

19



Octrooiraad  
Nederland

11 194237

12 C OCTROOI

21 Aanvraag om octrooi: 8500791

51 Int.Cl.<sup>7</sup>  
C07C11/09, C07C5/27

22 Ingediend: 19.03.1985

30 Voorrang:  
03.04.1984 LU 0000085285

43 Ter inzage gelegd:  
01.11.1985 I.E. 1985/21

44 Openbaargemaakt:  
01.06.2001 I.E. 2001/06

47 Dagtekening:  
02.10.2001

45 Uitgegeven:  
03.12.2001 I.E. 2001/12

73 Octrooihouder(s):  
Labofina S.A. te Brussel, België (BE).

74 Gemachtigde:  
Ir. H.J.G. Lips c.s. te 2596 HG Den Haag.

54 Werkwijze voor het isomeriseren van n-butenen tot isobuteen.

## Werkwijze voor het isomeriseren van n-butenen tot isobuteen

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het isomeriseren van n-butenen tot isobuteen door een gasvormige n-butenen bevattende voeding bij een temperatuur tussen 300 en 550°C in aanraking te

5 brengen met silicaliet als katalysator.

Een dergelijke werkwijze is bekend uit het Amerikaanse octrooischrift No. 4.414.423. Daarin wordt een werkwijze beschreven voor het vergroten van de toepassingsmogelijkheden van voedingen, die onder normale omstandigheden gasvormige alkenen bevatten, door een oligomerisatiereactie in ten minste twee stappen, die leidt tot de vorming van koolwaterstoffen met hoog kookpunt. Deze werkwijze kan worden

10 toegepast op voedingen die grote hoeveelheden propenen en butenen als uitgangsmaterialen bevatten. Onder normale omstandigheden vloeibare alkenen worden gevormd door oligomerisatie in een eerste stap, en deze worden omgezet in hogere oligomeren in een tweede stap.

Het doel van de in dit octrooischrift beschreven werkwijze is om goede opbrengsten van koolwaterstoffen met hoog kookpunt te geven. De eerste stap komt in wezen overeen met de werkwijze, zoals omschreven

15 in de aanhef. Daarbij worden de propeen- en buteen-bevattende voeding bij temperaturen tussen 275°C en 474°C in aanraking gebracht met een katalysator, die bestaat uit een molecuulzeef van een kristallijn silicaliet. Hierdoor wordt een uitstroom voortgebracht, die vloeibare alkenen bevat, waaronder C<sub>4</sub>-alkenen, waarvan isobuteen één van de drie isomeren is. De hoeveelheid C<sub>4</sub>-alkenen is daarbij evenwel gering. De werkwijze volgens deze eerste stap van het Amerikaans octrooischrift is daarom niet geschikt voor de

20 isomerisatie van n-butenen tot isobuteen met aanvaardbare opbrengst en selectiviteit.

Isobuteen vormt tegenwoordig een belangrijke grondstof voor de bereiding van tal van waardevolle verbindingen.

De maatregelen die worden genomen tegen het gebruik van tetra-ethyllood in brandstoffen hebben de olie-industrie er toe gebracht onderzoek te doen naar andere additieven, in het bijzonder van zuurstof

25 voorziene additieven, die het octaangehalte van brandstoffen verbeteren. Van deze additieven werd ingezien dat sommige van hen zeer doeltreffend waren, in het bijzonder de asymmetrische ethers en in het bijzonder methyltert-butylether (of MTBE). MTBE wordt bereid uit methanol en isobuteen.

Isobuteen wordt ook gebruikt als grondstof voor de bereiding van andere waardevolle verbindingen zoals tert-butylalcohol (oplosmiddel), tert-butylfenol (stabilisator) en polymeren met een klein molgewicht

30 (viscositeitsverbeteraar van smeerolie). De huidige capaciteit aan isobuteen maakt het echter niet mogelijk dat hoeveelheden van deze derivaten worden bereid die voldoende zijn om te voldoen aan de potentiële markt.

Er bestaat daarom behoefte aan een werkwijze die het mogelijk maakt op eenvoudige en economische wijze isobuteen te bereiden.

35 Volgens de uitvinding is nu gevonden, dat met de werkwijze zoals omschreven in de aanhef doelmatig isobuteen kan worden bereid onder toepassing van stoom.

De uitvinding voorziet daartoe in een werkwijze voor het isomeriseren van n-butenen tot isobuteen door een gasvormige n-butenen bevattende voeding bij een temperatuur tussen 300 en 550°C in aanraking te brengen met silicaliet als katalysator, met het kenmerk, dat men de isomerisatie uitvoert in aanwezigheid

40 van 0,5 tot en met 5 mol stoom per mol voeding.

Als uitgangsvoeding voor de werkwijze volgens de uitvinding kan worden gebruikt hetzij nagenoeg zuiver 1-buteen of nagenoeg zuiver 2-buteen of mengsels van deze beide isomeren of fracties die deze isomeren gemengd met andere koolwaterstoffen bevatten. De werkwijze volgens de uitvinding kan worden toegepast op voedingen waarvan het n-butenengehalte slechts 10 vol. % bedraagt.

45 De katalysator is een niet-gemodificeerde kristallijne silicapolymorf van het silicaliet-type. Dit is daartoe nagenoeg zuiver siliciumoxide, dat wil zeggen dat het siliciumoxide niet enige onzuiverheid of enig modificeermiddel, behalve sporen daarvan, bevat. Een werkwijze voor het bereiden van silicaliet en de structuur van silicaliet worden beschreven in het Amerikaanse octrooischrift No. 4.061.724.

De n-butenen bevattende voeding wordt in aanraking gebracht met silicaliet in aanwezigheid van stoom.

50 Zoals eerder vermeld, wordt silicaliet gebruikt als katalysator voor de oligomerisatie van alkenen, volgens het Amerikaanse octrooischrift No. 4.414.423. In dit verband zij tevens verwezen naar de Amerikaanse octrooischriften Nos. 4.417.086 en 4.417.088. Verrassend werd echter gevonden dat de aanwezigheid van water het niet alleen mogelijk maakt de levensduur van de katalysator te verlengen, maar in het bijzonder de voortbrenging van isobuteen begunstigt terwijl de vorming van zwaardere producten wordt verminderd.

55 Dankzij de aanwezigheid van stoom wordt de selectiviteit in isobuteen verhoogd met ongeveer 50%, terwijl de andere werkomstandigheden hetzelfde blijven. De term "selectiviteit in isobuteen" betekent het gewicht van gevormd isobuteen berekend op 100 gew.delen omgezette voeding. Een verbetering in selectiviteit

wordt al verkregen wanneer de behandeling van de voeding wordt uitgevoerd in aanwezigheid van een hoeveelheid water van ongeveer 0,5 mol water per mol voeding. Vergelijkingsproeven hebben aangetoond dat het de voorkeur heeft een molverhouding water:voeding in stand te houden die ongeveer 5 niet overschrijdt. De bovengrens varieert met de samenstelling van de voeding. De molverhouding water:voeding is bij voorkeur lager dan ongeveer 1,5 wanneer de behandelde voeding een n-butenengehalte van ongeveer 10 gew.% heeft. In het algemeen is de te gebruiken hoeveelheid water zodanig dat de molverhouding water:voeding is gelegen vanaf ongeveer 0,5 tot 3; deze verhouding kan echter hoger zijn als de voeding een hoog n-butenengehalte heeft.

De reactietemperatuur ligt in het algemeen in het traject vanaf ongeveer 300°C tot en met 550°C.

- 10 Temperaturen lager dan 300°C geven slechts zeer lage opbrengsten, terwijl temperaturen hoger dan 550°C leiden tot een afbraak van de reactieproducten.

In het algemeen is de temperatuur gelegen in het traject vanaf ongeveer 300 tot en met ongeveer 550°C, en meer in het bijzonder vanaf ongeveer 320 tot en met 475°C.

- 15 Een variatie van temperatuur tussen deze grenzen geeft niet enige aanzienlijke variatie van de verdeling van de gevormde producten.

De ruimtesnelheid per uur van het reactiemengsel, uitgedrukt in het gewicht van genoemd mengsel, behandeld per gewicht katalysator in 1 uur (WHSV), kan uiteenlopen vanaf ongeveer 5 tot en met 150. Zij hangt typerend af van de samenstelling van de voeding. Anderzijds maakt een hoge ruimtesnelheid per uur het mogelijk de selectiviteit van de werkwijze voor het vormen van isobuteen te verbeteren. Wanneer een voeding, die in wezen bestaat uit n-buteen wordt gebruikt, wordt de WHSV gekozen vanaf ongeveer 5 tot en met 100, terwijl met een voeding die ongeveer 10% n-buteen bevat, de WHSV wordt gekozen vanaf ongeveer 5 tot en met 20.

De reactie wordt in het algemeen uitgevoerd bij een absolute druk die tussen ruime grenzen kan uiteenlopen, in het algemeen vanaf subatmosferische drukken tot en met 50 bar (5000 kPa).

- 25 Typerende absolute drukken zijn gelegen in het traject vanaf 0,5 tot en met 20 bar (50 tot en met 2000 kPa).

Het is voordelig te werken bij niet te hoge drukken teneinde de bereiding van isobuteen te begunstigen.

- 30 De deskundige kan gemakkelijk de werkomstandigheden bepalen onder de hierboven gedefinieerde trajecten, die leiden tot de beste opbrengsten als functie niet alleen van de samenstelling van de behandelde voeding maar ook van de gezochte resultaten. Bepaalde omstandigheden, in het bijzonder een hoge WHSV, begunstigen de vorming van isobuteen met een lage omzettingssnelheid van de voeding. Onder deze omstandigheden is het voordelig het isobuteen terug te winnen uit de reactieproducten en dit vervolgen in kringloop terug te leiden teneinde het te onderwerpen aan een aanvullende behandeling in de aanwezigheid van verse voeding.

- 35 De werkwijze volgens de uitvinding kan worden gecombineerd met de werkwijze die is beschreven in de eveneens van aanvraagster afkomstige octrooiaanvraag No. 85 00789 van gelijke indieningsdatum en getiteld: "Werkwijze voor het bereiden van isobuteen". In deze laatste werkwijze wordt een propeen-bevattende voeding omgezet in een mengsel dat isobuteen en n-butenen, naast andere koolstoffen, bevat. Na desgewenst terugwinning van isobuteen, kan het mengsel worden behandeld met de werkwijze volgens de uitvinding teneinde de productiegraad van isobuteen te verbeteren.

De volgende voorbeelden dienen ter toelichting van de werkwijze volgens de uitvinding.

#### **Voorbeeld I**

- 45 1-buteen werd samen met stoom geleid over silicaliet bij een temperatuur van 302°C en onder een absolute druk van 1 bar (100 kPa) met een molverhouding water:voeding van 3,42 en een WHSV van 6,22.

85,6% 1-buteen werd omgezet en de selectiviteit in isobuteen was 13,33%.

Bij wijze van vergelijking werd een soortgelijk experiment uitgevoerd maar in de afwezigheid van water. De selectiviteit in isobuteen was slechts 7,79%.

#### **50 Voorbeeld II**

De werkwijze van voorbeeld I werd herhaald, maar met een molverhouding water:voeding van 1,66.

85,8% 1-buteen werd omgezet en de selectiviteit in isobuteen was 12,95%.

#### **Voorbeeld III**

- 55 Een voeding bevattende 60 gew.% isobutaan en 40 gew.% n-butenen, werd samen met stoom over silicaliet geleid bij een temperatuur van 319°C, bij een overdruk van 2 bar (200 kPa) en een WHSV van 5,3 en een molverhouding water:voeding van 0,88. 86,6% werd omgezet en de selectiviteit in isobuteen was 15,61%.

**Voorbeeld IV**

Een voeding bevattende 49 gew.% n-butenen, 41,6 gew.% n-butaan en 1,4 gew.% koolwaterstoffen met minder dan vier koolstofatomen, werd samen met de stoom geleid over silicaliet bij een temperatuur van 425°C, een absolute druk van 1,6 bar (160 pKa), en een WHSV van 31,1 en een molverhouding water:

5 :voeding van 1,16.

78,2% butenen werd omgezet en de selectiviteit in isobuteen was 14,03%.

**Voorbeeld V**

10 Een voeding bevattende 49 gew.% n-butenen, 49,6 gew.% n-butaan en 1,4 gew.% koolwaterstoffen met minder dan vier koolstofatomen, werd tezamen met stoom geleid over silicaliet bij een temperatuur van 325°C, een absolute druk van 1,6 bar (160 pKa), en een WHSV van 31,4 en een molverhouding water:voeding van 1,11.

79,4% butenen werd omgezet en de selectiviteit in isobuteen was 12,5%.

15 Dit voorbeeld toont aan, dat in het beschouwde traject van temperaturen vanaf 300 tot en met 500°C, een temperatuurvariatie praktisch van geen invloed is op de omzetting van de butenen en de selectiviteit in isobuteen.

Bij wijze van vergelijking werd dezelfde voeding doorgeleid maar in afwezigheid van stoom, terwijl de andere werkomstandigheden als volgt waren:

- temperatuur: 322°C
- 20 – absolute druk: 14,8 bar (1480 pKa)
- WHSV: 33,2

89% butenen werd omgezet, maar de selectiviteit in isobuteen was slechts 5,99%.

Dit voorbeeld toont aan dat de selectiviteit in isobuteen op een zeer laag niveau is, wanneer de reactie wordt uitgevoerd in afwezigheid van water.

25

**Conclusie**

30 Werkwijze voor het isomeriseren van n-butenen tot isobuteen door een gasvormige n-butenen bevattende voeding bij een temperatuur tussen 300 en 550°C in aanraking te brengen met silicaliet als katalysator, met het kenmerk, dat men de isomerisatie uitvoert in aanwezigheid van 0,5 tot en met 5 mol stoom per mol voeding.