

Verfahren zur Aufreinigung von Kohlenwasserstoffströmen inklusive heterogen und homogen katalysierter Reaktionen

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Reinigung eines Kohlenwasserstoffstroms, der
5 zumindest C_x -Alkane, C_x -Olefine, Leichtsieder wie C_{x-1} -Kohlenwasserstoffe und Schwersieder wie C_{x+1} -Kohlenwasserstoffe, mit $x = 3$ bis 5, enthält. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zunächst eine Leichtsiederabtrennung und anschließend eine Auftrennung in zwei Teilströme durchgeführt, die jeweils einer chemischen Reaktion unterworfen werden. Nach Abtrennung der Produkte werden die Ströme wieder vereint und einer Schwersiederabtrennung unterworfen.

10

Die Bereitstellung von C3- bis C5-Alkanströmen, die beispielsweise als Treibgase verwendet werden können, ist seit langer Zeit bekannt. Um als Treibgase eingesetzt werden zu können, müssen die erhaltenen C3- bis C5-Alkanströme bestimmte Produktspezifikationen aufweisen, dürfen also nur geringe Mengen an unerwünschten und/oder geruchsbildenden Substanzen
15 enthalten. Der Begriff geruchsbildender Stoff ist in diesem Zusammenhang jeder Stoff oder Verbindung, die nicht dem Stoff entspricht, der das Treibgas darstellt. Sollen die Treibgase im kosmetischen oder medizinischen Bereich eingesetzt werden, sollte sogar jede Belastung mit reaktiven Komponenten wie Olefinen, aber auch jede geruchliche Belastung mit anderen Stoffen oder Verbindungen vermieden werden, da es sich zumeist um körpernahe Anwendungen handelt.

20

Die allgemeine Aufgabe besteht darin die bekannten Verfahren zu verbessern, um Ströme zu erhalten, bei denen die Belastung mit fremdgeruchsbildenden Substanzen geringer ist. Wichtig ist dabei auch ein möglichst effizientes und kostengünstiges Verfahren bereitzustellen.

25 Es hat sich überraschend gezeigt, dass die Auftrennung eines aus einer Leichtsiederabtrennung gewonnen Stroms und das Durchfahren unterschiedlicher Reaktionsschritte zu einer geringeren Belastung mit fremdgeruchsbildenden Substanzen führt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist demnach ein Verfahren zur Reinigung eines
30 Kohlenwasserstoffstroms, welcher zumindest C_x -Alkane, C_x -Olefine, Leichtsieder wie C_{x-1} -Kohlenwasserstoffe und Schwersieder wie C_{x+1} -Kohlenwasserstoffe, wobei x eine ganze Zahl von 3 bis 5 ist, enthält, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

a) Abtrennung zumindest eines Teils der Leichtsieder aus dem Kohlenwasserstoffstrom in einer
35 ersten Abtrenneinheit unter Erhalt eines zumindest teilweise von Leichtsiedern befreiten Kohlenwasserstoffstromes und Auftrennen des zumindest teilweise von Leichtsiedern befreiten Kohlenwasserstoffstroms in zwei Teilströme A1 und A2;

- b) Durchführung einer heterogen katalysierten Reaktion mit dem Teilstrom A1 unter Verwendung eines Nickel-enthaltenden Katalysators unter Erhalt eines Reaktionsgemisches A1;
- 5 c) Abtrennung des erhaltenen Reaktionsprodukts aus dem Reaktionsgemisch A1 unter Erhalt eines Kohlenwasserstoffstroms A1, aus dem die Reaktionsprodukte aus Schritt b) zumindest teilweise entfernt worden sind;
- 10 d) Durchführung einer homogen katalysierten Reaktion mit dem Teilstrom A2 unter Erhalt eines Reaktionsgemisches A2;
- e) Abtrennung des erhaltenen Reaktionsprodukts aus dem Reaktionsgemisch A2 unter Erhalt eines Kohlenwasserstoffstroms A2, aus dem die Reaktionsprodukte aus Schritt d) zumindest
- 15 teilweise entfernt worden sind;
- f) Zuführen des Kohlenwasserstoffstroms A1 aus Schritt c) und des Kohlenwasserstoffstroms A2 aus dem Schritt e) zu einer Hydrierung unter Erhalt eines Hydrierprodukts;
- 20 g) Abtrennung zumindest eines Teils der Schwersieder aus dem Hydrierprodukt aus Schritt f) in einer zweiten Abtrenneinheit unter Erhalt eines gereinigten Kohlenwasserstoffstroms, der zu mehr als 98 Gew.-% C_x-Alkane enthält.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass dadurch einen hochreiner Alkanstrom

25 gewonnen werden kann. Gleichzeitig werden sowohl eine homogen katalysierte und eine heterogen katalysierte Reaktion betrieben, wodurch die im eingesetzten Kohlenwasserstoffstrom enthaltenen Olefine zu werthaltigeren Produkten umgesetzt werden können. Die Trennaufgabe in der Schwersiederabtrennung in der letzte Stufe ist dadurch leichter zu bewerkstelligen. Zudem kann auf die Bedürfnisse des Marktes flexibel reagiert werden. Sind Produkte aus der heterogen

30 katalysierten Reaktion stärker nachgefragt kann die Teilmenge A1 des von Leichtsiedern befreiten Kohlenwasserstoffstroms, die zur heterogen katalysierten Reaktion geführt wird, erhöht werden, um mehr dieser Produkte herzustellen. Gleiches gilt auch umgekehrt, wenn der Bedarf an dem Produkt der homogen katalysierten Reaktion höher ist, wobei dann die Teilmenge A2 zu erhöhen ist. Ein weiterer Vorteil des vorliegenden Verfahrens ist, dass es in bestehende petrochemische

35 Produktionsanlagen integriert werden kann.

Der zu reinigende Kohlenwasserstoffstrom ist ein C_x-Kohlenwasserstoffstrom mit x = 3 bis 5, d. h. x = 3, 4 oder 5. Derartige Ströme enthalten sowohl C_x-Alkane und C_x-Olefine, aber auch Leichtsieder wie C_{x-1}-Kohlenwasserstoffe und Schwersieder wie C_{x+1}-Kohlenwasserstoffe. Solche Ströme sind

40 großtechnisch aus Cracking-Verfahren verfügbar und werden in unterschiedlichsten

petrochemischen Verfahren eingesetzt. Die hier eingesetzten Ströme enthalten keine Alkyl-tert.-Butyl-Ether (ATBE) wie MTBE (Methyl tert.-butyl ether) oder ETBE (Ethyl tert.-butyl ether), da diese als Schwersieder in die nachfolgend beschriebenen Reaktionsschritte eintreten würden und dort zu schwerwiegenden Störungen führen können. Ziel der vorliegenden Erfindung ist es Ströme zu erhalten, die mehr als 98 Gew.-% C_x-Alkane zu erhalten, da ein Bedarf an derartigen Strömen besteht. Dazu werden die Ströme erfindungsgemäß aufgereinigt.

Der zu reinigende Kohlenwasserstoffstrom ist demnach ein C₃-Kohlenwasserstoffstrom, ein C₄-Kohlenwasserstoffstrom, oder ein C₅-Kohlenwasserstoffstrom. Erfindungsgemäße C₃-Kohlenwasserstoffströme enthalten zumindest Propen, Propan, C₂-Kohlenwasserstoffe (z. B. Ethen, Ethan) und C₄-Kohlenwasserstoffe (z. B. Butan, Buten). Ein derartiger C₃-Kohlenwasserstoffstrom wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch als (zu reinigender) Propenstrom bezeichnet. Erfindungsgemäße C₄-Kohlenwasserstoffströme enthalten zumindest Buten (z. B. 1-Buten, 2-Buten, ggf. Isobuten), Butan, C₃-Kohlenwasserstoffe (z. B. Propen, Propan) und C₅-Kohlenwasserstoffe (z. B. Penten, Pentan). Ein derartiger C₄-Kohlenwasserstoffstrom wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch als (zu reinigender) Butenstrom oder Isobutenstrom bezeichnet. Erfindungsgemäße C₅-Kohlenwasserstoffströme enthalten zumindest Penten (z. B. 1-Penten, cis- oder trans-2-Pentene), Pentan, C₄-Kohlenwasserstoffe (z. B. Butene, Butan) und C₆-Kohlenwasserstoffe (z. B. Hexene, Hexan). Ein derartiger C₅-Kohlenwasserstoffstrom wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch als (zu reinigender) Pentenstrom bezeichnet. In einer bevorzugten Ausführungsform wird als zu reinigender Kohlenwasserstoffstrom ein Butenstrom eingesetzt.

Die Zusammensetzung des bevorzugt eingesetzten Butenstroms ist grundsätzlich nicht auf bestimmte Zusammensetzung limitiert. Voraussetzung ist lediglich, dass die einzelnen Komponenten gemäß Anspruch 1 vorhanden sind. Bevorzugte Butenströme enthalten Butan, Isobutan, Butene (1-Buten und 2-Buten und ggf. Isobuten). Erfindungsgemäß kann der Butenstrom aber von 0,0001 bis zu 3 Gew.-% C₃-Kohlenwasserstoffe, von 0,01 bis zu 90 Gew.-% Butene und von 0,0001 bis zu 20 Gew.-% C₅-Kohlenwasserstoffe enthalten. Weiterhin kann der Butenstrom zusätzlich unter anderem geringe Mengen Dimethylether, Wasser, Methanthiol, Ethanthiol, Dimethylsulfid, Dimethyldisulfid und/oder Schwefelwasserstoff (jeweils bis zu 100 Gew-ppm) enthalten. Der Butenstrom kann weitere Stoffe oder Verbindungen in Spuren enthalten, die nicht einzeln aufgezählt werden können. Einige dieser Stoffe können einen wahrnehmbaren Geruch haben. Ihre Anwesenheit ist unerwünscht und wird durch das hier beschriebene Verfahren minimiert.

Im ersten Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der zu reinigende Kohlenwasserstoffstrom, insbesondere der Propenstrom, der Butenstrom oder der Pentenstrom, einer Leichtsiederabtrennung in einer ersten Abtrenneinheit zugeführt, wo zumindest ein Teil der

Leichtsieder abgetrennt werden. Geeignete Verfahren sind dem Fachmann grundsätzlich geläufig. Die Abtrennung zumindest eines Teils der Leichtsieder wird vorzugsweise in einer oder mehrerer Destillationskolonnen durchgeführt, besonders bevorzugt in einer einzigen Destillationskolonne. Es versteht sich, dass die vorhandenen Leichtsieder dabei am Kopf anfallen und dort zumindest

5 teilweise entnommen werden. Der durch die Leichtsiederabtrennung in Schritt a) zumindest teilweise von Leichtsiedern befreite Kohlenwasserstoffstrom kann dann insbesondere als Sumpfstrom abgenommen werden.

Die für die Abtrennung zumindest eines Teils der Leichtsieder in Schritt a) bevorzugt eingesetzte

10 Destillationskolonne kann grundsätzlich beliebig ausgestaltet sein und beliebige Einbauten wie Trennstufen aufweisen, solange die Funktion, also die Abtrennung zumindest eines Teils Leichtsiedern, gewährleistet wird.

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Abtrennung

15 zumindest eines Teils der Leichtsieder in Schritt a) bei einem Druck von 1 bis 25 barü, besonders bevorzugt 2 bis 20 barü durchgeführt. Die Temperatur bei der Abtrennung in Schritt a) liegt vorzugsweise im Bereich von 30 bis 150 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 35 bis 100 °C. Die Einheit barü meint im Rahmen der vorliegenden Erfindung bar Überdruck, also einen

Überdruck über dem jeweiligen Umgebungsdruck.

20 Nach der Abtrennung zumindest eines Teils der Leichtsieder aus dem eingesetzten Kohlenwasserstoffstrom wird der erhaltene zumindest teilweise von Leichtsiedern befreiten Kohlenwasserstoffstroms in zwei Teilströme A1 und A2 aufgetrennt. Diese Auftrennung zählt im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls zu Schritt a). Eine solche Auftrennung kann

25 beispielsweise einfach über ein T-Stück in der Leitung zusammen mit einem oder mehreren Ventile(n) erfolgen.

Der Teilstrom A1 wird dann in Schritt b) einer heterogen katalysierten Reaktion unterworfen. Dabei kommt ein Nickel-enthaltender Katalysator zum Einsatz. Durch die heterogen katalysierte Reaktion

30 werden die im Teilstrom A1 enthaltenen Olefine zumindest teilweise umgesetzt. Es wird somit ein Reaktionsgemisch A1 erhalten, welches zumindest die bei der Reaktion entstandenen Reaktionsprodukte, nicht umgesetzte Olefine und die Cx-Alkane enthält. Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte heterogen katalysierte Reaktion, die als Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführt werden kann, ist eine Oligomerisierung der

35 enthaltenen Olefine, also Propene, Butene oder Pentene.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die die heterogen katalysierte Reaktion in Schritt b) eine Oligomerisierung. Dabei werden die im Teilstrom A1 enthaltenen Olefine, also Propene, Butene oder Pentene, zu den entsprechenden Oligomeren umgesetzt. Da

im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Einsatz eines Butenstroms in Schritt a) besonders bevorzugt ist, ergäbe sich daraus eine Oligomerisierung von Butenen in Schritt b).

Der bei der Oligomerisierung eingesetzte heterogene Nickel-enthaltende Katalysator kann aus den bekannten Nickelkatalysatoren, die sich für den Einsatz bei der Oligomerisierung eignen, ausgewählt. Zahlreiche Katalysatorsysteme sind dem Fachmann bekannt. Beispielfhaft sei hier auf die Katalysatoren verwiesen, deren Herstellung in der EP 21213152.8, der EP 3 546 065 A1 und der EP 3 549 669 A1 beschrieben worden sind. Im Allgemeinen weisen die dort offenbarten Katalysatorsysteme eine Zusammensetzung von 15 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% NiO, 5 bis 30 Gew.-% Al₂O₃, 55 bis 80 Gew.-% SiO₂ und bis zu 2,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 2 Gew.-% eines Alkalimetalloxids, vorzugsweise Natriumoxid, auf. Die Angaben beziehen sich jeweils auf eine Gesamtzusammensetzung von 100 Gew.-%.

Erfindungsgemäß kann der in Schritt b) eingesetzte Nickel-enthaltende Katalysator für die Oligomerisierung eine spezifische Oberfläche (berechnet nach BET) von 150 bis 400 m²/g, vorzugsweise 190 bis 350 m²/g, besonders bevorzugt von 220 bis 330 m²/g aufweisen. Die BET-Oberfläche wird mittels Stickstoff-Physisorption gemäß DIN-ISO 9277 (Stand: 2014-01) gemessen.

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform weist der in Schritt b) eingesetzte Nickel-enthaltende Katalysator für die Oligomerisierung Mesoporen und Makroporen auf, hat also eine bimodale Porengrößenverteilung. Die Mesoporen des in Schritt b) eingesetzten Nickel-enthaltenden Katalysators für die Oligomerisierung weisen einen mittleren Porendurchmesser von 5 bis 15 nm, vorzugsweise von 7 bis 14 nm, besonders bevorzugt von 9 bis 13 nm auf. Die Makroporen des in Schritt b) eingesetzten Nickel-enthaltenden Katalysators für die Oligomerisierung weisen demgegenüber vorzugsweise einen mittleren Porendurchmesser von 1 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 2 bis 50 µm auf. Das mittlere Porenvolumen des in Schritt b) eingesetzten Nickel-enthaltenden Katalysators für die Oligomerisierung, d. h. sowohl der Mesoporen als auch der Makroporen, kann 0,5 bis 1,5 cm³/g, vorzugsweise 0,7 bis 1,3 cm³/g betragen. Der mittlere Porendurchmesser und das mittlere Porenvolumen können mittels Quecksilber-Pososimetrie gemäß DIN 66133 (Stand: 1993-06) bestimmt werden.

Darüber hinaus kann der in Schritt b) eingesetzte Nickel-enthaltende Katalysator für die Oligomerisierung einen mittleren Partikeldurchmesser (d₅₀) von 0,1 mm bis 7 mm, vorzugsweise 0,5 bis 6 mm, besonders bevorzugt von 1 mm bis 5 mm aufweisen. Der mittlere Partikeldurchmesser kann mittels bildgebender Verfahren ermittelt werden, insbesondere durch die in den Normen ISO 13322-1 (Stand: 2004-12-01) und ISO 13322-2 (Stand: 2006-11-01) ermittelt werden. Ein geeignetes Gerät zur Analyse des Partikeldurchmessers ist beispielsweise der Camsizer 2006 (Retsch Technology).

- Sofern in Schritt b) eine Oligomerisierung durchgeführt wird, kann diese unter dem Fachmann bekannten Bedingungen durchgeführt werden. Die Oligomerisierung in Schritt b) erfolgt im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 200 °C, weiterhin bevorzugt 60 bis 180 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 130°C. Der
- 5 Druck kann bei der Oligomerisierung in Schritt b) im Bereich von 10 bis 70 bar, bevorzugt im Bereich von 20 bis 55 bar liegen. Sofern die Oligomerisierung in flüssiger Phase erfolgen soll, müssen die Parameter Druck und Temperatur hierfür so gewählt werden, dass der Eduktstrom (die eingesetzten Olefine oder Olefingemische) in flüssiger Phase vorliegt. Die gewichtbasierten Raumgeschwindigkeiten (Reaktandmasse pro Katalysatormasse pro Zeit; weight hourly space
- 10 velocity (WHSV)) befinden sich im Bereich zwischen 1 g Reaktand pro g Katalysator und pro h (= 1 h⁻¹) und 190 h⁻¹, vorzugsweise zwischen 2 h⁻¹ und 35 h⁻¹, besonders bevorzugt zwischen 3 h⁻¹ und 25 h⁻¹.

- Das aus der heterogen katalysierten Reaktion in Schritt b) erhaltene Reaktionsgemisch A1 wird
- 15 anschließend im Schritt c) dadurch aufgearbeitet, dass die Reaktionsprodukte aus Schritt b) zumindest teilweise entfernt wird. Dabei wird ein Kohlenwasserstoffstrom A1 erhalten, der an den Reaktionsprodukten aus Schritt b) abgereichert ist. Die Abtrennung der Reaktionsprodukte in Schritt c) erfolgt vorzugsweise mittels Destillation. Die Bedingungen der Destillation, also beispielsweise Temperatur und Druck, sind üblicherweise durch den Aufbau (Höhe Kolonne,
- 20 Anzahl der Böden, Art der Böden bzw. Packung, Abstände usw.) festgelegt. Während des Betriebs können die Trenneigenschaften der Destillation noch über die Temperaturverteilung und/oder die Wärmezufuhr in der Kolonne und den Rücklauf im Destillat gesteuert werden. Ebenso kann die Trenneigenschaft durch die Veränderung des Drucks in einem gewissen Rahmen eingestellt werden. Die genauen Einstellungen lassen sich daher nicht übergeordnet und unabhängig von
- 25 dem Aufbau der Destillationskolonne definieren, was dem Fachmann jedoch bekannt ist.

- Der aus dem Schritt c) erhaltene Kohlenwasserstoffstrom A1, aus dem die Reaktionsprodukte aus Schritt b) zumindest teilweise entfernt worden sind, wird zur Hydrierung in Schritt f) geführt. Das hat den Vorteil, dass selbst geringe Rest an Olefinen hydriert werden und so nach der Abtrennung
- 30 in Schritt g) ein möglichst reiner Kohlenwasserstoffstrom erhalten werden kann. Die Hydrierung ist der letzte Reaktionsschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens, wonach der hydrierte Strom nur noch einer Schwertsiederabtrennung unterworfen wird.

- Die Hydrierung ist vorzugsweise eine Flüssigphasenhydrierung. Die Verfahrensbedingungen wie
- 35 der Druck sind dabei so zu wählen, dass eine Flüssigphasenhydrierung möglich sind. Entsprechende Bedingungen sind dem Fachmann geläufig. Bei der Hydrierung in Schritt f) werden im Kohlenwasserstoffstrom A1 noch aus Schritt c) enthaltene Olefine möglichst vollständig zu den entsprechenden Alkanen hydriert. Die Hydrierung im Schritt f) wird vorzugsweise in einer Hydriereinheit, bestehend aus einem oder mehreren Reaktoren durchgeführt. Die Reaktoren

können im Kreislauf oder im geraden Durchgang betrieben werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Hydrierung in mindestens zwei Reaktoren durchgeführt, wobei der erste Reaktor im Kreislauf betrieben und der zweite und mögliche weitere Reaktoren im geraden Durchgang betrieben werden. Bei der Hydrierung wird Wasserstoff

5 vorzugsweise im leichten stöchiometrischen Überschuss eingesetzt, besonders bevorzugt in einem stöchiometrischen Überschuss von 5 bis 30 %.

Bei der Hydrierung in Schritt f) können bekannte Trägerkatalysatoren eingesetzt werden, die zumindest ein Übergangsmetall aus der Gruppe bestehend aus Palladium, Platin, Rhodium,

10 Ruthenium, Nickel oder Mischungen davon und ein Trägermaterial aus der Gruppe, bestehend aus Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Magnesiumoxid oder Mischungen davon. Grundsätzlich können aber auch Kohlenstoff-basierte Träger eingesetzt werden, beispielsweise Aktivkohle, graphitische Träger, Kohlenstoff-Nanoröhren oder ähnliches. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird bei der Hydrierung im optionalen Schritt ein

15 Trägerkatalysator eingesetzt, der als Übergangsmetall Palladium oder Platin und als Trägermaterial Aluminiumoxid enthält.

Die Hydrierung in Schritt f) wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 25 bis 80 °C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 35 bis 60 °C durchgeführt. Der Druck beträgt bei der

20 Hydrierung in Schritt f) vorzugsweise 5 bis 25 barü, besonders bevorzugt 8 bis 15 barü. Dies Bedingungen gelten insbesondere dann, wenn im erfindungsgemäßen Verfahren ein Butenstrom eingesetzt wird. Nach der Hydrierung f) erfolgt eine dem Fachmann bekannte Phasentrennung, um die Gasphase, die nicht umgesetzten Wasserstoff und ggf. auch geringe Mengen Kohlenwasserstoffe umfasst, von der flüssigen Phase abzutrennen, die dann der Abtrennung in

25 Schritt g) zugeführt wird.

Diese Reihenfolge der vorher beschriebenen Verfahrensschritte betrifft mit Ausnahme der Hydrierung in Schritt f) ausschließlich den aus dem Schritt a) erhaltenen Teilstrom A1. Der Teilstrom A2 aus Schritt a) wird stattdessen in Schritt d) einer homogen katalysierten Reaktion

30 unterworfen. Die homogen katalysierte Reaktion kann eine Hydroformylierung, eine Alkoxycarbonylierung oder eine Epoxidierung sein.

Die Epoxidierung kann mittels dem Fachmann geläufigen Verfahren durchgeführt werden. Als Epoxidationsmittel sind alle aktiven Sauerstoff enthaltenden Stoffe denkbar, beispielsweise

35 Wasserstoffperoxid, Peressigsäure oder andere Persäuren oder auch Sauerstoff. Die Epoxidation kann entweder in der Gasphase mit heterogenen Katalysatoren oder auch in der flüssigen Phase mit heterogene oder homogenen Katalysatoren durchgeführt werden. Geeignete Verfahren zur Epoxidierung sind im Stand der Technik beispielsweise in der WO 2011/107199 A2 oder der Wo 2017/089075 A1 beschrieben.

Ist die homogen katalysierte Reaktion in Schritt d) eine Hydroformylierung sind folgende Verfahrensbedingungen bevorzugt:

- Die bei dem Verfahren eingesetzten Olefine werden mit Synthesegas in Gegenwart eines
- 5 homogen gelösten Katalysatorsystems hydroformyliert. Das molare Verhältnis zwischen Synthesegas und dem Einsatzgemisch sollte zwischen 6:1 und 1:1, vorzugsweise zwischen 3:1 und 1:1, besonders bevorzugt zwischen 2:1 und 1:1 liegen. Die Hydroformylierung kann optional in Anwesenheit eines dem Fachmann bekannten Lösemittels durchgeführt werden.
- 10 Das bei der Hydroformylierung einsetzbare homogene Katalysatorsystem kann Co oder Rh, vorzugsweise Rh, und vorzugsweise einem phosphorhaltigen Liganden umfassen. Entsprechende Katalysatorsysteme sind dem Fachmann geläufig. Co-basierte Hydroformylierungen kommen grundsätzlich auch ohne Liganden aus. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst oder besteht das homogene Katalysatorsystem aus Rh und einem phosphorhaltigen Liganden.
- 15 Geeignete Liganden für die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme sind dem Fachmann bekannt (siehe z. B. die Lehrbücher „Rhodium Catalyzed Hydroformylation“ (aus 2002) von P. W. N. M van Leeuwen oder „Hydrofomylation – Fundamentals, Proceses and Applications in Organic Synthesis“ (aus 2016) von A. Börner und R. Franke).
- 20 Der phosphorhaltige Ligand für das erfindungsgemäße Katalysatorsystem ist, wenn Rh eingesetzt wird, vorzugsweise ein Phosphin (z. B. TPP (Triphenylphosphin)), ein Monophosphit (z. B. Alkanox 240 (Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit) oder ein Bisphosphit (z. B. Biphephos). Es können auch Mischungen von Liganden eingesetzt werden.
- 25 Die Temperatur bei der homogen katalysierten Hydroformylierung liegt vorzugsweise im Bereich von 80 bis 250 °C, weiterhin bevorzugt im Bereich von 90 bis 225 °C und besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis 210 °C. Der Druck bei der homogen katalysierten Hydroformylierung liegt vorzugsweise im Bereich von 20 bis 350 bar, weiterhin bevorzugt im Bereich von 30 bis 325 bar und besonders bevorzugt im Bereich von 45 bis 300 bar.
- 30 Der Druck bei der Hydroformylierung entspricht üblicherweise dem Gesamtgasdruck. Der Gesamtgasdruck meint im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Summe der vorliegenden Drücke aller vorhandenen gasförmigen Stoffe, also den Druck der (gesamten) Gasphase. Im vorliegenden Verfahren entspricht dies insbesondere der Summe der Partialdrücke von CO und
- 35 H₂, d. h. der Gesamtgasdruck ist dann der Synthesegasdruck.

Homogen katalysierte Hydroformylierungen können als Flüssigaustragsverfahren („liquid recycle“) oder als Gasaustragsverfahren („gas recycle“) betrieben werden. Beide Verfahrensvarianten sind dem Fachmann bekannt und in vielen Lehrbüchern beschrieben. Eine konkrete Auswahl eines

solchen Verfahrens ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht notwendig, weil das Verfahren grundsätzlich auf beide Arten durchgeführt werden kann.

- Ist die die homogen katalysierte Reaktion in Schritt d) eine Alkoxy-carbonylierung sind folgende
5 Verfahrensbedingungen bevorzugt:

Das für die Alkoxy-carbonylierung eingesetzte homogene Katalysatorsystem umfasst vorzugsweise zumindest ein Metall aus der Gruppe 8 bis 10 des Periodensystems der Elemente (PSE) oder eine Verbindung davon, einen phosphorhaltigen Liganden und eine Säure als Co-Katalysator.

10

- Das Metall aus der Gruppe 8 bis 10 des PSE ist vorzugsweise Palladium. Das Palladium wird bevorzugt in Form einer Vorläuferverbindung als Palladiumverbindung eingesetzt, die durch den phosphorhaltigen Liganden koordiniert wird. Beispiele für Palladiumverbindungen, die als Vorläuferverbindungen eingesetzt werden können, sind Palladiumchlorid [PdCl₂], Palladium(II)-
15 Acetylacetonat [Pd(acac)₂], Palladium(II)-Acetat [Pd(OAc)₂], Dichloro-(1,5-cyclooctadien)palladium(II) [Pd(cod)₂Cl₂], Bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) [Pd(dba)₂], Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) [Pd₂(dba)₃] Bis(acetonitril)-dichloropalladium(II) [Pd(CH₃CN)₂Cl₂], Palladium(cinnamyl)-dichlorid [Pd(cinnamyl)Cl₂]. Vorzugsweise kommen die Verbindungen [Pd(acac)₂] oder [Pd(OAc)₂] zum Einsatz. Die Metallkonzentration von Palladium bei
20 der Alkoxy-carbonylierung beträgt vorzugsweise zwischen 0,01 und 0,6 Mol-%, bevorzugt zwischen 0,03 und 0,3 Mol-%, besonders bevorzugt zwischen 0,04 und 0,2 Mol-% bezogen auf die Stoffmenge des eingesetzten Kohlenwasserstoffs.

- Geeignete phosphorhaltige Liganden des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems weisen
25 vorzugsweise eine Bidentat-Struktur auf. Bevorzugte phosphorhaltige Liganden für das erfindungsgemäße Katalysatorsystem sind benzolbasierte Diphosphinverbindungen, wie sie beispielsweise in der EP 3 121 184 A2 offenbart worden sind. Die Liganden können in einer Vorreaktion mit dem Palladium kombiniert werden, sodass der Palladium-Ligand-Komplex zur Reaktionszone geführt wird, oder in situ zur Reaktion gegeben und dort mit dem Palladium
30 kombiniert werden. Das Molverhältnis von Ligand : Metall kann bei der Alkoxy-carbonylierung 1 : 1 bis 10 : 1, vorzugsweise 2 : 1 bis 6 : 1, besonders bevorzugt 3 : 1 bis 5 : 1 betragen.

- Das homogene Katalysatorsystem umfasst bei der Alkoxy-carbonylierung weiterhin eine Säure, wobei es sich insbesondere um eine Brönsted- oder eine Lewis-Säure handeln kann. Als Lewis-
35 Säure können insbesondere Aluminiumtriflat, Aluminiumchlorid, Aluminiumhydrid, Trimethylaluminium, Tris(pentafluorophenyl)boran, Bortrifluorid, Bortrichlorid oder Mischungen daraus eingesetzt werden. Von den genannten Lewis-Säuren wird bevorzugt Aluminiumtriflat eingesetzt. Die Lewis-Säure wird vorzugsweise in einem Molverhältnis Lewis-Säure : Ligand von 1 : 1 bis 20 : 1, vorzugsweise 2 : 1 bis 15 : 1, besonders bevorzugt 5 : 1 bis 10 : 1 hinzugegeben.

Geeignete Brönsted-Säuren haben vorzugsweise eine Säurestärke von $pK_s \leq 5$, besonders bevorzugt eine Säurestärke von $pK_s \leq 3$. Die angegebene Säurestärke pK_s bezieht sich auf den bei Normalbedingungen (25°C, 1,01325 bar) bestimmten pK_s -Wert. Bei einer mehrprotonigen Säure bezieht sich die Säurestärke pK_s im Rahmen dieser Erfindung auf den pK_s -Wert des ersten Protolyseschlusses. Die Brönsted-Säure wird vorzugsweise in einem Molverhältnis Brönsted-Säure : Ligand von 1 : 1 bis 15 : 1, vorzugsweise 2 : 1 bis 10 : 1, besonders bevorzugt 3 : 1 bis 5 : 1 hinzugegeben.

Als Brönsted-Säuren können insbesondere Perchlorsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Methylphosphonsäure oder Sulfonsäuren eingesetzt werden. Geeignete Sulfonsäuren sind beispielsweise Methansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, tert-Butansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure (PTSA), 2-Hydroxypropan-2-sulfonsäure, 2,4,6-Trimethylbenzolsulfonsäure und Dodecylsulfonsäure. Besonders bevorzugte Säuren sind Schwefelsäure, Methansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure. Vorzugsweise handelt es sich bei der Säure um Schwefelsäure. Carbonsäuren sind hingegen weniger bis gar nicht geeignet.

Die homogen katalysierte Alkoxy-carbonylierung wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 25 bis 140 °C, weiterhin bevorzugt bei einer Temperatur von 80 bis 120 °C und besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 90 bis 110 °C durchgeführt. Der Druck kann zwischen 5 und 60 bar, vorzugsweise zwischen 10 und 40 bar, besonders bevorzugt zwischen 15 und 30 bar betragen.

Durch die homogen katalysierte Alkoxy-carbonylierung wird ein Produktgemisch erhalten, das zumindest den durch die Umsetzung gebildeten Ester, das homogene Katalysatorsystem, Leichtsieder, beispielsweise leichtsiedende Nebenprodukte wie Ether, Hochsieder, nicht umgesetzte Alkohole und ggf. nicht umgesetzte Kohlenwasserstoffe umfasst. Das Produktgemisch kann deshalb einer nachfolgenden Katalysatorabtrennung unterworfen werden. Dies kann beispielsweise mit einer Membrantrennung erfolgen, wodurch das homogene Katalysatorsystem und nicht umgesetzter Kohlenwasserstoff und/oder nicht umgesetzter Alkohol im Retentat angereichert, während der gebildete Ester im Permeat angereichert wird. Das Retentat, welches das angereicherte homogene Katalysatorsystem umfasst, kann in die Reaktionszone zurückgeführt werden.

Das aus dem Schritt d) erhaltene Reaktionsgemisch A2, welches allgemein welches zumindest die bei der Reaktion entstandenen Reaktionsprodukte, nicht umgesetzte Olefine und die C_x-Alkane enthält, wird anschließend in Schritt e) dadurch aufgearbeitet, dass die Reaktionsprodukte aus Schritt d) zumindest teilweise entfernt werden. Dabei wird ein Kohlenwasserstoffstrom A2 erhalten, der an den Reaktionsprodukten aus Schritt d) abgereichert ist. Die Abtrennung der Reaktionsprodukte aus Schritt d) erfolgt vorzugsweise mittels Destillation. Bei den homogen katalysierten Reaktionen ist das Katalysatorsystem auch im Reaktionsaustrag vorhanden und

sollte vor der Produktabtrennung abgetrennt werden. Dies kann beispielsweise über eine Verdampfung und/oder eine Membrantrennung erfolgen. Entsprechende Verfahren und Bedingungen sind dem Fachmann geläufig.

- 5 Der aus dem Schritt e) erhaltene Kohlenwasserstoffstrom A2, aus dem die Reaktionsprodukte aus Schritt d) zumindest teilweise entfernt worden sind, wird dann zusammen mit dem Kohlenwasserstoffstrom A1 aus Schritt c) zur Hydrierung in Schritt f) geführt. Die Verfahrensbedingungen wurden oben bereits beschrieben. Das dabei erhaltene Hydrierprodukt wird dann der Abtrennung in Schritt g) zugeführt.

10

Bei der Abtrennung in Schritt g) sollen noch vorhandene Schwersieder entfernt werden, um einen gereinigten Kohlenwasserstoffstrom zu erhalten, der zu mehr als 98 Gew.-% Cx-Alkane enthält. Der erhaltene gereinigte Kohlenwasserstoffstrom, der zu mehr als 98 Gew.-% Cx-Alkane enthält, wird dann aus dem Verfahren ausgeschleust. Der ausgeschleuste Kohlenwasserstoffstrom kann

- 15 dann verkauft und beispielsweise als Treibgas eingesetzt werden. Mögliche Schwersieder, die hier entfernt werden können, sind die Reaktionsprodukte aus den Schritten c) und/oder e), die bei den dort nachfolgenden Abtrennungen unter Umständen nicht vollständig entfernt worden sind.

Die Abtrennung in Schritt g) erfolgt vorzugsweise mittels Destillation in einer oder mehreren

- 20 Destillationskolonnen, vorzugsweise einer einzigen Destillationskolonne. Dabei fallen die Schwersieder im Sumpf der Destillationskolonne und der gereinigte Kohlenwasserstoffstrom am Kopf der Destillationskolonne an. Die Verfahrensbedingungen können je nach Zusammensetzung und Art des Kohlenwasserstoffstroms variieren. Die Auswahl geeigneter Bedingungen stellt den Fachmann jedoch vor keine größeren Probleme. Die Abtrennung zumindest eines Teils der
- 25 Schwersieder in Schritt g) kann vorzugsweise bei einem Druck von 1 bis 25 barü, besonders bevorzugt 2 bis 20 barü durchgeführt werden. Die Temperatur bei der Abtrennung in Schritt g) liegt vorzugsweise im Bereich von 30 bis 150 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 35 bis 100 °C. Dies gilt insbesondere, wenn beim erfindungsgemäßen Verfahren ein Butenstrom eingesetzt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung eines Kohlenwasserstoffstroms, welcher zumindest C_x-Alkane, C_x-Olefine, Leichtsieder wie C_x-1-Kohlenwasserstoffe und Schwertsieder wie C_x+1-Kohlenwasserstoffe, aber keine Alkyl-tert.-Butyl-Ether (ATBE) enthält, wobei x eine ganze Zahl von 3 bis 5 ist, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:
 - a) Abtrennung zumindest eines Teils der Leichtsieder aus dem Kohlenwasserstoffstrom in einer ersten Abtrenneinheit unter Erhalt eines zumindest teilweise von Leichtsiedern befreiten Kohlenwasserstoffstromes und Auftrennen des zumindest teilweise von Leichtsiedern befreiten Kohlenwasserstoffstroms in zwei Teilströme A1 und A2;
 - b) Durchführung einer heterogen katalysierten Oligomerisierung mit dem Teilstrom A1 unter Verwendung eines Nickel-enthaltenden Katalysators unter Erhalt eines Reaktionsgemisches A1;
 - c) Abtrennung des erhaltenen Reaktionsprodukts aus dem Reaktionsgemisch A1 unter Erhalt eines Kohlenwasserstoffstroms A1, aus dem die Reaktionsprodukte aus Schritt b) zumindest teilweise entfernt worden sind;
 - d) Durchführung einer homogen katalysierten Reaktion mit dem Teilstrom A2 unter Erhalt eines Reaktionsgemisches A2, wobei die homogen katalysierte Reaktion eine Hydroformylierung, eine Alkoxy-carbonylierung oder eine Epoxidierung, vorzugsweise eine Hydroformylierung oder eine Alkoxy-carbonylierung ist.;
 - e) Abtrennung des erhaltenen Reaktionsprodukts aus dem Reaktionsgemisch A2 unter Erhalt eines Kohlenwasserstoffstroms A2, aus dem die Reaktionsprodukte aus Schritt d) zumindest teilweise entfernt worden sind;
 - f) Zuführen des Kohlenwasserstoffstroms A1 aus Schritt c) und des Kohlenwasserstoffstroms A2 aus dem Schritt e) zu einer Hydrierung unter Erhalt eines Hydrierprodukts;
 - g) Abtrennung zumindest eines Teils der Schwertsieder aus dem Hydrierprodukt aus Schritt f) in einer zweiten Abtrenneinheit unter Erhalt eines gereinigten Kohlenwasserstoffstroms, der zu mehr als 98 Gew.-% C_x-Alkane enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der eingesetzte und zu reinigende Kohlenwasserstoffstrom ein C₄-Kohlenwasserstoffstrom ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Abtrennung in Schritt a) bei einem Druck von 2 bis 10 barü erfolgt.
- 5 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Abtrennung in Schritt a) bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 90 °C erfolgt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei bei der Oligomerisierung in Schritt b) ein heterogener Nickel-enthaltender Katalysator eingesetzt wird.
- 10 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Abtrennung in Schritt c) eine Destillation ist.
- 15 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das homogene Katalysatorsystem bei der Hydroformylierung Co oder Rh, vorzugsweise Rh, und vorzugsweise einem phosphorhaltigen Liganden umfasst.
- 20 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das homogene Katalysatorsystem bei der Alkoxy carbonylierung ein Metall aus der Gruppe 8 bis 10 des Periodensystems der Elemente (PSE) oder eine Verbindung davon, vorzugsweise Pd, einen phosphorhaltigen Liganden und eine Säure als Co-Katalysator umfasst.
- 25 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Abtrennung in Schritt e) eine Destillation ist.
- 30 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Hydrierung in Schritt f) eine Flüssigphasenhydrierung ist.
11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei bei der Hydrierung ein Trägerkatalysator eingesetzt wird, der zumindest ein Übergangsmetall aus der Gruppe bestehend aus Palladium, Platin, Rhodium, Ruthenium, Nickel oder Mischungen davon und ein Trägermaterial aus der Gruppe, bestehend aus Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Magnesiumoxid oder Mischungen davon, umfasst.
- 35 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Abtrennung in Schritt g) bei einem Druck von 1 bis 25 barü erfolgt.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der in Schritt f) erhaltene gereinigten Kohlenwasserstoffstroms, der zu mehr als 98 Gew.-% Cx-Alkane enthält, aus dem Verfahren ausgeschleust wird.