

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZAGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

182501

Bejelentés napja: 1979. XII. 13. (HU-298)

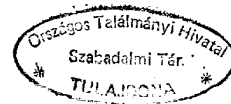
Német Szövetségi Köztársaság-beli elsőbbsége:
1978. XII. 13. (P 28 53 769.1)

Közzététel napja: 1983. III. 28.

Megjelent: 1985. VI. 28.

Nemzetközi osztályozás:

NSZO₃:
C 07 C 43/04,
C 07 C 9/16



Feltalálók:

dr. Droste Wilhelm vegyész, dr. Obenaus Fritz vegyész, Marl, Német Szövetségi Köztársaság

Szabadalmas:

CHEMISCHE WERKE HÜLS AG, Marl,
Német Szövetségi Köztársaság

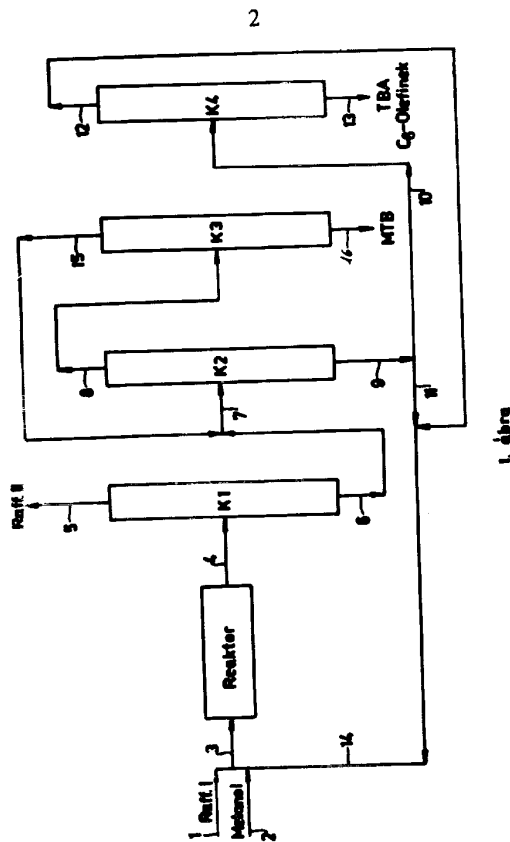
Eljárás tiszta metil-terc-butiléter és 0,25 súly%-nál kevesebb izobutént tartalmazó négyszénatomos szénhidrogénelegy egyidejű előállítására

Kivonat

A találmány tárgya eljárás tiszta metil-terc-butiléter és 0,25 súly%-nál kevesebb izobutént tartalmazó négyszénatomos szénhidrogénelegy egyidejű előállítására a négyszénatomos szénhidrogénelegyben jelenlevő izobutén és feleslegben vett metanol folyadékfázisban, emelt hőmérsékleten, erősen savas, mikropórusú szerves ioncserélő gyanták jelenlétében történő reagáltatása útján.

A találmány szerint úgy járnak el, hogy a metanol és az izobutént 2 : 1-5 : 1 molarányban reagáltatják 30-100 °C közötti hőmérsékleten, az átalakulatlan szénhidrogéneket 2-10 bar nyomáson végzett desztillációval fejtermékként eltávolítják, a kapott fenékterméket ismét desztillálják légköri nyomáson vagy legfeljebb 2 bar túlnyomáson, és a visszamaradó fenékterméket - adott esetben a képződött terc-butanol és a nyolcszénatomos olefinok egy részének elválasztása után - a metanol és az izobutén reakciójához visszavezetjük, majd a második desztillációs lépésnél kapott desztillátumot 5-30 bar nyomáson desztillálják, és a képződő desztillátumot a második desztillációhoz visszavezetjük, végül a fenéktermékből a tiszta metil-terc-butilétert elkülönítik.

A találmány szerinti eljárás tiszta metil-terc-butiléter előállítását és 0,25 súly%-nál kisebb izobuténtartalmú négyszénatomos szénhidrogénelegy elkülönítését teszi lehetővé.



182501

A találmány tárgya eljárás tiszta metil-terc-butiléter és izobuténmentes négyszénatomos szénhidrogénelegy egyidejű előállítására a négyszénatomos szénhidrogénelegyben jelenlevő izobutén és feleslegben vett metanol folyadékfázisban, emelt hőmérsékleten, erősen savas, makropórusú szerves ioncserélő gyanták jelenlétében történő reagáltatása útján.

Ismeretes, hogy a metil-terc-butiléter (MTB) metanol és izobutén savval katalizált addíció reakciójával állítható elő. Katalizátorként szulfonált szerves gyanták [például 2 480 940 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás], különösen a szulfonált, divinil-benzollal térhálósított polisztirolgyanták [2 922 822 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás] váltak be, amelyek gélszerűek lehetnek, vagy a felület növelése és ezzel együtt a reakciósebesség megnövelése érdekében makropórusú habszerkezettel rendelkezhetnek [12 24 294 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírás 8. példája; 3 482 952 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás].

Tekintettel arra, hogy a metanol és az izobutén közötti reakció rendkívül szelektív, általában nem tiszta izobutént, hanem izobuténtartalmú szénhidrogénelegyet alkalmaznak. Különösen a butadiéntől megisztított, négyszénatomos krakkolási párlatot – az úgynevezett I. számú raffinátumot – használják az addíció reakcióhoz, azonban más izobuténtartalmú, négyszénatomos szénhidrogénelegy is felhasználható [3 121 124 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás, 25 21 673 számú német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási irat].

Abban az esetben, ha a metil-terc-butiléter előállításához az I. számú raffinátumot alkalmazzuk, akkor a szénhidrogénelegy átalakulatlan részét II. számú raffinátumnak nevezzük. Ha ez utóbbit kiindulási anyagként kívánjuk felhasználni további szerves vegyipari termékek, például maleinsavanhidrid, metil-etil-keton, butén-1 előállításához vagy polimerek előállításához, akkor magas követelményeket kell támasztanunk a II. számú raffinátum minőségével szemben. Különösen abban az esetben, ha desztillációval kívánjuk a butén-1-t a II. számú raffinátumból kinyerni, a szénhidrogénelegy izobuténtartalmának 1% alatt, előnyösen 0,25 súly% alatt kell lennie, mivel az izobutén nem választható el desztillációval a butén-1-től, és ezért teljes mennyiségében azt szennyezi. Az, hogy a legnagyobb megengedhető izobutén-tartalom kisebb, mint 0,25 súly% a II. számú raffinátumban, azt jelenti, hogy az izobuténnek kémiai reakcióval történő eltávolításakor legalább 99,75%-os izobutén-átalakítást kell elérnünk.

Izobutén és metanol reakciójaker nem képződik tiszta metil-terc-butiléter, hanem a metanol mellett metil-terc-butiléter/metanol azeotrop van jelen. A metanolnak a metil-terc-butilétertől történő elválasztására különféle módszereket javasoltak, például dimetil-szulfoxiddal történő extrakciós desztillációt [73-00509 számú japán közrebocsátási irat] vagy vizes mosást [22 46 004 számú német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási irat és 3 726 942 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás].

A 3 940 450 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint a metanol és a metil-terc-

-butiléter szétválasztását két szakaszban végzik, s segédanyagként pentánt alkalmaznak.

Az ismert eljárások kevésbé gazdaságosak, mivel a felhasznált segédanyagokat gyakorlatilag teljesen el kell különíteni a metil-terc-butilétertől és a metanoltól. Az elérhető izobutén-konverziók nem kielégítőek. A 3 726 942 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás eljárásánál az izobuténnek mindössze 70%-a alakul át metil-terc-butiléterre, míg a 3 940 450 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerinti eljárásnál 80%-os termelést érnek el metil-terc-butiléterből.

A 25 21 963 és 25 21 964 számú német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási iratokban leírt eljárások szerint izobutént tartalmazó négyszénatomos szénhidrogénelegyeket két reakciózónában reagáltatnak metanollal. E két ismert eljárásnál azonban a célul kitűzött nagy izobuténkonverzió nem érhető el (a 25 21 964 számú német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási irat 6. példájában a legkisebb izobutén-tartalom 0,27%). Ahhoz, hogy a metanolmentes metil-terc-butiléter előállításánál az izobutén jelentős mértékben átalakuljon, arra van szükség, hogy a két reakciószakasz valamelyikében magas reaktorhőmérséklettel vagy a metanol mennyiségéhez képest moláris izobuténfelesleggel dolgozzunk. Ekkor azonban a metil-terc-butiléter mellett az izobutén oligomerizációs termékei is keletkeznek (di- és trimerizálódás következtében), és a szénhidrogénelegyben jelenlevő négyszénatomos olefinek jelentős mértékű izomerizálódása is bekövetkezik. Ha ezután desztillációval kinyerjük a butén-1-t a négyszénatomos szénhidrogénelegyből, termékvesztésként jelentkezik a butén-1 butén-2-vé történő izomerizálódása.

Jóllehet a 26 29 769 számú német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási iratban egylépéses eljárást ismertetnek metil-terc-butiléter előállítására, amelynél a reakcióelegy feldolgozása segédanyagok alkalmazása nélkül történik, és a fentebb említett hátrányok, így az izobutén oligomerizációs termékeinek képződése és az átalakulatlan négyszénatomos olefinek izomerizációja, nem jelentkeznek, ennek ellenére azonban az eredetileg jelenlevő izobuténnek legfeljebb 98,6%-a alakítható csak át, és így a visszamaradó négyszénatomos szénhidrogénelegyben (II. számú raffinátum) több mint 1% izobutén van jelen.

Ezért változatlanul szükség van egy olyan egyszerű eljárásra, amellyel egyidejűleg állítható elő tiszta metil-terc-butiléter és gyakorlatilag izobuténmentes négyszénatomos szénhidrogénelegy, ahol meghatározott felhasználási célokra 0,25 súly% alatti izobuténtartalmat is biztosítani kell.

Ezt a feladatot a találmány szerint úgy oldjuk meg a négyszénatomos szénhidrogénelegyben jelenlevő izobutén és feleslegben vett metanol folyadékfázisban, amikor is, erősen savas, makropórusú szerves ioncserélő gyanták jelenlétében végezzük a műveletet úgy, hogy a metanolt és az izobutént 2:1-5:1 közötti molarányban reagáltatjuk 30-100 °C közötti hőmérsékleten, az átalakulatlan szénhidrogéneket 2-10 bar nyomáson végzett desztillációval fejtermékként eltávolítjuk, a kapott fenékterméket ismét desztilláljuk atmoszférikus nyomáson vagy legfeljebb 2 bar túlnyomáson, és a vissza-

maradó fenékterméket — adott esetben a képződött terc-butanol és a nyolcszénatomos olefinek egy részének elválasztása után — a metanol és az izobutén reakciójához visszavezetjük, majd a második desztillációs lépésnél kapott desztillátumot 5–30 bar nyomáson desztilláljuk, és a képződő desztillátumot a második desztillációhoz visszavezetjük, végül a fenéktermékből a tiszta metil-terc-butilétert elkülönítjük.

A kiindulási elegyben a metanol és az izobutén molaránya 2:1–5:1 között van. 2:1 molarány alatt a célul kitűzött, a 99%-ot jóval meghaladó izobutén-átalakítás csak a reakcióhőmérséklet egyidejű, igen jelentős csökkentésével érhető el. A reakcióhőmérséklet jelentős csökkentése azonban a gyakorlati alkalmazhatóságot kizáró módon csökkenti a reakciósebességet.

Az 5:1 molarány felett gazdaságtalanná válik az eljárás, mivel megnövekednek a metanol elválasztásával kapcsolatos költségek. A desztilláció során túlságosan nagy mennyiségű metanolt kell visszarámolgatni, és emellett a nagy metanolfelesleggel egyre kevésbé növekszik a konverzió. Ahhoz, hogy a II. számú raffinátum izobutén-tartalmát 0,25 súly%-nál kisebb értékre csökkenthessük — ez bizonyos célokra történő felhasználhatóságának előfeltétele —, előnyösen olyan metanolfelesleget alkalmazunk, hogy a metanol és az izobutén molaránya 2,5:1–4:1 legyen.

A metanol és az izobutén közötti reakció hőmérséklete 30–100 °C. A kedvező reakciósebesség biztosítására általában 50–100 °C között dolgozunk. Különösen előnyösnek mutatkozott, ha a reakcióhőmérsékletet a katalizátorágy elülső részében 50–100 °C között tartottuk, és az ezt követő, a reakciózóna legalább egyharmadát képező részben 50–30 °C közötti hőmérsékletet állítottunk be.

A reakcióelegynek a katalizátoron való tartózkodási ideje függ a katalizátor aktivitásától, és ezt minden egyes katalizátornál külön-külön kell meghatározni. Ha katalizátorként igen aktív, makropórusú ioncserélő gyantákat alkalmazunk, a tartózkodási idő általában 10–60 perc között van.

A találmány szerinti eljárás kivitelezését az 1. ábrán mutatjuk be.

Az I. számú raffinátumot és a metanolt az 1 illetve 2 vezetékken valamint a 3 vezetékken keresztül adjuk be a reaktorba. A reaktorból távozó reakcióelegyet a 4 vezetékken át vezetjük a nyomás alatti desztillációs oszlopba (K 1). Ebben az oszlopban lepároljuk és fejtermékként elvezetjük (az 5 vezetékken át) a reagálatlan négyyszénatomos szénhidrogéneket és a kis mennyiségű, átalakulatlan izobutént. A fenéktermék a reakció során képződött metil-terc-butilétert és a metanolfelesleget tartalmazza. A desztilláció során beállított nyomásnak megfelelően a desztillátum kis mennyiségű metanolt is tartalmaz, amely azeotrópot képez a négyyszénatomos szénhidrogénekekkel. Ezt a metanolt önmagában ismert módon, vizes extrakcióval távolíthatjuk el a II. számú raffinátumból. A K 1 oszlop fejrészében a nyomás 2–10 bar, előnyösen 6–8 bar, mivel ebben a nyomástartományban különösen gazdaságosan kondenzálható a desztillátum hűtővízzel.

A K 1 oszlop fenéktermékét a 6 és 7 vezetékken keresztül a K 2 desztillációs oszlopba vezetjük. A K 2 oszlop fenékterméke tartalmazza a reakcióhoz feleslegben alkalmazott metanol főtömegét, adott esetben kis mennyiségű terc-butanollal (TBA) és nyolcszénatomos olefinekkel együtt, amelyek melléktermékként képződhetnek a reakció során. A K 2 oszlopból a fenékterméket a 9 vezetékken át távolítjuk el. Amíg a nyolcszénatomos olefinekből a megadott reakciókörülmények között csak nyomnyi mennyiség képződik, addig a képződő terc-butanol mennyisége a metanol és a szénhidrogénelegy víztartalmától függ.

A K 2 oszlopnak ezt a fenéktermékét a 11 és 14 vezetékken át visszavezetjük a reakcióba. Adott esetben leágazást kell kialakítanunk a reakcióba történő visszavezetés előtt, hogy feldolgozás céljából az anyagot a 10 vezetékken át a K 4 desztillációs oszlopba vezessük, ahol elválasztjuk a reakció során képződött melléktermékeket: a terc-butanolt és a nyolcszénatomos olefineket. A K 4 oszlopban feldolgozandó termék részaránya függ a terc-butanol illetve a nyolcszénatomos olefin mennyiségétől, amelyek egyrészt képződhetnek, másrészt a reakciókörfolyamatban maradhatnak. A visszavezetett metanolban legalább 1–2 súly% terc-butanol illetve nyolcszénatomos olefin megengedhető, és így a 10 vezetékken keresztül a K 4 oszlopba továbbított termék mindig csak a K 2 oszlop fenéktermékének egy kis hányadára korlátozódik. A K 4 oszlopban a magas forráspontú terc-butanol és nyolcszénatomos olefin a fenéktermékben helyezkedik el, amelyet a 13 vezetékken át távolítunk el. A fejterméket a 12 és 14 vezetékken keresztül egyesítjük a 2 vezetékben levő metanollal, és a reaktorba visszavezetjük.

A K 2 oszlop fejtermékét a 8 vezetékken át a K 3 nyomás alatti oszlopba vezetjük, ahol fenéktermékként tiszta metil-terc-butilétert képződik (ezt a 16 vezetékken keresztül távolítjuk el). A fejtermék a metil-terc-butilétert és a metanol azeotrópját, amelynek metanoltartalma az oszlopban beállított nyomástól függ. A K 3 oszlop fejtermékét a 15 és 7 vezetékken át visszavezetjük a K 2 oszlopba. Annak érdekében, hogy csökkentsük a K 3 oszlop fejtermékének metil-terc-butilétert hányadát és ezzel együtt a K 2 oszlopba visszavezetett anyagmennyiséget, a nyomást a K 3 oszlopban lehetőleg eléggé nagyra kell megválasztanunk. Ezért a nyomást a K 3 oszlopban 5–30 bar közötti értékre állítjuk be. A nyomás felső határát tisztán gazdaságossági megfontolások szabják meg, amelyek az energia- és beruházási költségekkel kapcsolatosak.

A K 2 oszlop fejrészénél a metil-terc-butilétert csak metanolos azeotróp alakjában desztillálható le. Ezért lehetőleg kis értéken célszerű tartani az oszlopban a nyomást, hogy csökkentsük az azeotrópban jelenlevő metanol mennyiségét, és ezzel együtt a K 3 oszlop fejtermékének köráramban vezetett mennyiségét. Műszakilag célszerű és különösen gazdaságos, ha légköri nyomáson dolgozunk vagy az oszlop fejrészében legfeljebb 2,0 bar nyomást állítunk be.

A találmány szerinti eljárásnál egyszerű módon, egyetlen reaktor alkalmazásával, gyakorlatilag teljes izobutén-konverzióval állítunk elő tiszta metil-terc-

-butilétert. A gyakorlatilag teljes izobutén-konverzió azt jelenti, hogy a reakcióban részt nem vevő négyszénatomos szénhidrogénelegy messzemenően izobuténmentes, és felhasználható tiszta butén-1 desztillációval történő elválasztására vagy az n-butén vegyületek szelektív kémiai átalakítására.

A találmányt az alábbi példák segítségével részletesen ismertetjük.

1. példa

220 liter erősen savas ioncserélő gyantával (makropórusú, szulfonált, divinil-benzollal térhálósított polisztirolgyanta) töltött reaktorba, amely a képződő reakcióhő elvezetésére alkalmas hűtőberendezéssel van ellátva, bevezetünk az 1 vezetéken keresztül óránként 100,02 kg I. számú raffinátumot – ez 45,00 kg izobutént, 26,1 kg butén-1-t és 0,02 kg vizet tartalmaz –, a 2 csővezetéken keresztül óránként 27,88 kg metanolt – amely 0,02 kg vizet tartalmaz – és a 14 csővezetéken keresztül óránként 76,45 kg visszaáramoltatott metanolt – amely 0,09 kg nyolcszénatomos olefineket és 1,44 kg terc-butanolt tartalmaz. A metanol/izobutén mólarány 4 : 1.

A katalizátorágy belsejében a hőmérséklet 52 °C, és ekkor az izobutén mennyiségének 99,71%-a átalakul. A reaktort a 4 csővezetéken keresztül a következő termékek hagyják el: óránként 77,23 kg metanol, 0,13 kg izobutén, 55 kg négyszénatomos n-olefin/bután elegy – amely 26,1 kg butén-1-t tartalmaz –, 70,29 kg metil-butiléter, 0,10 kg nyolcszénatomos olefinek és 1,60 kg terc-butanol.

A reakcióterméket először az átalakulatlan négyszénatomos szénhidrogének elválasztása céljából a K 1 nyomás alatti oszlopba vezetjük, amelynek fejrészében a nyomás 6 bar. Az oszlop tetejéről az 5 csővezetéken keresztül óránként összesen 55,00 kg négyszénatomos n-olefin/bután elegyet, 0,13 kg izobutént és 2,18 kg metanolt távolítunk el. A K 1 oszlop fenéktérmeke a következő összetételű: óránként 75,05 kg metanol, 70,29 kg metil-terc-butiléter, 0,10 kg nyolcszénatomos olefinek és 1,60 kg terc-butanol. A fenéktérmekeket a 6 és 7 csővezetéseken át a K 2 oszlopba vezetjük, amelyben a nyomás 1,35 bar.

A K 3 oszlopról a 15 és 7 vezetéseken át visszavezetett fejtermékkel együtt összesen óránként 90,23 kg metanolt, 88,11 kg metil-terc-butilétert, 0,10 kg nyolcszénatomos olefineket és 1,60 kg terc-butanolt vezetünk a K 2 oszlopba.

1,35 bar nyomáson a K 2 oszlop fejrészéből a 8 vezetéken át 14,7% metanolt tartalmazó azeotrópot távolítunk el, amely óránként 88,11 kg metil-terc-butiléter és 15,18 kg metanol elegye képződésének felel meg.

A K 2 oszlop aljáról a 9 vezetéken keresztül az alábbi összetételű fenéktérmekeket szívjuk le: óránként 75,05 kg metanol, 0,10 kg nyolcszénatomos olefinek és 1,60 kg terc-butanol.

Annak érdekében, hogy elkerüljük a nyolcszénatomos olefinek és a terc-butanol feldúsulását a visszaáramoltatott anyagban, e termék 10%-át a 10 csővezetéken keresztül a K 4 oszlopba továbbítjuk,

míg a többi 90%-ot a 11 és 14 vezetéseken át közvetlenül a reaktorba vezetjük vissza. A légköri nyomáson üzemeltetett K 4 desztillációs oszlopról a 13 vezetéken át a következő összetételű fenéktérmekeket távolítunk el: óránként 0,13 kg metanol, 0,16 kg terc-butanol és 0,01 kg nyolcszénatomos olefinek. Desztillátumként óránként 7,38 kg metanol képződik, amelyet a 12 vezetéken keresztül távolítunk el, és újból egyesítjük a K 2 oszlop fenéktérmekeinek főtömegével (11 vezeték). Így a reaktorba a 14 vezetéken keresztül visszavezetett anyag a következő összetételű: óránként 74,92 kg metanol, 0,09 kg nyolcszénatomos olefinek és 1,44 kg terc-butanol.

A K 2 oszlop fejtermékét a 8 vezetéken keresztül a K 3 oszlopba továbbítjuk, amelynek felső részén a nyomás 30 bar. A metil-terc-butiléter/metanol azeotróp 30 bar nyomáson 46% metanolt tartalmaz, így a K 3 oszlop fejrészéből óránként 15,18 kg metanolt és 17,82 kg metil-terc-butilétert távolítunk el, és vezetünk vissza a 15 vezetéken át a K 2 oszlopba. A K 3 kolonna aljáról a 16 vezetéken át óránként 70,29 kg metil-terc-butilétert vezetünk el. A metil-terc-butiléter 99,9 súly% körüli tisztaságú.

27,88 kg metanol és 100,02 kg I. számú raffinátum óránkénti felhasználásával így óránként 70,29 kg rendkívül tiszta metil-terc-butilétert és 55,13 kg II. számú raffinátumot állítunk elő, amely utóbbi 0,24% izobutént tartalmaz (metanolmentes anyagra számolva). A reakció során nem lehetett butén-1 veszteséget megállapítani.

2. példa

200 liter erősen savas ioncserélő gyantával (makropórusú, szulfonált, divinil-benzollal térhálósított polisztirolgyanta) töltött reaktorba, amely a képződő reakcióhő elvezetésére alkalmas hűtőberendezéssel van ellátva, bevezetjük az 1 csővezetéken keresztül 10 bar körüli nyomáson a következő összetételű cseppfolyós elegyet: óránként 100,02 kg négyszénatomos frakció (I. számú raffinátum), amely 45 kg izobuténből, 26,1 kg butén-1-ből és 0,02 kg vízből áll. A 2 csővezetéken keresztül 0,01 kg vizet tartalmazó 27,94 kg metanolt vezetünk be óránként, a 14 csővezetéken át pedig óránként 37,03 kg elegyet adagolunk, amely 36,51 kg metanolból, 0,04 kg nyolcszénatomos olefinekből és 0,48 kg terc-butanolból áll. Ez 2,51 : 1 metanol/izobutén mólarányának felel meg. A reaktorágy előlő részében a hőmérséklet legfeljebb mintegy 80 °C, míg a katalizátorágy utolsó harmadában a hőmérséklet 40 °C. A reakció során az izobutén 99,76%-a átalakul.

A reaktorból távozó termék összetétele az alábbi: óránként 38,86 kg metanol, 0,11 kg izobutén, 55,00 kg négyszénatomos n-olefin/bután elegy [többek között 26,1 kg butén-1], 70,37 kg metil-terc-butiléter, 0,05 kg nyolcszénatomos olefinek és 0,60 kg terc-butanol.

A fenti összetételű elegyet az átalakulatlan négyszénatomos szénhidrogének elválasztása céljából a 4 vezetéken keresztül a K 1 nyomás alatti desztilláló oszlopba adagoljuk. A K 1 oszlop tetejéről az 5 vezetéken át óránként 55,00 kg négyszénatomos

n-olefin/bután elegyet, 0,11 kg izobutént és 2,18 kg metanolt távolítunk el. Az oszlopban fennálló desztillációs viszonyok között (6 bar nyomás az oszlop felső részében) a metanol azeotrópot képez a négyszénatomos szénhidrogénekkal. A K 1 oszlop fenéktermékét a 6 csővezetéken át leszívjuk, majd a 7 csővezetéken keresztül az 1,35 bar nyomáson üzemeltetett K 2 oszlopba adagoljuk. Összetétele a következő: óránként 36,68 kg metanol, 70,37 kg metil-terc-butiléter, 0,05 kg nyolcszénatomos olefinnek és 0,60 kg terc-butanol.

A K 3 oszlopnak a 15 és 7 csővezetéseken át visszavezetett fejtermékével együtt összesen óránként 56,97 kg metanolt, 117,1 kg metil-terc-butilétert, 0,05 kg nyolcszénatomos olefineket és 0,60 kg terc-butanol vezetünk a K 2 oszlopba. A K 2 oszlop fejtermékeként kapott metil-terc-butiléter/metanol azeotróp 14,7% metanolt tartalmaz, ami óránként 117,71 kg metil-terc-butiléter és 20,29 kg metanol elegyének felel meg. Az azeotrópot a 8 csővezetéken keresztül a K 3 desztillációs oszlopba adagoljuk. A K 2 oszlop aljáról a 9 vezetéken át a következő összetételű terméket távolítjuk el: óránként 36,68 kg metanol, 0,05 kg nyolcszénatomos olefinnek és 0,60 kg terc-butanol.

Annak érdekében, hogy elkerüljük a nyolcszénatomos olefinnek és a terc-butanol feldúsulását a reaktorba visszavezetett anyagban, e termék 20%-át a 10 csővezetéken át a K 4 oszlopba engedjük, míg a többi 80%-ot a 11, 14 és 3 csővezetéseken keresztül közvetlenül a reaktorba vezetjük. A légköri nyomáson üzemeltetett K 4 oszlop aljáról óránként 0,3 kg anyagot vezetünk el, amely metanol mellett 0,01 kg nyolcszénatomos olefint és 0,12 kg terc-butanol tartalmaz (13 csővezeték). Egyidejűleg desztillátumként óránként 7,17 kg metanolt kapunk, amelyet a 12 vezetéken át egyesítünk a K 2 oszlop fenéktermékének főtömegével (11 csővezeték). Így a reaktorba a 14 vezetéken át a következő összetételű elegyet vezetjük vissza: óránként 36,51 kg metanol, 0,04 kg nyolcszénatomos olefinnek és 0,48 kg terc-butanol.

A K 2 oszlop fejtermékét a 8 csővezetéken keresztül a K 3 oszlopba adagoljuk, amelynek tetején a nyomás 8,6 bar. Ezen a nyomáson a metil-terc-butiléter/metanol azeotróp 30% metanolt tartalmaz, így a K 3 oszlop tetejéről óránként 20,29 kg metanol és 47,34 kg metil-terc-butiléter távozik. Az azeotrópot a 15 vezetéken keresztül visszavezetjük a K 2 oszlopba. A K 3 oszlop aljáról óránként 70,37 kg metil-terc-butilétert szívunk le a 16 vezetéken át. Tisztasága 99,9 súly% feletti.

Az óránként felhasznált 27,94 kg metanolból és 100,02 kg I. számú raffinátumból tehát 70,37 kg rendkívül tiszta metil-terc-butilétert és 55,11 kg II. számú raffinátumot állítunk elő. Ez utóbbi 0,20% izobutént tartalmaz (metanolmentes anyagra számolva). A reagáltatás folyamán a butén-1-ből észrevehető veszteséget nem lehetett kimutatni.

3. példa

200 liter erősen savas ioncserélő gyantával (makropórusú, szulfonált, divinil-benzollal térháló-

sított polisztirolgyanta) töltött reaktorba, amely a képződő reakcióhő elvezetésére alkalmas hűtőberendezéssel van ellátva, bevezetünk az 1 vezetéken keresztül óránként 100,02 kg I. számú raffinátumot – ez 45,00 kg izobutént, 26,1 kg butén-1-t és 0,02 kg vizet tartalmaz –, a 2 csővezetéken keresztül 0,02 kg vizet tartalmazó 28,4 kg metanolt, óránként, és a 14 csővezetéken át 63,71 kg visszaramolatott metanolt, óránként, amely 0,09 kg nyolcszénatomos olefineket és 1,44 kg terc-butanol tartalmaz. A metanol/izobutén molarány 3,51 : 1.

A katalizátorágy elülső részében a maximális hőmérséklet körülbelül 80 °C, az utolsó harmadában pedig a hőmérséklet 40 °C. A reakció folyamán az izobutén mennyiségének 99,84%-a alakul át. A reaktorból a 4 csővezetéken át az alábbi termék távozik: óránként 64,62 kg metanol, 0,08 kg izobutén, 55,00 kg négyszénatomos n-olefin/bután elegy [2,61 kg butén-1-tartalommal], 70,38 kg metil-terc-butiléter, 0,10 kg nyolcszénatomos olefinnek és 1,60 kg terc-butanol.

A reagálatlan négyszénatomos szénhidrogének elválasztása céljából a reakcióterméket először a nyomás alatt üzemeltetett K 1 desztilláló oszlopba vezetjük, amelynek felső részén a nyomás 6 bar. Az oszlop tetejéről az 5 csővezetéken át óránként összesen 55,00 kg négyszénatomos n-olefin/bután elegyet, 0,07 kg izobutént és 2,18 kg metanolt távolítunk el. A K 1 oszlop fenéktermékének összetétele a következő: óránként 62,44 kg metanol, 70,38 kg metil-terc-butiléter, 0,10 kg nyolcszénatomos olefinnek és 1,60 kg terc-butanol. A fenékterméket a 6 és 7 vezetéseken keresztül az 1,35 bar nyomás üzemelő K 2 oszlopba adagoljuk.

A K 3 oszlopból a 15 és 7 vetéseken át visszavezetett fejtermékekkel együtt összesen óránként 77,62 kg metanolt, 88,20 kg metil-terc-butilétert, 0,10 kg nyolcszénatomos olefineket és 1,60 kg terc-butanol vezetünk a K 2 desztilláló oszlopba.

A K 2 oszlop tetejéről 1,35 bar nyomáson 14,7% metanolt tartalmazó metil-terc-butiléter/metanol azeotrópot vezetünk el a 8 csővezetéken keresztül. Az azeotróp óránként 88,20 kg metil-terc-butilétert és 15,18 kg metanolt tartalmaz.

A K 2 oszlop aljáról a 9 csővezetéken keresztül a következő összetételű terméket szívunk le: óránként 62,44 kg metanol, 0,10 kg nyolcszénatomos olefinnek és 1,60 kg terc-butanol.

Annak érdekében, hogy elkerüljük a nyolcszénatomos olefinnek és a terc-butanol feldúsulását a reaktorba visszavezetett elegyben, e termék 10%-át a 10 csővezetéken át a K 4 oszlopba adagoljuk, míg a többi 90%-ot a 11 és 14 vezetéseken keresztül közvetlenül a reaktorba vezetjük vissza. A légköri nyomáson üzemelő K 4 oszlopból a 13 vezetéken át óránként 0,43 kg fenékterméket szívunk le, amely 0,01 kg nyolcszénatomos olefineket és 0,16 kg terc-butanol tartalmaz a metanol mellett. Desztillátumként óránként 5,98 kg metanol képződik. Ezt a metanolt a 12 csővezetéken át távolítjuk el, és egyesítjük a K 2 oszlop fenéktermékének főtömegével (11 csővezeték). Így a reaktorba a 14 csővezetéken keresztül beadagolt elegy a következő összetételű:

óránként 62,18 kg metanol, 0,09 kg nyolcszénatomos olefinek és 1,44 kg terc-butanol.

A K 2 desztilláló oszlop fejtermékét a 8 csővezetéken keresztül a K 3 oszlopba adagoljuk, amelynek felső részében a nyomás 30 bar. A metil-terc-butiléter/metanol azeotrop 30 bar nyomáson 46% metanol tartalmaz, így a K 3 oszlop tetejéről óránként 15,18 kg metanol és 17,82 kg metil-terc-butiléter távozik. Az azeotrópot a 15 csővezetéken keresztül visszavezetjük a K 2 oszlopba. A K 3 oszlop fenéktermékét a 16 csővezetéken át távolítjuk el. Óránként 70,38 kg metil-terc-butilétert kapunk, amely mintegy 99,9 súly% tisztaságú.

Az óránkénti felhasznált 28,04 kg metanolból és 100,02 kg I. számú raffinátumból tehát 70,38 kg rendkívül tiszta metil-terc-butilétert és 55,07 kg II. számú raffinátumot állítunk elő óránként, amely utóbbi 0,13% izobutént tartalmaz (a metanolmentes anyagra számítva). A reakció során butén-1 veszteséget nem lehetett kimutatni.

Szabadalmi igénypontok:

1. Eljárás tiszta metil-terc-butilészter és 0,25 súly%-nál kevesebb izobutént tartalmazó négyszénatomos szénhidrogénelegy egyidejű előállítására a négyszénatomos szénhidrogénelegyben jelenlevő izobutén és feleslegben vett metanol folyadékfázisban, emelt hőmérsékleten, erősen savas, makropórusos szerves ioncserélő gyanták jelenlétében történő rea-

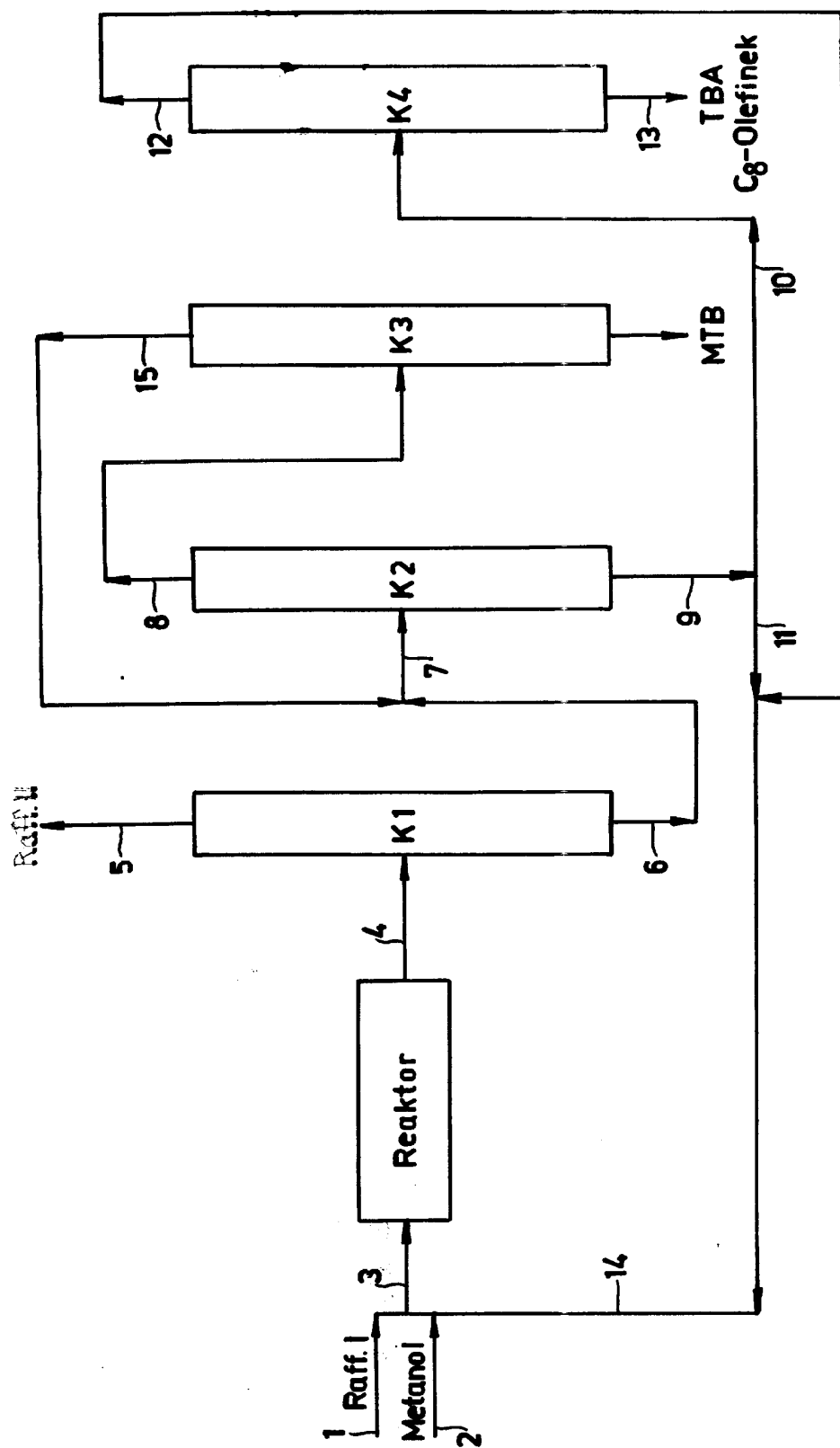
gáltatása útján, azzal jellemezve, hogy a metanolt és az izobutént 2:1–5:1 mólarányban reagáltatjuk 30–100 °C közötti hőmérsékleten, az átalakulatlan szénhidrogéneket 2–10 bar nyomáson végzett desztillációval fejtermékként eltávolítjuk, a kapott fenékterméket ismét desztilláljuk légköri nyomáson vagy legfeljebb 2 bar túlnyomáson, és a visszamaradó fenékterméket – adott esetben a képződött terc-butanol és a nyolcszénatomos olefinek egy részének elválasztása után – a metanol és az izobutén reakciójához visszavezetjük, majd a második desztillációs lépésnél kapott desztillátumot 5–30 bar nyomáson desztilláljuk, és a képződő desztillátumot a második desztillációhoz visszavezetjük, végül a fenéktermékből a tiszta metil-terc-butilétert elkülönítjük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy a metanolt és izobutént 50–100 °C közötti hőmérsékleten reagáltatjuk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy a metanol és az izobutén reakciójánál a katalizátorágy elülső részében 50–100 °C közötti hőmérsékletet, míg a katalizátorágy következő, a reakciózóna legalább egyharmadát átfogó részében 50–30 °C közötti hőmérsékletet tartunk fenn.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy a metanolt és az izobutént 2,5:1–4:1 közötti mólarányban reagáltatjuk.

1 rajz



1/1

1. ábra