote 350 až 900 °C, potom sa hydratujú pri teplote 20 až 100 °C, ďalej H-ZSM-5 a H-ZSM-11 zeolity s rozsahom výmeny $H^{(+)}$ -iónov 20 až 100 % sú upravené vodným roztokom minerálnej kyseliny, s výhodou 0,5 mol kyselinou dusičnou a/alebo chlór vodíkovou, pričom všetky zeolity sa pred reakciou aktivujú v dusíkovej a/alebo kyslíkovej atmosfére pri teplote 300 až 600 °C.

Výhodou spôsobu selektívneho rozkladu alkyl-terc-butyléterov podľa vynálezu je vysoká výrobnosť a pritom dobrá reprodukovateľnosť výroby izobuténu, či jeho izolácie zo zmesí nenasýtených a nasýtených uhľovodíkov, vysoká aktivita, selektivita a široká technická i surovinová dostupnosť katalyzátorov. Ďalej ich teplotná a štruktúrna stabilita, a tým aj dlhá životnosť pri zachovaní vysokej hodnoty katalytickej aktivity, potom ich jednoduchá aktivácia i reaktivácia. Napokon výhodou je aj skutočnosť, že v prípade vyššej potreby izobuténu a dostatku izobutanolu je možné spôsobom podľa tohto vynálezu rozkladať izobutyl-terc-butyléter tak, že z 1 molu éteru vznikajú až 2 moly izobuténu a 1 mol vody.

Podľa tohto vynálezu sa rozkladajú individuálne alebo zmesné alkyl-terc-butylétery, spravidla vyrobené selektívnou adíciou primárnych, prípadne sekundárnych alifatických alkoholov na izobutén za všeobecne známych podmienok. Prítom v zásade katalyzátory syntézy alkyl-terc-butyléterov možno použiť aj na ich rozklad. Pre rozklad je však vhodnejšia vyššia teplota a nižší tlak. Aj keď teplota môže byť v rozsahu 90 až 300 °C, najvhodnejší rozsah je 140 až 200 °C a tlak blízky atmosférickému. Avšak vzhľadom na potrebu technicky jednoduchého spôsobu manipulácie s izobuténom, ako aj jeho izolácie zo zmesí s ďalšími reakčnými produktami najvhodnejší je tlak v hraniciach 0,1 až 0,4 MPa.

Z mnohých známych prírodných zeolitov (mordenit, klinoptilolit, erionit, chabasit, stilbit atď.) zvlášť vhodný je klinoptilolit, ktorý sa upraví na kyslý zeolitický katalyzátor pôsobením minerálnej kyseliny, napr. vodného roztoku kyseliny chlorovodíkovej, kyseliny dusičnej, prípadne kyseliny fluoro- vodíkovej. Pôsobenie je najvhodnejšie robiť dvojnásobným až štvornásobným povarením prírodného zeolitu v roztoku minerálnej kyseliny, pričom po povarení sa zeolit premyje vodou do neutrálnej reakcie a potom sa aktivuje v prúde dusíka, kyslíka alebo vzduchu, prípadne zmesí viacerých inertných plynov i kyslíka. Aktiváciu možno výhodne uskutočniť in situ v reaktore v prúde aspoň jedného uvedeného plynu pri teplote 300 až 600 °C, najvhodnejšie však pri teplote 450 ± 50 °C počas 2 až 4 hodín.

Kyslými syntetickými zeolitickými katalyzátormi sú špeciálne opracované a aktivo-

vané zeolity typu NH_4Y , NH_4 -mordenity s rozsahom iónovej výmeny 20 až 100 %, najvhodnejšie však 50 až 95 % a H-ZSM-11 a H-ZSM-5 zeolity s rozsahom výmeny $H^{(+)}$ -iónov 20 až 100 %, najvhodnejšie však 50 až 95 %. Zeolity NH_4Y sa hydrotermálne opracujú v prúde kyslíka sytého 20 až 95 % vodnou parou, výhodne na 60 až 90 %, pri teplote 350 až 900 °C, najvhodnejšie pri 540 až 800 °C a potom sa hydratujú pri teplote 2 až 100 °C, najvhodnejšie však pri teplote 20 až 30 °C. Hydrotermálnym opracovaním dochádza k uvoľneniu hliníka zo skeletu zeolitu do jeho kavit, a tým k zvýšeniu modulu Si/Al v skelete zeolitu, zvýšeniu štruktúrnej stability zeolitu a k tvorbe silne kyslých lewisovských a brønstedtovských centier. ZSM zeolity vykazujú vysokú štruktúrnu stabilitu v dôsledku vysokého modulu Si/Al, vysoko kyslé centrá sa tvoria opracovaním týchto zeolitov roztokom minerálnej kyseliny, napr. 0,5 m kyseliny dusičnej. Aktiváciu zeolitov pri teplote 300 až 700 °C, s výhodou pri 350 až 550 °C, dochádza k ich dehydratácii a aktivácii kyslých centier. Vysoká katalytická aktivita, spôsobená vysokou kyslosťou aktívnych centier a štruktúrna stabilita týchto zeolitov je spôsobená prevažne vysokým modulom Si/Al, ktorým sa vyznačujú stabilizované zeolity Y, mordenity a ZSM zeolity.

Spôsob selektívneho rozkladu alkyl-terc-butyléteru alebo zmesí alkyl-terc-butyléterov podľa tohto vynálezu sa môže uskutočňovať pretržite, polopretržite, ale najvhodnejšie kontinuálne. Samotný katalyzátor môže byť v pevnom lôžku alebo vo vzhnose. Izobutén a spravidla alkohol s počtom uhlíkov v molekule 1 až 4 sa po rozklade zo surového produktu izoluje oddestilovaním, rektifikáciou alebo extraktívnou destiláciou. Alkohol sa obvykle vracia späť do výroby alkyl-terc-butyléterov, prípadne vedľajšie produkty sa najčastejšie izolujú ako osobitná frakcia.

Ďalšie podrobnosti spôsobu rozkladu alkyl-terc-butyléteru alebo zmesí alkyl-terc-butyléterov, ako aj ďalšie výhody sú zrejmé z nasledujúcich príkladov.

Príklad 1

Do reaktora sa vloží 2,75 g zeolitického katalyzátora NH_4Y s rozsahom výmeny iónov 92,8 %. Katalyzátor sa aktivuje pri teplote 350 až 450 °C v prúde vzduchu počas 3 hodín. Po ochladnutí katalyzátora na teplotu 150 °C sa do reaktora privádza nástrek $1,7 \text{ kg} \cdot \text{kg}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ metyl-terc-butyléteru. Konverzia metyl-terc-butyléteru je 75 %, selektivita na izobutén 95,2 %, koncentrácia dimetyléteru je 0,0 %.

Príklad 2

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, ale

s tým rozdielom, že sa ako katalyzátor použije zeolit NH_4Y s rozkladom iónovej výmeny 94,8 % hydrotermálne upravený. Pri teplote reakcie 150°C a zaťažení katalyzátora $6,8 \text{ kg} \cdot \text{kg}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ je zloženie produktov takéto (% hmot.): 5,0 metyl-terc-butyléteru, 61,2 izobuténu, 0,7 diizobuténov, 32,0 metanolu, 0,5 dimetyléteru a 0,2 vody. Konverzia metyl-terc-butyléteru je 95 %, selektivita na izobutén je 98,9 %.

Príklad 3

Do reaktora sa vloží 0,5 g katalyzátora NH_4 -mordenitu s rozsahom iónovej výmeny 90 %. Katalyzátor sa aktivuje počas 2 h pri teplote 350 až 450°C a potom sa ochladí na teplotu reakcie. Pri teplote reakcie 150°C a zaťažení katalyzátora metyl-terc-butyléterom $12,6 \text{ kg} \cdot \text{kg}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ sa dosahuje konverzia metyl-terc-butyléteru 92,0 % na izobutén a metanol pri obsahu $<0,2$ % dimetyléteru, $<0,2$ % vody a 0,0 % diizobuténov v produktoch.

Príklad 4

Postupuje sa rovnako ako v príklade 3, len s tým rozdielom, že sa do reaktora použije H-ZSM-11 zeolit. Pri teplote reakcie 150°C a zaťažení katalyzátora metyl-terc-butyléterom $19,0 \text{ kg} \cdot \text{kg}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ je konverzia metyl-terc-butyléteru 92,0 % pri obsahu 0,0 % diizobuténov, $<0,2$ % dimetyléteru a $<0,2$ % vody v produktoch.

Príklad 5

Postupuje sa ako v príklade 3, len s tým rozdielom, že sa použije ako katalyzátor H-ZSM-5 zeolit (opracovaný roztokom 0,5 mol HNO_3 , výmena kationov 85 %, aktivovaný počas 4 hodín pri teplote 500°C). Pri teplote reakcie 170°C a zaťažení katalyzátora metyl-terc-butyléterom $6,3 \text{ kg} \cdot \text{kg}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ dosahuje konverzia metyl-terc-butyléteru 98,5 %, pri obsahu 0,0 % diizobuténov, $<0,2$ % dimetyléteru a $<0,2$ % vody v produktoch.

Príklad 6

Postupuje sa podobne ako v príklade 2, ale s tým rozdielom, že sa ako katalyzátor použije špeciálne upravený prírodný zeolit klinoptilolit. Prírodný klinoptilolit má toto chemické zloženie (% hmot.): $\text{SiO}_2 = 68,68$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 14,32$; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 1,20$; zvyšok tvorí Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO a MgO . Klinoptilolit sa aktivuje trojnásobným povarením vo vodnom roztoku desatinonormálnej kyseliny chlorovodíkovej; po premytí destilovanou vodou do neutrálnej reakcie sa aktivuje in situ v prúde dusíka pri teplote 350 až 430°C počas 4 h. Po aktivácii sa katalyzátor vychladí na reakčnú teplotu 125°C a potom sa do reaktora privádza metyl-terc-butyl-

éter pri zaťažení $2,0 \text{ kg} \cdot \text{kg}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Konverzia metyl-terc-butyléteru dosahuje 92 %, selektivita na izobutén 99,7 %. V surovom produkte je 7,9 % metyl-terc-butyléteru, 58,5 % izobuténu, 0,17 % diizobuténov a 33,5 % metanolu. Produkty sa izolujú destiláciou a extraktívnou destiláciou.

Príklad 7

Postupuje sa podobne ako v príklade 6, ale s tým rozdielom, že reakčná teplota je $150 \pm 2^\circ\text{C}$ a zaťaženie katalyzátora metyl-terc-butyléterom $1,4 \text{ kg} \cdot \text{kg}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Konverzia metyl-terc-butyléteru dosahuje 95 %; selektivita na izobutén 92,7 %. V surovom produkte je 5,0 % metyl-terc-butyléteru; 50,9 % izobuténu; 9,54 % diizobuténov a 34,53 % metanolu.

Príklad 8

Postupuje sa podobne ako v príklade 7, ale s tým rozdielom, že zaťaženie katalyzátora je $2,3 \text{ kg} \cdot \text{kg}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Konverzia metyl-terc-butyléteru dosahuje 94,3 %; selektivita na izobutén 98,0 %. Zloženie surového produktu tvorí 5,6 % metyl-terc-butyléteru; 58,9 % izobuténu; 34,3 % metanolu a 1,19 % diizobuténov.

Príklad 9

Na špeciálne upravený a aktivovaný prírodný zeolit klinoptilolit postupom uvedeným v príklade 6 sa dávkuje pri teplote $250 \pm 5^\circ\text{C}$ izobutyl-terc-butyléter v množstve $1,7 \text{ kg} \cdot \text{kg}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, pričom výťažok (z 1 molu izobutyl-terc-butyléteru môžu vzniknúť 2 moly izobuténu) izobuténu na jeden prechod éteru katalyzátorom dosahuje 84,6 percenta teórie.

Príklad 10

Do reaktora sa vloží 2,7 g zeolitického katalyzátora NH_4Y s rozsahom výmeny iónov 92,8 % hydrotermálne upravený, čím sa vyplní spodná časť reaktora. Do vrchnej časti sa nasype 2,7 g klinoptilolitu upraveného podobne ako v príklade 6. Zloženie tohto prírodného klinoptilolitu pred úpravou sa čiastočne líši od použitého v príklade 6. Východiskový klinoptilolit mal pred aktiváciou toto chemické zloženie (% hmot): strata pálením = 8,63; $\text{SiO}_2 = 67,76$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15,10$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,80$; $\text{TiO}_2 = 0,20$; $\text{CaO} = 3,70$;

Po aktivácii sa katalyzátor ochladí na reakčnú teplotu $150 \pm 1^\circ\text{C}$ a potom sa do reaktora privádza metyl-terc-butyléter pri zaťažení $3,4 \text{ kg} \cdot \text{kg}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Konverzia metyl-terc-butyléteru dosahuje 99,5 %, selektivita na izobutén 97,7 %. V surovom produkte je 0,46 % metyl-terc-butyléteru, 62,9 % izobuténu, 33,5 % metanolu, 1,5 % diizobuténov, 0,5 % dimetyléteru a 0,2 % vody.

Príklad 11

Postupuje sa ako v príklade 10, ale s tým rozdielom, že sa do spodnej časti reaktora použije ako katalyzátor H-ZSM-5 zeolit (upravený ako v príklade 5) a do vrchnej časti sa dá klinoptilolit upravený ako v príklade 6. Pri teplote reakcie $155 \pm 1^\circ\text{C}$ a zaťa-

žení katalyzátora metyl-terc-butyléterom $3,8 \text{ kg} \cdot \text{kg}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ sa dosahuje konverzia 98 %. V surovom produkte je okrem nerozloženého metyl-terc-butyléteru 64,2 % izobuténu, 33,8 % metanolu, 0,2 % diizobuténov, pod 0,2 % dimetyléteru a pod 0,2 % vody.

PREDMET VYNALEZU

Spôsob selektívneho rozkladu alkyl-terc-butyléteru alebo alkyl-terc-butyléterov s alkylom o počte atómov uhlíka 1 až 4 na izobutén a prípadne alifatický alkohol C_1 až C_4 alebo zmes alkoholov pri teplote 90 až 300°C a tlaku 0,05 až 1 MPa na zeolitickom katalyzátore, vyznačujúci sa tým, že ako kyslý zeolitický katalyzátor sa použije aspoň jeden zo skupiny zeolitov ako H-ZSM-5, H-ZSM-11, mordenit, klinoptilolit, faujasit, pričom prírodný zeolit klinoptilolit sa upraví pôsobením minerálnej kyseliny, s výhodou viacnásobným premytím vodným

roztokom kyseliny chlór vodíkovej, faujasit a NH_4 -mordenit sa pred aktiváciou hydrotermálne upravia v prúde kyslíka sytého 20 až 95% -nou vodnou parou pri teplote 350 až 900°C , potom sa hydratujú pri teplote 20 až 100°C , ďalej H-ZSM-5 a H-ZSM-11 zeolity s rozsahom výmeny $\text{H}^{(+)}$ -iónov 20 až 100 % sú upravené vodným roztokom minerálnej kyseliny, s výhodou 0,5 mol kyselinou dusičnou a/alebo chlór vodíkovou, pričom všetky zeolity sa pred reakciou aktivujú v dusíkovej a/alebo kyslíkovej atmosfére pri teplote 300 až 600°C .