



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8003865**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor de bereiding van tert.butanol.**
- ⑤1 Int.Cl³: C07C31/12, C07C29/04, B01J31/10.
- ⑦1 Aanvrager: Sumitomo Chemical Company Limited te Osaka, Japan.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8003865.
- ②2 Ingediend 3 juli 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 5 juli 1979.
- ③3 Land van voorrang: Japan (JP).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 85612/79 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 7 januari 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

N.O. 29235

Werkwijze voor de bereiding van tert.butanol.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van tert.butanol door omzetting van isobuteen met water bij aanwezigheid van een zure kationenuitwisselaarshars.

Tert.butanol kan aan benzine worden toegevoegd ter verbetering van antiklopeigenschappen en antivrieseigenschappen of kan worden gebruikt niet alleen als uitgangsmateriaal voor de bereiding van zeer zuiver isobuteen indien gehydrateerd maar ook als uitgangsmateriaal voor de bereiding van methylmethacrylaat volgens een katalytisch oxydatieproces van het tert.butanol op zichzelf in de dampfase of in de vorm van een oplossing in water daarvan.

Werkwijzen voor de bereiding van tert.butanol door omzetting van isobuteen of koolwaterstoffen, die isobuteen bevatten, met water bij aanwezigheid van verscheidene katalysatoren zijn bekend en zijn in vele octrooischriften beschreven. Bijvoorbeeld zijn bekend: een werkwijze onder toepassing van een katalysator verkregen door impregneren van een vaste drager met orthofosforzuur of onder toepassing van een 40- tot 70-gew.procents zwavelzuuroplossing in water (gepubliceerde Japanse octrooiaanvraag No. 23524/72); werkwijzen onder toepassing van een heteropolyzuur zoals silico-wolfraamzuur of de zouten daarvan met zware metalen gebracht op geschikte dragers als katalysator (gepubliceerde Japanse octrooiaanvragen No. 2487/75, 36203/74, 36204/74, enzovoort), werkwijzen onder toepassing van een oplossing in water van ferri-sulfaat of een oplossing in water van antimoonchloride, enzovoort (gepubliceerde Japanse octrooiaanvragen Nummers 7125/74, 14765/70, 18088/66, enzovoort).

Echter heeft de werkwijze onder toepassing van een zwavelzuuroplossing in water vele nadelen, die daaruit bestaan dat indien betrekkelijk lage zuurconcentraties worden toegepast ter vermindering van corrosie van de inrichting, de activiteit wordt verlaagd, terwijl door toepassing van hoge zuurconcentraties niet alleen het probleem van corrosie van de inrichting wordt verkregen, maar ook dat nevenreacties zoals polymerisatie van alkenen en dergelijke optreden. In het geval van hydrateringsreacties in de dampfase onder toepassing van fosforzuurkatalysatoren en heteropolyzuur-katalysatoren bestaan de nadelen daarin dat de evenwichtsomzetting laag is, daar de reactietemperatuur 150°C tot 300°C is en daar de reactie bij een dergelijke temperatuur exotherm is en voor het versterken

8003865

van de evenwichtsomzetting is het vereist water in een grote overmaat betrokken op de hoeveelheid alkenen te gebruiken, maar een grote overmaat water kan de effectieve component van de katalysator in de omzettingsprodukten oplossen indien de reactie gedurende 5 lange tijd wordt uitgevoerd. Voorts vereist de werkwijze onder toepassing van oplossingen in water van hydrochloriden of sulfonaten van metalen zoals ijzer, antimoon en dergelijke als katalysator een extra procestrap ter verwijdering van de metaalhydrochloriden of metaalsulfaten, zodat verscheidene problemen ontstaan zoals het 10 verwijderen van zware metalen uit afvalwater en dergelijke en dus zijn dergelijke werkwijzen voor een industriële produktie niet geschikt.

Anderzijds is de omzetting van isobuteen in een zogenaamde verbruikte BB-fractie met één molecuul water bij aanwezigheid 15 van een kationenuitwisselaarhars die sulfonzuurgroepen bevat voor een continue bereiding van tert.butanol bekend, bijvoorbeeld volgens Ind. Eng. Chem., deel 53, No. 3, 209-211 (1961), maar de omzetting van isobuteen in een dergelijk geval is laag en is ongeveer 30%.

20 Werkwijzen waarbij derde organische componenten zoals organische zuren en alcoholen worden toegevoegd aan het reactiesysteem zijn in de gepubliceerde Japanse octrooiaanvragen nummers 126603/75 en 137906/75 beschreven. Indien echter een derde organische component zoals azijnzuur, methanol en dergelijke naast tert.butanol aan het 25 reactiesysteem wordt toegevoegd zijn de nadelen dat het noodzakelijk is de derde organische component af te scheiden en terug te winnen in enige trappen van de werkwijze en de opbrengst wordt verminderd door reactie van de derde organische component met isobuteen onder vorming van nevenprodukten zoals esters, ethers en dergelijke naast 30 het gewenste produkt.

Voorts is een werkwijze die bestaat uit het toevoegen van tert.butanol, dat het gewenste omzettingsprodukt is, en de toepassing van een zure ionenuitwisselaarhars als katalysator beschreven in de gepubliceerde Japanse octrooiaanvraag No. 137907/75. Volgens deze 35 octrooiaanvraag worden 10 - 500 mol alcoholen (waartoe tert.butanol wordt gerekend) per 100 mol water toegevoegd. Dit samenstellingsgebied van het materiaal is bijzonder ongeschikt ter verkrijging van tert.butanol, dat wil zeggen dat in een uit een aantal componenten bestaand systeem bestaande uit tert.butanol, water en een 40 isobuteen bevattend koolwaterstofmengsels een samenstellingsgebied

8003865

van een zogenaamde niet-uniforme fase aanwezig is die bestaat uit een oliefase en een water bevattende fase, een samenstellingsgebied waarin water en tert.butanol aanwezig zijn in een zeer grote concentratie en waarin het koolwaterstofmengsel aanwezig is in een lage concentratie en een samenstellingsgebied van een uniforme oliefase waarin het koolwaterstofmengsel aanwezig is in een zeer grote concentratie en de wederzijdse oplosbaarheid van water zeer klein is. Daar een sterk zure kationenuitwisselaarshars in het algemeen een zeer grote affiniteit ten opzichte van water heeft en de reactiesnelheid van isobuteen aanzienlijk vermindert door inhibering van de adsorptie van isobuteen dat dient te worden omgezet indien een te grote hoeveelheid water op de oppervlakte van de katalysator aanwezig is is het voorts vanuit het oogpunt van de efficiëntheid van de katalysator bijzonder nadelig de omzetting uit te voeren onder toepassing van een samenstelling die een grote hoeveelheid water bevat. Daarnaast verlaagt de toepassing van een materiaalsamenstelling die water en tert.butanol in grote concentraties bevat nadelig de evenwichtsomzetting door de grote concentratie tert.butanol behorend tot het produktsysteem, daar de reactie van isobuteen met water onder vorming van tert.butanol een reversibele reactie is. In het gebied van de materiaalsamenstelling waarin de concentratie van het koolwaterstofmengsel groot is en de wederzijdse oplosbaarheid voor water klein is wordt de positieve reactiesnelheid in de reversibele reactie van isobuteen met water onder vorming van tert.butanol aanzienlijk verlaagd waarbij gelijktijdig de waterconcentratie eveneens wordt verlaagd terwijl nevenprodukten zoals dimeerisobuteen en dergelijke gemakkelijk worden gevormd door de betreffende grote isobuteenconcentratie, zodat het bijzonder nadelig is uit te gaan van een materiaalsamenstelling die in het vermelde gebied valt. Dat wil zeggen dat het niet mogelijk is nevenreacties te onderdrukken en de reactiesnelheid te versnellen door toevoegen van slechts tert.butanol aan het reactiesysteem van isobuteen of van een koolwaterstofmengsel dat isobuteen met water bevat zoals de vermelde Japanse octrooiaanvraag leert.

Aan de uitvinding lag het probleem ten grondslag een werkwijze voor het industrieel doelmatig bereiden van tert.butanol door omzetting van isobuteen met water te verschaffen.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van tert.butanol die is gekenmerkt doordat isobuteen of een

8003865

mengsel van 3 - 5 koolstofatomen bevattende koolwaterstoffen, dat 4 koolstofatomen bevattende koolwaterstoffen als hoofdcomponenten bevat, in contact wordt gebracht met water bij aanwezigheid van een sulfonzuurgroep^{en/} bevattende kationenuitwisselaarhars, waarbij de samenstelling in de reactiezone van het tert.butanol, water en isobuteen of het koolwaterstofmengsel in overeenstemming is met het door A-B-C-D-E-F-G-H-A omgeven gebied in de diagram-driehoek in fig. 2 waarin de punten A t/m H overeenkomen met de volgende samenstellingen in gewichtsprocent:

10

	tert.butanol	water	isobuteen of koolwaterstofmengsel
A	55,3	31,0	13,7
B	52,5	20,2	27,3
15 C	41,0	14,5	44,5
D	9,8	10,2	80,0
E	24,0	0,3	75,7
F	53,8	1,0	45,2
G	70,5	1,7	27,8
20 H	78,0	2,6	19,4

Volgens de uitvinding wordt onder "koolwaterstofmengsel van koolwaterstoffen met 3 - 5 koolstofatomen dat 4 koolstofatomen bevattende koolwaterstoffen als hoofdcomponenten bevat" een

25 zogenaamde verbruikte BB-fractie verstaan, die kan worden verkregen door pyrolyse van nafta onder vorming van een zogenaamde BB-fractie (butaan-buteen-stroom), gevolgd door een extractie voor de winning van het butadieen en wordt in het vervolg kort "het koolwaterstofmengsel" genoemd.

30 Fig. 1 toont een grafiek die het verband aangeeft tussen de selectiviteit van isobuteen ten opzichte van tert.butanol of de omzetting van isobuteen en het watergehalte in de materiaal-samenstelling, waarbij als voorwaarde geldt dat het koolwaterstofgehalte als constante wordt beschouwd, fig. 2 toont een diagram in
35 de vorm van een driehoek dat doelmatige gebieden en gebieden die de voorkeur verdienen van het uit drie componenten bestaande systeem tert.butanol, water en isobuteen of het koolwaterstofmengsel aangeeft en de fig. 3 en 4 tonen schema's van uitvoeringsvormen van de werkwijze volgens de uitvinding die de voorkeur verdienen.

40 De onderhavige uitvinding is het resultaat van hetgeen met de

8003865

volgende proeven is bereikt. De omzetting van isobuteen en water werd uitgevoerd onder de volgende reactie-omstandigheden onder variëren van de concentraties van tert.butanol en water in de materiaalsamenstelling in een reactiezone, waarbij de concentratie 5 van het koolwaterstofmengsel (isobuteen 45,0 gew.%, butanen 12,8 gew.%, butenen 40,2 gew.% en andere 2 gew.%) op 60 gew.% constant werd gehouden.

	Reactietemperatuur	70°C
	reactiedruk	15 kg/cm ²
10	katalysator (enkele trap, gefixeerd bed)	
		Duolite ES-26 (Diamond Shamrock Co.) 220 ml
	volume van de reactor	300 ml.

De resultaten zijn in fig. 1 vermeld. In fig. 1 toont de 15 getrokken lijn de omzetting van isobuteen en de gestippelde lijn toont de selectiviteit van isobuteen ten opzichte van tert.butanol. Zoals uit fig. 1 blijkt worden met de materiaalsamenstellingen samenstellingen nabij de grens van de water bevattende fase en de oliefase uitstekende waarden van de reactiesnelheid en de selec- 20 tiviteit bereikt.

Voorts werden proeven uitgevoerd waarbij het gehalte aan isobuteen of het koolwaterstofmengsel in de materiaalsamenstelling werden gevarieerd en als resultaat werd verkregen dat het gebied omgeven door de getrokken lijnen die de punten A, B, C, D, E, F, G 25 en H verbinden, zoals uit fig. 2 blijkt, een optimum betekent in de produktie van tert.butanol met industriële voordelen. In fig. 2 geeft de getrokken lijn, die de punten P, O, N, I, J, K, L en M verbindt, een grenslijn aan tussen het gebied van de uniforme vloeibare fase en het gebied van de niet-uniforme vloeibare fase 30 en het gedeelte boven de grenslijn is het gebied van de uniforme vloeibare fase en het gebied daaronder is het gebied van de niet-uniforme fase. Afzonderlijke punten in fig. 2 zijn in overeenstemming met de in tabel A vermelde samenstellingen.

TABEL A

punt	tert.butanol (gew.%)	water (gew.%)	isobuteen of koolwater- stofmengsel (gew.%)
A	55,3	31,0	13,7
B	52,5	20,2	27,3
C	41,0	14,5	44,5
D	9,8	10,2	80,0
E	24,0	0,3	75,7
F	53,8	1,0	45,2
G	70,5	1,7	27,8
H	78,0	2,6	19,4
I	62,5	22,0	15,5
J	59,8	12,5	27,7
K	48,5	6,7	44,8
L	21,6	2,2	76,2
M	0	0	100
N	57,5	35,0	7,5
O	46,5	49,8	3,7
P	0	100	0

De onderhavige uitvinding wordt door het volgende geïllustreerd.

Met betrekking tot de kationenuitwisselaar-harsen die volgens de uitvinding kunnen worden gebruikt is met betrekking tot de soort daarvan geen beperking. Bijvoorbeeld kunnen zij worden ver-
5 kregen door behandelen van een hars zoals styreenharsen, acryl-
harsen, fenolharsen en dergelijke met zwavelzuur. Daarvan worden
bij voorkeur sterk zure kationenuitwisselaarharsen van styreen
gebruikt die kunnen worden verkregen door polymerisatie van styreen
onder toepassing van divinylbenzeen als verknopingsmiddel en ver-
10 volgens behandelen van de verkregen hars met zwavelzuur voor het in-
voeren van sulfonzuurgroepen. De voorkeur verdienen kationenuit-
wisselaarharsen die poreus zijn met macroporiën en met een bijzonder
grote oppervlakte. De kationenuitwisselaarharsen van deze soort,
die in de handel verkrijgbaar zijn, zijn bijvoorbeeld Amberlite 200C
15 (Rohm & Haas Co.), Duolite ES-26 (Diamond Shamrock Co.) en derge-
lijke.

Met betrekking tot de materiaalsamenstelling in de reactiezone,

8003865

indien de materiaalsamenstelling een groter tert.butanolgehalte heeft dan de lijn AH en een kleiner gehalte aan koolwaterstofmengsel dan de lijn AH, wordt de evenwichtsomzetting verlaagd door een te grote hoeveelheid tert.butanol en gelijktijdig wordt het
 5 gehalte aan koolwaterstofmengsel kleiner, dus wordt het isobuteengehalte kleiner, waardoor de omzettingsgraad wordt verminderd.

Indien de materiaalsamenstelling zich bevindt in het gebied beneden de niet-uniforme vloeibare fase met een groter watergehalte dan de getrokken lijn die de punten A, B, C en D in fig. 2 ver-
 10 bindt, hebben nevenreacties zoals een dimerisatie van isobuteen vaker plaats en de omzettingsgraad wordt ongewenst verminderd.

Indien de materiaalsamenstelling een kleiner gehalte aan tert.butanol heeft dan de lijn DE en een groter gehalte aan koolwaterstofmengsel dan de lijn DE hebben nevenreacties zoals een
 15 dimerisatie van isobuteen gemakkelijk plaats, hetgeen ongewenst is.

Indien de materiaalsamenstelling zich bevindt in het gebied met een kleiner watergehalte dan de getrokken lijn, die de punten E, F, G en H in fig. 2 verbindt, wordt de omzettingsgraad ongewenst verminderd door het kleine watergehalte van het uitgangsmateriaal.

20 Zoals tevoren is vermeld dient de materiaalsamenstelling de samenstelling te hebben die binnen het gesloten gebied van A-B-C-D-E-F-G-H-A valt. Indien men tert.butanol met een betrekkelijk grote zuiverheid wenst wordt bij voorkeur de materiaalsamenstelling binnen het gesloten gebied van I-J-K-L-E-F-G-H-I toegepast. Met het
 25 oog op de omzettingsgraad en de efficiëntheid van de uitvoering van de werkwijze heeft de samenstelling van het uitgangsmateriaal dat naar de ingang van de reactor wordt geleid bij voorkeur de samenstelling die wordt aangegeven door de grenslijn tussen de uniforme vloeibare fase en de niet-uniforme vloeibare fase, dat wil zeggen
 30 op de lijn die is getrokken tussen de punten I, J, K en L.

Zelfs indien de omzetting wordt uitgevoerd in de samenstellingsgebieden die tevoren zijn vermeld, daar de evenwichtsomzetting is beperkt tot 40 - 60% in een temperatuurgebied dat voor een industriële produktie de voorkeur verdient en dat een beperking is die wordt
 35 bepaald door een thermodynamische evenwichtstheorie, is het in principe moeilijk de omzetting te bereiken die voldoende is voor een industriële produktie in een enkele trap in een reactor die bestemd is voor een proces in een enkele trap. Daar de tendens is de omzettingsgraad te verlagen doordat de waterconcentratie dient
 40 te worden verlaagd daar bij de omzetting water wordt verbruikt

indien de omzetting de evenwichtsomzetting benadert, verdient het voorts de voorkeur een aantal trappen omvattende reactoren in serie met 2-5 trappen te gebruiken.

Elk type reactoren, zowel voor de continue als voor een traps-
5 gewijze werkwijze, die gewoonlijk voor omzettingen door contact van de vaste met de vloeibare fase worden gebruikt kunnen voor de werkwijze volgens de uitvinding worden toegepast. Indien doorstromingsreactoren voor een continue werkwijze worden gebruikt komen in het algemeen reactoren met een vast bed in aanmerking, maar dit
10 betekent geen beperking. Indien doorstromingsreactoren met een vast bed worden gebruikt kunnen de reactoren van beneden naar boven of omgekeerd door een vloeistof worden doorstroomd, in het algemeen verdient een doorstroming van boven naar beneden de voorkeur.

Indien een aantal trappen omvattende reactoren worden gebruikt
15 wordt water zodanig continu bij iedere ingang van alle reactietrappen toegevoerd dat de materiaalsamenstelling de samenstelling verkrijgt die in het bovengenoemde is gedefinieerd bij iedere reactiezone. Het verdient de voorkeur dat bij iedere ingang van alle reactietrappen een inrichting voor een vloeistof/vloeistof-
20 contact zoals een roertank, een decanteerinrichting, enzovoort, wordt aangebracht en dat water wordt verzadigd aan de zijde van de oliefase door afscheiding bij het laten staan.

Als methode voor het toevoeren van water bij iedere ingang van de reactietrappen in het geval waarbij als uitgangsmateriaal
25 materiaal wordt gebruikt dat slechts het koolwaterstofmengsel bevat met isobuteen zonder tert.butanol bij de ingang van de eerste trap verdient het de voorkeur een oplossing in water van tert.butanol in een grote concentratie te gebruiken ter bevordering van de wederzijdse oplosbaarheid voor water en voor het in contact brengen
30 van de twee oplossingen voor de toevoer van water. In het geval van het toevoegen van tert.butanol aan een als uitgangsmateriaal gebruikt koolwaterstofmengsel dat vanaf het begin isobuteen bevat kan slechts water als toevoer worden gebruikt. Daar een voldoende hoeveelheid tert.butanol in de materiaalsamenstelling na de
35 tweede trap of na een latere trap aanwezig is, is het beter slechts water of een verdunde oplossing in water van tert.butanol te gebruiken.

Indien een aantal trappen omvattende reactoren worden gebruikt kunnen scheidingsinrichtingen zoals extractoren, destillatie-
40 kolommen, enzovoort, worden aangebracht in plaats van een inrichting

8003865

voor een vloeistof/vloeistof-contact voor de toevoer van reactiewater die tevoren is vermeld en die wordt geplaatst tussen de betreffende reactortrappen voor de beheersing van de samenstelling van de reactie-oplossing voor de daaropvolgende reactortrap.

5 Indien de reactietemperatuur te hoog is kunnen nevenreacties plaats hebben, terwijl een te lage reactietemperatuur een te lage reactiesnelheid veroorzaakt, zodat de omzetting bij $30 - 110^{\circ}\text{C}$ wordt uitgevoerd, bij voorkeur bij $50 - 90^{\circ}\text{C}$. Indien een aantal trappen omvattende reactoren worden gebruikt kunnen verschillende
10 reactietemperaturen op de verschillende reactietrappen worden toegepast die binnen de vermelde gebieden liggen.

Als reactiedruk kan een druk worden toegepast die gelijk is aan de verdampingsdruk van het koolwaterstofmengsel bij de toegepaste reactietemperatuur of die groter is dan deze verzadigingsdampdruk
15 bij voorkeur een druk van 40 kg/cm^2 of minder. Bij voorkeur wordt een druk toegepast die gelijk is aan de dampdruk van het koolwaterstofmengsel plus $2 - 8 \text{ kg/cm}^2$, waarbij geen verdamping in de reactor dient te worden veroorzaakt.

Een totale omzetting van het isobuteen is afhankelijk van de
20 toegepaste hoeveelheid van de katalysator onder de reactie-omstandigheden en van het aantal trappen van de reactoren en de omzetting van het isobuteen wordt bij voorkeur in het gebied van 50 tot 95% geregeld met het oog op de economische doelmatigheid. De als omzettingsprodukt verkregen oplossing uit de reactor van de
25 laatste trap wordt in een destillatiekolom geleid waarin onder een druk wordt gewerkt die gelijk is aan de druk in de reactor of die kleiner is dan deze druk, die echter gelijk is ^{aan} of groter is dan 1 kg/cm^2 . In deze destillatiekolom worden inerte koolwaterstoffen die in het koolwaterstofmengsel aanwezig zijn en het
30 onomgezette isobuteen van elkaar gescheiden en verwijderd, waarbij direct een sterk geconcentreerde oplossing van tert.butanol in water wordt verkregen. Indien de druk in de destillatiekolom groter is dan de druk in de reactor stijgt de temperatuur van het verwarmingsmiddel van de herverdamer vanuit economisch oogpunt is dit
35 nadelig. Indien anderzijds de druk kleiner is dan 1 kg/cm^2 is het moeilijk de afgescheiden inerte koolwaterstoffen en het onomgezette isobuteen te condenseren door toepassing van een gebruikelijk industrieel koelmiddel; dit verdient niet de voorkeur.

De destillatie kan in het algemeen worden uitgevoerd door toepassing van een destillatiekolom en verscheidene kolommen kunnen
40

8003865

worden toegepast, bijvoorbeeld fractioneerkolommen, complexe destillatiekolommen, enzovoort. De uitvinding wordt niet beperkt door de geschikte destillatiemethoden. Voorts kunnen willekeurige destillatiekolommen die gebruikelijk zijn worden toegepast, zoals
 5 kolommen met vullichamen, kolommen met geperforeerde schotels, schotelkolommen en dergelijke. De uitvinding is niet beperkt tot typen destillatiekolommen.

De concentratie van het tert.butanol in de water bevattende oplossing die uit de destillatiekolom wordt afgevoerd kan worden
 10 gecontroleerd door bepaling van de toegevoerde hoeveelheid water naar de destillatiekolom afhankelijk van het doel van de toepassing en rekening houdend met de azeotrope relatie tussen tert.butanol en water. In het algemeen wordt een concentratie van 30 gew.% of meer, bij voorkeur 50 gew.% of meer tert.butanol in de water
 15 bevattende oplossing toegepast.

Vanzelfsprekend kan de op deze wijze verkregen water bevattende oplossing van het sterk geconcentreerde tert.butanol worden gebruikt als water bevattende tert.butanol-oplossing voor het toevoeren en ook voor het mengen met het koolwaterstofmengsel
 20 bij de ingang van de reactor.

De uitvinding wordt door fig. 3 geïllustreerd, die de toepassing van 3 trappen omvattende reactoren toont en die als voorbeeld van de uitvinding geldt en niet als beperking.

In fig. 3 wordt het koolwaterstofmengsel door een leiding 1
 25 toegevoerd en door een pomp 2 gecomprimeerd en gemengd met tert.butanol dat door een leiding 4 wordt toegevoerd. De verkregen oplossing van het mengsel wordt vervolgens naar een scheidingsinrichting 3 geleid waarin het mengsel in twee vloeistoffen wordt gescheiden, waarvan de ene vloeistof rijk is aan het koolwaterstofmengsel
 30 (in het vervolg oliefase genoemd) en waarvan de andere vloeistof rijk is aan water (in het vervolg waterfase genoemd). De oliefase wordt geleid in een reactor van de eerste trap 5 die is gevuld met een kationenuitwisselaarhars als katalysator. De reactie-oplossing wordt uit de reactor 5 geleid en het vereiste reactie-
 35 water wordt aan de reactie-oplossing toegevoegd door een leiding 11 en de verkregen oplossing van het mengsel wordt naar een scheidingsinrichting 6 geleid waarin het mengsel wordt gescheiden in een olie-fase en een waterfase. Slechts de oliefase die met water is verza-
 digd wordt naar een reactor van de tweede trap 7 geleid die is
 40 gevuld met een kationenuitwisselaarhars.

8003865

Aan de reactieoplossing die uit de reactor van de tweede trap 7 is afgevoerd wordt de hoeveelheid van de waterfase die in de scheidingsinrichting 6 is afgescheiden door een leiding 24 toegevoegd en naar een scheidingsinrichting 8 geleid waarin de oliefase 5 van de waterfase wordt gescheiden. Slechts de oliefase die met water is verzadigd wordt naar een reactor van de derde trap 9 geleid die is gevuld met een kationenuitwisselaarhars. De reactieoplossing die wordt afgevoerd uit de reactor van de derde trap 9 door een leiding 28 wordt gemengd met de overmaat waterfase die is 10 afgescheiden in de scheidingsinrichting 8 en die wordt afgevoerd via een leiding 27 en de verkregen oplossing van het mengsel wordt via een leiding 10 geleid naar een destillatiekolom 14.

Via een leiding 29 die is aangebracht aan de top van de destillatiekolom worden inerte koolwaterstoffen, onomgezet isobuteen, 15 tert.butanol en water als dampen afgevoerd en in een condensator 16 gecondenseerd en via een leiding 17 teruggeleid, terwijl het destillaat door een leiding 18 wordt afgevoerd. Een gedeelte van het kookvatproduct van de destillatiekolom 14 wordt door een leiding 13 door middel van een pomp 20 door de leiding 4 teruggeleid naar 20 de scheidingsinrichting 3 als reactiewater toevoerende vloeistof voor de reactor van de eerste trap 5 en de overige hoeveelheid kookvat-product wordt door een leiding 19 afgevoerd als een sterk geconcentreerde oplossing in water van tert.butanol, of als product.

De uitvinding wordt door de volgende voorbeelden geïllustreerd. 25 Daarin komen de nummeringen van de leidingen en inrichtingen overeen met de van de fig. 3 en 4 en de analyses zijn uitgevoerd door gaschromatografie.

Voorbeelden I - IV, vergelijkende voorbeelden 1 - 3.

Een cilindrische reactor met een inwendig volume van 1 liter 30 vervaardigd van roestvrij staal, werd met 0,7 l Duolite ES-26 (Diamond Shamrock Co.) als katalysator gevuld. In de reactor werd via een tank voor het mengen als uitgangproduct een mengsel gebracht waarvan de samenstelling in tabel B is vermeld en de omzetting werd bij een temperatuur van 70°C onder een druk van 35 16 kg/cm² uitgevoerd.

Het uit de reactor afgevoerde reactiemengsel werd geanalyseerd ter bepaling van de omzettingsgraad van het isobuteen en de selectiviteit daarvan betrokken op het tert.butanol. De resultaten zijn in tabel B vermeld.

TABEL B

Voorbeeld	Toevoersnelheid van de uitgangsmaterialen (kg/hr)			Omzettingssgraad van isobuteen (kg/hr)	Selectiviteit met betrekking tot tert.butanol (%)
	koolwaterstof-mengsel #)	water	tert.butanol		
I	0,426	0,324	0,955	0,125	99,6
II	0,417	0,217	1,034	0,133	99,8
III	0,835	0,057	0,283	0,141	97,3
IV	0,842	0,038	0,316	0,114	99,0
Vergelijkend voorbeeld					
1	0,451	0,632	0,722	0,065	94,32
2	0,830	0,172	0,172	0,068	90,2
3	0,991	0,051	0,051	0,145	85,4

#) samenstelling van het koolwaterstofmengsel:

isobuteen	45,0 gew. %
butanen	12,0 gew. %
butenen	40,8 gew. %
andere verbindingen	2 gew. %

8003865

Voorbeeld V

De synthese van tert.butanol werd uitgevoerd volgens het schema van fig. 3 onder toepassing van een koolwaterstofmengsel gelijk aan dat van voorbeeld I als uitgangsprодукt dat via de leiding 1 werd 5 toegevoerd. Met de afzonderlijke inrichtingen werd in overeenstemming met de in tabel C vermelde gegevens gewerkt. De samenstellingen en de toevoersnelheden in de afzonderlijke leidingen in het schema van fig. 3 zijn in tabel D vermeld.

TABEL C

	Reactoren (5), (7) en (9)	Scheidingsinrichtingen (3), (6) en (8)	Destillatiekolom
type	vast bed inwendige diameter 16 mm lengte 1400 mm	decanteerinrichting inwendig volume 2 l	geperforeerde platen bevattende kolom 4 trappen
materiaal	SUS 316L	SUS 304	SUS 304
materiaal van de vulling	katalysator Duolite ES-26 katalysatorvolume van iedere reactor 220 ml	-	-
toegepaste druk	in iedere reactor 16 kg/cm ²	in iedere scheidings- inrichting 16 kg/cm ²	3,5 kg/cm ²
toegepaste temperatuur	reactor (5) 70°C reactor (7) 70°C reactor (9) 60°C	scheidingsin- richting (3) 70°C scheidingsin- richting (6) 70°C scheidingsin- richting (8) 60°C	120°C - 70°C
terugvloeiverhouding	-	-	1,6

8003865

TABEL D

Nummering van de Samenstelling en toevoersnelheid	1	4	10	11	18	19	21	23	26
isobuteen (gew.%)	45,0	-	3,2	-	10,3	-	25,4	15,2	6,7
koolwaterstofmengsel zonder isobuteen (gew.%)	55,0	-	28,1	-	89,6	-	31,0	29,8	28,1
tert.butanol (gew.%)	. -	89,6	61,5	-	0,07	89,6	39,1	48,8	56,9
water (gew.%)	-	10,4	7,2	100,0	0,03	10,4	4,5	6,2	8,3
dimeer isobuteen (gew.%)	-	spoor	spoor	-	-	spoor	spoor	spoor	spoor
trimeer isobuteen (gew.%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
sec.butanol (gew.%)	.	-	-	-	-	-	-	-	-
toe- voersnelheid (g/hr)	332	255	646	61	203	188	585	609	646

Voorbeeld VI.

De synthese van tert.butanol werd uitgevoerd volgens het schema van fig. 4 onder toepassing van het koolwaterstofmengsel gelijk aan dat van voorbeeld I als uitgangsmateriaal dat door de leiding 1 werd toegevoerd. Met de afzonderlijke inrichtingen werd onder de reactie-omstandigheden gewerkt die in tabel E zijn vermeld. De samenstellingen en de toevoersnelheden in de afzonderlijke leidingen volgens fig. 4 zijn in tabel F vermeld.

TABEL E

	Reactoren (5), (7) en (9)	Destillatiekolom
type	vast bed binnendiameter lengte 27mm. 1400 mm	geperforeerde platen bevattende kolom 4 trappen
materiaal	SUS 316L	SUS 304
vulmateriaal	katalysator Duolite ES-26 katalysatorvolume van elke reactor: 0,7 l.	-
toegepaste druk	iedere reactor: 16 kg/cm ²	3,5 kg/cm ²
toegepaste temperatuur	iedere reactor: 70°C	120° - 70°C
terugvloei verhouding	-	1,6

TABEL F

nummering van de samenstelling en toevoersnelheid	1	4	10	18	19	30	32	34
isobuteen (gew.%)	45,0	-	3,24	8,6	-	32,0	18,8	7,04
koolwaterstofmengsel zonder isobuteen (gew.%)	55,0	-	34,5	91,3	-	39,0	36,5	34,5
tert.butanol (gew.%)	-	86,5	53,8	0,07	86,5	24,0	36,9	48,8
water (gew.%)	-	12,6	7,9	0,03	12,6	4,75	7,4	9,1
dimeer isobuteen (gew.%)	-	0,9	0,56	spoor	0,9	0,25	0,4	0,56
trimeer isobuteen (gew.%)	-	-	-	-	-	-	-	-
sec.butanol (gew.%)	-	-	-	-	-	-	-	-
toevoersnelheid (g/hr)	835	327	1329	502	500	1177	1257	1329

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de bereiding van tert.butanol, m e t h e t k e n m e r k, dat men isobuteen of een mengsel van 3 - 5 koolstofatomen bevattende koolwaterstoffen, dat koolwaterstoffen met 4 koolstofatomen als hoofdcomponent bevat, in contact brengt met water bij aanwezigheid van een sulfonzuurgroepen bevattende kationenuitwisselaarhars, waarbij de samenstelling in de reactiezone van tert.butanol, water en isobuteen of het koolwaterstofmengsel in overeenstemming^{is} met het door de punten A-B-C-D-E-F-G-H-A omsloten gebied in het driehoeks diagram van fig. 2 waarin de punten A t/m H overeenkomen met de volgende samenstellingen in gew. %:

		tert.butanol	water	isobuteen of koolwaterstofmengsel
15	A	55,3	31,0	13,7
	B	52,5	20,2	27,3
	C	41,0	14,5	44,5
	D	9,8	10,2	80,0
	E	24,0	0,3	75,7
20	F	53,8	1,0	45,2
	G	70,5	1,7	27,8
	H	78,0	2,6	19,4

2. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k, dat men uitgaat van een samenstelling die een uniforme vloeibare samenstelling is binnen het door de punten I-J-K-L-E-F-G-H-I omsloten gebied van het diagram van fig. 2 waarvan de punten overeenkomen met de volgende samenstelling^{en} in gew. %:

		tert.butanol	water	isobuteen of koolwaterstofmengsel
30	I	62,5	22,0	15,5
	J	59,8	12,5	27,7
	K	48,5	6,7	44,8
	L	21,6	2,2	76,2
35	E	24,0	0,3	75,7
	F	53,8	1,0	45,2
	G	70,5	1,7	27,8
	H	78,0	2,6	19,4

3. Werkwijze volgens conclusie 1 en/of 2, m e t h e t k e n -
m e r k, dat men als reactiezone uit een aantal trappen bestaande
reactoren in serie gebruikt.

4. Werkwijze volgens conclusie 3, m e t h e t k e n m e r k,
5 dat men uit een aantal trappen bestaande reactoren in serie met
2 - 5 trappen gebruikt.

5. Werkwijze volgens conclusie 3, m e t h e t k e n m e r k,
dat men als uitgangsprодукt voor het toevoeren in iedere invoer van
de betreffende reactoren een samenstelling gebruikt die overeenkomt
10 met de lijn die de punten I, J, K en L in fig. 2 met elkaar ver-
binden en die met water is verzadigd waarvan de vermelde punten
in overeenstemming zijn met de volgende samenstellingen in gew.%:

	tert.butanol	water	isobuteen of koolwaterstofmengsel	
15				
	I	62,5	22,0	15,5
	J	59,8	12,5	27,7
	K	48,5	6,7	44,8
	L	21,6	2,2	76,2

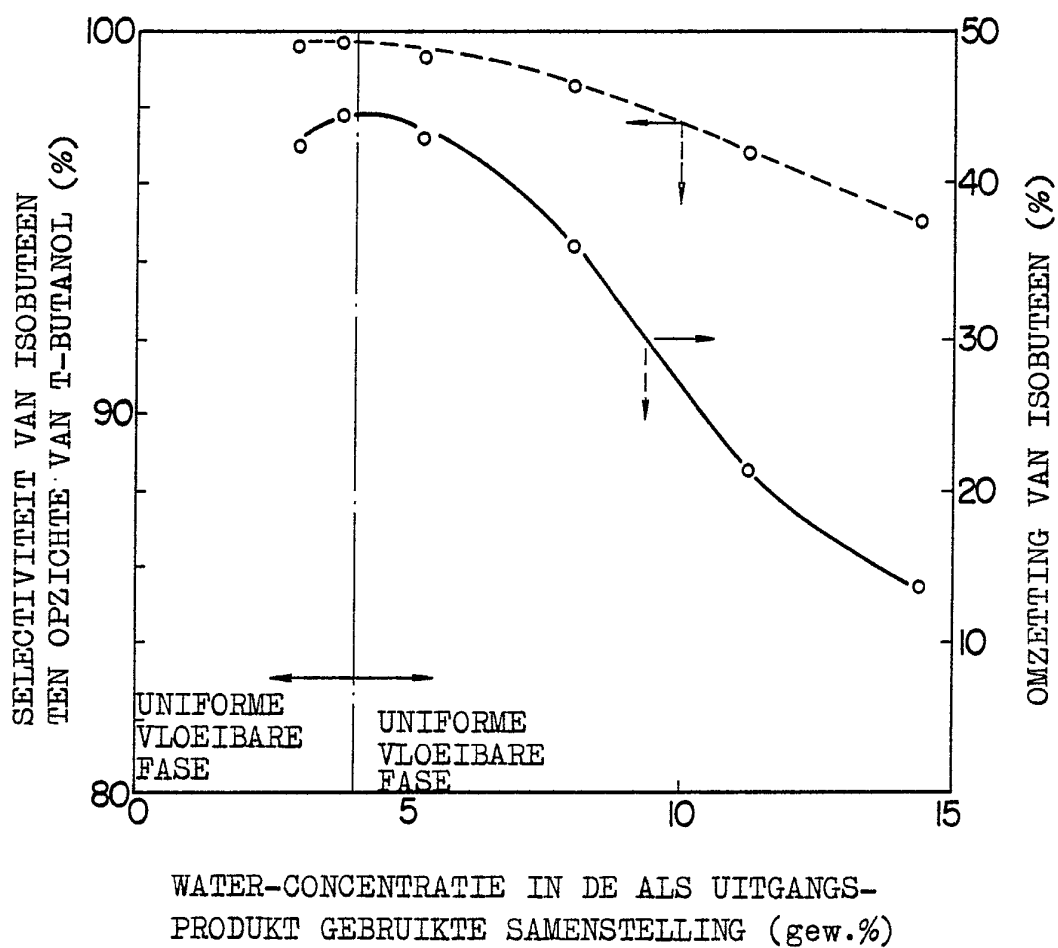
20

6. Werkwijze volgens conclusies 1 - 5, m e t h e t k e n -
m e r k, dat men de reactiecomponenten met elkaar in contact brengt
bij een temperatuur van 30 - 110°C.

7. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k,
25 dat men de reactiecomponenten met elkaar in contact brengt onder
een druk die gelijk is aan de verzadigings-dampdruk van het
koolwaterstofmengsel bij de reactietemperatuur of die groter is
dan de vermelde druk, echter niet groter dan 40 kg/cm².

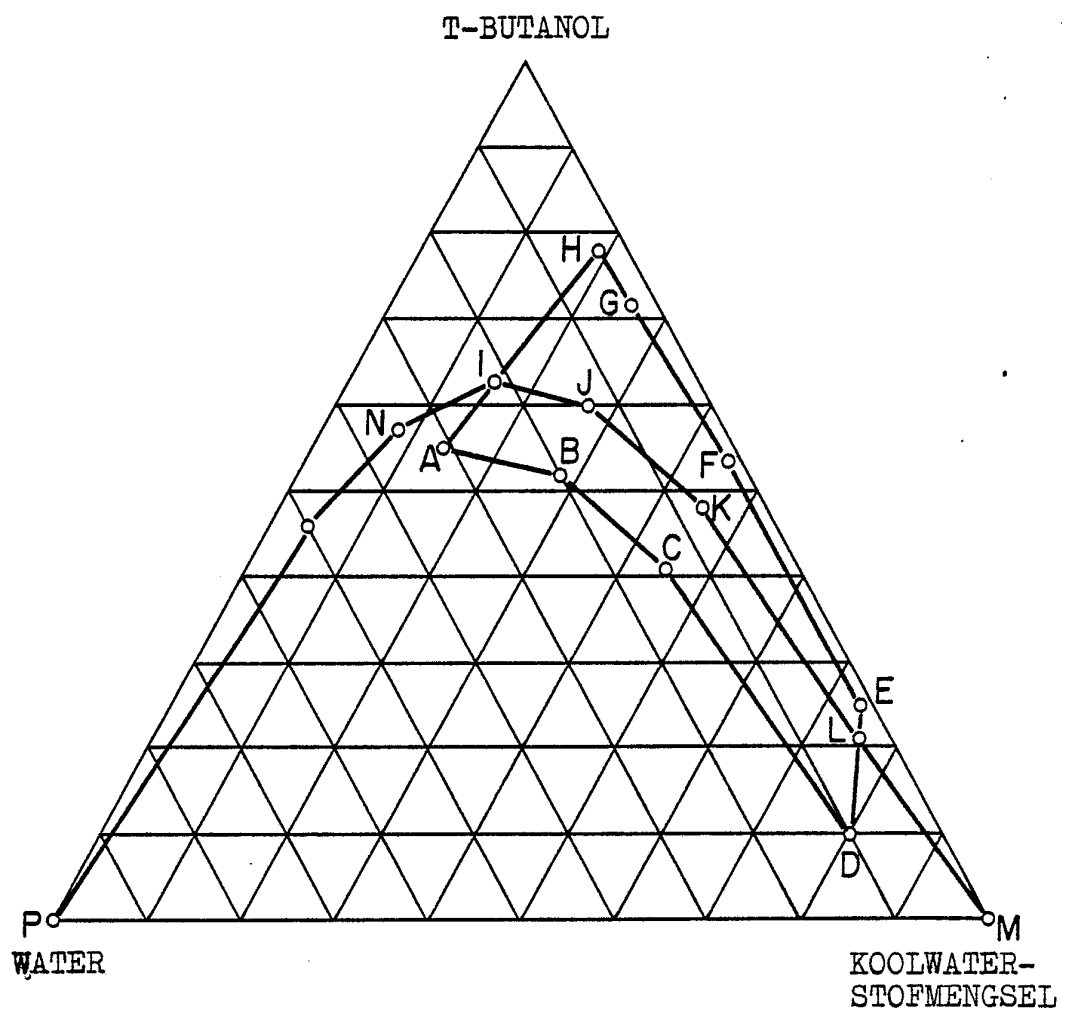
8. Werkwijze volgens conclusie 3, m e t h e t k e n m e r k,
30 dat men de omzetting zodanig uitvoert dat de totale omzetting van
het isobuteen bij de uitgang van de reactor van de laatste trap
van de uit een aantal trappen bestaande reactoren in serie
50 - 95 mol % is.

FIG. 1



8003865

FIG. 2



8003865

FIG. 3

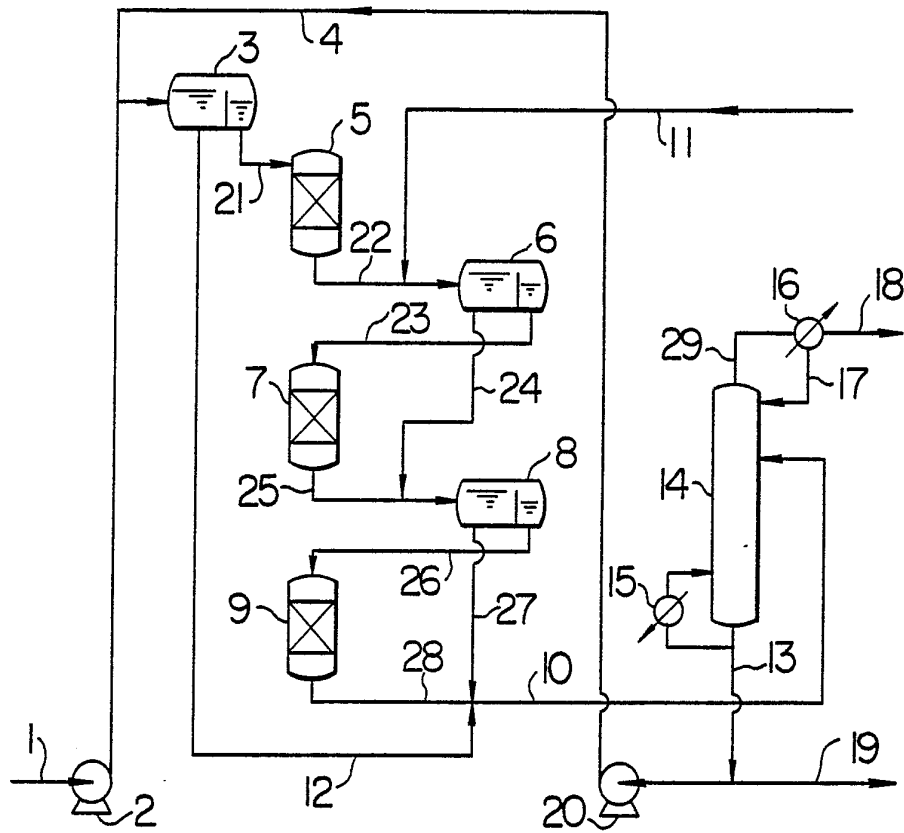
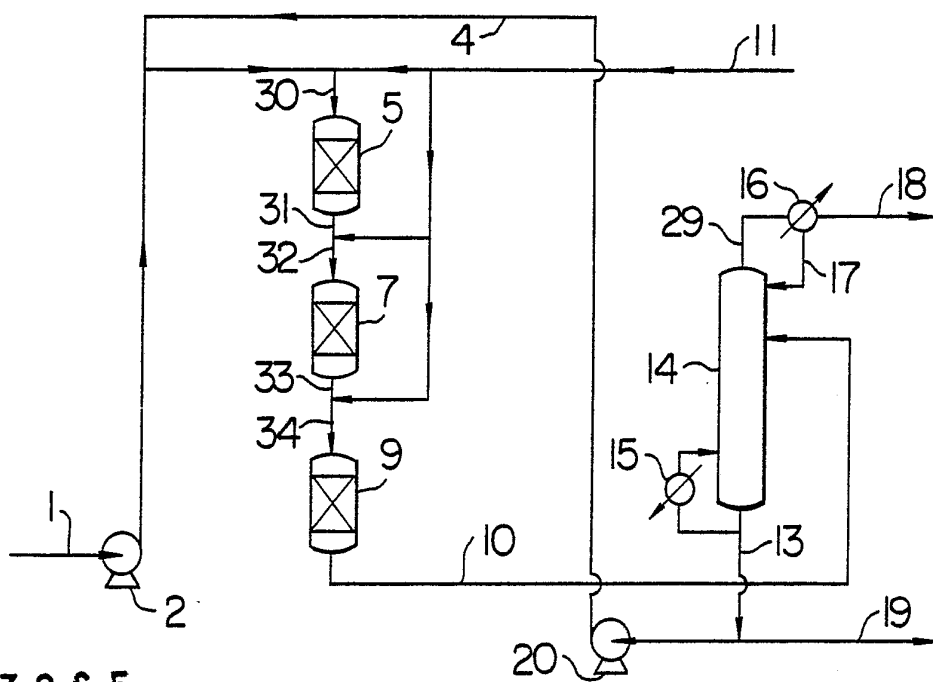


FIG. 4



8003865