



(10) **DE 10 2012 212 316 A1** 2014.01.16

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 212 316.4**

(22) Anmeldetag: **13.07.2012**

(43) Offenlegungstag: **16.01.2014**

(51) Int Cl.: **C07C 2/24 (2012.01)**

C07C 11/02 (2012.01)

B01J 23/755 (2012.01)

B01J 20/02 (2012.01)

(71) Anmelder:
Evonik Industries AG, 45128, Essen, DE

(72) Erfinder:
**Maschmeyer, Dietrich, Dr., 45657,
Recklinghausen, DE; Winterberg, Markus, Dr.,
45711, Datteln, DE; Bukohl, Reiner, 45770, Marl,
DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Schwefeladsorption vor Oligomerisierungsanlagen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Oligomerisierung von Kohlenwasserstoffen mit den Schritten Bereitstellen eines Gemisches, welches neben den zu oligomerisierenden Kohlenwasserstoffen Begleitstoffe enthält; Reinigen des Gemisches durch Kontaktieren des Gemisches mit einem Reinigungsbett und Oligomerisieren der Kohlenwasserstoffe durch Kontaktieren des gereinigten Gemisches mit einem Katalysator. Ihr liegt die Aufgabe zu Grunde, für die Reinigung ein starkes, irreversibel wirkendes Adsorptionsmittel hoher Adsorptionskapazität zu finden. Gelöst wird die Aufgabe durch Verwendung eines Adsorptionsmittels, welches zu mindestens 10 Gew.-% metallisches Nickel enthält und welches an Luftatmosphäre, unter Normaldruck und bei einer Temperatur von 20°C pyrophore Eigenschaften zeigt.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Oligomerisierung von olefinischen Kohlenwasserstoffen mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen mit den Schritten Bereitstellen eines Gemisches, welches neben den zu oligomerisierenden Kohlenwasserstoffen Begleitstoffe enthält; Reinigen des Gemisches durch Kontaktieren des Gemisches mit einem Reinigungsbett und Oligomerisieren der Kohlenwasserstoffe durch Kontaktieren des gereinigten Gemisches mit dem Katalysator.

[0002] Bekannt ist ein Verfahren dieser Gattung aus DE3914817C2.

[0003] Kohlenwasserstoffe sind Verbindungen, die ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen. Die Nomenklatur der Kohlenwasserstoffe basiert auf der Anzahl der pro Molekül des Kohlenwasserstoffes enthaltenden Kohlenstoffatome. In Kurzschreibweise wird gern das Präfix C_n verwendet, wobei n für die besagte Anzahl steht.

[0004] C₄-Kohlenwasserstoffe sind folglich Verbindungen, die ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, wobei die Anzahl der Kohlenstoffatome je Molekül vier beträgt. Wichtige Vertreter der C₄-Kohlenwasserstoffe sind die Alkene und Alkane mit vier Kohlenstoffatomen.

[0005] Gemische aus C₄-Kohlenwasserstoffen sind Rohstoffe der Petro-Folgechemie. Sie stammen entweder aus Steamcrackern (so genanntes „Crack C4“) oder aus fluidkatalytischen Crackern (so genanntes „FCC C4“). Es werden auch Gemische von C₄-Gemischen unterschiedlicher Herkunft gehandelt, so genannter „C₄-Schnitt“. Zum Zwecke der Verwertung der einzelnen Komponenten sind die C₄-Gemische möglichst sortenrein in ihre Bestandteile zu zerlegen.

[0006] Die Aufarbeitung von C₄-Strömen aus Steamcrackern oder Katalytischen Crackern wird prinzipiell beschrieben in K. -D. Wiese, F. Nierlich, DGMK-Tagungsbericht 2004-3, ISBN 3-936418-23-3. Eine ausführliche Gesamtprozessbeschreibung findet sich in DE 10 2008 007 081 A1.

[0007] Die für diese Erfindung relevanten Aspekte der C₄-Aufarbeitung werden im Folgenden kurz umrissen.

[0008] Technische C₄-Kohlenwasserstoffgemische aus katalytischen Crackern (FCC C4) oder Steamcrackern (Crack C4) enthalten üblicherweise neben gesättigten und einfach ungesättigten Verbindungen auch mehrfach ungesättigte Verbindungen. Bevor einzelne Verbindungen aus diesen Gemischen isoliert werden können, ist es häufig notwendig, andere Verbindungen möglichst vollständig zu entfernen. Dies kann durch physikalische Methoden, wie z. B. Destillation, Extraktivdestillation oder Extraktion, aber auch durch eine selektive chemische Umsetzung der zu entfernenden Komponenten erfolgen. Besonderes Augenmerk muss dabei auf der möglichst vollständigen Entfernung von den im C₄-Kohlenwasserstoffgemisch enthaltenen Verunreinigungen, wie Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelhaltigen Komponenten liegen, da diese als Katalysatorgifte negative Auswirkungen auf die einzelnen Prozessschritte haben können. Während diese Verunreinigungen typischerweise in Crack C4 nur in Spuren vorhanden sind, können diese in FCC C4-Strömen auch in höheren Konzentrationen vorhanden sein.

[0009] C₄-Kohlenwasserstoffgemische aus Steamcrackern oder Fluidized Catalytic Crackern weisen typischerweise die in Tabelle 1 aufgeführten Hauptkomponenten auf. (Verunreinigungen nicht dargestellt)

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

Tabelle 1: Typische Zusammensetzungen von Crack C4 und FCC C4

[0010] Die Zusammensetzung der Rohstoffe kann je nach Herkunft des Materials stark schwanken. Zu den aufgeführten C₄-Komponenten gesellen sich noch Kohlenwasserstoffe mit weniger oder mehr Kohlenstoffatomen, sowie Verunreinigungen wie Mercaptane, Sulfide, Disulfide, Stickstoff- und sauerstoffhaltige Verbindungen in geringen Mengen.

[0011] Die Aufarbeitung von FCC C4 kann in einer Variante so erfolgen, dass zunächst die Konzentration des Isobutans mittels eines destillativen Schrittes in einer Destillation auf einen Wert von kleiner 5 Massen%, besonders bevorzugt kleiner 3 Massen-% gesenkt wird. Gleichzeitig werden die im Gemisch vorhandenen Leichtsieder (zum Beispiel C₃-Kohlenwasserstoffe, leichte Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefel enthaltende Verbindungen) entfernt bzw. minimiert. Im darauf folgenden Schritt werden in einer Kolonne alle Hochsieder (zum Beispiel C₅-Kohlenwasserstoffe, schwere Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefel enthaltende Verbindungen) über den Sumpf entfernt. Im nächsten Schritt wird Isobuten entfernt, z. B. indem es mit Methanol zu Methyl-tert.-butylether (MTBE) umgesetzt und dieser durch Destillation entfernt wird. Soll reines Isobuten gewonnen werden, kann der Methyl-tert.-butylether anschließend wieder zu Isobuten und Methanol gespalten werden.

[0012] Zur weiteren Aufarbeitung des C₄-Gemisches müssen die noch verbliebenen mehrfach ungesättigten Verbindungen mit Hilfe eines Selektivhydrierprozesses zu den entsprechenden einfach ungesättigten und gesättigten Verbindungen umgesetzt werden. Jetzt können 1-Buten und verbliebenes Isobutan in ausreichender Reinheit destillativ abgetrennt und die verbleibenden 2-Butene und das n-Butan weiter aufgearbeitet werden. Häufig werden die 2-Butene durch Oligomerisierung, genauer gesagt, durch Dimerisierung zu Oktenen umgesetzt. Dabei wird aus zwei Molekülen mit je vier Kohlenstoffatomen ein Molekül mit acht Kohlenstoffatome aufgebaut. Die Oktene können anschließend mittels Hydroformylierung zu PVC-Weichmacheralkoholen umgesetzt werden. Die nach Abreaktion der Olefine verbleibenden gesättigten C₄-Kohlenwasserstoffe können insbesondere als Treibmittel für Aerosole verwendet werden.

[0013] Unter einer Oligomerisierung ist ein Prozess zu verstehen, bei dem aus Kohlenwasserstoffen mit drei bis sechs Kohlenstoffatomen, insbesondere aus Propen und Butenen, höhere Alkene mit 6-20 Kohlenstoffatomen aufgebaut werden.

[0014] Oligomerisierungen sind von größter Bedeutung in der petrochemischen Industrie. Für die Knüpfung der C-C-Bindung kommen entweder starke Säuren oder Übergangsmetallkomplexe als Katalysatoren zum Einsatz. Erstere führen auf Grund der Markovnikov-Regel zu Produkten mit nahezu maximalem Grad an Verzweigungen, der besonders für die Anwendung in Kraftstoffen günstig ist. Mit Übergangsmetallkomplexen gelingt es dagegen, relativ lineare Produkte zu erzeugen, die petrochemisch weiter verarbeitet werden können. Eine der hier am stärksten verbreiteten Formen der Weiterarbeitung ist die Hydroformylierung. Sie führt nach Hydrierung der primär entstandenen Aldehyde zu höheren Alkoholen, die beispielsweise in großem Umfang in Weichmachern für Kunststoffe, allen voran PVC, genutzt werden. Durch Oxidation der Aldehyde entstehen hingegen höhere Carbonsäuren, die beispielsweise ebenfalls als Weichmacherkomponenten oder auch zur Herstellung von industriell wichtigen Metallseifen genutzt werden können.

[0015] Für eben erwähnte saure Katalyse finden in der Regel heterogene Säuren, wie zum Beispiel Zeolithe oder allgemeiner Silikate in der H-Form, oder heterogenisierte Säuren Verwendung, wie zum Beispiel die SPA (solid phosphoric acid), bei der hoch konzentrierte und daher extrem viskose Phosphorsäure in Form einer „supported liquid phase“ auf einem inerten, hochporösen Träger, vorzugsweise SiO₂, gespreitet vorliegt. Es können aber auch Zweiphasensysteme mit flüssigen Katalysatoren wie zum Beispiel Heteropolysäuren eingesetzt werden. In der Praxis sind solche Systeme industriell jedoch bisher kaum zum Einsatz gekommen.

[0016] Bei den Übergangsmetallkomplexen kommen fast ausschließlich solche des Nickels, nur sehr gelegentlich des Kobalts oder des Palladiums, zum Einsatz. Die Oligomerisierung der Olefine erfolgt dabei nach allgemein anerkannter wissenschaftlicher Meinung über Hydride und Metallalkyle. In der Regel ist für eine effektive Oligomerisierung von Olefinen (mit Ausnahme von Ethylen) noch ein Cokatalysator erforderlich, in den meisten Fällen eine Lewis-Säure. Eine der wenigen Ausnahmen von dieser Regel stellt der vom Keim et al. (Behr, Falbe, Freudenberg, Keim: 1,3-diketones as active ligands in the nickel-catalyzed linear oligomerization of olefins. Israel J. Chemistry 27 (1986), 277–279) beschriebene Nickelhexafluoroacetylacetonat-Katalysator dar.

[0017] Die Übergangsmetallkomplekkatalysatoren können sowohl homogen, als auch heterogen eingesetzt werden. Die bekannteste Anwendung eines homogenen Systems stellt der DIMERSOL-Prozess dar, der von Institute Francais de Petrole (IFP) entwickelt wurde. Das bekannteste heterogene System wird im OCTOL[®]-Prozess verwendet, der von der ehemaligen Hüls AG (jetzt Evonik Industries AG) entwickelt wurde. Der OC-

TOL®-Prozess ist in Hydrocarbon Process., Int. Ed. (1986) 65 (2. Sect. 1), Seiten 31 bis 33 sowie in DE3914817, EP1029839 und DE 10 2004 018 753 näher beschrieben.

[0018] Beide Systeme – der klassische metallorganische, homogene Katalysator und der vollständige heterogene Katalysator des OCTOL®-Prozesses – scheinen bei allen formalen Unterschieden nach sehr ähnlichen Prinzipien zu arbeiten und führen auch zu sehr ähnlichen Produkten. Eine Weiterentwicklung des DIMERSOL-Prozesses stellt der DIFASOL-Prozess (ebenfalls vom IFP) dar. Dabei wird der Katalysator in einer hochpolaren Phase (hier eine ionische Flüssigkeit) gelöst, die nach intensivem Kontakt mit der organischen Phase abgetrennt werden kann und so eine mehrfache Nutzung des Katalysators ermöglicht.

[0019] Die für die Oligomerisierung verwendeten Einsatzströme haben durch vorangehende Prozesse, in denen immer wieder Verunreinigungen entfernt wurden, in der Regel bereits einen hohen Grad an Reinheit erreicht. Verbliebene Verunreinigungen können jedoch die Katalysatoren reversibel oder auch irreversibel deaktivieren. Diese Deaktivierung soll aus wirtschaftlichen Gründen natürlich auf ein Minimum reduziert werden. Daher sollten so viele Katalysatorgifte wie möglich durch weitere Reinigungsstufen vom Katalysator ferngehalten werden.

[0020] Die verschiedenen in den Feedströmen vorhandenen Katalysatorgifte wirken in unterschiedlicher Weise vergiftend. So werden die sauren Katalysatorsysteme oder Systemkomponenten wie Cokatalysatoren fast ausschließlich durch Komponenten vergiftet, die selbst basisch sind oder zumindest durch Folgereaktionen Basen freisetzen. Ein besonders typisches Beispiel für solche Stoffe ist Acetonitril, das als sehr schwache Base vergleichsweise schwer durch Sorptionsprozesse abgetrennt werden kann. Es vergiftet jedoch reversibel starke Lewis-Säuren. In Anwesenheit von Spuren von Wasser hydrolysiert es dort über Acetamid zur starken Base Ammoniak, das dann auch Brönsted-Säuren durch Bildung von Ammoniumionen irreversibel deaktiviert. Ein partielles Katalysatorgift stellt im Übrigen immer auch Wasser selbst dar, dessen Wirkung jedoch in der Regel reversibel ist, sofern es nicht durch weitere Reaktionen zur Bildung stärkerer Katalysatorgifte beiträgt. Für die Nickel-katalysierte Oligomerisierung von Butenen am OCTOL®-Katalysator führt bereits ein Wassergehalt von ca. 5 ppm zu messbarer Deaktivierung. Das Wasser wird jedoch von vielen Systeme an Olefine addiert und die gebildeten Alkohole werden durch die üblichen Katalysatorsysteme über eine Transferhydrierung unter Hydrierung von anderen ungesättigten Komponenten so lange oxidiert, bis das thermodynamische Gleichgewicht erreicht ist.

[0021] Auch die Metallkomplekxkatalysatoren sind gegen basische Substanzen empfindlich. Die Vergiftungswirkung erfolgt dabei primär zumeist über die Deaktivierung des sauren Cokatalysators.

[0022] Die Metallkomponente der Katalysatoren wird hingegen besonders stark durch Komponenten wie Schwefel in Form bestimmter Verbindungen angegriffen, der unter bestimmten Umständen das Metallhydrid oder den Metallkomplex durch Bildung schwerlöslicher Sulfide irreversibel zerstört. Da die Metalle in der Regel in sehr niedrigen Oxidationsstufen vorliegen, sind besonders wirkungsvoll Schwefelverbindungen, die die Metalle zu einer relativ hohen Oxidationsstufe zu oxidieren vermögen, wie zum Beispiel Di- und Polysulfide. Unterschiedliche Schwefelverbindungen vermögen also primär durchaus unterschiedlich zu wirken. Während zum Beispiel Disulfide extrem gut abreagieren zu Thioethern und Schwefel, der dann die Metallhydride unter Bildung von Sulfiden oxidiert, wirken Thioether selbst primär zunächst wohl nur als Lewis-Base. Durch weitere, in der Regel im Detail gar nicht bekannte Prozesse und Reaktionen mit weiteren Spurenkomponenten des Systems führen auch sie aber letztlich auch – wenn auch wesentlich langsamer – zur Bildung von Metallsulfiden.

[0023] Nach dem vorangehend gesagten ist also für einen möglichst wirtschaftlichen Betrieb einer Olefinoligomerisierung mit Metallkomplexen die Aufgabe gestellt, den Katalysator möglichst effektiv vor Katalysatorgiften und insbesondere Schwefelverbindungen zu schützen. Dies trifft umso stärker zu, je mehr Edukt der Katalysator spezifisch umsetzen soll, in besonderem Maße also auf heterogene Katalysatoren wie den des OCTOL®-Prozesses, oder auch zweiphasig rezyklierte wie den des DIFASOL-Prozesses.

[0024] Acetonitril ist Bestandteil vieler leichter Olefinströme und wird zumeist über Wasch- oder Extraktionsprozesse eingetragen. Eine gezielte Entfernung ist schwierig. Es ist aber bekannt, dass in der Synthese von MTBE oder TBA, die zumeist technische an sauren Ionentauscher durchgeführt wird, erhebliche Mengen davon hydrolysiert werden. Das freigesetzte Ammonium deaktiviert dann den Ionentauscher.

[0025] Schwefelhaltige Giftstoffe werden in den in Frage kommenden Propen- und Butenströmen in der Regel durch eine alkalische Wäsche entfernt. Dabei reagieren Schwefelwasserstoff und Mercaptane besonders gut. In der Regel werden die alkalischen Waschlösungen durch Oxidation mit Luft regeneriert, wie zum Beispiel

im MEROX®-Verfahren der UOP. Dabei werden die Mercaptane in der wässrigen Waschlösung zu Di- und Polysulfiden oxidiert, die als ölige Phase abgetrennt werden. Ein kleiner Teil dieser Di- und Polysulfide verbleibt jedoch in der wässrigen Alkalilauge gelöst oder suspendiert, und es gelingt auch durch eine Wäsche dieser wässrigen Phase mit einem Waschöl oder ähnlichem oft nicht, diesen Rest vor der Rückführung in die Wäsche quantitativ zu entfernen, so dass zwar die Mercaptane weitgehend entfernt, auf der anderen Seite aber kleine Mengen an Di- und Polysulfiden wieder in den Strom eingetragen werden. Diese stellen, wie eben erwähnt, Schwefelkomponenten dar, die die für die Reaktion wesentlichen Metallhydride in schwerlösliche Metallsulfide umwandeln und den Katalysator dadurch irreversibel deaktivieren. Typischerweise enthalten zum Beispiel die Ströme an FCC C₄ etwa 100 bis 200 ppm Schwefel. Nach der MEROX®-Wäsche ist dieser Gehalt dann üblicherweise bis auf einen Wert von unter 10 ppm reduziert, wobei die Schwefelverbindungen dann überwiegend aus den genannten Di- und Polysulfiden bestehen.

[0026] Weitere in den der Oligomerisierung vorangehenden Verarbeitungsstufen vorhandene saure Katalysatoren – zu ihnen können auch Aluminiumoxidträger von bestimmten Hydrierkatalysatoren gehören – können Mercaptane auch in Thioether umwandeln. Thioether sind relativ inert und lassen sich adsorptiv nur noch schwer entfernen. Thioether selbst wirken bemerkenswerterweise kaum als Katalysatorgifte, und wenn überhaupt, dann zunächst in erster Linie als Lewis-Basen. Bei der umgekehrten Reaktion der Bildung von Thioethern durch Addition von Olefinen an Mercaptane handelt es sich jedoch um eine Gleichgewichtsreaktion. Demzufolge können Thioether bereits durch die einfache Rückreaktion oder weitere Folgereaktionen unter entsprechenden Reaktionsbedingungen wieder viel reaktivere Verbindungen freisetzen.

[0027] In der Praxis kann man einen Teil der Gifte auch durch geschickte Anordnung von Trennoperationen, wie zum Beispiel Destillationen, in Fraktionen lenken, in denen sie nicht mehr mit empfindlichen Katalysatoren in Berührung kommen. Häufig ist dies aber nicht in dem Umfange möglich, der in Hinblick auf die Reinheit der Ströme wünschenswert erscheint, so dass vor den Katalysatorbetten Adsorber vorgeschaltet werden müssen, um die erforderliche Reinheit zu gewährleisten.

[0028] Bei den Adsorbern sind allgemein zu unterscheiden solche, die regenerierbar sind und solche, die die Katalysatorgifte irreversibel umwandeln bzw. chemisch binden.

[0029] Als regenerierbare Adsorber kommen häufig Molekularsiebe und Zeolithe zum Einsatz. Beispiele für den Einsatz von reversiblen Adsorbern zur Reinigung von Kohlenwasserstoffströmen vor einer Oligomerisierung finden sich in DE3914817C2 und in der DE19845857A1. Die regenerierbaren Adsorptionsmittel binden das Adsorbat mit nur moderater Festigkeit, weil die Regenerierung – wenn auch bei anderen Bedingungen wie zum Beispiel höheren Temperaturen und niedrigeren Drucken – erfordert, dass sie den Adsorber auch wieder verlassen können. Diese Bedingung führt zu einer relativ geringen Kapazität bis zu Durchbruch. Zusätzlich entstehen oft hohe Betriebskosten durch Freistellen und Spülen der Betten sowie durch die Bereitstellung und Entsorgung der Regeneriergase oder auch der Flüssigkeitsströme.

[0030] In der allgemeinen Chemie sind auch irreversibel arbeitende Adsorber bekannt, welche deutliche Vorteile gegenüber reversiblen Adsorbern haben können, sofern sie drei wesentliche Bedingungen erfüllen:

- Sie müssen eine hohe Adsorptionskapazität aufweisen
- Sie müssen möglichst viele verschiedene Stoffe binden
- Sie müssen relativ preisgünstig erhältlich sein.

[0031] Konkrete Beispiele für den Einsatz irreversibler Adsorber vor Oligomerisierungen sind in der Literatur bisher nicht bekannt geworden.

[0032] In Hinblick auf diesen Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zu Grunde, für die Reinigung eines für eine Oligomerisierung bestimmten Kohlenwasserstoffgemisches ein irreversibel wirkendes Adsorptionsmittel zu finden,

- das unterschiedliche Schwefelkomponenten möglichst vollständig aus dem Gemisch entfernt,
- das kostengünstig, einfach und ohne permanente Zufuhr zusätzlicher Betriebsstoffe wie beispielsweise Wasserstoff zu betreiben ist,
- das eine möglichst hohe Bindungskapazität für Schwefel hat,
- das einen Verlust an Olefinen durch Nebenreaktionen wie Oligomerisierung, Isomerisierung und Hydrierung vermeidet,
- und das den Strom nicht seinerseits mit Komponenten kontaminiert, die in den nachgeschalteten Prozessen, insbesondere in Oligomerisierungen, stören.

[0033] Gelöst wird diese Aufgabe dadurch, dass ein Adsorptionsmittel verwendet wird, welches zu mindestens 10 Gew.-% metallisches Nickel enthält und welches an Luftatmosphäre, unter Normaldruck und bei einer Temperatur von 20°C pyrophore Eigenschaften zeigt.

[0034] Gegenstand der Erfindung ist mithin ein Verfahren zur katalytischen Oligomerisierung von Kohlenwasserstoffen mit den folgenden Schritten:

- a) Bereitstellen eines Gemisches, welches neben den zu oligomerisierenden Kohlenwasserstoffen Begleitstoffe enthält;
- b) Reinigen des Gemisches durch Kontaktieren des Gemisches mit einem Reinigungsbett;
- c) Oligomerisieren der Kohlenwasserstoffe durch Kontaktieren des gereinigten Gemisches mit dem Katalysator;
- d) bei welchem das Reinigungsbett ein festes Adsorptionsmittel umfasst, welches zu mindestens 10 Gew.-% metallisches Nickel enthält und welches an Luftatmosphäre, unter Normaldruck und bei einer Temperatur von 20°C pyrophore Eigenschaften zeigt.

[0035] Es hat sich nämlich gezeigt, dass solche Adsorptionsmittel, wenn sie sich in einem pyrophoren Zustand befinden, sich also bei normalen Umgebungsbedingungen selbst entzünden, auch ohne Zufuhr von Wasserstoff gut mit Schwefelverbindungen reagieren. Besonders schnell und vollständig reagieren sie dabei mit Di- und Polysulfiden.

[0036] Daher eignet sich diese Form der Reinigung besonders dafür, nach einer MEROX®-Wäsche als Polizei-Filter in den Strom eingeschaltet zu werden.

[0037] Unter einem Polizei-Filter ist in diesem Zusammenhang eine zweite Reinigungsinstanz zu verstehen, die hinter einer ersten Reinigungsinstanz angeordnet ist und deren Funktion darin besteht, von der ersten Reinigungsinstanz nicht erfasste Restmengen der Katalysatorgifte endgültig von der Oligomerisierung fernzuhalten oder im Falle einer Betriebsstörung in der ersten Instanz eine sofortige Schädigung der Oligomerisierung auszuschließen.

[0038] Als erste Reinigungsinstanz dient vorzugsweise eine MEROX®-Wäsche, welche die meisten Katalysatorgifte in größeren Mengen vorweg abscheidet. Lediglich die von der MEROX®-Wäsche nicht erfassten Mercaptane und besonders die danach im Gemisch vorhandenen Di- und Polysulfide werden dann erfindungsgemäß im Adsorberbett zurückgehalten. Für den Fall einer Betriebsstörung in der MEROX®-Anlage übernimmt der Adsorber deren volle Reinigungsfunktion und schützt die Oligomerisierung vor sofortigen irreversiblen Schäden. Da der Polizei-Filter im normalen Betriebszustand nur eine geringe Menge Adsorbat aufnimmt, darf er kapazitiv deutlich kleiner ausgelegt werden als eine MEROX®-Wäsche. Entsprechend rasch ist er bei einem Störfall erschöpft. Die geeignete Dimensionierung des Polizei-Filters hängt davon ab, wie schnell das anströmende Gemisch umgeleitet werden kann.

[0039] Thioether als vergleichsweise unreaktive Substanzen werden in MEROX®-Wäschen praktisch nicht entfernt. Um allzu grosse Konzentrationen am Eintritt in das Adsorberbett zu vermeiden, werden sie vorzugsweise an einer geeigneten Stelle im Prozessablauf vor dem Adsorberbett als Hochsieder in einer Destillation abgetrennt.

[0040] Das Adsorberbett wird vorzugsweise direkt vor die Reaktoren der Oligomerisierung geschaltet. Die Ausführungsform stellt kaum besondere Ansprüche, da im Betrieb keine Reaktionswärme ab- oder zugeführt werden muss. Je nach den Umständen werden üblicherweise Verweilzeiten zwischen 0.01 und 0.2 Stunden vorgesehen, bei Bedarf aber auch darüber hinaus. Da der Betrieb bei erhöhter Temperatur die Abreaktion beschleunigt und die Schwefelkapazität erhöht, ist es vorteilhaft, sie nach den meist vorhandenen Vorwärmern anzuordnen. Vorteilhaft ist eine Betriebstemperatur von mindestens 60° C, besonders vorteilhaft eine solche von über 80° C.

[0041] Das Adsorptionsmittel wird üblicherweise in einem vorreduzierten, durch Oxidation der Oberfläche stabilisierten Zustand angeliefert, der eine Handhabung bei Raumtemperatur an der Luft zulässt. Nach dem Befüllen der Reaktoren müssen die Adsorber durch eine Nachreduktion wieder aktiviert werden, und nach dem Einsatz müsse die Katalysatoren durch vorsichtige Oxidation mit Luft wieder stabilisiert werden, um sie in gleicher Weise aus dem Reaktor entnehmen zu können.

[0042] Für die verwendeten Materialien wird zur Nachreduktion in der Regel ein auf mindestens 170°C, vorzugsweise über 200° C vorgeheiztes Gemisch aus Stickstoff mit 0,5 bis 10 % Wasserstoff verwendet, wobei

die Temperatur im Reaktor durch den Wasserstoffgehalt geregelt werden kann. Bei einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit wird man also eher weniger Wasserstoff durchfahren, je weiter die Oxidschicht abgebaut ist, wird man den Wasserstoffgehalt erhöhen. In analoger Weise verfährt man bei der vor einem Öffnen des Reaktors notwendigen Stabilisierung, nur dass hier das Gas auf Umgebungstemperatur oder sogar tiefer abgekühlt und Stickstoff unter stetiger Erhöhung des Luftanteils durchgeföhren wird, bis auch mit reiner Luft keine erhebliche Erwärmung mehr auftritt. Das Material kann dann an der Luft gehandhabt werden.

[0043] Die Behälter für den Adsorber sollten vorzugsweise so ausgelegt sein, dass in ihnen auch die Reduktion vor dem Einsatz und die Stabilisierung nach dem Einsatz erfolgen können. Um eine besonders effektive Reinigung zu erreichen und Betriebsunterbrechungen durch Wechsel des Adsorptionsmittels zu vermeiden, empfiehlt es sich, mehrere Behälter einzusetzen, die derart revolvierend in Reihe geschaltet werden können, dass am Eintritt immer der Behälter mit der höchsten und zu Austritt hin immer der mit der niedrigsten Beladung angeordnet ist. Mindestens ein Behälter kann dabei, ohne den zu reinigenden Strom zu unterbrechen, herausgenommen und das in ihm befindliche Material gespült, passiviert und entnommen werden, danach erfolgt in analoger Weise die Neubefüllung und Nachreduktion.

[0044] Die Verwendung von Material mit einer hohen Nickeloberfläche ist vorteilhaft, weil die Reaktionsgeschwindigkeit der Adsorption und Umwandlung mit ihr korreliert und diese Materialien auch eine höhere Adsorptionskapazität aufweisen.

[0045] Die Erfindung löst das Problem in überzeugender Weise. Das Adsorptionsmittel

- bindet den Schwefel aus verschiedensten Schwefelverbindungen nahezu vollständig,
- benötigt lediglich eine Aktivierung im Wasserstoffstrom, ansonsten keine zusätzlichen Betriebsstoffe,
- benötigt keine periodischen Reinigungs- und Desorptionsströme, da es sich um ein irreversibles Adsorptionsmittel handelt;
- kann in einem einfachen Behälter untergebracht werden, der einfach vom dem Gemisch durchströmt wird, vorzugsweise bei leicht erhöhter Temperatur, wie sie typischerweise oft ohnehin für die Speisung von Reaktoren erforderlich ist,
- verursacht praktisch keine Nebenreaktionen der Olefine wie Oligomerisierung, Isomerisierung und Hydrierung und damit auch keine Verluste
- setzt keinerlei Stoffe in Konzentrationen frei, die irgendeinen Einfluss auf die nachfolgenden Verarbeitungsstufen haben,
- ist angesichts der bei typischen Schwefelkonzentrationen unter 5 ppmw und eine Kapazität von mindestens 5 Gew.-% Schwefel langen Lebensdauer sehr kostengünstig im Betrieb, auch wenn es nicht direkt regeneriert werden kann, sondern nach Erschöpfung der Kapazität nur noch einer rohstofflichen Verwertung zugeführt werden kann.

[0046] Bevorzugt weist das Adsorptionsmittel eine metallische Nickeloberfläche von mindestens 3 m²/g, bevorzugt 9 m²/g, bezogen auf seinen Nickelgehalt auf. Dies begünstigt die Adsorptionswirkung und bedingt zugleich die pyrophoren Eigenschaften. Die Oberfläche wird mittels Wasserstoff-Chemisorption gemessen.

[0047] Bei dem Adsorptionsmittel handelt es vorzugsweise um einen Verbundstoff, welcher ein poröses, anorganisches Gerüstmaterial umfasst, das an seiner Oberfläche mit metallischem Nickel belegt ist, wobei der Nickelgehalt des Adsorptionsmittels 10 bis 70 Gew.-% beträgt.

[0048] Besonders bevorzugt weist das Adsorptionsmittel die folgende, sich zu 100 % ergänzende Zusammensetzung auf:

- Nickel 15 bis 65 Gew.-%, bevorzugt 45 Gew.-%;
- Zinkoxid 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 28 Gew.-%;
- mindestens ein Oxid der Gruppe umfassend Siliciumoxid, Titandioxid, Aluminiumoxid 5 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 25 Gew.-%;
- Graphit weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt 2 Gew.-%;
- sonstige Komponenten weniger als 40 Gew.-%, bevorzugt 0 Gew.-%.

[0049] Die Reinigung des Gemisches vor der Oligomerisierung erfolgt günstigerweise bei einer Temperatur von 30° bis 150°C, bevorzugt bei 80°C in der flüssigen Phase durch Kontaktieren mit einem Reinigungsbett, welches aus einer Schüttung des Adsorptionsmittels mit einer Schüttdichte von 0.7 bis 1.5 kg/dm³, bevorzugt 1.15 kg/dm³ besteht.

[0050] Wichtig im Sinne der vorliegenden Erfindung ist, dass das Adsorptionsmittel keine wesentliche katalytische Aktivität zur Oligomerisierung von Olefinen aufweist. Die Oligomerisierung der zu oligomerisierenden Kohlenwasserstoffe soll ausschließlich am Katalysator, nicht aber im Reinigungsbett erfolgen. Der Oligomerisierungs-Katalysator befindet sich also außerhalb des Reinigungsbettes in einem anderen Apparat.

[0051] Um das Adsorptionsmittel zu aktivieren, ist vor Gebrauch das Reinigungsbett mit einem Wasserstoffstrom bei einer Temperatur von 150 °C bis 400°C, bevorzugt 180°C bis 280°C, insbesondere 200°C bis 240°C zu spülen. Im Betrieb ist kein weiterer Energieeintrag erforderlich.

[0052] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich prinzipiell für die Oligomerisierung aller Olefine, vorzugsweise solcher ohne Verzweigung der Kohlenstoffkette an der Doppelbindung. Als technisch relevant sind davon zu erachten z.B. Ethen, Propen, n-Butene, n-Pentene, Hexene, Neohexen etc. Von ihnen nehmen Propen und die Butene die absolut bedeutendste Stellung ein. Propen als Reinverbindung lässt sich verhältnismäßig einfach aufarbeiten und von der gesättigten Komponente Propan abtrennen. Die ist bei den Butenen und Butanen nicht mehr der Fall. Die vorliegende Beschreibung des Prozesses fokussiert sich auf den technisch am meisten relevanten Fall der Butene, ohne jedoch eine Anwendung für andere Olefine auszuschließen.

[0053] Das erfindungsgemäße Adsorptionsmittel lässt sich besonders vorteilhaft einsetzen zum Reinigen von Gemischen, welche die folgende, sich zu 100 % ergänzende Zusammensetzung aufweisen:

- 1-Buten 0.2 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 12 Gew.-%;
- trans-2-Buten 15 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 38 Gew.-%;
- cis-2-Buten 20 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 23 Gew.-%;
- n-Butan 25 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 27 Gew.-%;
- Wasserstoff 0 bis 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0.5 Gew.-%;
- Wasser 0 bis 0.01 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0.0005 Gew.-%;
- Verunreinigungen weniger als 0.5 Gew.-%.

[0054] Bei diesen Gemischen handelt es sich um typische C₄-Kohlenwasserstoffströme in einem Aufarbeitungszustand unmittelbar vor der Oligomerisierung der darin enthaltenen Butene. Die „Verunreinigungen“ umfasst neben den Schwefel enthaltenden Verbindungen auch Basen wie beispielsweise Amine oder Nitrile, die allerdings unter der Nachweisgrenze liegen.

[0055] Das Verfahren ist auf solche Gemische besonders gut anwendbar, da es als Gifte für die heterogenen, aluminium-, silicium- oder nickelhaltigen Oligomerisierungskatalysatoren wirkenden Verunreinigungen gut entfernt. Bei den Katalysatorgiften handelt es sich insbesondere um schwefelhaltige Kohlenwasserstoffe. Deswegen wird das Verfahren bevorzugt auf solche Ströme angewendet, die als Verunreinigungen schwefelhaltige Kohlenwasserstoffe umfassen, deren Anteil im Gemisch zwischen 0.1 und 20 ppmw, gerechnet als Schwefel, beträgt.

[0056] Ein solches Gemisch erhält man durch Aufarbeitung eines C₄-Kohlenwasserstoffstromes, also durch die folgenden Arbeitsschritte:

- i) Bereitstellen des C₄-Kohlenwasserstoffstromes;
- ii) zumindest teilweise Abtrennung von mindestens einer im C₄-Kohlenwasserstoffstrom enthaltenen Komponente, wobei die abgetrennte Komponente ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Isobutan, 1.3-Butadien, Isobuten, 1-Buten, Wasser.

[0057] Das Abtrennen der organischen Wertkomponenten Isobutan, 1.3-Butadien, Isobuten, 1-Buten sind großindustriell praktizierte Verwertungsschritte in der C₄-Chemie.

[0058] Die Abtrennung des Wassers geschieht aus anderer Motivation: Da homogen gelöstes Wasser im Gemisch die Wirkung des Adsorbers etwas abschwächt, wird der Strom vorzugsweise vor Eintritt in das Adsorbentbett getrocknet, beispielsweise durch eine Azeotropdestillation (Trocknungsdestillation).

[0059] Bei dem C₄-Kohlenwasserstoffstrom kann es sich wahlweise um einen C₄-Kohlenwasserstoffstrom aus einem Fluidcracker (FCC) oder aus einem Steamcracker (Crack-C4) oder aus Mischungen daraus handeln (C4-Schnitt).

[0060] Falls FCC-C4 verwendet wird, wird der aufzuarbeitende C₄-Kohlenwasserstoffstrom etwa die folgende Zusammensetzung haben:

- Isobutan 35 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 37 Gew.-%;
- n-Butan 10 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 13 Gew.-%;
- 1-Buten 10 bis 14 Gew.-%, bevorzugt 12 Gew.-%;
- Isobuten 12 bis 17 Gew.-%, bevorzugt 15 Gew.-%;
- cis-2-Buten 9 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 14 Gew.-%;
- trans-2-Buten 5 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 9 Gew.-%;
- 1.3-Butadien 0 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0.8 Gew.-%;
- Wasser 0 bis 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0.5 Gew.-%;
- Verunreinigungen, insbesondere Schwefel enthaltende Kohlenwasserstoffe von weniger als 0.5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0.01 und 0.2 Gew.-%.

[0061] Falls Crack-C4 verwendet wird, wird der aufzuarbeitende C₄-Kohlenwasserstoffstrom etwa die folgende Zusammensetzung haben:

- Isobutan 0.6 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 7 Gew.-%;
- n-Butan 0.5 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-%;
- 1-Buten 9 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 13 Gew.-%;
- Isobuten 10 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 22 Gew.-%;
- trans-2-Buten 3 bis 7 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-%;
- cis-2-Buten 2 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 4 Gew.-%;
- 1.3-Butadien 25 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 44 Gew.-%;
- Wasser 0 bis 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0.5 Gew.-%;
- Verunreinigungen, insbesondere Schwefel enthaltene Kohlenwasserstoffe weniger als 0.5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0.01 und 0.2 Gew.-%.

[0062] Im Zuge des erfindungsgemäßen Verfahrens werden besonders bevorzugt olefinische Kohlenwasserstoffe mit vier Kohlenstoffatomen in der Flüssigphase an einem heterogenen, aluminium-, silicium- oder nickelhaltigen Katalysator bei Temperaturen von 0 bis 200 °C und bei absoluten Drücken von 1 bis 70 bar oligomerisiert. Ganz besonders bevorzugt werden Butene zu Oktenen dimerisiert.

[0063] Als Adsorptionsmittel wird bevorzugt ein verfügbares Produkt eingesetzt. Überraschenderweise wurde gefunden, dass der von der Evonik Industries AG erhältliche Katalysator H 10126 rs ein hervorragender Adsorber für die Verwirklichung der vorliegenden Erfindung darstellt.

[0064] Sofern das Adsorptionsmittel nicht zugekauft werden soll, kann seine Herstellung grundsätzlich durch die folgenden Schritte geschehen:

- x) Bereitstellen eines porösen Gerüstmaterials aus Siliciumoxid und/oder Titandioxid und/oder Aluminiumoxid und/oder Graphit;
- y) Vermengen des Gerüstmaterials mit Nickeloxid und Zinkoxid;
- z) Reduktion des Nickeloxids zu metallischem Nickel.

[0065] Die Herstellung des Adsorptionsmittels entspricht im Wesentlichen der Herstellung von Katalysatoren mit ähnlicher Zusammensetzung. Das poröse Gerüstmaterial besteht bevorzugt aus Siliciumoxid und Graphit. Da eine Grunderkenntnis der Erfindung darin besteht, dass sich ein kommerziell verfügbarer Katalysator als irreversibler Adsorber zur Reinigung von Gemischen vor Eintritt in eine Oligomerisierung eignet, ist die Herstellung des Adsorbers ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

[0066] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung des die folgenden Eigenschaften aufweisenden Adsorptionsmittels:

- α) es handelt sich bei dem Adsorptionsmittel um einen festen Verbundstoff, welcher ein poröses anorganisches Gerüstmaterial umfasst, das an seiner Oberfläche mit metallischem Nickel belegt ist,
- β) das Adsorptionsmittel weist die, sich zu 100 % ergänzende Zusammensetzung auf:
 - Nickel 40 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 45 Gew.-%;
 - Zinkoxid 25 bis 31 Gew.-%, bevorzugt 28 Gew.-%;
 - Siliciumoxid 23 bis 28 Gew.-%, bevorzugt 25 Gew.-%;
 - Graphit 1.8 bis 2.2 Gew.-%, bevorzugt 2 Gew.-%;
 - Verunreinigungen 0 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0 Gew.-%;
- χ) die metallische Nickeloberfläche auf dem Adsorptionsmittel beträgt mindestens 3 m²/g, bevorzugt 9 m²/g, bestimmt nach Wasserstoff-Chemiesorption;
- δ) das Adsorptionsmittel zeigt an Luftatmosphäre, unter Normaldruck und bei einer Temperatur von 20°C pyrophore Eigenschaften;

als Polzeifilter zur Entschwefelung von Gemischen unmittelbar vor Oligomerisierung im Gemisch enthaltener Kohlenwasserstoffe.

[0067] Das in Kombination mit der ersten Reinigungsinstanz als Polzeifilter vor der Oligomerisierung eingesetzte Adsorptionsmittel ist durch das oben beschriebene Herstellungsverfahren erhältlich. Alternativ wird ein bestehendes Produkt verwendet, vorzugsweise Katalysator H 10126 rs der Evonik Industries AG.

Beispiel

[0068] Die Erfindung soll nun anhand eines Beispiels näher erläutert werden.

[0069] Als Adsorptionsmittel wird der handelsübliche Katalysator H 10126 rs der Evonik Industries AG, enthaltend ca. 45 Gew-% Ni, ca. 28 Gew-% ZnO, ca. Gew-25 % SiO₂ und ca. 2 Gew-% Graphit, in Form von zylindrischen Kalotten-Tabletten 5 × 5 mm, mit einer mittels Wasserstoff-Chemisorption gemessenen Nickeloberfläche von 9 m²/g in drei Reaktionsrohre mit 3 cm Durchmesser und je 10 kg Inhalt gefüllt. Die Schüttdichte beträgt ca. 1.15 kg/dm³. Das Adsorptionsmittel wird im Stickstoff-Wasserstoffstrom bei ca. 220°C reaktiviert, wobei je nach Wärmetönung zunächst 1 Vol- % Wasserstoff, am Ende 50 Vol-% Wasserstoff zugemischt werden. Danach werden die Katalysatorbetten im Stickstoffstrom abgekühlt. Die Rohre werden dann in Reihe geschaltet, wobei zwischen den Reaktoren und am Ende jeweils ein Probenahmeventil angebracht ist. Die Betten werden durch Beheizung der Rohrwände auf eine Temperatur von 80° C gebracht und mit einem Gemisch durchströmt, das ca. 12 Gew-% 1-Buten, ca. 38 Gew-% trans-2-Buten, ca. Gew-23 % cis-2-Buten und ca. 27 Gew-% n-Butan enthält. Als Verunreinigung enthält das Material im Mittel 5 mg/kg an Schwefel überwiegend in Form von Dimethyldisulfid. Die Belastung der Adsorberbetten beträgt 85 kg/h, der Schwefeleintrag also etwa 425 mg/h.

[0070] Der Schwefel wird ausweislich der Analysen zunächst bereits im ersten Reaktor quantitativ aus dem Gemisch entfernt. Ab einer Betriebszeit von 3300 Stunden steigt der Schwefelgehalt am Ausgang des ersten Reaktors schnell an. Dieser scharfe Durchbruch entspricht einer adsorbierten Schwefelmenge von etwa 1400 g oder einer Schwefelaufnahme des Adsorbers von etwa 14 Gew.-%. Der Durchbruch nach dem zweiten Reaktor erfolgt nach etwa 6800 Stunden, der nach dem dritten Reaktor nach ca. 9500 Stunden. Die Reinigungsbetten haben zu diesem Zeitpunkt insgesamt ca. 4,05 kg Schwefel aufgenommen, entsprechend einer mittleren Aufnahme von 13.45 Gew.-% bezogen auf das frisch eingefüllte Adsorptionsmittel.

[0071] Nach dem Ende dieses Versuchs werden die Betten mit warmem Stickstoff gespült und anschließend mit kaltem Stickstoff-Luft-Gemisch vorsichtig oxidiert, bis in reiner Luft keine wesentliche Wärmetönung mehr erfolgt. Das Adsorptionsmittel kann im wesentlich unversehrt und mit noch hinreichender Festigkeit entnommen werden.

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 3914817 C2 [0002, 0029]
- DE 102008007081 A1 [0006]
- DE 3914817 [0017]
- EP 1029839 [0017]
- DE 102004018753 [0017]
- DE 19845857 A1 [0029]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- K. -D. Wiese, F. Nierlich, DGMK-Tagungsbericht 2004-3, ISBN 3-936418-23-3 [0006]
- Behr, Falbe, Freudenberg, Keim: 1,3-diketonen as active ligands in the nickel-catalyzed linear oligomerization of olefins. Israel J. Chemistry 27 (1986), 277-279 [0016]
- OCTOL®-Prozess ist in Hydrocarbon Process., Int. Ed. (1986) 65 (2. Sect.1), Seiten 31 bis 33 [0017]

Patentansprüche

1. Verfahren zur katalytischen Oligomerisierung von olefinischen Kohlenwasserstoffen mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen mit den folgenden Schritten:

- a) Bereitstellen eines Gemisches, welches neben den zu oligomerisierenden Kohlenwasserstoffen Begleitstoffe enthält;
- b) Reinigen des Gemisches durch Kontaktieren des Gemisches mit einem Reinigungsbett;
- c) Oligomerisieren der Kohlenwasserstoffe durch Kontaktieren des gereinigten Gemisches mit dem Katalysator;

dadurch gekennzeichnet,

d) dass das Reinigungsbett ein festes Adsorptionsmittel umfasst, welches zu mindestens 10 Gew.-% metallisches Nickel enthält und welches an Luftatmosphäre, unter Normaldruck und bei einer Temperatur von 20°C pyrophore Eigenschaften zeigt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** dass das Adsorptionsmittel eine metallische Nickeloberfläche von mindestens 3 m²/g, bevorzugt 9 m²/g, bestimmt mittels Wasserstoff-Chemiesorption.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet,** dass es sich bei dem Adsorptionsmittel um einen Verbundstoff handelt, welcher ein poröses, anorganisches Gerüstmaterial umfasst, das an seiner Oberfläche mit metallischem Nickel belegt ist, wobei der Nickelgehalt des Adsorptionsmittels 10 bis 70 Gew.-% beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet,** dass das Adsorptionsmittel die folgende, sich zu 100 % ergänzende Zusammensetzung aufweist:

- Nickel 15 bis 65 Gew.-%, bevorzugt 45 Gew.-%;
- Zinkoxid 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 28 Gew.-%;
- mindestens ein Oxid der Gruppe umfassend Siliciumoxid, Titandioxid, Aluminiumoxid 5 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 25 Gew.-%;
- Graphit weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt 2 Gew.-%;
- sonstige Komponenten weniger als 40 Gew.-%, bevorzugt 0 Gew.-%.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet,** dass beim Reinigen das Gemisch bei einer Temperatur von 30° bis 150°C, bevorzugt bei 80°C, in flüssiger Phase mit dem Reinigungsbett kontaktiert wird, wobei das Reinigungsbett aus einer Schüttung des Adsorptionsmittels mit einer Schüttdichte von 0.7 bis 1.5 kg/dm³, bevorzugt 1.15 kg/dm³ besteht.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei welchem das Adsorptionsmittel keine wesentliche katalytische Aktivität zur Oligomerisierung von Olefinen aufweist, insbesondere, dass die Oligomerisierung ausschließlich am Katalysator, nicht aber im Reinigungsbett erfolgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet,** dass das Adsorptionsmittel vor Gebrauch im Reinigungsbett mit einem Wasserstoffstrom bei einer Temperatur von 150 °C bis 400°C, bevorzugt 180°C bis 280°C, insbesondere 200°C bis 240°C aktiviert wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet,** dass das bereitgestellte Gemisch vor der Reinigung die folgende, sich zu 100 % ergänzende Zusammensetzung aufweist:

- 1-Buten 0.2 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 12 Gew.-%;
- trans-2-Buten 15 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 38 Gew.-%;
- cis-2-Buten 20 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 23 Gew.-%;
- n-Butan 25 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 27 Gew.-%;
- Wasserstoff 0 bis 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0.5 Gew.-%;
- Wasser 0 bis 0.01 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0.0005 Gew.-%;
- Verunreinigungen weniger als 0.5 Gew.-%.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet,** dass die Verunreinigungen schwefelhaltige Kohlenwasserstoffe umfassen, wobei der Anteil an schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffen im Gemisch zwischen 0.1 und 20 ppmw gerechnet als Schwefel beträgt.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet,** dass das Bereitstellen des Gemisches folgende Schritte umfasst:

- i) Bereitstellen eines C₄-Kohlenwasserstoffstroms;
 ii) zumindest teilweise Abtrennung von mindestens einer im C₄-Kohlenwasserstoffstrom enthaltenen Komponente, wobei die abgetrennte Komponente ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Isobutan, 1.3-Butadien, Isobuten, 1-Buten, Wasser.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass der C₄-Kohlenwasserstoffstrom die folgende, sich zu 100 % ergänzende Zusammensetzung aufweist:

- Isobutan 35 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 37 Gew.-%;
- n-Butan 10 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 13 Gew.-%;
- 1-Buten 10 bis 14 Gew.-%, bevorzugt 12 Gew.-%;
- Isobuten 12 bis 17 Gew.-%, bevorzugt 15 Gew.-%;
- cis-2-Buten 9 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 14 Gew.-%;
- trans-2-Buten 5 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 9 Gew.-%;
- 1.3-Butadien 0 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0.8 Gew.-%;
- Wasser 0 bis 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0.5 Gew.-%;
- Verunreinigungen, insbesondere Schwefel enthaltende Kohlenwasserstoffe von weniger als 0.5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0.01 und 0.2 Gew.-%;

oder

dass der C₄-Kohlenwasserstoffstrom die folgende, sich zu 100 % ergänzende Zusammensetzung aufweist:

- Isobutan 0.6 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 7 Gew.-%;
- n-Butan 0.5 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-%;
- 1-Buten 9 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 13 Gew.-%;
- Isobuten 10 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 22 Gew.-%;
- trans-2-Buten 3 bis 7 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-%;
- cis-2-Buten 2 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 4 Gew.-%;
- 1.3-Butadien 25 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 44 Gew.-%;
- Wasser 0 bis 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0.5 Gew.-%;
- Verunreinigungen, insbesondere Schwefel enthaltene Kohlenwasserstoffe weniger als 0.5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0.01 und 0.2 Gew.-%.

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass olefinische Kohlenwasserstoffe mit vier Kohlenstoffatomen in der Flüssigphase an einem heterogenen, aluminium-, silicium- oder nickelhaltigen Katalysator bei Temperaturen von 0 bis 200 °C und bei absoluten Drücken von 1 bis 70 bar oligomerisiert wird, insbesondere, dass Butene zu Oktenen dimerisiert werden.

13. Verfahren zur Herstellung eines Adsorptionsmittels mit den folgenden Schritten:

- x) Bereitstellen eines porösen Gerüstmaterials aus Siliciumoxid und/oder Titandioxid und/oder Aluminiumoxid und/oder Graphit;
 y) Vermengen des Gerüstmaterials mit Nickeloxid und Zinkoxid;
 z) Reduktion des Nickeloxids zu metallischem Nickel.

14. Verwendung eines Adsorptionsmittels mit den folgenden Eigenschaften:

- α) es handelt sich bei dem Adsorptionsmittel um einen festen Verbundstoff, welcher ein poröses anorganisches Gerüstmaterial umfasst, das an seiner Oberfläche mit metallischem Nickel belegt ist,
 β) das Adsorptionsmittel weist die folgende, sich zu 100 % ergänzende Zusammensetzung auf:
- Nickel 40 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 45 Gew.-%;
 - Zinkoxid 25 bis 31 Gew.-%, bevorzugt 28 Gew.-%;
 - Siliciumoxid 23 bis 28 Gew.-%, bevorzugt 25 Gew.-%;
 - Graphit 1.8 bis 2.2 Gew.-%, bevorzugt 2 Gew.-%;
 - Verunreinigungen 0 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0 Gew.-%;
- χ) die metallische Nickeloberfläche auf dem Adsorptionsmittel beträgt mindestens 3 m²/g, bevorzugt 9 m²/g, bestimmt mittels Wasserstoff-Chemiesorption;
 δ) das Adsorptionsmittel zeigt an Luftatmosphäre, unter Normaldruck und bei einer Temperatur von 20°C pyrophore Eigenschaften;
 als Polzeifilter zur Entschwefelung von Gemischen unmittelbar vor Oligomerisierung im Gemisch enthaltener olefinischer Kohlenwasserstoffe mit drei bis sechs Kohlenstoffatomen.

15. Verwendung nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Adsorptionsmittel nach Anspruch 13 hergestellt wurde.

Es folgen keine Zeichnungen