

(19)



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

(11) 1009182

(12) C OCTROOI²⁰

(21) Aanvraag om octrooi: 1009182

(51) Int.Cl.⁶
C07C2/08, C10G17/00

(22) Ingediend: 15.05.98

(30) Voorrang:
15.05.97 IT MI97A001129

(41) Ingeschreven:
17.11.98 I.E. 99/01

(47) Dagtekening:
19.05.99

(45) Uitgegeven:
01.07.99 I.E. 99/07

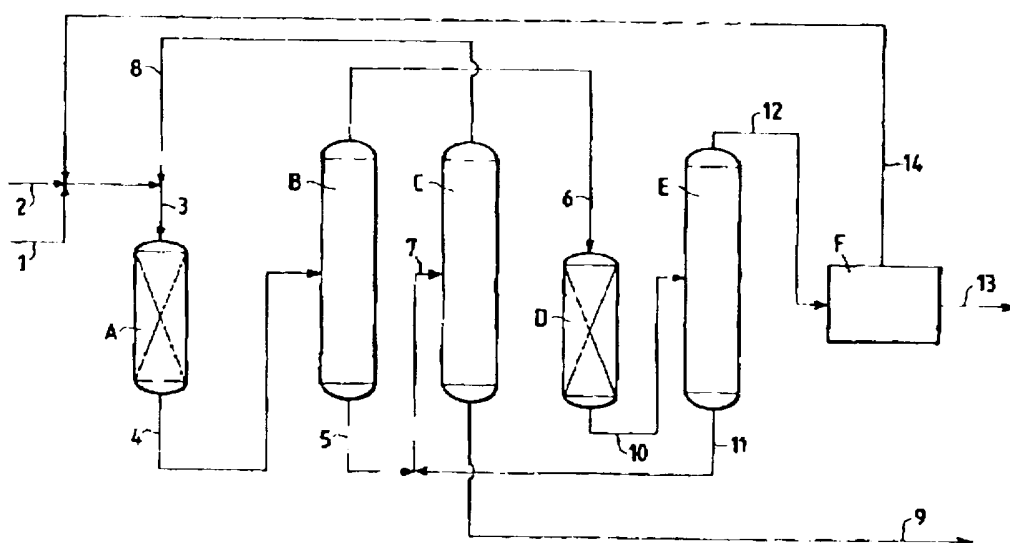
(73) Octrooihouder(s):
SNAMPROGETTI S.p.A. te San Donato
Milanese, Italië (IT).

(72) Uitvinder(s):
Marco Di Girolamo te San Donato Milanese
(IT)
Lorenzo Tagliabue te Cusano Milanino (IT)

(74) Gemachtigde:
Mr. Drs. S.U. Ottevangers c.s. te 2508 DH Den
Haag.

(54) Werkwijze voor de productie van koolwaterstoffen met een hoog octaangetal door selectieve dimerisatie van isobuteen.

(57) Een werkwijze wordt beschreven voor de productie van koolwaterstoffen met een hoog octaangetal uitgaande van koolwaterstoffracties, bevattende isobuteen door selectieve dimerisatie met zure katalysatoren, gekenmerkt doordat de dimerisatiereactie wordt uitgevoerd in aanwezigheid van primaire alcoholen en alkylethers/ isobuteen van meer dan 0,1 en een molaire verhouding primaire alcoholen/ isobuteen van minder dan 0,2, werkend bij voorkeur bij een reactietemperatuur tussen 30 en 120°C, bij een druk van minder dan 5 MPa en toevoerruimtesnelheden van minder dan 30 h⁻¹.



NL C 1009182

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Titel: Werkwijze voor de productie van koolwaterstoffen met een hoog octaangetal door selectieve dimerisatie van isobuteen.

BESCHRIJVING

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de productie van koolwaterstoffen met een hoog octaangetal, verkregen door de selectieve dimerisatie-
5 reactie van isobuteen uit koolwaterstofrestanten en in mindere mate van mogelijk lineaire butenen, in aanwezigheid van redelijke hoeveelheden van primaire alcoholen en alkylethers, welke de productie van hogere selectiviteiten van de kant van de katalysator bevoordelen. Het verkregen meng-
10 sel kan vervolgens gehydrogeneerd worden met conventionele methoden teneinde een product te verkrijgen met een verdere verbetering in de octaankarakteristieken.

Om milieutechnische redenen wordt de samenstelling van brandstoffen opnieuw geformuleerd; de "Clean Air Act Amend-
15 ments" (CAAA) in de Verenigde Staten geven algemene richtlijnen welke waarschijnlijk met enkele variaties overgenomen zullen worden door andere landen in de nabije toekomst.

In het kort is de algemene tendens in de richting van de productie van brandstoffen, welke beter verbranden
20 en minder verdampbare emissies hebben. De nieuwe maatregelen voor het bereiken van dit doel zijn de volgende (voor meer specifieke details zie b.v. G.H.Unzelman, Fuel Re-
formulation, 31(2), (1993), 41 en D.Sanfilippo, F.Ancillotti, M.Marchionna, Chim. & Ind., 76, (1994), 32, en de referen-

ties daarin):

- geoxygeneerde verbindingen zullen een toenemende rol gaan spelen als brandstofcomponenten;
- het gehalte van aromatische verbindingen zal sterk gereduceerd worden met name van benzeen;
- er zal een reductie zijn in de vluchtigheid van brandstoffen teneinde verdampingsverliezen te minimaliseren;
- het gehalte aan lichte olefines, fotochemisch reactieve verbinding en precursors verantwoordelijk voor de vorming van atmosferische ozon, zal regeeduceerd worden;
- zowel het zwavelgehalte als het uiteindelijke kookpunt van de brandstoffen zullen ook gereduceerd worden.

Al deze maatregelen zullen daarom leiden tot de noodzakelijkheid van het plannen van nieuwe bereidingswijzen welke positief bijdragen aan het voldoen aan bovengenoemde eisen.

Zowel de zuurstof bevattende verbindingen waaraan de CAAA een fundamentele rol hebben toegekend in toekomstige gereformuleerde brandstoffen zowel voor het verhogen van het octaangetal als voor het verschaffen van zuurstof, blijken ook zuivere koolwaterstofproducten met name aantrekkelijk te zijn.

Van deze is het alkylaat met name onderscheiden aanzien het een hoog octaangetal heeft, een lage vluchtigheid en praktisch geen olefinen en aromaten bevat. Het alkylatieproces in de vloeibare fase is een reactie tussen isoparaaffinische koolwaterstoffen, zoals b.v. isobutaan en olefines, b.v. propeen, buteen, penteen en aanverwante mengsels, in aanwezigheid van een zure katalysator voor de productie van C₇-C₉-koolwaterstoffen met een hoog octaangetal om te gebruiken in brandstoffen (zie b.v. A.Corma, A.Martinez, Catal. Rev. - Sci. Eng., 35 (1993), 483 en referenties daarin).

Het belangrijkste probleem van het alkylatieproces is te wijten aan het feit dat met de toenemende milieumaatregelen zowel traditionele processen (met waterstoffluoride- en zwavelzuur) aanzienlijke moeilijkheden hebben welke hun toekomst onzeker maken: het proces met waterstoffluoride wegens de toxiciteit van dit zuur, met name in dichtbevolkte gebieden, en dat met zwavelzuur wegens de grote productie van zuurafval en tevens door de sterk corrosieve kracht van de katalysator.

Alternatieve processen met vaste zure katalysatoren zijn in de fase van ontwikkeling maar hun commerciële toepasbaarheid moet nog bewezen worden.

Anderzijds wordt een koolwaterstofproduct van dit type steeds meer gevraagd door zijn octaankarakteristieken (hoog Research Octane Number (RON) en Motor Octane Number (MON)) en die welke betrekking hebben op hun kookpunt (weinig vluchtig maar laag eindpunt) welke het plaatsen in de categorie van samenstellingen welke buitengewoon interessant zijn voor het verkrijgen van brandstoffen die overeenstemmen met de huidige milieuvoorschriften.

Daarenboven hebben koolwaterstofproducten met een hoog octaangetal zoals die gegenereerd door de alkyleringsreactie, ook een lage gevoeligheid (verschil tussen RON en MON) en het is bekend dat ethers zoals MTBE, ETBE, TAME, enz. gunstig reageren op de verminderde gevoeligheid van de brandstof, daarbij hun al hoge octaangehalte verder verhogend.

Dit betekent dat er vele voordelen zijn in het combineren van een verzadigd koolwaterstofproduct met een hoog octaangetal, zoals alkylaar, met ethers zoals MTBE. Daarbij staat de gezamenlijke aanwezigheid van aanzienlijke hoeveelheden van deze twee producten ook toe het gehalte van ongewenste componenten zoals aromaten, olefines en zwavel, aan-

zienlijk te verminderen door verdunning.

In raffinage, een alternatief proces voor het verkrijgen van producten met vergelijkbare karakteristieken met alkylaat kan geboden worden door de hydrogenering van
5 de zogenaamde "polymere" brandstof.

Het oligomerisatieproces (vaak ten onrechte in het raffinageveld polymerisatie genoemd) werd wijd verspreid gebruikt gedurende de jaren 1930 - 1940 om laagkokende C_3 - C_4 -olefines in brandstof om te zetten. De werkwijze leidt
10 tot de productie van een brandstof met een hoog octaangetal (RON ongeveer 97) maar met een hoge gevoeligheid door het strikt olefinische karakter van het product (voor meer specifieke details over het proces zie: J.H.Gary, G.E.Handwerk: "Petroleum Refining: Technology and Economics", 3e ed.,
15 M.Dekker, New York (1994) 250).

Typische olefines welke geoligomeriseerd worden zijn hoofdzaak propeen, welke licht hogere dimeren geeft of oligomeren afhankelijk van het gebruikte proces, en isobuteen welke hoofdzakelijk dimeren geeft maar altijd vergezeld van
20 grote hoeveelheden van hogere oligomeren.

Met name wat betreft de oligomerisatie van isobuteen is het bekend dat deze reactie uitgevoerd kan worden in batch, semi-continu of continu, in zowel de gas-vast fase als vloeibare fase, in het algemeen bij temperaturen tussen
25 50 en 300°C en bij atmosferische druk of bij zulke drukken dat de reagentia vloeibaar blijven, indien geschikt geacht.

Typische katalysatoren voor de industriële oligomerisatie van isobuteen worden weergegeven door fosforzuur, in het algemeen gedragen op een vastedragers (b.v. kiezelgoer),
30 of zure harsen met kationuitwisseling. De laatste laten mildere condities toe voor zowel temperatuur als druk om te gebruiken dan met gedragen fosforzuur (100°C en 1 - 2 MPa versus 200 - 220°C en 3 - 10 MPa).

Andere katalysatoren zijn ook beschreven in de literatuur zowel vloeibare zuren als zwavelzuur of sulfonzuur derivaten en vaste stoffen zoals b.v. silico-alumina, gemengde oxiden, zeolieten, gefluoreerde of gechlloreerde alumina's enz.; anderzijds heeft geen van deze katalysatoren het tot op heden mogelijk gemaakt om een industrieel proces op te zetten zoals in het geval van gedragen fosforzuur (F.Asinger, "Mono-olefins: Chemistry and Technology", Pergamon Press, Oxford, blz. 435 - 456) en in dat van kationische harsen (G.Scharfe, Hydrocarbon Proc., april 1973, 171).

Uit het oogpunt van het product is het belangrijkste probleem van deze werkwijze het feit dat de oligomerisatiefase zware oligomeren zoals trimeren (selectiviteit van 15 tot 30%) en tetrameren (selectiviteit van 1 - 2%) van isobuteen worden geproduceerd in bovenmatig hoge percentages. Tetrameren vallen volledig buiten de brandstoffractie aangezien zij te hoogkokend zijn en derhalve een duidelijk verlies vormen in de brandstofopbrengst; met betrekking tot trimeren (of hun gehydrogeneerde derivaten) is het wenselijk om hun concentratie sterk te reduceren aangezien hun kookpunt (170 - 180°C) aan de limiet van de toekomstige specificaties met betrekking tot het eindpunt van opnieuw geformuleerde brandstoffen is.

Anderzijds het probleem van minimaliseren van de vorming van hogere oligomeren tot dimeren met percentages van minder dan 10% is een probleem dat typerend is voor de oligomerisatie van isobuteen, zoals ook gespecificeerd in de literatuur (C.T.O'Connor, M.Kojima, K.W.Schumann, Appl. Catal., 16 (1985), 193).

Dit niveau van zware verbindingen is analoog aan dat van een alkylaar en wordt nog steeds getolereerd in de brandstofpool.

Uit het bovenbeschrevene is het duidelijk dat er een brede interesse is in het verkrijgen van nieuwe dimerisatieprocessen van isobuteen welke de synthese van een hogere kwaliteit product toestaan voor het bereiken van grotere selectiviteiten.

Verrassenderwijs is nu gevonden dat bij het uitvoeren van de selectieve dimerisatiereactie van isobuteen in aanwezigheid van redelijke hoeveelheden primaire alcoholen en alkylethers, de bereiding van een fractie van oligomeren selectief wordt verkregen, hoofdzakelijk rijk aan dimeren (meer dan 90%) en praktisch zonder tetrameren en hogere oligomeren (minder dan 0,05%), bevattende kleine hoeveelheden van dimere ethers.

Het reactieproduct is vervolgens bij voorkeur gehydrogeneerd teneinde een volledig verzadigd eindproduct te geven met een hoog octaangetal en lage gevoeligheid. De hydrogenering kan worden uitgevoerd met conventionele methoden, zoals b.v. beschreven in F.Asinger: "Mono-olefins: Chemistry and Technology", Pergamon Press, Oxford, blz.455.

Bij wijze van voorbeeld geeft tabel I aan het octaangetal en relatieve kookpunten van sommige van de producten zoals verkregen met het proces van de onderhavige uitvinding.

TABEL I

	<u>Product</u>	<u>RON</u>	<u>MON</u>	<u>Kookpunt (°C)</u>
25	diisobutenen	100	89	100 - 105
	isoöctaan	100	100	99
	triisobutenen	100	89	175 - 185
	gehydrogeneerde triisobutenen	101	102	170 - 180

De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding voor de productie van koolwaterstoffen met een hoog octaangetal uitgaande van koolwaterstoffracties bevattende isobuteen, door de selectieve dimerisatie met zure katalysatoren, is

gekenmerkt doordat de reactie wordt uitgevoerd bij aanwezigheid van primaire alcoholen in een zodanige hoeveelheid, dat in de voeding een molaire verhouding primaire alcoholen + alkylethers/isobuteen van meer dan 0,1, bij voorkeur tussen 0,1 en 0,7, en een verhouding primaire alcohol/isobuteen van minder dan 0,2, bij voorkeur tussen 0,005 en 0,1.

Er dient op gewezen te worden dat in het geval van C₄-koolwaterstofstromen welke ook lineaire olefines bevatten, waargenomen is dat ten minste een deel van de laatste omgezet kan worden door reactie met isobuteen tot een koolwaterstofproduct zonder hun octaangetal te bedreigen. Het heeft ook de voorkeur een verrijkingsbehandeling uit te voeren door middel van een pre-isomerisatie van de interne lineaire olefines, welke een gunstige uitwerking zou hebben op het octaangetal van het mengsel.

De werkwijze zoals hierin geclaimd, kan worden toegepast op fracties welke isobutaan, isobuteen, n-butaan en n-butenen bevatten.

Hoewel een grote verscheidenheid van bronnen beschikbaar is voor het verschaffen van deze stromen, betreffen de meest gebruikelijke daarvan diegene afkomstig van dehydrogenatieprocessen van isoparaffines, uit FCC-eenheden en stromen afkomstig van stoomkraken.

Wanneer de stromen van stoomkraken diolefines bevatten naast de gewenste mono-olefines is het nodig deze te elimineren door een typerende verwijderingsbehandeling (b.v. extracties of selectieve hydrogeneringen).

Evenals de koolwaterstofcomponenten omvat de stroom, als boven beschreven, primaire alcohol (in sterk molaire ondermaat in verhouding tot de iso-olefines) en alkylether.

De gebruikte primaire alcohol kan worden gekozen uit primaire alcoholen bevattende van 1 - 6 koolstofatomen: methanol en/of ethanol hebben de voorkeur.

De gebruikte alkylether kan worden gekozen uit die, welke 5 - 10 koolstofatomen bevatten: MTBE (methyl-tert-butylether), ETBE (ethyl-tert-butylether), MSBE (methyl-sec-butylether), ESBE (ethyl-sec-butylether) of mengsels daar
5 van hebben de voorkeur.

De isobuteen samen met de koolwaterstofstroom waarin deze zich bevindt, wordt samen met de primaire alcohol en alkylether, in sterk stoechiometrische ondermaat, in contact gebracht met de zure katalysator waar de dimerisatie
10 plaatsvindt. De primaire alcohol wordt vrijwel volledig omgezet onder de reactiecondities tot dimere ether.

De aanwezigheid van een constant niveau van primaire alcohol in de reactoren is fundamenteel voor het verkrijgen van de gewenste hoge selectiviteiten aangezien het het gebruik van een katalytisch deeltje met de juiste activiteit
15 mogelijk maakt.

Het gegeven van werken met de correcte katalytische activiteit maakt de reactie meer controleerbaar ook vanuit een thermisch oogpunt met een consequente verbetering in
20 de kwaliteit van het product.

De hoeveelheid alkylether welke naar de reactoren wordt gestuurd, is zodanig dat afhankelijk van de werkomstandigheden het ofwel verder geproduceerd dan wel gedeeltelijk ontleed kan worden: in het laatste geval, als het het
25 ontledingsproces van een endotherme ether is, kan een deel van de warmte ontwikkeld in de dimerisatiereactie worden geabsorbeerd en daarmee verder bijdragen aan de temperatuurcontrole in de reactor. Daarenboven kan de alcohol, vrijgekomen bij de ontleding van de ether, naast reageren met de katalysator reageren met de dimeren en butenen aanwezig in de
30 reactor.

Het optimale niveau van de som van primaire alcohol en alkylether welke aanwezig moeten zijn in het reactie-

milieu teneinde selectiviteiten voor dimeren dicht bij of meer dan 90 gew.% te verkrijgen, is afhankelijk van de samenstelling van de koolwaterstoflading.

5 Wanneer de lading bestaat uit C_4 -koolwaterstof-
fracties, welke isobuteen bevatten in een hoeveelheid tus-
sen 10 en 30 gew.% en n-butenen in een hoeveelheid tussen
25 en 50 gew.%, is het aan te raden, teneinde betere resul-
taten te verkrijgen, te werken met een molaire verhouding
van primaire alcohol + alkylether/isobuteen van tussen 0,2
10 en 0,6.

 Wanneer de lading bestaat uit C_4 -koolwaterstof-
fracties, bevattend isobuteen in een hoeveelheid van tussen
30 en 60 gew.%, n-butenen in een hoeveelheid van meer dan
30 gew.% en C_4 -paraffines in een hoeveelheid van minder dan
15 15 gew.%, is het aan te raden, teneinde betere resultaten
te verkrijgen, te werken met een molaire verhouding van
primaire alcohol + alkylether/isobuteen van tussen 0,1 en
0,6.

 Wanneer de lading bestaat uit C_4 -koolwaterstof-
20 fracties, bevattend isobuteen in een hoeveelheid van tussen
28 en 60 gew.%, C_4 -paraffines in een hoeveelheid van meer
dan 30 gew.% en n-butenen in een hoeveelheid van minder dan
10 gew.%, is het aan te raden, teneinde betere resultaten
te verkrijgen, te werken met een molaire verhouding van
25 primaire alcohol + alkylether/isobuteen van tussen 0,3 en
0,6.

 Wanneer de lading bestaat uit C_4 -koolwaterstof-
fracties, bevattend isobuteen in een percentage van meer
dan 80 gew.%, is het aan te raden, teneinde betere resulta-
30 ten te verkrijgen, te werken met een molaire verhouding van
alcohol + alkylether/isobuteen van tussen 0,5 en 0,7.

Tabel II geeft aan de gemiddelde samenstellingen van
typische C_4 -koolwaterstoffracties afkomstig van verschillen-

de bronnen (FCC, stoomkraken, dehydrogeneren van isobutaan, stromen van isobuteen met een hoge concentratie).

TABEL II

Typisch percentage samenstelling van C₄-stromen

	Stoom- kraken	FCC	Dehydro- genering	Concentra- tie isobu- teen
5				
isobuteen	30-46	10-25	45-55	> 90
n-butenen	35-60	25-50		< 10
10 C ₄ -verz.	4-8	30-60	45-55	< 10

Voor ladingen afwijkend van die gebruikelijk verkrijgbaar zijn in de industriële praktijk kan worden waargenomen dat de toevoeging van aanzienlijke hoeveelheden van lineaire olefines met betrekking tot de ladingssamenstellingen, als boven genoemd, een lichte toename veroorzaakt in de selectiviteit voor dimeren en daarom een beperkte reductie in de lagere grenzen van de molaire verhouding van primaire alcohol + alkylether/isobuteen als eerder aangegeven. Daarentegen veroorzaakt een toename in het gehalte van verzadigde koolwaterstoffen een lichte verslechtering in de selectiviteit en daarom is de waarde van de onderste limiet van de verhouding licht toegenomen.

Een ruime verscheidenheid aan zure katalysatoren kan worden gebruikt voor deze werkwijze, waaronder deze b.v., minerale zuren zoals zwavelzuur, BF₃, gedragen fosforzuur, geschikt gemodificeerde zeolieten, heteropolyzuren en gesulfoneerde polymere harsen, b.v. Amberlyst 15 en Amberlyst 35 enz. kunnen worden genoemd. Van deze katalysatoren heeft het gebruik van macrorooster-gesulfoneerde harsen, in het algemeen copolymeren van styreen en benzeen, de voorkeur; de karakteristieken van deze harsen zijn ruimschoots beschreven in de literatuur (zie b.v. A.Mitschker, R.Wagner, P.M.Lange: "Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals",

M.Guisnet, ed., Elsevier, Amsterdam (1988), 61).

Een brede verscheidenheid aan uitvoeringsomstandigheden kan worden gebruikt voor de productie van koolwaterstoffen met een hoog octaangetal in de gewenste selectiviteiten door de werkwijze van de onderhavige uitvinding. Het is mogelijk in de dampfase te werken of in de vloeistof-dampfase maar de werkomstandigheden in de vloeibare fase hebben de voorkeur.

De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding kan zowel onder batch als continu werken, in aanmerking genomen dat de laatste veel voordeliger zijn in industriële praktijk. De gekozen reactorconfiguratie kan optioneel gekozen worden uit vast bed, buisvormig vast bed, adiabatisch, geroerd en tenslotte kolomreactor, welke ook de scheiding van de producten toestaat (een beschrijving over het algemeen gebruik van deze technologie wordt gegeven in b.v.: J.L.De Garmo, V.N.Paruledar, V.Pinjala: Chem. Eng. Progr., maart 1992, 43).

Het bereik van deze uitvoeringsomstandigheden, werkend in vloeibare fase, omvat een brede variëteit van werkwijze-omstandigheden welke hieronder beschreven worden.

De druk is bij voorkeur superatmosferisch om de reagentia vloeibaar te houden in het algemeen onder 5 MPa, bij voorkeur tussen 0,2 - 2,5 MPa. De reactietemperatuur ligt bij voorkeur tussen 30 en 120°C. De toevoerruimtesnelheden van de alcohol-koolwaterstofstroom moeten bij voorkeur minder dan 30 h^{-1} , met meer voorkeur tussen 1 en 15 h^{-1} zijn.

De isobuteen wordt hoofdzakelijk omgezet in de reactiezone, maar ook een deel van de n-olefines kan worden omgezet tot bruikbaar product; voor het grootste gedeelte zijn er geen beperkingen in de concentratie van iso-olefine in de koolwaterstoffractie zelfs indien het de voorkeur heeft om de concentraties tussen 2 en 60% te hebben;

1009182

er zijn geen beperkingen in de verhouding tussen isobuteen en lineaire olefines. Opgemerkt dient te worden dat in het geval van stromen afkomstig van de dehydrogenatie van isobutaan er geen significante concentraties van lineaire butenen in de lading zijn.

De werkwijze volgens de uitvinding kan worden uitgevoerd met name door middel van de volgende basisstappen:

- a) het aan een dimerisatiereactor toevoegen van de koolwaterstoffractie bevattende isobuteen samen met een stroom bestaande uit primaire alcoholen en een stroom bevattende alkylethers;
- b) het sturen van het product, komende uit de dimerisatiereactor, naar een fractioneringskolom van waaruit de kop een stroom wordt verkregen die niet-gereageerd isobuteen en kleine hoeveelheden ethers en alcoholen bevat en van waaruit de bodem een stroom bevattende dimeren en alkylethers wordt verwijderd;
- c) het sturen van de stroom bevattende niet-gereageerd isobuteen naar een tweede reactor om de conversie van isobuteen te vervolmaken;
- d) het sturen van het product dat de tweede reactor verlaat naar een tweede fractioneringskolom van waaruit de kop een stroom wordt verkregen bevattende C_4 -koolwaterstoffen en primaire alcoholen en van waaruit de bodem een stroom bevattende C_4 -koolwaterstoffen, dimeren en alkylethers wordt verwijderd;
- e) het sturen naar een derde fractioneringskolom van de bodemstromen verwijderd uit de twee fractioneringskolommen het verkrijgen van het gewenste koolwaterstofproduct aan de bodem en een stroom bevattende alkylethers aan de kop, welke wordt teruggevoerd naar de eerste reactor;
- f) het sturen van een stroom komende uit de kop van de tweede fractioneringskolom naar een scheidingseenheid van de pri-

maire alcoholen welke vervolgens teruggevoerd worden naar de eerste reactor.

Een aanbevolen processchema wordt getoond in de bijgevoegde figuur teneinde een duidelijker illustratie van de
5 onderhavige uitvinding te verschaffen.

De stroom (1) bevat isobuteen, samengevoegd aan de toevoer van primaire alcohol (2) (methanol), wordt toegevoerd aan een eerste reactie (A) waarin de C_4 -iso-olefine selectief wordt omgezet in dimeren.

10 De stroom (4) uit de reactor (A) wordt gestuurd naar een scheidingskolom (B) waarin een stroom (6) wordt verwijderd aan de kop, in hoofdzaak bevattende niet-omgezet-
te olefines, alkylether (MTBE) en alcohol (methanol) in zoda-
danige hoeveelheden dat de molaire verhoudingen als boven
15 gespecificeerd, wordt voldaan, waarbij aan de onderkant een
stroom (5) wordt verwijderd welke hoofdzakelijk omvat dime-
ren, oligomeren, ethers van dimeren en alkylether (MTBE).

Deze stroom (5) wordt gestuurd naar een scheidingskolom (C) waarin een stroom wordt verwijderd aan de kop,
20 hoofdzakelijk bevattend alkylether (MTBE), teruggevoerd naar de reactor (A), terwijl aan de bodem het synthese-
product wordt verkregen in hoofdzaak bestaand uit dimeren en kleine hoeveelheden oligomeren en ethers van dimeren.

De stroom (6) wordt toegevoerd aan een tweede reactor (D) waarin het aanwezige isobuteen selectief wordt om-
25 gezet in dimeren. Het effluent (10) uit de reactor (D) wordt afgescheiden in een kolom (E) waarvan een bodemstroom (11)
wordt verwijderd, in hoofdzaak bevattende alkylether (MTBE) en dimeren, welke wordt gestuurd tezamen met de stroom (5)
30 naar kolom (C).

Eventueel kan de stroom (12) aan de kop worden behandeld teneinde de alcohol (methanol) te verwijderen welke zich daarin bevindt in een eenheid (F) welke b.v. kan be-

staan uit een absorptiesysteem voor de primaire alcohol op moleculaire zeven of een extractie van de alcohol zelf met water. In beide gevallen kan de teruggewonnen alcohol (14) gestuurd worden naar de reactie terwijl de koolwaterstof-
5 stroom (13) gebruikt kan worden in vervolgstappen.

Een voorbeeld wordt nu gegeven voor een betere illustratie van de uitvinding zonder de beschermingsomvang op enige wijze te beperken.

Voorbeeld 1

10 Onder verwijzing naar het diagram in de figuur wordt een koolwaterstofstroom, bevattende 50 gew.% isobuteen van het type dat verkregen werd door de dehydrogenering van isobutaan, omgezet in aanwezigheid van geschikte hoeveelheden methanol en MTBE in een koolwaterstofproduct met hoog
15 octaantal bevattend ongeveer 90 gew.% di-isobutenen, de rest bestaat uit trimeren van isobutenen en ethers van di-isobutenen.

De tabellen III en IV laten met verwijzing naar de bijgevoegde figuur zien de hoeveelheden van de verschillen-
20 de stromen van de fabriek, aangegeven in kg/h, gew.%, Kmol/h en mol-%.

De reactoren (A) en (D) werken bij een temperatuur aan de uitgang van 70°C resp. 75°C en beide op een werkdruk van 2 MPa.

25 De molaire verhouding methanol + MTBE/isobuteen is 0,375 in reactor (A) en 0,154 in reactor (B).

De overeenkomstige molaire verhoudingen methanol/isobuteen zijn 0,008 in reactor (A) en 0,017 in reactor (B).

De gebruikte katalysator is een commerciële macroporeuze gesulfoneerde hars van het type Amberlyst 35, geproduceerd door Rohm & Haas Co.
30

TABEL III (eerste deel)

kg/h	1	2	3	4	5	6	7
Isobuteen	1000,0	0,0	1008,5	98,2	0,0	98,2	8,5
Isobutaan	1000,0	0,0	1070,4	1070,4	0,0	1070,4	70,4
C ₈	0,0	0,0	12,9	829,8	829,8	0,0	909,3
C ₁₂	0,0	0,0	0,0	83,5	83,5	0,0	91,6
Methanol	0,0	2,3	4,6	1,0	0,0	1,0	0,0
MTBE	0,0	0,0	581,9	586,1	584,9	21,2	581,9
C ₉ -ethers	0,0	0,0	0,0	9,3	9,3	0,0	10,2
	2000,0	2,3	2678,3	2678,3	1487,6	1190,7	1672,0

5

10

gew. %	1	2	3	4	5	6	7
Isobuteen	50,00	0,00	37,65	3,67	0,00	8,24	0,51
Isobutaan	50,00	0,00	39,97	39,97	0,00	89,90	4,21
C ₈	0,00	0,00	0,48	30,98	55,78	0,00	54,39
C ₁₂	0,00	0,00	0,00	3,12	5,61	0,00	5,48
Methanol	0,00	100,00	0,17	0,04	0,00	0,08	0,00
MTBE	0,00	0,00	21,72	21,88	37,98	1,78	34,80
C ₉ -ethers	0,00	0,00	0,00	0,35	0,63	0,00	0,61
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

15

20

TABEL III (tweede deel)

kg/h	8	9	10	11	12	13	14
Isobuteen	6,5	0,0	12,5	8,5	4,0	4,0	0,0
Isobutaan	70,4	0,0	1070,4	70,4	1000,0	1000,0	0,0
C ₈	12,9	896,4	79,5	79,5	0,0	0,0	0,0
C ₁₂	0,0	91,6	8,1	8,1	0,0	0,0	0,0
Methanol	0,0	0,0	2,3	0,0	2,3	0,0	2,3
MTBE	581,9	0,0	16,9	16,9	0,0	0,0	0,0
C ₉ -ethers	0,0	10,2	0,9	0,9	0,0	0,0	0,0
	673,7	998,3	1190,7	184,4	1006,3	1004,0	2,3

gew. %	8	9	10	11	12	13	14
Isobuteen	1,26	0,00	1,05	4,61	0,40	0,40	0,00
Isobutaan	10,46	0,00	89,90	38,19	99,38	99,60	0,00
C ₈	1,92	89,79	6,68	43,11	0,00	0,00	0,00
C ₁₂	0,00	9,18	0,68	4,41	0,00	0,00	0,00
Methanol	0,00	0,00	0,19	0,01	0,23	0,00	100,00
MTBE	86,36	0,00	1,42	9,18	0,00	0,00	0,00
C ₉ -ethers	0,00	1,03	0,08	0,49	0,00	0,00	0,00
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

1009182

TABEL IV (eerste deel)

kmol/h	1	2	3	4	5	6	7
Isobuteen	17,825	0,000	17,977	1,750	0,000	1,750	0,152
Isobutaan	17,206	0,000	18,418	18,418	0,000	18,418	1,212
C ₈	0,000	0,000	0,115	7,396	7,396	0,000	8,105
C ₁₂	0,000	0,000	0,000	0,496	0,496	0,000	0,544
Methanol	0,000	0,071	0,143	0,030	0,000	0,030	0,000
MTBE	0,000	0,000	6,601	6,649	6,409	0,240	6,601
C ₉ -ethers	0,000	0,000	0,000	0,055	0,065	0,000	0,071
	35,03	0,07	43,25	34,80	14,37	20,44	16,60

mol-%	1	2	3	4	5	6	7
Isobuteen	50,88	0,00	41,56	5,03	0,00	8,56	0,91
Isobutaan	49,12	0,00	42,58	52,92	0,00	90,12	7,26
C ₈	0,00	0,00	0,27	21,25	51,48	0,00	48,57
C ₁₂	0,00	0,00	0,00	1,43	3,45	0,00	3,26
Methanol	0,00	100,00	0,33	0,09	0,00	0,15	0,00
MTBE	0,00	0,00	15,26	19,10	44,61	1,17	39,55
C ₉ -ethers	0,00	0,00	0,00	0,19	0,45	0,00	0,43
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

1009182

TABEL IV (tweede deel)

kmol/h	8	9	10	11	12	13	14
Isobuteen	0,151	0,000	0,223	0,152	0,071	0,071	0,000
Isobutaan	1,212	0,000	18,418	1,212	17,206	17,206	0,000
C ₈	0,115	7,989	0,709	0,709	0,000	0,000	0,000
C ₁₂	0,000	0,544	0,048	0,048	0,000	0,000	0,000
Methanol	0,000	0,000	0,072	0,000	0,071	0,000	0,071
MTBE	6,601	0,000	0,192	0,192	0,000	0,000	0,000
C ₉ -ethers	0,000	0,071	0,006	0,006	0,000	0,000	0,000
	8,08	8,61	19,67	2,32	17,35	17,28	0,07

mol-%	8	9	10	11	12	13	14
Isobuteen	1,87	0,00	1,13	6,53	0,41	0,41	0,00
Isobutaan	15,00	0,00	93,64	52,26	99,18	99,59	0,00
C ₈	1,43	92,84	3,60	30,55	0,00	0,00	0,00
C ₁₂	0,00	6,33	0,25	2,08	0,00	0,00	0,00
Methanol	0,00	0,00	0,37	0,02	0,41	0,00	100,00
MTBE	81,70	0,00	0,98	8,28	0,00	0,00	0,00
C ₉ -ethers	0,00	0,83	0,03	0,27	0,00	0,00	0,00
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

1009182

C o n c l u s i e s :

=====

1. Werkwijze voor de bereiding van koolwaterstoffen met een hoog octaangetal uitgaande van koolwaterstoffracties bevattende isobuteen, door selectieve dimerisatie met zure katalysatoren, gekenmerkt doordat de dimerisatiereactie
5 wordt uitgevoerd in aanwezigheid van primaire alcoholen en alkylethers in een dusdanige hoeveelheid dat in de voeding een molaire verhouding primaire alcoholen + alkylethers/isobuteen van meer dan 0,1 en een molaire verhouding primaire alcoholen/isobuteen van minder dan 0,2 aanwezig is.
- 10 2. Werkwijze volgens conclusie 1, werkend bij een reactietemperatuur van tussen 30 en 120°C en bij een druk van minder dan 5 MPa en een toevoerruimtesnelheid van minder dan 30 h⁻¹.
- 15 3. Werkwijze volgens conclusie 1, waarin de molaire verhouding in de toevoer van primaire alcoholen + alkylethers/isobuteen ligt tussen 0,1 en 0,7.
4. Werkwijze volgens conclusie 1, waarin de molaire verhouding in de toevoer van primaire alcoholen/isobuteen tussen 0,05 en 0,1 ligt.
- 20 5. Werkwijze volgens conclusie 1, waarin de lading bestaat uit koolwaterstoffracties bevattende isobuteen in een hoeveelheid tussen 10 en 30 gew.% en n-butenen in een hoeveelheid tussen 25 en 50 gew.% en de molaire verhouding primaire alcoholen + alkylethers/isobuteen tussen 0,2 en 0,6
25 ligt.
6. Werkwijze volgens conclusie 1, waarin de lading bestaat uit koolwaterstoffracties bevattende isobuteen in een hoeveelheid tussen 30 en 60 gew.% en n-butenen in een hoeveelheid van meer dan 30 gew.% en C₄-paraffines in een hoeveelheid van minder dan 15 gew.%, en de molaire verhouding
30

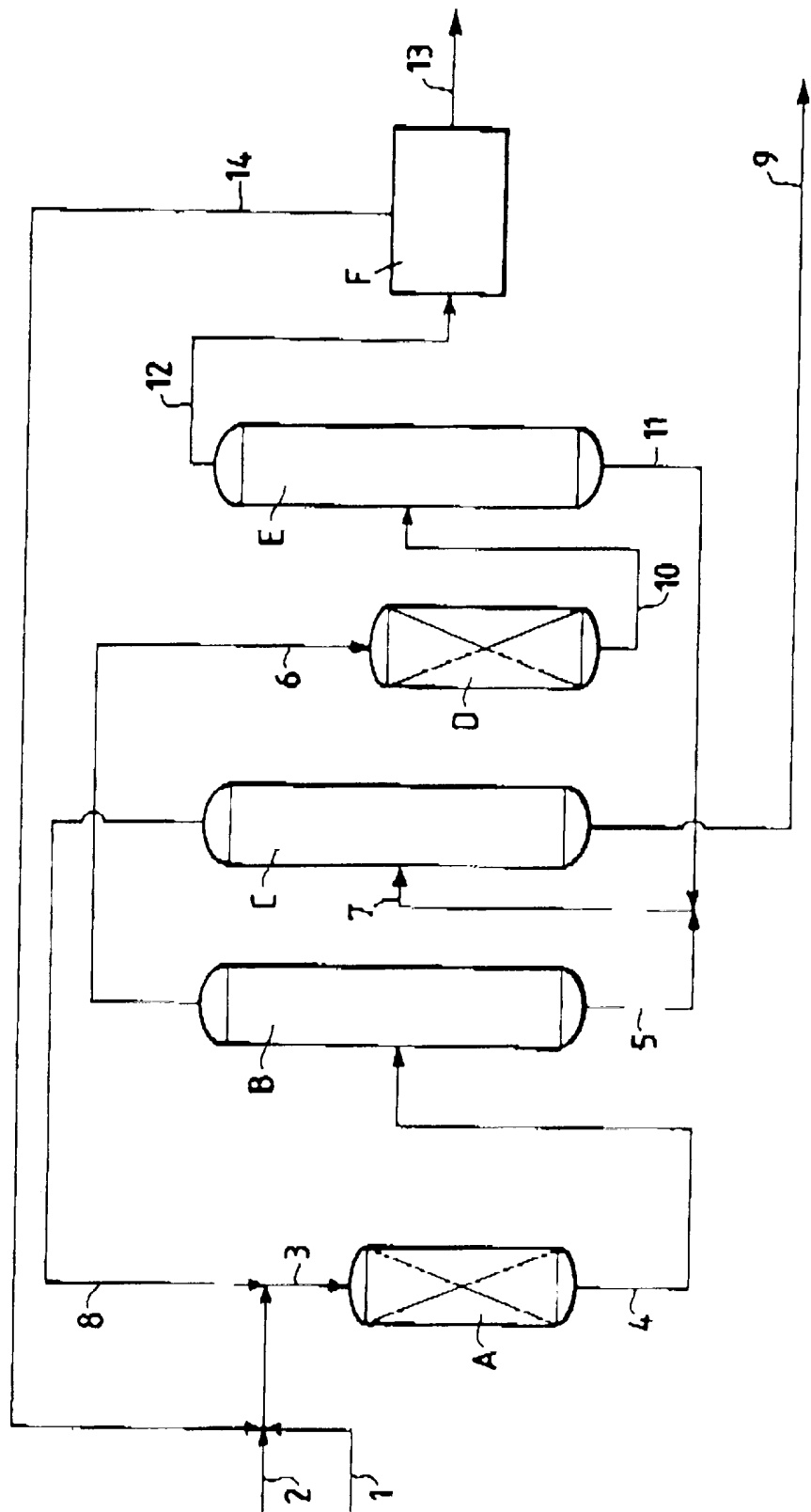
primaire alcoholen + alkylethers/isobuteen tussen 0,1 en 0,6 ligt.

7. Werkwijze volgens conclusie 1, waarin de lading bestaat uit koolwaterstoffracties bevattende isobuteen in een hoeveelheid tussen 30 en 60 gew.% en C₄-paraffines in een hoeveelheid van meer dan 30 gew.% en n-butenen in een hoeveelheid van minder dan 10 gew.%, en de molaire verhouding primaire alcoholen : alkylethers/isobuteen tussen 0,3 en 0,6 ligt.
8. Werkwijze volgens conclusie 1, waarin de lading bestaat uit koolwaterstoffracties bevattende isobuteen in een hoeveelheid van meer dan 80 gew.% en de molaire verhouding primaire alcoholen + alkylethers/isobuteen tussen 0,5 en 0,7 ligt.
9. Werkwijze volgens conclusie 1, waarin de ruimtesnelheden in de voeding tussen 1 en 15 h⁻¹ liggen.
10. Werkwijze volgens conclusie 1, waarin de primaire alcohol 1 - 6 koolstofatomen bevat.
11. Werkwijze volgens conclusie 10, waarin de primaire alcohol wordt gekozen uit methanol en/of ethanol.
12. Werkwijze volgens conclusie 1, waarin de alkylether van 5 - 10 koolstofatomen bevat.
13. Werkwijze volgens conclusie 12, waarin de alkylether wordt gekozen uit MTBE, ETBE, MSBE, ESBE of mengsel daarvan.
14. Werkwijze volgens ten minste één van de voorgaande conclusies, omvattende de volgende basisstappen:
- a) het aan een dimerisatiereactor toevoeren van koolwaterstoffracties bevattende isobuteen samen met een stroom bevattende primaire alcoholen en een stroom bevattende alkylethers;
 - b) het sturen van het product uit de dimerisatiereactor naar een fractioneringskolom waaruit een stroom wordt verkregen bevattende niet-gereageerd isobuteen en kleine hoeveel-

heden ethers en alcoholen en uit de bodem daarvan een stroom bevattende dimeren en alkylethers verwijderd wordt;

- 5 c) het sturen van een stroom bevattende niet-gereageerd isobuteen naar een tweede reactor teneinde de omzetting van isobuteen te vervolmaken;
- d) het sturen van het product uit de tweede reactor naar een tweede fractioneringskolom van waar uit de kop een stroom wordt verkregen bevattende C₄-koolwaterstoffen en primaire alcoholen en vanuit de bodem een stroom bevattende C₄-koolwaterstoffen, dimeren en alkylethers wordt verwijderd;
- 10 e) het sturen naar een derde fractioneringskolom van de bodemstromen verwijderd uit de twee fractioneringskolommen ter verkrijging van het gewenste koolwaterstofproduct aan de bodem daarvan en een stroom bevattende alkylethers aan de kop daarvan, welke wordt teruggevoerd naar de eerste reactor;
- 15 f) het sturen van de stroom komende uit de kop van de tweede fractioneringskolom naar een scheidingseenheid van de primaire alcoholen welke vervolgens wordt teruggevoerd naar
- 20 de eerste reactor.

009182



Octrooiaanvraag Nr: **1009182****RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK**

Van belang zijnde literatuur

Categorie *	Vermelding van literatuur met aanduiding, voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of figuren.	Van belang voor conclusie(s) Nr.:	International Patent Classification (IPC)
X	EP-A 0.048.893 (H.-D. Köhler; EC Erdölchemie) 7 april 1982 * blz. 4, r. 4 - 10; blz. 5, r. 14 - 25, blz. 7, r. 1 - 14; blz. 15, r. 18 - blz. 16, r. 16 *	1 - 5	C07C2/08 C10G17/00

Y	EP-A 0.466.954 (Smith, L.A. Jr.; Chem. Res. & Lic. Co.) 22 januari 1992 * blz. 6, r. 39 - 48 *	1 - 3	Onderzochte gebieden van de techniek, gedefinieerd volgens IPC 6

Y	US-A 4.375.576 (Smith, L.A. Jr.; Chem. Res. & Lic. Co.) 1 maart 1983 * kolom 2, r. 41 - 50 *	1 - 3	C07C2/08 C07C2/14 C07C2/18 C07C2/28 C07C11/02 C10G50/00

A	EP-A 0.745.576 (Marchionna, M. e.a.; Snamprogetti S.p.A) 4 december 1996 * blz. 5, r. 25 e.v. *	1 - 13	Computerbestanden

			Epodoc PAJ WPI

Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op:

* Verklaring van de categorie-aanduiding: zie apart blad

Omvang van het onderzoek: **volledig**

Onderzochte conclusies:

Niet (volledig) onderzochte conclusies met redenen:

Datum waarop het onderzoek werd voltooid: **5 maart 1999**Vooronderzoeker: **M. van Leijen**

Categorie van de vermelde literatuur:

- X: op zichzelf van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- Y: in samenhang met andere geciteerde literatuur van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- A: niet tot de categorie X of Y behorende van belang zijnde stand van de techniek
- O: verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek
- P: literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum
- T: niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding
- E: colliderende octrooiaanvraag
- D: in de aanvraag genoemd
- L: om andere redenen vermelde literatuur
- &: lid van dezelfde octroofamilie; corresponderende literatuur

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE
STAND VAN DE TECHNIEK, UITGEVOERD IN OCTROOIAANVRAGE NR.1009182**

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooigeschriften genoemd in het rapport.

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau 17 maart 1999

De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad gegarandeerd; de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

In het rapport genoemd octrooi- geschrift	datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
EP-A 0.048.893	07-04-82	DE-A 3.036.481	19-05-82
		JP-A 57.088.129	01-06-82
EP-A 0.466.954	22-01-92		
US-A 4.375.576	01-03-83		
EP-A 0.745.576	04-12-96	IT-A 1.951.140	02-12-96
		CA-A 2.176.667	02-12-96
		CN-A 1.141.908	05-02-97
		NO-A 962.242	02-12-96
		US-A 5.723.687	03-03-98