

---

Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8104676**

Nederland

⑲ NL

---

- ⑤4 **Werkwijze voor het waardevol maken van C<sub>4</sub>-alkeenfrakties.**
- ⑤1 Int.Cl<sup>3</sup>.: C07C2/00, B01J27/12, B01J21/02.
- ⑦1 Aanvrager: Institut Francais du Pétrole te Rueil Malmaison, Frankrijk.
- ⑦4 Gem.: Ir. H. Mathol c.s.  
Octrooi- en Merkenbureau van Exter  
Willem Witsenplein 3 & 4  
2596 BK 's-Gravenhage.

- 
- ②1 Aanvraag Nr. 8104676.
- ②2 Ingediend 14 oktober 1981.
- ③2 Voorrang vanaf 16 oktober 1980.
- ③3 Land van voorrang: Frankrijk (FR).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 8022204 .
- ⑥2 --

- 
- ④3 Ter inzage gelegd 17 mei 1982.

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

---

Korte aanduiding: Werkwijze voor het waardevol maken van  $C_4$ -alkeenfrakties.

Door aanvraagster wordt als uitvinders genoemd: Jean COSYNS, Bernard JUGUIN, Jean-François LE PAGE, Jean MIQUEL.

De ontwikkeling van verschillende stoomkraakwerkwijzen en het katalytisch kraken van nafta's en van gasoliën stelt een  $C_4$ -fraktie ter beschikking die na extractie van butadieen, in hoofdzaak een mengsel van butenen, isobuteen, butaan en isobutaan 5 bevat waarvan het raadzaam is deze waardevol te maken.

De alkenen, butenen en isobutenen kunnen worden toegepast voor de petrochemische syntheses van meer bewerkelijke produkten (alkanolen, aldehyden, zuren, nitrillen, enzovoort), doch de hoeveelheden van deze  $C_4$ -frakties zijn in het algemeen te belangrijk 10 of kunnen tenminste zeer belangrijk worden om deze wijze van waardevol maken uitsluitend in aanmerking te nemen.

Een tweede wijze van waardevol maken omvat dat men deze  $C_4$ -fraktie terugvoert naar de kraakeenheid (kraken met stoom) of de katalytische kraakeenheid, na hydrogenering van de alkenen; doch 15 het in de gehydrogeneerde fraktie aanwezige isobutaan, dat meer dan 50 gew.% van de betreffende fraktie voorstelt, verschaft hier geen voldoende belangrijke etheenopbrengsten en leidt tevens tot een belangrijke vorming van methaan dat vrijwel uitsluitend toepasbaar is als brandstof.

20 Een derde wijze van waardevol maken van de  $C_4$ -fraktie bestaat er uit dat men na hydrogeneren van deze fraktie het n-butaan van het isobutaan scheidt door destilleren en naar de stoomkraakeenheid slechts het n-butaan terug te voeren, waarbij men het isobutaan behoudt voor andere, meer voordelige toepassingen, zoals 25 bijvoorbeeld een alkylering ter vorming van isoalkaanbenzines. Niettemin bedragen de etheen- en propeenopbrengsten, bij een aldus uitgevoerde stoomkraakwerkwijze, niet meer dan 38 resp. 20 gew.%, en bedraagt de vorming van methaan ongeveer 25 gew.%.

30 Een vierde wijze voor het waardevol maken van de  $C_4$ -fraktie omvat dat men de alkenen van deze fraktie alkyleert met het isobutaan dat zij bevat, om de opbrengsten aan benzines zo hoog mogelijk te maken. In de alkyleringstrap is het gedrag van isobuteen echter minder gunstig dan dat van de butenen ter verkrijging

van een benzine met een hoog octaangehalte; de onderzoeks (of "Clair") octaangetallen van de alkyleringsprodukten van de n-butenen zijn namelijk veel hoger dan die van de alkyleringsprodukten van isobuteen.

5 Om deze vierde werkwijze te verbeteren kan men, in eerste trap eerst de  $C_4$ -fraktie onderwerpen aan een polymerisatie waarbij men er voor zorgt dat de globale omzettingen van de n-butenen die de fraktie bevat, lager blijven dan 10% en waarbij men tenminste 90% isobuteen omzet (bij voorkeur voert men tenminste een omzetting  
10 van 92% van het isobuteen uit); welke koolwaterstof in hoofdzaak wordt omgezet in dimeren en trimeren van isobuteen; daarna onderwerpt men het aldus verkregen produkt aan een fraktionering om enerzijds een eerste fraktie te verkrijgen die men naar de alkyle-ringseenheid voert en anderzijds een tweede fraktie die men naar  
15 een benzine voorraadvat voert, nadat deze aan een gehele of gedeeltelijke hydrogenering is onderworpen. De eerste fraktie, die naar de alkyleringszone is geleid, bevat voor het grootste gedeelte butaan en isobutaan en butenen die tijdens de polymerisatie niet zijn omgezet. Een dergelijke werkwijze is beschreven in de Britse  
20 octrooiaanvraag 2.017.746.

De onderhavige uitvinding vormt een verbetering van deze Britse octrooiaanvraag 2.017.746 voor het waardevol maken van de  $C_4$ -fraktie en omvat dat men de  $C_4$ -alkeenfraktie niet onderwerpt aan een eenvoudige polymerisatiereactie, zoals hierboven is be-  
25 schreven, doch aan zowel een polymerisatiereactie als een isomerisatiereactie, waarbij men niet alleen een selektieve omzetting van isobuteen in  $C_8$ -dimeren en  $C_{12}$ -trimeren verkrijgt, doch eveneens de dubbele binding van buteen-1 verplaatst en derhalve het grootste gedeelte van buteen-1 omzet in butenen-2, om onder de uitvoerings-  
30 omstandigheden en met de gekozen katalysatoren, een samenstelling te verkrijgen die tamelijk dicht de samenstelling benadert welke overeenkomt met het thermodynamische evenwicht. De andere bestanddelen van de voeding worden tijdens de isomerisatiereactie vrijwel niet omgezet. Deze omzetting van buteen-1 in butenen-2 is van  
35 wezenlijk belang bij de alkyleringsreactie die na de fraktionering van het isomerisatie-effluent wordt uitgevoerd, daar de door alkylering van butenen-2 verkregen produkten een octaangehalte bezitten

dat duidelijk groter is dan dat van de alkyleringsprodukten afkomstig van buteen-1 (de alkyleringsprodukten verkregen uitgaande van buteen-2 bezitten een onderzoeksoctaangetal dat 5 tot 7 punten groter is dan dat verkregen uitgaande van buteen-1).

5 De werkwijze volgens de uitvinding maakt het in het geval van een voeding die afkomstig is van een katalytische kraakwerkwijze (in het algemeen tamelijk rijk aan isobutaan), bovendien mogelijk een voedingstype te verkrijgen, voor de alkyleringseenheid van buteen-2 met isobutaan, wat betekent dat de alkyleringsvoeding  
10 meestal als zodanig kan worden toegepast in een alkyleringseenheid zonder uitwendige toevoer (of met een geringe toevoer) van isobutaan.

De werkwijze volgens de uitvinding is schematisch weergegeven in de bijgaande tekening.

15 De C<sub>4</sub>-alkeenfractie, die in het algemeen in dit stadium isobutaan, n-butaan, buteen-1, butenen-2, isobuteen en weinig of geen butadieen (in het algemeen minder dan 2 gew.% en bij voorkeur minder dan 0,7 gew.% butadieen) bevat kan eerst eventueel via leiding 1 in een droogzone 2 worden geleid. Dit drogen wordt op be-  
20 kende wijze uitgevoerd, bijvoorbeeld door de fractie door een moleculaire zeef, bij voorkeur een zeef van het type 3A, te leiden. De aldus gedroogde fractie wordt via leiding 3 in een selectieve polymerisatiezone 4 geleid, waarin het isobuteen van de fractie hoofdzakelijk wordt omgezet in dimeren en trimeren van isobuteen.

25 In de polymerisatiezone zijn de omstandigheden zodanig dat isobuteen reageert tot omzettingspercentages van meer dan 95 gew.% en zelfs meer dan 96 gew.%, terwijl de globale omzettingen van de n-butenen (buteen-1 en butenen-2 cis en trans) lager blijven dan of gelijk zijn aan 3 gew.% en bij voorkeur lager zijn dan 2 gew.%,  
30 zelfs 1%.

De polymerisatiereacties worden in het algemeen uitgevoerd in tegenwoordigheid van een katalysator die bijvoorbeeld is aangebracht in de vorm van een vast bed, bij een temperatuur van ongeveer 30 tot 400°C, onder een druk van ongeveer 0,1 tot 20 MPa  
35 (1 tot 200 bar); waarbij de temperatuur bij voorkeur ongeveer 100 tot 140°C en de druk 3 tot 5 MPa bedraagt met een hoeveelheid vloeibare koolwaterstoffen (ruimtelijke snelheid) van ongeveer

0,05 tot 5 volumedelen per vol.deel katalysator en per uur, bij voorkeur 0,8 tot 2,5.

De katalysator in zure vorm kan een siliciumoxyde-aluminiumoxyde of een borium-aluminiumoxyde of geboreerd aluminiumoxyde zijn.

5 Men kan ook een katalysator kiezen die verkregen is door behandeling van een overgangsaluminiumoxyde met een zure fluorverbinding, eventueel onder toevoeging van een kiezelzuurester. De volgens de onderhavige uitvinding toegepaste katalysatoren voor de polymerisatiereactie blijken betere eigenschappen te bezitten dan andere  
10 polymerisatiekatalysatoren zoals fosforzuur op kiezelgoer of op siliciumoxyde, of op kwarts, of katalysatoren van het "vast fosforzuur" type, dat wil zeggen katalysatoren die bestaan uit een kiezelzuurhoudende stof met groot adsorberend vermogen geïmpregneerd met een grote hoeveelheid fosforzuur, of ook wel mengsels van  
15 aluminiumoxydegel en al dan niet gecoprecipiteerd thoriumoxyde, met eventueel toevoegingen van chromoxyde, zinkoxyde of oxyden van een gelijkwaardig metaal.

Bij voorkeur gebruikt men bij de onderhavige uitvinding een siliciumoxyde-aluminiumoxyde waarvan het siliciumoxydegehalte ligt  
20 tussen 60 en 95 gew.% en bij voorkeur tussen 70 en 90 gew.% met bij voorkeur als toevoegsel 0,1 tot 5 gew.% zinkoxyde.

Bij de afvoer van de polymerisatiezone 4 leidt men het gehele effluent via leiding 5 rechtstreeks in de zone 6 voor de hydroisomerisatie van butenen, zonder tussenliggende fraktionering.  
25 Een andere regeling voor de werkwijze volgens de uitvinding omvat dat men een zelfde reaktor toepast voor het uitvoeren van de polymerisatiereactie van het isobuteen en de isomerisatiereactie van de butenen: in dat geval past men in deze enkele reaktor twee katalytische bedden toe, één voor de polymerisatie, en het andere bed  
30 voor de isomerisatie, waarbij deze beide afzonderlijke bedden dan in het algemeen boven elkaar worden geplaatst. In dat geval is leiding 5 niet aanwezig. In de tekening wordt de voor de isomerisatiereactie benodigde waterstof toegevoerd via leiding 7. In het geval van één enkele reaktor wordt de waterstof toegevoerd op het hogere  
35 niveau van het katalytische isomerisatiebed.

De isomerisatie wordt uitgevoerd in tegenwoordigheid van een katalysator die bijvoorbeeld is aangebracht in de vorm van een

vast, of beweegbaar, of gefluidiseerd bed, afhankelijk van de omstandigheden, bij een temperatuur tussen ongeveer 0 en 250°C (bij voorkeur 100 tot 140°C), onder een druk van ongeveer 0,1 tot 20 MPa (bij voorkeur 3 tot 5 MPa) en met een koolwaterstofdebiet  
5 (ruimtelijke snelheid) van ongeveer 0,2 tot 20 vol.delen koolwaterstof per vol.deel katalysator en per uur (bij voorkeur 1 tot 3). De toegepaste katalysator bevat in het algemeen tenminste een metaal uit groep VIII van het Periodiek Systeem der elementen (bijvoorbeeld kobalt, nikkel, palladium enzovoort), aangebracht op een iets  
10 zure drager, bijvoorbeeld een overgangsaluminiumoxyde, een siliciumoxyde, enzovoort, met een specifiek oppervlak van ongeveer 20 tot 300 m<sup>2</sup>/gram en een poriënvolume van ongeveer 0,20 tot 0,80 cm<sup>3</sup>/gram.

De zuurheid van de drager kan worden bepaald volgens de bekende ammoniakadsorptieproef die is beschreven in "Journal of  
15 Catalysis, 2, 211-222 (1963)": de werkwijze omvat dat men de drager in vacuum op 600°C verhit (ofwel bij een druk die lager is dan ongeveer 1 Pa) tot volledige ontgassing; waarna men de drager plaatst in een calorimeter bij 320°C en een hoeveelheid ammoniak toevoert tot de uiteindelijke druk van het systeem bij het evenwicht 40 kPa  
20 bedraagt en men de hoeveelheid ontwikkelde warmte meet.

Men past dragers toe die een neutralisatiewarmte, door adsorptie van ammoniak bezitten, die lager is dan 10 kaloriën per gram bij 320°C bij een druk van 40 kPa en bij voorkeur lager is dan 7 kaloriën per gram. De neutralisatiewarmte van de uiteindelijke  
25 katalysator is vrijwel gelijk, dat wil zeggen lager dan 10 kaloriën per gram en bij voorkeur lager dan 7 kaloriën per gram.

De katalysator kan werken in gesulfureerd milieu (om de hydrogeneringseigenschappen van het metaal te remmen) of in niet gesulfureerd milieu. Om een verlies van katalytische eigenschappen  
30 van de vaste stof te voorkomen en tevens nevenreacties te vermijden verdient het de voorkeur de reactie uit te voeren onder een partiële waterstofdruk; de waterstof kan met de voeding worden toegevoerd. De waterstof/koolwaterstofverhouding ligt dan in het algemeen tussen 0,01 en 2 (verhouding uitgedrukt in moleculen per mol).

35 Rekening houdend met de sterke exothermiciteit die optreedt bij de polymerisatie-omzetting in zone 4, verdient het de voorkeur dat het isobuteengehalte van de voeding niet groter is dan ongeveer

35 gew.%, anders is het raadzaam deze te verdunnen, bijvoorbeeld met butaan of isobutaan, en/of bijvoorbeeld met behulp van een gedeelte, of de gehele hoeveelheid, butaan en/of isobutaan die via leidingen 17 en 18 afkomstig is van het effluent van de hierna omschreven alkyleringszone 15. Deze teruggevoerde butaan- en/of isobutaanfractie wordt of naar de polymerisatiezone 4 gezonden, wanneer de polymerisatiereaktor 4 onafhankelijk is van de reaktor, (zoals in de tekening), of naar de toevoer van de enige reaktor in het geval van één reaktor met twee verschillende bedden, het ene bed voor de polymerisatie en het andere bed voor de isomerisatie.

Men kan eveneens, om de verdunning uit te voeren, verse isobutaan (en/of butaan) toevoeren via de leidingen 19 en 18.

Tijdens de isomerisatiereactie wordt de toegevoerde voeding verrijkt aan buteen-2: men werkt zodanig dat tijdens de isomerisatie (hydroisomerisatie) tenminste 90% butaan-1 wordt omgezet in butenen-2 en zodanig dat in het effluent van de isomerisatiezone (hydroisomerisatie) de n-butenen die dit effluent bevat bestaan uit tenminste 92 gew.% (bij voorkeur meer dan 93%) butenen-2 en minder dan 8 gew.% (bij voorkeur minder dan 7%) buteen-1.

Volgens een werkwijze die soms de voorkeur verdient zijn de temperaturen, drukken en ruimtelijke snelheden (VvH), afzonderlijk of tezamen vrijwel dezelfde in de reactiezones voor de hydroisomerisatie en de polymerisatie.

Bij de afvoer van de isomerisatiezone wordt het gehele reaktiemengsel, dat wil zeggen de butenen, het niet omgezette isobuteen, de dimeren en trimeren van isobuteen, butaan en eventueel verdunningsbutaan, isobutaan en eventueel verdunningsisobutaan, enzovoort, gezonden via leiding 8 naar een fraktioneringszone 9 waaruit men in het bijzonder, via leiding 11, een eerste fractie onttrekt, die voor het grootste gedeelte butaan, isobutaan, isobuteen en butenen bevat en via leiding 10, een tweede fractie die hoofdzakelijk de dimeren en trimeren van isobuteen (polymerisat) bevat en dat men deze meestal zonder verdere fraktionering en/of zonder hydrogenering (gedeeltelijk of volledig) rechtstreeks leidt naar het benzinevoorraadvat, vanwege de verkregen kwaliteit van het polymerisat.

De via leiding 11 uit de fraktioneringszone 9 onttrokken

8104676

fraktie wordt naar een alkyleringszone 12 gezonden.

In het algemeen wordt de alkyleringsreactie ofwel uitgevoerd in tegenwoordigheid van een opgeloste katalysator, dat wil zeggen in vloeibare fase, ofwel in tegenwoordigheid van een vaste katalysator, bij voorkeur toegepast in de vorm van een vast bed, bij een temperatuur tussen  $-20$  en  $200^{\circ}\text{C}$  en onder een druk van 10 kPa tot 20 MPa. Men kan derhalve werken in vloeibare fase in tegenwoordigheid van een sterk anorganisch zuur, zoals fluorwaterstofzuur of zwavelzuur, met of zonder toevoeging van een Lewis-zuur zoals boriumtrifluoride of antimoonpentafluoride of zelfs aluminiumtrichloride en/of eventueel in tegenwoordigheid van een Brönsted-zuur. Men kan in dampfase werken in tegenwoordigheid van een vaste katalysator van het fosfaten-, arsenaten- of stannaten-type van meerwaardige metalen waaraan boriumtrifluoride is toegevoegd. Er bestaan eveneens alkyleringswerkwijzen die worden uitgevoerd in tegenwoordigheid van katalysatoren met een zeolietstructuur, met een moleculaire zeef, in aanwezigheid of afwezigheid van siliciumoxyde-aluminiumoxyden, bijvoorbeeld met eventueel tenminste een metaal zoals nikkel, palladium, rhodium, platina, enzovoort. Meer in het bijzonder kan de alkyleringsreactie worden uitgevoerd bij temperaturen nabij kamertemperatuur en bij matige drukken.

Via de leidingen 16, 17 en 13 (en/of 19 en 13) kan men aan de alkyleringszone 12 een aanvullende hoeveelheid isobutaan (en/of butaan) toevoegen, welke aanvullende hoeveelheid bij voorkeur zodanig is dat men bij de toevoer van de alkyleringszone een met overleg gekozen (molaire) isobutaan/alkenen verhouding gelegen tussen ongeveer 1/1 en 10/1 verkrijgt, welke verhouding het mogelijk maakt een alkylaat met een optimaal octaangetal te verkrijgen.

Tijdens de alkylering verkrijgt men een alkylaat dat men via leiding 14 onttrekt en dat men in de zone 15 kan fraktioneren ter verkrijging van:

(a) een fraktie die men onttrekt via leiding 16, die in het algemeen de verzadigde koolwaterstoffen (iso en n-alkanen) met vier koolstofatomen per molecuul bevat, dat wil zeggen butanen die rijk zijn aan isobutaan, die men naar behoefte naar de polymerisatiezone 4 zendt via de leidingen 17 en 18 (in de figuur mondt leiding

18 uit bij de toevoer van de isomerisatiezone 4 zoals hierboven is toegelicht) om te grote temperatuursverhogingen te vermijden en/of naar de alkyleringszone 12 via leiding 13, en

(b) een alkylaat dat bijvoorbeeld als autobrandstof toepasbaar is, daar de alkyleringsprodukten in het algemeen een octaangetal "Clair" tussen 88 en 95 bezitten. Dit alkylaat wordt via leiding 21 gewonnen en in het algemeen gemengd met het polymerisat van leiding 10, volgens een voorkeursvorm volgens de uitvinding.

Het toegevoegde isobutaan, eventueel noodzakelijk bij de verdunning van de voeding (leiding 1) en bij de verdunning, via leiding 13, van de fraktie die in de alkyleringszone stroomt, kan worden toegevoerd via leiding 19.

VOORBEELD I : Als voorbeeld behandelt men een C<sub>4</sub>-alkeenfraktie afkomstig van stoomkraken na extractie van het butadieen; de samenstelling van de voeding is weergegeven in Tabel A.

Tabel A.

Samenstelling van de voeding ( gew.%)

	- Isobutaan	1,3
	- n-Butaan	6,4
20	- Buteen-1	27,9
	- Butenen-2	14,5
	- Isobuteen	49,6
	- Butadieen	0,3

Men droogt de voeding eerst op een moleculaire zeef 3A, behandelt daarna in een isomeriserende polymerisatiezone, dat wil zeggen een zone die bestaat uit twee vaste en achter elkaar geplaatste katalysatorbedden. In het eerste bed, waarin de polymerisatie plaats vindt, bevindt zich een in de handel verkrijgbare siliciumoxyde-aluminiumoxydekatalysator van het type "Durabead Perl Catalysator Neu" van Kalichemie die bovendien 0,2 gew.% zink bevat.

In het tweede bed, waarin de isomerisatie plaats vindt, bevindt zich een in de handel verkrijgbare katalysator van het type LD 265 van "Procatalyse", deze katalysator bestaat uit een aluminiumoxyde van hoge zuiverheid dat 0,3 gew.% palladium bevat. Het specifieke oppervlak bedraagt 60 m<sup>2</sup>/gram, het totale poriënvolume 0,50 cm<sup>3</sup>/gram, de vuldichtheid 0,7 gram/cm<sup>3</sup>. De katalysator is aanwezig in de vorm van bolletjes van 2 tot 4 mm. De neutralisatie-

warmte van deze katalysator, gemeten onder de hierboven aangegeven omstandigheden, bedraagt 6 kaloriën per gram.

De werkomstandigheden in elk van de beide isomerisatie- en polymerisatiezones zijn als volgt:

5	Polymerisatie: VVH (per uur)	1	Isomerisatie VVH (per uur)	2
	T (°C)	120	T (°C)	120
	Druk MPa	4	Druk MPa	4

waterstof/koolstof-  
verhouding 0,5

10 In de hierna volgende Tabel B is de samenstelling weergegeven van het effluent bij de afvoer van de polymerisatiezone, evenals de samenstelling van het effluent bij de afvoer van de isomerisatiezone. De samenstellingen zijn weergegeven in gewichtsprocenten ten opzichte van de oorspronkelijke voeding.

15 Tabel B

	polymerisatie-effluent gew.%	isomerisatie-effluent gew.%
20	Isobutaan	1,3
	n-Butaan	6,4
	Buteen-1	27,8
	Butenen-2	14,5
	Isobuteen	1,4
25	C <sub>8</sub> C <sub>12</sub> -frakties (polymerisaat)	48,6

30 Na fraktionering van het isomerisatie-effluent in zone 9 van de figuur wint men via leiding 11, in de top van de kolom, een fraktie met de volgende samenstelling, in gew.% ten opzichte van de oorspronkelijke voeding.

	- Isobutaan	:	1,3%	
	- n-Butaan	:	6,4%	
35	- Buteen-1	:	2,5%	} 42,3%
	- Butenen-2	:	39,8%	
	- Isobuteen	:	1,4%	

Uit de bodem van de kolom wint men via leiding 10 een benzine die 48,6 gew.% ten opzichte van de oorspronkelijke voeding bedraagt en die de volgende eigenschappen bezit:

	- dichtheid bij 15°C	:	0,752
5	- octaangetal		
	. RON zuiver	:	101
	. RON geëthyleerd tot 0,5%	:	104,5
	. MON zuiver	:	84
	. MON geëthyleerd tot 0,5%	:	87
10	- destillatie ASTM		
	. aanvangspunt	:	80°C
	. 5%	:	108
	. 10%	:	110
	. 20%	:	115
15	. 30%	:	123
	. 40%	:	132
	. 50%	:	143
	. 60%	:	160
	. 70%	:	171
20	. 80%	:	178
	. 90%	:	185
	. 95%	:	193
	. 98%	:	215
	. smeltpunt	:	250
25	. destillaat	:	99,5
	. residu	:	0,5
	. verliezen	:	-

Een dergelijke benzine kan naar het benzinevoorraadvat worden gezonden zonder doorleiden door een andere fraktionerings- of zuiveringstrap (bijvoorbeeld door hydrogenering).

De fraktie uit leiding 11, die n-butaan, isobutaan, isobutteen en butenen-1 en -2 bevat zendt men naar de alkyleringszone 12. In deze fraktie is echter de aanwezige hoeveelheid isobutaan onvoldoende (1,3 gew.% isobutaan voor 42,3 gew.% butenen ten opzichte van de oorspronkelijke voeding) om een juiste isobutaan/alkenenverhouding te verkrijgen die noodzakelijk is om de ongewenste nevenreacties te voorkomen. Men voegt via leiding 13 een hoeveelheid

isobutaan toe die 44,6 gew.% van de oorspronkelijke voeding van leiding 1 voorstelt. Het isobutaan kan bijvoorbeeld het via de leidingen 16, 17 en 13 in overmaat teruggewonnen isobutaan zijn en/of het isobutaan dat vers wordt toegevoerd via leiding 19.

5 Deze alkyleringsreactie wordt uitgevoerd in tegenwoordigheid van fluorwaterstofzuur, in de reaktor 12, die wordt geroerd en gekoeld om de temperatuur van het reaktiemedium op 30°C te handhaven. De andere werkomstandigheden zijn de volgende:

- druk : 1,5 MPa
- 10 - hoeveelheid fluorwaterstofzuur (85 gew.%'s) per uur en per volume-eenheid alkeen: 2
- volumeverhouding zuur/koolwaterstoffen : 1

Daarna fraktioneert men in zone 15 het effluent van de alkyleringszone 12, dat via leiding 14 is onttrokken. Aldus wint men enerzijds via leiding 16 de overmaat isobutaan en butaan die 6,4 gew.% bedraagt ten opzichte van de totale oorspronkelijke voeding van leiding 1, en anderzijds via leiding 21 een alkylaatbenzine die 89,1 gew.% bedraagt ten opzichte van de totale oorspronkelijke voeding van leiding 1.

20 Het isobutaan en/of butaan kan tenminste gedeeltelijk naar zone 4 (polymerisatie) worden gezonden via leidingen 17 en 18 of worden onttrokken via leiding 20.

In Tabel C zijn de octaangetallen RON en MON, die zijn verkregen met de "poly"benzine (polymerisat van leiding 10), van het alkylaat van leiding 21 en van het mengsel van de "poly"benzine en het alkylaat weergegeven:

Tabel C

	<u>RON</u>	<u>RON geëthy- leerd</u> (0,5% Pb)	<u>MON</u>	<u>MON geëthy- leerd</u> (0,5% Pb)
30 Alkylaat	95	108,5	92	107,0
"poly"benzine	101	104,5	84	87
35 mengsel van het alky- laat en de "poly" benzine	97,5	107,6	89,5	100,3

De octaangetallen van het mengsel vertonen een synergistisch effect ten opzichte van de bestanddelen van het mengsel daar

de theoretische octaangetallen van het mengsel als volgt berekend kunnen worden:

5 - RON:  
$$95 \times \frac{89,1}{89,1 + 48,6} + 101 \times \frac{48,6}{89,1 + 48,6} = 97,11$$

- RON geëthyleerd  
$$108,5 \times \frac{89,1}{89,1 + 48,6} + 104,5 \times \frac{48,6}{89,1 + 48,6} = 107,08$$

10 - MON  
$$92 \times \frac{89,1}{89,1 + 48,6} + 84 \times \frac{48,6}{89,1 + 48,6} = 89,17$$

- MON geëthyleerd  
$$107,0 \times \frac{89,1}{89,1 + 48,6} + 87 \times \frac{48,6}{89,1 + 48,6} = 99,93$$

15

Het is derhalve belangwekkend om het alkylaat en de "poly" benzine gezamenlijk te winnen.

VOORBEELD I A (vergelijkingsvoorbeeld): Men voert de verse voeding van Voorbeeld I rechtstreeks in de alkyleringszone 12, zonder  
20 tussenliggende polymerisatie en isomerisatie. In Voorbeeld I bleek het geschikt te zijn om in de alkyleringszone 12, via leiding 13, 44,6 gew.% (ten opzichte van de oorspronkelijke voeding) isobutaan te voeren.

In het onderhavige geval is het noodzakelijk om via leiding  
25 13 96,5 gew.% isobutaan (ten opzichte van de oorspronkelijke voeding) toe te voeren: dit toont aan dat de werkwijze volgens de uitvinding bovendien kan leiden tot besparingen aan isobutaan in de alkyleringseenheid, dat wil zeggen de prijs voor het terugwinnen van de verkregen alkyleringsprodukten te verlagen. Via leiding  
30 16 wint men de overmaat isobutaan en butaan die 6,4 gew.% bedraagt ten opzichte van de oorspronkelijke voeding. Via leiding 21 wint men het alkylaat dat in dit geval 189,9 gew.% ten opzichte van de oorspronkelijke voeding bedraagt en dat de volgende octaangetallen bezit (minder goede getallen dan in Voorbeeld I):

35	- RON	RON geëthyleerd (0,5‰ Pb)	MON	MON geëthyleerd (0,5‰ Pb)
	93	105,5	90	105

8104676

VOORBEELD II : In dit voorbeeld behandelt men een C<sub>4</sub>-alkeenfractie die afkomstig is van een katalytische kraakbewerking in dezelfde inrichting als voorbeeld I, onder dezelfde omstandigheden en met dezelfde katalysatoren als in Voorbeeld I, voor elk van de aanwezige reakties: polymerisatie, hydro-isomerisatie en alkylering.

De samenstelling in gewichtsprocent van deze C<sub>4</sub>-fractie is als volgt (na extractie van butadieen):

- isobutaan	35
- n-butaan	12
10 - buteen-1	10
- butenen-2	27
- isobuteen	16
- butadieen	0
	100

15 De voeding droogt men eerst op een moleculaire zeef 3A, daarna behandelt men de voeding in een isomeriserende polymerisatiezone, dat wil zeggen in een zone die bestaat uit twee vaste en achter elkaar geplaatste katalysatorbedden; men in het eerste bed de polymerisatiereactie met de katalysator van Voorbeeld I uitvoert, in het tweede bed de isomerisatiereactie met de katalysator volgens Voorbeeld I.

In Tabel D is de samenstelling van het effluent bij de afvoer van de polymerisatiezone, evenals de samenstelling van het effluent bij de afvoer van de isomerisatiezone weergegeven. De samenstellingen zijn weergegeven in gewichtsprocenten ten opzichte van de oorspronkelijke voeding.

Tabel D

	Polymerisatie-effluent gew.%	Isomerisatie-effluent gew.%
30 Isobutaan	35	35
n-Butaan	12	12
Buteen-1	9,9	0,9
Butenen-2	27	36
35 Isobuteen	0,5	0,5
"polymerisat"vloeistof (C <sub>8</sub> tot C <sub>12</sub> )	15,6	15,6

Na de fraktionering van het isomerisatie-effluent in zone 9 van de tekening wint men via leiding 11, in de top van de kolom, een fraktie met de volgende samenstelling, in gewichtsprocenten ten opzichte van de oorspronkelijke voeding:

5	- isobutaan	:	35	%	
	- n-butaan	:	12	%	
	- buteen-1	:	0,9	%	} 36,9 %
	- butenen-2	:	36	%	
	- isobuteen	:	0,5	%	

10 Uit de bodem van de kolom wint men via leiding 10 een benzine (polymerisat) die 15,6 gew.% ten opzichte van de oorspronkelijke voeding voorstelt en die vrijwel dezelfde eigenschappen als het polymerisat, verkregen in Voorbeeld I, bezit. In het bijzonder zijn de octaangetallen als volgt:

15	- RON zuiver	:	101
	- RON geëthyleerd met 0,5% Pb	:	104,5
	- MON zuiver	:	84
	- MON geëthyleerd met 0,5% Pb	:	87

20 Een dergelijke benzine kan naar het benzinevoorraadvat worden gezonden zonder te worden geleid door een andere fraktionerings- of zuiveringstrap (door bijvoorbeeld hydrogenering).

25 De fraktie uit leiding 11, die n-butaan, isobutaan, isobuteen en butenen-1 en -2 bevat wordt derhalve in de alkyleringszone 12 gevoerd. In tegenstelling tot Voorbeeld I is de hoeveelheid isobutaan hier praktisch voldoende (35 gew.% isobutaan voor 36,9  
30 gew.% butenen ten opzichte van de oorspronkelijke voeding) om een juiste isobutaan/alkenenverhouding te verkrijgen die noodzakelijk is om de ongewenste nevenreacties te voorkomen. Men voegt echter via leiding 13 een kleine hoeveelheid isobutaan van 4,2 gew.% van  
30 de oorspronkelijke voeding in leiding 1 toe. Het isobutaan kan bijvoorbeeld het via de leidingen 16, 17 en 13 in overmaat teruggewonnen isobutaan zijn en/of isobutaan dat vers wordt toegevoerd via leiding 19.

35 Daarna fraktioneeert men in zone 15 het effluent van de alkyleringszone 12 dat via leiding 14 is onttrokken. Aldus wint men enerzijds via leiding 16 de overmaat isobutaan en butaan die 12 gew.% bedraagt ten opzichte van de totale oorspronkelijke

voeding van leiding 11, en anderzijds via leiding 21 een alkylaatbenzine die 76,2 gew.% bedraagt ten opzichte van de totale oorspronkelijke voeding van leiding 1.

In Tabel E zijn de octaangetallen RON en MON die zijn verkregen met de "poly" benzine (polymerisat van leiding 10), het alkylaat van leiding 21 en het mengsel van de "poly" benzine en het alkylaat weergegeven:

Tabel E

	RON	RON geëthyleerd (0,5% Pb)	MON	MON geëthyleerd (0,5% Pb)
10				
	95	109	92	107
	101	104,5	84	87
15	96,6	108,8	91,1	104

De octaangetallen van het mengsel vertonen een synergistisch effect ten opzichte van de bestanddelen van het mengsel daar de theoretische octaangetallen van het mengsel als volgt zijn:

20 - RON :

$$95 \times \frac{76,2}{76,2 + 15,6} + 101 \times \frac{15,6}{76,2 + 15,6} = 96,01$$

- RON geëthyleerd :

25

$$109 \times \frac{76,2}{76,2 + 15,6} + 104,5 \times \frac{15,6}{76,2 + 15,6} = 108,23$$

- MON :

$$92 \times \frac{76,2}{76,2 + 15,6} + 84 \times \frac{15,6}{76,2 + 15,6} = 90,64$$

30 - MON geëthyleerd :

$$107 \times \frac{76,2}{76,2 + 15,6} + 87 \times \frac{15,6}{76,2 + 15,6} = 103,60$$

35 Het is derhalve belangwekkend het alkylaat en de "polymerisat" benzine gezamenlijk te winnen.

VOORBEELD II A (Vergelijkingsvoorbeeld):

Men voert de verse voeding van Voorbeeld II rechtstreeks in

8104676

de alkyleringszone 12, zonder tussenliggende polymerisatie en isomerisatie. In Voorbeeld III was het voldoende dat men in de alkyleringszone 12, via leiding 13, 4,2 gew.% (ten opzichte van de oorspronkelijke voeding) isobutaan toevoerde. In het onderhavige geval is het noodzakelijk via leiding 13, 20,9 gew.% isobutaan (ten opzichte van de oorspronkelijke voeding) toe te voeren: dit toont aan dat, evenals voor Voorbeeld I (voeding afkomstig van een stoomkraakbewerking), de werkwijze volgens de uitvinding bovendien kan leiden tot besparingen aan isobutaan in de alkyleringseenheid, dat wil zeggen dat men de prijs voor het terugwinnen van de verkregen alkyleringsprodukten kan verlagen. Via leiding 16 wint men de overmaat isobutaan en butaan die 12 gew.% bedraagt ten opzichte van de oorspronkelijke voeding. Via leiding 21 wint men het alkylaat dat hier 108,6 gew.% ten opzichte van de oorspronkelijke voeding bedraagt en dat de volgende octaangetallen bezit (minder goede getallen dan in Voorbeeld III):

RON	RON geëthyleerd (0,5% Pb)	MON	MON geëthyleerd (0,5% Pb)
94	107	91	106

20 VOORBEELD I B (Vergelijkingsvoorbeeld):

Men behandelt de voeding van Voorbeeld I zonder toepassing van de hydro-isomerisatiezone 6. Met andere woorden: men voert de voeding direkt van de polymerisatiezone 4 in de fraktioneringszone 9 zonder toevoeging van waterstof die bij de hydro-isomerisatie noodzakelijk is. De andere werkomstandigheden blijven ongewijzigd. Hierna is de balans weergegeven van de werkwijze ten opzichte van de gehele voeding van leiding 1. Tussen haakjes zijn de resultaten van Voorbeeld I weergegeven.

- 30 - Alkylaat : 86,0% (89,1%)  
- Polymerisaat : 48,6% (48,6%)

In Tabel F is het octaangetal van de verkregen produkten weergegeven (tussen haakjes de in Voorbeeld I verkregen octaangetallen):

Tabel F

		RON	RON geëthy- leerd (0,5% Pb)	MON	MON geëthy- leerd (0,5% Pb)
5	Alkylaat	92,5 (95)	105,5 (108,5)	90 (92)	105 (107)
	"polymeri- saat"ben- zine	101 (101)	104,5 (104,5)	84 (84)	87 ( 87)
10	mengsel van alky- laat en "polymeri- saat"benz.	95,4(97,5)	105,2 (107,6)	84,9(89,5)	98,6(100,3)

Men ziet dat hier de octaangetallen van de mengsels minder goed zijn dan de theoretische octaangetallen die zijn berekend in Voorbeeld I. Bovendien is het hier geschikter om de "polymerisaat"-benzine te hydrogeneren om de eigenschappen te verbeteren.

VOORBEELD II B (Vergelijkingsvoorbeeld):

Men behandelt de voeding van Voorbeeld II zonder toepassing van de hydro-isomerisatiezone 6. Met andere woorden: de voeding van de polymerisatiezone 4 leidt men rechtstreeks in de fraktioneringszone 9.

De andere uitvoeringsomstandigheden zijn ongewijzigd. In het hierna volgende is de balans weergegeven van de werkwijze ten opzichte van de gehele voeding van leiding 1. Tussen haakjes zijn de resultaten van Voorbeeld I weergegeven:

- Alkylaat : 76,1 (76,2)
- Polymerisaat: 15,5 (15,6)

De verkregen benzines, die toepasbaar zijn als autobrandstoffen, bezitten de in Tabel G weergegeven octaangetallen (tussen haakjes de octaangetallen die zijn verkregen in Voorbeeld II):

Tabel G

	RON	RON geëthy- leerd (0,5‰ Pb)	MON	MON gethy- leerd (0,5‰ Pb)	
5					
	Alkylaat	94 (95)	108 (109)	91,5 (92)	106,5 (107)
	"polyme- risaat" benzine	101 (101)	104,5(104,5)	84 (84)	87 (87)
10					
	mengsel v. alkylaat en "poly- merisaat" benzine	95,5(96,6)	107,5(108,8)	90,4(91,1)	102,5(104)

In dit geval zijn de octaangetallen van de mengsels minder goed dan de theoretische octaangetallen die zijn berekend in Voorbeeld II. Bovendien is het hier geschikter de "polymerisaat"-benzine te hydrogeneren om de eigenschappen te verbeteren.

## CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het waardevol maken van een alkeenfractie die in hoofdzaak koolwaterstoffen met vier koolstofatomen per molecuul bevat, afkomstig van een kraakeenheid of een stoomkraakeenheid, en vrij van tenminste het grootste gedeelte butadien dat zij kan bevatten, met het kenmerk, dat men:

(a) het uit de droogzone onttrokken effluent leidt in een zone voor de katalytische polymerisatie in tegenwoordigheid van een katalysator gekozen uit de gefluoreerde aluminiumoxyden, de geboreerde aluminiumoxyden en de siliciumoxyde-aluminiumoxyden, om enerzijds tenminste 95% isobuteen die de alkeenfractie bevat, voor het grootste gedeelte om te zetten in dimeren en trimeren van isobuteen, en anderzijds zodanig dat de globale omzettingen van de n-butenen die de uitgangsalkeenfractie bevat lager blijven dan of gelijk zijn aan 3 gew.%, waarbij het butaan en isobutaan dat de alkeenfractie bevat vrijwel niet worden omgezet,

(b) het gehele effluent uit de polymerisatiezone leidt in een hydro-isomerisatiezone waar het polymerisatie-effluent wordt behandeld in tegenwoordigheid van waterstof en een isomerisatiekatalysator die tenminste een metaal uit groep VIII van het Periodiek Stelsel der elementen bevat, afgezet op een drager, onder omstandigheden waarbij tenminste 90% buteen-1 van het polymerisatie-effluent wordt geïsomeriseerd tot butenen-2, waarbij de percentages van de andere bestanddelen van het effluent vrijwel ongewijzigd blijven en zodanig dat, na afloop van de isomerisatiereactie, de n-butenen die het hydro-isomerisatie-effluent bevat, voor tenminste 92 gew.% butenen-2 en voor minder dan 8% uit buteen-1 bestaan,

(c) het effluent van de isomerisatiezone leidt in een fraktioneringszone om in het bijzonder enerzijds een fractie te winnen die voor het grootste gedeelte dimeren en trimeren van isobuteen bevat en anderzijds een fractie die voor het grootste gedeelte isobutaan, butaan en butenen bevat, welke fractie wordt gezonden naar een alkyleringszone, en het alkyleringseffluent wordt gezonden naar een fraktioneringszone ter verkrijging van ( $\alpha$ ) een fractie die rijk is aan verzadigde koolwaterstoffen met vier koolstofatomen per molecuul, en ( $\beta$ ) een alkylaat.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,

dat men bovendien in trap (d) enerzijds het alkylaat en anderzijds de fraktie die het mengsel van dimeren en trimeren van isobuteen bevat, gezamenlijk in de vorm van een benzine wint.

3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat men de C<sub>4</sub>-alkeenfraktie voor trap (a) droogt, op een moleculaire zeef.

4. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de in de hydro-isomerisatiezone toegepaste katalysator een neutralisatiewarmte, door adsorptie van ammoniak, bezit die lager is dan 10 kaloriën per gram bij 320°C onder een druk van 40 kPa.

5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat de drager van de katalysator van de hydro-isomerisatiezone aluminiumoxyde is, en het metaal uit groep VIII van de katalysator wordt gekozen uit kobalt, nikkel en palladium.

6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat het metaal palladium is.

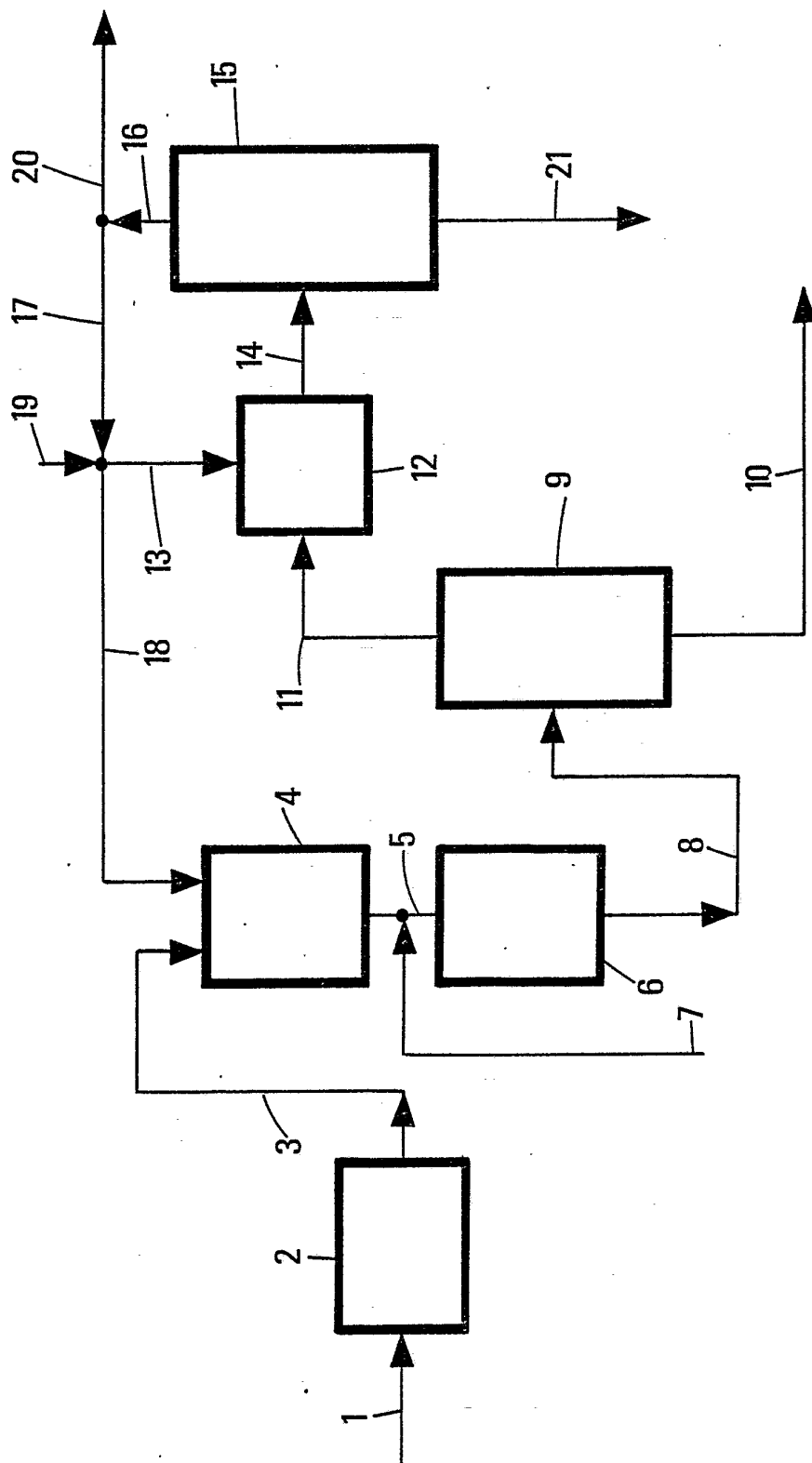
7. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat de polymerisatiereactie wordt uitgevoerd tussen 30 en 400°C onder een druk van ongeveer 0,1 tot 20 MPa met een hoeveelheid vloeibare koolwaterstoffen van ongeveer 0,05 tot 5 vol.delen katalysator per uur en de hydro-isomerisatiereactie wordt uitgevoerd tussen 0 en 250°C onder een druk van ongeveer 0,1 tot 20 MPa, met een hoeveelheid vloeibare koolwaterstoffen van ongeveer 0,2 tot 20 vol.delen koolwaterstof per vol.deel katalysator en per uur.

8. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat de polymerisatiereactie wordt uitgevoerd tussen 100 en 140°C onder een druk van 3 tot 5 MPa en de hydro-isomerisatiereactie wordt uitgevoerd tussen 100 en 140°C onder een druk van 3 tot 5 MPa.

9. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat men in dezelfde reactiezone in boven elkaar geplaatste bedden, de polymerisatiekatalysator en de hydro-isomerisatiekatalysator aanbrengt en tijdens trap (a) tenminste 96% van het isobuteen voor het grootste gedeelte in dimeren en trimeren van isobuteen omzet, waarbij de globale omzettingen van de n-butenen, die de uitgangsalkeenfraktie bevat, tijdens trap (a) lager blijven dan 2% en in het effluent van de isomerisatiezone bovendien de n-butenen die dit effluent bevat bestaan uit tenminste 93% butenen-2 en minder

dan 7% buteen-1.

10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de temperaturen en de drukken vrijwel dezelfde zijn voor de polymerisatie- en hydro-isomerisatiereacties.



8104676