

BeschreibungVerfahren und Anlage zur Herstellung von Alpha-Olefinen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Alpha-Olefins und eine entsprechende Anlage gemäß den Oberbegriffen der unabhängigen Patentansprüche.

5

Stand der Technik

Die Herstellung von Alpha-Olefinen (α -Olefinen) durch Oligomerisierung von Ethylen ist bekannt und in der Fachliteratur, beispielsweise bei D. Steinborn, Fundamentals of
10 Organometallic Catalysis, Wiley-VCH, 2012, insbesondere Kapitel 8, "Oligomerization of Olefins", beschrieben. Wichtige Verfahrensvarianten sind beispielsweise der Shell Higher Olefin Process (SHOP) und der Alpha-SABLIN-Prozess, wie bei Steinborn in den Unterkapiteln 8.4.1 und 8.4.2 und anderenorts erläutert.

15 In den genannten Verfahren werden Gemische aus geradzahligen Alpha-Olefinen in einer typischen Schulz-Flory-Verteilung gebildet, wobei der Schwerpunkt typischerweise auf der Bildung 1-Buten und 1-Hexen liegt.

Aus der EP 3 338 884 A1 ist ein Verfahren zur Oligomerisierung von Ethylen zu Alpha-
20 Olefinen bekannt, umfassend einen Ethylen-Oligomerisierungsschritt, einen Katalysator-Deaktivierungsschritt und einen Produkttrennungsschritt, wobei der Reaktor mit einem Kühlkreislauf versehen ist, mittels dessen mindestens ein Teil des Reaktionsabflusses durch mindestens zwei vertauschbare Wärmetauscher zirkuliert wird, wobei die Wärmetauscher abwechselnd durch eine integrierte
25 Reinigungsvorrichtung gereinigt werden.

Die in der JP H07-149672 A beschriebene Aufgabe besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von 1-Hexen im industriellen Maßstab zu geringen Kosten durch die Oligomerisierung von Ethylen, gefolgt von der Abtrennung von 1-Hexen aus dem
30 Reaktionslösungsmittel durch Destillation und der Rückführung des Reaktionslösungsmittels in das Reaktionssystem anzugeben. Zur Lösung wird vorgeschlagen, 1-Hexen durch Oligomerisierung von Ethylen in einem Reaktionslösungsmittel herzustellen, so dass eine Alpha-Olefin-Oligomer-

Zusammensetzung erhalten wird, die zumindest 50 Gew.-% 1-Hexen enthält. Es erfolgt eine Abtrennung des 1-Hexens und des Reaktionslösungsmittels von der Reaktionsflüssigkeit, die das Reaktionslösungsmittel und die Alpha-Olefin-Oligomer-Zusammensetzung enthält, durch Destillation und eine Rückführung des
5 zurückgewonnenen Reaktionslösungsmittels zum Reaktionssystem.

Gemäß der US 3,424,810 A wird eine Mischung, die normale Alpha-Olefine und Vinylidene enthält, mit der Säureform eines Sulfonsäure-Kationenaustauscherharzes behandelt, das eine makroretikuläre Struktur besitzt, um eine resultierende
10 Zusammensetzung mit größeren Mengen an normalem Alpha-Olefin und weniger Vinylidenen zu erhalten. Die resultierende Zusammensetzung soll nützlich sein, um aromatische Verbindungen bei der Herstellung von biologisch abbaubaren Detergenzien zu alkylieren.

15 In der US 3,367,987 A war ein Verfahren geschützt, bei dem ein Gemisch, das im Wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen besteht und überwiegend mindestens ein normales Alpha-Olefin mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen und geringere Mengen mindestens eines Vinylidens enthält, bei einer Temperatur zwischen etwa -50°C und etwa 100°C mit einem Friedel-Crafts-Katalysator kontaktiert wird, der aus der Gruppe
20 ausgewählt ist, die aus Eisen(III)-chlorid, Bor-Trifluorid und Bor-Trifluorid-Etherat besteht, um das Vinyliden selektiv zu polymerisieren.

Gemäß der US 4,511,753 A werden Vinylidene selektiv aus einem Olefingemisch entfernt, indem das Gemisch entweder mit Schwefelwasserstoff oder einem
25 Hydrocarbylmercaptan umgesetzt und dann das resultierende Gemisch destilliert wird, um ein im wesentlichen vinylidenfreies Produkt zu erhalten.

Olefine mittlerer Kettenlänge, die als Verunreinigungen 2-Alkyl-substituierte Isomere mit einem nahen Siedepunkt enthalten, werden gemäß der EP 0 648 721 A1 gereinigt,
30 indem (i) sie unter milden Bedingungen über einen festen Säurekatalysator geleitet wird, um die Verunreinigungen selektiv an der Doppelbindung zu isomerisieren, und (ii) die isomerisierten Olefine durch Destillation abgetrennt werden.

Die eingangs genannten Oligomerisierungsprozesse und im Speziellen der Alpha-SABLIN-Prozess sind in der Produktverteilung ausgesprochen flexibel. So können
35

Verteilungen mit Ausbeuten von beispielsweise 30 bis 40 Gewichtsprozent an 1-Buten und 1-Hexen eingestellt werden. In diesem Fall erfüllen i.d.R. die jeweils gebildeten Fraktionen die Produktqualitäten die Anforderungen des Marktes bezüglich Fremdverbindungen.

5

Bei der Einstellung höherer Ausbeuten von beispielsweise 40 bis 70 Gewichtsprozent an 1-Buten und 1-Hexen werden hingegen die Anforderungen des Marktes an die Fraktionen aufgrund einer erhöhten Produktion von verzweigten Olefinen in den einzelnen Fraktionen nicht mehr erfüllt. Gleichwohl sind entsprechend hohe Ausbeuten erwünscht. Daher muss in solchen Fällen insbesondere eine sogenannte Superfraktionierung der 1-Buten-, der 1-Hexen-, der 1-Octen- und/oder der 1-Decen-Fraktion und eine Abtrennung verzweigter Olefine erfolgen.

10

Beispielsweise kann die 1-Hexen-Fraktion in den genannten Fällen je nach der eingestellten Verteilung mit 0,5 bis 2 Gewichtsprozent der etwas schwerer siedenden Komponente 2-Ethyl-1-Buten verunreinigt sein.

15

Die 1-Octen- und die 1-Decen-Fraktion sind typischerweise jeweils durch leichter siedene Komponenten verunreinigt, die jedoch sehr nahe an den jeweiligen Alpha-Olefinen siedend, nämlich durch 2-Ethyl-1-Hexen und 2-Ethyl-1-Octen.

20

Die vorliegende Erfindung stellt sich vor diesem Hintergrund insbesondere die Aufgabe, verbesserte Möglichkeiten zur Herstellung reiner bzw. spezifikationsgerechter Alpha-Olefinfraktionen zu schaffen.

25

Offenbarung der Erfindung

Vor diesem Hintergrund werden ein Verfahren zur Herstellung eines von Alpha-Olefinen und eine entsprechende Anlage gemäß den Oberbegriffen der unabhängigen Patentansprüche vorgeschlagen. Ausgestaltungen sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche und der nachfolgenden Beschreibung.

30

Vor der Erläuterung der erfindungsgemäßen Merkmale werden weitere Grundlagen der Erfindung erläutert und verwendete Begriffe definiert.

35

Generell wird hier unter einer "Primärfractionierung" eines Gemischs von Alpha-Olefinen die Bildung eines Komponentengemischs verstanden, das ein lineares Alpha-Olefin einer bestimmten Kohlenstoffzahl enthält, aber arm an oder frei von linearen Alpha-Olefinen anderer Kohlenstoffzahlen ist. Ein derartiges Komponentengemisch wird nachfolgend auch als "Primärfraction" eines entsprechenden linearen Alpha-Olefins, beispielsweise als 1-Buten-, 1-Hexen-, 1-Octen- oder 1-Decen-Primärfraction bezeichnet. Das jeweils kennzeichnende, da im überwiegenden Anteil enthaltene, lineare Alpha-Olefin wird nachfolgend jeweils auch als die "Hauptkomponente" in einer entsprechenden Primärfraction bezeichnet.

10

Eine entsprechende Primärfraction kann zusätzlich zu der jeweiligen Hauptkomponente leichter siedende und/oder schwerer siedende Komponenten aufweisen. Dies ist in dem erfindungsgemäß vorgeschlagenen Verfahren der Fall. Definitionsgemäß handelt es sich hierbei aber nicht über andere lineare Alpha-Olefine, sondern beispielsweise um verzweigte Olefine, Paraffine oder lineare Olefine mit einer nicht endständigen Doppelbindung. Diese besitzen jeweils einen Siedepunkt, der einen Abstand zu einem Siedepunkt der Hauptkomponente aufweist, wobei dieser Abstand geringer ist als ein Abstand zwischen dem Siedepunkt der Hauptkomponente und eines linearen Alpha-Olefins, das zwei Kohlenstoffe mehr oder weniger als die Hauptkomponente aufweist.

20

Die erwähnten leichter und/oder schwerer siedenden Komponenten werden in einer sogenannten Superfractionierung, nachfolgend auch als "Sekundärfractionierung" bezeichnet, abgetrennt. Die in der Sekundärfractionierung gebildeten Fractionen, die nachfolgend auch als "Sekundärfractionen" bezeichnet werden, sind damit gegenüber den entsprechenden Primärfractionen an den leichter und/oder schwerer siedenden Komponenten abgereichert, jedoch aus technischen Gründen typischerweise nicht völlig frei von diesen. In einer 1-Hexen-Sekundärfraction sind typischerweise nicht mehr als 0,5 Gewichtsprozent, in einer 1-Octen-Sekundärfraction typischerweise nicht mehr als 3 Gewichtsprozent und in einer 1-Decen-Sekundärfraction typischerweise nicht mehr als 3,5 bis 4 Gewichtsprozent an schwerer siedenden Komponenten enthalten. In einer jeweiligen Primärfraction können entsprechende leichter und/oder schwerer siedende Komponenten hingegen deutlich höheren Gehalten auftreten.

25

30

- Durch die Superfraktionierung entstehen zusätzliche Verluste sowie erhöhte operative Kosten sowie erhöhte Investitionskosten. Dies gilt umso mehr, je näher die Siedepunkte dieser leichteren und/oder schwereren Komponenten an jenen der jeweiligen Hauptkomponente liegen, da die Abtrennung hierdurch erschwert wird. In besonderer Weise ist hierbei die 1-Hexen-Fraktion betroffen, weil in dieser die sehr nahe siedende Komponente 2-Ethyl-1-Buten den einzustellenden Restgehalt entspricht oder diese übertrefft.

Vorteile der Erfindung

10

Aus der RU 2 206 557 C1 ist ein Verfahren bekannt, bei 2-Ethyl-1-Buten in einem Komponentengemisch mit 1-Hexen durch selektive Isomerisierung von zu 3-Methyl-2-Penten an einem Katalysator umgesetzt wird. Der Katalysator ist ein makroporöses Sulfokationit mit einer volumenbezogenen Kapazität von 3,5 bis 4,5 mg $\times$ equ. H⁺/g.

- 15 Das Verfahren wird bei einer Bettgeschwindigkeit von 1 bis 10 h⁻¹ und bei einer Temperatur von 40 bis 80 °C durchgeführt. Der Gehalt von 2-Ethyl-1-Buten in dem Komponentengemisch liegt bei mehr als 1 Gew.-%, wobei in einem konkreten Beispiel 4,3 Gew.-% genannt sind. Der Gehalt an 1-Hexen liegt bei mehr als 95 Gew.-%. Das enthaltene 2-Ethyl-1-Buten wird zu 86 bis 97% umgesetzt, wobei sich
- 20 Konversionsverluste von 1 bis 2,6% an 1-Hexen ergeben.

- Während unter den hier relevanten Bedingungen 1-Hexen einen Siedepunkt von 63 bis 64 °C und 2-Ethyl-1-Buten einen Siedepunkt von 64 bis 65 °C aufweist, und diese Komponenten daher nur sehr aufwendig oder gar nicht voneinander trennbar sind,
- 25 besitzt cis/trans-3-Methyl-2-Penten einen Siedepunkt von 67 bis 72 °C und ist daher deutlich einfacher abtrennbar. Durch einen entsprechenden Zwischenschritt erleichtert sich daher die Superfraktionierung bzw. Sekundärfraktionierung deutlich.

- Erfindungsgemäß wurde nun überraschend erkannt, dass sich ein derartiger
- 30 Zwischenschritt auch mit einer deutlich geringeren Umsetzung von 1-Hexen bzw. eines anderen Alpha-Olefins durchgeführt werden kann. Auf diese Weise kann ein Verfahren geschaffen werden, bei dem die Produktverluste deutlich reduziert sind. Bei der unerwünschten Umsetzung von 1-Hexen handelt es sich um eine Nebenreaktion, bei der cis/trans-2-Hexen und/oder cis/trans-3-Hexen gebildet werden.

35

Maßnahmen zur Reduzierung der unerwünschten Umsetzung umfassen dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Verwendung eines Reaktionsmoderators, nämlich Wasser, während in einer nicht erfindungsgemäßen Ausgestaltung auch die Verwendung eines weniger sauren Katalysators in Betracht gezogen wird, wie unten
5 erläutert.

Insgesamt schlägt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von linearen Alpha-Olefinen vor, bei dem Ethylen in einem Einsatzgemisch unter Erhalt eines Produktgemischs, das Alpha-Olefine mit unterschiedlicher Kettenlänge und
10 Nebenverbindungen enthält, einer katalytischen Oligomerisierung unterworfen wird.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können dabei grundsätzlich sämtliche Verfahren zur katalytischen Oligomerisierung von Ethylen eingesetzt werden, die aus dem Stand der Technik bekannt sind. Auf die obigen Erläuterungen wird daher
15 verwiesen. Insbesondere kann die katalytische Oligomerisierung in Form des bekannten SABLIN-Verfahrens erfolgen, wie ebenfalls eingangs erläutert. Die katalytische Oligomerisierung kann insbesondere mit einer Ausbeute von 40 bis 70 Gewichtsprozent an 1-Buten und 1-Hexen durchgeführt werden.

20 Im Rahmen der Erfindung können insbesondere 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen und/oder 1-Decen als lineare Alpha-Olefine gebildet werden. Bei den Nebenverbindungen kann es sich insbesondere um 2-Ethyl-1-Buten und 2-Ethyl-1-Hexen handeln bzw. allgemeiner um 2-Ethyl-1-Olefine mit der gleichen Kohlenstoffzahl wie die jeweiligen lineare Alpha-Olefine, die als Zielprodukte gebildet werden. Weitere im Rahmen eines
25 entsprechenden Verfahrens möglicherweise gebildete Nebenverbindungen umfassen cis/trans-3-Hexen, n-Hexan, cis/trans-2-Hexen, cis/trans-3-Octen, cis/trans-4-Octen, trans-2-Octen, n-Octan und cis-2-Octen. Bei den Nebenverbindungen handelt es sich nicht um lineare Alpha-Olefine.

30 In einer Primärfractionierung wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter Verwendung zumindest eines Teils des Produktgemischs aus der katalytischen Oligomerisierung eine Primärfraction gebildet, und in einer Sekundärfractionierung wird unter Verwendung zumindest eines Teils der Primärfraction eine Sekundärfraction gebildet. Zu den Begriffen der Primärfraction und der Sekundärfraction bzw.
35 entsprechenden Fractionierungsschritten sei auf die obigen Erläuterungen verwiesen.

Die Sekundärfractionierung kann insbesondere in Form einer bekannten Superfractionierung durchgeführt werden. Primär- und Sekundärfractionierung können insbesondere in Form thermischer Trennschritte, insbesondere in Form von Rektifikationen, durchgeführt werden.

5

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung kann die Primärfraction getrocknet werden, bevor sie der Sekundärfractionierung unterworfen wird. Zur Trocknung können sämtliche bekannten Verfahren zum Einsatz kommen, beispielsweise eine adsorptive Trocknung unter Verwendung von geeigneten Adsorptionsmaterialien. Da im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein bestimmter Wassergehalt dem nachfolgenden Verfahrensschritt verwendet wird, weil Wasser als Reaktionsmoderator eingesetzt wird, kann eine Trocknung auch erst stromab dieses Verfahrensschritts erfolgen oder vollständig unterbleiben.

10

15 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Primärfractionierung und die Sekundärfractionierung derart durchgeführt, dass die Primärfraction und die Sekundärfraction überwiegend eines der linearen Alpha-Olefine enthalten und arm an oder frei von anderen Alpha-Olefinen sind, dass die Primärfraction eine oder mehrere der Nebenverbindungen enthält, und dass die Sekundärfraction gegenüber der
20 Primärfraction an der einen oder an den mehreren Nebenverbindungen abgereichert oder (soweit technisch sinnvoll und möglich) frei hiervon ist. Mit anderen Worten wird jeweils sichergestellt, dass die Primärfraction neben der jeweiligen Hauptkomponente in Form des linearen Alpha-Olefins vorzugsweise keine weiteren linearen Alpha-Olefine enthält bzw. diese nur in sehr geringem Umfang enthalten sind.

25

Ist hier davon die Rede, dass "eine" Primärfraction gebildet wird, schließt dies selbstverständlich die Bildung weiterer Primärfractionen mit entsprechenden anderen linearen Alpha-Olefinen als Hauptkomponente nicht aus. Beispielsweise können als Primärfractionen eine 1-Hexen-Primärfraction, eine 1-Octen-Primärfraction, eine 1-Decen-Primärfraction und/oder eine 1-Dodecen-Primärfraction gebildet werden, die
30 jeweils entsprechende Nebenverbindungen enthalten.

Erfindungsgemäß werden in einem Zwischenschritt zwischen der Primärfractionierung und der Sekundärfractionierung, welchem zumindest ein Teil der Primärfraction
35 unterworfen wird, die eine oder die mehreren Nebenverbindungen zumindest zu einem

Teil zu einer oder zu mehreren Folgeverbindungen umgesetzt, und die eine oder die mehreren Folgeverbindungen werden anschließend in der Sekundärfractionierung zumindest zum Teil abgetrennt.

- 5 Als Nebenverbindung in einer 1-Hexen-Primärfraction kann, wie erläutert, insbesondere 2-Ethyl-1-buten enthalten sein, welches sich, wie erwähnt, in seinem Siedepunkt nur gering von 1-Hexen unterscheidet. Durch die Umsetzung in dem Zwischenschritt kann hieraus cis/trans-3-Methyl-2-penten gebildet werden, das mit seinem höheren Siedepunkt deutlich einfacher abgetrennt werden kann.

10

In einer 1-Octen-Primärfraction kann beispielsweise 2-Ethyl-1-Hexen als Nebenverbindung vorliegen. Der Siedepunkt von 1-Octen liegt bei 121 °C, jener von 2-Ethyl-1-Hexen bei 120 °C. Durch die Umsetzung von 2-Ethyl-1-Hexen zu cis/trans-3-Methyl-2-Hepten mit einem Siedepunkt von 122 bis 126 °C wird die Abtrennung auch dieser Nebenverbindung erleichtert. Weil diese Nebenverbindung durch die erwähnte Umsetzung auf die Siedelage anderer Octenisomere verschoben wird, kann es gemeinsam mit diesen abgetrennt werden. So siedet 2-Octen und 3-Octen ebenfalls oberhalb von 122°C. Entsprechendes gilt für andere Nebenverbindungen in gleicher oder vergleichbarer Weise.

20

Die Erfindung zeichnet sich nun dadurch aus, dass der Zwischenschritt derart durchgeführt wird, dass nicht mehr als 0,8%, insbesondere nicht mehr als 0,5% oder 0,2% bezogen auf Gewichts-, Volumen- oder Molbasis des Alpha-Olefins, das in der Primärfraction oder in dem Teil hiervon, der dem Zwischenschritt unterworfen wird, überwiegend enthalten ist, umgesetzt werden.

25

- Insbesondere kann bzw. können im Rahmen der vorliegenden Erfindung die eine oder die mehreren Nebenverbindungen in dem Zwischenschritt bis auf einen Restgehalt von höchstens 0,4%, insbesondere von höchstens 0,2% oder 0,1% auf Gewichts-, Mol- oder Volumenbasis umgesetzt werden. Dieser Restgehalt kann sich beispielsweise auf ein 2-Ethyl-1-Olefin mit der gleichen Kohlenstoffzahl wie das in der Primär- und der Sekundärfraction überwiegend enthaltene lineare Alpha-Olefin beziehen und bezeichnet insbesondere den Gehalt in der Primärfraction nach der Umsetzung in dem Zwischenschritt. Die Umsetzung des 2-Ethyl-1-Olefins in dem Zwischenschritt kann

30

insbesondere zu einem cis/trans-3-Methyl-2-Olefin mit wiederum der gleichen Kohlenstoffanzahl erfolgen.

5 Mit anderen Worten erfolgt im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorteilhafterweise eine möglichst vollständige Umsetzung des 2-Ethyl-Olefins mit der gleichen Kohlenstoffzahl, also je nach Fraktion des 2-Ethyl-1-Butens, des 2-Ethyl-1-Hexens oder des Ethyl-1-Octens. Die Umsetzung erfolgt insbesondere auf einen Restgehalt im bereits oben angegebenen Bereich.

10 Wie erwähnt, können Maßnahmen zur Reduzierung der unerwünschten Umsetzung des jeweiligen linearen Alpha-Olefins dabei insbesondere die Verwendung eines Reaktionsmoderators, beispielsweise Wasser, und/oder die Verwendung eines weniger sauren Katalysators wie unten erläutert umfassen.

15 In Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Zwischenschritt in Anwesenheit von Wasser als Reaktionsmoderator durchgeführt. Dies gilt insbesondere für eine 1-Hexen-Primärfraction. Das Wasser wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung in einem Gehalt von 20 bis 200 Gew.-ppm, insbesondere von 30 Gew.-ppm bis 150 Gew.-ppm, von 60 Gew.-ppm bis 130 Gew.-ppm oder von 50 Gew.-ppm bis
20 100 Gew.-ppm, verwendet. Wasser kann bereits in dem der Primärfractionierung unterworfenen Produktgemisch enthalten sein oder separat zugegeben werden. Es liegt dabei insbesondere in dem der Katalyse unterworfenen Reaktionseinsatz vor. Die vorliegende Erfindung hat durch die Verwendung von Wasser als Reaktionsmoderator den besonderen Vorteil, dass die Säurestärke des Katalysators gezielt gemindert
25 werden kann, so dass dadurch die unerwünschte Isomerisierungen des alpha Olefins stark reduziert werden kann. Die gewünschte Isomerisierung der Zielkomponente bleibt jedoch in ausreichender Weise erhalten.

Das Verfahren wird gemäß der Erfindung unter Verwendung eines stark sauren
30 Ionenaustauscherharzes in dem Zwischenschritt durchgeführt. Als das stark saure Ionenaustauscherharz kann insbesondere ein makroporöses Sulfokationit verwendet werden, beispielsweise ein kommerziell verfügbares makroporöses Sulfokationit.

Das stark saure Ionenaustauscherharz kann in der ersten Ausgestaltung der
35 vorliegenden Erfindung insbesondere eine volumenbezogene Kapazität von

mindestens 4 eq/kg aufweisen, und/oder der Zwischenschritt kann hierbei bei einer Bettgeschwindigkeit von 5 bis 40 h⁻¹ bei Temperaturen von 30 bis 60 °C, insbesondere von 40 bis 50 °C, durchgeführt werden. Unter diesen Reaktionsbedingungen ergeben sich die Vorteile, die durch die erfindungsgemäße Verwendung des

5 Reaktionsmoderators Wasser erzielbar sind, in besonderer Weise.

In der vorliegenden Erfindung ergibt sich eine moderate Umsetzung von insbesondere nur 0,1 bis 0,5 oder 0,8% des in der Primärfraktion oder deren dem Zwischenschritt unterworfenem Teil überwiegend enthaltenen Alpha-Olefins bei Umsetzungen der zu

10 isomierenden Nebenverbindung von 85 bis 95%. Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung erhöht daher die Ausbeute gegenüber dem Stand der Technik beträchtlich.

In einer nicht erfindungsgemäßen Ausgestaltung könnte der Zwischenschritt auch

15 unter Verwendung eines aluminiumoxidbasierten Katalysators durchgeführt werden, der insbesondere Chi- und Gamma-Dialuminiumtrioxid aufweist. In dieser Ausgestaltung liegt die Säurestärke bereits in einem Bereich, in dem kein Moderator erforderlich ist und somit eine geringe Konversion des Alpha-Olefins gegenüber jener des 2-Ethyl-1-Olefins erreicht wird.

20 Der aluminiumoxidbasierte Katalysator kann in dieser nicht erfindungsgemäßen Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung insbesondere eine Oberfläche von 450 bis 460 m²/g aufweisen, und der Zwischenschritt kann hierbei unter Verwendung einer Bettgeschwindigkeit von 1 bis 12 h⁻¹ durchgeführt werden. Unter diesen

25 Reaktionsbedingungen ergeben sich die Vorteile dieser nicht erfindungsgemäßen Ausgestaltung in besonderer Weise.

In der soeben erläuterten nicht erfindungsgemäßen Ausgestaltung ergibt sich eine besonders geringe Umsetzung von insbesondere weniger als 0,1% des in der

30 Primärfraktion oder deren dem Zwischenschritt unterworfenem Teil überwiegend enthaltenen Alpha-Olefins bei einer Umsetzung der zu isomierenden Nebenverbindung von 85 bis 95% und damit ebenfalls eine verbesserte Ausbeuteerhöhung.

Im Rahmen der der vorliegenden Erfindung, aber auch in der erwähnten nicht

35 erfindungsgemäßen Ausgestaltung mit einem Katalysator mit geringerer Säurestärke,

hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, den Zwischenschritt auf einem Temperaturniveau von 60 bis 100 °C, insbesondere von 70 bis 90 °C, und auf einem Druckniveau von 1,0 bis 4,0 bar Absolutdruck durchzuführen. In sämtlichen Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung und in der nicht erfindungsgemäßen

- 5 Ausgestaltung kann ferner eine Regenerierung des verwendeten Katalysators vorgenommen werden, wobei beispielsweise auch mehrere Reaktoren im Wechselbetrieb verwendet werden können, von denen jeweils zumindest einer für den Zwischenschritt zur Verfügung steht.

- 10 Die vorliegende Erfindung entfaltet in allen Fällen besondere Vorteile, wenn das Produktgemisch als die Hauptkomponente(n) 1-Hexen und/oder 1-Octen in einem Gehalt von mehr als 50, 60, 70, 80 oder 90 Gew.-% enthält.

Vorteilhafterweise kann das Alpha-Olefin, das die Primärfraktion und die

- 15 Sekundärfraktion überwiegend enthalten, dabei 1-Hexen sein, wobei der Gehalt an 1-Hexen bei mehr als 90 Gew.-% liegt. Die Nebenverbindung oder eine der Nebenverbindungen ist in einem derartigen Fall insbesondere 2-Ethyl-1-Buten ist und/oder die Folgeverbindung oder eine der Folgeverbindungen ist in einem derartigen Fall insbesondere 3-Methyl-2-Penten.

20

Die Erfindung kann jedoch auch mit besonderem Vorteil eingesetzt werden, wenn das Alpha-Olefin, das die Primärfraktion und die Sekundärfraktion überwiegend enthalten, 1-Octen ist, wobei der Gehalt an 1-Octen bei mehr als 90 Gew.-% liegt. In einem derartigen Fall ist die Nebenverbindung oder eine der Nebenverbindungen

- 25 insbesondere 2-Ethyl-1-Hexen und/oder die Folgeverbindung oder eine der Folgeverbindungen ist in einem derartigen Fall insbesondere 3-Methyl-1-Hepten.

Die Vorteile der erläuterten Ausgestaltungen, die umfassen, dass durch die Umsetzung ein größerer Siedepunktsunterschied und damit eine vereinfachte Trennung erzielt

- 30 werden, wurden im Detail bereits zuvor erläutert.

Beispiele

Das in der erwähnten RU 2 206 557 C1 offenbarte Verfahren ("Referenz") wurde

- 35 vorliegend mit drei Beispielen ("Beispiel 1" bis "Beispiel 3") verglichen. Die Ergebnisse

dieses Vergleichs sowie die jeweils verwendeten Katalysatoren, weitere Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

In der Referenz und in den Beispielen 1 und 2 wurde ein makroporöses Sulfokationit als Katalysator verwendet, wobei in den Beispielen 1 und 2, wie in der Referenz, jeweils ein kommerziell erhältliches Produkt eingesetzt wurde. Die Beispiele 1 und 2 unterscheiden sich voneinander im Wesentlichen durch die Menge des als Reaktionsmoderator eingesetzten Wassers, so dass mit Beispiel 2 die Vorteile einer Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung demonstriert werden können.

10

In Beispiel 3 wurde im Gegensatz dazu ein amorphes Chi- und Gamma-Dialuminiumtrioxid als Katalysator verwendet, wobei ebenfalls auf ein kommerziell erhältliches Produkt zurückgegriffen wurde. Wie in Beispiel 1 wurde jedoch eine ausgesprochen geringe Wassermenge verwendet. Beispiel 3 demonstriert damit, lediglich zum Vergleich mit den Beispielen 1 und 2, die Merkmale der mehrfach angesprochenen nicht erfindungsgemäßen Ausgestaltung.

15

Tabelle 1

Parameter	Referenz	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Bettgeschwindigkeit	1-10 h ⁻¹	30-90 h ⁻¹	5-40 h ⁻¹	1-10 h ⁻¹
Temperatur	40-80 °C	40-60 °C	40-60 °C	60-90 °C
Absolutdruck	1,0-3,0 bar	1,0-4,0 bar	1,0-4,0 bar	1,0-4,0 bar
Katalysator	Amberlyst 15	Lewatit K-2649	Lewatit K-2649	Selexsorb CDX
Typ Katalysator	makroporöses Sulfokationit			amorphes Chi- und Gamma-Dialuminiumtrioxid
Eigenschaften Katalysator	volumenbezogene Kapazität 3,5-4,5 mg × equ. H ⁺ /g	volumenbezogene Kapazität min. 4,7 eq/kg (trocken)		Oberfläche 450-460 m ² /g
Alpha-Olefin im Reaktionseinsatz	95 Gew.-%	97 bis 99 Gew.-%		
2-Ethyl-1-Buten im Reaktionseinsatz	4,3 Gew.-%	1 bis 1,5 Gew.-%		
Wassergehalt	–	< 20 Gew.-ppm	< 150 Gew.-ppm	< 20 Gew.-ppm
Umsatz alpha Olefin	1 bis 2,6%	0,5 bis 2%	0,1 bis 0,5%	< 0,1%

Umsatz 2-Ethyl-1-Buten	86 bis 97%	85 bis 95%
------------------------	------------	------------

Wie sich aus dem Vergleich der Ergebnisse ergibt, können dabei in Beispiel 1, bei dem ein vergleichbarer Katalysator wie in der Referenz und eine geringe Wassermenge als Reaktionsmoderator verwendet wurden, keine nennenswerten Verbesserungen hinsichtlich der Umsetzung von 1-Hexen gegenüber der Referenz erzielt werden. Deutliche Verbesserungen treten jedoch bei der Verwendung höherer Wassermengen gemäß Beispiel 2, also in der Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung, und bei der Verwendung des Chi- und Gamma-Dialuminiumtrioxids als Katalysator gemäß Beispiel 3, also in der nicht erfindungsgemäßen Ausgestaltung, auf.

In einem weiteren Beispiel ("Beispiel 4") wurde ebenso ein amorphes Chi- und Gamma-Dialuminiumtrioxid als Katalysator verwendet, wobei ebenfalls auf ein kommerziell erhältliches Produkt zurückgegriffen wurde. Es werden also auch hier die Merkmale einer nicht erfindungsgemäßen Ausgestaltung dargestellt.

Es wurde gezeigt, dass die Deaktivierung des Katalysators durch den Wassergehalt im Reaktionseinsatz verursacht wird und zudem reversibel ist. Durch gängige Methoden der Regenerierung kann die Isomerisierungseigenschaft vollständig auf die Anfangsaktivität wiederhergestellt werden. Die Frequenz der Regenerierung kann vermieden und/oder reduziert werden, indem man einen Vortrockner vorschaltet. In Beispiel 4 wurde mit einer Bettgeschwindigkeit von 12 h^{-1} bei einer Temperatur von 90°C , einem Druck von 4 bar oberhalb des Atmosphärendrucks, mit 3,8 g Katalysator und mit einer Feuchte im Reaktionseinsatz von 40 Gew.-% gearbeitet. Der Vortrockner wurde mit 7 g Selexsorb CDX bei ca. 20°C betrieben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst. In dieser Tabelle sind in den Spalten 2 und 3 der Gehalt an 2-Ethyl-1-Buten und 1-Hexen im Reaktionseinsatz angegeben.

30

Tabelle 2

Zeit	Gehalt 2-Ethyl-1-Buten	Gehalt 1-Hexen	Umsetzung 1-Hexen	Umsetzung 2-Ethyl-1-Buten
0 h	1,0 Gew.-%	97,36 Gew.-%		
2 h	0,15 Gew.-%	97,33 Gew.-%	<0,1%	85%
24 h	0,28 Gew.-%	97,33 Gew.-%	<0,1%	72%

Regenerierung				
30 h	0,15 Gew.-%	97,32 Gew.-%	<0,1%	85%
Einbau Vortrockner (7g Selexsorb CDX)				
32 h	0,15 Gew.-%	97,32	<0,1%	85%
56 h	0,14 Gew.-%	97,29	<0,1%	86%

In einem weiteren Beispiel ("Beispiel 5") wurde ebenso ein amorphes Chi- und Gamma-Dialuminiumtrioxid als Katalysator verwendet, wobei ebenfalls auf ein kommerziell erhältliches Produkt zurückgegriffen wurde. Auch hier werden also die Merkmale einer nicht erfindungsgemäßen Ausgestaltung dargestellt. Es wurde gezeigt, dass die Verluste an 1-Hexen über die Bettgeschwindigkeit minimiert werden können. Es wurden eine Temperatur von 90 °C, ein Druck von 4 bar oberhalb des Atmosphärendrucks und 3,8 g Katalysator verwendet. Die Feuchte im Reaktionseinsatz lag bei weniger als 20 Gew.-ppm). Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Bettgeschwindigkeit	Gehalt 2-Ethyl-1-Buten	Gehalt 1-Hexen	Umsetzung 1-Hexen	Umsetzung 2-Ethyl-1-Buten
0 h ⁻¹	1,07 Gew.-%	97,90 Gew.-%		
3 h ⁻¹	0,05 Gew.-%	97,82 Gew.-%	0,08%	95%
6 h ⁻¹	0,07 Gew.-%	97,83 Gew.-%	0,07%	93%
12 h ⁻¹	0,19 Gew.-%	97,88 Gew.-%	0,02%	82%

Zeichnungen

In Figur 1 ist ein Verfahren zur Herstellung von linearen Alpha-Olefinen gemäß einer Ausführungsform der Erfindung in Form eines schematischen Ablaufplans dargestellt und insgesamt mit 100 bezeichnet.

In dem Verfahren 100 wird Ethylen in einem Einsatzgemisch A unter Erhalt eines Produktgemischs B, das Alpha-Olefine mit unterschiedlicher Kettenlänge und Nebenverbindungen enthält, einer katalytischen Oligomerisierung 1 unterworfen.

In einer Primärfractionierung 2 wird unter Verwendung zumindest eines Teils des Produktgemischs B eine Primärfraction C gebildet, und in einer Sekundärfractionierung 4 wird unter Verwendung zumindest eines Teils der Primärfraction C eine

5 Sekundärfraction gebildet.

Die Primärfractionierung 2 und die Sekundärfractionierung 4 werden derart durchgeführt, dass die Primärfraction und die Sekundärfraction überwiegend eines der Alpha-Olefine enthalten und arm an oder frei von anderen Alpha-Olefinen sind, dass

10 die Primärfraction eine oder mehrere der Nebenverbindungen enthält, und dass die Sekundärfraction gegenüber der Primärfraction an der einen oder an den mehreren Nebenverbindungen abgereichert ist.

In einem Zwischenschritt 3 zwischen der Primärfractionierung 2 und der

15 Sekundärfractionierung 4, welchem zumindest ein Teil der Primärfraction C unterworfen wird, werden die eine oder die mehreren Nebenverbindungen zumindest zu einem Teil zu einer oder zu mehreren Folgeverbindungen umgesetzt.

Die eine oder die mehreren, in dem Zwischenschritt 3 gebildeten Folgeverbindungen

20 werden in der Sekundärfractionierung 4 zumindest zum Teil abgetrennt. Der Zwischenschritt 3 wird derart durchgeführt wird, dass nicht mehr als 0,8% des in der Primärfraction oder deren dem Zwischenschritt unterworfenem Teil überwiegend enthaltenen Alpha-Olefins umgesetzt werden.

25 In Figur 2 sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe dargestellt, die mit Lewatit K-2649 als Katalysator (also wie in den obigen Beispielen 2 und 3 einem makroporösen Sulfokationit) und mit unterschiedlichen Wassermengen im Einsatz als Moderator durchgeführt wurden, so dass hier die Vorteile einer Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung demonstriert werden.. In dem Diagramm der Figur 2 sind die (erwünschte)

30 Umsetzung von 2-Ethyl-1-buten auf der Abszisse und die (unerwünschte) Umsetzung von 1-Hexen auf der Ordinate jeweils in Prozent angegeben.

Die durchgezogene Linie mit quadratischen Datenpunkten veranschaulicht die erzielten Werte ohne Wasser. Die gestrichelte Linie mit runden Datenpunkten veranschaulicht

35 die erzielten Werte bei einer Wassermenge von 60 Gew.-ppm. Die punktierte Linie mit

dreieckigen Datenpunkten veranschaulicht die erzielten Werte bei einer Wassermenge von 100 Gew.-ppm. Die strichpunktierte Linie mit sternförmigen Datenpunkten veranschaulicht die erzielten Werte bei einer Wassermenge von 130 Gew.-ppm.

- 5 Aus den in Figur 2 veranschaulichten Werten geht eindeutig hervor, dass eine rein trockene Anwendung zu hohen Verlusten von 1-Hexen führt. Eine Anwendung mit ca. 100 bis 130 Gew.-ppm Wasser am Reaktoraustritt, wie sie sich in einer Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung ergeben kann, führt zu erheblichen Verbesserungen bezüglich dieser Verluste.

5

Patentansprüche

1. Verfahren (100) zur Herstellung von linearen Alpha-Olefinen, bei dem
 - Ethylen in einem Einsatzgemisch unter Erhalt eines Produktgemischs, das Alpha-Olefine mit unterschiedlicher Kettenlänge und Nebenverbindungen ent-
10 hält, einer katalytischen Oligomerisierung (1) unterworfen wird,
 - in einer Primärfractionierung (2) unter Verwendung zumindest eines Teils des Produktgemischs eine Primärfraction gebildet wird und in einer Sekundärfractionierung (4) unter Verwendung zumindest eines Teils der Primärfraction eine
15 Sekundärfraction gebildet wird,
 - die Primärfractionierung (2) und die Sekundärfractionierung (4) derart durchgeführt werden, dass die Primärfraction und die Sekundärfraction überwiegend eines der Alpha-Olefine enthalten und arm an oder frei von anderen Alpha-Olefinen sind, die Primärfraction eine oder mehrere der Nebenverbindungen enthält, und die Sekundärfraction gegenüber der Primärfraction an der einen oder an den mehreren Nebenverbindungen abgereichert oder frei hiervon
20 ist, und
 - in einem Zwischenschritt (3) zwischen der Primärfractionierung und der Sekundärfractionierung, welchem zumindest ein Teil der Primärfraction unterworfen wird, die eine oder die mehreren Nebenverbindungen zumindest zu einem Teil zu einer oder zu mehreren Folgeverbindungen umgesetzt werden und die eine oder die mehreren Folgeverbindungen in der Sekundärfractionierung zumindest zum Teil abgetrennt werden,
25
30

dadurch gekennzeichnet, dass

- der Zwischenschritt (3) derart durchgeführt wird, dass nicht mehr als 0,8% des in der Primärfraction oder deren dem Zwischenschritt unterworfenem Teil
5 überwiegend enthaltenen Alpha-Olefins umgesetzt werden, und
 - der Zwischenschritt in Anwesenheit von 20 Gew.-ppm bis 200 Gew.-ppm
10 Wasser als Reaktionsmoderator und unter Verwendung eines stark sauren Ionenaustauscherharzes durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als das stark saure Ionenaustauscherharz ein makroporöses Sulfokationit verwendet wird.
 3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem als das makroporöse Sulfokationit Lewatit
15 K-2649 verwendet wird.
 4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das stark saure Ionenaustauscherharz eine volumenbezogene Kapazität von mindestens 4 eq/kg aufweist.
 - 20 20
 5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem der Zwischenschritt bei einer Bettgeschwindigkeit von 5 bis 40 h⁻¹ durchgeführt wird.
 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem 0,1 bis 0,8% des in
25 der Primärfraction oder deren dem Zwischenschritt unterworfenem Teil überwiegend enthaltenen Alpha-Olefins umgesetzt werden.
 7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem der Zwischenschritt auf einem Temperaturniveau von 60 °C bis 100 °C durchgeführt wird und/oder auf
30 einem Druckniveau von 1,0 bis 4,0 bar Absolutdruck durchgeführt wird.
 8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Produktgemisch, als Hauptkomponente(n) 1-Hexen und/oder 1-Octen in einem Gehalt von mehr als
35 50, 60, 70, 80 oder 90 Gew.-% enthält.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Alpha-Olefin, das die Primärfraktion und die Sekundärfraktion überwiegend enthalten, 1-Hexen ist, wobei der Gehalt an 1-Hexen bei mehr als 90 Gew.-% liegt
- 5 10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem die Nebenverbindung oder eine der Nebenverbindungen 2-Ethyl-1-Buten ist und/oder bei dem die Folgeverbindung oder eine der Folgeverbindungen 3-Methyl-2-Penten ist.
- 10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Alpha-Olefin, das die Primärfraktion und die Sekundärfraktion überwiegend enthalten, 1-Octen ist, wobei der Gehalt an 1-Octen bei mehr als 90 Gew.-% liegt.
- 15 12. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem die Nebenverbindung oder eine der Nebenverbindungen 2-Ethyl-1-Hexen ist und/oder bei dem die Folgeverbindung oder eine der Folgeverbindungen 3-Methyl-1-Hepten ist.