

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

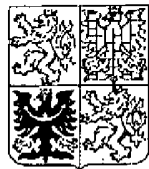
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2685-96

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **12. 09. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **13.09.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/19533914**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 04. 98**
(Věstník č. 4/98)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 C 7/12
B 01 J 39/04

(71) Přihlášovatel:

EC Erdölchemie GmbH, Köln, DE;

(72) Původce:

Blster Hans-Jürgen Dr., Düsseldorf, DE;

Stüwe Arnd Dr., Leverkusen, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš Dr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob odstraňování isoalkenů ze směsí
uhlovodíků**

(57) Anotace:

Řešení se týká způsobu odstraňování C₄-
isoalkenů ze směsí uhlovodíků s v podstatě
stejným počtem uhlíkových atomů, tyto iso-
alkeny obsahujících, jehož podstata spočívá v
tom, že se takovéto směsi zpracují při teplotě v
rozmezí 0 až 30°C a za tlaku v rozmezí 0,1 až
2,5 MPa na kationtoměříči v H⁺-formě a směs
po zpracování se potom destolativně rozdělí
na produkt z hlavy kolony, zbavený isoalkenů
a na produkt z paty kolony, obsahující pro-
dukty přeměny isoalkenů.

CZ 2685-96 A3

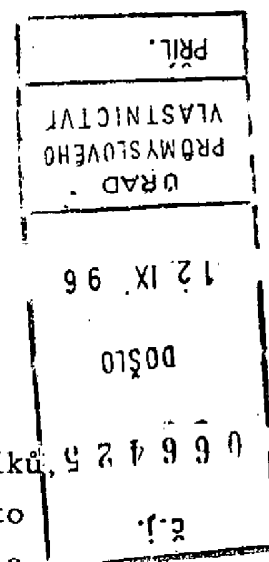
Způsob odstraňování isoalkenů ze směsí uhlovodíků

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu speciálního odstraňování zbytků isoalkenů se 4 až 8 uhlíkovými atomy z uhlovodíků, ve kterých jsou přítomné n-alkeny a isoalkeny. Takovéto směsi se zpracovávají pomocí kationtoměniče v H^+ formě a směs po tomto zpracování se dělí destilativně. Způsob má význam při získávání čistých n-alkenů.

Dosavadní stav techniky

K potřebě specifického odstranění isoalkenů dochází obzvláště při zpracování destilačních frakcí, pocházejících z parního krakování nebo katalytického krakování, které představují všeobecně směsi z n-alkanů, isoalkanů, n-alkenů s koncovými a uvnitř stojícími dvojnými vazbami, isoalkenů, alkyldienů a acetylenových sloučenin, když se z těchto frakcí mají získat n-alkeny. Tyto destilací získané frakce představují všeobecně oblasti přibližně stejného atomového čísla, které obsahují pouze vedlejší podíly okrajových oblastí atomových čísel. Tak obsahuje C_4 -frakce pouze vedlejší množství C_3 -uhlovodíků a C_5 -uhlovodíků. Všeobecně se vedle uvedené C_4 -frakce vyrábějí C_5 -frakce (benzenový předek), nebo z výševroucích frakcí po oddělení aromatů C_5/C_6 -frakce, C_4/C_6 -frakce nebo destilační frakce přes ještě větší oblast uhlíkových atomů za zahrnutí směsí uhlovodíků C_7 a C_8 . V těchto uhlovodíkových frakcích se nacházejí po oddělení alkandienů a acetylenových sloučenin



(například extrakcí) a po následném oddělení isoalkenů (například chemickou reakcí) jako cenné látky v první řadě danému počtu C-atomů odpovídající 1-alkeny, které jsou hledané jako cenné monomery nebo komonomery, jakož i pro výrobu různých alkylátů. Obzvláště při použití jako monomery nebo komonomery je požadovaný pokud možno nízký obsah doprovodného isobutenu, aby se zaručila nerušená (ko)polymerace. V případě 1-butenu je určen tento nejvýše přípustný obsah isobutenu nižší než 200 ppm.

Destilativní dělení například isobutenu a 1-butenu v mnoha případech ztroskotává kvůli těsně u sebe ležících teplotách varu; toto je obzvláště zřetelné právě v uvedeném případě C_4 -alkenů. Proto bylo zkoušeno převedení isobutenu chemickou přeměnou na výševroucí látku, která by byla potom lehčeji oddělitelná destilací. K tomu se nabízí reakce s methylalkoholem nebo jinými nižšími alkoholy za tvorby methyl-terc.-butyletheru (MTBE) nebo jeho vyšších homologů za přítomnosti kyselých katalysátorů. Rafinát, vzniklý destilací takovéto reakční směsi, se zbylým 1-butenem, je však znečištěn kyslíkatými sloučeninami se stejnou oblastí teploty varu, například dimethyletherem. Takovéto kyslíkaté sloučeniny se potom musí opět nákladně odstraňovat, například pomocí ORU-zařízení (Oxygen Removal Unit). V tomto ORU-zařízení se kyslíkaté sloučeniny odstraňují z proudu uhlovodíků adsorpcí na aktivním materiálu, například na molekulovém sítu.

Další chemická přeměna isobutenu a jiných isoalkenů spočívá v jejich dimerisaci, která se rovněž provádí za přítomnosti kyselých katalysátorů. Tato dimerisace má však tu nevýhodu, že vede kromě k diisoalkenům také k takzvaným kodimerům z jedné molekuly isoalkenu a jedné molekuly 1-al-

keny. Tím jsou vznikající diisoalkeny znečištěné nežádoucím kodimerem a na druhé straně je 1-alken, jehož získání v čisté formě je požadováno, se spotřebovává v nezanedbatelném množství a proto je ztracen pro další použití. Je proto zapotřebí pomocí použité techniky, která isoalkeny, například isobuten, neúplně dimerisuje, potlačit tvorbu uvedeného kodimeru a dosáhnout dostatečné odstranění zbytků isoalkenů uvedenou tvorbou etherů. Tím však dochází k již uvažovaným obtížím znečištění zbylé uhlovodíkové směsi kyslíkatými sloučeninami.

Podstata vynálezu

Nyní bylo zjištěno, že je možné uhlovodíkové směsi se zbytkovým obsahem isoalkenů prakticky zbavit těchto isoalkenů tak, že se takováto směs zpracuje kationtoměničem v H^+ formě za dále uvedených podmínek.

Předmětem předloženého vynálezu je tedy způsob odstraňování C_4 - C_8 -isoalkenů ze směsí uhlovodíků s v podstatě stejným počtem uhlíkových atomů, tyto isoalkeny obsahující, jehož podstata spočívá v tom, že se takováto směs zpracují při teplotě v rozmezí 0 až 30 °C a za tlaku v rozmezí 0,1 až 2,5 MPa, výhodně při teplotě 10 až 25 °C a za tlaku 1,0 až 2,0 MPa na kationtoměniči v H^+ -formě a směs po zpracování se potom destilativně rozdělí na produkt z hlavy kolony, zbavený isoalkenů a na produkt z paty kolony, obsahující produkty přeměny isoalkenů.

Výhodně je zpracovávána směs uhlovodíků C_4 -destilační frakce, C_5 - C_6 -destilační frakce nebo C_4 - C_6 -destilační frakce.

Obzvláště výhodně je zpracovávána směs uhlovodíků C_4 -destilační frakce.

V následujícím je způsob podle předloženého vynálezu popsán na příkladu C_4 -frakce ; je však pro odborníky použitelný bez těžkostí za zohlednění odpovídajících teplot varu pro jiné destilační frakce až pro C_8 -uhlovodíky.

V petrochemickém zařízení s parním krakováním nebo katalytickým krakováním se například podrobí odcházející směs krakovaných uhlovodíků destilativnímu dělení, při kterém se separátně odebírá proud C_4 -uhlovodíků. Tato C_4 -frakce se všeobecně podrobuje zpracování pro získání cenné látky butadienu. Při tom odcházející C_4 -uhlovodíková směs je známá jako rafinát I .

Tento rafinát I se podrobí chemické přeměně isobutenu buď dimerisací, zahrnující další oligomeraci, nebo tvorbou t-alkyletherů. Při tom odpadající, isobutenu zbavený destilát, se všeobecně označuje jako rafinát II . Rafinát II slouží pro další získávání cenných látek 1-butenu a 2-butenu.

Následující tabulka 1 ukazuje typická složení rafinátu I , popřípadě II z parního, popřípadě katalytického krakování.

T a b u l k a 1

	Parní krakování		katalytické krakování frakce C ₄
	raf. I	raf. II	
isobutan	3	6	37
n-butan	11	22	13
isobuten	43	0,8	15
1-buten	24	11	11,5
trans-2-buten	10	37	12
cis-2-buten	8	22	10,5
1,3-butadien	<0,2	0	0,5
ostatní (C ₃ , C ₅)	<0,8	<1,2	0,5

Podle předloženého vynálezu je nyní možné již na isobuten dosti ochuzený rafinát II bez průchodu etherifikačním zařízením ochudit dále na obsah isobutenu na obsah nižší než 200 ppm , bez toho, že by bylo potřebné zařazení etherifikace s nebezpečím tvorby nežádoucích kyslíkatých sloučenin.

Kationtoměniče pro způsob podle předloženého vynálezu jsou polymery z akrylových sloučenin nebo styrenu, které se nechají zreagovat se zesíťovací, jako je například

divinylbenzen, na nerozpustné pryskyřice, nebo zesítěné fenol-formaldehydové kondensáty, které obsahují skupiny sulfonových kyselin, karboxylové skupiny nebo skupiny kyseliny fosfonové. Vedle toho se mohou použít také iontoměniče s anorganickým nosným materiálem, jako jsou například funkcionalisované siloxany.

Výhodně se používají styren-divinylové pryskyřice se skupinami sulfonových kyselin. Takovéto pryskyřice jsou pro odborníky již dlouhou dobu známé. Pro použití podle předloženého vynálezu se vyskytují takovéto pryskyřice alespoň z 50 ekvivalentních %, výhodně z alespoň 80 ekvivalentních %, obzvláště výhodně z alespoň 90 ekvivalentních % v H^+ -formě. Takovéto pryskyřice jsou běžné komerční produkty, například pro odsolování vody.

Způsob podle předloženého vynálezu se může v zásadě provádět diskontinuálně nebo kontinuálně. Při diskontinuálním provádění se směs uhlovodíků, obsahující jeden nebo více isoalkenů, zpracuje kationtoměničem popsaného typu, popřípadě za takového tlaku, při kterém je směs uhlovodíků kapalná. Odebráním vzorků po stanovených reakčních dobách se může přezkoušet požadované odstranění isoalkenu nebo isoalkenů.

Výhodně se však způsob podle předloženého vynálezu provádí kontinuálně, přičemž v úvahu přichází šachtový reaktor nebo trubkový reaktor, který je naplněn kationtoměničem ve formě pevného lože. Při kontinuálním vedení procesu je však rovněž možné udržovat kationtoměnič ve formě pohyblivého lože, přičemž zpracovávaná směs uhlovodíků proudí do reaktoru sdola nahoru. V mnoha případech je dostačující vést zpracovávanou směs uhlovodíků přes reaktor

pouze jednou. Při tom jsou vzhledem k jednoduché stavbě reaktorů obzvláště nízké investiční náklady.

Je však rovněž možné provádět způsob podle předloženého vynálezu za využití dvou nebo více reaktorů s kationtoměniči v H^+ -formě. Tak může být například výhodné oddělit v prvním reaktoru za ostřejších reakčních podmínek hlavní část isobutenu, přičemž tvorba kodimeru za ztráty 1-butenu ještě nepřipadá příliš v úvahu, a ve druhém kroku se za mírnějších podmínek potlačí zbytkový obsah isobutenu až na požadovanou hodnotu, přičemž za mírnějších reakčních podmínek se ztráta 1-butenu tvorbou kodimeru nebo kyselého katalysovanou isomerací na jiné alkeny rovněž může dostatečně potlačit.

Způsob podle předloženého vynálezu se provádí při teplotě v rozmezí 0 až 30 °C , výhodně 10 až 20 °C . Tlak, při kterém se způsob podle předloženého vynálezu provádí, je zapotřebí udržovat tak, aby zpracovávaná směs uhlovodíků byla při dané reakční teplotě v kapalném stavu, jinak tlak není kritický. Tlakový rozsah, používaný podle předloženého vynálezu, je tedy 0,1 až 3,0 MPa , výhodně 1,0 až 2,0 MPa . Obzvláště výhodně se pracuje za vlastního tlaku, jaký se nastavil při požadované reakční teplotě. Reakční směs může reaktorem proudit jak sdola nahoru, tak také shora dolů.

Zpracovaný materiál se potom destilativně rozděluje. Při tom se získá jako produkt z hlavy kolony směs uhlovodíků, zbavená isoalkenů, která se může použít obzvláště pro další zpracování na 1-alkeny. Jako produkt z paty kolony se získají alkeny s uvnitř stojící dvojnou vazbou a výševroucí směs, která obsahuje produkty oligomerisace odstra-

ňovaných isoalkenů. Destilace se může ale také provádět tak, že se 1-alkeny a alkeny s uvnitř stojící dvojnou vazbou získávají jako produkt z hlavy kolony a v patě kolony zůstává pouze výševroucí produkt oligomerisace. V případě C_4 -destilační frakce se jedná u produktů oligomerisace v podstatě o C_8 -uhlovodíky (dimery), které se vyskytují z až 90 % a o produkty oligomerisace C_{12} , C_{16} nebo ještě vyšší, které představují nejvýše 10 % hmotnostních. Složení oligomerisátu je silně závislé na složení použité výchozí směsi a na reakčních podmínkách, všeobecně vznikají všechny možné reakční produkty z isoalkenů s ostatními alkeny podle odpovídajících konstant reakčních rychlostí.

Získaný produkt z paty kolony se může zpracovávat na čisté hodnotné látky. Pro případ, že se vychází z rafinátu již podstatně zbaveného isoalkenů, který musí být pro zachování požadovaných specifikací zbaven ostatních isoalkenů, představuje produkt z paty kolony pouze nepatrné množství, jehož další zpracování se nevyplatí, může být výhodné tento produkt odvádět na vstup parního krakovacího zařízení nebo na katalytické krakování.

Způsob podle předloženého vynálezu se při LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) provádí s 0,1 až 5 litry směsi uhlovodíků, obsahující isoalkeny, na jeden litr kationtoměniče za hodinu, výhodně 1 až 2 l/l.h. Při další výhodné formě provedení se LHSV a reakční teplota nastaví v závislosti na obsahu isoalkenů ve směsi uhlovodíků, popřípadě na požadovaném zbytkovém obsahu isoalkenů ve zpracované směsi tak, aby byla dosažena pokud možno úplná konverze isoalkenů při pokud možno nepatrných ztrátách 1-alkenů.

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1 a 2

Laboratorní průtočná aparatura, sestávající z předehřívače, temperovaného dvouplášťového reaktoru a odlučovače, se naplní 150 ml kationtoměniče v H^+ -formě (Lewatit SPC 118 firmy Bayer AG) . Přes aparaturu se vede C_4 -rafinát II mz parního krakovacího zařízení při teplotě a LHSV, které jsou uvedené v následující tabulce 2 . Při obou pokusech se pracuje za tlaku 1,5 MPa . Při odstraňování isobutenu až na hodnotu pod 200 ppm (pod hranici možnosti důkazu) dochází k nepatrným ztrátám 1-butenu, což je rovněž uvedeno v následující tabulce 2 . Po době provozu 7 hodin se reakční produkt z poslední hodiny shromáždí a zkouší se pomocí plynové chromatografie. Údaje jsou rovněž uvedeny v následující tabulce 2 .

T a b u l k a 2

	Příklad 1		Příklad 2	
LHSV	2		1	
teplota (°C)	50		40	
	vsázka	produkt	vsázka	produkt
isobuten (% hmotnostní)	0,62	n.z.	1,83	n.z.
1-buten (% hmotnostní)	9,77	8,23	8,60	6,54
2-buten (% hmotnostní)	61,56	61,71	58,51	58,17

n.z. = nezjistitelné (hranice důkazu < 100 ppm) .

PRIL.
VLASTNICTVÍ
PRŮMYŠLOVÉHO
ÚRADU
12. XI. 96
00500
2 1 9 9 0
2.1.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob odstraňování C_4 - C_8 -isoalkenů ze směsí uhlovodíků s v podstatě stejným počtem uhlíkových atomů, tyto isoalkeny obsahujících,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se takovéto směsi zpracují při teplotě v rozmezí 0 až 30 °C a za tlaku v rozmezí 0,1 až 2,5 MPa na kationtoměniči v H^+ -formě a směs po zpracování se potom destilativně rozdělí na produkt z hlavy kolony, prakticky zbavený isoalkenů a na produkt z paty kolony, obsahující produkty přeměny isoalkenů.

2. Způsob podle nároku 1 ,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že zpracovávaná směs uhlovodíků je destilační frakce C_4 - , C_5 - C_6 - nebo C_4 - C_6 - .

3. Způsob podle nároku 2 ,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že zpracovávaná směs uhlovodíků je destilační frakce C_4 - .

4. Způsob podle nároku 1 ,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se při kontinuálním vedení procesu nastaví hodnota Liquid Hourly Space Velocity (LHSV) na 0,1 až 5 , výhodně 1 až 2 litry zpracovávané směsi pro litr kationtoměniče za hodinu.

5. Způsob podle nároku 4 ,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se hodnota LHSV nastavuje v závislosti na obsahu isoalkenů (isobutenu)

a v závislosti na obsahu 1-alkenů (1-butenu).

6. Způsob podle nároku 3 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se reakce provádí
při teplotě v rozmezí 10 až 20 °C .