

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

129 218

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 11 26 /P.228126/

Pierwszeństwo: _____

Int. CP³ C07C 41/03
C07C 43/10

Zgłoszenie ogłoszono: 81 06 19

Opis patentowy opublikowano: 1985 08 30

Twórcy wynalazku: Danuta Jazienicka, Halina Krzyżanowska, Gerard Bekierz,
Adam Krogulecki, Włodzimierz Bunikowski, Lucjan Kierat,
Marian Jaworski, Henryk Olkowski

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "BLACHOWNIA",
Kędzierzyn-Koźle /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA ETERU METYLOWEGO GLIKOLU TRÓJETYLENOWEGO

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania eteru metylowego glikolu trójetylenowego w reakcji tlenku etylenu z eterem metylowym glikolu dwuetylenowego, w obecności metanolu, eteru metylowego glikolu etylenowego i wodorotlenku potasu, stanowiący uproszczenie procesu wytwarzania tego eteru. Eter metylowy glikolu trójetylenowego powstaje w reakcji tlenku etylenu z eterem metylowym glikolu dwuetylenowego, ten z kolei powstaje w reakcji oksyetylenowania eteru metylowego glikolu etylenowego, powstałego uprzednio z metanolu i tlenku etylenu. Prowadzenie wieloetapowej, następczej oksyetylacji metanolu prowadzi do uzyskania mieszaniny eterów metylowych glikoli mono-, dwu- i trójetylenowego, a także wyższych glikoli etylenowych i nieprzereagowanego metanolu. Reakcję oksyetylenowania prowadzi się w autoklawach ciśnieniowych w temperaturze około 120°C w obecności katalizatora alkalicznego. Mieszanina poreakcyjna, ze względu na różnice temperatur wrzenia jej składników, może być rozdzielona przez rektyfikację.

Największe zapotrzebowanie jest jednak na eter metylowy glikolu trójetylenowego, który ze względu na swoje własności fizykochemiczne znalazł zastosowanie jako główny składnik płynów hamulcowych. Ze względu na duże zużycie płynów ich cena stanowi istotną barierę w ich stosowaniu. Znany, wieloetapowy sposób wytwarzania eteru metylowego glikolu trójetylenowego polega na tym, że reakcje oksyetylenowania prowadzi się przy założonym z góry stosunku molowym reagentów. W pierwszym etapie poddaje się reakcji metanol z tlenkiem etylenu. W drugim etapie eter metylowy glikolu monoetylenowego reaguje z tlenkiem etylenu, zaś w trzecim etapie - eter metylowy glikolu dwuetylenowego. Produktami reakcji w każdym etapie są jednak mieszaniny poreakcyjne, zawierające nieprzereagowany surowiec wyjściowy i kolejne produkty reakcji następczej oksyetylenowania tego surowca.

W sposobie tym, po każdym etapie mieszaninę poreakcyjną poddaje się rektyfikacji, odbierając najniżej wrzące składniki, a wywar łączy się z mieszaniną poreakcyjną następnego etapu. Uzyskuje się w ten sposób w pierwszym etapie metanol i wywar, zawierający głównie eter metylowy glikolu monoetylenowego, w drugim etapie - czysty eter metylowy glikolu monoetylenowego jako destylat i wywar, zawierający głównie eter metylowy glikolu dwuetylenowego. W trzecim etapie jako destylat uzyskuje się eter metylowy glikolu dwuetylenowego i wywar, z którego przez odparowanie wydziela się eter metylowy glikolu trójetylenowego. W procesie tym bilans materiałowy poprawia się w ten sposób, że destylaty, to jest metanol, eter metylowy glikolu monoetylenowego i eter metylowy glikolu dwuetylenowego są stosowane jako surowce poszczególnych etapów następnych szarż oksyetylenowania. Opisana metoda prowadzona jest w trzech reaktorach i trzech różnych kolumnach rektyfikacyjnych. Realizacja przemysłowa wymaga więc rozbudowanej instalacji pod względem ilości i różnorodności aparatury. Taki proces obciążony jest znacznym zużyciem ciepła i wody na skutek stosowania wielokrotnej rektyfikacji surowców.

Istota wynalazku polega na wytwarzaniu eteru metylowego glikolu trójetylenowego w reakcji tlenu etylenu z eterem metylowym glikolu dwuetylenowego w obecności metanolu, eteru metylowego glikolu monoetylenowego i wodorotlenku potasu przez oksyetylenowanie, rektyfikację i odparowanie w ten sposób, że mieszaninę składającą się z 2-6 % wagowych metanolu, 23-26 % wagowych eteru metylowego glikolu monoetylenowego, 69-75 % wagowych eteru metylowego glikolu dwuetylenowego, będącą destylatem z rektyfikacyjnego rozdziału mieszaniny poreakcyjnej, powstałej w poprzedniej szarży uzupełnia się świeżym metanolem, tak aby zawartość metanolu w mieszaninie wynosiła 8-13 % wagowych, eteru metylowego glikolu monoetylenowego 21-24 % wagowych, eteru metylowego glikolu dwuetylenowego 66-68 % wagowych, po czym wprowadza się tlenek etylenu w ilości 4,2 - 4,5 kilograma na 1 kilogram metanolu świeżego, prowadząc reakcję izotermicznie w temperaturze 80-150°C, korzystnie 95°C, odbierając ciepło reakcji czynnikiem chłodzącym o zmiennej temperaturze w zakresie 45-150°C, korzystnie 75-95°C, przy czym zmniejszona różnica między temperaturą reakcji a temperaturą czynnika chłodzącego zapewnia taki odbiór ciepła reakcji, że proces przebiega izotermicznie. Otrzymany produkt poddaje się rektyfikacji, destylat zwraca się do procesu, a z wywaru przez odparowanie wydziela eter metylowy glikolu trójetylenowego.

Korzystnie jest w sposobie według wynalazku stosować destylat z rektyfikacyjnego rozdziału mieszaniny poreakcyjnej, powstałej w poprzedniej szarży, zawierający 4 % wagowych metanolu, 25 % wagowych eteru metylowego glikolu monoetylenowego, 71 % wagowych eteru metylowego glikolu dwuetylenowego, uzupełniony metanolem do składu 10 % wagowych metanolu, 23 % wagowych eteru metylowego glikolu monoetylenowego, 67 % wagowych eteru metylowego glikolu dwuetylenowego.

W sposobie według wynalazku dla zapoczątkowania procesu, w celu uzyskania destylatu o ustalonym składzie, należy przeprowadzić w trakcie rozruchu instalacji szarżę oksyetylenowania i rektyfikacji w ten sposób, że metanol należy oksyetylenować do uzyskania mieszaniny o składzie: 8,1 % wagowych metanolu, 40,5 % wagowych eteru metylowego glikolu monoetylenowego, 38,5 % wagowych eteru metylowego glikolu dwuetylenowego, 12,9 % wagowych eteru metylowego glikolu trójetylenowego. Mieszaninę należy poddać rektyfikacji, a uzyskany destylat po dodaniu metanolu oksyetylenować do uzyskania mieszaniny o składzie 3,5 % wagowych metanolu, 28,6 % wagowych eteru metylowego glikolu monoetylenowego, 48,3 % wagowych eteru metylowego glikolu dwuetylenowego, 19,6 % wagowych eteru metylowego glikolu trójetylenowego. Mieszaninę tę należy poddać rektyfikacji, a wydzielony destylat, po dodaniu metanolu, oksyetylenować i powtarzać ten cykl rozruchowy aż do uzyskania mieszaniny poreakcyjnej o ustalonym składzie: 3,2 % wagowych metanolu, 18,9 % wagowych eteru metylowego glikolu monoetylenowego, 54 % wagowych eteru metylowego glikolu dwuetylenowego, 23,9 % wagowych eteru metylowego glikolu trójetylenowego. Nieoczekiwane w procesie jest to, że prowadzenie procesu oksyetylenowania mieszaniny o składzie według wynalazku nie prowadzi do wzrostu zawartości eterów mono i dwuetylenowych ani też wyższych eterów.

Istotne dla sposobu według wynalazku jest to, aby reakcja oksyetylenowania prowadzona była izotermicznie w ten sposób, że zakres prowadzenia reakcji jest szeroki, ale poszczególne szarże muszą być prowadzone w bardzo wąskim zakresie temperatur, zmiana reżimu powoduje zmianę składu uzyskanej mieszaniny poreakcyjnej, a tym samym inny skład destylatu. Sposób według wynalazku pozwala na otrzymanie eteru metylowego glikolu trójetylenowego w procesie jednoetapowym, co upraszcza w zasadniczy sposób instalację pod względem aparaturowym i ruchowym oraz zmniejsza energochłonność procesu w stosunku do procesu wieloetapowego. Przy takich samych wskaźnikach zużycia surowców, zużycie czynników energetycznych w przeliczeniu na tonę otrzymanego eteru metylowego glikolu trójetylenowego dla technologii według wynalazku w porównaniu z technologią wieloetapową obniża się znacznie: i tak zużycie wody chłodzącej o około 40 %, zużycie pary wodnej o około 60 %, a energii elektrycznej o 50 %.

P r z y k ł a d I. Dla zapoczątkowania procesu przeprowadza się szarże rozruchowe oksyetylenowania i rektyfikacji metanolu i kolejnych mieszanin poreakcyjnych, do uzyskania destylatu o temperaturze wrzenia niższej od temperatury wrzenia eteru metylowego glikolu trójetylenowego, składającego się z 4,17 % wagowych metanolu, 24,71 % wagowych eteru metylowego glikolu etylenowego, 70,72 % wagowych eteru metylowego glikolu dwuetylenowego, 0,5 % wagowych eteru metylowego glikolu trójetylenowego. Destylat ten w ilości 4286 kg dozuję się do reaktora syntezy, do którego wprowadza się również 214 kg metanolu technicznego i 50 kg 25 % roztworu metanolowego wodorotlenku potasowego. Zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 95°C.

Następnie do reaktora dozuję się tlenek etylenu ze stałą prędkością 870 l/h. Ilość wdzowanego tlenku etylenu wynosi 1089 kg. Reakcję prowadzi się izotermicznie w temperaturze 95°C. Wydzielające się ciepło reakcji odbierane jest czynnikiem chłodzącym o temperaturze zmiennej w zakresie temperatur 75-95°C, co zapewnia, że proces przebiega izotermicznie. Uzyskuje się mieszaninę poreakcyjną o składzie: 3,2 % wagowych metanolu, 18,8 % wagowych eteru metylowego glikolu etylenowego, 53,7 % wagowych eteru metylowego glikolu dwuetylenowego, 20,9 % wagowych eteru metylowego glikolu trójetylenowego, 4,1 % wagowych eterów wyższych i innych związków, 0,2 % wagowych KOH. Mieszanina poprzez zbiornik pośredni podawana jest do kolumny rektyfikacyjnej ze stałą prędkością 940 kg/h. Kolumna pracuje pod obniżonym ciśnieniem 6,7 kP na szczycie kolumny. Temperatury wynoszą: na szczycie kolumny 104°C, a w kucie 190°C. Z góry kolumny jest odbierana faza parowa o składzie: 4,2 % wagowych metanolu, 24,7 % wagowych eteru metylowego glikolu etylenowego, 70,6 % wagowych eteru metylowego glikolu dwuetylenowego i 0,5 % wagowych eteru metylowego glikolu trójetylenowego i po skropleniu sływa do zbiornika pośredniego destylatu. 4286 kg tego destylatu jest zawracane do reaktora syntezy do następnej szarży. Wywar z kolumny rektyfikacyjnej zawiera poniżej 0,1 % wagowych eteru metylowego glikolu dwuetylenowego, 82 % wagowych eteru metylowego glikolu trójetylenowego oraz do 18 % wagowych eterów wyższych, innych związków i KOH.

Z wywaru przez odparowanie wydziela się eter metylowy glikolu trójetylenowego w ilości 205 kg/h. W pozostałości pozostają wyższe etery oraz KOH, które stanowią odpad. Zużycie czynników energetycznych w przeliczeniu na 1 tonę eteru metylowego glikolu trójetylenowego wynosi: woda chłodząca 290 m³, para wodna 6,6 GJ, energia elektryczna 134 kWh. Dla porównania - zużycie czynników energetycznych przy takim samym zużyciu surowców na 1 tonę produktu w metodzie wieloetapowej wynosi: woda chłodząca 440 m³, para wodna 15,5 GJ, energia elektryczna 265 kWh.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób wytwarzania eteru metylowego glikolu trójetylenowego w reakcji tlenku etylenu z eterem metylowym glikolu dwuetylenowego, w obecności metanolu, eteru metylowego glikolu monoetylenowego i wodorotlenku potasu, przez oksyetylenowanie, rektyfikację i odparowanie, z n a m i e n n y t y m, że mieszaninę składającą się z 2-6 % wagowych metanolu, 23-26 % wagowych eteru metylowego glikolu monoetylenowego, 67-75 % wagowych eteru metylowego glikolu dwuetylenowego, będącą destylatem z rektyfikacyjnego rozdzielu mieszaniny poreakcyjnej, powstałej w poprzedniej szarży uzupełnia się świeżym metanolem tak, aby zawartość metanolu w mieszaninie wynosiła 8-13 % wagowych, eteru metylowego glikolu monoetylenowego 21-24 % wagowych, eteru metylowego glikolu dwuetylenowego 66-68 % wagowych, po czym wprowadza się tlenek etylenu w ilości 4,2 - 4,5 kilograma na 1 kilogram metanolu świeżego i prowadzi reakcję izotermicznie w temperaturze 80-150°C, korzystnie 95°C, odbierając ciepło reakcji czynnikiem chłodzącym o zmiennej temperaturze w zakresie 45-150°C.