



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8004681**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Werkwijze voor het waardevol maken van C4-alkeenfracties.**

⑤1 Int.Cl³: C07C7/00.

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. 8004681.

②2 Ingediend 19 augustus 1980.

③2 Voorrang vanaf 21 augustus 1979.

③3 Land van voorrang: Frankrijk (FR).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 7921208 .

②3 --

⑥1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 24 februari 1981.

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 -alkeenfracties".

Door de ontwikkeling van verschillende werkwijzen voor het stoomkraken en katalytisch kraken van lichte teeroliën en gasoliën is een C_4 -fractie op de markt gekomen die na extractie van butadieën, in hoofdzaak een mengsel bevat van butenen, isobuteen, butaan en isobutaan, waarvan het raadzaam is om het waardevol te maken.

De alkenen, butenen, en isobutenen, kunnen worden gebruikt voor de petrochemische syntheses van meer bewerkelijke producten (alcoholen, aldehyden, zuren, nitrilen, enzovoort), doch de hoeveelheden van deze C_4 -frakties zijn in het algemeen te belangrijk of kunnen tenminste te belangrijk worden, wanneer deze wijze van waardevol maken alleen in aanmerking wordt genomen.

Een tweede wijze om de fractie waardevol te maken omvat het terugvoeren van deze C_4 -fractie naar de kraakeenheid (kraken met stoom) of katalytische kraakeenheid, na hydrogeneren van de alkenen, doch het in de gehydrogeneerde fractie aanwezige isobuteen, dat meer dan 50 gew.% van de betreffende fractie vormt, levert hier niet voldoende belangrijke opbrengsten aan etheen en leidt eveneens tot een belangrijke vorming van methaan dat nauwelijks bruikbaar is als brandstof.

Een derde wijze om deze C_4 -fractie waardevol te maken bestaat, uit het na hydrogeneren van deze fractie, scheiden van n-butaan van isobutaan door destillatie en alleen n-butaan naar de stoomkraakeenheid terug te voeren, waarbij isobutaan voor andere, meer voordeelige toepassingen, zoals bijvoorbeeld een alkylering voor de vorming van isoparaffinische benzines, wordt gereserveerd.

Niettemin zijn de opbrengsten aan etheen en propeen in een aldus uitgevoerde stoomkraking niet hoger dan 38 respektievelijk 20 gew.% en bedraagt de vorming van methaan ongeveer 25 gew.%.

Een vierde wijze om de C_4 -fractie waardevol te maken bestaat

uit het alkyleren van de alkenen van deze fraktie met isobutaan dat zij bevat om de opbrengsten aan benzine te maximaliseren. In de alkyleringstrap is echter het gedrag van isobuteen minder gunstig dan dat van de butenen voor het verkrijgen van een benzine met hoog
5 octaangetal^{de} "Research" (of Clair) octaangetallen/^{van} de gealkyleerde n-butenen namelijk hoger dan die van de isobute-enalkylaten.

Om deze vierde werkwijze te verbeteren kan men allereerst de C_4 -fraktie polymeriseren, waarbij men er naar streeft om de globale omzettingen van de n-butenen, die de fraktie bevat, lager te houden
10 dan 10% en waarbij men tenminste 90% van het isobuteen omzet (bij voorkeur zet men tenminste 92% isobutenen om); deze koolwaterstof zet zich voornamelijk om in dimeren en trimeren van isobuteen; daarna fraktioneert men het aldus verkregen produkt om enerzijds een eerste fraktie te verkrijgen die men naar de alkyleringseenheid
15 leidt en anderzijds een tweede fraktie die men na gedeeltelijke of volledige hydrogenering aan de benzinenmassa toevoert. De eerste fraktie, die naar de alkyleringsinrichting wordt gevoerd, bevat voor het grootste gedeelte butaan en isobutaan en de butenen die tijdens de polymerisatie niet hebben gereageerd. Een dergelijke
20 werkwijze is beschreven in de Britse octrooiaanvraag 2.017.746.

De onderhavige uitvinding is nu een verbetering van deze Britse octrooiaanvraag 2.017.746 voor het waardevol maken van de C_4 -fraktie en omvat het onderwerpen van deze C_4 -alkeenfraktie, niet aan een eenvoudige polymerisatie reactie zoals hierboven beschreven, doch
25 aan een reactie die men "isomerende polymerisatie" zou kunnen noemen, welke reactie men hier niet alleen toepast om een selectieve omzetting van isobuteen in C_8 -dimeren en C_{12} -trimeren te verkrijgen, doch eveneens om de verplaatsing van de dubbel binding van buteen-1 en derhalve de omzetting van het grootste gedeelte van buteen-1 in bu-
30 tenen-2 te verkrijgen, om onder de uitvoeringsomstandigheden/^{met de} gekozen katalysatoren, een samenstelling te verkrijgen die de samenstelling, overeenkomende met het thermodynamische evenwicht, voldoende

8004681

benadert. De andere bestanddelen van de voeding worden tijdens de isomerisatiereactie vrijwel niet omgezet. Deze omzetting van buteen-1 in butenen-2 is voor de na het fraktioneren van het polymerisatie-effluent uitgevoerde alkyleringsreactie bijzonder belangrijk daar de
5 produkten verkregen door het alkyleren van de butenen-2 een octaangetal bezitten dat duidelijk hoger is dan dat van de alkylaten afkomstig van buteen-1 (De gealkyleerde verbindingen verkregen uit butenen-2 bezitten een onderzoeks-octaangetal dat 5-7 punten hoger is dan dat verkregen uitgaande van buteen-1).

10 Men gaat zodanig te werk dat ⁱⁿde in de alkyleringszone geleide fraktie aanwezige n-butenen, tenminste 85 gew.% buteen-2 bevatten en tijdens de isomerisatie tenminste 80 gew.% buteen-1 wordt omgezet in buteen-2.

De werkwijze volgens de uitvinding is schematisch weergegeven
15 in de figuur. Bij de werkwijze volgens de uitvinding kan men een polymerisat verkrijgen dat geen enkele gedeeltelijke of volledige hydrogering vereist vanwege de verkregen kwaliteit van het polymerisat.

De waterstof toevoerleiding is niet weergegeven.

20 De C₄-alkeenfraktie wordt via leiding 1 in de hydro-isomerisatiezone 2 geleid, waar de isomerisatie van de dubbele binding van n-butenen plaatsvindt. Deze hydro-isomerisatie wordt uitgevoerd in aanwezigheid van een katalysator, bijvoorbeeld aangebracht in de vorm van een vast, of beweeglijk of gefluidiseerd bed, bij een tem-
25 peratuur tussen ongeveer 0 en 250°C, onder een druk van ongeveer 0,1 tot 20 MPa en met een vloeibare koolwaterstofdebiët (ruimtelijke snelheid) van ongeveer 0,2 tot 20 vol.delen koolwaterstof per vol.deel katalysator en per uur. De toegepaste katalysator bevat in
30 het algemeen tenminste een metaal, bij voorkeur uit groep VIII van het Periodiek Systeem (bijvoorbeeld kobalt, nikkel, palladium, enzovoort) afgezet op een weinig zure drager, bijvoorbeeld ^{een}overgangs-aluminiumoxyde, een siliciumoxyde, enzovoort met een specifiek op-

pervlak van ongeveer 20 tot 300 m² per gram en een poriënvolume van ongeveer 0,20 tot 0,80 cm³ per gram.

De zuurheid van de drager kan worden bepaald volgens de bekende ammoniakabsorptieproef, beschreven in "Journal of Catalysis, 2, 211-222 (1963)": de methode omvat het verhitten van de drager bij 600°C in vacuo (dat wil zeggen bij een druk die lager is dan ongeveer 1 Pa) tot volledige ontgassing; daarna plaatst men de drager in een calorimeter bij een temperatuur van 320 C en voegt men een zodanige hoeveelheid ammoniak toe dat de uiteindelijke druk van het systeem bij het evenwicht 40 kPa bedraagt en meet men de hoeveelheid vrijgekomen warmte.

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

De katalysator kan werkzaam zijn in gesulfureerd milieu (om de hydrogenerende eigenschappen van het metaal toe remmen) of niet. Om een verlies van de katalytische eigenschappen van de vaste stof en om eveneens nevenreacties te voorkomen verdient het de voorkeur de reactie onder een partiële waterstofdruk uit te voeren, waarbij men de waterstof met de voeding toevoert. De waterstof/koolwaterstof verhouding ligt dan in het algemeen tussen 0,01 en 2 (welke verhouding is uitgedrukt in moleculen per molecuul).

Bij de afvoer van de hydro-isomerisatiezone 2 voert men de volledige hoeveelheid van het met buteen-2 verrijkt effluent (meer dan 85% buteen-2 ten opzichte van de totale hoeveelheid van in dit effluent aanwezige n-butenen) naar een polymerisatiezone 3 die zich kan bevinden in een tweede reactor die stroomafwaarts van het isomerisatiereactievat 2 geplaatst is of in dezelfde reactor waarin

de isomerisatie plaatsvindt, waarbij de afzonderlijke katalytische bedden voor de isomerisatie en polymerisatie dan gewoonlijk boven elkaar zijn geplaatst.

Opgemerkt dient te worden dat het effluent uit de hydro-isomerisatiezone overmaat waterstof bevat die tijdens de isomerisatie niet is verbruikt, en dat deze overmaat waterstof derhalve eveneens door de polymerisatiezone stroomt, zonder de polymerisatiereactie op enige wijze te verstoren.

In de polymerisatiezone zijn de omstandigheden zodanig dat isobuteen reageert tot omzettingen van meer dan 90 gew.%, terwijl de globale omzettingen van de n-butenen (buteen-1 en cis en trans butenen-2, lager dan of gelijk zijn aan 10 gew.% en bij voorkeur lager dan 7 gew.%.

De polymerisatiereacties worden in het algemeen uitgevoerd in tegenwoordigheid van een katalysator, bijvoorbeeld aangebracht als een vast bed, bij een temperatuur van ongeveer 30 tot 400°C, onder een druk van ongeveer 0,1 tot 20 MPa (1 tot 200 bar), (bij voorkeur bedraagt de temperatuur ongeveer 80 tot 150°C en de druk 2 tot 6 MPa) met een vloeibare koolwaterstoffendebiet (ruimtelijke snelheid) van ongeveer 0,05 tot 5 volumedelen per volumedeel katalysator en per uur.

De zure katalysator kan een siliciumoxyde-aluminiumoxyde of een boriumaluminiumoxyde of een gevoreerd aluminiumoxyde zijn. Men kan ook een katalysator kiezen verkregen door behandeling van een overgangsaluminiumoxyde met een zure fluorverbinding, eventueel onder toevoeging van een kiezelzurester. De volgens de onderhavige uitvinding toegepaste katalysatoren voor de polymerisatiereactie blijken betere eigenschappen te bezitten dan de andere polymerisatiekatalysatoren zoals fosforzuur op kiezelgoer of op siliciumoxyde, of op kwarts of de katalysatoren van het "vaste fosforzuur" type, dat wil zeggen katalysatoren bestaand uit een kiezelzuurhoudende stof met groot adsorberend vermogen, geïmpregneerd met een grote

hoeveelheid fosforzuur, of eveneens mengsels van aluminiumoxydegel en al dan niet gecoprecipiteerd thoriumoxyde, eventueel onder toevoeging van chroomoxyde, zinkoxyde of een overeenkomstig metaaloxyde.

Bij voorkeur gebruikt men bij de onderhavige uitvinding een
5 siliciumoxyde-aluminiumoxyde waarvan het siliciumoxyde gehalte ligt tussen 60 en 95 gew.% en bij voorkeur tussen 70 en 90 gew.%, met als toevoegsel bij voorkeur 0,1 tot 5 gew.% zinkoxyde. Rekening houdend met het sterke exotherme gedrag waar de omzetting aanleiding toe geeft, verdient het de voorkeur dat de hoeveelheid isobuteen van de
10 voeding niet gelijk is aan of groter is dan ongeveer 35 gew.%, indien dit niet het geval is is het aan te bevelen om haar te verdunnen met bijvoorbeeld butaan of isobutaan, en/of bijvoorbeeld met behulp van een gedeelte, of de gehele hoeveelheid, butaan en/of isobutaan, dat via leiding 17 afkomstig is van het effluent van de hieronder
15 genoemde alkyleringszone 11. Deze teruggevoerde butaan en/of isobutaan fraktie wordt ofwel in de polymerisatiezone 3 geleid, wanneer de polymerisatiereactor onafhankelijk is van de isomerisatiereactor 2, ofwel (zoals in de figuur) naar de toevoer van de enige reactor. In het geval van een enkele reactor met twee verschillende bedden, één
20 voor de hydro-isomerisatie en het andere voor de polymerisatie, kan men de teruggevoerde stroom rechtstreeks naar de toevoer van dit tweede katalytische bed voeren om te grote temperatuursverhogingen te voorkomen.

Bij voorkeur zijn de temperaturen, de drukken en de ruimtelijke
25 snelheden VVH in de hydro-isomerisatie- en polymerisatiereactiezones vrijwel gelijk. Na de polymerisatie wordt het gehele reactiemengsel, dat wil zeggen de niet-omgezette butenen, niet-gereageerd isobuteen, dimeren en trimeren van isobuteen, butaan en als verdunning toegepast butaan, isobutaan, enzovoort via leiding 4 naar een fraktione-
30 ringszone 5 geleid, waaruit men in het bijzonder, via leiding 10, een eerste fraktie onttrekt, die voor het grootste gedeelte butaan, isobutaan, isobuteen en butenen bevat en via leiding 6 een tweede

fraktie die vooral de dimeren en trimeren van isobuteen bevat. Deze tweede fraktie wordt geleid in een tweede fraktioneringszone 7 waaruit men in de top via leiding 8, een mengsel of "poly"benzine onttrekt die voor het grootste gedeelte de dimeren en trimeren van isobuteen (30 tot 70 gew.% dimeren en 70 tot 30 gew.% trimeren ten opzichte van het mengsel) bevat, dat men, zonder dat hydrogeneren noodzakelijk is, naar de benzinemassa voert, en onderuit de kolom, via leiding 9, een residu dat een beginkookpunt boven 200°C bezit, dat men naar de stookoliemassa kan zenden. Deze fraktie, via leiding 10 10 aan de fraktioneringszone 5 onttrokken, wordt in een alkyleringszone 11 gevoerd.

In het algemeen wordt de alkyleringsreactie uitgevoerd in aanwezigheid van een opgeloste katalysator, dat wil zeggen in vloeibare fase, of in aanwezigheid van een vaste katalysator, bij voorkeur 15 toegepast als een vast bed, bij een temperatuur tussen -20 en 200°C en een druk van 10 kPa tot 20 MPa. Men kan derhalve in vloeibare fase werken in aanwezigheid van een sterk anorganisch zuur, zoals fluorwaterstofzuur of zwavelzuur, al dan niet onder toevoeging van een Lewis-zuur zoals boriumtrifluoride of antimoonpentafluoride of 20 aluminiumtrichloride en/of eventueel in aanwezigheid van een Brönsted-zuur. Men kan ook werken in dampfase in aanwezigheid van een vaste katalysator van het type fosfaten, arsenaten of stannaten van meerwaardige metalen waaraan boriumtrifluoride is toegevoegd. Alkylerings-... werkwijzen, uitgevoerd in tegenwoordigheid van katalysatoren met een 25 zeolietstructuur, met moleculaire zeef, al dan niet in aanwezigheid van siliciumoxyde-aluminiumoxyden, bijvoorbeeld met eventueel tenminste een metaal zoals nikkel, palladium, rhodium, platina, enzovoort, zijn eveneens mogelijk.

Meer in het bijzonder kan de alkyleringsreactie worden uitgevoerd 30 voerd bij temperaturen in de buurt van kamertemperatuur en bij gematigde drukken.

8004681

Via leiding 16 kan men aan de alkyleringszone 11 een aanvullende hoeveelheid isobutaan toevoegen, bij voorkeur een aanvulling om bij de toevoer van de alkyleringszone een oordeelkundige molaire isobutaan/alkeenverhouding tussen 6/1 en 10/1 te vormen bij welke
5 verhouding men een alkylaat met een optimaal octaangetal kan verkrijgen. Dit isobutaan uit leiding 16 is afkomstig uit leiding 17 en/of leiding 19.

Tijdens de alkylering verkrijgt men derhalve een alkylaat dat men via leiding 12 onttrekt en in zone 13 kan fraktioneren om te
10 verkrijgen:

- (a) vloeibare gassen (LPG), die men via leiding 14 onttrekt, die in het bijzonder verzadigde koolwaterstoffen (iso- en n-koolwaterstoffen) met 4 koolstofatomen per molecuul bevatten, dat wil zeggen isobutaanrijke butanen die men naar de benzinemassa kan voeren,
- 15 (b) eventueel een bovenin de fraktioneringszone 13 onttrokken isobutaanrijke fractie (leiding 17), die men desgewenst naar de polymerisatiezone 3 leidt via leiding 18 (in de figuur mondt leiding 18 uit in de toevoer van de isomerisatiezone 2, zoals hierboven toegelicht) om de grote temperatuurverhogingen te voorkomen en/of
20 naar de alkyleringszone 11 via leiding 16, en
- (c) een bijvoorbeeld als autobrandstof bruikbaar alkylaat, daar de alkyleringsprodukten in het algemeen een octaangetal "Clair" bezitten van 88 tot 95. Dit alkylaat wordt via leiding 15 verzameld.

De toegevoegde hoeveelheid isobutaan (nodig ter verdunning
25 van de voeding en ter verdunning van de fractie die in de alkyleringszone wordt gevoerd) kan worden toegevoerd via leiding 19.

Volgens een voorkeursvorm van de uitvinding worden het alkylaat uit leiding 15 en de "poly"benzine uit leiding 8 gezamenlijk verzameld.

VOORBEELD I

30 Als voorbeeld behandelt men een door stoomkraken verkregen

8004681

C₄-alkeenfractie, de samenstelling van de voeding is weergegeven in Tabel A.

TABEL A

Samenstelling van de voeding (gew.%)

	Isobutaan	2
5	n-butaan	10
	Isobuteen	46
	Buteen-1	24
	Buteenen-2	18

Men behandelt deze voeding in een isomeriserende polymerisatie-
10 zone gevormd door twee vaste en achter elkaar geplaatste katalysator-
bedden (2 en 3 in de figuur); in het eerste bed, waar de hydro-
isomerisatie plaatsvindt, bevindt zich een in de handel verkrijg-
bare katalysator van het type LD 265 van de "Société Procatalyse";
deze katalysator bestaat uit een aluminiumoxyde met hoge zuiverheid
15 dat 0,3 gew.% palladium bevat. Zijn specifiek oppervlak bedraagt
60 m²/g, zijn totale poriënvolume 0,50 cm³/g, en zijn vuldichtheid
0,7 g per cm³. De katalysator is aanwezig in de vorm van bolletjes
van 2-4 mm. De neutralisatiewarmte van deze katalysator, gemeten
onder de hierboven aangegeven omstandigheden, bedraagt 6 kaloriën
20 per gram.

In het tweede bed, waar de polymerisatie plaatsvindt, is de
katalysator een in de handel verkrijgbaar siliciumoxyde/aluminium-
oxyde van het type Durabead Perl Catalysator Neu van de "Société
Kalichemie" die 0,2 gew.% zink bevat.

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

VH (in uur ⁻¹)	2
T (°C)	110
Druk (MPa)	4

8004681

In de hydro-isomerisatiezone bedraagt de waterstof/koolwaterstof-verhouding 0,5.

In de hiernavolgende tabel B is de samenstelling van het effluent bij de afvoer van de isomerisatiezone, alsmede de samenstelling van het effluent bij de afvoer van de polymerisatiezone weergegeven. In de isomerisatiezone is 82,5 gew.% buteen-1 omgezet in butenen-2.

TABEL B

	Isomerisatieeffluent gew.%	Polymerisatie- effluent gew.%
10 Isobutaan	2	2
n-butaan	10	10
Isobuteen	46	4,5
Buteen-1	4,2	3,8
Butenen-2	37,8	34
15 C ₈ -C ₁₂ - fracties (poly)	-	42,1
Stookolie	-	3,6

Na fraktionering van het polymerisatie-effluent in zone 5 van de figuur wint men via leiding 10 n-butaan, isobutaan, isobuteen en butenen-2 en butenen-1. Deze fraktie voert men in de alkyleringzone 11. In deze fraktie is de aanwezige hoeveelheid isobutaan echter onvoldoende (3,7% isobutaan t.o.v. 80% alkenen) om een molaire isobutaan/alkeenverhouding van tenminste 6 te verkrijgen, wat een noodzakelijke voorwaarde vormt om het optreden van nevenreacties te voorkomen. Via leiding 16 voegt men een hoeveelheid isobutaan toe die 6,2 maal het gewicht van de via leiding 10 toegevoerde voeding bedraagt. De molaire isobutaan/alkeenverhouding is dan gelijk aan 8.

Deze alkyleringsreactie wordt uitgevoerd in aanwezigheid van fluorwaterstofzuur in reactor 11, waarbij wordt geroerd en gekoeld om de temperatuur van het reactiemedium op 30°C te handhaven. De andere werkomstandigheden zijn als volgt:

8004681

Druk : 1,5 MPa
 Isobutaan/alkeenverhouding : 8 (molair),
 hoeveelheid fluorwaterstofzuur (85 gew.%) per uur
 en per volume-eenheid alkeen : 2
 volumeverhouding zuur/koolwaterstoffen : 1

5 Nadat het reactiemengsel is gedecanteerd, gescheiden, gewassen en gedestilleerd verkrijgt men (to.v. de voeding uit leiding 10):

(1) via leiding 15 : 83,8 gew.% (t.o.v. de oorspronkelijke C₄-alkeenfractie uit leiding 1) alkylaatbenzine;

(2) via leiding 14 : 10 gew.% LPG dat niet omgezet butaan bevat;

10 (3) via leiding 17 : overmaat isobutaan dat men gedeeltelijk naar de alkyleringszone 11 terugvoert via leiding 16, en gedeeltelijk naar de polymerisatiezone 3 via leiding 18 die in de figuur uitmondt, zoals hierboven is toegelicht, in de toevoer van de isomerisatiezone en dient om de verse voeding te verdunnen, daar zij meer dan
 15 35% isobuteen bevat, zoals hierboven uiteengezet is.

Men voegt derhalve aan de verse voeding 44,2 gew.% isobutaan (verduunningsisobutaan) toe. Ter vereenvoudiging is in Tabel B in de weergegeven resultaten geen rekening gehouden met het verdunningsisobutaan.

20 De voeding die men in het onderhavige voorbeeld behandelt, welke een tekort aan isobutaan bezit, maakt het gebruik van grote hoeveelheden isobutaan noodzakelijk, via leiding 19 voegt men een hoeveelheid isobutaan (overeenkomende met 78 gew.% ten opzichte van de voeding in leiding (1) toe.

25 De balans van de werkwijze t.o.v. de 100% voeding en 44,2% verduunningsisobutaan, doch zonder rekening te houden met de in de alkyleringsreactie noodzakelijke toevoer van isobutaan (toegevoerd via leiding 16) stelt zich als volgt samen:

	LPG	10	gew.%
30	Alkylaat (leiding 15)	83,8	gew.%
	"poly" benzine	42,1	gew.%

8004681

Stookolie 3,6 gew.%

Produkten uitleiding 17 4,7 gew.%

De verkregen benzines bezitten de volgende octaangetallen:

(RON : onderzoeksoctaangetal; MON : motor octaangetal)

	RON	RON geëthyleerd	MON	MON geëthyleerd
5 Alkylaar	95	108,5	91,5	106,5
"poly" benzine	102	105,5	85	88
mengsel van				
alkylaar en				
"poly"benzine	97,6	107,9	89,6	100,7

10 Het octaangetal van het mengsel toont een synergistisch effect t.o.v. de bestanddelen van het mengsel daar de theoretische octaangetallen als volgt zijn:

15 - RON :

$$95 \times \frac{83,8}{83,8 + 42,1} + 102 \times \frac{42,1}{83,8 + 42,1} = 96,34$$

20 - RON geëthyleerd :

$$108,5 \times \frac{83,8}{83,8 + 42,1} + 105,5 \times \frac{42,1}{83,8 + 42,1} = 107,50$$

- MON :

$$91,5 \times \frac{83,8}{83,8 + 42,1} + 85 \times \frac{42,1}{83,8 + 42,1} = 89,32$$

25 - MON geëthyleerd :

$$106,5 \times \frac{83,8}{83,8 + 42,1} + 88 \times \frac{42,1}{83,8 + 42,1} = 100,32$$

Het is derhalve belangrijk dat alkylaar en de "poly" benzine gezamenlijk te winnen.

VOORBEELD II

In dit voorbeeld behandelt men een door katalytisch kraken verkregen C₄-alkeenfractie in dezelfde inrichting, onder dezelfde omstandigheden en met dezelfde katalysatoren als in het voorgaande voorbeeld.

De samenstelling van deze C₄-fractie is als volgt :

8004681

	Isobutaan	35 gew.%
	n-butaan	12 gew.%
	Isobuteen	16 gew.%
	Buteen-1	10 gew.%
5	Butenen-2	27 gew.%

In de volgende Tabel C is de samenstelling van het effluent bij de afvoer van de hydro-isomerisatiezone evenals de samenstelling van het effluent bij de afvoer van de polymerisatiezone weer-gegeven.

¹⁰TABEL C

	Isomerisatie-effluent	Polymerisatie-effluent
	gew.%	gew.%
Isobutaan	35	35
n-butaan	12	12
¹⁵ Isobuteen	16	1,5
Buteen-1	3,7	3,3
Butenen-2	33,3	30
"poly" benzine (C ₈ tot C ₁₂)	-	16,8
²⁰ Stookolie	-	1,4

Na destillatie van het polymerisatie-effluent wint men (a) een "poly" benzine-fractie, (b) een stookoliefractie en (c) in de top een aan butenen-2 verrijkte C₄-alkeenfractie, die men alkyleert met behulp van isobutaan met een isobutaan/alkeenverhouding van 8, ²⁵verkregen door isobutaan toe te voegen, doch in het onderhavige voorbeeld is deze toevoeging van isobutaan slechts noodzakelijk voor het starten daar de fractie ruimschoots de noodzakelijke hoeveelheid isobutaan voor de alkyleringsreactie bevat (35 gew.% isobutaan t.o.v. 34,9 gew.% alkeen). De andere uitvoeringsomstandigheden zijn dezelfde ³⁰als in Voorbeeld I.

De balans van de werkwijze van de 100% voeding en 2,9 gew.%

8004681

verdunningsisobutaan, toegevoegd aan de verse voeding via leiding 18, doch zonder rekening te houden met de in de alkyleringsreactie noodzakelijke toevoer van isobutaan, stelt zich als volgt samen:

	LPG	12 gew.%
5	Alkylaat	68,7 gew.%
	"poly" benzine	16,7 gew.%
	Stookolie	1,4 gew.%
	Produkt van leiding	
	17	4,1 gew.%

10 De verkregen benzines bezitten de volgende octaangetallen:

	<u>RON</u>	<u>RON geëthyleerd</u>	<u>MON</u>	<u>MON geëthyleerd</u>
Alkylaat	95	108,5	91,5	106,5
"poly" benzine	102	105,5	85	88
Mengsel van al-				
15 kylaar en "poly"				
benzine	96,6	108	90,5	103

VOORBEELD III (vergelijkingsvoorbeeld)

Men behandelt de voeding van voorbeeld I zonder toepassing van de hydro-isomerisatiezone 2, m.a.w. de voeding gaat direkt naar de 20zone 3 zonder noodzakelijke toevoer van waterstof bij hydro-isomerisatie. De andere werkomstandigheden blijven ongewijzigd. Hierna is de balans van de werkwijze weergegeven ten opzichte van de totale voeding (100%) en 44,2% verdunningsisobutaan. Tussen haakjes zijn de resultaten van voorbeeld I weergegeven:

25	LPG	10	(10)
	Alkylaat	80,7	(83,8)
	"poly" benzine	42,1	(42,1)
	Stookolie	3,7	(3,6)
	Totaal produkt	136,5	(139,5)
30	Verliezen	7,7	(4,7)

Octaangetal van de verkregen produkten (tussen haakjes de in Voorbeeld I verkregen octaangetallen):

8 0 0 4 6 8 1

	<u>RON</u>	<u>RON geëthyleerd</u>	<u>MON</u>	<u>MON geëthyleerd</u>
alkylaar	92,5 (95)	105,5 (108,5)	89,5 (91,5)	104,5 (106,5)
"poly" benzine	102 (102)	105,5 (105,5)	85 (85)	88 (88)
5 Mengsel van alkylaar en "poly" benzine	95,5 (97,6)	105,5 (107,9)	88 (89,6)	99 (100,7)

Men ziet dat de octaangetallen van de mengsels minder goed zijn dan die van de theoretische berekende octaangetallen in Voorbeeld I. Bovendien verdient het hier aanbeveling om de "poly" benzine te hydrogeneren om de eigenschappen te verbeteren.

VOORBEELD IV (vergelijkingsvoorbeeld)

Men behandelt de voeding van Voorbeeld II, doch zonder toepassing van de hydro-isomerisatiezone 2. M.a.w. de voeding gaat rechtstreeks naar zone 3. De andere uitvoeringsomstandigheden blijven ongewijzigd. Hieronder is de balans van de werkwijze weergegeven ten opzichte van de totale hoeveelheid van de voeding en 2,9% verdunningsisobutaan.

20	LPG	12	(12)
	Alkylaar	67	(68,7)
	"poly" benzine	17,1	(16,7)
	Stookolie	1,5	(1,4)
	Totaal produkt	97,6	(98,8)
25	Verliezen	5,3	(4,1)

De verkregen benzines, die als autobrandstoffen bruikbaar zijn bezitten de volgende octaangetallen (tussen haakjes de in Voorbeeld I verkregen octaangetallen):

	<u>RON</u>	<u>RON geëthyleerd</u>	<u>MON</u>	<u>MON geëthyleerd</u>
30 alkylaar	94 (95)	107,5 (108,5)	91 (91,5)	106 (106,5)
"poly" benzine	102 (102)	105,5 (105,5)	85 (85)	88 (88)

zine
8004681

Mengsel van
alkylaat en
"poly" benzi-
ne

95,5 (96,5) 107 (108) 90 (90,5) 102,5 (103)

- 5 Door de vier voorbeelden te vergelijken ziet men het voordeel van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding. Men verkrijgt niet alleen betere rendementen van de als autobrandstoffen toepasbare benzines, doch verkrijgt eveneens benzines van betere kwaliteit.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het waardevol maken van een alkeenfractie die hoofdzakelijk koolwaterstoffen met vier koolstofatomen per molecuul bevat en afkomstig is van een kraakeenheid of een stoom kraakeenheid, met het kenmerk, dat men:

- 5 a) de alkeenfractie in een hydro-isomerisatiezone leidt, waar de fractie wordt behandeld in tegenwoordigheid van waterstof en een isomerisatiekatalysator, die tenminste een metaal uit groep VIII van het Periodiek Systeem bevat, afgezet op een drager, onder zodanige omstandigheden dat tenminste 80% buteen-1 van de fractie
- 10 worden geïsomeriseerd tot butenen-2, waarbij de percentages van de andere bestanddelen van de fractie vrijwel ongewijzigd blijven en de n-butenen die het hydro-isomerisatie-effluent bevat na afloop van de isomerisatiereactie bestaan uit tenminste 85 gew.% butenen-2 en minder dan 15 gew.% buteen-1,
- 15 b) het gehele effluent van de hydro-isomerisatiezone, zonder tussenliggende fraktionering, leidt in een zone voor de katalytische polymerisatie in tegenwoordigheid van een katalysator, die verschillend is van de hydro-isomerisatie katalysator en wordt gekozen uit de gefluoreerde aluminiumoxyden, de geboreerde aluminiumoxyden en de siliciumoxyde/aluminiumoxyden, om enerzijds
- 20 tenminste 90% isobuteen, dat het hydro-isomerisatie-effluent 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 fractie bevat, lager blijven dan
- 25 of gelijk zijn aan 10 gew.%, waarbij butaan en isobutaan, die het effluent van de hydro-isomerisatiezone bevat, vrijwel niet worden omgezet;
- c) het effluent van de polymerisatiezone naar een fraktioneringszone voert om in het bijzonder, enerzijds een fractie te winnen
- 30 die voor het grootste gedeelte dimeren en trimeren van isobu-

8004681

teen en anderzijds een fraktie die grotendeels isobutaan, butaan en butenen bevat, welke fraktie in een alkyleringszone wordt geleid, terwijl het alkyleringseffluent in een fraktioneringszone wordt geleid om (a) een alkylaat, (b) vloeibare gassen (LPG),
5 rijk aan verzadigde koolwaterstoffen met 4 koolstofatomen per molecuul en (c) een in het bijzonder uit isobutaan bestaande fraktie te verkrijgen.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men bovendien in trap (d) enerzijds het alkylaat en anderzijds de mengsels
10 van dimeren en trimeren van isobuteen gezamenlijk als benzine wint.

3. Werkwijze volgens conclusie 1, 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.

154. Werkwijze volgens conclusie, met het kenmerk, dat de drager van de katalysator van de hydro-isomerisatiezone aluminiumoxyde is.

5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de alkeenfraktie, wanneer zij tenminste ongeveer 35 gew.% isobuteen bevat, wordt verdund met een toegevoegde hoeveelheid isobutaan en/of
20 een gedeelte van tenminste butaan en/of isobutaan dat afkomstig is van de fraktie die in het bijzonder bestaat uit isobutaan, die gewonnen is bij het fraktioneren van het alkyleringseffluent.

6. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het metaal uit groep VIII wordt gekozen uit kobalt, nikkel en palladium.

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

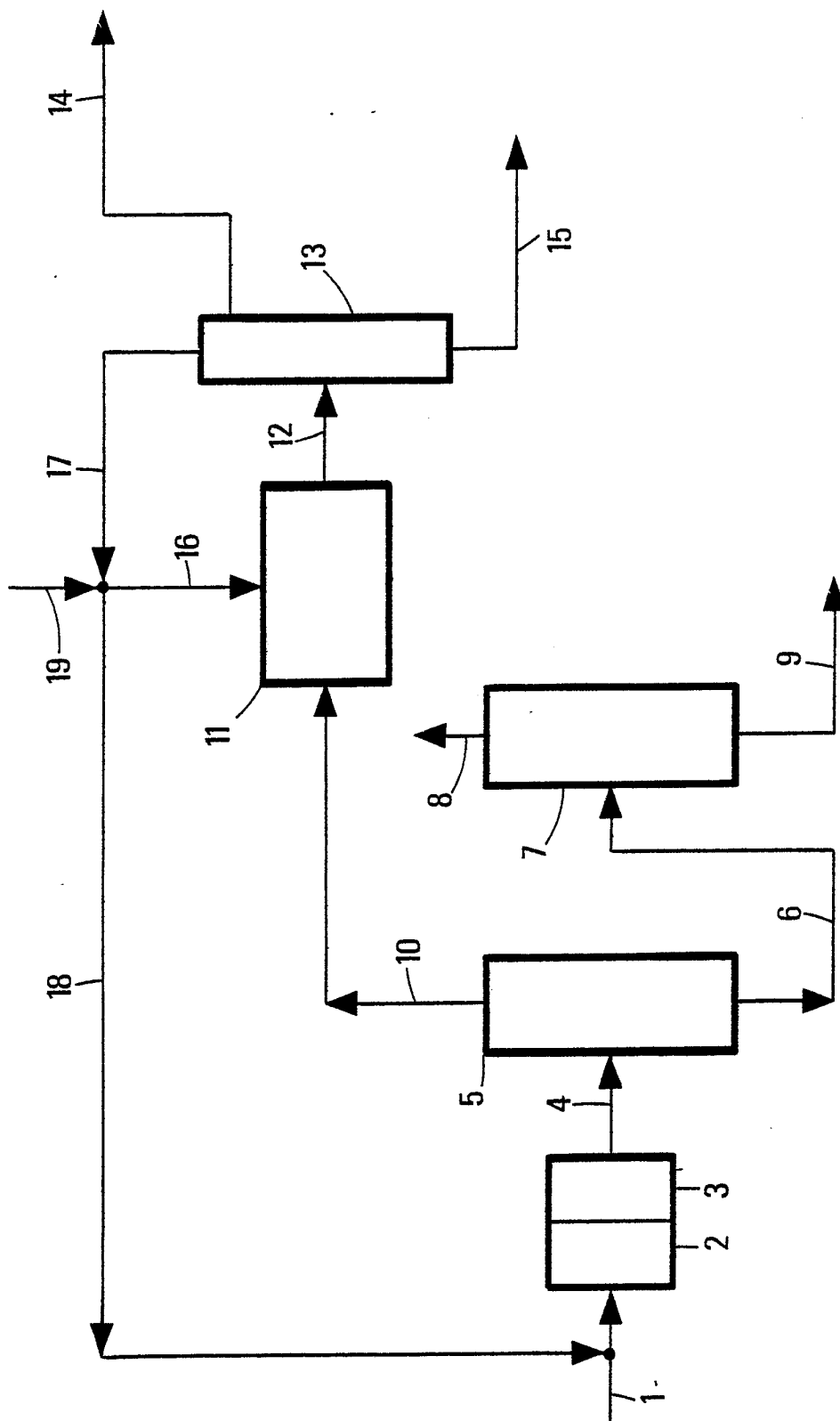
8. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de hydro-isomerisatiereactie wordt uitgevoerd tussen 0 en 250°C onder een druk van ongeveer 0,1 tot 20 MPa, met een debiet van vloeibare koolwaterstoffen van ongeveer 0,2 tot 20 volume delen koolwaterstof per volumedeel katalysator en per uur, en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

8 0 0 4 6 8 1

20 MPa, met een debiet van vloeibare koolwaterstoffen van ongeveer 0,05 tot 5 vol.delen per vol.deel katalysator en per uur.

9. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat de polymerisatiereactie wordt uitgevoerd tussen 80 en 150°C, onder een druk 5 van 2 tot 6 MPa.

10. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat de temperaturen, de drukken en de koolwaterstof debieten vrijwel gelijk zijn voor de hydro-isomerisatiereactie en de polymerisatiereactie.



800468 f