

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 935921 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 935921

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07C 41/34

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 29.12.1993

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 29.12.1993

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 01.07.1994

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

30.12.1992 US 998706

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Phillips Petroleum Company, Fifth and Keeler, Bartlesville, OK 74006, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Eason, John H., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Klepac, Joseph, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Eetterin talteenotto

Tillvaratagande av eter

Eetterin talteenotto - Tillväratagande av eter

Tämä keksintö koskee eetterin talteenottoa reaktioseoksesta. Eräässä kohdassaan se koskee menetelmää reaktorin poistovirran erottamiseksi tertiääristen alkyylieettereiden valmistuksessa. Toisessa kohdassaan tämä keksintö koskee kolonnien kokoonpanoa, joka on suunniteltu alkoholin uuttoon vedellä.

On tunnettua, että tertiäärisiä alkyylieettereitä, jotka ovat moottoripolttoaineille tarkoitettuja korkeaoktaanisia sekoituskomponentteja, voidaan valmistaa antamalla primäärisen alkoholin reagoida olefiinin kanssa, jossa on kaksoissidos tertiäärisessä hiiliatomissa. Esimerkiksi metanoli reagoi isobutyleenin tai isoamyleenin kanssa muodostaen samassa järjestyksessä metyyli-tert.-butyylietteriä (MTBE) ja tert.-amyyli-metyylietteriä (TAME). Tunnetaan vastaavia reaktioita, jotka tuottavat etyyli-tert.-butyylietteriä (ETBE) ja tert.-amyyli-etyylietteriä (TAEE). Viitataan muiden muassa U.S. patentteihin nrot 4 071 567, 3 979 461, 3 135 807, 3 846 088.

Nämä eetterireaktiot ovat niin selektiivisiä tertiääristen olefiinien suhteen, että ne muodostavat pätevän menetelmän poistolle olefiinivirroista, joissa niitä esiintyy yhdessä lineaaristen olefiinien kanssa. Tällaisia eettereitä valmistettaessa on kuitenkin toivottavaa poistaa reagoimaton alkoholi eetteristä reaktion poistovirrassa ja palauttaa se eetterireaktoriin.

Tunnetaan lukuisia menetelmiä alkoholin erottamiseksi tertiäärisistä alkyylieetterituotteista. Mikään tunnetuista yksittäisistä menetelmistä ei kuitenkaan onnistu aikaansaamaan joustavuutta alkoholin erottamiseksi lukuisista eri eetterituotteista, kuten MTBE:stä, ETBE:stä, TAME:stä ja TAEE:stä.

Näin ollen tämän keksinnön tavoitteena on saada aikaan menetelmä, jolla otetaan alkoholi talteen reaktioseoksesta, joka sisältää tertiääristä alkyylieetteriä.

5

Tämän keksinnön toisena tavoitteena on saada aikaan parannettu kolonnien kokoonpano alkoholin uuttamiseksi vedellä.

10

Muuna tämän keksinnön tavoitteena on saada aikaan menetelmä, jossa käytetään olennaisesti identtistä prosessilaitteistoa MTBE:n, TAME:n, ETBE:n tai TAE:n reaktiotuotteiden erottamiseen.

15

Vielä muuna tämän keksinnön tavoitteena on ottaa reagoimatta jääneet hiilivedyt talteen tert.-alkylieetterin reaktiotuotteesta.

20

Tämän keksinnön mukaisesti aikaansaadaan menetelmä alkoholin erottamiseksi reaktion poistovirrasta C₄- tai C₅-olefiinien eetteröinnissä, jossa menetelmässä käytetään olennaisesti samaa prosessilaitteistoa lukuisten eetteriyhdisteiden, kuten MTBE:n, ETBE:n, TAME:n tai TAE:n tai niiden seosten erottamiseen. Tässä menetelmässä, jonka tunnusomaisia piirteitä ovat kaksinkertaiset vesipesuvaiheet ynnä jakotislauk, tertiäärisen alkyylieetterin reaktiosta saatu koko reaktiotuote, joka sisältää korkeaoktaaniset eetterikomponentit yhdessä hiilivetyjen kanssa, joihin kuuluvat reagoimatta jääneet C₄- tai C₅-olefiinit ja inertit hiilivedyt, kuten lineaariset olefiinit ja parafiinit ja myös reagoimatta jäänyt alkoholi, erotetaan ensimmäisessä erotusvyöhykkeessä tuotevirran aikaansaamiseksi, joka sisältää eetterikomponentin, virran, joka sisältää vesi/alkoholiseosta ja virran aikaansaamiseksi, joka sisältää pääasiassa hiilivetyjä, mutta myös alkoholia. Tämä viimeksi mainittu hiilivetyjen virta, joka sisältää alkoholia, erotetaan edelleen toisessa erotusvyöhykkeessä hiilivetytuotevirran aikaansaamiseksi edelleenkäyttöä varten halutulla

25

30

35

tavalla ja vesi/alkoholiseosvirran aikaansaamiseksi, joka yhdistetään ensimmäisen erotusvyöhykkeen vesi/alkoholiseosvirtaan. Yhdistetty vesi/alkoholiseosvirta erotetaan kolmannessa erotusvyöhykkeessä alkoholituotevirran aikaansaamiseksi, joka soveltuu kierrätettäväksi eetterireaktoriin, ja vesivirran aikaansaamiseksi, joka soveltuu muihin käyttöihin.

Edullisessa toteutusmuodossa ensimmäinen erotusvyöhyke sisältää vesiuuttovaiheen, jota seuraa eetterin jakotislaus, ja jossa vesiuuttovaihe poistaa ensimmäisen osaan alkoholista reaktion poistovirrasta. Näin ollen tämä vesiuutto tuottaa uutteen, joka sisältää alkoholia, ja raffinaatin, joka sisältää eetterin, hiilivetyjä ja sisältää myös pienhköjä määriä alkoholia, jotka ovat kulkeutuneet siihen hiilivetyjen mukana. Tämä raffinaatti johdetaan eetterin jakotislaimeen, joka tuottaa eetterituotetta pohjavirtana, ja ylävirran, joka sisältää hiilivetyjä ja alkoholia, ja joka johdetaan toiseen erotusvyöhykkeeseen.

Toinen erotusvyöhyke sisältää vesiuuttovaiheen, jota seuraa hiilivetyjen strippausoperaatio. Tämä uuttovaihe toisessa erotusvyöhykkeessä poistaa toisen osan alkoholista, joka on olennaisesti kaikki reaktion poistovirrassa jäljellä oleva alkoholi ja sitä käytetään alkoholihäviöiden edelleen vähentämiseksi. Näin ollen vesiuutto toisessa erotusvyöhykkeessä tuottaa uutteen, joka sisältää alkoholia, ja raffinaatin, joka sisältää hiilivetyjä, eikä olennaisesti lainkaan alkoholia. Tämä raffinaattivirta johdetaan hiilivetyjen strippauskolonniin lisäpuhdistukseen ja se tuottaa stabiloidun hiilivetyvirran.

Kolmas erotusvyöhyke on alkoholin jakotislaus, joka tuottaa eetteri- ja vesituotteita erillään vesi/alkoholiseoksista, jotka saatiin ensimmäisestä ja toisesta erotusvyöhykkeestä.

Muut tämän keksinnön tavoitteet, näkökohdat sekä useat edut

käyvät erityisesti tässä tekniikassa ilmi luettaessa patenttimäärittäminen ja oheiset patenttivaatimukset ja piirros, jossa:

- 5 Kuvio 1 on yksinkertaistettu kaavamainen kuvaus, joka esittää prosessivirtausta ja laitteiston kokoonpanoa tämän keksinnön edullisen toteutusmuodon mukaisesti.

10 Alaan perehtyneet oivaltavat, että koska kuvio 1 on ainoastaan kaavamainen, monet laitteiston kohdat, joita tarvittaisiin kaupallisessa laitoksessa onnistuneeseen toimintaan, on jätetty pois selvyiden vuoksi. Tällaisia laitteiston kohtia olisivat esimerkiksi virtausta, painetta ja lämpötilaa mittaavat instrumentit vastaavine prosessinsäätölaitteineen; pumput, lämmönvaihtimet, venttiilit jne. Kaikki nämä nimikkeet liitettäisiin mukaan standardi kemian tekniikan käytännön mukaisesti, mutta ne eivät kuitenkaan näyttele mitään osaa tämän keksinnön selostuksessa.

20 Viitaten nyt kuvioon 1 sen reaktion koko reaktiotuote, joka saattaa 4 tai 5 hiiliatomia molekyylissä sisältävän tertiäärin olefiinin reagoimaan selektiivisesti alkoholin (esim. metanolin tai etanolin) kanssa eetterin tuottamiseksi, syötetään putken 4 kautta ensimmäiseen erotusvyöhykkeeseen, joka sisältää uuttokolonin 2 ja jakotislaimen 6.

25 Tämä putken 4 kautta syötetty reaktion poistovirta sisältää tuotteena olevaa tertiääristä alkyylieetteriä ylimäärin olevissa reagoimatta jääneissä ja inerteissä hiilivedyissä ja sisältää myös reagoimatta jäänyttä alkoholia. Uuttokolonissa tai niinkutsutussa vesipesuoperaatiossa syöttömateriali saatetaan vastavirtaan kosketukseen putken 12 kautta syötetyn veden kanssa tyypillisesti noin 40 °C:n lämpötilassa ja esim. 1000-1200 kPa:n paineessa, joka on riittävä pitämään hiilivedyt nestefaasissa.

35 Ensimmäinen osa reagoimatta jääneestä alkoholista, joka muodostaa vähintään noin 50 paino-% syötössä olevasta alko-

holista, poistetaan uuttovaiheessa ensimmäisessä erotus-
 vyöhykkeessä. Vaikkei haluta rajoittua mihinkään teoriaan,
 arvellaan, että riittävästi alkoholia poistetaan syöttöma-
 teriaalista uuttokolonnissa 2 suoritettussa vesiuuttovai-
 heessa niin, että seuraavan eetterin jakotislaimen 6 toi-
 minta paranee joko, koska jäljellä olevien komponenttien
 erotustekijät paranevat tai koska eetterin jakotislaimen 6 ei
 toimi eetteri/alkoholi/hiilivetyaseotroopissa. Kolonnin 2
 uutosta saatava raffinaattiylävirta sisältää pääasiassa
 inerttejä hiilivetyjä ynnä tuote-eetteriä yhdessä pienehkö-
 jen määrien kanssa reagoimatta jääneitä iso-olefiineja ja
 alkoholia. Tämä raffinaattivirta johdetaan putken 8 kautta
 tislaukskolonniin 6, josta otetaan talteen ylävirta putkessa
 10, joka sisältää hiilivetyjä ynnä pienehköjä määriä alko-
 holia. Putkessa 14 oleva pohjavirta ottaa talteen tuote-
 eetterin sellaiseen käyttöön kuin moottoripolttoaineen kor-
 keaoktaaniseksi sekoituskomponentiksi.

Uuttokolonnin 2 vesipesuoperaatiosta saatava pohjauute si-
 sältää veden ja alkoholin seosta, jossa alkoholin kokonais-
 määrä muodostaa noin 20 painoprosentin pitoisuuden koko
 virrasta. Tämä virta johdetaan putkien 16 ja 32 kautta al-
 koholin jakotislaimen 18.

Ohitusputki 30 uuttokolonnin (2) ympäri on liitetty lait-
 teistoon vesipesukolonnin 2 poissulkemiseksi prosessoitaes-
 sa MTBE:ä.

Eetterin jakotislaimesta 6 poistettu hiilivetyfaasiylävirta
 johdetaan toiseen erotusvyöhykkeeseen, jossa lisää alkoho-
 lia voidaan ottaa talteen samalla, kun hiilivetyvirran puh-
 taus paranee. Toinen erotusvyöhyke sisältää vesiuuttokolon-
 nin 20 ja strippauskolonnin 22. Jakotislaimesta 6 poistettu
 ylävirta johdetaan putken 10 kautta uuttokolonniin 20, jo-
 hon vettä syötetään putken 24 kautta. Hiilivetyraffinaat-
 tivirta, joka on oleellisesti alkoholivapaa, poistetaan ko-
 lonnista 20 putken 26 kautta ja alkoholi/vesiseosta pois-

tetaan putken 21 kautta ja yhdistetään putkessa 16 olevaan, koostumukseltaan samantapaiseen virtaan. Hiilivety-ylävirran lisäpuhdistus tietyn puhtausspesifikaation täyttämiseksi aikaansaadaan strippauskolonnissa 22, jossa kevyemmät jakeet poistetaan hiilivedyistä putken 26 kautta ja stabi-
5 loitu hiilivetytuote poistetaan putken 28 kautta.

Putken 32 kautta jakotislaimen 18 syötetty vesi/alkoholiseos erotetaan jakotislaimessa 18 putkessa 34 olevan alkoholivirran saamiseksi, joka soveltuu kierrätettäväksi eetterireaktoriin, ja putkessa 36 olevan vesivirran saamiseksi, joka soveltuu kierrätettäväksi uuttolaitteisiin 2
10 ja/tai 20. Vaikka kuviossa 1 esitettyjen erillisten yksiköiden varsinaiset käyttöolosuhteet riippuvat jossain määrin syötön täydennyksestä, eetterin talteenotto-operaation erillisten yksiköiden tyypilliset käyttöolosuhteet esitetään seuraavassa taulukossa I, jossa suluissa olevat luvut
15 vastaavat kuvion 1 viitenumeroita.



Taulukko ITyypilliset käyttöolosuhteet

	<u>Uuttolaite (2)</u>	
5	Lämpötila, °C	40
	Manometripaine, kPa	1100
	<u>Jakotislain (6)</u>	
	<u>Lämpötila, °C</u>	
	Yläosa	50 - 60
10	Pohja	110 - 160
	<u>Manometripaineet, kPa</u>	
	Yläosa	540 - 740
	Pohja	580 - 770
	<u>Uuttolaite (20)</u>	
15	Lämpötila, °C	38
	Paine, kPa	827
	<u>Strippauslaite (22)</u>	
	Lämpötila, °C	50 - 70
	Manometripaine, kPa	540 - 1360
20	<u>Jakotislain (18)</u>	
	<u>Lämpötila, °C</u>	
	Yläosa	76 - 103
	Pohja	116 - 130
	<u>Manometripaineet, kPa</u>	
25	Yläosa	158
	Pohja	172

Tämä keksintö soveltuu lukuisiin eri eetterinmuodostusyksiköihin, joissa edellä kuvatut kaksinkertaiset pesuvaiheet yhdessä jakotislausten kanssa saavat aikaan uusia elementtejä. Käytössä ensimmäinen uuttolaite 2 voi poistaa vähintään noin 50 paino-% ja edullisesti noin 75 paino-% syöttöön sisältyvästä alkoholista, mikä kuten edellä mainittiin saattaa olla riittävä alkoholin poisto estämään eetteri/alkoholi/hiilivetyaseotrooppia muodostumasta jakotislaimessa 6 reaktiotuotteilla, jotka koostuvat ETBE:stä, TAME:stä ja TAE:stä tai niiden seoksista, mikä parantaa erotusta jako-

tislaimessa 6. Lisää alkoholia poistetaan sitten toisessa vesiuutossa 20.

- 5 Kohtuullisia vaihtoja ja muunnoksia, jotka tulevat tähän tekniikkaan perehtyneiden mieleen, voidaan tehdä tähän keksintöön. Tällaiset muunnokset ja vaihdot ovat kuvatun keksinnön ja oheisten patenttivaatimusten suojapiirissä.

5
5
5
5
5

5
5
5
5
5

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä eetteröintireaktion poistovirran erottamiseksi, joka sisältää tertiääristä alkyylieetteriä, hiilivetyjä, jotka koostuvat reagoimatta jääneistä iso-olefiineista ja muista inerteistä hiilivedyistä, ja reagoimatta jäänyttä alkoholia, t u n n e t t u siitä, että menetelmässä:

(a) johdetaan mainittu eetteröintireaktion poistovirta ensimmäiseen erotusvyöhykkeeseen, joka sisältää vesiuuttovaiheen, jota seuraa jakotislaus;

(b) erotetaan mainittu reaktion poistovirta mainitussa ensimmäisessä erotusvyöhykkeessä olosuhteissa, jotka saavat aikaan ensimmäisen virran, joka koostuu mainittujen hiilivetyjen, mainitun alkoholin ja veden seoksesta, ja toisen virran, joka koostuu mainitusta tertiäärisestä alkyylieetteristä, joka on oleellisesti vapaa alkoholista, ja kolmannen virran, joka koostuu vesi/alkoholiseoksesta;

(c) johdetaan mainittu ensimmäinen virta toiseen erotusvyöhykkeeseen, joka sisältää vesiuuttovaiheen, jota seuraa strippaus;

(d) erotetaan mainittu ensimmäinen virta toisessa erotusvyöhykkeessä olosuhteissa, jotka saavat aikaan neljännen virran, joka koostuu mainituista hiilivedyistä, jotka ovat oleellisesti vapaat alkoholista, ja viidennen virran, joka koostuu vesi/alkoholiseoksesta; ja

(e) yhdistetään mainittu viides virta ja mainittu kolmas virta kuudennen virran muodostamiseksi ja johdetaan mainittu kuudes virta kolmanteen erotusvyöhykkeeseen, joka koostuu jakotislauksesta, joka tuottaa seitsemännen virran, joka koostuu oleellisesti alkoholista.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainitussa erotusvaiheessa (b)

edelleen:

uutetaan ensimmäinen osa alkoholista, joka sisältyy mainittuun reaktion poistovirtaan, mainitun ensimmäisen erotusvyöhykkeen mainituissa vesiuuttovaiheissa; ja

poistetaan mainittu ensimmäinen osa alkoholista mainitusta ensimmäisestä erotusvyöhykkeestä mainituissa kolmannessa virrassa.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että mainittu kolmas virta muodostetaan saattamalla mainittuun reaktion poistovirtaan sisältyvä alkoholi vastavirtaan kosketukseen veden kanssa.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että mainituissa erotusvaiheissa (d) edelleen:

uutetaan toinen osa alkoholista, joka koostuu mainittuun ensimmäiseen virtaan sisältyvästä alkoholista, vesiuuttovaiheissa mainituissa toisessa erotusvyöhykkeessä; ja

poistetaan mainittu toinen osa alkoholista mainitusta toisesta erotusvyöhykkeestä mainituissa viidennessä virrassa.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että mainittu viides virta muodostetaan saattamalla mainittuun ensimmäiseen virtaan sisältyvä alkoholi vastavirtaan kosketukseen veden kanssa.

6. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että mainittu tertiäärinen alkyylieetteri valitaan ryhmästä, johon kuuluvat MTBE, TAME, ETBE ja TAEF tai niiden seokset.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,

t u n n e t t u siitä, että mainitut reagoimatta jääneet hiilivedyt koostuvat C₄- tai C₅-iso-olefiineista ja mainitut inertit hiilivedyt koostuvat parafiineista ja lineaarisista olefiineista.

5

8. Laitteisto patenttivaatimusten 1 ja 6 - 7 mukaisen eetteröintireaktion poistovirran erottamiseksi,

t u n n e t t u siitä, että mainittu laitteisto käsittää:

10 ensimmäisen vesiuuttovälineen;

välineen veden syöttämiseksi mainittuun ensimmäiseen vesiuuttovälineeseen;

15 välineen mainitun reaktion poistovirran syöttämiseksi mainittuun ensimmäiseen vesiuuttovälineeseen ensimmäisen virran muodostamiseksi, joka koostuu alkoholin uuttoseoksesta, ja toisen virran muodostamiseksi, joka koostuu mainitun eetterin, hiilivetyjen ja alkoholin raffinaattiseoksesta;

20

ensimmäisen jakotislausvälineen;

välineen mainitun toisen virran syöttämiseksi syöttövirtana mainittuun ensimmäiseen jakotislausvälineeseen, jossa mainittu toinen virta jakotislataan olosuhteissa, jotka ovat riittävät tuottamaan kolmannen virran, joka koostuu mainitusta eetteristä, joka on oleellisesti vapaa alkoholista, ja neljännen virran, joka koostuu mainittujen hiilivetyjen, alkoholin ja veden seoksesta;

30

toisen vesiuuttovälineen;

välineen veden syöttämiseksi mainittuun toiseen uuttovälineeseen;

35

välineen mainitun neljännen virran syöttämiseksi mainittuun toiseen vesiuuttovälineeseen viidennen virran muodostami-

seksi, joka koostuu alkoholin uuttoseoksesta, ja kuudennen virran muodostamiseksi, joka koostuu mainittujen hiilivetyjen raffinaatista, joka on oleellisesti vapaa alkoholista;

5 toisen jakotislausvälineen; ja

välineen mainitun kolmannen virran ja mainitun viidennen virran yhdistämiseksi seitsemännen virran muodostamiseksi, ja mainitun seitsemännen virran syöttämiseksi syöttövirtana
10 mainittuun toiseen jakotislaimeseen, jossa mainittu seitsemäs virta jakotislataan olosuhteissa, jotka riittävät tuottamaan ylävirran, joka koostuu olennaisesti alkoholista, ja pohjavirran, joka koostuu olennaisesti vedestä.

15 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen laitteisto,
t u n n e t t u siitä, että mainittu laitteisto sisältää edelleen:

strippauskolonnin;

20

välineen mainitun kuudennen virran syöttämiseksi syöttövirtana lähelle mainitun strippauskolonnin huippua, jossa kolonnissa mainittu kuudes virta stripataan vapaaksi kevyen
pään jakeista stabiloidun hiilivetyvirran aikaansaamiseksi.

25 10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen laitteisto,
t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi:

ohitusvälineen mainitun ensimmäisen vesiuuttovälineen ympäri.
30