

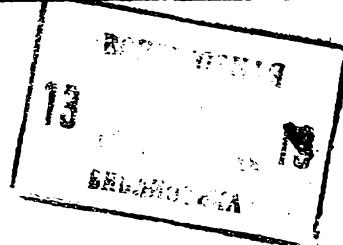


СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1106445 A

з(51) С 07 С 31/12

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ



ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ к ПАТЕНТУ

(21) 3346098/23-04

(22) 28.10.81

(31) Р 3040997.3

(32) 31.10.80

(33) ФРГ

(46) 30.07.84. Бюл. № 28

(72) Вильгельм Найер, Вернер Веберс,
Райнер Рукхабер, Гюнтер Остербург
и Вольф Оствальд (ФРГ)

(71) Дойче Тексако АГ (ФРГ)

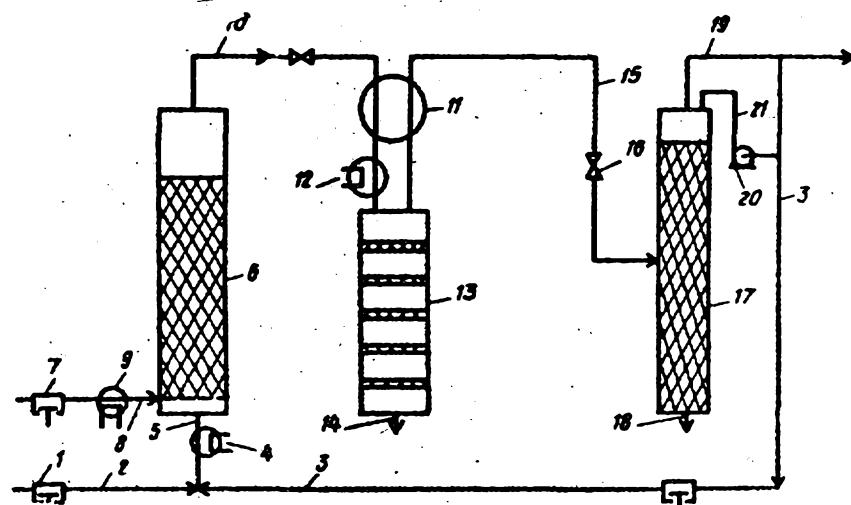
(53) 547.264.07(088.8)

(56) 1. Патент США № 4087471,
кл. 568-899, опублик. 02.05.78.

2. Заявка ФРГ № 2429770,
кл. С 07 С 29/04, опублик., 11.08.77
(прототип).

(54)(57) СПОСОБ НЕПРЕРЫВНОГО ПОЛУЧЕ-
НИЯ ВТОРИЧНОГО БУТИЛОВОГО СПИРТА
путем гидратации н-бутена на непо-
движном слое кационита при

повышенных температуре и давлении
при подаче исходного сырья снизу
вверх через неподвижный слой катиони-
та с последующей переработкой паро-
вого продукта, полученного в верхней
части реактора, о т л и ч а ю щ и й -
с я тем, что, с целью повышения ка-
чества целевого продукта, полученный
паровой поток дросселируют до давле-
ния 5-60 атм, охлаждают при этом
давлении до 20-135°C с получением
двухфазной жидкой системы, водный
слой которой выводят из системы, а
органический, содержащий бутены,
бутаны и целевой вторичный бутиловый
спирт, испаряют при нагревании и
подают на стадию ректификации, где
при давлении 6,5-8 атм выделяют в ка-
честве дистиллята смесь бутенов и
бутанов, выводимую из системы, и це-
левой продукт в качестве кубового
продукта.



SU 1106445 A

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения низших спиртов, в частности к способу непрерывного получения вторичного бутилового спирта, который может быть использован в качестве растворителя.

Известен способ получения бутиловых спиртов путем гидратации бутенов при мольном соотношении вода: бутены, 10 равном 0,06-0,24:1, в присутствии в качестве катализатора кислого катионита при подаче исходного сырья сверху вниз через слой катализатора с получением в нижней части реактора парового потока продукта, который делят на две части, первую выводят на стадию выделения целевого продукта ректификацией, а вторую охлаждают и подают на стадию гидратации. Бутиловый спирт не содержит воды. Селективность процесса до целевого продукта 12,8-60,7% [1].

Недостатком способа является низкая селективность процесса до целевого продукта (12,8-60,7%).

Известен способ непрерывного получения низших спиртов путем гидратации н-бутена, заключающийся в том, что:

через неподвижный слой катионита снизу вверх подают олефинсодержащий паровой поток при соотношении реагентов, равном по меньшей мере 1 моль³⁵ воды на 1 моль олефина;

реакцию проводят при температуре и давлении, которые немного ниже или выше критических значений используемого олефина; 40

водную фазу реакционной смеси полностью оставляют в реакционной зоне или основное количество этой фазы рециркулируют в реакционную зону; 45

из верхней части реактора отводят паровой поток, содержащий непрореагировавший олефин и почти все количество продукта реакции, и из отводимого парового потока выделяют отпариванием непрореагировавший олефин, подаваемый в реактор, и сырой жидкий продукт, состоящий в основном из образовавшегося спирта, например, путем сброса давления [2]. 55

Недостаток известного способа заключается в том, что получаемый вторичный бутиловый спирт содержит окон-

ло 10 % воды, которая перед переработкой спирта, например, для получения метилэтилкетона, должна удаляться путем дистилляционной сушки.

Цель изобретения - повышение качества получаемого вторичного бутилового спирта (за счет снижения содержания воды).

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу непрерывного получения вторичного бутилового спирта путем гидратации н-бутена на неподвижном слое кислого катионита при повышенной температуре и давлении при подаче исходного сырья снизу вверх через неподвижный слой катионита с получением парового потока продукта, последний дросселируют до давления 5-60 атм, охлаждают при этом давлении до 20-135°C с получением двухфазной жидкой системы, водный слой которой выводят из системы, а органический, содержащий бутены, бутаны и целевой вторичный бутиловый спирт, испаряют при нагревании и подают на стадию ректификации, где при давлении 6,5-8 атм выделяют в качестве дистиллята смесь бутенов и бутанов, выводимую из системы, и целевой продукт в качестве кубового продукта.

Предлагаемый способ позволяет получить вторичный бутиловый спирт, содержащий менее 0,1% воды.

На чертеже представлена установка для осуществления предлагаемого способа.

При помощи дозировочного насоса 1 подаваемый по трубопроводу 2 исходный газ смешивают с циркуляционным газом, подаваемым по трубопроводу 3, испаряют в испарителе 4 и по трубопроводу 5 подают в реактор 6. Помощью насоса 7 воду подают в реактор 6 по трубопроводу 8 после предварительного нагрева в теплообменнике 9. Реактор содержит неподвижный слой катионита на основе стирола и дивинилбензола. Оба реагента пропускают снизу вверх через неподвижный слой катализатора. Из верхней части реактора по трубопроводу 10 отводят паровой поток, содержащий образовавшийся спирт и избыточный исходный газ (бутаны/н-бутены). Этот поток дросселируют до давления 5-60 атм и пропускают через теплообменники 11 и 12, где его охлаждают

до 20–135°C, в снабженный тканью из высококачественной стали сепаратор 13. Отделившаяся вода, содержащая только незначительное количество спирта (1%), отводят через трубопровод 14 и ее можно снова подать через трубопровод 8 в реактор. Отводимая по трубопроводу 15 из сепаратора 13 жидкую органическую фазу, содержащую спирт, бутены и бутаны, испаряется путем противоточного нагрева в теплообменнике 11 и доведения давления до 8 атм в клапане 16. Органическую фазу разделяют в ректификационной колонке 17 на спирт (отводимый по трубопроводу 18) и реакционный газ (отводимый по трубопроводу 19). Помощью насоса 20 в колонну 17 подают по трубопроводу 21 небольшое количество флегмы (флегмовое число 0,2–0,3).

Пример 1. Вертикальный трубчатый реактор из высококачественной стали диаметром 26 мм и длиной 3 м наполняют до высоты 2,83 м 1,5 л колец Рашига (высококачественная сталь, размером 4x4 мм) и затем наполняют до той же высоты 1,2 л макропористого катионита, сульфированного сополимера на основе стирола и дивинилбензола, в водородной форме. Снизу и сверху насадку и неподвижный слой катализатора держат проволочными сетками.

Снизу в реактор подают смесь 232 г/ч 87%-ной смеси бутенов, содержащей 35,0% бутена – (1), 28,4% цис-бутена – (2), 23,6% трансбутена – (2), 11,4% бутена и 1,6 изобутена (3,6 моль бутенов) и 1290 г/ч циркуляционного газа, состоящего из 78% н-бутенов указанного состава и 22% бутенов, а также 58 г/ч (3,2 моль) воды.

Реакцию проводят при 150°C и давлении 70 атм. Из верхней части реактора отводят 1580,6 г/ч парового потока, содержащего 1414 г смеси н-бутенов и бутенов (78:22), 140,2 г втор-бутилового спирта, 1,4 г ди-втор-бутилового эфира и 25 г воды. Паровой поток дросселируют до давления 5 атм и при этом давлении охлаждают до 20°C. Из получаемой при этом жидкой смеси воды и жидких углеводоро-

дов удаляют 24,5 г/ч воды, содержащей 0,8% втор-бутилового спирта. Жидкую органическую фазу, состоящую из 1414 г/ч смеси углеводородов C₄ (78% бутенов и 22% бутанов), 140 г/ч втор-бутилового спирта, 1,4 г/ч ди-втор-бутилового эфира и 0,5 г/ч воды, испаряют путем теплообмена до 140°C и доведения давления до 8 атм и подают на ректификацию в насадочную колонну, снабженную 10 теоретическими тарелками. Ректификацию проводят при температуре в кубе 165°C, температуре в верхней части 62°C, давлении 6,5 атм и флегмовом числе 0,2:1. При этом из верхней части колонны отводят 1696 г/ч газового потока, состоящего из бутенов и бутанов в вышеуказанном соотношении. Его разделяют следующим образом: 282 г/ч газа рециркулируют в качестве флегмы, 124 г/ч выводят из процесса, а 1290 г/ч рециркулируют на реакцию. Поток циркуляционного газа содержит еще 0,45 г воды. Из куба ректификационной колонны отводят 140 г/ч втор-бутилового спирта, содержащего 0,05 г воды и 1,4 г ди-втор-бутилового эфира.

Выход на единицу объем/время втор-бутилового спирта составляет 1,6 моль на один литр катализатора в час, а селективность составляет больше 99%.

Пример 2. Повторяют пример 1 с той разницей, что паровой поток продукта дросселируют до давления 60 атм и охлаждают до 135°C. При этом из куба ректификационной колонны отводят 140 г/ч втор-бутилового спирта, содержащего 0,1 г воды и 1,4 г ди-втор-бутилового эфира.

Пример 3. Повторяют пример 1 с той разницей, что паровой поток продукта дросселируют до 60 атм и охлаждают до 135°C. Кроме того, ректификацию проводят при давлении 8 атм и при 68°C в верхней части и 170°C в кубе. При этом получают 140 г/ч втор-бутилового спирта, содержащего 0,1 г воды и 1,4 г ди-втор-бутилового эфира.