
Octrooiraad



⑩ A Terinzagelegging ⑪ 7907171

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze ter verethering van lichte koolwaterstoffen.**
- ⑤1 Int.Cl.: C07C41/34, C07C43/04, C07C7/10.
- ⑦1 Aanvrager: Gulf Canada Limited te Toronto, Canada.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octroobureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 7907171.
- ②2 Ingediend 26 september 1979.
- ③2 Voorrang vanaf 28 september 1978.
- ③3 Land van voorrang: Canada (CA).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 312338 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 1 april 1980.

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

Werkwijze ter verethering van lichte koolwaterstoffen.

De uitvinding heeft betrekking op verbeteringen in de verwerking van tertiaire alkenen bevattende lichte alkenische koolwaterstofstromen en meer in het bijzonder op het veretheren van de tertiaire alkenen in deze stromen terwijl de in
5 deze stromen achterblijvende koolwaterstoffen aansluitend worden onderworpen aan extra verwerkingstrappen ter vorming van hogeoctaangetal-componenten geschikt als mengcomponenten voor benzine.

Het is bekend dat alkenische mengsels van lichte koolwaterstoffen met overwegend elk vier koolstofatomen verwerkt
10 kunnen worden tot hoge octaangetal-benzinecomponenten door de isobutyleencomponent daarvan te veretheren met methanol om het isobutyleen in methyl tertiaire butylether (MTBE) om te zetten, een hoge octaangetal-component voor mengbenzines, waarbij naar keuze de achterblijvende koolwaterstoffen van de mengsels verder kunnen
15 worden verwerkt om andere componenten daarvan in verbindingen met een hoger octaangetal om te zetten, b.v. door polymerisatie of alkylering voor het maken van resp. polygas en alkylaat. Het is tevens bekend dat alkenische mengsels van koolwaterstoffen die overwegend elk vijf koolstofatomen bevatten zodanig kunnen worden ver-
20 werkt dat het grootste gedeelte van het isoamyleengehalte daarvan wordt omgezet in tertiaire amylmethylether (TAME), een andere hoge octaangetalcomponent geschikt voor mengbenzines. Er is reeds verder voorgesteld, dat alkenische mengsels die koolwaterstoffen met zowel elk vier als vijf koolstofatomen bevatten in een ver-
25 etheringsreactor kunnen worden verwerkt om gelijktijdig de daarin aanwezige tertiaire alkenen met vier en vijf koolstofatomen om te zetten in tertiaire ethers en MTBE en TAME. In het Amerikaanse octrooischrift 3.482.952 wordt de verethering van een zelf nog complexer alkenisch mengsel van koolwaterstoffen met 4 - 6 koolstof-
30 atomen voorgesteld ter vorming van tertiaire ethers met een hoger octaangetal dan de oorspronkelijke koolwaterstoffractie, gevolgd door destillatie ter afscheiding van een hoogkokende ether die een deel van de achterblijvende koolwaterstoffen bevat, en alkylering

van dat deel van de achterblijvende koolwaterstoffen ter vorming van een gealkyleerde component met hoger octaangetal geschikt voor benzine.

Aangezien de veretheringsreactie tussen tertiaire alkenen en methanol een evenwichtsreactie is is het niet mogelijk de concentratie van methanol in de afvoer uit de veretheringsmethode beneden de evenwichtsconcentratie van methanol en etherprodukten te verlagen. Aldus bevat de afvoer altijd enig methanol. Het is niet bekend dat dit methanol, bij destillatie van de afvoer, minimum kokende binaire azeotropen vormt, niet alleen met de ethers MTBE en TAME en een aantal hogerkokende koolwaterstoffen in het C_5 - C_6 traject, maar zelfs met n-butaan. Wanneer men door eenvoudige destillatie de afvoer van een werkwijze voor het veretheren van een mengsel van C_4 - C_6 koolwaterstoffen met methanol, tracht te fractioneren dan verkrijgt men steeds een destillaat dat enig methanol bevat; zelfs een destillaat uit een dergelijke afvoer vrij van binaire ether-methanol azeotropen bevat een weinig methanol-n-butaanazeetroop (en een weinig methanol-pentaaanazeetroop indien C_5 koolwaterstoffen in het destillaat aanwezig zijn). Aangezien methanol bijzonder schadelijk is voor de katalysatoren die gewoonlijk worden toegepast in alkyleringsprocessen of bij polymerisatie ter vorming van polygas is het in dergelijke methoden niet praktisch de afvoer uit een veretheringsproces, waarin een alkenische C_4 - C_6 koolwaterstoffractie wordt veretherd met methanol, toe te passen, zelfs indien de afvoer wordt gedestilleerd ter afscheiding van hogerkokend materiaal, in het bijzonder de ethers, uit het door alkylering of polymerisatie verder te verwerken koolwaterstofmateriaal.

De techniek ter bereiding van de ethers MTBE en TAME uit alkenische mengsels van koolwaterstoffen heeft tevens een voorkeur aangewezen voor het afzonderlijk veretheren van alkenische mengsels van koolwaterstoffen met overwegend elk vier koolstofatomen en alkenische mengsels van koolwaterstoffen met overwegend elk vijf koolstofatomen eerder dan het veretheren van een mengsel daarvan, in hoofdzaak vanwege de moeilijkheid uit de

7907171

afvoer van een gecombineerd veretheringsproces daarvan, koolwaterstofstromen af te scheiden met voldoende laag methanolgehalte waardoor deze geschikt zouden zijn voor de aansluitende verwerking door alkylering of polymerisatie. Er is nu gevonden dat

5 het door middel van een combinatie van hetzij een absorptie- of een extractietrap en een of meer eenvoudige gefractioneerde destillatietrappen mogelijk is uit een veretheringsproces een afvoer af te scheiden, waarin een alkenisch mengsel van koolwaterstoffen, die overwegend zowel vier als vijf koolstofatomen bevatten,

10 wordt veretherd met ethanol, onder levering van een fractie die in hoofdzaak alle ethers in ten minste één andere fractie, die koolwaterstoffen nagenoeg vrij van methanol bevat en geschikt is voor verdere verwerking b.v. door alkylering, polymerisatie tot polygas of een andere methode waarin methanol schadelijk is voor de uit-

15 voering. Een dergelijke alkylering, polymerisatie en andere methode vereisen regelmatig toevoeren die minder dan 200 mol dpm methanol, bij voorkeur minder dan 50 dpm en met de meeste voorkeur minder dan 10 mol dpm methanol bevatten. Aldus voorziet de

20 uitvinding in een werkwijze voor het verwerken van een alkenische koolwaterstofstroom, die in hoofdzaak bestaat uit een mengsel dat veretherbare alkenen met zowel vier als vijf koolstofatomen omvat, onder vorming van hoge octaangetalcomponenten voor mengbenzines, welke werkwijze omvat:

1. het passeren van de genoemde stroom in een

25 veretheringsreactor met een hoeveelheid methanol onder veretheringsomstandigheden onder aanraking met een veretheringskatalysator, waardoor de tertiaire alkenen in deze stroom worden veretherd,

2. het passeren van de totale afvoerstroom uit de veretheringsreactor naar een glycolcontacteenheid waarin de

30 stroom in aanraking wordt gebracht met een stroom vloeibaar glycol ter verwijdering van methanol uit de afvoer en ter vermindering van de methanolconcentratie in de afvoerstroom tot niet meer dan 200 mol dpm in de genoemde afvoer,

3. het afscheiden van de afvoerstroom uit de gly-

col en het gefractioneerd destilleren van de gereduceerde afvoer ter afscheiding van een destillaat dat koolwaterstoffen met in hoofdzaak elk vier koolstofatomen en niet meer dan 200 mol dpm methanol bevat uit een hogerkokende hoge octaangetalfractie die
 5 ethers en koolwaterstoffen met in hoofdzaak elk meer dan vier koolstofatomen bevat. De uitvinding omvat verder een werkwijze als voornoemd met inbegrip van de extra trap van het gefractioneerd destilleren van een deel van de hogerkokende fractie ter afscheiding van een destillaat van koolwaterstoffen met overwegend
 10 elk vijf koolstofatomen uit een hogerkokend ether-bevattend deel, waarbij het destillaat van koolwaterstoffen met overwegend elk vijf koolstofatomen als extra toevoer naar de veretheringsreactor wordt gecirculeerd. De uitvinding voorziet verder in een werkwijze als voornoemd met inbegrip van de extra trappen van het
 15 gefractioneerd destilleren van het uit de afvoerstroom afgescheiden glycol ter verkrijging van een destillaat van methanol en een residu van glycol, het terugvoeren van het destillaat van methanol als deel van de methanoltoevoer naar de veretheringsreactor en het terugvoeren van het residu van glycol naar de glycolcontact-
 20 eenheid als de stroom van vloeibaar glycol.

De uitvinding wordt nader toegelicht door de volgende beschrijving van de bijgaande tekening die in schematische vorm een stroomschema weergeeft dat facultatieve uitvoeringsvormen van de werkwijze van de uitvinding illustreert. Volgens de
 25 uitvinding wordt een alkenische stroom van gemengde koolwaterstoffen, die nagenoeg alleen koolwaterstoffen met 4 en 5 koolstofatomen bevat, toegevoerd via een toevoerleiding 1 in een veretheringsreactor 3; een tweede toevoerleiding 2 voert een stroom methanol aan de reactor toe. In de reactor komen methanol en de koolwater-
 30 stoffen in aanraking met een veretheringskatalysator onder veretheringsomstandigheden, waarbij een groot deel van de tertiaire alkenen van de gemengde koolwaterstofstroom in tertiaire ethers wordt omgezet. De gemengde stroom van ethers en niet-omgezet methanol en koolwaterstoffen stroomt uit de reactor via leiding 4 in een

790 7171

tegenstroomextractie-inrichting 5 waar deze in aanraking komt met een stroom ethyleenglycol uit de recirculaatleiding 36 of toegevoerd aan de extractie-inrichting via leiding 6. In de extractie-inrichting wordt niet-omgezet methanol uit de ether-kool-
 5 waterstofstroom geëxtraheerd in de ethyleenglycolstroom. De methanol bevattende ethyleenglycolstroom wordt uit de extractie-inrichting door leiding 7 afgevoerd en wordt geleid naar een gefractioneerde destillatiekolom 8, die geschikt is uitgerust met een condensor en heropkoker.

10 In de destillatiekolom wordt het methanol, dat wordt afgevoerd bij de top van de kolom en teruggevoerd door leiding 11 als deel van de methanoltoevoer aan reactor 3, afgescheiden van ethyleenglycol dat wordt afgevoerd bij de bodem van de kolom door leiding 36 ter recirculatie naar de extractie-
 15 inrichting 5. De gemengde ether-koolwaterstofstroom, die nagenoeg vrij is van methanol, wordt afgevoerd uit de extractie-inrichting 5 door leiding 12 en geleid naar een gefractioneerde destillatiekolom 13 uitgerust met een condensor 14 en een heropkoker 15. In de destillatiekolom 13 worden de lagerkokende koolwaterstof-
 20 fen, die overwegend elk vier koolstofatomen bevatten, afgescheiden en afgevoerd als een destillaatstroom uit de top van de kolom via leiding 16. Deze stroom gemengde koolwaterstoffen, die in hoofdzaak elk vier koolstofatomen bevatten, en die nagenoeg volledig vrij is van methanol, is geschikt voor rechtstreekse toevoer
 25 aan een alkyleringseenheid of een polygaseenheid ter produktie van alkylaat of polygasfracties die worden gemengd in benzine. Uit de bodem van kolom 13 kan een residuustroom 17, die ethers geproduceerd in reactor 3 en koolwaterstoffen met overwegend elk meer dan vier koolstofatomen bevat, worden afgevoerd via leiding
 30 17B en rechtstreeks geleid naar de benzinemenging; waarvoor het een hogere octaangetalcomponent voorstelt en uitstekend geschikt is. Deze residuustroom 17 uit de bodem van kolom 13 bevat nagenoeg alle ethers gevormd uit de tertiaire koolwaterstoffen (zowel isobutyleen als isoamyleen) in het alkenische mengsel van kool-

7907171

waterstoffen oorspronkelijk toegevoerd aan de veretheringsreactor; deze bevat extra koolwaterstoffen met overwegend elk vijf koolstofatomen, met inbegrip van enig isoamyleen dat niet-omgezet door de veretheringsreactor is gepasseerd, en gewoonlijk enige koolwaterstoffen met 6 koolstofatomen. Als facultatieve maatregel van de uitvinding wordt een deel van dit aanvankelijk niet-omgezette isoamyleen teruggevoerd naar de veretheringsreactor door een deel van de residustroom 17 af te scheiden en dit via leiding 17 A voor extra verwerking, geïllustreerd in het deel van de tekening om-

10 sloten door de gestippelde rechthoek, te leiden. Het deel van de residustroom dat extra wordt verwerkt wordt door leiding 17A toegevoerd aan een gefractioneerde destillatiekolom 18 uitgerust met een condensor 19 en een heropkoker 20. Deze kolom wordt in bedrijf gesteld ter afscheiding van de ethers en het hoger kokende

15 deel van de koolwaterstoffen door de bodem van de kolom via leiding 21 en de meer vluchtige in hoofdzaak uit vijf koolstofatomen bestaande koolwaterstoffen, met inbegrip van de isoamylenen, die door de top van de kolom via leiding 22 worden afgedestilleerd. Leiding 22 leidt deze meer vluchtige fractie terug naar

20 reactor 3, waar de isoamylenen in de fractie opnieuw worden onderworpen aan verethering tezamen met de uit leiding 1 toegevoerde koolwaterstoftoevoerstroom. De hoeveelheid van de residustroom 17 uit kolom 13, die wordt geleid door leiding 17A voor recirculaatverwerking, kan variëren tussen 0 en 100% van de stroom. Wanneer

25 niets van de stroom wordt afgenomen, wordt in de werkwijze van de uitvinding slechts een ééntropsomzetting van TAME en de isoamylenen in de toevoer bereikt die met de bereikbare uitstekende ééntropsomzetting van isobutyleen tot MTBE voldoende kan zijn ter levering van de gewenste octaangetalverbetering van de toevoerstream,

30 in het bijzonder in combinatie met de extra octaangetalverbetering die kan worden verkregen door alkylering of andere behandeling van de stroom koolwaterstoffen met overwegend vier koolstofatomen teruggewonnen uit leiding 16. Wanneer 100% van de residustroom 17 uit kolom 13 door leiding 17A wordt geleid wordt het etherbevat-

7907171

tende residu uit de bodem van kolom 13 in zijn geheel onderworpen aan een gefractioneerde destillatie, waarbij significante hoeveelheden warmte zijn vereist, waarvan de kosten niet gerechtvaardigd kunnen zijn ten opzichte van de incrementele verhoging van het octaangetal dat door een dergelijke hoge graad van recirculatie wordt bereikt. Het is derhalve geschikter aanzienlijk minder dan de totale hoeveelheid van de residustroom 17 uit kolom 13 te recirculeren, waarbij een voorkeurshoeveelheid voor de recirculatie door leiding 17A tussen 10 en 85% van de residustroom 17 ligt en met de meeste voorkeur tussen 15 en 40% van deze stroom. Wanneer een recirculaat-hoeveelheid via leiding 17A wordt afgevoerd en gefractioneerd gedestilleerd door kolom 18 is de hogerkokende, ether-bevattende, bodemfractie afgevoerd via leiding 21 een superieure octaancomponent voor benzinemenging.

De glycolcontacteenheid ter verwijdering van methanol uit de afvoerstroom van de veretheringsreactor, als bovenvermeld, kan hetzij van het vloeistof-vloeistoftype of dampabsorptietype zijn, maar is bij voorkeur van het vloeistof-vloeistoftype, met de meeste voorkeur van het tegenstroomvloeistof-vloeistoftype. Het dampabsorptietype van de contacteenheid vereist dat de veretheringsreactorafvoer geheel wordt verdampt alvorens deze naar de contacteenheid wordt geleid, hetgeen de verwijderingskosten verhoogt zodat vloeistof-vloeistofextractie-eenheden de voorkeur hebben aangezien zij in het algemeen ten minste even efficiënt zijn als het dampabsorptietype contacteenheid. De vloeibare glycolstroom die wordt toegepast voor het contact met de reactieafvoer om daaruit methanol te extraheren kan een enkel vloeibaar glycol of een mengsel van vloeibare glycolen zijn, b.v. ethyleenglycol, diëthyleenglycol, triëthyleenglycol, propyleenglycol en mengsels van elk daarvan. De essentiële eigenschap van het vloeibare glycol in de extractie-eenheid is het vermogen daarvan, als afzonderlijke fase, vrijwel de totale hoeveelheid methanol uit de afvoer te absorberen of te extraheren en vrijwel alle dialkylethers gemengd met de koolwaterstoffen van

790 717 1

de afvoer achter te laten ter menging in benzine. Het eenvoudige (mono)ethyleenglycol is het best geschikt en heeft de meeste voorkeur, aangezien hierin de optimale eigenschappen van extractiemiddel voor methanol en geringe mengbaarheid met MTBE en TAME
5 zijn gecombineerd. Di- en triëthyleenglycolen zijn bruikbaar maar hebben minder de voorkeur vanwege hun lagere oplosbaarheid voor methanol en verhoogde mengbaarheid met MTBE en TAME.

De temperatuur waarbij de methanol-verwijderings-eenheid in bedrijf wordt gesteld is in het algemeen lager bij
10 gebruik van een vloeistof-vloeistofextractietype eenheid dan bij een gas-absorptie-type eenheid. In beide gevallen ligt deze in het algemeen in het gebied van -12 tot $+232^{\circ}\text{C}$, terwijl het voor de voorkeursvloeistof-vloeistofextractie-eenheid bij voorkeur in het gebied van $10 - 65^{\circ}\text{C}$ ligt. De molstroomsnelheid van glycol,
15 in verhouding tot de molstroomsnelheid van de afvoer in de contacteenheid, kan in het gebied van $0,10 - 4,0$ liggen; en is bij voorkeur in het gebied van $0,20 - 0,70$.

De gebruikelijke commerciële installaties voor een gebruikelijke gasabsorptie of vloeistof-vloeistofextractie-
20 uitvoering zijn geschikt voor de methanol-verwijderingseenheid die in de uitvinding nodig is. Zowel gepakte als schoteltype damp-vloeistof contactkolommen zijn in het bijzonder geschikt voor gasabsorptie, terwijl eveneens elk type kolom voor de vloeistof-vloeistofextractie kan worden toegepast. Tevens kunnen ande-
25 re typen mechanische vloeistof-vloeistof-contactinrichtingen, b.v. roterende schijfcontactinrichtingen worden toegepast. Zowel tegenstroom als gelijkstroom vloeistof-vloeistof-extractie-inrichtingen zijn geschikt waarbij de meer efficiënte tegenstroomtypen de voorkeur hebben.

30 De uitvinding wordt nu verder toegelicht door de volgende specifieke voorbeelden die slechts ter illustratie zijn gegeven. De hoeveelheden zijn in gewicht tenzij anders aangegeven.

7907171

Voorbeeld I

Een alkenisch gemengde koolwaterstofstroom van koolwaterstoffen met overwegend 4 en 5 koolstofatomen werd afgescheiden uit de produkten van een katalytische kraakbewerking, in
 5 hoofdzaak door gefractioneerde destillatie; door chromatografische analyse van de stroom werd vastgesteld, dat de samenstelling daarvan bestond uit 53,5% koolwaterstoffen met 4 koolstofatomen met inbegrip van 7,5% met methanol tot ether reageerbare C_4 -verbindingen (d.w.z. isobutyleen) en 46,0% niet-omzetbare C_4 -
 10 verbindingen, 39,5% koolwaterstoffen met 5 koolstofatomen, met inbegrip van 16,7% met methanol reageerbare C_5 -verbindingen onder vorming van ether (d.w.z. isoamylenen) en 22,8% niet-omzetbare C_5 -verbindingen, alsmede 7% koolwaterstoffen met 6 koolstofatomen (beschouwd als niet omzetbaar).

15 Deze stroom werd continu tezamen met de stroom methanol toegevoerd aan een buisvormige reactor gepakt met "Ionac C-252", een commerciële ionenuitwisselhars in zuurvorm, toegepast als veretheringskatalysator. De molverhouding van methanol tot totaal omzetbare C_4 en C_5 koolwaterstoffen in de reactor-
 20 toevoer werd op 1,30 gehandhaafd. De totale toevoerstroom naar de reactor leverde een ruimtesnelheid per uur in de reactor van 2,5. De druk in de reactor werd gehandhaafd op omstreeks 13,6 bar en de temperatuur van de toevoer aan de reactor op 71°C . De gemiddelde temperatuur over de reactor gedurende de exotherme reac-
 25 tie die daarin plaatsvond was 84°C . De veretheringsreactorafvoer bevatte 6,5% methanol, dat niet doeltreffend door gefractioneerde destillatie kon worden afgescheiden van de andere componenten van de afvoer. De afvoer werd continu met een snelheid van 2,39 kg mol per uur toegevoerd aan de bodem van een continue tegenstroom-
 30 extractiekolom met een gepakt bed, met een diameter van 5 cm en hoogte van 4,3 meter, gehandhaafd op een druk van ca 3,8 bar. Een tegenstroom van ethyleenglycol bij een temperatuur van 22°C werd toegevoerd aan de top van de extractiekolom met een molverhouding van 0,45 ten opzichte van de toevoer aan de bodem van de kolom.

7907171

Geëxtraheerde afvoer (raffinaat), afgevoerd uit de top van de kolom bleek 10 dpm methanol te bevatten en werd geleid naar het midden van een 5 cm diameter destillatie zeefschotelkolom met 30 schotels. Een destillaatfractie van koolwaterstoffen met overwegend vier koolstofatomen werd verkregen uit de top van deze kolom en was nagenoeg vrij (minder dan 10 dpm of 5 gew. dpm) van methanol en uitstekend geschikt als toevoer voor hetzij een alkylerings- of polymerisatieproces ter produktie van hoge octaancomponenten voor benzinemenging. De residufractie continu afgevoerd uit de bodem van de destillatiekolom was een hoge octaangetalcomponent voor benzinemenging en bleek bij analyse door gaschromatografie de volgende samenstelling te bezitten:

	<u>Component</u>	<u>Gew. %</u>
	niet omzetbare C_4 's	2,05
15	omzetbare C_4 's	0,04
	niet-omzetbare C_5 's	51,14
	omzetbare C_5 's	14,86
	C_6 koolwaterstoffen	6,70
	methanol	0,0005
20	MTBE	12,90
	TAME	12,30

De hoeveelheden van omzetbare C_4 en C_5 koolwaterstoffen in de oorspronkelijke toevoerstroam die waren omgezet in ethers en teruggewonnen in deze mengcomponent waren resp. 70 en 32% in deze ééntrepsreactie. Het ethyleenglycolextract afgevoerd uit de bodem van de extractiekolom bleek 7,8% methanol te bevatten en werd toegevoerd aan een gepakte stripkolom waarin het methanol werd gestript van het glycol en teruggevoerd naar de veretheringsreactor; gestripte ethyleenglycol dat 150 dpm methanol bevatte werd teruggevoerd uit de bodem van de stripkolom naar de top van de extractiekolom voor verdere extractie van methanol.

Voorbeeld II

Een alkenisch gemengde koolwaterstofstroam met

7907171

een soortgelijke oorsprong als die van het koolwaterstofmengsel toegepast als voeding in het vorige voorbeeld werd als grondstofmateriaal in dit voorbeeld toegepast en had de volgende benaderde samenstelling:

- 5 45,8% C_4 koolwaterstoffen, met inbegrip van 7,9% isobutyleen en 37,9% C_4 koolwaterstoffen niet-omzetbaar voor MTBE produktie, 48,8% C_5 koolwaterstoffen met inbegrip van 16,6% isoamylenen en 32,3% C_5 koolwaterstoffen niet omzetbaar ter vorming van TAME en 5,5% C_6 koolwaterstoffen (als niet-omzetbaar beschouwd). Onder toe-
- 10 passing van de inrichting van voorbeeld I met tevens een 25-schotelzeefplaat gefractioneerde destillatiekolom met een diameter van 5 cm, met een daarmee verbonden condensor en heropkoker, werd de inrichting opgesteld als schematisch weergegeven in de tekening, waarbij de extra kolom werd toegepast voor de fractio-
- 15 nering van de recirculaatstroom. De alkenische koolwaterstofstroom werd continu tezamen met een recirculaathoeveelheid verkregen als een destillaat uit de top van de voorafgaande extra zeefschotelkolom toegevoerd aan de reactor; de recirculaatstroom wordt hierin later geïdentificeerd. Tegelijkertijd werd een stroom
- 20 methanol aan de reactor toegevoerd in een molverhouding van 0,91 ten opzichte van de omzetbare C_4 en C_5 koolwaterstoffen in de totale reactortoevoer. De totale reactortoevoersnelheid leverde een LHSV van 2,0 in de reactor, waarbij de gemiddelde temperatuur over de reactor $82^{\circ}C$ was. De druk in de reactor werd gehandhaafd
- 25 op omstreeks 13,6 bar. De afvoer uit de veretheringsreactor werd geëxtraheerd door een tegenstroom van ethyleenglycol op dezelfde wijze als in voorbeeld I, en het raffinaat gedestilleerd, zoals in voorbeeld I, waarbij een destillaat van gemengde, in hoofdzaak 4 koolstofatomen bevattende koolwaterstoffen werd verkre-
- 30 gen dat nagenoeg vrij was van methanol (minder dan 10 dpm) en geschikt was als toevoer voor hoog octaangetalalkylaat of polygasproduktie. Een hoeveelheid van 30% van het residu uit deze eerste destillatie werd geleid naar de extra destillatiekolom als bovenvermeld, waarin deze werd gefractioneerd en een koolwater-

7907171

stofdestillaat met overwegend koolwaterstoffen met 5 koolstof-
 atomen en een in de reactor gevormd hoog octaangetalresidu, dat
 MTBE en TAME bevatte, tezamen met de minder vluchtige koolwater-
 stoffen met 5 koolstofatomen en eventuele hogerkokende koolwater-
 5 stoffen in de voeding leverde. De achterblijvende 70% van het re-
 sidu uit de eerste destillatie was een hoog octaangetal meng-
 component geschikt voor rechtstreekse menging in een benzinemeng-
 sel. De fractionering in deze extra destillatiekolom werd gere-
 geld teneinde uit het destillaat de grootste hoeveelheid van de
 10 veretherbare C_5 koolwaterstoffen (isoamylenen) in de kolom toege-
 voerd uit de voorafgaande destillatie te verwijderen. Dit destil-
 laat, dat 1,76% C_4 koolwaterstoffen, 97,23% C_5 koolwaterstoffen
 met inbegrip van 21,70% isoamylenen, 1,53% C_6 koolwaterstoffen en
 sporen methanol bevatte, werd naar de reactor teruggevoerd als het
 15 recirculaatgedeelte, als bovenvermeld, uit de extra destillatie-
 kolom. Het destillatieresidu, afgevoerd uit de bodem van de kolom,
 bevatte 35,45% MTBE, 36,48% TAME, sporen methanol, met als rest
 C_5 en C_6 koolwaterstoffen met inbegrip van slechts 2,54% ver-
 etherbare C_5 -koolwaterstoffen (isoamylenen), en was uitstekend
 20 geschikt als een hoge octaanmengcomponent voor benzine. De totale
 omzetting van de isoamylenen tot TAME in de verse toevoer, met de
 extra verwerking van 30% van het residu uit de eerste destillatie
 als aldus beschreven, was nagenoeg 45%. Een hoeveelheid van nage-
 noeg 71% van het isobutyleen in de verse voeding werd tegelijker-
 25 tijd omgezet in MTBE, zonder enige significante recirculaat-
 hoeveelheid van de C_4 -koolwaterstoffen uit het raffinaat. Met de
 werkwijze van de uitvinding worden talrijke voordelen bereikt.
 De bekende werkwijze ter verwijdering van niet-omgezet methanol
 uit een veretheringsafvoer door wassen met water vereist een voor-
 30 afgaande destillatie ter afscheiding en winning van de ethers,
 die een significante wateroplosbaarheid bezitten en daardoor
 in een aanzienlijke, niet aanvaardbare mate in het waswater ver-
 loren kunnen gaan. In de werkwijze van de uitvinding zijn de
 vluchtigheid van de glycolen, met betrekking tot de andere compo-

7907171

nenten, alsmede de mengbaarheid van de glycolen met C_4 en C_5 koolwaterstoffen, beide voldoende laag, zodat er geen significant risico is dat glycol wordt meegenomen in de overwegend uit koolwaterstoffen bestaande stromen of deze verontreinigen. Aldus

5 bestaat er geen gevaar van glycolverontreiniging van de C_4 -koolwaterstofstroom door de werkwijze wanneer deze wordt toegepast in een alkyleringseenheid of een polygaseenheid. Tevens bestaat er, ten opzichte van de eventuele mengbaarheid van ethers in de glycollaag, die aansluitend aan het contact met de veretheringsafvoer, normaal wordt teruggewonnen door daaruit methanol

10 af te destilleren, geen tendens dat glycol azeotropisch overdestilleert met eventuele sporen ethers omdat de glycol/ether paren geen azeotropen vormen zoals in het algemeen de water/etherparen wel doen. Vandaar dat de meer vluchtige ether uit de glycol

15 tezamen met methanol gefractioneerd kan worden gedestilleerd ter recirculatie naar een veretheringseenheid waardoor eventuele opbrengstverliezen worden vermeden. Verder is de aanwezigheid van glycol in een veretheringstrap niet schadelijk voor de werking van die werkwijze, terwijl de aanwezigheid van eventueel water,

20 dat in het methanol dat naar de veretheringstrap wordt gerecirculeerd zou kunnen zijn meegesleept, schadelijk zal zijn voor de veretheringsreactorwerking. De lage tolerantie van water in koolwaterstoftoevoerstromen voor HF alkyleringsprocessen maakt het in het algemeen nodig dat dergelijke toevoerstromen worden gedroogd, b.v. met moleculaire zeven, waarbij een voorafgaande water-

25 wassing van een dergelijke toevoerstroom uiteraard een aansluitende droogtrap voor de HF-alkylering zou vereisen. De toepassing van glycol in de uitvinding voorkomt de eventuele noodzaak van het drogen van HF-alkyleringstoevoerstromen met moleculaire zeven.

30 Het risico van corrosie door natte HF in dergelijke alkyleringen wordt tevens door toepassing van glycol volgens de uitvinding verminderd.

790 717 1

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het verwerken van een alkenische koolwaterstofstroom die in wezen bestaat uit een mengsel van veretherbare alkenen met zowel vier als vijf koolstofatomen, ter vorming van hoge octaangetalcomponenten voor mengbenzine, waarbij het mengsel in reactie wordt gebracht met methanol onder veretheringsomstandigheden ter verethering van de daarin aanwezige tertiaire alkenen en niet-omgezette koolwaterstoffen met vier koolstofatomen aansluitend uit het veretherde mengsel voor aansluitende katalytische verwerking worden afgedestilleerd, met
5 het kenmerk, dat vóór deze destillatie het veretherde, niet-omgezet methanol bevattende, mengsel in aanraking wordt gebracht met een onmengbare vloeibare glycolfase ter verwijdering van methanol uit het veretherde mengsel en ter verlaging van de methanolconcentratie in het mengsel tot niet meer dan 200 mol dpm, waarbij
10 de glycolfase, die het verwijderde methanol bevat, uit het veretherde mengsel wordt afgescheiden, en de fractie van niet-omgezette koolwaterstoffen aansluitend uit het veretherde mengsel afgedestilleerd geschikt wordt gemaakt voor alkylering of polymerisatie.
- 20 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat deze de extra trap omvat van het gefractioneerd destilleren van een hoeveelheid van de hogerkokende fractie ter afscheiding van een destillaat van koolwaterstoffen met overwegend elk vijf koolstofatomen uit een hogerkokende, ether-bevattende, hoeveelheid en het destillaat van koolwaterstoffen met overwegend elk
25 vijf koolstof-atomen als extra toevoer naar de veretheringsreactor wordt teruggevoerd.
3. Werkwijze volgens conclusies 1 - 2, met het kenmerk, dat deze de extra trappen omvat van het gefractioneerd
30 destilleren van het uit de afvoerstroom afgescheiden glycol ter verkrijging van een destillaat van methanol en een residu van

790 7171

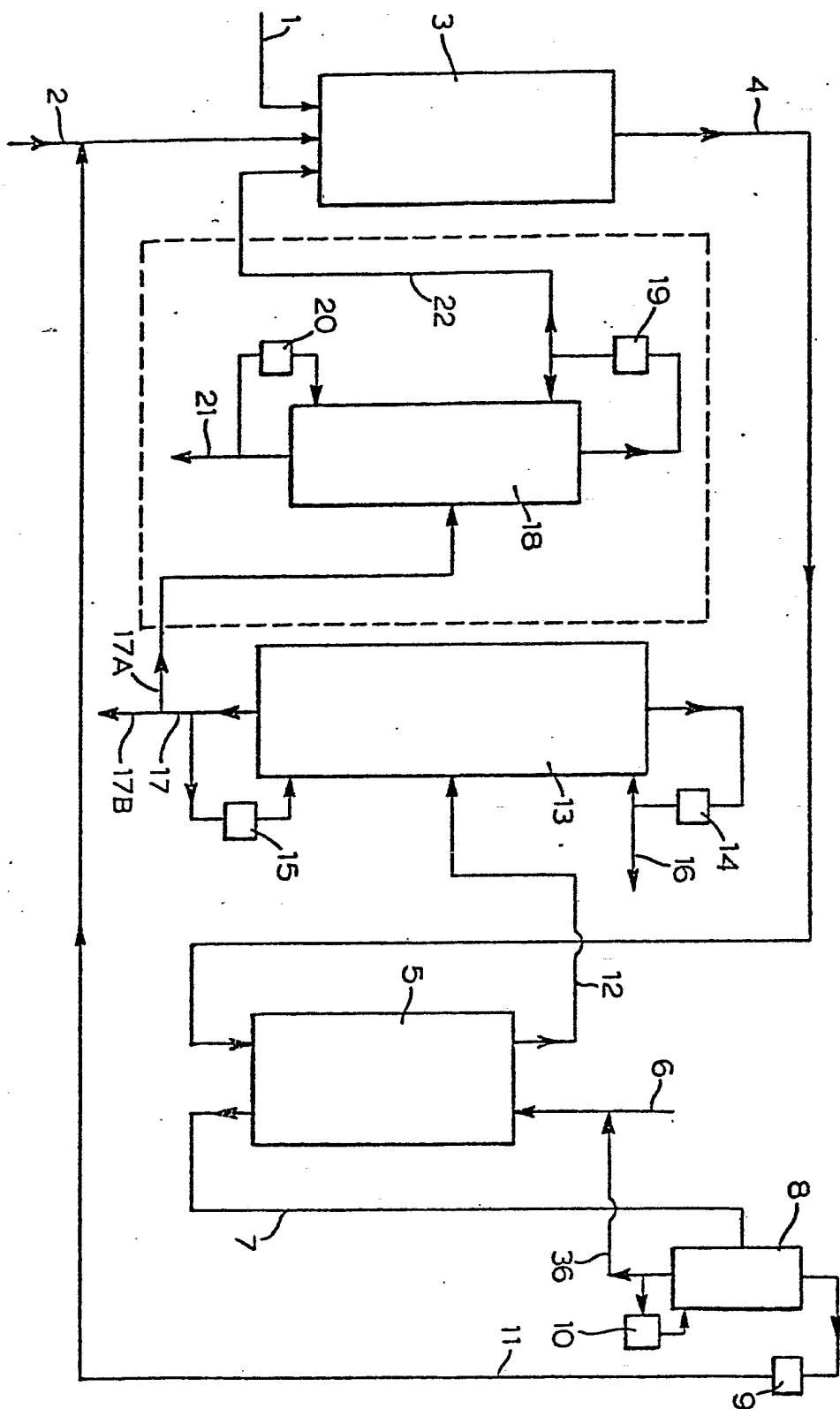
glycol, waarbij het destillaat van methanol als deel van de methanoltoevoer naar de veretheringsreactor wordt gerecirculeerd en het glycol-residu als de stroom van vloeibaar glycol naar de glycolcontacteenheid wordt gerecirculeerd.

- 5 4. Werkwijze volgens conclusies 1 - 3, met het kenmerk, dat de glycolcontacteenheid een tegenstroomvloeistof-vloeistofextractie-inrichting is.
5. Werkwijze volgens conclusies 1 - 3, met het kenmerk, dat het glycol ethyleenglycol is.
- 10 6. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het glycol ethyleenglycol is dat met de afvoer in een mol-verhouding van glycol tot afvoer van 0,1 - 4,0 in contact wordt gebracht.
7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk,
- 15 dat de molverhouding in het gebied van 0,20 - 0,70 ligt.
8. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de hoeveelheid van de hoogkokende fractie die extra gefractioneerd wordt gedestilleerd een hoeveelheid is in het gebied van 10 en 85% van deze fractie.
- 20 9. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat de hoeveelheid tussen 15 en 40% ligt.
10. Werkwijze voor het verwerken van een alkenisch koolwaterstofmengsel, dat veretherbare koolwaterstoffen met zowel vier als vijf koolstofatomen omvat, ter vorming van hoge octaangetal-componenten voor menging in benzine, waarin het mengsel
- 25 onder veretheringsomstandigheden met methanol in reactie wordt gebracht ter verethering van de daarin aanwezige tertiaire alkenen en de niet-omgezette koolwaterstoffen met vier koolstofatomen uit het veretherde mengsel voor aansluitende katalytische ver-
- 30 werking worden afgedestilleerd, met het kenmerk, dat het niet-omgezet methanol bevattende veretherde mengsel in aanraking wordt gebracht met een onmengbare vloeibare glycolfase ter verwijdering van methanol uit het veretherde mengsel en ter verlaging van de methanolconcentratie in het mengsel tot ten hoogste 200 mol dpm,

7907171

waarna aansluitend de glycolfase die het verwijderde methanol bevat uit het veretherde mengsel wordt afgescheiden alvorens niet-omgezette koolwaterstoffen met vier koolstofatomen uit het veretherde mengsel worden afgedestilleerd.

790 717 1



GULF CANADA LIMITED

7907171