

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 763 588 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
19.03.1997 Patentblatt 1997/12

(51) Int. Cl.⁶: **C10G 53/08**, C10G 25/02,
C10G 70/04

(21) Anmeldenummer: **96113986.2**

(22) Anmeldetag: **02.09.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

(30) Priorität: **13.09.1995 DE 19533914**

(71) Anmelder: **EC ERDÖLCHEMIE GMBH**
D-50769 Köln (DE)

(72) Erfinder:
• **Bister, Hans-Jürgen, Dr.**
40479 Düsseldorf (DE)

• **Stüwe, Arnd, Dr.**
51373 Leverkusen (DE)

(74) Vertreter: **Petrovicki, Wolfgang, Dr.**
Bayer AG
Konzernverwaltung RP
Patente Konzern
51368 Leverkusen 1 (Bayerwerk) (DE)

(54) **Verfahren zur Entfernung von i-Alkenen aus Gemischen von Kohlenwasserstoffen**

(57) C₄-C₈-i-Alkene können aus diese enthaltenden Gemischen von Kohlenwasserstoffen durch Behandlung solcher Gemische mit einem Kationenaustauscher in der H⁺-Form entfernt werden. Das Behandlungsgut wird anschließend destillativ in ein weitgehend von i-Alkenen befreites Kopfprodukt und in ein die Umwandlungsprodukte der i-Alkene enthaltendes Sumpfprodukt aufgetrennt.

EP 0 763 588 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur einer speziellen Restentfernung von C₄-C₈-i-Alkenen aus Gemischen von Kohlenwasserstoffen, in denen n- und i-Alkene enthalten sind. Solche Gemische werden erfindungsgemäß mit einem Kationenaustauscher in der H⁺-Form behandelt; das Behandlungsgut wird anschließend destillativ aufgetrennt. Das Verfahren hat Bedeutung bei der Gewinnung von reinen n-Alkenen.

Die Notwendigkeit einer spezifischen Entfernung von i-Alkenen besteht insbesondere bei der Aufarbeitung von Destillationsschnitten, die aus Steam-Crackern oder katalytischen Crackern stammen und im allgemeinen ein Gemisch aus n-Alkanen, i-Alkanen, n-Alkenen mit endständiger oder innenständiger Doppelbindung, i-Alkenen, Alkydienen und Acetylenverbindungen darstellen, wenn ausdieses Schnitten die n-Alkene gewonnen werden sollen. Diese durch Destillation erhaltenen Schnitte stellen im allgemeinen Bereiche annähernd gleicher C-Atomzahl dar, die nur noch untergeordnete Anteile der angrenzenden Bereiche von C-Atomzahlen enthalten. So enthält ein C₄-Schnitt nur untergeordnete Mengen an C₃-Kohlenwasserstoffen und C₅-Kohlenwasserstoffen. Im allgemeinen werden neben dem genannten C₄-Schnitt C₅-Schnitte (Benzol-Vorlauf) oder aus höhersiedenden Fraktionen nach der Aromatenabtrennung C₅/C₆-Schnitte, C₄-C₆-Schnitte oder Destillationsschnitte über einen noch größeren C-Atomzahlenbereich hinweg unter Einschluß von C₇- und C₈-Kohlenwasserstoffgemischen hergestellt. In diesen Kohlenwasserstoffschnitten befindet sich nach der Abtrennung von Alkadienen und Acetylenverbindungen (z.B. durch Extraktion) und nach der darauffolgenden Abtrennung der i-Alkene (z.B. durch chemische Umsetzung) als Wertstoff in erster Linie das der jeweiligen C-Atomzahl entsprechende 1-Alken, das als wertvolles Monomer oder Comonomer sowie zur Herstellung verschiedener Alkylate gesucht ist. Insbesondere bei der Verwendung als Monomer oder Comonomer ist ein möglichst niedriger Gehalt am zugehörigen i-Buten erforderlich, um eine störungsfreie (Co)Polymerisation zu gewährleisten. Im Falle von Buten-1 ist dieser höchstzulässige Gehalt an i-Buten auf weniger als 200 ppm festgesetzt.

Eine destillative Trennung, beispielsweise von i-Buten und Buten-1, scheitert in vielen Fällen wegen der zu dicht beieinanderliegenden Siedepunkte; dies ist gerade im genannten Beispiel der C₄-Alkene besonders ausgeprägt. Daher ist versucht worden, i-Buten durch chemische Umwandlung in einen höhersiedenden Stoff umzusetzen, der sodann leichter durch Destillation abzutrennen ist. Hierzu bietet sich die Umsetzung mit Methanol oder anderen niederen Alkoholen unter Bildung von Methyl-t-butylether (MTBE) oder dessen höheren Homologen in Gegenwart saurer Katalysatoren an. Das durch Destillation aus einem solchen Umsetzungsgemisch entstehende Raffinat mit dem verbliebenen Buten-1 ist jedoch durch Sauerstoffverbindungen im gleichen Siedebereich, beispielsweise durch Dimethylether, verunreinigt. Solche Sauerstoffverbindungen müssen sodann wieder aufwendig, beispielsweise durch eine ORU-Anlage, entfernt werden. In einer ORU-Anlage (Oxygen Removal Unit) werden Sauerstoffverbindungen durch Adsorption an ein aktives Material, z.B. an Molekularsiebe, aus Kohlenstoffwasserströmen entfernt.

Eine weitere chemische Umwandlung des i-Butens und anderer i-Alkene besteht in ihrer Dimensierung, die ebenfalls in Gegenwart saurer Katalysatoren durchgeführt wird. Diese Dimerisierung ist jedoch mit dem Nachteil behaftet, daß sie außer zum Diisoalken auch zu sogenannten Codimeren aus einem Molekül i-Alken und einem Molekül Alken-1 führt. Damit ist einerseits das entstandene Diisoalken durch das unerwünschte Codimer verunreinigt und andererseits wird Alken-1, dessen Reindarstellung gewünscht ist, zu einem nicht unbeträchtlichen Teil verbraucht und der weiteren Verwendung demnach entzogen. Es ist deshalb eingeführte Technik, das i-Alken, beispielsweise das i-Buten, nicht vollständig zu dimerisieren, um die Bildung des genannten Codimer zurückzudrängen, und die weitgehend restliche Entfernung des i-Alken durch die genannte Etherbildung zu erreichen. Damit tritt jedoch die bereits erwähnte Schwierigkeit der Verunreinigung des zurückbleibenden Kohlenwasserstoffgemisches mit Sauerstoffverbindungen ein.

Es wurde nun gefunden, daß es möglich ist, Kohlenwasserstoffgemische mit einem Restgehalt an i-Alkenen von diesen i-Alkenen weitestgehend zu befreien, wenn ein solches Gemisch mit einem Kationenaustauscher in der H⁺-Form unter den weiter unten genannten Bedingungen behandelt wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von C₄-C₈-i-Alkenen aus diese enthaltenden Gemischen von Kohlenwasserstoffen mit im wesentlichen gleicher Anzahl von C-Atomen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß solche Gemische bei 0-30°C und 1-25 bar, bevorzugt 10-20°C und 10-20 bar mit einem Kationenaustauscher in der H⁺-Form behandelt werden und das Behandlungsgut anschließend destillativ in ein weitestgehend von i-Alkenen befreites Kopfprodukt und in ein die Umwandlungsprodukte der i-Alkene enthaltendes Sumpfprodukt aufgetrennt wird.

In bevorzugter Weise ist das zu behandelnde Gemisch von Kohlenwasserstoffen eine C₄-, eine C₅-C₆- oder eine C₄-C₆-Destillationsfraktion.

In besonders bevorzugter Weise ist das zu behandelnde Gemisch von Kohlenwasserstoffen eine C₄-Fraktion.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren am Beispiel der Behandlung einer C₄-Fraktion beschrieben; es ist jedoch vom Fachmann ohne Schwierigkeit bei Berücksichtigung der entsprechenden Siedepunktslagen mühelos auf andere Destillationsschnitte bis hin zu C₈-Kohlenwasserstoffen anwendbar.

In petrochemischen Anlagen mit einem Steam-Cracker oder einem katalytischen Cracker wird beispielsweise das abströmende Gemisch der gekrackten Kohlenwasserstoffe einer destillativen Auftrennung unterworfen, bei der im allgemeinen ein C₄-Kohlenwasserstoffstrom separat aufgefangen wird. Dieser C₄-Schnitt wird im allgemeinen der Gewinnung des Wertstoffes Butadien unterworfen. Das hierbei abströmende C₄-Kohlenwasserstoffgemisch ist als Raffinat I

bekannt.

Dieses Raffinat I wird zur chemischen Umwandlung von i-Buten entweder der Dimerisierung, einschließlich weiterer Oligomerisierung, oder der t-Alkyl-Etherbildung unterzogen. Ein hierbei anfallendes, von i-Buten befreites Destillat wird im allgemeinen als Raffinat II bezeichnet. Das Raffinat II dient der weiteren Gewinnung der Wertstoffe Buten-1 und Buten-2.

Die folgende Tabelle zeigt eine typische Zusammensetzung von Raffinat I bzw. II eines Steamcrackers bzw. katalytischen Crackers:

	Steamcracker		katalyt. Cracker C ₄ -Schnitt
	Raff. I	Raff. II	
i-Butan	3	6	37
n-Butan	11	22	13
i-Buten	43	0,8	15
Buten-1	24	11	11,5
trans-Buten-2	10	37	12
cis-Buten-2	8	22	10,5
Butadien-1,3	< 0,2	0	0,5
Sonstige (C ₃ , C ₅)	< 0,8	< 1,2	0,5

Erfindungsgemäß ist es nun möglich, ein bereits an i-Buten weitgehend abgereichertes Raffinat II ohne Durchlaufen einer Veretherungsanlage weiter an i-Buten bis zu einem Gehalt von weniger als 200 ppm abzureichern, ohne daß die Einschaltung einer Veretherung mit der Gefahr der Bildung unerwünschter Sauerstoffverbindungen erforderlich wird.

Kationenaustauscher für das erfindungsgemäße Verfahren sind Polymerisate aus Acrylverbindungen oder Styrol, die mit Vernetzern, wie beispielsweise Divinylbenzol, zu unlöslichen Harzen umgesetzt werden, oder vernetzte Phenol-Formaldehyd-Kondensate, die einen Gehalt an Sulfonsäuregruppen, Carboxylgruppen oder Phosphonsäuregruppen aufweisen. Daneben können auch Ionenaustauscher mit anorganischen Trägermaterial wie z.B. funktionalisierte Siloxane eingesetzt werden. In bevorzugter Weise werden Styrol-Divinyl-Harze mit Sulfonsäuregruppen eingesetzt. Solche Harze sind dem Fachmann seit langem bekannt. Für den erfindungsgemäßen Einsatz liegen solche Harze mindestens zu 50 Äquivalent-%, bevorzugt zu mindestens 80 Äquivalent-%, besonders bevorzugt zu mindestens 90 Äquivalent-% in der H⁺-Form vor. Solche Harze sind gängige Handelsprodukte, beispielsweise zur Wasserentsalzung.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann grundsätzlich diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Bei der diskontinuierlichen Durchführung wird das ein oder mehrere i-Alkene enthaltende Kohlenwasserstoffgemisch mit einem Kationenaustauscher der beschriebenen Art, gegebenenfalls unter einem solchen Druck, bei dem das Kohlenwasserstoffgemisch flüssig ist, behandelt. Durch Entnahme von Proben nach festgesetzten Reaktionszeiten kann die gewünschte Entfernung des oder der i-Alkene überprüft werden. In bevorzugter Weise wird jedoch das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich durchgeführt, wobei Schachtreaktoren oder Rohrreaktoren, die mit dem Kationenaustauscher in Form eines Festbetts gefüllt sind, zum Einsatz kommen. Es ist bei der kontinuierlichen Durchführung jedoch gleichfalls möglich, den Kationenaustauscher in Form eines bewegten Bettes zu halten, in dem das zu behandelnde Kohlenwasserstoffgemisch von unten nach oben durch den Reaktor strömt. In vielen Fällen ist es ausreichend, das zu behandelnde Kohlenwasserstoffgemisch durch nur einen Reaktor zu führen. Hierbei sind wegen der einfachen Bauweise der Reaktoren besonders niedrige Investitionskosten anzusetzen. Es ist jedoch gleichfalls möglich, das erfindungsgemäße Verfahren unter Benutzung von 2 oder mehr Reaktoren mit Kationenaustauscher in der H⁺-Form durchzuführen. So kann es beispielsweise vorteilhaft sein, in einem ersten Reaktor unter schärferen Reaktionsbedingungen den Hauptteil an i-Buten abzutrennen, wobei die Bildung von Codimer unter Verlust an Buten-1 noch nicht zu stark ins Gewicht fällt, und in einem zweiten Schritt unter milderer Bedingungen den restlichen Gehalt an i-Buten bis auf die geforderte Spezifikation zu drücken, wobei unter milderer Reaktionsbedingungen der Verlust aus Buten-1 durch Bildung von Codimer oder durch säurekatalytische Isomerisierung zu anderen Alkenen ebenfalls ausreichend vermieden werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei einer Temperatur von 0-30°C, bevorzugt von 10-20°C durchgeführt. Der Druck, unter dem das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird, ist insoweit erforderlich, als das zu behandelnde

Gemisch von Kohlenwasserstoffen unter Berücksichtigung der gewünschten Reaktionstemperatur im flüssigen Aggregatzustand gehalten werden muß; ansonsten ist der Druck nicht kritisch. Der erfindungsgemäß einzustellende Druckbereich beträgt daher 1-30 bar, bevorzugt 10-20 bar; in besonders bevorzugter Weise wird unter dem Eigendruck, wie er sich bei der gewünschten Reaktionstemperatur einstellt, gearbeitet. Das Reaktionsgemisch kann den Reaktor sowohl von unten nach oben als auch von oben nach unten durchströmen.

Das Behandlungsgut wird anschließend destillativ aufgetrennt. Hierbei erhält man als Kopfprodukt ein weitgehend von i-Alken befreites Kohlenwasserstoffgemisch, welches insbesondere zur weiteren Aufarbeitung auf Alken-1 verwendet werden kann. Als Sumpfprodukt erhält man die Alkene mit innenständiger Doppelbindung und ein höhersiedendes Gemisch, das die Oligomerisierungsprodukte der entfernten i-Alkene enthält. Die Destillation kann aber auch so durchgeführt werden, daß das Alken-1 und die Alkene mit innenständiger Doppelbindung als Kopfprodukt gewonnen werden und nur das höhersiedende Oligomerisierungsprodukt im Sumpf verbleibt. Im Falle eines C₄-Destillationsschnittes handelt es sich bei den Oligomerisierungsprodukten im wesentlichen um C₈-Kohlenwasserstoffe (Dimere), die zu 90 Gew.-% vorliegen und um C₁₂-, C₁₆- oder noch höhere Oligomerisierungsprodukte, die zu höchstens 10 Gew.-% vorliegen. Die Zusammensetzung des Oligomerisats ist stark von der Zusammensetzung des Einsatzgemisches und den Reaktionsbedingungen abhängig, im allgemeinen entstehen alle möglichen Reaktionsprodukte aus dem i-Alken mit den anderen Alkenen entsprechend den zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten.

Das erhaltene Sumpfprodukt kann auf reine Wertstoffe aufgearbeitet werden. Für den Fall, daß aus einem bereits weitgehend von i-Alken befreiten Raffinat ausgegangen wird, welches zur Einhaltung gewünschter Spezifikationen von weiterem i-Alken befreit werden muß, stellt das Sumpfprodukt nur eine geringe Menge dar, deren Aufarbeitung nicht lohnt, das jedoch vorteilhaft dem Feed für den Steam-Cracker oder einem katalytischen Cracker zugeführt werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei einer LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) von 0,1-5 Liter an i-Alkene enthaltendem Kohlenwasserstoffgemisch pro Liter Kationenaustauscher pro Stunde, bevorzugt 1-2 l/l · h, durchgeführt. In weiterhin bevorzugter Weise werden die LHSV und die Reaktionstemperatur derart vom Gehalt an i-Alkenen im Kohlenwasserstoffgemisch bzw. vom angestrebten Restgehalt an i-Alken im Behandlungsgemisch abhängig eingestellt, daß ein möglichst vollständiger Umsatz an i-Alken bei einem möglichst geringen Verlust an 1-Alken erreicht wird.

Beispiele

Beispiele 1 und 2

Eine Labor-Durchlaufapparatur, bestehend aus Vorwärmer, temperierbarem Doppelmantelreaktor und Abscheider wurde mit 150 ml Kationenaustauscher in der H⁺-Form (Lewatit SPC 118 der Fa. Bayer AG) befüllt. Ein C₄-Raffinat II aus einem Steam-Cracker wurde bei einer Temperatur und einer LHSV, wie in der folgenden Tabelle 1 angegeben, und bei einem in beiden Versuchen gleichen Druck von 15 bar durch die Apparatur geleitet, wobei bei einer Entfernung des i-Buten bis zu einem Wert von unterhalb 200 ppm (unterhalb der Nachweisbarkeitsgrenze) der ebenfalls in der Tabelle 1 angegebene geringe Verlust an Buten-1 eintrat. Nach einer Laufzeit von 7 Stunden wurde das Reaktionsprodukt der letzten Stunde gesammelt und gaschromatographisch untersucht. Diese Angaben finden sich ebenfalls in der folgenden Tabelle 1.

	Beispiel 1		Beispiel 2	
LHSV	2		1	
Temp. (°C)	50		40	
	Einsatz	Produkt	Einsatz	Produkt
i-Buten (Gew.-%)	0,62	n.n.	1,83	n.n.
Buten-1 (Gew.-%)	9,77	8,23	8,60	6,54
Buten-2 (Gew.-%)	61,56	61,71	58,51	58,17
n.n. = nicht nachweisbar (Nachweisgrenze < 100 ppm)				

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von C₄-C₈-i-Alkenen aus diese enthaltenden Gemischen von Kohlenwasserstoffen mit im

wesentlichen gleicher Anzahl von C-Atomen, dadurch gekennzeichnet, daß solche Gemische bei 0-30°C und 1-25 bar mit einem Kationenaustauscher in der H⁺-Form behandelt werden und das Behandlungsgut anschließend destillativ in ein weitgehend von i-Alkenen befreites Kopfprodukt und in ein die Umwandlungsprodukte der i-Alkene enthaltendes Sumpfprodukt aufgetrennt wird.

5

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zu behandelnde Gemisch von Kohlenwasserstoffen eine C₄-, eine C₅-C₆- oder eine C₄-C₆-Destillationsfraktion ist.

10

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das zu behandelnde Gemisch von Kohlenwasserstoffen eine C₄-Fraktion ist.

15

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei kontinuierlicher Verfahrensführung ein Liquid Hourly Space Velocity (LHSV) von 0,1-5, bevorzugt 1-2 Liter zu behandelndes Gemisch pro Liter Kationenaustauscher pro Stunde eingestellt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß eine LHSV in Abhängigkeit vom Gehalt an i-Alken (i-Buten) und in Abhängigkeit vom Gehalt an Alken-1 (Buten-1) eingestellt wird.

20

6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Reaktionstemperatur von 10-20°C eingestellt wird.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 11 3986

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	US-A-4 992 601 (ENERGIA ANDINA) * das ganze Dokument *	1-6	C10G53/08 C10G25/02 C10G70/04
A	US-A-4 290 881 (DEUTSCHE TEXACO) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C10G C07C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13.Dezember 1996	Prüfer Michiels, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)