



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **NR. 155661**

(51) Int. Cl.⁴ C 07 C 43/04, 41/06

(21) Patentsøknad nr. **821137**
(22) Inngivelsesdag **05.04.82**
(24) Løpedag **05.04.82**
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver **SNAMPROGETTI S.P.A.,**
Corso Venezia 16,
Milano,
Italia.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra **11.10.82**
(44) Utlegningsdag **26.01.87**
(72) Oppfinner **GIANCARLO PARET, Milano, Italia.**

(74) Fullmektig **Siv.ing. Audun Kristensen,**
J.K. Thorsens Patentbureau, A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært **10.04.81, Italia, nr 21032 A/81.**

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMGANGSMÅTE FOR KATALYTISK FREMSTILLING AV
TERT.-ALKYLETERE FRA ISOOLEFINER OG ALIFATISKE
ALKOHOLER.**

(57) Sammendrag **En fremgangsmåte for fremstilling av tertiære alkyletere fra isoolefiner og alifatisk alkohol i nærvær av en katalysator i form av sulfonerte styren-divinylbenzen-harpikser, ved at både den reaksjon som fører til dannelsen av tert-alkyleteren og separeringen av denne eter fra hydrokarbonene og forbindelser som følger den foregår i et enkelt plate-fraksjoneringsapparat hvori noen av platene er forsynt med lag av katalysator i form av kuler egnet for fremstilling av tert-alkyleteren, idet den oppnådde eter trekkes ut som et hovedsakelig rent bunnprodukt.**

(56) Anførte publikasjoner **Ingen.**

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av tert.-alkyletere fra isoolefiner og alifatiske alkoholer i nærvær av en katalysator i form av kuler av sulfonerte styren-divinylbenzen-harpikser, hvor både omsetningen som fører til dannelsen av tert.-alkyleteren og separeringen av tert.-alkyleteren fra hydrokarbonene og ledsagende forbindelser foregår i en eneste kolonne, idet alkoholen tilføres nær toppen av kolonnen og hydrokarbonene inneholdende isoolefinet tilføres i en posisjon under alkoholtilførselsstedet og den oppnådde eter trekkes ut som et hovedsakelig rent bunnprodukt, og det særegne ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at man anvender en platedestillasjonskolonne hvor noen av platene er forsynt med et katalysatorlag og katalysatorlagene er neddykket i den alkoholholdige væske som gjennomstrømmes av dampene, idet isoolefinet innføres i en posisjon slik at i det minste to plater forsynt med katalysatorlag befinner seg på et nivå over tilførselsstedet og i det minste en plate forsynt med katalysatorlag befinner seg på et nivå under dette.

Disse trekk ved oppfinnelsen fremgår av patentkravet.

Oppfinnelsen vedrører spesielt fremstilling av metyl-tert.-butyleter og metyl-tert.-amyleter fra isobutylen og metanol henholdsvis fra isoamylene og metanol.

I den etterfølgende beskrivelse henvises det for enkelhets skyld til fremstilling av metyl-tert.butyleter, men fremgangsmåten er også fullt ut gjennomførbar for fremstilling av alle andre tert.alkyletere, da forskjellene mellom kokepunktene for komponentene og produktene er av samme størrelsesorden.

Metyl-tert.butyletere (MTBE) fremstilles ved den kjente teknikkens stand ved reaksjon mellom isobuten, som vanligvis innholdes i forskjellige prosentandeler i en C_4 -hydrokarbonfraksjon, med metan i nærvær av en passende katalysator som generelt består av sulfonerte styren-divinylbenzen-harpikser,

med en temperatur som kan variere fra vanlig temperatur til omtrent 100°C.

I praksis er ikke isobuten tilgjengelig i industriell målestokk og det skal derfor vises til det ovennevnte tilfellet med C₄-hydrokarbon-fraksjonen som inneholder isobuten.

Reaksjonen er en likevektsreaksjon og hvis metanolmengden som anvendes er nær den støkiometriske mengde er isobutenomdannelsen 90% eller litt mer ved disse temperaturer og dette gir en tilfredsstillende reaksjonsgrad.

Hvis høyere omdannelser kreves må et overskudd av metanol anvendes og dette må da separeres fra reaksjonsproduktet og resirkuleres, og i dette tilfellet oppnås omdannelser på noe mer enn 95% under rimelige betingelser, eller alternativt må reaksjonsproduktet separeres og restblandingen føres til et annet reaksjonstrinn, som på nytt under omtrent støkiometriske betingelser muliggjør at det kan oppnås omdannelser på omtrent 99%.

Der foreligger imidlertid et problem med at for å gjennomføre denne operasjon, er det nødvendig at man fordamper C₄-komponentene to ganger og anvender to reaktorer og to destillasjonskolonner slik at investeringer og driftsomkostninger øker. Europeisk patentansøkning 8860 publisert 19. mars 1980 foreslår en metode for å overvinne de nevnte problemer, med å tilføre en blanding inneholdende isobuten og metanol til destillasjonskolonne fylt med katalysator egnet for fremstilling av MTBE, hvori katalysatoren også virker som destillasjons-fyllmaterial slik at det dannes MTBE og dette MTBE separeres samtidig fra C₄-komponentene.

Den metode som er beskrevet i den nevnte patentansøkning lider imidlertid av visse alvorlige mangler forbundet med det forhold at katalysatoren virker som destillasjonskolonne-fyllmaterial og må derfor tilfredsstille spesielle krav, spesielt

kravet til et lavt trykkfall. Av denne grunn anvendes den anbragt i sekker som danner et belte og dette gir et stort volum for passeringen av dampen og væsken, men katalysatoren er på den annen side vanskelig å fremstille og fylle i kolonnen.

Metoden beskrevet i den nevnte europeiske patentansøking lider også av den ulempe at den kontinuerlige fase inne i kolonnen representeres av dampfasen, mens den disperse fase er væskefasen, og dette fører til lave MTBE utbytter da reaksjonen foregår i praksis i dampfasen.

Metoden fører også til mulighet for dannelselse av vesentlige dimer-mengder på grunn av at der er et alkoholunderskudd i dampfasen.

Det er nå overraskende funnet at det er mulig å unngå alle de nevnte ulemper ved å gjennomføre både reaksjonen som fører til dannelselse av tert-alkyleter (MTBE) og dennes separering fra hydrokarbonene og de forbindelser som følger den i et enkelt plate-fraksjoneringsapparat hvori noen av platene er forsynt med lag av katalysator i form av kulder basert på sulfonert styren-divinylbenzen-harpiks, egnet for fremstilling av tert-alkyleter (MTBE).

Ved den foreliggende oppfinnelse tilføres hydrokarbontilførselen inneholdende isoolefiner til en platefraksjoneringskolonne hvori noen av platene er forsynt med lag av katalysator bestående av kuler av sulfonerte styren-divinylbenzen-harpikser og er skilt fra hverandre enten ved grupper av fraksjoneringsplater eller enkle fraksjoneringsplater. Selve alkoholen tilføres i nærheten av toppen av kolonnen, foretrukket over det siste katalysatorlag og noen plater (mellom 4 og 8) under det punkt hvor tilbakeløpet innføres. Isoolefinet reagerer med alkoholen på platene forsynt med katalysatorlagene, som er neddykket i væsken inneholdende alkoholen og hvorigjennom dampene bobler, den fremstilte eter separeres fra de andre

155661

4

komponenter ved fraksjoneringsplatene og ved platene forsynt med katalysatorlagene til oppnåelse av et bunnprodukt i form av hovedsakelig ren eter, og som topp-produkt de tilførte hydrokarboner og eventuelt alkoholen i form av en azeotrop med tilførsel-hydrokarbonene.

Fremgangsmåten i tilfellet med MTBE i samsvar med oppfinnelsen omfatter tilførsel av C_4 -hydrokarbontilførselen inneholdende isobuten til en platefraksjoneringskolonne hvori noen av platene er forsynt med lag av katalysator bestående av kuler av sulfonerte styren-divinylbenzen-harpikser egnet for dannelsen av MTBE og som er skilt fra hverandre enten ved grupper av fraksjoneringsplater eller enkle fraksjoneringsplater, selve metanolen tilføres i nærheten av toppen av kolonnen og foretrukket over det siste katalysatorlag og mellom 4 og 8 plater det punkt hvor tilbaketilførsen innføres. Isobutenet reagerer med metanolen på platene forsynt med katalysatorlagene, som er neddykket i væsken inneholdende metanol og hvorigjennom dampene bobler, og det fremstilte MTBE separeres fra de andre komponenter både ved fraksjoneringsplatene og platene forsynt med katalysatorlag til å gi som bunnprodukt hovedsakelig ren MTBE og som topp-produkt de andre C_4 -hydrokarboner enn isobutenet, pluss metanol i mengden tilsvarende azeotropen.

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen gjennomføres ved et trykk på mellom 500 og 1000 KPa.

Hydrokarbon-tilførselen inneholdende isoolefinet tilføres til platekolonnen i samsvar med oppfinnelsen i en posisjon slik at i det minste to plater inneholdende katalysatorlag befinner seg over tilførselsstedet og i det minste en plate omfattende et katalysatorlag er under tilførselsstedet. Dampene fremstilt ved fraksjoneringskolonne-gjenkokeren bobler gjennom katalysatorlagene, som foretrukket har et antall på ikke under 3, og metanol og isobuten reagerer deri i væskefasen som dekker hvert katalysatorlag.

Katalysatoren har form av kuler med en diameter mellom 0,5 og 1 mm og tykkelsen av hvert katalysatorlag er av størrelsesorden 1 m.

Væsken tilstede på hver plate inneholdende katalysatoren strømmer til den underliggende destillasjonsplate ved hjelp av en eller flere konvensjonelle terskler, og katalysatorene forblir alltid neddykket i væsken.

Katalysatoren tilbakeholdes på hver plate ved at den inneslutes av trådnetting idet minste ved bunn og topp og dette hindrer den fra å unnslippe.

Oppfinnelsen vil fremgå klarere ved hjelp av den etterfølgende detaljerte beskrivelse under henvisning til den vedføyde tegning som viser fraksjoneringsplatene 1 og 2a hvorpå det er anbragt et katalysatorlag 3 som holdes på plass ved hjelp av trådnetting 4 og 5. Væsken følger banen angitt av pilene 6 og passerer gjennom katalysatorlaget. Dampen følger den oppovergående bane vist ved pilen 7. En utførelsesform av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen fremgår av det etterfølgende utførelseseksempel.

EKSEMPEL

En destillasjonskolonne ble bygget opp under anvendelse av flensede rørseksjoner med diameter 10 cm og lengde 100 cm, inneholdende 6 klokke-destillasjonsplater (to bobleklokker pr. plate). Kolonnen ble bygget opp ved alternerende 1 m rørseksjoner fulle av katalysatorer og seksjoner inneholdende seks plater, til å gi totalt seks seksjoner over tilførselen og to seksjoner under. Kolonnen ble tilført 2 kg/h C_4 inneholdende 50% isobuten.

Det ble opprettholdt et tilbakeløpsforhold på 1:1 og 575 g metanol ble tilført sammen med tilbakeløpet. Arbeidstrykket var 800 KPa og arbeidstemperaturen var 60 - 150°C. Topp-

produktet besto av 1035 g C_4 inneholdende 30 g metanol og 5 g isobuten.

Det ble oppnådd 1540 g praktisk ren MTBE som bunnprodukt.

PATENTKRAV

Fremgangsmåte for fremstilling av tert.-alkyletere fra iso-olefiner og alifatiske alkoholer i nærvær av en katalysator i form av kuler av sulfonerte styren-divinylbenzen-harpikser, hvor både omsetningen som fører til dannelse av tert.-alkyleteren og separeringen av tert.-alkyleteren fra hydrokarbonene og ledsagende forbindelser foregår i en eneste kolonne, idet alkoholen tilføres nær toppen av kolonnen og hydrokarbonene inneholdende isoolefinet tilføres i en posisjon under alkoholtilførselsstedet og den oppnådde eter trekkes ut som et hovedsakelig rent bunnprodukt,

k a r a k t e r i s e r t v e d at man anvender en platedestillasjonskolonne hvor noen av platene er forsynt med et katalysatorlag og katalysatorlagene er neddykket i den alkoholholdige væske som gjennomstrømmes av dampene, idet isoolefinet innføres i en posisjon slik at i det minste to plater forsynt med katalysatorlag befinner seg på et nivå over tilførselsstedet og i det minste en plate forsynt med katalysatorlag befinner seg på et nivå under dette.

155661

