

ČESKO-SLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

259389
(11) (B1)

(22) Prihlášené 23 06 86
(21) (PV 4618-86.N)

(40) Zverejnené 15 03 88

(45) Vydané 15 03 89

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 11/06
C 07 C 41/00

(75)

Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., člen korešpondent SAV,
PARTIZÁNSKE, BALÁK JIŘI ing. CSc., SVOBODA JOZEF ing. CSc.,
PRIEVIDZA

(54) Spôsob výroby 2-metoxypropénu

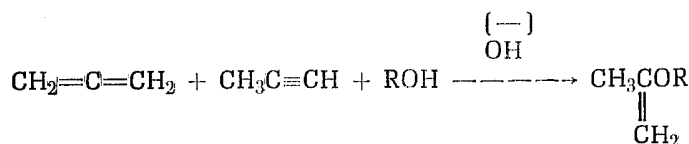
1

Spôsob výroby 2-metoxypropénu sa uskutočňuje katalyzovanou [zásady] selektívnou adíciou metanolu na alén a metylacetylén i v zmesi s inými uhľovodíkmi pri teplote 80 až 280 °C, pričom sa z reakčnej zmesi odstraňuje metanol a prípadne voda extrakčnou destiláciou alebo extrakčnou rektifikáciou pôsobením najmenej jedného vodorozpustného diolu (etylénglykol, dietylénglykol, polyglykol, propylénglykol, dipropylénglykol) a/alebo triolu glycerol, trimetylpropán) a/alebo alkanolamínu (monoetanolamín, dietanolamín, izopropylalkoholamín). Potom sa z extrakčného činidla oddelí metanol, voda i prípadne iné prímеси (zlúčeniny síry). Spôsob sa dá využiť hlavne v chemickom a vo farmaceutickom priemysle.

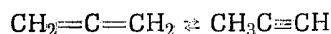
2

Vynález rieši spôsob výroby 2-metoxypropénu selektívnou adíciou metanolu na alén a/alebo metylacetylén v zmesi s inými uhľovodíkmi, pričom neskonvertovaný metanol a/alebo voda sa odstraňuje extrakčnou destiláciou alebo extrakčnou rektifikáciou s využitím účinného extrakčného činidla.

Z uhľovodíkov C_3 , získaných hlavne strednoteplotnou a prípadne vysokoteplotnou py-



Tak adíciou metanolu v plynnej alebo v kvapalnej fáze pri teplote okolo 200 °C za katalytického účinku zásad, najmä hydroxidu alkalického kovu vzniká 2-metoxypropén, ktorý je tiež cenným organickým medziproduktom. Skutočnosť, že ako z alénu, tak aj metylacetylénu vzniká adíciou metanolu tenistý produkt, súvisí nielen s tautomériou



ale aj s blízkosťou teplôt tvorby katiónu $C_3^{(+)}H_3$, ktorý je zrejme spoločným v reakcii vytupujúcim katiónom z oboch východiskových surovín, keďže z metylacetylénu je teplo tvorby $C_3^{(+)}H_3$ $(2\,034 \pm 1)$ kJ.mól⁻¹ a z alénu $(2\,035 \pm 1)$ kJ.mól⁻¹. Podobne adíciou vody na alén a metylacetylén vzniká acetón a adíciou fenolu 2,2'-bis(4-hydroxyfenyl)propan.

Zo surového produktu adície metanolu na alén a metylacetylén sa však ťažko dá izolovať 2-metoxypropén, lebo tvorí azeotropickú zmes s neskonvertovaným metanolom i uhľovodíkmi.

Avšak podľa tohto vynálezu spôsob výroby 2-metoxypropénu v kvapalnej a/alebo v plynnej fáze katalyzovanou adíciou metanolu na metylacetylén a/alebo alén pri teplote 80 až 280 °C sa uskutočňuje tak, že z reakčnej zmesi, selektívnej adície metanolu na metylacetylén a/alebo alén v zmesi s inými uhľovodíkmi sa oddeľuje metanol a/alebo voda extrakčnou destiláciou a/alebo extrakčnou rektifikáciou pôsobením aspoň jedného vodorozpustného diolu až triolu a/alebo alkanolamínu, pričom z extrakčného činidla sa následne oddelí metanol a/alebo voda i prípadne ďalšie zachytené prímеси.

Výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu je možnosť využiť na výrobu 2-metoxypropénu zmes alénu s metylacetylénom a ďalšími uhľovodíkmi, najmä s propénom a propánom, vysoká účinnosť odstránenia metanolu a prípadne vody zo surového produktu, čo umožňuje vyrábať čistý 2-metoxypropén, ako aj účinnú regeneráciu neskonvertovaného metanolu. V neposlednom rade, spôsob umožňuje využiť v závislosti od tech-

rolýzou okrem propénu a propánu stále väčší význam nadobúda alén (1,2-propadién) a metylacetylén, hoci ešte dosiaľ sa v podstate využívajú ako rezný plyn alebo sa hydrogenujú na propén. K najzaujímavejším syntézam ich chemického využitia patrí adícia alkoholov ako na alén (propadién), tak aj metylacetylén za tvorby izopropenylalkyléterov

nickej dostupnosti a predpokladov ďalšieho spracovania 2-metoxypropénu pomerne široký sortiment extrakčných činidiel, ktoré môžu plniť aj ďalšiu funkciu, či súčasne v jednom procese využiť aj na rafináciu 2-metoxypropénu a neskonvertovaných surovín, napr. od zlúčenín síry použitím alkanolamínov ap., ďalej sa môže spôsob využiť aj na rafináciu propénu od alénu a metylacetylénu.

Surovinou na výrobu 2-metoxypropénu okrem metanolu môže byť zámerne vyrábaný alén a metylacetylén známymi procesmi, najčastejšie však izolovaný alén (propadién) a metylacetylén z produktov strednoteplotných a vysokoteplotných pyrolyz.

Z technického i ekonomického hľadiska najvhodnejšie je využiť zvyškovú C_3 -frakciu z pyrolyz, obsahujúcu najčastejšie 14 až 56 perc. hmot. zmesi alénu s metylacetylénom, 15 až 26 % hmot. propénu, 8 až 20 % hmot. propánu, potom prímеси etylénu, zlúčenín síry a vody, prípadne tzv. nekvalitný propén, obsahujúci 88 až 94 % hmot. propénu, 3 až 10 % propánu, 0,5 až 3,5 % hmot. zmesi metylacetylénu s alénom, do 1 % etylénu a uhľovodíkov, ďalej sírnych zlúčenín a vody, rádovo $1 \cdot 10^{-4}$ až $5 \cdot 10^{-3}$ % hmot.

Ako katalyzátory selektívnej adície prichádzajú do úvahy tuhé alebo vo forme oxidov, hlavne alkoxydov, hydroxydov alkalických kovov a zemín samotné, v kombináciach alebo na nosičoch, najmä hydroxidy: draselný, sodný vo forme alkoholických, zvlášť metanolicých roztokov, či metanolátov alebo ďalej zlúčeniny ortuti, zinku, kadmia jednotlivé alebo ich zmesi, ako sú oxidy, hydroxidy a soli uvedených kovov (octany, naftenany, propionany, maselnany ap.), ďalej oxidy, hydroxidy a alkoholáty uvedených kovov na nosičoch, najmä na aktívnom uhlí, oxide hlinitom, prírodných alebo syntetických hlinitokremičitanoch.

Potom anionity, oxid kremičitý a oxid hlinitý s prísadou paládia alebo striebra, prírodné a syntetické zeolity, polopálený alebo úplne vypálený dolomit, pálený vápenec, granulovaný alebo drvený betón ap.

Extrakčnými činidlami sú vodorozpustné dioly až trioly, najmä etylénglykol, dietylénglykol, trietylénglykol, polyetylénglykol, najmä do mólovej hmotnosti $600 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, propylénglykol, dipropylénglykol, glycerol, neopentylglykol, trimetylolpropán. Potom alkanolamíny, ako monoetanolamín (2-amínoetanol), dietanolamín (2,2'-dihydroxyetylamin), trietanolamín, monoizopropylalkoholamín (1-amíno-2-propanol), diizopropylalkoholamín ap.

Pri regenerácii metanolu a ďalších surovín, resp. regenerácii extrakčného činidla, ďalšími prísadami môžu byť prechodne chemisorbované alebo rozpustené zlúčeniny síry, potom uhľovodíky, zvyšky katalyzátorov ap.

Získaný čistý 2-metoxypropén, ako aj v procese jeho izolácie podľa tohto vynálezu je vhodné stabilizovať inhibítormi polymerizácie.

Spôsob podľa tohto vynálezu sa uskutočňuje pretržite, polokontinuitne alebo kontinuitne.

Ďalšie údaje o uskutočnení spôsobu výroby podľa tohto vynálezu, ako aj ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Z reakčného stupňa syntézy 2-metoxypropénu cez odlučovač plyných zložiek sa do kontinuálnej rektifikačnej kolóny, ktorej obohacovacia časť má 22 a ochudobňovacia 15 teoretických stupňov (opatrenej dvoma nástrekovými miestami, vybavenej kontinuálnym reboilerom a rektifikačnou hlavou) sa nasťrekuje na 16 teoretický stupeň pri teplote 20 až 30 °C „odplynená“ reakčná zmes v množstve $100 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ tohto zloženia: 36,1 % hmot. 2-metoxypropénu, 62,8 % hmot. metanolu a 1,1 % hmot. zmesi alénu, metylacetylénu, propénu a propánu. Do vrchnej časti kolóny približne na 38 teoretický stupeň sa nasťrekuje etylénglykol s obsahom 1 % hmot. hydroxidu sodného v množstve $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ pri teplote 20 až 25 °C, s možnosťou regulácie v rozsahu 20 až 70 °C. Po ustálení rovnováhy, pri teplote vo varáku 78 °C a teplote na hlave kolóny 30 až 34 °C sa odoberá destilát v množstve približne $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ a destilačný zvyšok $170 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Destilát obsahuje $98 \pm 0,5$ % hmot. 2-metoxypropénu, 0,1 až 0,4 % hmot. metanolu a 0,5 až 0,9 % hmot. acetónu; zvyšok tvorí uhľovodíky C_3 a prípadne 2,2'-dimetoxypropán.

Z destilačného zvyšku sa potom osobitne oddestilováva metanol a acetón, pričom metanol sa vracia do stupňa syntézy a etylénglykol do stupňa kontinuálnej extrakčnej rektifikácie.

Príklad 2

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len miesto nástreku $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ monoetylénglykolu sa nasťrekuje $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ mono-

noizopropylalkoholamínu (1-amíno-2-propanolu). Získaný destilát obsahuje 98,3 % hmot. 2-metoxypropénu, 0,4 % hmot. acetónu, 0,2 % hmot. metanolu a zvyšok tvorí zmes uhľovodíkov C_3 a dusíka.

Príklad 3

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len miesto etylénglykolu sa nasťrekuje $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ monoetanolamínu (2-amínoetanolu) a destilát prechádza ešte cez vrstvu 200 cm^3 kationitu. Destilát obsahuje 98,7 % hmot. 2-metoxypropénu, 0,4 % hmot. acetónu, 0,1 % hmot. metanolu, pričom zvyšok do 100 % tvorí zmes uhľovodíkov C_3 a vzduch. Extrakčné činidlo sa po oddelení metanolu, acetónu a uhľovodíkov recirkuluje.

Príklad 4

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len miesto etylénglykolu sa ako extrakčné činidlo nasťrekuje polyetylénglykol o priemernej molekulovej hmotnosti $265 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Destilát obsahuje 98,8 % hmot. 2-metoxypropénu, 0,4 % hmot. acetónu, 0,03 % hmot. metanolu, pričom zvyšok do 100 % tvorí zmes uhľovodíkov a vzduch.

Príklad 5

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len miesto etylénglykolu sa ako extrakčné činidlo nasťrekuje trietanolamín. Destilát obsahuje 98,8 % hmot. 2-metoxypropénu, 0,45 % hmot. acetónu, 0,08 % hmot. metanolu a zvyšok do 100 % tvorí uhľovodíky a vzduch.

Príklad 6

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len miesto etylénglykolu sa ako extrakčné činidlo nasťrekuje dipropylénglykol. Destilát obsahuje 98,9 % hmot. 2-metoxypropénu, 0,4 % hmot. acetónu, 0,09 % hmot. metanolu a zvyšok do 100 % tvorí uhľovodíky. Extrakčné činidlo sa po oddestilovaní metanolu, acetónu, vody a zvyšku uhľovodíkov recirkuluje.

Príklad 7

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len miesto etylénglykolu sa ako extrakčné činidlo nasťrekuje v množstve $150 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ polyetylénglykol o strednej molekulovej hmotnosti 200 s obsahom 20 % hmot. trimetylolpropánu. Destilát obsahuje 99,4 % hmot. 2-metoxypropénu, 0,2 % hmot. acetónu, 0,02 % hmot. metanolu a zvyšok do 100 % sú uhľovodíky a neidentifikované prísady. Extrakčné činidlo sa po oddestilovaní metanolu, acetónu, vody a zvyšku uhľovodíkov recirkuluje.

Príklad 8

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len miesto etylénglykolu sa ako extrakčné činidlo nastrekuje glycerol. Destilát obsahuje 99,3 % hmot. 2-metoxypropénu, 0,3 %

hmot. acetónu, 0,04 % hmot. metanolu a zvyšok do 100 % tvoria uhľovodíky. Extrakčné činidlo sa po oddestilovaní metanolu, acetónu, vody a zvyšku uhľovodíkov recirkuluje.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby 2-metoxypropénu v kvaľpalnej a/alebo v plynnej fáze katalyzovanou adíciou metanolu na metylacetylén a/alebo alén pri teplote 80 až 280 °C, vyznačujúci sa tým, že z reakčnej zmesi selektívnej adície metanolu na metylacetylén a/alebo alén v zmesi s inými uhľovodíkmi sa oddeľuje metanol a/alebo voda extrakčnou destiláciou a/alebo extrakčnou rektifikáciou pôsobením aspoň jedného vodorozpustného diolu až triolu a/alebo alkanolamínu, pričom z extrakčného činidla sa následne oddelí metanol a/alebo voda i prípadne ďalšie zachytené prímеси.

2. Spôsob výroby podľa bodu 1, vyznaču-

júci sa tým, že vodorozpustným diolom je etylénglykol, dietylénglykol, polyetylénglykol o strednej mólovej hmotnosti 130 až 600 g.mól⁻¹, propylénglykol a dipropylénglykol.

3. Spôsob výroby podľa bodov 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že vodorozpustným alkanolamínom je monoetanolamín, dietanolamín, trietanolamín, monoizopropylalkoholamín, diizopropylalkoholamín.

4. Spôsob výroby podľa bodov 1 až 3, vyznačujúci sa tým, že extrakčné činidlo po oddelení hlavného produktu, metanolu a/alebo vody sa recirkuluje.