

Oligomerisierung von C₄-Strömen mit geringstem Gehalt an 1-Buten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruch 1. Ein solches Verfahren ist als „OCTOL-Prozess“ bekannt.

5

Unter der Oligomerisierung versteht man die Reaktion von Kohlenwasserstoffen mit sich selbst, wobei entsprechend längerkettige Kohlenwasserstoffe entstehen.

Oligomerisieren lassen sich insbesondere Olefine (= Alkene), dies sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, die mindestens eine Kohlenstoff-Doppelbindung im Molekül

- 10 besitzen. So lässt sich beispielsweise durch die Oligomerisierung von zwei Olefinen mit drei Kohlenstoffatomen (Dimerisierung) ein Olefin mit sechs Kohlenstoffatomen aufbauen. Verbinden sich hingegen drei Olefine mit drei Kohlenstoffatomen miteinander (Trimerisierung), entsteht ein Olefin mit neun Kohlenstoffatomen. Werden Butene – das sind Olefine mit vier Kohlenstoffatomen – einer Oligomerisierung unterworfen,
- 15 entstehen dabei im Wesentlichen Olefine mit acht Kohlenstoffatomen (im Folgenden C₈-Olefine, sonst auch oft „Dibutene“ genannt), Olefine mit zwölf Kohlenstoffatomen (C₁₂-Olefine, „Tributene“) sowie in einem geringeren Umfang Olefine mit mehr als zwölf Kohlenstoffatomen (C₁₂₊-Olefine).

- 20 Die Erfindung befasst sich ausschließlich mit der Oligomerisierung von C₄-Olefinen, bei der überwiegend durch Dimerisierung und Trimerisierung C₈- und C₁₂-Olefine entstehen.

Zu den C₄- Olefinen gehören die vier isomeren Stoffe 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-

- 25 Buten und Isobuten. 1-Buten und die beiden 2-Butene gehören dabei zur Gruppe der linearen Butene, während Isobuten ein verzweigtes Olefin darstellt. Die linearen C₄-Olefine 1-Buten, cis-2-Buten und trans-2-Buten werden auch als „n-Butene“ zusammengefasst.

- 30 Einen aktuellen Überblick über die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Butene sowie deren technische Aufarbeitung und Verwertung bieten:

- F. Geilen, G. Stochniol, S. Peitz and E. Schulte-Koerne: Butenes. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. (2013)

Butene fallen beim Cracken von Erdölfraktionen in einem Steamcracker oder in einem
5 fluidkatalytischen Cracker (FCC) an. Allerdings werden die Butene dabei nicht rein
erhalten sondern als sogenannter „C₄-Schnitt“. Dies ist ein je nach Herkunft
unterschiedlich zusammengesetztes Gemisch aus Kohlenwasserstoffen mit vier
Kohlenstoffatomen, welches neben C₄-Olefinen auch gesättigte C₄-Kohlenwasserstoffe
(Alkane) enthält. Des Weiteren können Spuren von Kohlenwasserstoffen mit mehr oder
10 weniger als vier Kohlenstoffatomen (beispielsweise aber nicht ausschließlich Propan
und/oder Pentene) und anderen organischen oder anorganischen Begleitstoffen
enthalten sein. Eine alternative Quelle für Butene sind beispielsweise chemische
Prozesse, wie die Dehydrierung von Butanen, sowie die fermentative oder die
pyrolytische Umwandlung von nachwachsenden Rohstoffen.

15 Alkane sind Kohlenwasserstoffe, bei denen die Kohlenstoffatome ausschließlich über
Einfachbindungen miteinander verknüpft sind und die aufgrund dieser Einfachbindung
deutlich weniger reaktiv sind als die entsprechenden Olefine. Alkane werden daher im
Gegensatz zu den Olefinen kaum als Ausgangsstoff für chemische Reaktionen genutzt
20 sondern dienen meist als Brennstoff oder Treibmittel. Zu den C₄-Alkanen zählen n-
Butan und Isobutan. Die Butane sind in den meisten industriell verfügbaren C₄-
Schnitten enthalten und verhalten sich in der Oligomerisierung inert.

Die Herstellung von C₈-Olefin und von C₁₂-Olefin aus den in C₄-Schnitten enthaltenen
25 Butenen ist wirtschaftlich attraktiv und wird deswegen großindustriell betrieben. Die
erhaltenen C₈-Olefine lassen sich nämlich im Wege der Hydroformylierung mit
Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu C₉-Aldehyden umsetzen, die durch anschließende
Hydrierung zu C₉-Alkoholen weiterverarbeitet werden. Die C₉-Alkohole stellen wiederum
einen begehrten Ausgangsstoff für die Herstellung von Weichmachern für PVC dar. In
30 analoger Weise werden die bei der Oligomerisierung von drei Butenen entstehenden
C₁₂-Olefine durch Hydroformylierung und Hydrierung zu C₁₃-Alkoholen

weiterverarbeitet. Die C_{13} -Alkohole sind ein Vorprodukt für die Herstellung waschaktiver Substanzen. Da die Nachfrage nach Olefinen mit mehr als zwölf Kohlenstoffatomen deutlich geringer ist als die nach Olefinen acht oder zwölf Kohlenstoffatomen, wird die vorliegende Oligomerisierung von C_4 -Olefinen dergestalt betrieben, dass im

5 Wesentlichen C_8 -Olefine und C_{12} -Olefine entstehen.

Ein industriell praktiziertes Verfahren zur Oligomerisierung von C_4 -Olefinen ist der sogenannte „OCTOL-Prozess“. Die ausführliche Beschreibung desselben findet sich in der Nicht-Patentliteratur, beispielsweise unter:

10

- B. Scholz: The HÜLS OCTOL Process: Heterogeneously catalyzed dimerization of n-butenes and other olefins. DGMK-Tagung in Karlsruhe, veröffentlicht in Erdöl, Ergas, Kohle, April 1989, Seiten 21 und 22.

15

- R.H. Friedlander, D.J. Ward, F. Obenaus, F. Nierlich, J. Neumeister: Make plasticizer olefins via n-butene dimerization. Hydrocarbon Processing, February 1986, Seiten 31 bis 33.

20

- F. Nierlich: Oligomerize for better gasoline. Hydrocarbon Processing, February 1992, Seiten 45 bis 46.

Innerhalb der Patentliteratur beschreibt beispielsweise DE102008007081A1 eine auf dem OCTOL-Prozess beruhende Oligomerisierung. EP1029839A1 beschreibt ein Verfahren zur Fraktionierung der in dem OCTOL-Prozess entstehenden C_8 -Olefine.

25

Der OCTOL-Prozess wird in der Regel mehrstufig mit Hilfe einer Reaktorkaskade durchgeführt, die eine der Stufenanzahl entsprechenden Anzahl von hintereinandergeschalteten Reaktionszonen bzw. Reaktoren umfasst. Zwischen den einzelnen Reaktionszonen ist jeweils eine Destillationskolonne vorgesehen, welche die

30 zuvor entstandenen Oligomere aus dem Oligomerisat von den nicht umgesetzten Butenen abtrennt und ausschleust. Die nicht umgesetzten Butene werden teilweise in

die vorhergehende Oligomerisierung zurückgeführt und zum anderen Teil der nachfolgenden Oligomerisierung zugeführt. Der OCTOL-Prozess umfasst somit eine mehrfach durchlaufene Schrittsequenz, die sich zusammen setzt aus den vier Einzelschritten:

5

- a) Bereitstellen eines Buten-haltigen Kohlenwasserstoffgemisches;
 - b) Oligomerisierung;
 - c) Abtrennen der nicht umgesetzten Butene aus dem Oligomerisat;
 - d) Rückführen eines Teils der nicht umgesetzten Butene in die
- vorhergehende Oligomerisierung bzw. des anderen Teils in die nachfolgende Oligomerisierung.

10

Durch die Rückführung der nicht umgesetzten Butene herrscht in den ersten Stufen stets ein Überangebot an Butenen, so dass in den einzelnen Oligomerisierungsstufen nie ein vollständiger Umsatz zu C_8 -, C_{12} - und C_{12+} -Olefinen erreicht wird. Erst der

15

gesamte, je nach Wirtschaftlichkeit zwei- bis sechsstufig durchgeführte OCTOL-Prozess kann insgesamt zu einem nahezu vollständigen Umsatz der eingesetzten Butene führen.

20

Ein weiteres Mehrstufen-Verfahren zur Oligomerisierung von C_4 -Olefinen ist aus WO99/25668 bzw. aus DE10015002A1 bekannt. Hier wird eine Verdünnung der bereitgestellten Olefin-Ströme durch rückgeführte Butane praktiziert, um die Wärmeabfuhr aus der exothermen Reaktion über den Reaktorausstrag zu vereinfachen.

25

30

Je nachdem, auf welche Art und Weise sich die einzelnen n-Buten-Moleküle im Zuge der Oligomerisierung verbinden, erhält man ein Oligomerisat mit unterschiedlichem Verzweigungsgrad. Der Verzweigungsgrad wird durch den Isoindex beschrieben, welcher die mittlere Anzahl der Methylgruppen pro C_8 -Molekül in dem Isomerengemisch angibt. Der Isoindex für Dibuten ist wie folgt definiert:

$$\text{Isoindex} = (\text{Gewichtsanteil Methylheptene} + 2 \cdot \text{Gewichtsanteil Dimethylhexene}) / 100$$

So tragen n-Octene mit 0, Methylheptene mit 1 und Dimethylhexene mit 2 zum Isoindex eines Produktgemisches aus C₈-Olefinen bei. Je niedriger der Isoindex, umso weniger verzweigt sind die Moleküle innerhalb des Gemisches aufgebaut.

5

Für die Eigenschaften des Weichmachers spielt nun der Verzweigungsgrad des olefinischen Ausgangsgemisches, das für die Herstellung des Weichmacheralkohols verwendet wird, eine maßgebliche Rolle: Je höher die Linearität des C₈-

Olefin gemisches, desto besser sind die Eigenschaften des daraus hergestellten C₉-

10 Weichmacheralkohols. Bei der Herstellung von Dibuten als Ausgangsprodukt für Weichmacheralkohole wird somit angestrebt, die Oligomerisierung so zu fahren, dass ein C₈-Produktgemisch erhalten wird, dessen Isoindex möglichst klein ist.

So wird beispielsweise in EP1029839A1 die Fraktionierung der Oligomerisate so

15 eingerichtet, dass das abgetrennte C₈-Produktgemisch einen möglichst geringen Isoindex aufweist.

In WO99/25668A1 wird indes ein geringer Isoindex dadurch erreicht, dass man solche Mengen des vom Oligomerisat abgetrennten Butans und nicht umgesetzten Butens in

20 die Oligomerisierung zurückführt, dass der maximale Gehalt an Oligomeren im umgesetzten Reaktionsgemisch 25 Gew.-% an keiner Stelle der Reaktorkaskade übersteigt.

Beide Verfahren nutzten als Ausgangsgemisch für die Oligomerisierung jeweils ein

25 „Raffinat II“, welches einen hohen Anteil an 1-Buten aufweist. Unter „Raffinat II“ wird gemeinhin ein Butan/Buten-Gemisch verstanden, welches aus „C4-Schnitten“ erhalten wird, die aus Steam-Crackern stammen und aus denen bereits Butadien und Isobuten abgetrennt wurden. So enthält typisches Raffinat II um die 30 Gew.-% 1-Buten.

30 Es lässt sich zeigen, dass ein hoher Anteil an 1-Buten im bereitgestellten Kohlenwasserstoffgemisch sich günstig auf die Linearität des Oligomerisats auswirkt.

Deshalb verwundert es nicht, dass die WO99/25668A1 ausgehend von dem Rohstoff Raffinat II C₈-Produktgemische herstellt, deren Isoindex kleiner ist als 1.

Auch Nierlich hebt in seinem oben zitierten Aufsatz „Oligomerize for better gasoline“, hervor, dass sich Raffinat II besser als Ausgangsstoff für eine Oligomerisierung eigne als Raffinat III. „Raffinat III“ erhält man durch Entfernung von 1-Buten aus Raffinat II, weswegen sein Gehalt an 1-Buten deutlich geringer ist als der von Raffinat II.

FCC-C₄ hält Nierlich erst nach vorheriger Hydroisomersierung für die Herstellung von Dibuten geeignet:

- F. Nierlich: Integrated tert. butyl Alcohol / Di-n-butenes Production from FCC C₄'s. Erdöl, Erdgas, Kohle. Jg. 103 (1987), Seiten 486 bis 489.

Aufgrund der inzwischen eingetretenen Rohstoffverknappung ist das petrochemisch hergestellte Raffinat II jedoch nicht mehr überall in großen Mengen und zu günstigen Konditionen verfügbar. So liefern alternative Rohstoffquellen C₄-Olefinmischungen, die teilweise fast gar kein 1-Buten mehr enthalten, sondern überwiegend 2-Buten.

Es war daher Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Oligomerisierung von Butenen anzugeben, mit welchem sich C₈-Olefine mit einem für die Weichmacherherstellung günstigen, niedrigen Isoindex selbst dann herstellen lassen, wenn der zu nutzende C₄-Strom das die Linearität begünstigende 1-Buten bloß in geringsten Mengen enthält. Darüber hinaus soll der gewünschte Prozess eine hohe Selektivität in Richtung der C₈-Olefine aufweisen, um eine möglichst große Menge der eingesetzten Butene zu Dimerisieren; die Reaktionen zu C₁₂- und C₁₂+-Oligomeren sollen nach Möglichkeit minimiert werden.

Es wurde nun gefunden, dass sich mit einem Oligomerisierungsverfahren der eingangs genannten Gattung das gesetzte Ziel erreichen lässt, wenn bei der erstmalig durchgeführten Schrittsequenz der unmittelbar über die erste Reaktionszone bilanzierte

Umsatz von Butenen begrenzt wird auf einen ersten Grenzwert, der zwischen 5 und 40 Gew.-% liegt.

5 So konnte überraschend gezeigt werden, dass eine Begrenzung des Umsatzes in der ersten Stufe selbst dann zu C₈-Produktgemischen mit einem Isoindex kleiner als 1.2 führt, wenn in der erstmalig durchgeführten Schrittsequenz die auf die Konzentration an linearen Butenen bezogene Konzentration an 1-Buten in dem bereitgestellten Kohlenwasserstoffgemisch kleiner oder gleich der sich aus der Reaktionstemperatur der erstmalig durchgeführten Schrittsequenz ergebenden Gleichgewichtskonzentration an 1-
10 Buten innerhalb der Fraktion der im erstmalig bereitgestellten Kohlenwasserstoffgemisch enthaltenen linearen Butene ist.

Dieser Befund ist deswegen überraschend, da bisher von keinem Buten-Oligomerisierungsverfahren berichtet wurde, welches selbst bei so geringen
15 Konzentrationen an 1-Buten im Feed der Oligomerisierung noch zu einem C₈-Produktgemisch mit einem passablen Isoindex führt. So wurden bisher im Stand der Technik lediglich Oligomerisierungsverfahren angepriesen, die auf einen hohen Umsatz abzielten und deswegen möglichst hohe Reaktionstemperaturen anstrebten. Da in der Vergangenheit ausschließlich C₄-Ströme mit einem hohen Gehalt an 1-Buten genutzt
20 wurden, konnten dennoch gering verzweigte C₈-Oligomerengemische erhalten werden.

Bevorzugt wird der unmittelbar über die erste Reaktionszone bilanzierte Umsatz in der ersten Stufe auf 10 bis 38 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt auf einen ersten Grenzwert zwischen 10 und 36 Gew.-% begrenzt.

25 Unter Umsatz versteht sich der prozentuale Massenanteil der Butene, der innerhalb der betrachteten Bilanzgrenze zu Buten-Oligomeren umgesetzt wird.

Gegenstand der Erfindung ist mithin ein Verfahren zur Herstellung von C₈-Olefinen und
30 von C₁₂-Olefinen durch Oligomerisierung von Butenen, welches die folgende

Schrittsequenz umfasst:

a) Bereitstellen eines Kohlenwasserstoffgemisches enthaltend zumindest ein 2-Buten sowie mindestens ein weiteres, von diesem 2-Buten verschiedenes lineares Buten;

b) Oligomerisieren eines Teils der in dem Kohlenwasserstoffgemisch enthaltenden Butene zu C₈-Olefinen und zu C₁₂-Olefinen und gegebenenfalls zu C₁₂+ -Olefinen durch Inkontaktbringen des Kohlenwasserstoffgemisches mit einem in einer Reaktionszone angeordneten Oligomerisierungskatalysator bei einer in der Reaktionszone herrschenden Reaktionstemperatur unter Erhalt eines die hergestellten Oligomere und die nicht umgesetzten Butene enthaltenden Oligomerisats;

c) Abtrennen der nicht umgesetzten Butene aus dem Oligomerisat;

d) optional Rückführen eines Teils der abgetrennten, nicht umgesetzten Butene in die vorhergehende Oligomerisierung;

bei welchem die Schrittsequenz mindestens einmal einschließlich des Schrittes „Rückführen“ durchgeführt wird,

wobei das Verfahren unter der Maßgabe durchgeführt wird,

dass bei der erstmalig durchgeführten Schrittsequenz die auf die Konzentration an linearen Butenen bezogene Konzentration an 1-Buten in dem bereitgestellten Kohlenwasserstoffgemisch kleiner oder gleich der sich aus der Reaktionstemperatur der erstmalig durchgeführten Schrittsequenz ergebenden Gleichgewichtskonzentration an 1-Buten innerhalb der Fraktion der im erstmalig bereitgestellten Kohlenwasserstoffgemisch enthaltenden linearen Butene ist,

und dass die hergestellten C₈-Olefine als ein C₈-Produktgemisch erhalten werden, dessen Isoindex kleiner ist als 1.2,

5 wobei dieses Ziel dadurch erreicht wird,

dass bei der erstmalig durchgeführten Schrittsequenz der unmittelbar über die erste Reaktionszone bilanzierte Umsatz von Butenen begrenzt wird auf einen ersten Grenzwert zwischen 5 und 40 Gew.-%, welcher bevorzugt zwischen 10
10 und 38 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zwischen 10 und 36 Gew.-% liegt.

Die Begrenzung des Umsatzes in den einzelnen Stufen erfolgt dabei erfindungsgemäß durch eine strenge Begrenzung der Reaktionstemperatur innerhalb der einzelnen
15 Stufen und/oder eine strenge Kreislaufführung. Durch niedrige Reaktionstemperaturen und einen hohen Rückführanteil wird der unmittelbar an der Reaktionszone bilanzierte Umsatz von Butenen effektiv begrenzt.

Um trotz der starken Begrenzung des Umsatzes in der ersten Stufe einen über den
20 Gesamtprozess ausreichend hohen Butenumsatz zu erzielen, ist eine entsprechend hohe Anzahl an Reaktionsstufen bzw. Schrittsequenzen erforderlich. Allerdings kann die Anzahl der Stufen nicht unendlich gewählt werden, da dies die Investitions- und Betriebskosten der Oligomerisierungsanlage signifikant erhöhen und damit den Gesamtprozess unwirtschaftlich werden ließe.

25 In manchen Investitionssituationen kann es daher wirtschaftlich sein, einen zweistufigen Prozess zu fahren, bei dem die Schrittsequenz „Bereitstellen, Oligomerisieren, Abtrennen und Rückführen“ mindestens zweimal hintereinander durchgeführt, wobei bei der zweiten durchgeführten Schrittsequenz der unmittelbar an der zweiten
30 Reaktionszone bilanzierte Umsatz von Butenen begrenzt wird auf einen zweiten

Grenzwert zwischen 5 und 50 Gew.-%, welcher bevorzugt zwischen 10 und 40 Gew.-% liegt.

Werden höhere Gesamtumsätze gefordert, kann das Verfahren dreistufig ausgeführt werden, so dass die Schrittsequenz „Bereitstellen, Oligomerisieren, Abtrennen und Rückführen“ dreimal hintereinander durchgeführt wird, wobei bei der dritten durchgeführten Schrittsequenz der unmittelbar an der dritten Reaktionszone bilanzierte Umsatz von Butenen begrenzt wird auf einen dritten Grenzwert zwischen 5 und 65 Gew.-%, welcher bevorzugt zwischen 20 und 60 Gew.-% liegt.

10 Eine noch bessere Einsatzstoffausnutzung wird bei einer vierstufigen Oligomerisierung erreicht, bei der die Schrittsequenz „Bereitstellen, Oligomerisieren, Abtrennen und Rückführen“ viermal hintereinander durchgeführt wird, wobei in der vierten durchgeführten Schrittsequenz der unmittelbar an der vierten Reaktionszone bilanzierte Umsatz von Butenen begrenzt wird auf einen vierten Grenzwert zwischen 5 und 80 Gew.-% welcher bevorzugt zwischen 20 und 70 Gew.-% liegt.

Eine fünfstufige Oligomerisierung, bei der die Schrittsequenz „Bereitstellen, Oligomerisieren, Abtrennen und Rückführen“ fünfmal hintereinander durchgeführt wird, wird bei den derzeitigen Rohstoff- und Investitionskosten an der Grenze der Wirtschaftlichkeit der Anlage liegen, so dass heute eher eine vierstufige Verfahrensführung bevorzugt wird. Da in der Zukunft aber auch eine fünfstufige Oligomerisierung durchaus wirtschaftlich sein kann, sei darauf hingewiesen, dass in der fünften durchgeführten Schrittsequenz der unmittelbar an der fünften Reaktionszone bilanzierte Umsatz von Butenen auf einen fünften Grenzwert zwischen 5 und 95 Gew.-% begrenzt werden sollte, wobei der fünfte Grenzwert bevorzugt zwischen 20 und 80 Gew.-% liegt.

Je nach Anzahl der gewählten Reaktionsstufen wird nach Durchführung aller Schrittsequenzen ein Gesamtumsatz an Butenen erzielt, der zwischen 5 und

100 Gew.-% liegt. Insbesondere wird die Stufenanzahl so gewählt, dass ein Gesamtumsatz zwischen 20 und 100 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zwischen 30 und 95 Gew.-% erzielt wird.

- 5 Wie bereits erwähnt, lässt sich der Umsatz effektiv durch eine Absenkung der Reaktionstemperatur in der jeweiligen Oligomerisierung begrenzen. Eine niedrige Reaktionstemperatur im Sinne der Erfindung liegt zwischen 40 °C und 140 °C. Bevorzugt wird die Reaktionstemperatur in den einzelnen Oligomerisierungen jedoch auf Werte zwischen 45 °C und 120 °C und ganz besonders bevorzugt zwischen 50 °C
10 und 100 °C begrenzt.

- Die Temperaturbegrenzung erfolgt vorzugweise durch Kühlung der Reaktionszone mittels eines externen Kühlmediums, welches selbst nicht in der Oligomerisierung gegenwärtig ist. Die Reaktionswärme wird über die Grenze der Reaktionszone (in der
15 Regel die Reaktorwand) auf das Kühlmedium übertragen. Als Kühlmedium wird Wasser bevorzugt. Alternativ kann ein organisches Wärmeträgeröl wie beispielsweise Marlotherm® von Sasol Germany GmbH eingesetzt werden.

- Bevorzugt wird das Verfahren so geführt, dass es hinsichtlich der hergestellten C₈-
20 Olefine eine Selektivität von mehr als 80, insbesondere mehr als 82 und ganz besonders bevorzugt mehr als 84 Gew.-% erreicht. Dies bedeutet, dass mehr als die genannten Gewichtsanteile der hergestellten Oligomere C₈-Olefine sind. Die Reaktion in Richtung der C₁₂ und C₁₂₊-Olefine wird mithin minimiert, was letztendlich auch durch die niedrigen Temperaturen gelingt.

- 25 Ebenso wie die eingesetzten Butene in unterschiedlichen Strukturisomeren vorliegen, werden auch C₈-Olefine mit unterschiedlichen Strukturisomeren gebildet. Somit handelt es sich bei den hergestellten C₈-Olefinen in der Regel um n-Octene, Methylheptene und Dimethylhexene. Um einen für die Weichmacherherstellung günstigen Isoindex zu
30 erzielen, sollten sich die hergestellten C₈-Olefine wie folgt zu 100 Gew.-% ergänzen zusammensetzen:

n-Octene: 10 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 12 bis 20 Gew.-%
und besonders bevorzugt 14 bis 20 Gew.-%;
Methylheptene: 50 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 55 bis 75 Gew.-%
und besonders bevorzugt 60 bis 70 Gew.-%;
Dimethylhexene: 10 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%
und besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%.

Mit einer derartigen Zusammensetzung wird dann ein C₈-Produktgemisch erzielt,
dessen Isoindex unter 1.1 und ganz besonders bevorzugt unter 1.05 liegt.

Wie bereits erwähnt, zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren dadurch aus, dass
es die Verarbeitung von C₄-Strömen mit geringstem Gehalt an 1-Buten zu einem hoch
linearen C₈-Produktgemisch gestattet. Bemerkenswert ist insbesondere, dass der
Gehalt an 1-Buten gegenüber den 2-Butenen unterhalb des thermodynamischen
Gleichgewichts der linearen Butene liegen kann; bestimmt nach den Bedingungen
innerhalb der ersten Schrittsequenz.

Mithin können C₄-Einsatzgemische mit einem extrem geringen Anteil an 1-Buten
genutzt werden. Die Erfindung erlaubt sogar die Verwendung von C₄-Einsatz-
gemischen, die praktisch frei sind von 1-Buten. Damit ist das erfindungsgemäße
Oligomerisierungsverfahren auf heutige Rohstoffsituationen besser angepasst als der
herkömmliche OCTOL-Prozess.

Bevorzugt handelt es sich somit bei dem erstmalig bereitgestellten
Kohlenwasserstoffgemisch um ein Eduktgemisch mit der folgenden, sich zu 100 Gew.-%
ergänzenden Zusammensetzung:

1-Buten: weniger als 10 Gew.-%, bevorzugt weniger als 5 Gew.-%
und besonders bevorzugt weniger als 2 Gew.-%;
2-Butene: 20 bis 90 Gew.-%

Isobuten: weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1 Gew.-%
n-Butan: weniger als 80 Gew.-%
Isobutan: weniger als 80 Gew.-%
Sonstige: weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 2 Gew.-%

5

Ein solches Eduktgemisch könnte beispielsweise ein Raffinat III sein oder ein unveredelter C₄-Strom aus einem fluidkatalytischen Cracker.

Da das erfindungsgemäße Oligomerisierungsverfahren für den großindustriellen Einsatz
10 bestimmt ist, ist es uneingeschränkt dafür tauglich, kontinuierlich betrieben zu werden.
Dementsprechend wird es bevorzugt in einer Anlage durchgeführt, innerhalb welcher
jeder durchgeführten Schrittsequenz genau eine Reaktionszone zugeordnet ist. Eine
derartige Anlage stellt eine Reaktorkaskade dar. Die Reaktionszone kann dabei von
15 verschaltet sind. Entscheidend für die Definition einer Schrittsequenz im Sinne der
vorliegenden Erfindung ist nicht die Anzahl der Reaktoren, sondern die Anzahl der
Kombinationen aus Oligomerisierung und anschließender Abtrennung.

Es versteht sich von selbst, dass in jeder durchlaufenen Schrittsequenz mit Ausnahme
20 der letzten Schrittsequenz der nicht rückgeführte Teil der abgetrennten, nicht
umgesetzten Butene als Kohlenwasserstoffgemisch für die darauffolgende
Schrittsequenz bereitgestellt wird.

Der nicht rückgeführte Teil der abgetrennten, nicht umgesetzten Butene der letzten
25 Schrittsequenz wird dementsprechend nicht einer weiteren Oligomerisierung
unterworfen, sondern anderweitig verwertet. Es bieten sich hier die folgenden
Verwertungsmöglichkeiten an:

- a) Vollhydrierung unter Erhalt eines Butangemisches;
- 30 b) Oxidative oder nichtoxidative Dehydrierung zu Butadien;
- c) Hydroformylierung zu Pentanalen;

- d) Oxidation insbesondere zu Maleinsäureanhydrid;
- e) Metathese;
- f) Hydratisierung zu Butanolen;
- g) Alkylierung;
- 5 h) Isomerisierung;
- i) Addition von Alkoholen zu Ethern;
- j) Carbonylierung;
- k) Cracken in einem Steam-Cracker oder einem fluidkatalytischen Cracker unter Erhalt von Kohlenwasserstoffen mit weniger als vier
- 10 Kohlenstoffatomen;
- l) Verbrennen unter Erhalt thermischer Energie.

Erfindungsgemäß findet hinter jedem Oligomerisierungsschritt eine Abtrennung der nicht umgesetzten Butene aus dem Oligomerisat statt, sodass die Oligomere

15 zurückbleiben. Die Abtrennung erfolgt in an sich bekannter Weise destillativ. Dabei werden die nicht umgesetzten Butene über Kopf aus dem Oligomerisat abgetrennt, so dass die längerkettigen Oligomere im Sumpf verbleiben. Die Abtrennung lässt sich destillativ vergleichsweise einfach bewerkstelligen, da der Siedepunktunterschied zwischen den nicht umgesetzten C₄-Olefinen und den C₈-, C₁₂- und C₁₂₊-Oligomeren

20 recht groß ist.

Bevorzugt werden die in den einzelnen Schrittsequenzen erhaltenen Oligomere vereinigt und anschließend in einer weiteren Destillation aufgetrennt in das gewünschte C₈-Produktgemisch, in ein C₁₂-Produktgemisch und in ein C₁₂₊-Produktgemisch. Die

25 Vereinigung der einzelnen Produktgemische kann dabei bevorzugt auch in der hinter der letzten Oligomerisierung angeordneten Kolonne erfolgen.

Weitere Aspekte der vorliegenden Erfindung gehen aus der nun folgenden Beschreibung einiger Ausführungsformen hervor. Hierfür zeigen schematisch:

- Figur 2: zweistufiges Verfahren;
Figur 3: dreistufiges Verfahren;
Figur 4: dreistufiges Verfahren mit Produktvereinigung vor der letzten Abtrennungskolonnen.

5

Figur 1 zeigt ein vereinfachtes Prozessfließbild eines erfindungsgemäßen Oligomerisierungsverfahrens. Ausgangsstoff ist ein Eduktgemisch 1, welches beispielsweise aus einem fluidkatalytischen Erdöl-Cracker stammt, einer Vorreinigung unterzogen worden sein kann und als kontinuierlicher Stoffstrom bereitgestellt wird. Bei dem Eduktgemisch 1 handelt es sich um ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen mit vier Kohlenstoffatomen enthaltend die C₄-Olefine 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten und Isobuten sowie die C₄-Alkane n-Butan und Isobutan. Sonstige organische oder anorganische Begleitstoffe, die üblicherweise in C₄-Schnitten vorkommen, werden hier nicht betrachtet. Die Besonderheit des bereitgestellten Eduktgemisches 1 besteht darin, dass sein Gehalt an 1-Buten außergewöhnlich gering ist. Eduktgemisch 1 weist die folgende Zusammensetzung auf:

	1-Buten:	weniger als 5 Gew.-%;
	2-Butene:	20 bis 90 Gew.-%
20	Isobuten:	weniger als 1 Gew.-%
	n-Butan:	weniger als 80 Gew.-%
	Isobutan:	weniger als 80 Gew.-%
	Sonstige:	weniger als 2 Gew.-%

25 Eduktgemisch 1 wird in eine Reaktionszone 2 geleitet. Bei der dort herrschenden Reaktionstemperatur kommt es mit einem in der in der Reaktionszone 2 angeordneten Oligomerisierungskatalysator in Kontakt, sodass ein Teil der in dem Eduktgemisch 1 enthaltenen Butene miteinander zu Oligomeren reagieren und in einem Oligomerisat 3 aus der Reaktionszone 2 abgezogen werden. Das Oligomerisat ist ein Gemisch der gebildeten Oligomere, der nicht umgesetzten Butene und der in der Reaktion sich inert verhaltenen Bestandteile des Eduktgemisches wie den Butanen.

30

Zu den Oligomeren gehören C₈-Olefine wie n-Octene, Methylheptene und Dimethylhexene, welche durch die Oligomerisierung von zwei C₄-Olefinen entstehen. Oligomerisieren drei Butene oder ein Buten und ein zuvor gebildetes Octen miteinander, entstehen C₁₂-Olefine (Dodecene). Vier miteinander oligomerisierende Butene oder zwei Butene und ein zuvor gebildetes Octen oder zwei zuvor gebildete Octene oder ein Buten und ein zuvor gebildetes Dodecen führen zu C₁₆-Olefinen.

Bei der in der Reaktionszone 2 durchgeführten Oligomerisierung werden überwiegend C₈-Olefinen gebildet; C₁₂-Olefine sind das größte Nebenprodukt. Die Olefine mit mehr als zwölf Kohlenstoffatomen werden nur zu vergleichsweise geringen Anteilen gebildet und als C₁₂₊-Olefine zusammen gefasst.

Typischerweise setzt sich das Oligomerisat wie folgt zu 100 Gew.-% ergänzt zusammen:

Butane	weniger als 80 Gew.-%
1-Buten	1 bis 5 Gew.-%
2-Butene	10 bis 80 Gew.-%
n-Octene	1 bis 10 Gew.-%
Methylheptene	5 bis 40 Gew.-%
Dimethylhexene	1 bis 15 Gew.-%
C ₁₂ -Olefine	1 bis 10 Gew.-%
C ₁₂₊ -Olefine	0.1 bis 2 Gew.-%

Bei dem in den Figuren nicht dargestellten Oligomerisierungskatalysator handelt es sich um einen heterogenen, Nickel-haltigen Katalysator. Bevorzugt wird ein Trägerkatalysator eingesetzt umfassend ein Trägermaterial wie beispielsweise Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid oder Mischungen daraus oder Alumosilikate oder Zeolithe. Die Träger können Schwefel in Form von Sulfat, Sulfid oder anderen Verbindungsarten enthalten. Geeignete Oligomerisierungskatalysatoren sind in der

Fachliteratur bekannt und werden beispielsweise in DE 4339713 A1 oder in WO 2001/37989 A2 oder in WO 2011/000697 A1 beschrieben.

Für die Herstellung der eingesetzten Nickel-Trägerkatalysatoren gibt es verschiedene
5 Wege. Beispielsweise können solche Katalysatoren durch gemeinsames Füllen von Nickelverbindungen und Trägermaterial (nämlich Aluminium- und/oder Siliziumverbindungen), filtrieren und anschließendes Tempern hergestellt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, Nickelverbindungen auf ein geeignetes Trägermaterial aufzubringen, beispielsweise durch Imprägnieren oder Aufsprühen und
10 anschließende Kalzinierung. Zur Herstellung der Katalysatoren nach dem Imprägnierverfahren können Nickelverbindungen wie beispielsweise Nickelnitrat, Nickelchlorid oder Aminkomplexe eingesetzt werden. Als Trägermaterialien werden bevorzugt kommerziell erhältliche Katalysatorträger wie beispielsweise amorphe Silizium-Aluminium-Mischoxide mit der Typenbezeichnung „Grace DAVICAT“ erhältlich
15 bei der Fa. Grace oder Zeolithe (z.B. MCM41) von Mobile Oil eingesetzt.

Ganz besonders bevorzugt werden Titan-freie Träger bzw. Trägerkatalysatoren eingesetzt, die im Wesentlichen aus Nickeloxid, Aluminiumoxid und Siliziumoxid bestehen. Vorzugsweise enthalten diese Katalysatoren 5 bis 50 Massen-% Nickel,
20 insbesondere 10 bis 30 Massen-% Nickel. Die Gehalte an Aluminium liegen im Bereich von 5 bis 30 Massen-%, insbesondere im Bereich von 7 bis 20 Massen-%. Die Anteile an Silizium liegen im Bereich von 10 bis 40 Massen-%, wobei der Bereich von 20 bis 30 Massen-% besonders bevorzugt ist. Die angegebenen Massenanteile beziehen sich auf den gesamten Metallanteil. Als weitere Komponenten können diese Katalysatoren 0.1
25 bis 2 Massen-% Alkalioxid, Erdalkalioxid, Lanthanoxid oder Oxide der seltenen Erden und ggf. Formgebungshilfsmittel enthalten.

Makroskopisch wird der erfindungsgemäß verwendete Nickelkatalysator in einer Gestalt eingesetzt, in der er einen geringen Strömungswiderstand bietet. Bevorzugt liegt der
30 Oligomerisierungskatalysator in Form von Formkörpern wie Granalien, Pellets, Tabletten, Zylinder, Kugeln, Strangextrudate oder Ringen vor.

Apparatetechnisch wird die Reaktionszone 2 vorzugsweise als Rohrbündelreaktor bzw. als serielle oder parallele Verschaltung mehrerer Reaktoren durchgeführt. Selbst dann, wenn die Oligomerisierung in mehreren hintereinander verschalteten Reaktoren

- 5 durchgeführt wird, handelt es sich dabei um einen einzigen Oligomerisierungsschritt, da in der Terminologie der vorliegenden Erfindung ein Oligomerisierungsschritt stets durch einen Abtrennschritt abgeschlossen wird. Dazu später mehr anhand der Figur 2.

Der vorzugsweise eingesetzte Rohrbündelreaktor umfasst eine Vielzahl von

- 10 durchströmten Rohren, die mit Katalysator befüllt sind. Am Anfang der Rohre strömt das Eduktgemisch 1 gegebenenfalls vermischt mit Rückführstrom 7 ein, am Ende der Rohre wird das Oligomerisat 3 abgezogen. Die im Zuge der exothermen Oligomerisierungsreaktion entstehende Reaktionswärme wird bevorzugt nicht über das abströmende Oligomerisat 3, sondern über ein externes Kühlmedium (nicht dargestellt) abgeführt.
- 15 Das Kühlmedium strömt dabei durch einen die Rohrbündel umgebenden Mantel, sodass ein Wärmeaustausch zwischen dem Reaktionsgemisch und dem Kühlmedium ohne Materieaustausch stattfinden kann. Das Kühlmedium nimmt an der Reaktion nicht teil; der Rohrbündelreaktor erfüllt demnach auch die Funktion eines Wärmetauschers. Als Kühlmedium eignet sich einfachstenfalls Wasser oder ein organisches
- 20 Wärmeträgerfluid wie beispielsweise Marlotherm® von Sasol Germany GmbH.

Die Einstellung der Reaktionstemperatur innerhalb der Oligomerisierung mittels des Kühlmediums ist deshalb von besonderem Interesse, da gemäß der Erfindung die Begrenzung der Reaktionstemperatur eine wichtige Maßnahme zur Begrenzung des

- 25 Umsatzes darstellt. So ist die Reaktionstemperatur ganz besonders bevorzugt auf einen vergleichsweise niedrigen Wert zwischen 50 und 100 °C zu begrenzen, was durch den Einsatz des externen Kühlmediums ermöglicht wird.

Der Druck innerhalb der Reaktionszone wird so gewählt, dass die gegenwärtigen C₄-

- 30 Kohlenwasserstoffe in flüssiger Phase vorliegen. Der Druck wird dementsprechend

zwischen 0.1 bis 70 MPa eingestellt, bevorzugt von 0.1 bis 10 und ganz besonders bevorzugt von 0.5 bis 4 MPa.

Die spezifische Katalysatorbelastung (WHSV) beträgt zwischen 0.1 und 5 min⁻¹
5 vorzugsweise 0.2 und 3 min⁻¹.

Das aus der Reaktionszone 2 abgezogene Oligomerisat 3 wird nun in einer Trenneinrichtung in Gestalt einer Destillationskolonne 4 eingebracht und darin in an sich bekannter Weise destillativ aufgetrennt in einen Kopfstrom 5 enthaltend die in der
10 Oligomerisierung nicht umgesetzten Butene und die inerten Butane, sowie in einen Sumpfstrom 6 enthaltend die hergestellten Oligomere. Die Destillation erfolgt vorzugsweise bei einem Druck von 0.1 bis 1 MPa, bevorzugt bei 0.2 bis 0.5 MPa. Aufgrund des erheblichen Unterschieds im Molekulargewicht und dem daraus resultierenden deutlichen Unterschied in den Siedepunkten zwischen den über Kopf
15 abgezogenen C₄-Kohlenwasserstoffen und den Oligomeren mit acht und mehr Kohlenwasserstoffen am Sumpf gelingt die Trennung innerhalb der Destillationskolonne 4 mit vergleichsweise geringem technischen Aufwand, so dass sich nähere Ausführungen dazu erübrigen. Weitere Informationen zur Gestaltung der destillativen Aufreinigung von Oligomerisaten finden sich in EP1029839A1.

20 Der die nicht umgesetzten Butene enthaltende Kopfstrom 5 wird aufgeteilt in einen Rückführstrom 7 und in einen Transferstrom 8. Der Rückführstrom 7 wird mit dem ursprünglich bereitgestellten Eduktstrom 1 vermischt und erneut der Oligomerisierung 2 zugeführt. Der Transferstrom 8 wird einer weiteren Verwertung der darin enthaltenen
25 Butene und Butane zugeführt (nicht dargestellt). Der Mengenanteil des rückgeführten Kopfproduktes, also das Teilungsverhältnis der Ströme 7 zu 5 bzw. 8 zu 5, stellt neben der Reaktionstemperatur einen weiteren Parameter zur Begrenzung des Umsatzes innerhalb der Reaktionszone 2 dar. Erfindungsgemäß wird nämlich der Umsatz innerhalb der Reaktionszone 2 begrenzt auf einen ersten Grenzwert zwischen 5 und 40
30 Gew.-%. Der genannte Umsatz wird dabei unmittelbar an der Reaktionszone 2 bilanziert, also innerhalb der gestrichelt eingezeichneten Bilanzgrenze 9. Gemeint ist

somit der Umsatz „per pass“ bezogen auf den Reaktorzulauf, der sich additiv aus dem Frischzulauf 1 und dem (optionalen) Rückführstrom 7 zusammensetzt.

Der Umsatz innerhalb der Bilanzgrenze 9 wird einerseits begrenzt durch die Limitierung
5 der Reaktionstemperatur durch eine entsprechende Kühlung der Reaktionszone 2 über das Kühlmedium sowie über die Größe des Rückführstroms 7.

Am Sumpf der Destillationskolonne 4 wird der Sumpfstrom 6 abgezogen, welcher die hergestellten Oligomere enthält. Diese werden noch entsprechend hinsichtlich ihres
10 Molekulargewichtes getrennt (in Figur 1 nicht dargestellt).

Das in Figur 1 dargestellte Oligomerisierungsverfahren stellt die einfachste Ausführungsform der Erfindung dar, bei der die Schrittsequenz Bereitstellen, Oligomerisieren, Abtrennen und optional Rückführen nur ein einziges Mal durchlaufen
15 wird. Aufgrund der erfindungsgemäßen Begrenzung des Umsatzes innerhalb der gestrichelt eingezeichneten Bilanzgrenze 9 auf maximal 40 % kann ohne Rückführstrom 7 nur ein über den gesamten Prozess bilanzierter Gesamtumsatz von 40 % erreicht werden. Um den Gesamtumsatz zu steigern wird die besagte Schrittsequenz vorzugsweise mit Rückführstrom 7 und/oder mehrfach hintereinander ausgeführt, zum
20 Beispiel zweimal wie in Figur 2 dargestellt.

In dem zweistufigen Verfahren der Figur 2 wird die in Figur 1 dargestellte Schrittsequenz zweimal hintereinander durchlaufen, so dass sich der Gesamtprozess
10 in eine erste Schrittsequenz 101 und eine zweite Schrittsequenz 102 unterteilt. Da
25 es sich um einen kontinuierlich betriebenen Gesamtprozess 10 handelt, sind die in jeder Schrittsequenz benötigten Apparate entsprechend doppelt vorhanden und seriell verschaltet. Man spricht dabei von einer Reaktorkaskade.

Innerhalb der erstmalig durchlaufenen Schrittsequenz 101 wird erstmalig ein C₄-
30 Kohlenwasserstoffgemisch als Eduktgemisch 11 bereitgestellt sodann in einer ersten Reaktionszone 12 oligomerisiert und das dabei erhaltene erste Oligomerisat 13 in einer

ersten Destillationskolonne 14 aufgetrennt in einen ersten Kopfstrom 15 und einen ersten Sumpfstrom 16. Ein Teil des ersten Kopfstromes 15 wird die vorhergehende Oligomerisierung 12 zurückgeführt, um dort bisher nicht umgesetzte Butene nun umzusetzen, währenddessen der andere Teil als erster Transferstrom 18 in die zweite Schrittsequenz 102 überführt wird. Er dient darin als bereitgestelltes Kohlenwasserstoffgemisch 21 für die zweite Stufe der Oligomerisierung, die in einer zweiten Reaktionszone 22 erfolgt. Das darin erhaltene zweite Oligomerisat 23 wird in einer zweiten Destillationskolonne 24 wiederum aufgetrennt in einen zweiten Kopfstrom 25 und einen zweiten Sumpfstrom 26. Der Kopfstrom 25 der zweiten Destillationskolonne 24 wird aufgeteilt in einen zweiten Rückführstrom 27 und einen zweiten Transferstrom 28.

Der Sumpfstrom 26 der zweiten Destillationskolonne 24 wird mit dem ersten Sumpfstrom 16 vereinigt und einer gemeinsamen Fraktionierung 29 der darin enthaltenen Oligomeren zugeführt. Mögliche Ausführungsformen der Fraktionierung 29 werden anhand der Figuren 3 und 4 erläutert.

Der in der zweiten und damit letzten Schrittsequenz 102 nicht rückgeführte Teil der abgetrennten, nicht umgesetzten Butene, werden nicht mehr oligomerisiert und mit dem zweiten Transferstrom 28 einer Verwertung 30 zugeführt. Die Verwertung 30 besteht einfachstenfalls in dem Verbrennen des nicht rückgeführten Kopfproduktes der letzten Kolonne 24. Sofern in Anlagennähe ein fluidkatalytischer Cracker oder Steam-Cracker verfügbar ist, bietet es sich an, den Strom 28 zurück in den Cracker zu führen und ihn dort in Kohlenwasserstoffe mit weniger als vier Kohlenstoffatomen aufzutrennen. Ist ein solcher Cracker nicht verfügbar, können die in dem nicht rückgeführten zweiten Transferstrom 28 enthaltenen Butene zu Butanen vollhydriert werden, sodass in der Verwertung 30 ein Butangemisch anfällt, dass sich als Treibgas oder Brenngas für den Privatgebrauch eignet. Darüber hinaus bestehen weitere stoffliche Verwertungsmöglichkeiten für die nicht umgesetzten Butene, deren Wirtschaftlichkeit von der Abnahmesituation und der Zusammensetzung des die Oligomerisierung verlassenden Stoffstroms 28 abhängig ist.

In Figur 3 ist eine weitere Ausführungsform der Erfindung dargestellt, in welcher das erstmalig bereitgestellte C₄-Kohlenwasserstoffgemisch 11 durch dreimaliges Durchlaufen der Schrittsequenz in insgesamt drei Reaktionszonen 12, 22, 32 oligomerisiert wird. Jeder Reaktionszone 12, 22, 32 ist dabei eine eigene Destillationskolonne 14, 24, 34 zugeordnet, in welcher die in der jeweils zuvor durchlaufenen Oligomerisierung hergestellten Oligomere abgetrennt werden. Hierzu werden die Sumpfströme der Destillationskolonnen 14, 24, 34 vereinigt und einer gemeinsamen Fraktionierung zugeführt.

Zur Fraktionierung der hergestellten Oligomere werden die vereinigten Sumpfströme 36 zunächst in eine C₈-Kolonne 37 geleitet. Hierin erfolgt die destillative Abtrennung des eigentlichen Zielproduktes des Prozesses, einem C₈-Produktgemisch über Kopf. Das C₈-Produktgemisch besteht fast ausschließlich aus C₈-Olefinen mit der folgenden, sich zu 100 Gew.-% ergänzenden Zusammensetzung:

n-Octene:	10 bis 25 Gew.-%
Methylheptene:	50 bis 80 Gew.-%
Dimethylhexene:	10 bis 30 Gew.-%.

Der Isoindex des dort erhaltenen C₈-Produktgemisches 38 ist kleiner als 1.1.

Etwa 80 % aller gebildeten Buten-Oligomere sind Di-Butene und finden sich in dem C₈-Produktgemisch, sodass die Selektivität des Prozesses hinsichtlich des gewünschten Zielprodukts (C₈-Olefine) recht groß ist.

Das Sumpfprodukt 39 der C₈-Kolonne 37 enthaltend die hergestellten Oligomeren mit zwölf und mehr als zwölf Kohlenstoffatomen wird einer C₁₂-Kolonne 40 zugeführt und dort aufgetrennt in ein C₁₂-Produktgemisch 41, welches über Kopf abgezogen wird und ein C₁₂+-Produktgemisch 42 am Sumpf der C₁₂-Kolonne 40.

Auf die im C₁₂-Produktgemisch 41 enthaltenen C₁₂-Olefine entfallen etwa 7 bis 17 % der gebildeten Oligomere. Das durchaus im nennenswerten Umfang gebildete C₁₂-Produktgemisch kann zur Herstellung von Waschmittelalkoholen verwendet werden.

- 5 Die in dem C₁₂₊-Produktgemisch enthaltenen Olefine mit mehr als zwölf Kohlenstoffatome können hydriert und leichtem Heizöl bzw. dem Dieselkraftstoff zugemischt werden.

Figur 4 zeigt eine weitere erfindungsgemäße Variante eines dreistufigen Verfahrens.

- 10 Bei der in Figur 4 dargestellten Ausführungsform entfällt innerhalb der erstmalig durchgeführten Schrittsequenz der optionale Schritt „Rückführen“. Mithin wird der gesamte Kopfstrom 15 der ersten Destillationskolonne 14 als erster Transferstrom 18 in die zweite Schrittsequenz überführt und damit das für die zweite Stufe benötigte Kohlenwasserstoffgemisch 21 bereitgestellt.

15

Im Sinne der Erfindung könnte die Rückführung auch in einer anderen Stufe als in der ersten entfallen oder es können sogar mehrere Schrittsequenzen ohne den Schritt „Rückführen“ durchgeführt werden. Jedoch ist in mindestens einer Schrittsequenz eine Rückführung vorzusehen. Bei einem einstufigen Verfahren wird die Rückführung

- 20 denknotwendig in der ersten und einzigen Schrittsequenz durchgeführt.

Gegenüber der in Figur 3 dargestellten Ausführungsform eines dreistufigen Verfahrens ist die Fraktionierung der hergestellten Oligomere hier anders ausgeführt: So werden die Sumpfströme 16 und 26 der ersten und zweiten Destillationskolonne 14, 24 mit dem

25 Oligomerisat 33 der dritten Stufe vereinigt und dann der dritten Destillationskolonne 34 zugeführt. Die dritte Destillationskolonne 34 ist entsprechend größer dimensioniert als in der in Figur 3 dargestellten Ausführungsform. Der Sumpfstrom 36 der dritten Destillationskolonne 34 entspricht dann den vereinigten Sumpfströmen 36 der in Figur 3 gezeigten Ausführungsform. Die Fraktionierung der Oligomere aus den vereinigten

- 30 Sumpfströmen 36 entspricht der in Figur 3 dargestellten Ausführungsform.

Beispiel 1 (nicht erfindungsgemäß)

Das nicht erfindungsgemäße Beispiel 1 wurde in Anlehnung an WO 99/25668 A1 in einem weitgehend adiabatisch betriebenen Rohreaktor mit folgenden Maßen

5 durchgeführt: Länge 2.0 m, Innendurchmesser 32.8 mm. Die Reaktion wurde bei einem Absolutdruck von 3 MPa in der Flüssigphase durchgeführt.

Als Einsatzstoff wurde ein Kohlenwasserstoffgemisch verwendet, enthaltend folgende, sich zu 100 Gew.-% ergänzende Komponenten:

10

1-Buten	25 %
2-Buten	51 %
Isobuten	weniger 1 %
Isobutan	weniger 2 %
15 n-Butan	mehr als 21 %

Das Gemisch enthielt somit entgegen der Lehre der vorliegenden Erfindung eine 1-Buten-Menge oberhalb der Konzentration von 1-Buten, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht der n-Butene bei Reaktionstemperatur (hier Reaktoreingangstemperatur

20 60 °C) einstellt. Bei einer Temperatur von 60°C liegt dieser Wert bei etwa 4.1 % im Gesamtgemisch, bzw. bei 5.4 % innerhalb der n-Buten-Fraktion.

Ein Teil des Stromes der nicht umgesetzten Butene wurde in den Reaktor zurückgeführt (Recycle), die rückgeführten Mengen wurden entsprechend der Lehre der

25 WO 99/25668 A1 so gewählt, dass die Oligomerenkonzentration an keinem Punkt des Reaktors 25 % überschreitet und im Reaktorausgang 10 % nicht unterschritten werden. Die einzelnen Konzentrationen der Oligomere sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Als Katalysator wurde ein Material verwendet, welches gemäß Beispiel 1 der

30 WO 2011/000697 A1 hergestellt und nach Beispiel 4 derselben Veröffentlichung nachbehandelt worden war.

Der Produktstrom wurde mittels Gaschromatographie (GC) auf seine Zusammensetzung untersucht. Dazu wurde zur Identifizierung der Octen-Skelettisomeren eine hydrierende GC-Analytik verwendet, bei der die oligomeren Olefine zunächst zu Alkanen hydriert werden. Die so erhaltenen Alkane werden dann chromatographisch getrennt und detektiert. Man kann zwischen drei relevanten C₈-Isomeren differenzieren: n-Octan (gebildet aus n-Octenen), Methylheptan (gebildet aus Methylheptenen) und Dimethylhexan (gebildet aus Dimethylhexenen). Die Zusammensetzung des hydrierten C₈-Gemisches ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

10 Beispiele 2 bis 5 (nicht erfindungsgemäß)

Die Beispiele wurden in Anlehnung an WO 99/25668 A1 in einem weitgehend adiabatisch betriebenen Rohrreaktor mit folgenden Maßen durchgeführt: Länge 2.0 m, Innendurchmesser 32.8 mm. Die Reaktion wurde bei einem Absolutdruck von 3 MPa in der Flüssigphase durchgeführt. Als Einsatzstoffe wurden zwei Kohlenwasserstoffgemische mit unterschiedlichem 1-Buten/2-Buten-Verhältnis aber konstanter n-Buten-Gesamtmenge eingesetzt. Die Konzentrationen der n-Butene sind Tabelle 1 zu entnehmen. Die Gemische enthielten darüber hinaus folgende sich zu 100 Gew.-% ergänzende Komponenten:

Isobutan	weniger 2 %
n-Butan	mehr als 21 %
Isobuten	weniger 1 %

Alle Gemische enthielten somit 1-Buten-Mengen unterhalb der 1-Buten-Konzentration, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht der n-Butene bei der hier auf 60°C eingestellten, am Reaktoreingang gemessenen Reaktionstemperatur einstellt.

Ein Teil des Stromes der nicht umgesetzten Butene wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, in den Reaktor zurückgeführt (Recycle).

Als Katalysator wurde das gleiche Material wie in Beispiel 1 verwendet.

Beispiel-Nr.	1	2	3	4	5
Frischzulauf [g/h]	850	850	850	850	850
Konzentration 1-Buten im Frischzulauf [wt%]	25.0	0.5	0.5	4.0	4.0
Konzentration 2-Buten im Frischzulauf [wt%]	51.0	75.5	75.5	72.0	72.0
Recyclemenge [g/h]	1500	4200	1500	4200	1500
Eingangstemperatur [°C]	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
Ausgangstemperatur [°C]	120.4	96.3	119.3	96.6	119.0
per-Pass-Umsatz [wt%]	50.7	22.8	45.9	23.4	46.4
Konzentration Oligomere im Reaktorausstrag [wt%]	23.7	10.3	22.9	10.4	23.0
Gesamtumsatz [%]	86.5	80.3	83.3	81.1	83.7
C ₈ -Selektivität [%]	80.6	86.9	81.9	86.7	81.7
Massenanteile am hydrierten C ₈ -Gemisch [wt%]					
n-Octan	17.2	11.7	12.6	12.2	13.1
Methylheptan	62.8	68.0	61.6	68.0	62.4
Dimethylhexan	18.9	19.2	24.7	18.8	23.4
Isoindex	1.017	1.075	1.123	1.067	1.105

Tabelle 1: Analytik der Beispiele 1 bis 5

5

Beispiele 6 bis 12 (erfindungsgemäß)

Die Beispiele 6 bis 12 wurden in einer dreistufigen Reaktorkaskade aus weitgehend
10 isotherm betriebenen Rohreaktoren mit folgenden Maßen durchgeführt: Länge 2.0 m,
Innendurchmesser 32.8 mm. Die Oligomerisierung wurde jeweils bei einem

Absolutdruck von 3 MPa in der Flüssigphase durchgeführt. Als Einsatzstoffe wurden zwei Kohlenwasserstoffgemische mit unterschiedlichem 1-Buten/2-Buten-Verhältnis aber konstanter n-Buten-Gesamtmenge eingesetzt. Die Konzentrationen der n-Butene sind Tabelle 2 zu entnehmen. Die Gemische enthielten darüber hinaus folgende sich zu

5 100 Gew.-% ergänzende Komponenten:

Isobutan	weniger 2 %
n-Butan	mehr als 21 %
Isobuten	weniger 1 %

10

Alle Gemische enthielten somit 1-Buten-Mengen unterhalb der 1-Buten-Konzentration, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht der n-Butene bei Reaktionstemperatur (hier Reaktoreingangstemperatur 60 °C) einstellt, bzw. waren im Rahmen der analytischen Nachweisbarkeit frei von 1-Buten (Beispiel 12).

15

Es wurde der gleiche heterogene Nickel-Katalysator wie in den Beispielen 1 bis 5 verwendet.

20

Hinter jeder Reaktionsstufe wurden die Oligomere von den Butanen und nicht umgesetzten Butenen abgetrennt und wie in Beispiel 1 beschrieben auf ihre Zusammensetzung analysiert. Ein Teil des Butane und nicht umgesetzte Butene enthaltenden Stromes wurde in den vorhergehenden Reaktor zurückgeführt (Mengen siehe Tabelle 2). Der nicht rückgeführte Teil dieses Gemisches wurde als Frischzulauf für die folgende Reaktionsstufe verwendet (sofern vorhanden).

25

Beispiel-Nr.	6	7	8	9	10	11	12
Frischzulauf [g/h]	850	850	850	850	850	850	850
Konzentration 1-Buten im Frischzulauf [wt%]	0.5	0.5	0.5	4.0	4.0	4.0	0.0
Konzentration 2-Buten im Frischzulauf [wt%]	75.5	75.5	75.5	72.0	72.0	72.0	76.0
Recyclemenge [g/h]							
1. Stufe	100	100	100	100	100	100	100
2. Stufe	-	100	100	-	100	100	100
3. Stufe	-	-	100	-	-	100	100
Eingangstemperatur [°C]							
1. Stufe	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
2. Stufe	-	60.0	60.0	-	60.0	60.0	60.0
3. Stufe	-	-	70.0	-	-	70.0	70.0
Ausgangstemperatur [°C]							
1. Stufe	60.9	60.9	60.9	60.9	60.9	60.9	60.9
2. Stufe	-	60.6	60.6	-	60.6	60.6	60.6
3. Stufe	-	-	70.4	-	-	70.4	70.4
per-Pass-Umsatz [wt%]							
1. Stufe	35.1	35.1	35.1	34.7	34.7	34.7	35.1
2. Stufe	-	42.5	42.5	-	42.5	42.5	42.5
3. Stufe	-	-	59.2	-	-	59.2	59.2
Konzentration Oligomere im Reaktorausstrag [wt%]							
1. Stufe	26.4	26.4	26.4	26.1	26.1	26.1	26.4
2. Stufe	-	27.2	27.2	-	27.2	27.2	27.2
3. Stufe	-	-	26.9	-	-	27.0	26.9
Gesamtumsatz [%]	38.7	68.2	89.4	38.4	67.9	89.3	89.4
C ₈ -Selektivität [%]	84.7	83.9	82.6	84.7	83.9	82.7	82.6

Massenanteile am
hydrierten C₈-Gemisch
[wt%]

n-Octan	14.4	14.7	14.5	15.2	15.1	14.8	14.5
Methylheptan	66.6	66.8	66.3	67.8	67.5	66.9	66.2
Dimethylhexan	18.9	18.5	19.1	17.0	17.4	18.3	19.3
Isoindex	1.045	1.039	1.047	1.019	1.024	1.035	1.049

Tabelle 2: Analytik der Beispiele 6 bis 11

Schlussfolgerung

5

Der Vergleich der nicht erfindungsgemäßen Beispiele 1 und 2 belegt, dass der 1-Buten-Gehalt spürbaren Einfluss auf den Isoindex des erhaltenen C₈-Olefinmischungs hat. Die Beispiele 2 bis 5 zeigen, dass das dem Stand der Technik bekannte Oligomerisierungsverfahren ungeeignet ist, für die Weichmacherherstellung brauchbare Di-Butene aus 1-Buten-armen C₄-Strömen zu produzieren.

10

Indes belegt der Vergleich der nicht erfindungsgemäßen Beispiele 2 bis 5 mit den erfindungsgemäßen Beispielen 6 bis 12, dass nach dem erfindungsgemäßen Verfahren C₈-Gemische mit geringem Isoindex von unter 1.05 selbst dann herstellbar sind, wenn der eingesetzte Eduktstrom nur geringste oder keine Anteile an 1-Buten enthält. Die dreistufigen Verfahren erzielen dabei einen Gesamtumsatz von annähernd 90 %. Die C₈-Selektivität liegt geringfügig über der des herkömmlichen Verfahrens.

15

Der erfindungsgemäß abgewandelte OCTOL-Prozess wurde also durch Begrenzung des Umsatzes in seinen einzelnen Oligomerisierungsschritten in besonderer Weise für die Verwertung von C₄-Einsatzgemischen mit einem geringen Gehalt an 1-Buten eingerichtet und liefert dennoch ein C₈-Produktgemisch mit einem für die Herstellung von Weichmacheralkoholen geeignetem Isoindex.

20

Bezugszeichenliste

	1	Eduktgemisch
	2	Reaktionszone
5	3	Oligomerisat
	4	Destillationskolonne
	5	Kopfstrom
	6	Sumpfstrom
	7	Rückführstrom
10	8	Transferstrom
	9	Bilanzgrenze
	10	Gesamtprozess (zweistufig)
	101	erste Schrittsequenz
	102	zweite Schrittsequenz
15	11	Eduktgemisch
	12	erste Reaktionszone
	13	erstes Oligomerisat
	14	erste Destillationskolonne
	15	erster Kopfstrom
20	16	erster Sumpfstrom
	17	erster Rückführstrom
	18	erster Transferstrom
	21	für die zweite Stufe bereitgestelltes Kohlenwasserstoffgemisch
	22	zweite Reaktionszone
25	23	zweites Oligomerisat
	24	zweite Destillationskolonne
	25	zweiter Kopfstrom
	26	zweiter Sumpfstrom
	27	zweiter Rückführstrom
30	28	zweiter Transferstrom
	29	Fraktionierung

- 30 Verwertung
- 32 dritte Reaktionszone
- 33 drittes Oligomerisat
- 34 dritte Destillationskolonne
- 5 36 vereinigte Sumpfströme / dritter Sumpfstrom
- 37 C₈-Kolonne
- 38 C₈-Produktgemisch
- 39 Sumpfprodukt der C₈-Kolonne
- 40 C₁₂-Kolonne
- 10 41 C₁₂-Produktgemisch
- 42 C₁₂₊-Produktgemisch

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von C₈-Olefinen und von C₁₂-Olefinen durch Oligomerisierung von Butenen, umfassend die folgende Schrittsequenz:

5 a) Bereitstellen eines Kohlenwasserstoffgemisches enthaltend zumindest ein 2-Buten sowie mindestens ein weiteres, von diesem 2-Buten verschiedenes lineares Buten;

10 b) Oligomerisieren eines Teils der in dem Kohlenwasserstoffgemisch enthaltenden Butene zu C₈-Olefinen und zu C₁₂-Olefinen und gegebenenfalls zu C₁₂₊-Olefinen durch Inkontaktbringen des Kohlenwasserstoffgemisches mit einem in einer Reaktionszone angeordneten Oligomerisierungskatalysator bei einer in der
15 Reaktionszone herrschenden Reaktionstemperatur unter Erhalt eines die hergestellten Oligomere und die nicht umgesetzten Butene enthaltenden Oligomerisats;

20 c) Abtrennen der nicht umgesetzten Butene aus dem Oligomerisat;

d) optional Rückführen eines Teils der abgetrennten, nicht umgesetzten Butene in die vorhergehende Oligomerisierung;

wobei die Schrittsequenz mindestens einmal einschließlich des Schrittes „Rückführen“ durchgeführt wird,

25

dadurch gekennzeichnet,

dass bei der erstmalig durchgeführten Schrittsequenz die auf die Konzentration an linearen Butenen bezogene Konzentration an 1-Buten in dem bereitgestellten Kohlenwasserstoffgemisch kleiner oder gleich der sich aus der Reaktionstemperatur der erstmalig durchgeführten Schrittsequenz ergebenden Gleichgewichtskonzentration an 1-Buten innerhalb der Fraktion der im erstmalig bereitgestellten Kohlenwasserstoffgemisch enthaltenden linearen Butene ist,

dass die hergestellten C₈-Olefine als ein C₈-Produktgemisch erhalten werden, dessen Isoindex kleiner ist als 1.2,

und dass bei der erstmalig durchgeführten Schrittsequenz der unmittelbar über die erste Reaktionszone bilanzierte Umsatz von Butenen begrenzt wird auf einen ersten Grenzwert zwischen 5 und 40 Gew.-%, welcher bevorzugt zwischen 10 und 38 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zwischen 10 und 36 Gew.-% liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Schrittsequenz „Bereitstellen, Oligomerisieren, Abtrennen und Rückführen“ mindestens zweimal hintereinander durchgeführt wird,

dadurch gekennzeichnet,

dass bei der zweiten durchgeführten Schrittsequenz der unmittelbar an der zweiten Reaktionszone bilanzierte Umsatz von Butenen begrenzt wird auf einen zweiten Grenzwert zwischen 5 und 50 Gew.-%, welcher bevorzugt zwischen 10 und 40 Gew.-% liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Schrittsequenz „Bereitstellen, Oligomerisieren, Abtrennen und Rückführen“ mindestens dreimal hintereinander durchgeführt wird,

dadurch gekennzeichnet,

dass bei der dritten durchgeführten Schrittsequenz der unmittelbar an der dritten Reaktionszone bilanzierte Umsatz von Butenen begrenzt wird auf einen dritten Grenzwert zwischen 5 und 65 Gew.-%, welcher bevorzugt zwischen 20 und 60 Gew.-% liegt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Schrittsequenz „Bereitstellen, Oligomerisieren, Abtrennen und Rückführen“ mindestens viermal hintereinander durchgeführt wird,

dadurch gekennzeichnet,

dass bei der vierten durchgeführten Schrittsequenz der unmittelbar an der vierten Reaktionszone bilanzierte Umsatz von Butenen begrenzt wird auf einen vierten Grenzwert zwischen 5 und 80 Gew.-%, welcher bevorzugt zwischen 20 und 70 Gew.-% liegt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Schrittsequenz „Bereitstellen, Oligomerisieren, Abtrennen und Rückführen“ mindestens fünfmal hintereinander durchgeführt wird,

dadurch gekennzeichnet,

dass bei der fünften durchgeführten Schrittsequenz der unmittelbar an der fünften Reaktionszone bilanzierte Umsatz von Butenen begrenzt wird auf einen fünften Grenzwert zwischen 5 und 95 Gew.-%, welcher bevorzugt zwischen 20 und 80 Gew.-% liegt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass der nach Durchführung aller Schrittsequenzen erzielte Gesamtumsatz von Butenen zwischen 5 und 100 Gew.-% liegt, insbesondere, dass er zwischen 20 und 100 Gew.-% liegt und ganz besonders bevorzugt, dass er zwischen 30 und 95 Gew.-% liegt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Begrenzung des Umsatzes in den jeweiligen Oligomerisierung dadurch
erfolgt, dass die Reaktionstemperatur der jeweiligen Oligomerisierung
5 insbesondere durch Einsatz eines externen Kühlmediums begrenzt wird auf eine
Höchsttemperatur zwischen 40°C und 140°C, bevorzugt zwischen 45°C und
120°C und ganz besonders bevorzugt zwischen 50°C und 100°C.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
10 dadurch gekennzeichnet,
dass es sich bei den hergestellten Oligomeren zu mehr als 80 Gew.-% um C₈-
Olefine handelt, insbesondere um mehr als 82 Gew.-% und ganz besonders
bevorzugt um mehr als 84 Gew.-%.
- 15 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass sich die hergestellten C₈-Olefine wie folgt zu 100 Gew.-% ergänzend
zusammensetzen:
- 20 n-Octene: 10 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 12 bis 20 Gew.-%
und besonders bevorzugt 14 bis 20 Gew.-%;
Methylheptene: 50 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 55 bis 75 Gew.-%
und besonders bevorzugt 60 bis 70 Gew.-%;
Dimethylhexene: 10 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%
25 und besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass das C₈-Produktgemisch einen Isoindex kleiner 1.1 und besonders
bevorzugt von kleiner als 1.05 aufweist.
- 5 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass es sich es sich bei dem erstmalig bereitgestellten
Kohlenwasserstoffgemisch um ein Eduktgemisch mit der folgenden, sich zu 100
10 Gew.-% ergänzenden Zusammensetzung handelt:
- 1-Buten: weniger als 10 Gew.-%, bevorzugt weniger als 5 Gew.-% und
besonders bevorzugt weniger als 2 Gew.-%;
2-Butene: 20 bis 90 Gew.-%
15 Isobuten: weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1 Gew.-%
n-Butan: weniger als 80 Gew.-%
Isobutan: weniger als 80 Gew.-%
Sonstige: weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 2 Gew.-%
- 20 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass es in einer Anlage durchgeführt wird, innerhalb welcher jeder
durchgeführten Schrittsequenz genau eine Reaktionszone zugeordnet ist.
- 25 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass in jeder durchlaufenen Schrittsequenz mit Ausnahme der letzten
Schrittsequenz der nicht rückgeführte Teil der abgetrennten, nicht umgesetzten
Butene als Kohlenwasserstoffgemisch für die darauffolgende Schrittsequenz
30 bereitgestellt wird.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass der in der letzten Schrittsequenz nicht rückgeführte Teil der abgetrennten,
nicht umgesetzten Butene verwertet wird, wobei die Verwertung ausgewählt ist
5 aus den folgenden Verwertungsmöglichkeiten:

- a) Vollhydrierung unter Erhalt eines Butangemisches;
- b) Oxidative oder nichtoxidative Dehydrierung zu Butadien;
- c) Hydroformylierung zu Pentanalen;
- 10 d) Oxidation insbesondere zu Maleinsäureanhydrid
- e) Metathese;
- f) Hydratisierung zu Butanolen;
- g) Alkylierung;
- h) Isomerisierung;
- 15 i) Addition von Alkoholen zu Ethern;
- j) Carbonylierung;
- k) Cracken in einem Steamcracker oder einem fluidkatalytischen Cracker
unter Erhalt von Kohlenwasserstoffen mit weniger als vier
Kohlenstoffatomen;
- 20 l) Verbrennen unter Erhalt thermischer Energie.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die in den einzelnen Schrittsequenzen erhaltenen Oligomere vereinigt und
25 anschließend aufgetrennt werden in das C₈-Produktgemisch, in ein C₁₂-
Produktgemisch und in ein C₁₂₊-Produktgemisch.