



Nederland

⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8300848**

⑲ NL

- ⑤④ **Werkwijze ter bereiding van tert. butylethers in tegenwoordigheid van butadien.**
- ⑤① Int.Cl³: C07C 43/04, C07C 41/05.
- ⑦① Aanvrager: SNAM PROGETTI S.p.A. te Milaan, Italië.
- ⑦④ Gem.: Ir. H. Mathol c.s.
Octrooi- en Merkenbureau van Exter
Willem Witsenplein 3 & 4
2596 BK 's-Gravenhage.

- ②① Aanvraag Nr. 8300848.
- ②② Ingediend 9 maart 1983.
- ③② Voorrang vanaf 12 maart 1982.
- ③③ Land van voorrang: Italië (IT).
- ③① Nummer van de voorrangsaanvraag: 2012282 .
- ⑥② --

- ④③ Ter inzage gelegd 3 oktober 1983.

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

Korte aanduiding: Werkwijze ter bereiding van tert.butylethers in tegenwoordigheid van butadieen.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze ter bereiding van tert.butylalkylethers in tegenwoordigheid van butadieen.

De additiereactie van alcoholen aan tertiaire alkenen, zoals isobuteen, ter vorming van tert.butylalkylethers is een exotherme reactie 5 die door zuur wordt gekatalyseerd.

In tegenwoordigheid van geschikte katalysatoren, zoals macroporeuze ionuitwisselingsharsen, bereikt de reactie zijn evenwicht in tijden die industrieel van belang zijn, zelfs bij betrekkelijk lage temperaturen (40-50°C).

10 Bekend is dat het niet noodzakelijk is te werken met zeer zuiver isobuteen, in plaats daarvan is elke fractie die isobuteen bevat geschikt daar de alcoholadditie selectief plaats vindt aan de met een tertiair koolstofatoom verbonden dubbele bindingen. De fracties afkomstig van katalytisch kraken en die welke afkomstig zijn van stoomkraken, welke 15 laatsten zijn verkregen voor of na het extraheren van butadieen, zijn bijzonder geschikt.

Wanneer als alkeenvoeding de C₄-fractie afkomstig van katalytisch kraken of die welke afkomstig is van stoomkraken na extractie van butadieen, wordt toegepast en methanol of ethanol en een macroporeus sulfon- 20 hars, type Amberlyst 15 of Lewatit SPC 108 als katalysator, kan de reactie industrieel in een groot aantal soorten reaktievaten en onder omstandigheden die zijn gericht op het optimaliseren van de omzetting van één van de reaktiemiddelen, worden uitgevoerd. In deze gevallen wordt altijd een hoge selectiviteit verkregen, tezamen met een goede werkzaamheid van 25 de katalysator, zowel ten aanzien van de katalytische werkzaamheid als de levensduur.

Wanneer een alkeenfractie met een hoog butadieengehalte wordt toegepast, zoals de C₄-fractie afkomstig van stoomkraken voor extractie van butadieen, moeten de uitvoeringsomstandigheden nauwkeurig worden bepaald 30 om een butadieenopbrengst die groter is dan 98-99 % mogelijk te maken. Het is in het bijzonder noodzakelijk om het verband tussen de temperatuur en de ruimtelijke snelheid, zoals beschreven in het Amerikaanse octrooi-schrift 4.039.590, strikt te handhaven.

Men heeft echter waargenomen dat wanneer de isobuteenveretherings-
reactie wordt uitgevoerd in tegenwoordigheid van butadien in een buis
vormig reaktievat dat een macroporeus hars bevat, en de reaktiemiddelen
van de bovenzijde naar beneden toe op normale wijze worden toegevoerd,
5 een vergroting van de drukverschillen plaatsvindt met de tijd, zelfs
wanneer wordt gewerkt onder omstandigheden die een hoge butadienopbrengst
van meer dan 99% mogelijk maken, en bovendien een geringe omzettingsver-
mindering.

Een soortgelijke proef, uitgevoerd met een butadienvrije fractie
10 vertoont echter noch de vergroting van het drukverlies noch de omzettings-
verminderingen.

Men heeft op verrassende wijze gevonden, en dit vormt het onderwerp
der onderhavige uitvinding, dat wanneer de butadienbevattende voedingen
zodanig worden toegevoerd dat zij vanaf de bodem naar boven stromen, onder
15 lichte bedexpansie-omstandigheden, de drukverliezen constant blijven in
de tijd.

De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding omvat dat men tert.
butylalkylethers bereidt door isobuteen of een koolwaterstofvoeding die
eveneens butadien bevat, in concentraties tussen 10 en 70 gew. %, laat
20 reageren met één of meer alifatische alcoholen, bij voorkeur methanol
of ethanol, in één, twee of meer reaktievaten, bij voorkeur in serie
geplaatst, en wordt gekenmerkt doordat de reaktiemiddelen (koolwaterstof-
voeding die butadien en alcohol of alcoholen bevat) en de reactieproduk-
ten door het reaktievat of de reaktievaten, gevuld met een macroporeus
25 zuur ionuitwisselend hars als katalysator, vanaf de bodem naar boven
stromen.

Naast datgene dat is opgemerkt ten aanzien van het omhoog stromen
van de reaktiemiddelen en reactieprodukten, is het belangrijk op te merken
dat de lineaire snelheid van de reaktiemiddelen door het reaktievat of
30 reaktievaten varieert van 0,5 tot 2 cm/sec. en de temperatuur in de reak-
tievaten ligt tussen 50 en 60°C, bij voorkeur tussen 50 en 55°C ligt.
De uitvinding zal nader worden toegelicht aan de hand van de hiernavolgen-
de, niet beperkende voorbeelden.

VOORBEELD I

Een C₄-fractie met de volgende samenstelling:

	Prop—een	0,46 gew. %
	Isobutaan	6,87 gew. %
5	n-butaan	11,80 gew. %
	Buteen-1	11,39 gew %
	Isobuteen	30,19 gew %
	Buteen-2+	3,25 gew. %
	Cis buteen-2	1,55 gew. %
10	Butadieen	34.43 gew %

ment men zodanig met methanol dat de molaire isobutæn/methanol verhouding gelijk is aan 0,85 en leidt het mengsel in een hoeveelheid van 14 liter/ uur en een temperatuur van 50°C door twee in serie verbonden reaktie- vaten, met een totaal vermogen van 4,5 liter en gevuld met 4 liter

15 katalysator. De katalysator is een macroporeus sulfonzuurhars met een uitwisselend vermogen van 4,8 meq H⁺/g droog.

De reaktiemiddelen stromen vanaf de bodem omhoog.

De lineaire snelheid is 1 cm/sec.

De omzettings- en drukverliezen ten opzichte van de tijd zijn als volgt:

20	Tijd (uren)	24	500	2000
	ΔP , 1e reaktievat kg/cm ²	0,2	0,2	0,2
	ΔP , 2e reaktievat kg/cm ²	0,2	0,2	0,2
	gew. % MTBE	38,1	38	38
	gew. % dimeren en codimeren	0,05	0,05	0,05
25	gew. % butenylethers	0,2	0,15	0,2
	isobuteen omzetting	96,6	96,4	96,4
	butadieen opbrengst	> 99	> 99	> 99
	ΔP geeft het drukverlies weer			

VOORBEELD II (vergelijkend)

30 Men voert de in het voorgaande voorbeeld beschreven voeding bij de zelfde temperatuur en ruimtelijke snelheid toe aan de twee in serie ver- bonden reaktievaten, doch zodanig dat de stroomrichting van de reaktiemid- delen vanaf de bovenzijde naar beneden is.

Bij het begin van de proef zijn de resultaten overeenkomstig die van

8300848

het voorgaande voorbeeld doch na verloop van tijd vindt een geleidelijke toename van het drukverlies plaats en neemt men een gering omzettingsverlies waar.

	Tijd (uren)	24	500	2000
5	ΔP , 1e reaktievat kg/cm^2	0,3	0,4	1,5
	ΔP , 2e reaktievat kg/cm^2	0,3	0,5	1,8
	gew. % MTBE	38	37,9	36
	gew. % dimeren en codimeren	0,1	0,1	0,05
	gew. % butenylethers	0,2	0,2	0,2
10	isobuteen omzetting	96,4	96,1	91,3
	butadien opbrengst	>99	>99	>99

VOORBEELD III (vergelijkend)

Men voegt methanol toe aan een alkeen fractie die 35 gew. % isobuteen en 0,2 gew. % butadien bevat, zodanig dat de molaire isobuteen/methanol verhouding 0,85 is.

Men voert het mengsel in een hoeveelheid van 14 liter/uur en bij een temperatuur van 50°C toe aan twee in serie geplaatste reaktievaten, waarbij de stroomrichting vanaf de bovenzijde naar beneden is. In afwezigheid van butadien wordt geen toename van het drukverlies of omzettingsverlies in de tijd waargenomen.

	Tijd (uren)	24	500	2000
	ΔP , 1e reaktievat kg/cm^2	0,3	0,3	0,3
	ΔP , 2e reaktievat kg/cm^2	0,3	0,3	0,3
	gew. % MTBE	43,1	42,9	43
25	gew. % dimeren en codimeren	0,3	0,3	0,2
	isobuteen omzetting	96,8	96,6	96,6

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze ter bereiding van tert.butylalkylethers door reactie van isobuteen of een koolwaterstofvoeding, die eveneens butadieen bevat in een concentratie van 10 tot 70 gew. % met één of meer alifatische alcoholen, bij voorkeur methanol of ethanol, en één, twee of meer
- 5 reaktievaten, bij voorkeur in serie geplaatst, m e t h e t k e n m e r k, dat men de reaktiemiddelen of de reactieprodukten door het reaktievat of de reaktievaten vanaf de bodem omhoog laat stromen.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k, dat de reaktiemiddelen een lineaire snelheid van 0,5 tot 2 cm/sec. bezitten
- 10 3. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k, dat de temperatuur in het reaktievat of de reaktievaten ligt tussen 50 en 60°C, bij voorkeur tussen 50 en 55°C.