



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

195130

(11) (B1)

/22/ Přihlášeno 01 11 77
/21/ /PV 7098-77/

(10) Zveřejněno 28 04 79

(45) Vydáno 15 04 82

(51) Int. Cl.³
C 07 C 7/13
C 07 C 11/08

(75)

Autor vynálezu

VYBÍHAL JAROMÍR ing., LITVÍNOV

(54) Příprava butenu-1 z butan-butenové frakce

I

2

Podstatou vynálezu je zpracování butan-butenové frakce na jednotlivé složky a především příprava butenu-1 selektivní adsorpcí za použití molekulového síta a frakcionace.

Butan-butenová frakce, která vzniká při pyrolýze benzínu nebo vyšších uhlovodíkových frakcí zaměřené hlavně na výrobu etylenu a propylenu, se po destilačním oddělení z produktu pyrolýzy stává v současné době důležitou petrochemickou surovinou. Tato butan-butenová frakce z pyrolýzy obsahuje hlavně butadien-1,3, izobutylen, n-buteny-2 a butany vedle menšího množství acetylenů, event. C_5 -uhlovodíků.

Běžný postup zpracování butan-butenové frakce spočívá v tom, že se z ní obvykle extrahuje butadien-1,3 a zbylá C_4 -frakce prostá butadienu se používá buď pro topné účely, nebo jako výchozí surovina pro přípravu vysokooktanových benzínů procesem alkylace s izobutanem, nebo se zpracuje polymerací na polymer-benzín, případně se různými postupy v ní obsažené jednotlivé složky využívají pro další výroby, jako např. izobutylen pro výrobu butylkaučuku nebo izoprenu, pro výrobu terc. butylmethyl-eteru, buteny pro výrobu butylalkoholu, maleinanhydridu, polybutenu-1 atd.

Pro výrobu těchto produktů je často třeba nejdříve izolovat jednotlivé komponenty nebo jejich koncentráty, což často vyžaduje použití složitých a obtížných postupů zpracování C_4 -frakce. Jednou z perspektivních výrobních v současné době se stává příprava polybutenu-1, který vedle polyetylenu a polypropylenu se stává důležitým produktem

pro výrobu plastických hmot, neboť v některých případech se nejen vyrovná polypropylenu nebo polyetylenu, ale mnoha vlastnostmi je i předčí. Aby však po stránce ekonomické mohl polybuten-1 konkurovat s polyetylenem, je nezbytné, aby jeho cena jako výchozí suroviny byla nižší než etylenu. Toho je možno dosáhnout však jen tehdy, je-li buten-1 připravován z butan-butenové frakce. Jedním ze způsobů izolace butenu-1 z butan-butenové frakce je selektivní adsorpce butenu-1 na molekulových sítích, syntetických zeolitech typu CaA různým způsobem aktivovaných. Při adsorpci případně desorpci n-butenů může však docházet k různým vedlejším reakcím, jako např. dimeraci izobutylenu na diisobutylen nebo k polymeraci na výše vroucí uhlovodíky, které snadno blokují póry adsorbentu. Může rovněž docházet k izomeraci butenu-1 na buten-2, což má za následek snížení výtěžků žádaného produktu.

Bylo však nyní zjištěno, že použije-li se pro izolaci butenu-1 z butan-butenové frakce molekulové síto typu Ca5A, které bylo před použitím aktivováno vodním roztokem NaOH a tepelně zpracováno, lze dosáhnout zvýšené adsorpční selektivity. Butan-butenovou frakci odpadající po extrakci butadienu lze zpracovat za použití molekulového síta Calcit 5A obsahujícího efektivní průměr pórů cca 5 Å, který byl upraven nasycením 1 až 10% roztokem NaOH a tepelně aktivován při teplotě 300 až 500 °C tak, že butan-butenová frakce se vede za teploty 20 až 200 °C a tlaku 0,01 až 5,0 MPa buď v plynné nebo kapalně fázi přes reaktor s pevně uloženým molekulovým sítím, čímž

se v pórech molekulového síta zachytí převážně buten-1 obsažený v C_4 -frakci, případně s menším množstvím n-butenů a n-butenů-2, zatímco izobutylen a izobuteny projdou reaktorem bez adsorpce na molekulovém síti. Tím se dosáhne rozdělení butan-butenové frakce na dvě části a získá se izobutylenový koncentrát obsahující 60 až 80 % izobutyleny a buten-1 koncentrát obsahující převážně buten-1, případně n-buteny-2.

Z takto získaných koncentrátů se dají poměrně snadno, obvykle destilací, připravit jednotlivé uhlovodíky, jako např. buten-1 cca 95 až 99%. Podle použitých pracovních podmínek a typu molekulového síta lze zpracování butan-butenové frakce zaměřit na získání požadované komponenty obsažené v C_4 -frakci.

Tak např. zaměří-li se zpracování butan-butenové frakce selektivní adsorpcí na získání butenu-1, potom se celý postup vede tak, aby se selektivně adsorboval jen buten-1 i za cenu menšího výtěžku z C_4 -frakce, zatímco veškerý izobutan a izobutylen prošly reaktorem přes pevně uložené molekulové síto bez adsorpce a pokud možno bez jakékoliv změny.

Butan-butenová frakce se dává tak, aby teplota v reaktoru se pohybovala v rozmezí 20 až 150 °C, výhodně 30 až 80 °C a tlak v rozmezí 0,01 až 5,0 MPa, výhodně 0,1 až 1,5 MPa. Při těchto podmínkách dochází k selektivní adsorpci butenu-1 v pórech molekulového síta, zatímco ostatní C_4 -uhlovodíky nezměněny procházejí reaktorem do odlučovače a odtud k dalšímu zpracování.

Adsorbovaný buten-1 se desorbuje z molekulového síta snížením tlaku v reaktoru a zvýšením teploty, případně evakuací.

Desorpci lze provést také vytěsněním butenu-1 pentanem, n-hexanem, nebo jiným n-parafinem, případně uhlovodíkovou frakcí obsahující C_5 - C_8 n-parafiny. Pro desorpci lze použít také C_2 - C_8 n-olefinů buď jednotlivě nebo ve směsi. Desorpci za sníženého tlaku a zvýšené teploty a za použití n-parafinických uhlovodíků se získá produkt, z kterého se potom destilačně získá buten-1 a zbylé n-parafiny se buď přímo, nebo po regeneraci znovu použijí pro desorpci.

Desorpci lze provádět při teplotách 50 až 300 °C a tlacích 0,01 až 1,5 MPa. Jako molekulového síta pro selektivní adsorpci lze použít krystalického aluminosilikátu, syntetického nebo přírodního zeolitu typu CaA, jejichž adsorpční selektivita je upravena výměnou kationtů Na za Ca nebo Na za K^+ , případně jinak upravených kationtů barya, hořčíku, železa, mědi, manganu, titanu apod. Výhodně lze použít syntetických zeolitů obsahujících 35 až 45 % SiO_2 , 25 až 35 % Al_2O_3 , 5 až 15 % Na_2O , 5 až 15 % CaO , 5 až 15 % K_2O , 0,1 až 1,0 % MgO , 0 až 1,0 % Fe_2O_3 . Tyto hodnoty se týkají adsorbentu tepelně aktivovaného při 500 °C. Tepelná aktivace je důležitá pro aktivitu a selektivitu adsorbentu a lze ji provést v teplotním rozmezí 200 až 500 °C v proudě dusíku nebo vzduchu tak, že obsah vody po aktivaci se pohybuje kolem 2 % hmot.

Po delším použití se molekulové síto stává méně selektivním a méně aktivním a je třeba provést jeho regeneraci. Regenerace se provádí při teplotě 300 až 500 °C v proudě vzduchu nebo dusíku.

Molekulové síto pro zvýšení selektivity může být upraveno kationty I. tř. nebo II. tř. nebo VIII. tř. periodické soustavy prvků, které mohou být vpraveny do adsorbentu výměnou iontů nejen ze sodíkové formy, ale také ze zeolitu jiné krystalické formy. Tyto úpravy mohou být provedeny stykem zeolitu s vodnými roztoky rozpustných solí

kationtů různé koncentrace. Molekulové síto typu CaA mají vedle svých adsorpčních vlastností také katalytické vlastnosti, projevující se tím, že mohou katalyzovat polymerační a izomerační reakce C_4 -uhlovodíků obsažených v butan-butenové frakci, zejména olefinů. Tyto vedlejší reakce snižují selektivitu celého adsorpčního procesu a dělení jednotlivých C_4 -uhlovodíků obsažených v buten-butenové frakci, neboť v důsledku této katalytické vlastnosti molekulového síta typu CaA dochází např. k dimeraci izobutyleny, eventuálně k jeho polymeraci a k izomeraci n-butenů-2. Tak např. buten-1 se může izomerovat na trans-buten-2, případně cis-buten 2, nebo trans-buten-2 na cis-buten-2.

Bylo však zjištěno, že tyto vedlejší reakce, které mohou nepříznivě ovlivňovat adsorpční dělení C_4 -uhlovodíků obsažených v butan-butenové frakci, je možno potlačit případně úplně vyloučit tím, že molekulové síto typu CaA se podrobí před použitím úpravě, a to nasycením a probráním 1 až 10%ním vodným roztokem NaOH nebo KOH, případně $BaCl_2$ nebo NaCl po dobu 1 až 24 hodin, načež se vysuší a tepelně zpracuje v proudě vzduchu nebo dusíku při teplotě 300 až 500 °C. Takto upravené molekulové síto typu CaA se vyznačuje zvýšenou selektivní adsorpční vlastností při dělení C_4 -uhlovodíků, aniž by docházelo k vedlejším reakcím, jako jsou polymerace nebo izomerace C_4 -uhlovodíků. Dále bylo zjištěno, že molekulové síto typu CaA lze použít také k odstranění menších množství butadienu v rozmezí 0,01 až 2,0 % hmot. z butan-butenové frakce, takže se získá rafinát, tj. produkt, který prochází reaktorem bez adsorpce a který je prostý butadienu, zatímco butadien se adsorbuje na molekulovém síti.

Použije-li se pro zpracování butan-butenové frakce po extrakci butadienu, případně ještě hydrogenačně rafinované, v níž jsou odstraněny jak acetyleny, tak zbytkový butadien a která obsahuje hlavně izobutylen, butany a buteny, potom je možno po zpětné desorbci adsorbovaného produktu získat extrakt, který obsahuje převážně buten-1 a menší množství butenu-2. Zpracováním tohoto desorbátu lze destilačně získat buten-1 čistoty 95 až 99%.

Výchozí surovina, kterou lze v tomto procesu použít, je směs C_4 -uhlovodíků převážně olefinického charakteru, jako izobutylen a n-buteny-2, v menším množství jsou zastoupeny C_4 -parafiny. Je vhodné, aby obsah dienů, sirných a dusíkatých sloučenin byl zredukován na nejnižší hranici, neboť způsobují deaktivaci adsorbentu blokováním adsorpčních stěn a průchodných cest pro ty složky C_4 -frakce, které mají být adsorbovány molekulovým sítem.

Při adsorpčním dělení se suroviny rozdělí na dvě hlavní části, a to na extrakt, to je komponenta suroviny, která se adsorbuje selektivně na molekulovém síti, a na rafinát, to je produkt, který prochází reaktorem, aniž by se zachytil molekulovým sítem.

Pro uvedený adsorpční proces lze jako suroviny použít jako butan-butenové frakce po extrakci butadienu, tak různě upravené destilační řezy C_4 -uhlovodíků, směsi izobutyleny a butenu-1 nebo izobutyleny a butenů-2 apod. Surovina může obsahovat vedle olefinů také parafinické uhlovodíky, jako např. etan, propan, pentany, hexany, heptany nebo oktany apod. Chceme-li získat extrakt v poměrně čisté formě, je nezbytné, aby před desorbci byly dokonale odstraněny zbytky rafinátu, které ulpěly ve volném prostoru reaktoru mezi částicemi molekulového síta a na jeho povrchu. Toho se dosáhne dokonalým propláchnutím reaktoru

po adsorpci dusíkem nebo jiným plynným nebo kapalným uhlovodíkem. Pokud jde o vlastní adsorpci, je výhodné pracovat v kapalně fázi, i když lze použít i plynné fáze. Předností práce v kapalně fázi spočívají v tom, že lze pracovat při nižších teplotách při daném tlaku. Desorpce je třeba provádět při poněkud vyšší teplotě než adsorpci a případně ve spojení se snížením tlaku. Celý proces selektivní adsorpce butan-butenové frakce lze provádět tak, že jeden nebo více reaktorů s pevně uloženým molekulovým sítem slouží jako adsorpční reaktor a plní se surovinou, zatímco druhý reaktor se desorbují a naopak.

P ř í k l a d 1

Butan-butenová frakce po extrakci butadienu, z níž byl zbytkový butadien dodatečně odstraněn hydrogenační rafinací a jejíž složení je uvedeno v následující tabulce, se za tlaku 0,5 až 0,1 MPa nastříkne do reaktoru naplněného molekulovým sítem typu Ca5A, které se před použitím upraví nasycením 5%ním vodným roztokem NaOH, vysuší při 100 °C po dobu 24 hod. a potom tepelně zpracuje při teplotě 300 až 500 °C po dobu 4 hod. Butan-butenová frakce se udržuje ve styku s mol. sítem po dobu 1 hod. při teplotě 23 až 30 °C a tlaku 0,5 až 0,1 MPa. Rafinát, jenž jde reaktorem bez jakékoliv adsorpce, se shromažďuje v odlučovači.

V následující tabulce je uvedeno složení suroviny, rafinátu a extraktu, tj. produktu, který se adsorboval na molekulovém síti.

		surovina	rafinát	extrakt
izobutan	% hmot.	4,7	6,5	-
n-butan	"	9,3	12,3	8,7
buten-1	"	23,8	6,4	61,1
izobutylén	"	47,0	63,7	0
trans-buten-2	"	10,7	7,6	18,7
cis-buten-2	"	4,5	3,5	12,5

Extrakt, tj. produkt adsorbovaný v pórech molekulového síta, se desorbují snížením tlaku a zahřátím na 150 až 200 °C. Takto získaný desorbát se potom frakcionuje na destilační koloně a získá se buten-1 cca 98%ní, zatímco v destilačním zbytku jsou zakonzentrovány buteny-2.

P ř í k l a d 2

Butan-butenová frakce po extrakci butadienu stejného složení jako v příkladu 1 se za teploty 45 až 50 °C nastříkne do reaktoru naplněného molekulovým sítem typu CaA upraveným 10%ním roztokem NaOH po dobu 1 hodiny a získaný rafinát se shromáždí v jímadle. Zbytky rafinátu, které ulpěly mezi částicemi molekulového síta nebo na jejich povrchu, se vytlačí propláchnutím dusíkem. Rafinát se jímá do dvou odlučovačů, z nichž v prvním se zachytí cca 80 % veškerého rafinátu a ve druhém zbylých 20 % rafinátu. Potom se reaktor naplní směsí n-pentanu a n-hexanu a provede se desorpce produktu adsorbovaného v pórech molekulového síta při teplotě 100 až 150 °C a snížením tlaku. Získaný produkt desorpce se zpracuje destilačně tak, že se z něj nejprve oddestilují C₄-uhlovodíky, zatímco destilační zbytek obsahuje n-pentan a n-hexan, který se znovu vrací do reaktoru pro desorpci. Produkt obsahující C₄-uhlovodíky se frakcionuje a získá se z něj buten-1 a ve zbytku převážně buteny-2.

Složení rafinátů části 1 a části 2 a dále extraktu je uvedeno v následující tabulce:

		rafinát		extrakt
		1	2	
izobutan	% hmot.	6,8	0,2	-
n-butan	"	11,5	18,3	2,5
buten-1	"	4,8	34,1	29,4
izobutylén	"	71,0	3,0	-
trans-buten-2	"	3,3	35,7	13,2
cis-buten-2	"	1,6	8,7	4,4
n-pentan	"	-	-	50,5

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Příprava butenu-1 z butan-butenové frakce po extrakci butadienu selektivní adsorpcí za použití molekulového síta typu Ca5A, vyznačený tím, že butan-butenová frakce se vede přes molekulové síto typu Ca5A, upravené nasycením 1 až 10%ním roztokem NaOH a tepelně aktivované při 300 až 500 °C buď v plynné nebo v kapalně fázi při teplotě 20 až 200 °C, tlaku 0,01 až 5,0

MPa a po průchodu se jímá koncentrát izo-C₄-uhlovodíků, zatímco n-C₄-olefiny se selektivně adsorbují v pórech molekulového síta, odkud se desorbují vytěsněním n-parafinickými uhlovodíky C₅ až C₈ ve směsi za teploty vyšší než při adsorpci v rozmezí 50 až 300 °C a tlaku nižšího než při adsorpci v rozsahu 0,01 až 1,5 MPa.