



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210 440

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 10 12 79
(21) 8567-79

(51) Int. Cl.³ C 07 C 43/06
// C 07 C 43/06
41/58
C 07 C 31/08
C 07 C 31/08
29/08

(40) Zveřejněno 29 05 81
(45) Vydáno 01 1 82

(75)

Autor vynálezu HUML MIROSLAV ing. CSc., MOST,
KUBIČKA RUDOLF doc. ing. CSc.,
GRUND MIROSLAV ing. a
VEPŘEK JAROSLAV ing., LITVÍNOV

(54) Způsob výroby technického dietyléteru

Vynález se týká způsobu výroby technického dietyléteru z produktů přímé hydratace etylénu vodní parou, která je katalyzována kyselinou fosforečnou nanesenou na silikagelu nebo křemelině. Produktem této reakce je lihevodný kondenzát, obsahující mimo jiné až 2 % hmot. dietyléteru, který se destilačně oddělí, rafinuje se hydrogenací na katalyzátoru, jehož účinnou složkou je nikl, popřípadě na nosiči, při teplotě 20 až 160 °C a tlaku 0,1 až 3,0 MPa. Zbytek vody a alkoholu se odstraní rektifikací nebo vázáním na NaOH.

Vynález se týká způsobu výroby technického dietyléru z produktů přímé hydratace etylénu vodní parou, která je katalyzována kyselinou fosforečnou nanesenou na silikagelu nebo křemelině. Produktem této reakce je lihovodný kondenzát obsahující obvykle 5 až 25 % obj. etanolu podle menšího množství dalších kyslíkatých sloučenin, jako dietyléru, acetaldehydu, acetonu, vyšších alkoholů aj. Nejvýznamnější z těchto nečistot je dietylér vznikající v množství až 2 % hmot., vztaženo na vyrobený etanol.

Množství vznikajícího dietyléru je tak významné, že se výplatí jej separovat z reakčních produktů v komerčně využitelné kvalitě.

Při výrobě čistého etanolu se obažené nežádoucí kyslíkaté sloučeniny oddělují, a to buď hned při destilaci lihovodného kondenzátu, nebo při následné rektifikaci surového etanolu vydestilovaného z tohoto lihovodného kondenzátu. Při oddělování příměsí z lihovodného kondenzátu může být výhodné pracovat za podmínek extrakční destilace, při které se mění relativní těkavost obažených příměsí vůči etanolu a usnadňuje se jejich oddělení. Extrakční destilací lze oddělit z etanolu níževroucí i výševroucí obažené příměsi. Při rektifikaci zkoncentrovaného surového etanolu se obažený dietylér oddělí spolu s větší částí obaženého acetaldehydu a dalších níževroucích nečistot. Surový dietylér oddělený z etanolu se rafinuje oddělováním od acetaldehydu a dalších doprovodných látek známým způsobem extrakční destilací za použití vody jako extrakčního činidla. Lze tak získat předčištěný dietylér obsahující acetaldehyd a etanol koncentrací pod 0,1 % hmot.

Další dočištění dietyléru se provádí vypírkou zbytkového obsahu aldehydů chemicky aktivním činidlem. Touto vypírkou se obsah aldehydů v éteru snižuje pod hodnotu 30 mg/l. Chemicky dorafinovaný éter je pak nutno vyprat vodou, aby se odstranily zbytky iontů použitého chemického činidla, které byly do éteru strženy. Závěrečnou operací je vysušení dietyléru jeho perkolaací přes vrstvu pevného NaOH, CaCl_2 , Al_2O_3 , nebo přes molekulová síta, popřípadě vysušení tlakovou destilací.

Nevýhodou dosud používaného způsobu jsou velké ztráty dietyléru v odpadních vodách, vysoká spotřeba pracích roztoků a vznik velkého množství obtížně likvidovatelných odpadních vod.

Nyní bylo zjištěno, že uvedené nevýhody lze odstranit způsobem výroby technického dietyléru z produktů přímé hydratace etylénu vodní parou na syntetický etanol podle tohoto vynálezu. Podstatou vynálezu je, že se koncentrát dietyléru, získaný při extrakční destilaci lihovodného kondenzátu nebo při rektifikaci zkoncentrovaného surového etanolu oddělí od doprovodného etanolu rektifikací a získá se koncentrát obsahující 70 až 99 % hmot. dietyléru, s výhodou více než 90 % hmot. dietyléru, který se rafinuje hydrogenací za přítomnosti vodíku a aktivního hydrogenačního katalyzátoru, jehož účinnou složkou je nikl nanesený na nosiči nebo samotný aktivní nikl, při teplotě 20 až 160 °C, s výhodou 60 až 120 °C a tlaku 0,1 až 3,0 MPa, s výhodou 0,4 až 2,0 MPa a ze získaného hydrogenátu se rektifikací a/nebo vázáním vody a alkoholů, vzniklých hydrogenací aldehydů a ketonů, na hydroxid sodný připraví technický dietylér.

Průchodem koncentráту dietyléteru hydrogenačním reaktorem se při uvedených podmínkách obažený acetaldehyd hydrogenuje na etanol a obažený aceton na isopropylalkohol. Hydrogenovaný dietyléter se v dalším stupni rektifikaci zbaví převážného množství doprovodných alkoholů, které se vrací na počátek výrobní linky, tj. do proudu lihovodného kondenzátu.

Vyčištěný dietyléter lze v konečné fázi výroby sušit perkolací přes vrstvu hydroxidu alkalického kovu, výhodně kusového NaOH. Tímto postupem se dietyléter zbaví jednak obažené vlhkosti, jednak se spolu s vodou oddělí do vznikajícího roztoku NaOH i zbytkový etanol.

Způsob podle vynálezu má proti stávajícím způsobům tyto výhody:

zjednoduší se podstatně technologie výroby dietyléteru,
 sníží se ztráty dietyléteru v odcházejících odpadních vodách,
 sníží se spotřeba pracích roztoků, jak chemicky aktivních, tak prací vody,
 sníží se množství vznikajících odpadních vod a
 odpadající roztok hydroxidu sodného ze sušičů lze s výhodou využít v neutralizátorech procesu přímé hydratace etylénu.

Na připojeném výkresu je znázorněno technologické schéma způsobu podle vynálezu.

Do kolony 1 extrakční destilace se potrubím 11 přivádí voda a potrubím 12 lihovodný kondenzát z hydratace etylénu. Potrubím 14 se odvádí odéterovaný lihovodný kondenzát pro výrobu čistého etanolu do kolony 6, kde se vydestiluje hlavou etanol a odvádí potrubím 61 a spodem potrubím 62 odchází lútrová voda. Potrubím 13 se odvádí směs, obsahující převážně dietyléter, etanol, vodu a acetaldehyd do rektifikační kolony 2 éterové frakce, z níž se potom odvádí potrubím 22 surový technický etanol k dalšímu případnému zpracování. Z hlavy kolony 2 se potrubím 21 odvádí éterová frakce do hydrogenačního reaktoru 3. Hydrogenačně rafinovaný produkt odváděný potrubím 31 se podrobuje rektifikaci na koloně 4, ze které se odvádí potrubím 42 vratný proud surového éteru zpět do kolony 1 extrakční destilace. Čistý dietyléter odváděný potrubím 41 lze v konečné fázi sušit kusovým NaOH v sušiči 5, kam vstupuje dietyléter spodem. Vysušený technický dietyléter vystupuje ze sušiče horem potrubím 51, zatímco potrubím 52 odchází roztok NaOH, s výhodou do neutralizátorů přímé hydratace.

Pro zpracování éterové frakce získané při rektifikaci zakoncentrovaného surového etanolu platí obdobné schéma jako uvedené na výkresu. Při rektifikaci etanolu se pracuje za takových podmínek, že destilát obsahuje min. 70 % hmot. dietyléteru. Ten se pak přímo uvádí do hydrogenačního reaktoru 3 a dále na rektifikaci do kolony 4. V konečné fázi lze též dietyléter sušit kusovým NaOH v sušiči 5.

Příklad 1

Při destilaci surového syntetického etanolu se získá koncentrát dietyléteru, který obsahuje

91,1 % hmot. dietyléteru,

4,2 % hmot. etanolu,

210 440

4,0 % hmot. acetaldehydu,

0,8 % hmot. vody.

Po komprimování na 2 MPa se tento koncentrát průchodem přes výměník a předehříváč předehřeje na 90 °C a pak se uvádí shora do vertikálního hydrogenačního reaktoru naplněného aktivovaným granulovaným Raneyovým niklem. V souproudu s nástřikem se uvádí do reaktoru čistý vodík obj. rychlostí cca 10 litrů na litr katalyzátoru za hodinu. Průtoková rychlost nástřiku je cca 3 litry na litr katalyzátoru za hodinu. Pracovní teplota se udržuje v rozmezí 90 až 110 °C, přičemž se získá prakticky se 100% výtěžkem produkt obsahující v průměru

91 % hmot. dietyléteru,

8 % hmot. etanolu,

1 % hmot. vody

a obsah acetaldehydu nepřevyšuje během mnohahodinového provozování hodnotu 30 mg/l.

Tento produkt se v dalším stupni redestiluje, přičemž se získá ve výtěžku 87,5 % hmot. jako destilát dietyléter vyhovující všem požadavkům na technický dietyléter podle ČSN 66 0346.

Příklad 2

Při extrakční destilaci lihovodného kondenzátu získaná éterová frakce se rektifikuje, přičemž se získá surový dietyléter (viz proud 21) obsahující

88 až 92 % hmot. dietyléteru,

6 až 8 % hmot. aldehydů a ketonů,

1 až 5 % hmot. etanolu a

cca 1,5 % hmot. vody.

Po komprimování na 2 MPa se tento surový dietyléter průchodem přes výměník a předehříváč předehřeje na 110 °C a pak uvádí shora do vertikálního hydrogenačního reaktoru naplněného tabletovaným a redukováným niklovým katalyzátorem obsahujícím 17 % hmot. NiO na křemelině jako nosiči. V souproudu s nástřikem se uvádí do reaktoru čistý vodík obj. rychlostí cca 10 litrů na litr katalyzátoru za hodinu. Průtoková rychlost nástřiku je cca 2 litry na litr katalyzátoru za hodinu. Pracovní teplota se udržuje v rozmezí 110 až 120 °C. Získaný hydrogenát se v dalším stupni redestiluje a suší průchodem přes pevný NaOH. Typické vlastnosti produktů vyrobených podle vynálezu jsou uvedeny v tabulce:

	hydrogenát	čistý dietyléter	sušený dietyléter
proud a potrubí č.	31	41	51
obsah dietyléteru % hmot.	88 až 92	min. 97	min. 98,5
obsah aldehydů a ketonů % hmot.	pod 30 mg/l	pod 30 mg/l	pod 30 mg/l

obsah etanolu % hmot.	9 až 11	max. 2	max. 1
obsah vody % hmot.	cca 1,5	cca 1,0	pod 0,5
obsah peroxidů max. mg/l	pod 5	pod 5	pod 5
výtěžek produktu % hmot.	100,0	88,0	86,0

(vztaženo na vstupní surový dietyléter)

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby technického dietyléteru z produktů přímé hydratace etylénu vodní parou na syntetický etanol, vyznačený tím, že koncentrát dietyléteru oddělený destilací od etanolu a obsahující 70 až 99 % hmot. dietyléteru, s výhodou více než 90 % hmot. dietyléteru, se rafinuje hydrogenací za přítomnosti vodíku a aktivního hydrogenačního katalyzátoru, jehož účinnou složkou je nikl nanesený na nosiči nebo samotný aktivní nikl, při teplotě 20 až 160 °C, s výhodou 60 až 120 °C a tlaku 0,1 až 3 MPa, s výhodou 0,4 až 2,0 MPa a ze získaného hydrogenátu se rektifikací a/nebo vázáním vody a alkoholů, vzniklých hydrogenací aldehydů a ketonů, na hydroxid sodný připraví technický dietyléter.

1 výkres

