



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

259388
(11) (B1)

(22) Prihlášené 23 06 86
(21) (PV 4617-86.L)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 11/06

(40) Zverejnené 15 03 88

(45) Vydané 15 03 89

(75)

Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., člen korešpondent SAV,
PARTIZÁNSKE, BALÁK JIŘÍ ing. CSc., POLIEVKA MILAN ing. CSc.,
SVOBODA JOSEF ing. CSc., GLEVITZKÝ EDMUND ing., PRIEVIDZA

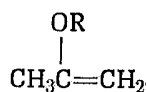
(54) Spôsob výroby 2-alkoxypropénu

1

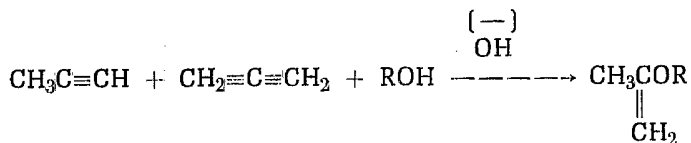
2

Výroba 2-alkoxypropénu obecného vzorca I, v ktorom R je alkyl o počte uhlíkov 1 až 3, katalyzovanou adíciou alkoholu C₁ až C₃ na alén a/alebo metylacetylén v zmesi s inými uhľovodíkmi v kvapalnej alebo v plynnej fáze pri teplote 8 až 280 °C tak, že zo surového produktu sa oddeľuje alkohol alebo alkoholy extrakciou, extrakčnou destiláciou, zvlášť extrakčnou rektifikáciou s využitím buď vody, alebo zriedeného vodného roztoku hydroxidu alkalického kovu (vodný roztok hydroxidu sodného alebo hydroxidu draselného). Z extrakčného činidla sa následne oddelí alkohol alebo alkoholy C₁ až C₃ a prípadne ďalšie prímesi. Spôsob je vhodný v chemickom priemysle na využitie zvyškov pyrolýznej C₃-frakcie a výrobu 2-alkoxypropénov.

Obečný vzorec I



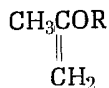
Vynález rieši spôsob výroby 2-alkoxypropénu, zvlášť 2-metoxypropénu a 2-etoxypropénu selektívnou adíciou metanolu, resp. etanolu na alén a/alebo metylacetylén v zmesi s inými uhľovodíkmi, pričom neskonvertovaný metanol a/alebo etanol sa účinne



Tak adíciou metanolu v plynnej alebo v kvapalnej fáze pri teplote okolo 200 °C vzniká 2-metoxypropén a adíciou etanolu 2-(1,2-propadién), resp. jeho zmes s metylacetylénom, ktoré sa izolujú hlavne z destilačného zvyšku z výroby propénu pyrolýzou. Na takú izoláciu sa využíva predovšetkým extrakčná rektifikácia s využitím toxického acetonitrilu a ďalších organických extrakčných činidiel.

Na báze takejto zmesi alénu (1,2-propadiénu) s metylacetylénom (propínom) katalyzovanou adíciou metanolu a/alebo etanolu vzniká v podstate 2-alkoxypropén. V surovom produkte sa okrem hlavného produktu nachádzajú ešte neskonvertované východiskové suroviny, z ktorých tieto možno oddeliť aj vo forme azeotropických zmesí, ktoré sa spravidla recirkulujú. Tento spôsob sa však nedá využiť pri použití ako donoru alénu s metylacetylénom zvyškovou pyrolýznou C₃-frakciou, obsahujúcou v značnej, spravidla v prevážnej miere okrem alénu a metylacetylénu hlavne propén, propán a prípadne ďalšie uhľovodíky. V takom prípade so všetkými uhľovodíkmi tvorí azeotropickú zmes neskonvertovaný metanol, etanol, 1-propanol a 2-propanol, prípadne tiež 2-alkoxypropén.

Avšak podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby 2-alkoxypropénu obecného vzorca



v ktorom R je alkyl o počte uhlíkov 1 až 3, katalyzovanou adíciou alkoholu C₁ až C₃ alebo ich zmesí na alén a/alebo metylacetylén v kvapalnej a/alebo v plynnej fáze pri teplote 80 až 280 °C, pričom neskonvertované uhľovodíky sa rozdeľia a prípadne recirkulujú, sa uskutočňuje tak, že sa alkohol

odstraňuje extrakciou s využitím ľahko dostupného extrakčného činidla.

Je známe, že reakciou alénu a metylacetylénu s alkoholmi za katalytického účinku zásaditých katalyzátorov vznikajú izopropenylalkylétery, resp. 2-alkoxypropén:

C₁ až C₃ selektívne aduje na alén a/alebo metylacetylén obsažený v koncentrácii 5 až 90 % hmot. v zmesi s inými uhľovodíkmi a zo surového produktu sa oddeľuje alkohol alebo alkoholy C₁ až C₃ extrakciou a/alebo extrakčnou destiláciou, s výhodou extrakčnou rektifikáciou, pôsobením vody a/alebo vodného roztoku hydroxidu alkalického, ako extrakčného činidla, pričom z extrakčného činidla sa spravidla následne oddelí alkohol alebo alkoholy C₁ až C₃ a prípadne ďalšie organické prímesi.

Výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu je možnosť dokonca bez akejkoľvek predbežnej úpravy, použiť ako donor alénu a metylacetylénu zvyškovú pyrolýznou C₃ frakciu. Potom dosahovanie vysokej účinnosti použitím vody alebo vodného roztoku hydroxidu alkalického či recirkulovanej vody ako extrakčného činidla. V neposlednom rade, zvýšená bezpečnosť práce a veľmi dobrá reprodukovateľnosť výroby, pričom zvyškový alén a metylacetylén, v závislosti od potrieb sa môže konvertovať tiež na acetón.

Surovinou na výrobu 2-alkoxypropénu okrem alkoholov C₁ až C₃ (metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol), čistého alénu a metylacetylénu alebo ich zmesí je predovšetkým zvyšková C₃-frakcia zo strednotepelnej i vysokotepelnej pyrolýzy, obsahujúca obvykle 14 až 48 % hmot. zmesi alénu s metylacetylénom, pričom zvyšok do 100 % tvorí propén, propán, etylén, etán, prípadne aj prímesi uhľovodíkov C₄ a zlúčenín síry.

Katalyzátormi adície alkoholov C₁ až C₃ na alén a metylacetylén sú fakticky selektívne katalyzátory, ako oxidy, alkoxidy a hydroxidy alkalických kovov i zemín samotné alebo na nosičoch. Ďalej oxidy, hydroxidy a soli zinku, kadmia, ortuti, titánu samotné alebo na nosičoch, najmä na aktívnom uhlí, kokse, oxide hlinitom, oxide kre-

mičitom, hlinítokremičitanoch prírodných alebo syntetických, zvlášť modifikovaných zeolitoch. Potom anionity, oxid kremičitý a oxid hlinitý s prísadou paládia alebo striebra, polopálený dolomit granulovaný alebo drvený betón.

Extrakčným činidlom je voda alebo vodný roztok hydroxidu alkalického kovu, najčastejšie v koncentrácii 0,1 až 5 % hmot., a to hlavne vodný roztok hydroxidu sodného, hydroxidu draselného. Ako zriedený vodný roztok hydroxidu alkalického kovu podľa tohto vynálezu sa rozumie aj vodný roztok zmesi hydroxidov alkalických kovov, ako aj alkoholát alkalického kovu s alkoholom C_1 až C_3 .

Vodné roztoky alkoholov získané z extrakcie alebo extrakčnej destilácie je v prípade metanolu možno ľahko regenerovať destiláciou, resp. rektifikáciou. V prípade alkoholov C_2 až C_3 je vhodná azeotropická destilácia, s využitím známych ternárnych azeotropických zmesí, selektívnou adsorpciou vody hydrofilnými, vo vode nerozpustnými, ale vodou len napučiavajúcimi polymérmi a kopolymérmi (deriváty celulózy, ako hydroxyetylcelulóza) ap.

Spôsob výroby podľa tohto vynálezu možno robiť pretržite, polopretržite alebo kontinuálne.

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

Príklad 1

Z reakčného stupňa syntézy 2-metoxypropénu cez odlučovač plynných zložiek sa do kontinuálnej rektifikačnej kolóny, ktorej obohacovacia časť má 22 a ochudobňovacia 15 teoretických stupňov, pričom kolóna je opatrená 2 nástrekovými miestami, rebolierom a rektifikačnou hlavou, sa na 16 teoretický stupeň nastrekuje pri teplote 22 až 30 °C „odplynená“ reakčná zmes v množstve 100 g. h⁻¹. Táto reakčná zmes má zloženie (v % hmot.): 36,1 % 2-metoxypropénu, 62,8 % hmot. metanolu a 1,1 % zmesi alénu s metylacetylénom, propénom a propánom. Do vrchnej časti kolóny na 38 teoretický stupeň sa nastrekuje voda v množstve 100 g. h⁻¹ pri teplote 22 až 25 °C, s možnosťou regulácie v rozsahu 20–70 °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 30,5 cm³. h⁻¹ a destilačný zvyšok 169,5 cm³. h⁻¹.

Destilát obsahuje 98,5 ± 0,5 % hmot. 2-metoxypropénu, 0,05 až 0,2 % hmot. metanolu, 0,6 až 1,0 % hmot. acetónu; zvyšok tvoria uhľovodíky C_3 a 2,2'-dimetoxypropán.

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

Príklad 2

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len miesto vody ako extrakčného činidla sa nastrekuje 100 g. h⁻¹ vodného roztoku hydroxidu draselného o koncentrácii 1 % hmot. Destilát však obsahuje 98,9 ± 0,5 % hmot. 2-metoxypropénu, 0,002 až 0,05 % hmot. metanolu a 0,5 až 0,7 % hmot. acetónu, ďalej prímеси uhľovodíkov a 2,2'-dimetoxypropánu.

Príklad 3

Do reaktora kontinuálnej tlakovej aparatury prefúkanej dusíkom sa načerpá 490 cm³ metanolického roztoku hydroxidu draselného o koncentrácii 30 % hmot. Potom sa tlak v aparátúre prepustením dusíka upraví na 4 MPa. Potom sa začne čerpať predohriaty metanol na teplotu 100 až 130 °C v množstve 93 cm³. h⁻¹ a zvyšková pyrolýza C_3 -frakcia v množstve 123,5 g. h⁻¹ s obsahom 31 % hmot. zmesi metylacetylénu s alénom (propadiénom) tohto zloženia (v % hmot.): propán = 47,8; propén = 19,2; acetylén = 0,31; izobutylén = 0,53; alén = 13,4; metylacetylén = 17,6 a butadién = 0,90.

Teplota reaktora s obsahom reakčných zložiek je 185 ± 3 °C. Získava sa 216 g. h⁻¹ surového produktu tohto zloženia (v % hmot.): 2-metoxypropén = 19,3; alén = 1,48; metylacetylén = 4,67; metanol = 38,6; propán = 25,7; propén = 10,22 a acetylén = 0,25.

Plynné zložky sa oddeľujú z podstatnej časti v odlučovači a zvyšok sa po pridaní 0,1 % hydrochinónu ako polymerizačného inhibítora vedie na extrakčnú rektifikáciu podobne, ako je uvedené v príklade 1, pričom extrakčným činidlom v množstve 80 perc. hmot. na hmotnosť zvyšku je voda. Získava sa 2-metoxypropén čistoty 98,1 % hmot., pričom obsah metanolu je 0,11 až 0,20 % hmot. Výťažok 2-metoxypropénu na nastrekovaný propadién a metylacetylén je 61,5 % hmot. pri ich konverzii 62,9 %.

Príklad 4

Postupuje sa podobne ako v príklade 3, len k metanolickému roztoku hydroxidu draselného sa pridá 0,5 % hmot. práškoveho sodíka. Zvýši sa tak konverzia zmesi alénu s metylacetylénom na 68,3 % a výťažok 2-metoxypropénu na 66,1 %.

Príklad 5

Podobným postupom ako v príklade 4 sa do reaktora nadávkuje izopropylalkoholový roztok s obsahom 25 % hmot. izopropylalkoholátu sodného a miesto metanolu sa do reaktora pri teplote 193 ± 3 °C dávkuje zriedený roztok (0,3 % hmot.) hydroxi-

du sódného s prísadou 0,1 % hmot. práškoveho sodíka v izopropylalkohole. Pri dávkaní $123 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ roztoku izopropylalkoholu a $95 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ zvyškovej C_3 -frakcie špecifikovanej v príklade 3 sa dosahuje konverzia alénu s metylacetylénom 63,2 % a výťažok 2-(2-propoxy)propénu 61,9 %.

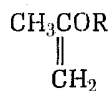
Príklad 6

Do kontinuálneho reaktora sa privedie „odplynená“ surová reakčná zmes, špecifikovaná v príklade 1 v množstve $100 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ spolu s extrakčným činidlom v množstve 100

$\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$ tvoreným vodným roztokom hydroxidu sodného o koncentrácii 0,9 % hmot. tak, aby zdržná doba bola najmenej 15 min. Reakčná zmes sa ďalej odvádza do deličky. Organická fáza obsahujúca „surový“ 2-metoxypropén (obsah 2-metoxypropénu 96,5 % hmot., vody 1,1 %, uhľovodíkov 0,23 % a zvyšok tvorí metanol) sa vedie na rektifikáciu. Vodná vrstva z deličky sa vedie na metanolovú kolónu, kde ako hlavný produkt sa odoberá regenerovaný metanol a varákový zvyšok (vodno-metanolický roztok hydroxidu sodného) sa vracia do extrakcie.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby 2-alkoxypropénu obecného vzorca



v ktorom

R je alkyl o počte uhlíkov 1 až 3, katalyzovaná adíciou alkoholu C_1 až C_3 alebo ich zmesí na alén a/alebo metylacetylén v kvapalnej a/alebo v plynnej fáze pri teplote 80 až 280°C , pričom neskonvertované u-

hľovodíky sa rozdelia a prípadne recirkulujú, vyznačený tým, že sa alkohol C_1 až C_3 selektívne aduje na alén a/alebo metylacetylén v koncentrácii 5 až 90 % hmot. v zmesi s inými uhľovodíkmi a zo surového produktu sa oddeľuje alkohol alebo alkoholy C_1 až C_3 extrakciou a/alebo extrakčnou destiláciou, s výhodou extrakčnou rektifikáciou, pôsobením vody a/alebo vodného roztoku hydroxidu alkalického, ako extrakčného činidla, pričom z extrakčného činidla sa spravidla následne oddelí alkohol alebo alkoholy C_1 až C_3 a prípadne ďalšie organické prímesi.