

THIOVERETHERUNG VON MERCAPTANEN IN C₄-KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHEN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Thioveretherung von Mercaptanen mit mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen, durchgeführt in einem Reaktor unter Zusatz von Wasserstoff, unter Einsatz eines heterogenen Katalysators und in Gegenwart von 1-Buten. Bekannt ist ein solches Verfahren aus US5851383.

C₄-Kohlenwasserstoffe sind Verbindungen, die ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, wobei die Anzahl der Kohlenstoffatome je Molekül vier beträgt. Wichtige Vertreter der C₄-Kohlenwasserstoffe sind die Alkene und Alkane mit vier Kohlenstoffatomen.

Gemische aus C₄-Kohlenwasserstoffen sind Rohstoffe der Petro-Folgechemie. Sie stammen entweder aus Streamcrackern (so genanntes „Crack C4“) oder aus fluid-katalytischen Crackern (so genanntes „FCC C4“). Es werden auch Gemische von C₄-Gemischen unterschiedlicher Herkunft gehandelt, so genannter „C₄-Schnitt“. Zum Zwecke der Verwertung der einzelnen Komponenten sind die C₄-Gemische möglichst sortenrein in ihre Bestandteile zu zerlegen.

Mercaptane sind Verbindungen der Klasse R-SH, wobei R für einen Alkyl-Rest steht und S für Schwefel und H für Wasserstoff. Mercaptane werden auch als Thiole bezeichnet. Wichtige Vertreter der Mercaptane sind Methylmercaptan und Ethylmercaptan, auch Methanthiol bzw. Ethanthiol genannt. Mercaptane treten mit bis zu 1000 ppm als unerwünschte Begleitstoffe in C₄-Kohlenwasserstoffgemischen auf.

Technische C₄-Kohlenwasserstoffgemische aus katalytischen Crackern (FCC C4) oder Steamcrackern (Crack C4) enthalten üblicherweise neben gesättigten und einfach ungesättigten Verbindungen auch mehrfach ungesättigte Verbindungen. Bevor einzelne Verbindungen aus diesen Gemischen isoliert werden können, ist es häufig notwendig,

- 2 -

andere Verbindungen möglichst vollständig zu entfernen. Dies kann durch physikalische Methoden, wie z. B. Destillation, Extraktivdestillation oder Extraktion, aber auch durch eine selektive chemische Umsetzung der zu entfernenden Komponenten erfolgen. Besonderes Augenmerk muss dabei auf der möglichst vollständigen

- 5 Entfernung von den im C₄-Kohlenwasserstoffgemisch enthaltenden Verunreinigungen, wie Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelhaltigen Komponenten liegen, da diese als Katalysatorgifte negative Auswirkungen auf die einzelnen Prozessschritte haben können. Während diese Verunreinigung typischerweise in Crack C₄ nur in Spuren vorhanden sind, können diese in FCC C₄-Strömen auch in höheren Konzentrationen
10 vorhanden sein.

C₄-Kohlenwasserstoffgemische aus Steamcrackern oder Fluidized Catalytic Crackern weisen typischerweise die in Tabelle 1 aufgeführten Hauptkomponenten auf.

(Verunreinigungen nicht dargestellt)

15

Komponente	Crack C4	FCC C4
	[Massen-%]	[Massen-%]
Isobutan	1 – 3	20 - 40
n-Butan	6 - 11	5 – 15
1-Buten	14 – 20	10 - 20
2-Butene	4 – 8	20 - 35
Isobuten	20 – 28	10 - 20
1,3-Butadien	40 – 45	kleiner 1

Tabelle 1: Typische Zusammensetzungen von Crack C₄ und FCC C₄

- 3 -

Die Zusammensetzung der Rohstoffe kann je nach Herkunft des Materials stark schwanken. Zu den aufgeführten C₄-Komponenten gesellen sich noch Kohlenwasserstoffe mit weniger oder mehr Kohlenstoffatomen, sowie Verunreinigungen wie Mercaptane, Sulfide, Disulfide, Stickstoff- und sauerstoffhaltige Verbindungen in geringen Mengen.

Die Aufarbeitung von FCC C₄ kann in einer Variante so erfolgen, dass zunächst die Konzentration des Isobutans mittels eines destillativen Schrittes in einer Destillation auf einen Wert von kleiner 5 Massen%, besonders bevorzugt kleiner 3 Massen-% gesenkt wird. Gleichzeitig werden die im Gemisch vorhandenen Leichtsieder (z. B. C₃-Kohlenwasserstoffe, leichte Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelhaltige Verbindungen) entfernt bzw. minimiert. Im darauf folgenden Schritt werden in einer Kolonne alle Hochsieder (z.B. C₅-Kohlenwasserstoffe, schwere Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelhaltige Verbindungen) über den Sumpf entfernt. Im nächsten Schritt wird Isobuten entfernt, z. B. indem es mit Methanol zu Methyl-tert.-butylether (MTBE) umgesetzt und dieser durch Destillation entfernt wird. Soll reines Isobuten gewonnen werden, kann der Methyl-tert.-butylether anschließend wieder zu Isobuten und Methanol gespalten werden.

Zur weiteren Aufarbeitung des C₄-Gemisches müssen die noch verbliebenen mehrfach ungesättigten Verbindungen mit Hilfe eines Selektivhydrierprozesses zu den entsprechenden einfach ungesättigten und gesättigten Verbindungen umgesetzt werden. Jetzt können 1-Buten und verbliebenes Isobutan in ausreichender Reinheit destillativ abgetrennt und die verbleibenden 2-Butene und das n-Butan weiter aufgearbeitet werden. Häufig werden die 2-Butene durch Dimerisierung zu Oktenen umgesetzt, die anschließend mittels Hydroformylierung zu PVC-Weichmacheralkoholen umgesetzt werden. Die gesättigten C₄-Kohlenwasserstoffe können beispielsweise als Treibmittel verwendet werden.

Wird im Selektivhydrierprozess vor der 1-Buten-Abtrennung die Konzentration der

- 4 -

mehrfach ungesättigten Verbindung nicht auf einen Wert kleiner 10 ppm abgesenkt, so werden die Reinheitsanforderungen für 1-Buten, welches in Polymerisationen eingesetzt wird, nicht erreicht. Des Weiteren unterdrücken mehrfach ungesättigte Verbindungen die katalytische Aktivität der Katalysatoren für die Dimerisierung der 2-Butene.

Die Aufarbeitung von C₄-Strömen aus Steamcrackern oder Katalytischen Crackern wird prinzipiell beschrieben in K.-D. Wiese, F. Nierlich, *DGMK-Tagungsbericht 2004-3*, ISBN 3-936418-23-3.

Die Ansprüche an die Selektivitäten bei den Prozessen zur selektiven Hydrierung von mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind besonders hoch, da bei der Überhydrierung, d.h. der Hydrierung von einfach ungesättigten Verbindungen, sowie der Isomerisierung von endständigen Doppelbindungen zu innenständigen Doppelbindungen Wertprodukte vernichtet werden. Gleichzeitig müssen bei der Feinreinigung von Strömen, die bereits einen niedrigen Gehalt an mehrfach ungesättigten Verbindungen aufweisen, die Konzentrationen an mehrfach ungesättigten Verbindungen weiter auf Werte unter 10 ppmw abgesenkt werden.

Prozesse bzw. Katalysatoren zur Selektivhydrierung von 1,3-Butadien in hoher Konzentration (etwa 30 bis 50%) in C₄-Strömen werden in EP0523482, DE3119850, EP0992284 und EP0780155 beschrieben.

Bei katalytischen C₄-Strömen kann es nun vorkommen, dass neben den bereits in der Leichtsiederabtrennung destillativ entfernten leichten Schwefelhaltigen Komponenten, wie z. B. H₂S, COS oder MeSH, und den bereits in der C₅-Kolonne abgetrennten höhersiedenden Schwefel-Verbindungen, wie z. B. Dimethyldisulfid, weiterhin Mercaptan-artige Mittelsieder (z. B. Ethanthiol) enthalten sind. Diese sind nicht ohne Weiteres destillativ aus dem C₄-Strom zu entfernen. Die Anwesenheit von Mercaptanen ist aus mehreren Gründen bei der Aufarbeitung von C₄-Strömen nicht erwünscht bzw.

- 5 -

stört diese:

- a) Sind Mercaptane (z. B. Ethanthiol) im Zulauf zur Selektivhydrierung vorhanden, so hemmen diese die katalytische Umsetzung des 1,3-Butadiens. So können sich die verzweigten mehrfach ungesättigten Verbindungen im nachfolgenden Produkt (z. B. 1-Buten) befinden und dessen Reinheit gefährden.
- b) Gelangen die mehrfach ungesättigten Verbindungen aufgrund der mangelnden Umsetzung in der Selektivhydrierung, verursacht durch die Mercaptangehalt, in den Zulauf zur Oligomerisierung der n-Butene, so deaktivieren sie den Oligomerisierungskatalysator.
- c) Gelangen die Mercaptane in den Zulauf zur Oligomerisierung der n-Butene, so deaktivieren sie den Oligomerisierungskatalysator.
- d) Es ist bekannt, dass sich durch Beschickung des Selektivhydrierkatalysators mit Schwefelhaltigen Komponenten hydroisomerisierungsaktive Katalysatoren bilden können. Durch die im Zulauf zur Selektivhydrierung vorhandenen Mercaptane kann ein solcher Hydroisomerisierungskatalysator gebildet werden, der zu einer unerwünschten Isomerisierung des 1-Butens zu 2-Butenen führt.

Die hier beschriebene Erfindung macht es sich zur Aufgabe, diese Probleme bei der Aufarbeitung von C₄-Strömen zu umgehen.

Als Stand der Technik kann man bei der Gegenwart von Mercaptanen einen Prozess zur Extraktion der Mercaptane mit wässriger Laugenlösung und anschließender oxidativer Umwandlung der Mercaptanen zu Disulfiden durchführen, um die Konzentration der Mercaptane auf Werte ca. 5 - 15 ppm abzusenken. Ein derartiges Verfahren wird für den industriellen Einsatz von der Fa. UOP LLC unter dem Namen MEROX® angeboten. (G. A. Dziabis, „UOP MEROX PROCESS“ in Robert Meyers,

Handbook of Petroleum Refining Processes, 3rd Edition, 2004 McGraw-Hill)

Der Nachteil des MEROX®-Prozesses besteht darin, dass neben hohem apparativen Aufwand auch große Mengen an Wasser- und Laugenströmen anfallen, deren
5 Entsorgung aufwändig ist. Zudem ist eine vollständige Abtrennung höherer Mercaptane (z. B. Ethanthiol) nicht gegeben. Zusätzliche Maßnahmen zur Entfernung dieser Restanteile an Mercaptanen müssen bei weiterer chemischer Verwendung daher zwingend vorgenommen werden. Dies geschieht etwa durch adsorbtive Entfernung. Adsorbtive Verfahren zur Entschwefelung von C₄-Strömen sind in DE3914817C2 und
10 DE19845857A1 beschrieben.

Alternativ sind Prozesse zur Thioveretherung der Mercaptane mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen bei gleichzeitiger Hydrierung der mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe und gleichzeitiger Isomerisierung des 1-Butens zu 2-Butenen
15 bekannt, der die Konzentration der Mercaptane auf Werte kleiner 1 ppm und die der mehrfach ungesättigten C₄-Kohlenwasserstoffe auf Werte kleiner 10 ppm absenkt, sowie die Konzentration des 1-Butens ins Gleichgewicht zu 2-Buten setzt.

US5851383 beschreibt solches ein Verfahren zur simultanen Thioveretherung von
20 Mercaptanen zu höhersiedenden Thioethern, selektiven Hydrierung von mehrfach ungesättigten Olefinen in FCC-C₃-C₅-Strömen und Isomerisierung von leichten Monoolefinen. Der Prozess wird in einem Festbettreaktor in rein flüssiger Phase durchgeführt und als Katalysator dient Nickel auf Aluminiumoxid. Wasserstoff wird in zweifachem molarem Überschuss zum Diolefin zugegeben.

25

US5463134 beschreibt ein Verfahren zur simultanen säurekatalysierten Thioveretherung von Mercaptanen mit Butenen zu höhersiedenden Thioethern und Entfernung von Olefinen durch Oligomerisierung in Abwesenheit von Wasserstoff in einem Paraffin-reichen C₄-Strom. Der Prozess wird in einem Festbettreaktor in rein
30 flüssiger Phase durchgeführt und als Katalysator dient ein saurer Ionenaustauscher.

- 7 -

WO 2003062178 beschreibt ein Verfahren zur Vorbereitung von C₄-Strömen für eine Alkylierung von Isobutan mit Butenen. Dabei wird unter anderem eine simultane Thioveretherung von Mercaptanen zu höhersiedenden Thioethern, eine selektive Hydrierung von mehrfach ungesättigten Olefinen und eine Isomerisierung von leichten Monoolefinen vorgenommen. Der Prozess wird in einem Festbettreaktor in rein flüssiger Phase durchgeführt und als Katalysator dient Nickel auf Aluminiumoxid. Wasserstoff wird in zehnfachem molarem Überschuss zum Diolefin zugegeben.

- 10 Der Nachteil der genannten Thioveretherungsverfahren besteht darin, dass neben der Umsetzung der Mercaptane und Diolefine auch eine Isomerisierung von 1-Olefinen, speziell 1-Buten, stattfindet. Dies führt zu einer starken Abnahme des 1-Olefingehaltes, so dass eine nachfolgende, gezielte Isolierung der 1-Olefine nicht mehr möglich ist. 1-Olefine sind aber gefragte Wertprodukte, die Gewinn bringend isoliert und genutzt werden können.

Parallel zu der unerwünschten Isomerisierung dazu findet bei WO2003062178 und bei US5851383 durch den im molaren Überschuss eingesetztem Wasserstoff auch eine Hydrierung der Monoolefine statt. Dies führt zu einer signifikanten Verringerung des Gesamt-Monoolefingehalts im Produktstrom, der somit nicht mehr für Folgereaktionen (z. B. Oligomerisierung) zur Verfügung steht.

- 20 Lichte dieses Standes der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren der eingangs genannten Gattung so weiterzubilden, dass die Wertschöpfung aus dem eingesetzten C₄-Rohstoffstrom gesteigert wird.

Gelöst wird diese Aufgabe dadurch, dass der Wasserstoff der Reaktion so zudosiert wird, dass das molare Verhältnis von Wasserstoff zu mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen maximal eins beträgt.

- 8 -

Gegenstand der Erfindung ist mithin Verfahren zur Thioveretherung von Mercaptanen mit mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen, durchgeführt in einem Reaktor unter Zusatz von Wasserstoff, unter Einsatz eines heterogenen Katalysators und in Gegenwart von 1-Buten, bei welchem das molare Verhältnis von Wasserstoff zu
5 mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen maximal eins beträgt.

Der erfindungsgemäße Prozess ist in der Lage, Mercaptane unter vollständigem Umsatz in hochsiedende Thioether umzusetzen, gleichzeitig eine signifikante Isomerisierung von 1-Buten zu innenständigen Butenen nahezu vollständig zu
10 unterdrücken, sowie eine Hydrierung der Butene vollständig zu verhindern.

Entgegen der Erwartung des Fachmanns wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung gezeigt, dass Mercaptane in Gegenwart von 1,3-Butadien und Wasserstoff bis unter die Nachweisgrenze zu höhersiedenden Thioethern umgesetzt werden können, wobei die
15 Isomerisierung von 1-Buten stark zurück gedrängt und die Hydrierung von Butenen komplett verhindert wird. Die Nachweisgrenze der Mercaptane liegt derzeit bei etwa 50 ppbw, also bei einem Gewichtsanteil von $50 \cdot 10^{-9}$.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist die einzuhaltende Wasserstoffmenge
20 maximal äquimolar zu den im Kohlenwasserstoffgemisch enthaltenden mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Bevorzugt liegt das molare Verhältnis von Wasserstoff zu den mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen zwischen 0,01 und 0,8. Besonders bevorzugt liegt es zwischen 0,1 und 0,5.

25 Ein großer Vorteil dieses Verfahrens ist, das aufgrund des geringen Wasserstoffanteils im C₄-Strom enthaltendes 1-Buten kaum isomerisiert wird und weiterhin als Wertprodukt zur Verfügung steht. Darüber hinaus macht das Verfahren eine kostenintensive MEROX®-Wäsche verzichtbar. Nur durch die genau einzuhaltenden Grenzen für die zugeführte Wasserstoffmenge wird erreicht, dass Mercaptane in einem
30 Verfahren auf Konzentrationswerte von unter 50 ppbw mit mehrfach ungesättigten C₄-

- 9 -

Kohlenwasserstoffen zu hochsiedenden Thioethern verethert werden können, ohne dass dabei eine Hydrierung der ebenfalls im Zulauf enthaltenen einfach ungesättigten Butene sowie eine nennenswerte Isomerisierung des 1-Butens erfolgt.

Ein wesentliches Kennzeichen des Verfahrens ist es, dass ohne Wasserstoff kein

5 Umsatz an Mercaptanen erfolgt.

Bei den mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen, welche mit den Mercaptanen thioverethert werden, handelt es sich vorzugsweise um 1,3-Butadien, und/oder um But-3-en-1-in und/oder um 1,2-Butadien. Diese Diene und Acetylene sind insbesondere in
10 FCC-C4 nur in geringen Mengen vorhanden und müssen stromabwärts ohnehin vollständig hydriert werden und stehen damit nicht mehr als Wertprodukt zur Verfügung. Aus stark 1,3-Butadien-halten Crack C4-Strömen wird das 1,3 Butadien zuvor gesondert entfernt und verwertet. Die dabei im C₄-Strom verbleibenden Rest-Butadiene können dann für die Thioveretherung genutzt werden.

15

Ein besonderer Vorteil des Verfahrens ist, dass es neben dem hochreaktiven Mercaptan Methanthiol auch hinsichtlich der höheren Mercaptane (z.B. Ethanthiol) reaktiv ist. Bevorzugt werden also die im Strom enthaltende Mercaptane Methanthiol und/oder Ethanthiol mit mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen thioverethert.

20

Dem zu hydrierenden Kohlenwasserstoffgemisch kann optional zusätzlich Kohlenmonoxid zugegeben werden. Der Gehalt an Kohlenmonoxid im Zulauf beträgt in diesem Fall zwischen 0.05 und 20 ppm Kohlenmonoxid, bezogen auf die Masse des Kohlenwasserstoffgemisches. Bevorzugt wird zwischen 0.5 und 5 ppm Kohlenmonoxid
25 zugegeben. Dosierungen oberhalb von 20 ppm verbessern die Ergebnisse nicht mehr. Das Kohlenmonoxid wird separat in den Reaktor eindosiert oder dem einlaufenden C₄-Strom mitgegeben.

Kohlenmonoxid wirkt als zusätzlicher Moderator, der eine Isomerisierung von 1-Buten
30 zu 2-Butenen reduziert.

- 10 -

Als Katalysator zur Thioveretherung eignen sich heterogene Katalysatoren, die ein Metall der VIII. Gruppe des Periodensystems der Elemente enthalten.

Grundsätzlich ist die erfindungsgemäße Thioveretherung an keinen bestimmten

5 Gruppe-VIII-Metall-Katalysator gebunden. Vorzugsweise liegt das Metall in geträgerter Form auf einem inerten Trägermaterial vor. Bei dem Trägermaterial handelt es sich beispielsweise um Aluminiumoxid, Kieselgel oder Aktivkohle. Bevorzugt wird Aluminiumoxid als Trägermaterial eingesetzt.

10 Ist der eingesetzte Katalysator ein Katalysator auf Basis von Palladium, so hat er eine Palladium-Konzentration, die zwischen 0,01 und 3%, bezogen auf die Masse des Trägers, liegt. Bevorzugt liegt sie zwischen 0,1 und 1%, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,3 und 0,5%. Der Katalysator hat eine Innere Oberfläche (bestimmt durch Gasadsorption nach DIN ISO 9277) von 50 bis 400 m²/g, bevorzugt zwischen 100 und
15 300 m²/g, besonders bevorzugt zwischen 200 und 300 m²/g.

Als besonders vorteilhaft haben sich Schalenkatalysatoren zur Thioveretherung erwiesen, welche Aluminiumoxid als Träger und Palladium als katalytisch wirksames Metall umfassen.

20

Die Eintrittstemperatur des Reaktorzulaufs liegt vorzugsweise im Bereich von 0 bis 180°C, bevorzugt im Bereich von 60 bis 150°C, besonders bevorzugt im Bereich von 80 bis 130°C. Der Druck liegt vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 5 MPa, bevorzugt im Bereich von 0,6 bis 4 MPa, besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 3 MPa. In allen
25 Fällen muss der Druck so gewählt werden, dass der Wasserstoff vollständig gelöst bleibt und im Reaktor keine Gasphase auftritt.

Die Thioveretherung wird vorzugsweise als Flüssigphasenverfahren betrieben. Dies bedeutet, dass sämtliche Komponenten am Katalysator in flüssiger Phase vorliegen

30 oder flüssig in den Reaktor eingebracht werden. Insbesondere bedeutet das, dass der

Wasserstoff und ggf. auch das Kohlenmonoxid in der flüssigen Phase vollständig gelöst sind.

Das Zugeben von Wasserstoff zu dem zu hydrierenden Gemisch aus

- 5 Kohlenwasserstoffen erfolgt somit in fein verteilter Form und in solchen Mengen, bei denen stets eine homogene Flüssigphase vor Eintritt in den Hydrierreaktor vorhanden ist.

Die zu verethernden Kohlenwasserstoffgemische können bis zu 1000 wppm

- 10 Mercaptane enthalten, also ein Gewichtsanteil von 10^{-3} . Die Thioveretherung kann in einer oder mehreren Reaktionsstufen durchgeführt werden. Falls eine so große Menge an Mercaptanen im Zulauf enthalten ist, dass die notwendige Menge Wasserstoff nicht mehr im Zulauf löslich ist, so kann der Zulauf durch Kreislauffahrweise verdünnt werden. Alternativ kann der Wasserstoff in mehreren Teilmengen, verteilt über die
- 15 Reaktorlänge bzw. über die einzelnen Reaktionsstufen, zugegeben werden.

Nach Vollumsatz der Mercaptane zu hochsiedenden Thioethern ist eine destillative Abtrennung dieser Thioether möglich. Dadurch verringert sich der Thioethergehalt des verbleibenden C₄-Kohlenwasserstoffgemisches auf unter 50 ppbw. Zusammen mit

- 20 einem möglichen dem Thioveretherungsreaktor vorgeschalteten Leichtsiederabtrennung und einer dem Thioveretherungsreaktor nachgeschalteten Schwersiederdestillation ist somit eine vollständige Entfernung aller Schwefelhaltigen Komponenten aus dem C₄-Kohlenwasserstoffgemisch möglich.

- 25 Die Konzentration an mehrfach ungesättigten Olefinen kann mittels Gas-Chromatographie online gemessen und die Wasserstoffmenge exakt danach eingestellt werden. Dies gilt ebenfalls für die Schwefelverbindungen.

Das Verfahren wird bevorzugt auf Mercaptan-haltige Gemische aus C₄-

- 30 Kohlenwasserstoffen angewendet, die aus katalytischen Crackern (FCC C4) oder aus

- 12 -

Steamcrackern (Crack C4) stammen. Selbstverständlich kann auch C4-Schnitt verarbeitet werden.

Bevorzugt wird das als Zulauf verwendete C₄-Kohlenwasserstoffgemisch zuvor einer
5 destillativen Abtrennung von Leichtsiedern, insbesondere von Isobutan unterzogen.

Alternativ wird das Verfahren vor der Abtrennung von Isobutan angewendet.

Nach der erfindungsgemäßen Thioveretherung folgt im Zuge der weiteren Aufarbeitung
10 und Verwertung des C₄-Stroms mindestens einer dieser Verfahrensschritte:

- Destillative Abscheidung von Thioethern;
- Adsorbtive Entfernung von Schwefelkomponenten;
- Selektivhydrierung von 1,3-Butadien zu 1-Buten und/oder zu 2-Buten;
- 15 • Destillative Abtrennung von 1-Buten;
- Oligomerisierung von 2-Butenen zu Olefinen mit mehr als 4 Kohlenstoffatomen;
- Destillative Abtrennung von n-Butan und/oder von Isobutan;
- Veretherung von Isobuten mit Methanol zu Methyl-tert.-Butylether (MTBE)
20 und Abtrennung des entstandenen MTBE.

Es können auch mehrere der aufgeführten Verarbeitungsschritte hinter der Thioveretherung angeordnet werden. Die Reihenfolge kann – je nach Zusammensetzung des verarbeiteten Stromes – unterschiedlich gewählt werden.

25

Bei der Verarbeitung von FCC C4 ist diese Reihenfolge besonders bevorzugt:

1. Destillative Abscheidung von Thioethern;
2. Adsorbtive Entfernung von Schwefelkomponenten;
- 30 3. Veretherung von Isobuten mit Methanol zu MTBE und Abtrennung des

entstandenen MTBE

4. Selektivhydrierung von 1,3-Butadien zu 1-Buten und/oder 2-Buten;
5. Destillative Abtrennung von 1-Buten;
6. Oligomerisierung von 2-Butenen zu Olefinen mit mehr als 4 Kohlenstoffatomen.

5

Die destillative Abscheidung der Thioether geschieht fachüblicherweise in einer Destillationskolonne. Bevorzugt werden zugleich den C₄-Strom begleitende Schwersieder wie C₅-Kohlenwasserstoffe zusammen mit den Thioethern abgeschieden.

10 Der entschwefelte C₄-Strom wird über Kopf der Destillationskolonne abgezogen.

Eine in diesem Verfahrensschritt bevorzugt eingesetzte Destillationskolonne weist vorzugsweise von 40 bis 150 theoretische Trennstufen, bevorzugt von 40 bis 100 und besonders bevorzugt von 50 bis 80 theoretische Trennstufen auf. Das

15 Rücklaufverhältnis beträgt, in Abhängigkeit von der realisierten Stufenzahl, der Zusammensetzung des Kolonnenzulaufes und der erforderlichen Reinheiten von Destillat und Sumpfprodukt, vorzugsweise zwischen 0,5 und 5, besonders bevorzugt zwischen 1 und 2,5. Das Rücklaufverhältnis ist hierbei definiert als Massenstrom des Rücklaufs geteilt durch den Massenstrom des Destillats. Die Kolonne wird

20 vorzugsweise mit einem Betriebsdruck von 0,1 bis 2,0 MPa (absolut), bevorzugt von 0,5 bis 1,2 MPa (absolut) betrieben. Zur Beheizung der Kolonne kann z. B. Dampf eingesetzt werden. Die Kondensation kann, je nach gewähltem Betriebsdruck, gegen Kühlsole, Kühlwasser oder Luft erfolgen. Der Kopfbrüden der Kolonne kann aber auch mit anderen Kolonnen im Verfahren, z.B. mit der Kolonne zur Abtrennung des

25 Isobutans, wärmeintegriert werden. In diesem Fall dient der Kondensator der Kolonne gleichzeitig als Verdampfer der Leichtsiederkolonne. Das Sumpfprodukt kann thermisch verwertet werden oder als Einsatzstoff anderer Prozesse, beispielsweise in einer Synthesegasanlage, genutzt werden.

30 Grundsätzlich lassen sich mit der erfindungsgemäßen Thioveretherung und der

- 14 -

- darauffolgenden destillativen Abscheidung der entstandenen Thioether sämtliche katalysatorschädlichen Mercaptane entfernen. Da die Auswirkungen von kleinsten Restmengen an Schwefelverbindungen im darauffolgenden Prozess aber schwerwiegende Schäden verursachen kann, sollte die Schwefelabscheidung
- 5 redundant ausgelegt werden. Hierzu wird vorzugsweise ein Adsorber-Bett vorgesehen, durch welchen der Kopfstrom der destillativen Thioether-Abscheidung hindurchgeleitet wird und dabei kleinste Restmengen an schwefelhaltigen Verbindungen adsorbiert. In der Regel wird der Adsorber kaum belegt. Im Falle einer Betriebsstörung in der Thioveretherung oder der darauffolgenden Destillation hält der Adsorber auch eine
- 10 große Schwefelverbindungs-Fracht von darauffolgenden katalytischen Verarbeitungsschritten fern. Geeignete Adsorbentien zur Entschwefelung von C₄-Strömen sind in DE3914817C2 oder in DE3825169A1 und DE19845857A1 beschrieben.
- 15 Die adsorbtive Entschwefelung wird vorzugsweise bei einem Druck von 0,1 bis 5 MPa und einer Temperatur von 20 bis 160°C in der Flüssigphase durchgeführt. Typische Spurenkomponenten, die über die Reinigung mit dem Adsorber entfernt werden, sind z. B. Schwefel-, Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Halogenverbindungen.
- 20 Aus dem so gewonnen C₄-Gemisch wird im erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt das enthaltene Isobuten mit Methanol an saueren Ionentauschern unter Erhalt einer MTBE-Reaktionsmischung umgesetzt und das MTBE abgetrennt. Prinzipiell können hierzu alle bekannten Verfahren zur MTBE-Synthese eingesetzt werden, beispielsweise kann die MTBE-Synthese analog zur Beschreibung in DE10102082A1 erfolgen.
- 25 Verbleibendes Butadien, welches nicht mit den Mercaptanen zu Thioethern umgesetzt wurde, wird bevorzugt in einem Hydrierschritt selektiv zu Butenen umgesetzt. Da in C₄-Strömen 1,3-Butadien das häufigste Butadien ist, wird es – nach Möglichkeit ohne Hydrierung der übrigen Olefine – zu 1-Buten und/oder 2-Buten hydriert.
- 30 Besonders bevorzugt erfolgt die Selektivhydrierung des 1,3-Butadiens bei etwa 40°C in

- 15 -

der Flüssigphase, bei einem molaren Verhältnis von 1,3-Butadien zu Wasserstoff von 1.1 und unter Zugabe von 1 ppm Kohlenmonoxid an einem Palladium-Katalysator. Da sich diese Reaktionsbedingungen deutlich von denen der Thioveretherung unterscheiden, können beide Schritte nicht in demselben Reaktor erfolgen. Ein
5 geeignetes Verfahren zur Selektivhydrierung von 1,3-Butadien zu 1-Buten und/oder 2-Buten ist in DE102010030990A1 offenbart. Auch DE3143647A1 zeigt ein geeignetes Verfahren.

Die Hydrierung erfolgt in flüssiger Phase an einem Palladium-haltigen

10 Festbettkatalysator mit Wasserstoff unter Zusatz von Kohlenmonoxid als Moderator. Wasserstoff und Kohlenmonoxid sind dabei im Kohlenwasserstoffgemisch vollständig gelöst. Als Wasserstoffmenge wird mindestens die zugegeben, die stöchiometrisch für die Hydrierung der mehrfach ungesättigten Verbindungen zu den Monoenen notwendig ist. Sie lässt sich aus der Zusammensetzung des zu hydrierenden C₄-Stromes
15 berechnen.

Die auf die Masse des zu hydrierenden C₄-Stromes zu beziehende CO-Menge beträgt mindestens 0,05 ppm. Mengen von über 20 ppm führen standardmäßig zu keiner
weitere wesentlichen Verbesserung der Hydrierergebnisse, so dass Mengen von 0,05
20 bis 10 ppm bevorzugt sind. Die im jeweiligen Prozess optimal zu dosierende Menge an CO kann leicht experimentell, wie in DE3143647A1 beschrieben, ermittelt werden.

Der Katalysator für die Selektivhydrierung weist 0,1 bis 2 Massen-% Palladium auf einem Träger auf. Zu solchen Trägern gehören beispielsweise Aluminiumoxid, Silicagel,
25 Alumosilikat und Aktivkohle. Pro Liter eingesetztem Katalysator wird vorzugsweise eine Kohlenwasserstoffmenge im Bereich von 5 bis 300 Litern durchgesetzt.

Die Temperatur, bei der die Hydrierung durchgeführt wird, beträgt von 0 bis 75 °C. Ganz besonders bevorzugt sind Temperaturen um 40°C.

30 Der Verfahrensdruck muss hinreichend groß sein, um die Flüssigphase bei der

- 16 -

gewählten Temperatur aufrecht zu erhalten und um eine ausreichende Menge an Wasserstoff und Kohlenmonoxid in Lösung zu bringen. Der Reaktionsdruck beträgt kleiner 20 MPa, vorzugsweise kleiner 6 MPa, bevorzugt kleiner 2 MPa. Ein typischer Reaktionsdruck beträgt 1,5 MPa.

5

Bevorzugt wird die Hydrierung mehrstufig, besonders bevorzugt zweistufig, durchgeführt. Die Einspeisung von Wasserstoff erfolgt dabei vor jedem der Reaktoren, die von Kohlenmonoxid vorzugsweise in den ersten der Reaktoren. Die Reaktoren können unter Rückführung von Produkt betrieben werden.

10

Im Anschluss an die Selektivhydrierung bietet es sich an, das Wertprodukt 1-Buten abzutrennen. Dies kann durch Destillation in einer oder mehreren Destillationskolonnen erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Abtrennung des 1-Butens in zwei Destillationskolonnen. In der ersten Destillationskolonne wird zunächst eine Isobutan- und 1-Buten-reiche Fraktion aus dem C₄-Gemisch als Kopfprodukt

15 abgetrennt, in einer weiteren Destillationskolonne wird dann der Isobutan- und 1-Buten-reiche Strom aufgetrennt. In dieser Kolonnen wird sehr reines 1-Buten als Sumpfprodukt erhalten. Als Kopfprodukt wird eine Isobutan-reiche Fraktion erhalten, die zudem gegebenenfalls Leichtsieder (beispielsweise C₃-Kohlenwasserstoffe) enthält.

20

Mit dem in diesem Aufarbeitungsschritt hergestelltes, reines 1-Buten enthält vorzugsweise weniger als 5000 Massen-ppm, bevorzugt weniger als 2000 Massen-ppm und besonders bevorzugt weniger als 1500 Massen-ppm Isobuten und ist ein gefragtes Zwischenprodukt. Es kann beispielsweise als Comonomer bei der Herstellung von

25 Polyethylen (LLDPE oder HDPE) sowie von Ethylen-Propylen-Mischpolymeren eingesetzt werden. Es findet weiterhin Einsatz als Alkylierungsmittel und ist Ausgangsstoff für die Herstellung von Butan-2-ol, Butenoxid, Valeraldehyd.

30

Neben dem 1-Buten fallen, je nach Ausgangszusammensetzung der C₄ Kohlenwasserstoffe, bei der destillativen Aufarbeitung des Stroms Isobutan-reiche

- 17 -

Fraktionen an. Diese können weiter, vorzugsweise zu reinem Isobutan, aufgereinigt werden. Das bei der Aufarbeitung gewonnene Isobutan hat vorzugsweise eine Reinheit von mindestens 90 Massen-% Isobutan, besonders bevorzugt 95 Massen-% Isobutan und enthält bevorzugt weniger als 1000 wppm, besonders bevorzugt weniger als 200
5 wppm Olefine. Eine Aufreinigung zu reinem Isobutan kann beispielsweise durch vollständige Hydrierung der noch enthaltenen Alkene zu Alkanen und anschließende Destillation erfolgen.

Weitere Hinweise zur Durchführung der 1-Buten-Abscheidung finden sich in
10 DE102005062700A1 und DE102005062699A1.

Besonders anfällig für die im erfindungsgemäßen Verfahren entfernten Katalysatorgifte sind Oligomerisierungen. Es bietet sich daher an, den erfindungsgemäß von Mercaptanen befreiten C₄-Strom nachfolgend einer Oligomerisierung zu unterwerfen,
15 im Zuge derer 2-Butene und ggf. auch verbliebendes 1-Buten zu Olefinen mit mehr als 4 Kohlenstoffatomen oligomerisiert werden.

In diesem Verfahrensschritt werden die Butene unter Erhalt von Oligomeren an einem heterogenen, Nickel, Silizium und Aluminium aufweisenden Katalysator,
20 oligomerisiert. Das diesem Verfahrensschritt zu Grunde liegende Verfahren hat Eingang in die Literatur als OCTOL®-Prozess gefunden, der in Hydrocarbon Process., Int. Ed. (1986) 65 (2. Sect.1), Seiten 31 bis 33 sowie in den Schriften DE3914817, EP1029839 und DE102004018753 beschrieben wird.

25 Die Oligomerisierung erfolgt in Gegenwart von heterogenen Nickel-haltigen Trägerkatalysatoren. Als Trägermaterialien können die Katalysatoren beispielsweise Siliciumdioxid und Aluminiumoxid, Alumosilikate oder Zeolithe aufweisen. Derartige Katalysatoren sind in der Fachliteratur bekannt und beispielsweise in DE4339713A1 oder WO0137989 beschrieben.

- 18 -

Die Oligomerisierung wird bei (Reaktions-)Temperaturen von 0 bis 200 °C, bevorzugt 50 bis 130 °C, und Drücken von 0,1 bis 70 MPa, bevorzugt von 0,1 bis 10 MPa und besonders bevorzugt von 0,5 bis 3 MPa, durchgeführt.

- 5 Durch die Oligomerisierung der Butene werden als Oligomeren insbesondere Olefine mit acht, zwölf, sechzehn, zwanzig oder mehr Kohlenstoffatomen erhalten. Diese Olefine können z. B. zur Herstellung von Weichmacheralkoholen (C₉- oder C₁₃-Alkohole) oder von Alkoholen (C₁₃-, C₁₇- oder C₂₁-Alkohole) zur Herstellung von Waschmittelrohstoffen verwendet werden. Bevorzugt werden sie vor der weiteren
- 10 Verarbeitung destillativ in eine oder mehrere Fraktionen aufgearbeitet, wobei bevorzugt die Trennung in eine Fraktion mit Dibutenen (hauptsächlich C₈-Olefine), eine Fraktion mit Tributen (C₁₂-Olefine) und eine Fraktion mit höheren Oligomeren (C₁₆+-Olefine) erfolgt. Aus den Dibutenen sind durch Hydroformylierung, Hydrierung und Destillation Isononylalkohole erhältlich, die im großen Maße als Weichmacheralkohole Verwendung
- 15 finden. Aus den Tributenen können durch analoge Umsetzungen Isotridecylalkohole erhalten werden. Aus der C₁₆+-Fraktion sind durch Hydrierung zu den Parafinen Mischungen hochreiner Parafine zugänglich.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung folgt unmittelbar oder
- 20 mittelbar nach der Thioveretherung eine kombinierte destillative Abtrennung von Thioethern und von 1-Buten. Insbesondere findet diese kombinierte Thioether- und 1-Buten-Abtrennung hinter einer Selektivhydrierung von Butadien statt. Die kombinierte destillative Abtrennung der Thioethern und von 1-Buten erfolgt dabei bevorzugt in einer Seitenabzugskolonne, von deren Kopf 1-Buten und ggf. Isobutan abgetrennt wird,
- 25 währenddessen am Sumpf der Seitenabzugskolonne die Thioether anfallen. Vom Seitenabzug wird Raffinat III, ein von Butadien, von Isobuten und von 1-Buten weitgehend befreites C₄-Kohlenwasserstoffgemisch abgezogen und beispielsweise einer Oligomerisierung zugeführt. Der Vorteil einer kombinierten Abtrennung der Thioether und von 1-Buten in einer Seitenabzugskolonne besteht darin, dass eine
- 30 Seitenabzugskolonne geringere Investitionskosten verursacht als zwei einzelne

Kolonnen.

Sofern hinter der Thioveretherung eine MTBE-Synthese vorgesehen ist, bietet es sich an, den dabei aus Isobuten und Methanol gebildeten zu Methyl-tert.-Butylether (MTBE) gemeinsam mit den Thioethern als ein Ethergemisch destillativ abzutrennen. Diese bevorzugte Ausführungsform kombiniert die destillative MTBE-Abtrennung und die Abscheidung der Thioether in einem Schritt.

Allerdings erfolgt die Abtrennung der beiden Ether nicht getrennt in einer Seitenabzugskolonne, sondern in einer herkömmlichen Destillationskolonne, an deren Sumpf ein Ethergemisch anfällt, das im Wesentlichen aus MTBE und Thioethern besteht. Da die Thioether in geringem Umfang gebildet werden als MTBE, stellt das Ethergemisch genauer gesagt ein mit Thioether verunreinigtes MTBE dar.

Die dabei zu erwartende Verunreinigung des MTBEs mit Thioethern ist so gering, dass das Ethergemisch wie ein technisches MTBE den Kraftstoffpool bereichern kann. Eine gesonderte Auftrennung des Ethergemisches in Thioether und reines MTBE ist deswegen nicht erforderlich. Aus diesem Grund entfällt die gesonderte Abscheidung der Thioether, weil sie mit der ohnehin notwendigen MTBE-Abtrennung erfolgen kann:

Die Investitions- und Betriebskosten der Anlage werden dadurch gesenkt.

Anhand der Figuren werden nun einige bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung näher erläutert. Es zeigen:

- Figur 1: Blockschema einer ersten Ausführungsform;
- Figur 2: Blockschema einer zweiten Ausführungsform;
- Figur 3: Blockschema einer dritten Ausführungsform;
- Figur 4: Blockschema einer vierten Ausführungsform;
- Figur 5: Blockschema einer fünften Ausführungsform.

- 20 -

Ein Blockschema einer ersten bevorzugten Ausführungsform, mit der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann, ist in Figur 1 dargestellt. Der mercaptanhaltige C₄-Kohlenwasserstoffstrom (10) wird Thioveretherungsschritt (S10) 5 zugeführt. Optional wird diesem Schritt auch CO zugeführt. In den Thioveretherungsschritt wird auch Wasserstoff (15) zugeführt. In dem Thioveretherungsschritt werden die enthaltenen Mercaptane vollständig zu Thioethern umgesetzt, enthaltenes 1,3-Butadien wird nur teilweise umgesetzt.

- 10 Der mercaptanfreie Strom (20) wird einem Destillationschritt (S20) zugeführt, in dem die entstandenen Thioether vollständig mit weiteren höhersiedenden Komponenten, z.B. C₅-Kohlenwasserstoffe, als Sumpfstrom (21) abgetrennt werden. Sofern keine weiteren Schwersieder vorhanden sind, können die Thioether auch später zusammen mit anderen in der Folge gebildeten Schwersiedern, z.B. MTBE, abgetrennt werden. Im 15 Falle einer direkten Schwersiederabtrennung (S20) wird der nun schwefelfreie Kopfstrom (30) wird einem Hydrierschritt (S40) zugeführt. In diesem Hydrierschritt wird noch enthaltenes 1,3-Butadien mit Wasserstoff (45) selektiv zu 1- und 2-Buten hydriert. Optional wird diesem Schritt auch CO zugeführt. Der nun schwefel- und 1,3-Butadienfreie C₄-Kohlenwasserstoffstrom (40) kann nun als Rohstoff in weiteren chemischen 20 Produktionsverfahren eingesetzt werden.

Eine zweite bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens ist in Figur 2 dargestellt. In dieser Verfahrensvariante werden aus dem C₄-Kohlenwasserstoffstrom (10) in einem ersten Destillationsschritt (S1) Leichtsieder (12), vornehmlich Isobutan abgetrennt. Die 25 weitere Aufarbeitung des weitestgehend leichtsiederfreien Stroms (11) erfolgt wie zuvor unter Figur 1 beschrieben.

Eine dritte bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens ist in Figur 3 dargestellt. In dieser Verfahrensvariante wird der Strom (30) nach der Hochsiederabtrennung (S20) 30 einer Veretherungsstufe (S30) zugeführt. In dieser Stufe wird ein Alkohol (31),

bevorzugt Methanol zugeführt und das enthaltene Isobuten zu einem Ether, bevorzugt Methyl-tert.-Butylether (MTBE) umgesetzt. Der Ether wird als Hochsieder (32) abgetrennt und der Isobutenfreie Strom (35) dem schon zuvor beschriebenen Hydrierschritt (S40) zugeführt.

5

Eine vierte bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens ist in Figur 4 dargestellt. Wie die in Figur 3 gezeigte Ausführungsform umfasst dieser Prozess eine hinter der Thioveretherung (S10) angeordnete MTBE-Synthese (S30). Allerdings werden die Thioether nicht in einer gesonderten Trennstufe entsprechend dem Destillationsschritt (S20) der dritten Ausführungsform ausgeschleust, sondern zusammen mit dem MTBE als hochsiedernes Ethergemisch (32) aus der Veretherungsstufe (S30).

15

Eine fünfte bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens ist in Figur 5 dargestellt. Der mercaptanhaltige C₄-Kohlenwasserstoffstrom (10) wird Thioveretherungsschritt (S10) zugeführt. Optional wird diesem Schritt auch CO zugeführt. In den Thioveretherungsschritt wird auch Wasserstoff (15) zugeführt. In dem Thioveretherungsschritt werden die enthaltenen Mercaptane vollständig zu Thioethern umgesetzt, enthaltenes 1,3-Butadien wird nur teilweise umgesetzt.

20

Der mercaptanfreie Strom (20) wird dann einem Hydrierschritt (S40) zugeführt. In diesem Hydrierschritt wird noch enthaltenes 1,3-Butadien mit Wasserstoff (45) selektiv zu 1- und 2-Buten hydriert. Optional wird diesem Schritt auch CO zugeführt. Der nun Mercaptan- und 1,3-Butadien-freie C₄-Kohlenwasserstoffstrom (40) wird dann in eine Seitenabzugskolonnen (S50) eingespeist, in der eine kombinierte Abtrennung von 1-Buten und Isobutan (41) über Kopf erfolgt. Von Seitenabzug wird Raffinat III (50) abgezogen. Die Thioether 21 werden vom Sumpf der Seitenabzugskolonnen (S50) abgezogen. In der Seitenabzugskolonnen (50) erfolgt mithin eine kombinierte destillative Abtrennung von Thioethern und von 1-Buten.

25

30

Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

- 22 -

Alternative Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind in analoger Weise erhältlich.

Die Thioveretherung wird in einem Festbettreaktor mit Heizmantel, durch den ein Wärmeträgeröl (Marlotherm SH der Sasol Olefins & Surfactants GmbH) fließt, durchgeführt. Als Katalysator werden 0,54 Liter eines Schalenkatalysators mit 0,5% Palladium auf γ -Aluminiumoxid in Strangform verwendet. Bei dem Katalysator handelt es sich um den bei der Evonik Industries AG erhältlichen NOBLYST® H1427-1.

- 10 Die spezifische innere Oberfläche des Katalysators beträgt ca. $250 \text{ m}^2/\text{g}$ und das Porenvolumen ca. $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$. Die Dicke der Palladium-Schicht beträgt ca. 0,05 mm. Zur Herstellung des zu thioverethernden Gemisches aus C_4 -Kohlenwasserstoffen werden Raffinat III, 1,3-Butadien und Ethanthiol gemischt. Edukt- und Produktgemisch werden gaschromatographisch analysiert.

15

Beispiel 1 (gemäß Erfindung)

Komponente	1,3-Butadien	1-Buten	2-Butene	n-Butan	Ethanthiol
Zulauf [Gew.-%]	0,513	27,710	44,987	26,292	0,00210
Austrag [Gew.-%]	0,345	27,552	45,325	26,284	0,00000

Reaktionsbedingungen

T [°C]	P [bar]	Verhältnis $n(\text{H}_2)/n(\text{Dien})$	Isomerisierung 1-Buten [%]
91	24	0,30	0,57

20

- 23 -

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Komponente	1,3-Butadien	1-Buten	2-Butene	n-Butan	Ethanthiol
Zulauf [Gew.-%]	0,485	26,220	45,182	27,652	0,00200
Austrag [Gew.-%]	0,0	14,454	56,943	28,153	0,00010

Reaktionsbedingungen

T [°C]	P [bar]	Verhältnis n(H ₂)/n(Dien)	Isomerisierung 1-Buten [%]
96	24	2,06	44,87

5

Beispiel 3 (gemäß Erfindung)

Komponente	1,3-Butadien	1-Buten	2-Butene	n-Butan	Ethanthiol
Zulauf [Gew.-%]	0,502	29,489	46,949	22,502	0,00210
Austrag [Gew.-%]	0,325	29,276	47,381	22,461	0,00000

Reaktionsbedingungen

T [°C]	P [bar]	Verhältnis n(H ₂)/n(Dien)	Isomerisierung 1-Buten [%]
122	24	0,30	0,75

10

- 24 -

Beispiel 4 (gemäß Erfindung)

Komponente	1,3-Butadien	1-Buten	2-Butene	n-Butan	Ethanthiol
Zulauf [Gew.-%]	0,185	26,140	45,398	27,808	0,00200
Austrag [Gew.-%]	0,111	25,867	45,787	27,766	0,00000

Reaktionsbedingungen

T [°C]	P [bar]	Verhältnis n(H ₂)/n(Dien)	Isomerisierung 1-Buten [%]
118	24	0,54	1,04

5

Beispiel 5 (gemäß Erfindung)

Komponente	1,3-Butadien	1-Buten	2-Butene	n-Butan	Methanthiol
Zulauf [Gew.-%]	0,509	31,570	43,547	23,874	0,00207
Austrag [Gew.-%]	0,386	31,349	43,899	23,868	0,00000

Reaktionsbedingungen

T [°C]	P [bar]	Verhältnis n(H ₂)/n(Dien)	Isomerisierung 1-Buten [%]
105	24	0,29	0,70

10

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

Komponente	1,3-Butadien	1-Buten	2-Butene	n-Butan	Ethanthiol
Zulauf [Gew.-%]	0,506	38,882	39,693	20,414	0,00200
Austrag [Gew.-%]	0,508	38,897	39,700	20,392	0,00199

Reaktionsbedingungen

T [°C]	P [bar]	Verhältnis n(H ₂)/n(Dien)	Isomerisierung 1-Buten [%]
88	20	0,00	-0,04

5

Die Beispieltabellen zeigen jeweils die wesentlichen Zusammensetzung des Zulauf- und des Ausgangsstromes des Festbettreaktors unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (ohne Verunreinigungen).

- 10 In Beispiel 1 sind die Ergebnisse der Thioveretherung von ca. 5000 ppm 1,3-Butadien und ca. 21 ppm Ethanthiol bei einer erfindungsgemäßen Wasserstoffmenge gezeigt. Es ist zu sehen, dass Ethanthiol auf einen Massenanteil von 0 ppm verethert werden kann, ohne dass große Anteile am Wertprodukt 1-Buten verloren gehen. 1-Buten wird nur zu 0,59 % umgesetzt ($\text{Umsatz} = (m_{\text{Ein}} - m_{\text{Aus}})/m_{\text{Ein}}$).

15

In Beispiel 2 wird ein zu US5851383 analoger Wasserstoffüberschuss gegenüber 1,3-Butadien von 2 (mol/mol) eingestellt. Auch hier sind ca. 5000 ppm 1,3-Butadien und ca. 20 ppm Ethanthiol im Zulauf vorhanden. Bei dieser hohen Wasserstoffmenge wird der Ethanthiol-Massenanteil jedoch nur auf einen Wert von ca. 1,0 ppm reduziert, was bei

20 der Feinreinigung von C₄-Schnitten nicht akzeptabel ist. Zusätzlich sinkt der 1-Butengehalt um über 44%, während der n-Butananteil als Zeichen für eine Totalhydrierung um 5000 ppm ansteigt.

- 26 -

In Beispiel 3 wird die Temperatur auf 122°C angehoben. Auch hier können bei ca. 5000 ppm 1,3-Butadien ca. 21 ppm Ethanthiol auf einen Massenanteil von 0 ppm thioverethert werden, ohne dass große Anteile an den Wertprodukten verloren gehen. 1-Buten wird zu nur 0,75% zu 2-Butenen umgesetzt, während der Anteil an Butanen als
5 Zeichen für eine Totalhydrierung nicht ansteigt.

In Beispiel 4 wird die Zulaufkonzentration an 1,3-Butadien auf ca. 1000 ppm abgesenkt und gleichzeitig wird das Verhältnis Wasserstoff zu Dien von 0,30 auf 0,54 angehoben. Auch hier können ca. 20 ppm Ethanthiol auf einen Massenanteil von 0 ppm
10 thioverethert werden, ohne dass große Anteile an den Wertprodukten verloren gehen. Durch das erhöhte Wasserstoff/Dien-Verhältnis werden jetzt 1,04% 1-Buten umgesetzt, was jedoch noch immer ein sehr kleiner Wert ist. Eine Totalhydrierung zu Butanen findet jedoch nicht statt.

15 In Beispiel 5 sind die Ergebnisse der Thioveretherung von ca. 5000 ppm 1,3-Butadien und ca. 21 ppm Methanthiol bei einer erfindungsgemäßen Wasserstoffmenge gezeigt. Es ist zu sehen, dass auch Methanthiol auf einen Massenanteil von 0 ppm verethert werden kann, ohne dass große Anteile am Wertprodukt 1-Buten verloren gehen. 1-Buten wird nur zu 0,70 % umgesetzt.

20 In Beispiel 6 wird ohne Wasserstoff im C₄-Kohlenwasserstoffstrom gearbeitet. Auch hier sind ca. 5000 ppm 1,3-Butadien und ca. 20 ppm Ethanthiol im Zulauf vorhanden. Ohne Wasserstoff wird der Ethanthiol-Massenanteil nicht beeinflusst, das heißt, eine Thioveretherung findet ohne Wasserstoffzufuhr nicht statt.

25 Abschließend sollen die Grundgedanken der Erfindung und ihr wesentlicher Nutzen noch einmal zusammengefasst werden:

30 Mit Mercaptanen verunreinigte C₄-Kohlenwasserstoffströme, welche meist aus katalytischen Crackern stammen, sind ungeeignet, einer Oligomerisierung unterzogen

- 27 -

zu werden, da die Mercaptane den Oligomerisierungskatalysator stark schädigen. Bisher wurden derartige Ströme in einem kostenintensiven MEROX®-Prozess von Mercaptanen gereinigt, wobei jedoch die Entfernung der Mercaptane nicht vollständig gelang. Dies erforderte eine adsorptive Entfernung der verbliebenen Mercaptane vor
5 der Oligomerisierung. Der Erfindung liegt die Idee zu Grunde, alle im C₄-Strom vorhandenen Mercaptane zu einem höheren Molekulargewicht zu verethern, um eine destillative Abtrennung der entstandenen Thioether zu ermöglichen. Überraschend wurde gefunden, dass die Thioveretherung an einem heterogenen Katalysator erfolgen kann, wenn eine sehr geringe Menge an Wasserstoff zugegen ist. Ein großer Vorteil
10 dieses Verfahrens ist, dass aufgrund des geringen Wasserstoffanteils im C₄-Strom enthaltendes 1-Buten kaum isomerisiert wird und weiterhin als Wertprodukt zur Verfügung steht, sowie keine Vollhydrierung zu Butanen stattfindet. Darüber hinaus macht das Verfahren eine kostenintensive MEROX®-Wäsche verzichtbar.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Thioveretherung von Mercaptanen mit mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen, durchgeführt in einem Reaktor unter Zusatz von
5 Wasserstoff, unter Einsatz eines heterogenen Katalysators und in Gegenwart von 1-Buten,
dadurch gekennzeichnet,
dass das molare Verhältnis von Wasserstoff zu mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen maximal eins beträgt.
10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Wasserstoff zu mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen zwischen 0,01 und 0,8 beträgt; bevorzugt, dass es zwischen 0,1 und 0,5 beträgt.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Mercaptane mit mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen thioverethert werden, welche ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend:
1,3-Butadien, But-3-en-1-in und 1,2-Butadien.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass Ethanthiol und/oder Methanthiol mit mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen thioverethert wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
25 dass es in Gegenwart von Kohlenmonoxid durchgeführt wird, wobei der Gehalt an Kohlenmonoxid im Zulauf des Reaktors weniger als 20 ppm beträgt, bezogen auf die Masse des Zulaufes.

- 29 -

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass der heterogene Katalysator ein Metall der VIII. Gruppe des Periodensystems
der Elemente enthält.

5

7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass es sich bei dem Katalysator um einen Schalenkatalysator handelt,
umfassend Aluminiumoxid als Träger und Palladium als katalytisch wirksames
Metall.

10

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Eintrittstemperatur des Zulaufs in den Reaktor zwischen 0°C und 180°C
beträgt; vorzugsweise zwischen 60°C und 150°C und ganz besonders bevorzugt
zwischen 80°C und 130°C.

15

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass es als Flüssigphasenverfahren betrieben wird, dergestalt, dass der
Wasserstoff in der flüssigen Phase vollständig gelöst ist.

20

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Zulauf für den Reaktor ein Gemisch aus C₄-Kohlenwasserstoffen
verwendet wird.

25

11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass das als Zulauf verwendete Gemisch zuvor einer destillativen Abtrennung von

30

- 30 -

Leichtsiedern, insbesondere von Isobutan unterzogen wird.

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,

5 dass auf die Thioveretherung mindestens ein Verfahrensschritt folgt, ausgewählt aus
der Gruppe umfassend:

- Destillative Abscheidung von Thioethern;
- Adsorptive Entfernung von Schwefelverbindungen;
- 10 • Selektivhydrierung von 1,3-Butadien zu 1-Buten und/oder zu 2-Buten;
- Destillative Abtrennung von 1-Buten;
- Oligomerisierung von 2-Butenen zu Olefinen mit mehr als 4
Kohlenstoffatomen;
- Destillative Abtrennung von n-Butan und/oder von Isobutan;
- 15 • Veretherung von Isobuten mit Methanol zu Methyl-tert.-Butylether (MTBE)
und Abtrennung des entstandenen MTBE.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass auf die
Thioveretherung eine kombinierte destillative Abtrennung von Thioethern und
20 von 1-Buten erfolgt.

14. Verfahren nach Anspruch 12, wobei auf die Thioveretherung eine Veretherung
von Isobuten mit Methanol zu Methyl-tert.-Butylether (MTBE) folgt, dadurch
gekennzeichnet, dass danach eine destillative Abtrennung eines MTBE und
25 Thioether umfassenden Ethergemisches erfolgt.