



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2005 009 596 A1 2006.08.31

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2005 009 596.8

(22) Anmeldetag: 28.02.2005

(43) Offenlegungstag: 31.08.2006

(51) Int Cl.⁸: C07C 6/00 (2006.01)

C07B 63/00 (2006.01)

C07B 63/04 (2006.01)

B01D 15/00 (2006.01)

C07C 7/12 (2006.01)

C07C 5/05 (2006.01)

C07C 7/08 (2006.01)

C07C 11/08 (2006.01)

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:

Schubert, Markus, Dr., 67063 Ludwigshafen, DE;

Stephan, Jürgen, Dr., 68163 Mannheim, DE;

Poplow, Frank, Dr., 51491 Overath, DE;

Heidemann, Thomas, Dr., 68519 Viernheim, DE;

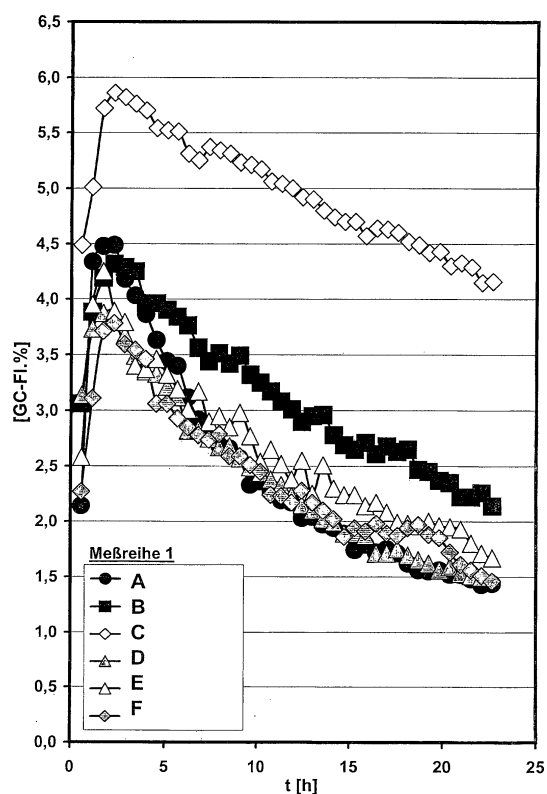
Diehlmann, Uwe, 67454 Haßloch, DE; Maltry,

Michaela, 67240 Bobenheim-Roxheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Verfahren zur Metathese umfassend die Reinigung der Ausgangsstoffe

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von einer Verbindung oder eine Mischung von Verbindungen mit einer nicht-aromatischen C-C-Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung (Verbindung A) aus einer anderen Verbindung oder einer Mischung anderer Verbindungen mit einer nicht-aromatischen C-C-Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung (Verbindung B), indem man I. in Schritt (I) die Verbindung (B) von Verunreinigungen befreit, indem man sie mit einem Adsorptionsmittel in Kontakt bringt, das mindestens 3 Gew.-% Aluminiumoxid enthält und bei Temperaturen von 450 bis 1000°C aktiviert wurde (Adsorptionsmittel X), und II. in Schritt (II) die gemäß Schritt (1) von Verunreinigungen befreite Verbindung (B) mit einem Metathesekatalysator unter für Metathesereaktionen üblichen Bedingungen in Kontakt bringt.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von einer Verbindung oder einem Gemisch von Verbindungen mit einer nicht-aromatischen C-C-Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung durch Metathese und vorherige Reinigung von einer Verbindung oder einem Gemisch von Verbindungen mit einer nicht-aromatischen C-C-Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung.

Stand der Technik

[0002] Die Metathese von nicht-aromatischen ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen ist eine seit langem etablierte Methode, um C-C-Verbindungen aufzubrechen und neu zu knüpfen (z. B. Mol, J. C., Chapt. 4.12.2 „Alkene Metathesis“ in „Handbook of Heterogeneous Catalysis“, Eds. Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J., VCH, Weinheim 1997; Weissermehl, K., Arpe, H.-J., Chapt. 3.4 „Olefin-Metathese“ in „Industrielle Organische Chemie“, 4. Aufl., VCH, Weinheim 1994). Für eine heterogen katalysierte Metathese wurden verschiedene Typen von Katalysatoren beschrieben. Für den Temperaturbereich bis zu ca. 120°C ist die Verwendung geträgerter Re_2O_7 - oder $\text{Re}(\text{CO})_{10}$ -Katalysatoren üblich (Mol, J. C., Chapt. 4.12.2 „Alkene Metathesis“ in „Handbook of Heterogeneous Catalysis“, Eds. Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J., VCH, Weinheim 1997). Bei etwas höheren Temperaturen von bis zu 400°C können der Literatur zufolge Katalysatoren auf Basis MoO_3 , CoO-MoO_3 , MoS_2 , $\text{Mo}(\text{CO})_6$ oder diverse geträgerte Mo-Komplexe angewandt werden, bei noch höheren Temperaturen von bis zu 540°C auch Systeme auf Basis WO_3 , WS_2 , $\text{W}(\text{CO})_6$ oder geträgerte W-Komplexe (Mol, J. C., Chapt. 4.12.2 „Alkene Metathesis“ in „Handbook of Heterogeneous Catalysis“, Eds. Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J., VCH, Weinheim 1997; Weissermehl, K., Arpe, H.-J., Chapt. 3.4 „Olefin-Metathese“ in „Industrielle Organische Chemie“, 4. Aufl., VCH, Weinheim 1994; Heckelsberg, L. F., Banks, R. L., Bailey, G. C., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 8 (1969), 259 – 261). Die Reaktion kann alternativ dazu prinzipiell auch an homogenen Katalysatoren durchgeführt werden, üblicherweise Ru-, Mo- oder W-Komplexe (Grubbs, Robert, H. (Hrsg.), Handbook of Metathesis, 1. Auflage August 2003 – ISBN – 3-527-30616-1 – Wiley-VCH, Weinheim)

[0003] Es ist dem Fachmann bekannt, dass Metathesekatalysatoren sehr empfindlich auf Verunreinigungen (Feedgifte) im Eduktstrom reagieren (Weissermehl, K., Arpe, N.-J., Chapt. 3.4 „Olefin-Metathese“ in „Industrielle Organische Chemie“, 4. Aufl., VCH, Weinheim 1994). Solche Feedgifte sind beispielsweise stark polare oder protische Verbindung wie etwas N- O- S- und halogenhaltige Komponenten (typische Beispiele hierfür sind Wasser, Alkohole, Ether, Ketone, Aldehyde, Säuren, Säurederivate, Amine, Nitrile, Thiole), Acetylene oder Diene, insbesondere Allene. Die Folge sind verminderte Aktivität und stark verkürzte Zyklus- bzw. Lebenszeiten der eingesetzten Metathesekatalysatoren.

[0004] Um die Feedgifte zu entfernen, sind verschiedene Techniken einsetzbar. Ein Teil der Verbindungen kann durch chemische Reaktion in unkritische Komponenten umgewandelt werden. Beispielsweise können in einer Selektivhydrierung Acetylene und Diolefine weitgehend aus einem Monoolefinstrom entfernt werden (Weissermehl, K., Arpe, H.-J., Chapt. 3.4 „Olefin-Metathese“ in „Industrielle Organische Chemie“, 4. Aufl., VCH, Weinheim 1994). Insbesondere heteroatomhaltige Komponenten werden bevorzugt durch Adsorption aus dem Eduktstrom entfernt. So wird in US 3,915,897 beispielsweise eine Kombination aus Kalziumhydrid, 13X-Molsieb und Magnesiumoxid zur Reinigung eines C_4 -Olefinstroms beschrieben. EP 1,280,749 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Alkoholen mit adsorptiver Entfernung von P-haltigen Verunreinigungen und Dienen aus einem Olefingemisch (C_6 bis C_{36}) an Zeolithe, Aluminiumoxiden oder Aktivkohlen.

[0005] Üblicherweise müssen diese Adsorbermaterialien vor Gebrauch bei Temperaturen von 200 – 250°C in einem Inertgasstrom aktiviert werden, um während der Lagerung adsorbiertes Wasser und CO_2 wieder zu desorbieren. Lediglich Erdalkalioxide, wie etwa MgO werden zuvor auf deutlich höhere Temperaturen gebracht, um oberflächlich gebildete Carbonate wieder zu zersetzen. Die technisch übliche Regenerierung des Adsorbermaterials (X) erfolgt ebenfalls durch Desorption bei Temperaturen von 200-250°C („Thermal Swing Adsorption“), in manchen Fällen auch lediglich durch Entspannung („Pressure Swing Adsorption“) (Bröschure „Sylobead“ der Fa. Grace GmbH & Co. KG, In der Hollerhecke 1, 67545 Worms/Germany). Für den Einsatz in speziellen chemischen Verfahren wurde auch bereits vereinzelt Regenerierungen unter drastischeren Bedingungen angegeben. So beschreibt etwa DE 198,45,857 etwa ein Verfahren zur Oligomerisierung von Monoolefinen, bei dem der Adsorber, vorzugsweise in oxidativer Atmosphäre, bei Temperaturen von bis zu 800°C regeneriert wird. EP 1,280,749 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Alkoholen, bei dem das Adsorberbett bei Temperaturen zwischen 200 und 600°C in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre regeneriert wird.

[0006] Für die Metathese von olefinischen C_4 -Schnitten an Re-haltigen Katalysatoren ist eine adsorptive Reinigung des Eduktstroms prinzipiell Stand der Technik. So nennt etwa DE 10013253 Molekularsiebe und hoch-

oberflächige Aluminiumoxide als prinzipiell geeignete Adsorbentien. In DE-A-10309070 werden vor insbesondere Molsiebe, beispielsweise 3Å oder 13X, als bevorzugte Adsorbentien für die Edukte einer solchen C₄-Olefinmetathesen genannt. Als geeignete Regenerierprozedur für das Molsieb wird die oxidative Behandlung bei Temperaturen zwischen 100 und 350°C genannt.

Aufgabenstellung

[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein wirtschaftliches Verfahren für die Metathese von Kohlenwasserstoffen mit mindestens einer nicht-aromatischen C-C-Mehrfachbindung bereitzustellen.

[0008] Demgemäß wurde ein Verfahren gefunden zur Herstellung von einer Verbindung oder einem Gemisch von Verbindungen mit einer nicht-aromatischen C-C-Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung (Verbindung A) aus einer anderen Verbindung oder Mischung anderer Verbindungen mit einer nicht-aromatischen C-C-Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung (Verbindung B), indem man

I. in Schritt (I) die Verbindung (B) von Verunreinigungen befreit, indem man sie mit einem Adsorptionsmittel in Kontakt bringt, das mindestens 3 Gew.-% Aluminiumoxid enthält und bei Temperaturen von 450 bis 1000°C aktiviert wurde (Adsorptionsmittel X) und

II. in Schritt (II) die gemäß Schritt (I) von Verunreinigungen befreite Verbindung (B) mit einem Metathesekatalysator unter für Metathesereaktionen üblichen Bedingungen in Kontakt bringt.

[0009] Bevorzugt handelt es sich bei der Verbindung (A) um Propen, 3-Hexen, Ethylen oder 2-Penten oder ein Gemisch hiervon. Zu deren Herstellung wird bevorzugt als Verbindung (B) eine C₄-Ausgangsverbindung wie 1-Buten, 2-Buten oder Ethylen oder ein Gemisch hiervon eingesetzt. Besonders bevorzugt handelt es sich bei Verbindung (B) um Butene und ggf. zusätzlich Ethen, wobei die Butene in Form einer Mischung mit Butenen eingesetzt werden.

[0010] Als Verbindung (B) kommen jedoch auch ungesättigte Ester, Nitrile, Ketone, Aldehyde, Säure oder Ether in Betracht, wie es beispielsweise in Xiaoding, X., Imhoff, P., von den Aardweg, C. N., and Mol, J. C., J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1985), p. 273 beschrieben ist.

[0011] Die vorgenannten C₄-Ausgangsverbindungen werden üblicherweise in Form eines sogenannten Raffinat II bereitgestellt. Bei dem Raffinat II handelt es sich um C₄-Schnitte, die im Allgemeinen einen Gehalt an Butenen von 30 bis 100, bevorzugt 40 bis 98 Gew.-% aufweisen. Neben den Butenen können vor allem noch gesättigte C₄-Alkane vorhanden sein. Die Gewinnung solcher Raffinate II ist allgemein bekannt und z.B. in der EP-A-1134271 beschrieben.

[0012] Insbesondere können 1-Buten enthaltende Olefinmischungen oder 1-Buten eingesetzt werden, das durch Abdestillieren einer 1-Buten reichen Fraktion aus Raffinat II, gewonnen wird. Aus der verbleibenden, an 2-Butenen reichen Fraktion kann ebenfalls 1-Buten gewonnen werden, indem man die 2-Buten reiche Fraktion einer Isomerisierungsreaktion unterwirft und anschließend destillativ in eine 1-Buten und eine 2-Buten reiche Fraktion auftrennt. Dieses Verfahren ist in der DE-A-10311139 beschrieben.

[0013] Besonders günstig können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Propen oder eine Mischung von Propen und 3-Hexen durch Metathese einer Mischung, die 2-Buten und Ethylen oder 1-Buten und 2-Butene enthält, sowie 3-Hexen und Ethylen durch Metathese von 1-Buten hergestellt werden. Entsprechende Verfahren sind im Detail in DE-A-19813720, EP-A-1134271, WO 02/083609, DE-A-10143160 beschrieben.

[0014] Im Allgemeinen wird die Verbindung (A) kontinuierlich hergestellt, indem man einen Stoffstrom aus der Verbindung (B) (Stoffstrom B) den Schritten (I) und (II) unterwirft.

[0015] Das Verfahren wird üblicherweise kontinuierlich durchgeführt, indem man die Verbindung (B) in Form eines Stoffstroms enthaltend Verbindung (B) (Stoffstrom B) bereitstellt und diesen gemäß Schritt I kontinuierlich durch ein in einen Reaktor eingebautes Schutzbett bestehend aus Adsorptionsmittel (X) (Schutzbett X) leitet, wodurch man einen gereinigten Stoffstrom (B) erhält und diesen anschließend gemäß Schritt II kontinuierlich durch ein in einen Reaktor eingebautes Katalysatorbett bestehend aus einem Metathesekatalysator leitet, wodurch man Verbindung (B) erhält.

[0016] Bevorzugt handelt es sich bei Stoffstrom (B) um einen C₄-Kohlenwasserstoffstrom (nachfolgend auch als "C₄-Eingangsstrom" bezeichnet).

- [0017]** Nach einer Verfahrensvariante wird der C₄-Eingangsstrom bereitgestellt, indem man
 (Ia) in Schritt (Ia) Naphtha oder sonstige Kohlenwasserstoffverbindungen einem Steamcracking- oder FCC-Prozess unterwirft und aus dem dabei gebildeten Stoffstrom eine C₄-Olefin-Mischung abzieht, die 1-Buten, 2-Buten, und mehr als 1000 Gew.-ppm Butadiene und ggf. Butine und ggf. Isobuten enthält und
 (IIa) aus der in Schritt (Ia) gebildeten C₄-Olefin-Mischung einen im wesentlichen aus, 1-Buten, 2-Butenen und ggf. Butanen und ggf. Isobuten bestehenden C₄-Kohlenwasserstoffstrom (Raffinat I) herstellt, indem man mittels Selektivhydrierung die Butadiene und Butine zu Butenen oder Butanen hydriert oder die Butadiene und Butine durch Extraktivdestillation soweit entfernt, dass der Gehalt an 1,3-Butadien maximal 1000 Gew.-ppm beträgt.
- [0018]** Nach einer anderen Verfahrensvariante der wird C₄-Eingangsstrom bereitgestellt, indem man
 (Ib) in Schritt (Ib) aus einem Butane enthaltenden Kohlenwasserstoffstrom durch Dehydrierung und nachfolgende Reinigung eine C₄-Olefin-Mischung herstellt, die 1-Buten, 2-Butene, und mehr als 1000Gew.-ppm Butadiene und ggf. Butine und ggf. Butanen enthält
 (IIb) aus der in Schritt (Ib) gebildeten C₄-Olefin-Mischung einen im wesentlichen aus Isobuten, 1-Buten, 2-Butenen und ggf. Butanen bestehenden C₄-Kohlenwasserstoffstrom (Raffinat I) herstellt, indem man mittels Selektivhydrierung die Butadiene und Butine zu Butenen oder Butanen hydriert oder die Butadiene und Butine durch Extraktivdestillation soweit entfernt, dass der Gehalt an 1,3-Butadien maximal 1000 Gew.-ppm beträgt.
- [0019]** Bei dem allgemein bekannten FCC-Prozess (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, Sixth Edition, 2000 Electronic Release, Chapter Oil Refining, 3.2. Catalytic Cracking) wird der entsprechende Kohlenwasserstoff verdampft und in der Gasphase mit einem Katalysator bei einer Temperatur von 450 bis 500°C in Kontakt gebracht. Der teilchenförmige Katalysator wird durch den im Gegenstrom geführten Kohlenwasserstoffstrom fluidisiert. Als Katalysator dienen üblicherweise synthetische kristalline Zeolithe.
- [0020]** Bei dem ebenfalls allgemein bekannten Steamcracking Verfahren (vgl. A. Chauvel, G. Lefebvre: Petrochemical Processes, 1 Synthesis -Gas Derivatives and Major Hydrocarbons, 1989 Editions Technip 27 Rue Ginoux 75737 Paris, France, Chapter 2) wird der Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf vermischt und je nach Verweilzeit auf Temperaturen von 700 bis 1200°C in Rohrreaktoren erhitzt und danach rasch abgekühlt und destillativ in einzelne Fraktionen getrennt.
- [0021]** Sofern der Gehalt an 1,3-Butadien in der gemäß Schritt (Ia) oder Schritt (Ib) gewonnenen C₄-Olefin-Mischung 5 Gew.-% oder mehr beträgt, geht man bevorzugt so vor, dass man den Gehalt an 1,3-Butadien mittels Extraktivdestillation bevorzugt auf einen Gehalt von 1000 Gew.-ppm bis 5 Gew.-% absenkt und den Gehalt an 1,3-Butadien anschließend mittels Selektivhydrierung weiter auf 1000Gew.-ppm oder weniger absenkt.
- [0022]** Verbindungen (B), die nach diesen oder anderen großtechnischen Verfahren bereitgestellt werden, enthalten häufig als Verunreinigung eine Verbindung aus der Gruppe bestehend aus Wasser, Alkohole, Ether, Ketone, Aldehyde, Säuren, insbesondere Carbonsäuren, Säurederivate, Amine, Nitrile, Thiole, Acetylene und Diene, insbesondere Allene. Der Anteil der Feedgifte an den Verbindungen (B) beträgt in Summe typischerweise 1 bis 1000 Gew.-ppm.
- [0023]** Das in Schritt (I) eingesetzte Adsorptionsmittel (X) enthält bevorzugt wenigstens zu 10 Gew.-%, beonders bevorzugt wenigstens zu 75 Gew.-% Aluminiumoxid. Das in Adsorptionsmittel (X) enthaltene Aluminiumoxid liegt bevorzugt in einer Phase, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus gamma-Al₂O₃, delta-Al₂O₃, theta-Al₂O₃ und eta-Al₂O₃, oder einer hydrathaltigen Vorstufe einer dieser Phasen vor. Bei den hydrathaltigen Vorstufe einer dieser Phasen handelt es sich beispielsweise um Böhmit, Pseudoböhmit oder Hydrargillit. Ganz besonders bevorzugt ist als Adsorptionsmittel (X) reines gamma-Aluminiumoxid.
- [0024]** Daneben kann das Adsorptionsmittel (X) noch Hilfsmittel oder weitere adsorptionsaktive Verbindungen enthalten, wie beispielsweise Alumosilikate, Aluminiumphosphate oder Erdalkalioxide, Erdalkalioxide oder SiO₂.
- [0025]** Vorteilhafterweise bringt man das Adsorptionsmittel (X), bevor es erstmalig mit Verbindung (B) in Kontakt kommt, mit einer anorganischen Mineralsäure, beispielsweise mit H₂SO₄, HCl, HClO₄, HNO₃, H₃PO₄, in Kontakt und entfernt die Mineralsäure anschließend wieder.
- [0026]** Die Aktivierung des Adsorptionsmittels (X), bevor es erstmalig mit Verbindung (B) in Kontakt kommt,

wird nachfolgend auch "Erstaktivierung" genannt.

[0027] Weiterhin hat es sich bewährt, Adsorptionsmittel (X) vor der Erstaktivierung mit einer Verbindung oder einem Gemisch von Verbindungen, die mindestens eines der Elemente W, Mo, Zr, Ti, Hf, Si, P, Fe, Nb, Ta, Mn und V enthält, in Kontakt zu bringen. Bevorzugt handelt es sich hierbei um Oxide oder Phosphate. Geeignet sind auch Precusoren dieser Verbindungen, d.h. Verbindungen, die sich bei der Aktivierung in die genannten Verbindungen umwandeln.

[0028] Ebenso kann im Bedarfsfall die Basizität des Adsorptionsmittels gesteigert werden, beispielsweise durch Dotierung mit Zink-, Alkali- oder Erdalkali-Verbindungen oder Verbindungen der Lanthanidenelemente wie deren Hydroxide oder Oxide in einer Menge von bevorzugt 100 bis 1000Gew.-ppm.

[0029] Das Adsorptionsmittel (X) weist bevorzugt wenigstens eine Oberfläche von 50 m²/g, bevorzugt mehr als 100 m²/g und wenigstens ein Porenvolumen von 0,3, bevorzugt mehr als 0,4 ml/g auf. Die Oberfläche wird bestimmt nach der Methode von Stephen Brunauer, Paul Emmett und Edward Teller gemäß DIN 66131. Das Porenvolumen wird bestimmt über Hg-Porosimetrie gemäß DIN 66133.

[0030] Üblicherweise wird das Adsorptionsmittel (X) als Festbett eingesetzt und liegt als Formkörper, beispielsweise Kugeln, Stränge oder Splitt, vor.

[0031] Das In-Kontakt Bringen des Adsorptionsmittels (X) mit der Verbindung (B) wird nachfolgend auch als "Adsorption" bezeichnet.

[0032] Die Aktivierung geschieht üblicherweise, indem man das Adsorptionsmittel (X) mit einem Gas, das eine Temperatur von 450 bis 1000, bevorzugt 500 bis 900, ganz besonders bevorzugt 550 bis 850°C aufweist, in Kontakt bringt. Bevorzugt erfolgt das In-Kontakt-bringen, indem man das Gas durch das Festbett (X) leitet.

[0033] Als Gase für die Aktivierung eignen sich Sauerstoff, Kohlendioxid, Luft, Stickstoff, Erdgas oder Mischungen derselben.

[0034] Bevorzugt wird die Aktivierung so lange vorgenommen, bis das Gewicht des Adsorptionsmittels (X) sich durch die Aktivierung nicht mehr weiter erniedrigt und auf dem Adsorptionsmittels (X) praktisch kein Kohlenstoff oder keine kohlenstoffhaltige Verbindungen mehr adsorbiert ist. Das Fehlen von Kohlenstoff oder kohlenstoffhaltige Verbindungen kann auf einfache Weise mittels Elementaranalyse überprüft werden.

[0035] Die Adsorption wird bevorzugt bei Temperaturen von 0 bis 150°C vorgenommen, besonders bevorzugt von 20 bis 110°C, insbesondere zwischen 20 und 50°C. Die Adsorption erfolgt üblicherweise bei Drücken von 2 bis 100 bar, bevorzugt von 5 bis 50 bar. Der Stoffstrom (B) wird bevorzugt in flüssiger Phase über das Schutzbett (X) geleitet.

[0036] Bevorzugt beträgt der zeitliche Abstand zwischen Aktivierung und Adsorption weniger als 10 Tage, besonders bevorzugt weniger als 5 Tage und besonders bevorzugt weniger als 1 Tag.

[0037] Nach der Aktivierung und vor der Adsorption ist darauf zu achten, dass das Adsorptionsmittel (X) nicht mehr mit einer Gasatmosphäre in Kontakt kommt, die mehr als 1000 vol.-ppm eines Gases, ausgesucht aus der Gruppe bestehend aus Kohlendioxid und Wasserdampf besteht.

[0038] Das Adsorptionsmittel (X) ist meist nicht direkt einsatzfähig sondern wird mit Vorteil vor dem erstmaligen In-Kontakt Bringen des Adsorptionsmittels (X) mit der Verbindung (B), d.h. vor dem ersten Einsatz, aktiviert, um die volle Kapazität zu erlangen.

[0039] Im Allgemeinen wird es erforderlich sein, die Aktivierung des Adsorptionsmittels (X) nicht nur vor dem ersten Einsatz vorzunehmen sondern nach bestimmten Perioden der Adsorption. Die Aktivierung eines Adsorptionsmittels (X) oder Schutzbetts (X), das für einen gewissen Zeitraum mit einer Verbindung (B) in Kontakt gebracht worden ist, wird nachfolgend auch als "Regenerierung" bezeichnet. Die Regenerierung ist spätestens dann erforderlich, wenn die Verunreinigungen nicht mehr von Adsorptionsmittel (X) adsorbiert werden, weil dessen Kapazität erschöpft ist. Im Allgemeinen ist eine Regenerierung nach einem Zeitraum von 1 Stunde bis 4 Monaten erforderlich.

[0040] Insbesondere dann, wenn auf dem Adsorptionsmittel (X) höhermolekulare kohlenstoffhaltige Verbindungen

dungen adsorbiert sind, ist es empfehlenswert, die Aktivierung mit einem sauerstoffhaltigen Gasstrom vorzunehmen. Dabei werden die kohlenstoffhaltigen Verbindungen zu Kohlendioxid oxidiert und entfernt. Die Regenerierung erfolgt in diesem Fall bevorzugt in der Weise, dass man das In-Kontakt-bringen von Schutzbett (X) mit Verbindung (B) unterbricht und bei einer Temperatur von 0 bis 450°C einen inerten Gasstrom durch das Schutzbett (X) leitet und ggf. anschließend bei einer Temperatur von 450 bis 700°C einen sauerstoffhaltigen Gasstrom durch das Schutzbett (X) leitet.

[0041] Als sauerstoffhaltiger Gasstrom kommt ein Gasstrom in Betracht, der außer den vorgenannten Bestandteilen des inerten Gasstroms 0,05 bis 20 Gew.-% Sauerstoff enthält.

[0042] Die Metathesereaktion in Schritt (II) ist unkritisch und kann wie üblich durchgeführt werden (siehe z. B. Mol, J. C., Chapt. 4.12.2 „Alkene Metathesis“ in „Handbook of Heterogeneous Catalysis“, Eds. Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J., VCH, Weinheim 1997; Weissermehl, K., Arpe, H.-J., Chapt. 3.4 „Olefin-Metathese“ in „Industrielle Organische Chemie“, 4. Aufl., VCH, Weinheim 1994)

[0043] Als Metathesekatalysator wird in Schritt (II) bevorzugt ein Metathesekatalysator eingesetzt, der wenigstens eine Verbindung, enthaltend wenigstens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Re, W und Mo enthält.

[0044] Bevorzugt wird in Schritt (II) als Metathesekatalysator ein Katalysator eingesetzt, der Rheniumoxid auf Aluminiumoxid enthält und die Metathesereaktion in der flüssigen Phase bei einer Temperatur von 0 bis 120°C durchgeföhrt.

[0045] Besonders bevorzugt sind Katalysatoren mit einem Gehalt von wenigstens 0,3 wt.-% Re-Atomen, ganz besonders bevorzugt mit einem Gehalt von wenigstens 1 wt.-% Re-Atome. Übliche Reaktionstemperaturen an Re-haltigen Katalysatoren sind von 0 bis 150°C, bevorzugt von 20 bis 110°C. Übliche Reaktionsdrücke sind 2 bis 100 bar, bevorzugt 5 bis 50 bar, besonders bevorzugt zwischen 20 und 40 bar.

[0046] Häufig wird bei der Umsetzung von substituierten Olefinen ein sogenannter Co-Katalysator, beispielsweise Zinn-, Blei- oder Aluminiumalkyle eingesetzt, um die Aktivität zusätzlich zu steigern.

Ausführungsbeispiel

Experimenteller Teil

Vergleichende Messungen an einem Rohrreaktor mit Raffinat II als Feed

[0047] In einen Rohrreaktor (Metathesereaktor) wurde ein zuvor frisch aktivierter Metathesekatalysator (10 Gew.-% Re_2O_7 auf einem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger eingefüllt). Vor den Katalysator konnte noch ein zu testendes Adsorptionsmittel eingefüllt werden (ebenfalls zuvor frisch aktiviert) bzw. für Referenzversuche eine gleiche Menge Steatit-Kugeln. Das Verhältnis (g/g) von Adsorptionsmittel zu Katalysator lag in den Versuchen zwischen 2:1 und 5:1.

[0048] Vor dem Metathesereaktor befand sich noch ein weiterer Rohrreaktor (Adsorberreaktor), der ebenfalls optional mit einem Adsorptionsmittel (> 100 g) gefüllt werden konnte.

[0049] Als Feed wurde Raffinat II (ein Gemisch enthaltend 1- und 2-Butene) eingesetzt, das zuvor bereits eine Stufe zur Selektivhydrierung durchlaufen hatte, so dass der Restgehalt an Dienen weniger als 15 ppm betrug. Da mit einer Eduktflasche jeweils nur wenige Messungen gefahren werden konnten, die Zusammensetzung der Flaschen aber leichten Schwankungen unterworfen war, können nur Messungen derselben Messreihe (d.h. mit der gleichen Flasche) unmittelbar miteinander verglichen werden. Vergleiche zwischen verschiedenen Messreihen sind nur möglich, wenn eine Referenzmessung jeweils zu einem vergleichbaren Ergebnis führt.

[0050] Als Folge der Metathesereaktion (Bedingungen 40°C, 35 bar) bilden sich aus dem Butene-Gemisch Propen, 2-Pentene und 3-Hexene als Produkt. Das Produktgemisch wurde mittels on-line GC (FID) über eine Laufzeit von ca. 20 h verfolgt (s. Figuren mit Meßreihen 1 bis 5). Die fortschreitende Desaktivierung wird vorwiegend auf das Vorhandensein von Feedgiften zurückgeföhrt, die trotz vorhergehender Reinigungsstufen nach wie vor in geringen Konzentrationen (typ. ppm-Bereich) vorhanden sind. Eine verbesserte Wirkung von Adsorptionsmitteln macht sich idealerweise durch beides, eine höhere Anfangsaktivität und eine Verlangsa-

mung der Desaktivierung (d. h. eine höhere Aktivität nach einer gewissen Zeitdauer t) bemerkbar. Von den entstehenden Produkten wird repräsentativ nur der Anteil an trans-3-Hexen (entstanden aus der Selbstmetathese von 1-Buten) als Funktion der Zeit dargestellt. Die zeitlichen Verläufe der anderen Produkte zeigen jedoch genau dieselben Effekte.

[0051] Es ist zu erkennen, dass bei Einsatz aller aluminiumoxidhaltiger Adsorbentmaterialien (X1 – X5) nach einer Aktivierung bei Temperaturen oberhalb 400°C eine deutliche Verbesserung der Katalysatoraktivität bzw. eine Verringerung der Desaktivierung eintritt. Es kann sogar auf das zusätzliche Molsieb im Adsorbentreaktor ganz verzichtet werden (Messung Q). Eine derartige Aktivierung des Molsiebs bei hohen Temperaturen (Messung S) zeigt dagegen keine signifikante Verbesserung.

Messung	Gasfl. Nr.	Vorbett (Adsorbentreaktor)	Aktivierung Vorbett [°C]	Adsorbentmittel (Metathesereaktor)	Aktivierung Adsorbentmittel [°C]	Feedbelastung [g/g*h]	Vergleich (V) / erfindungsgem. (E)
A	1	13X-Molsieb	250	Steatit	-	17	V
B	1	13X-Molsieb	250	X1	-	17	V

Messung	Gasfl. Nr.	Vorbett (Adsorbentreaktor)	Aktivierung Vorbett [°C]	Adsorbentmittel (Metathesereaktor)	Aktivierung Adsorbentmittel [°C]	Feedbelastung [g/g*h]	Vergleich (V) / erfindungsgem. (E)
C	1	13X-Molsieb	250	X1	550	17	E
D	1	13X-Molsieb	250	Y1	250	17	V
E	1	13X-Molsieb	250	X2	300	17	V
F	1	13X-Molsieb	250	X3	300	17	V
G	2	13X-Molsieb	250	Steatit	-	25	V
H	2	13X-Molsieb	250	X1	550	25	E
I	2	13X-Molsieb	250	X4	550	25	E
J	3	13X-Molsieb	250	Steatit	-	25	V
K	3	13X-Molsieb	250	X1	550	25	E
L	3	13X-Molsieb	250	X5	550	25	E
M	4	13X-Molsieb	250	Steatit	-	25	V
N	4	13X-Molsieb	250	X2	350	25	V
O	4	13X-Molsieb	250	X2	450	25	E
P	4	13X-Molsieb	250	X2	550	25	E
Q	4	X2	550	Steatit	-	25	E
R	5	13X-Molsieb	250	Steatit	-	25	V
S	5	13X-Molsieb	550	Steatit	-	25	V

X1	D10-10, 1.5 mm Stränge, BASF AG ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), Charge mit 900 ppm Na
Y1	3A-Molsieb (Alumosilikat)
X2	Selexsorb CD, Fa. Almatix (Natriumaluminiumsilikat-Hydrat + $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)
X3	Selexsorb CDO, Fa. Almatix (Natriumaluminiumsilikat-Hydrat + $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)
X4	D10-10, 1.5 mm Stränge, BASF AG ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), Charge mit 100 ppm Na
X5	Alumina Spheres 1.0/160, Fa. Sasol ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von einer Verbindung oder eine Mischung von Verbindungen mit einer nicht-aromatischen C-C-Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung (Verbindung A) aus einer anderen Verbindung oder einer Mischung anderer Verbindungen mit einer nicht-aromatischen C-C-Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung (Verbindung B), indem man

I. in Schritt (I) die Verbindung (B) von Verunreinigungen befreit, indem man sie mit einem Adsorptionsmittel in Kontakt bringt, das mindestens 3 Gew.-% Aluminiumoxid enthält und bei Temperaturen von 450 bis 1000°C aktiviert wurde (Adsorptionsmittel X) und

II. in Schritt (II) die gemäß Schritt (I) von Verunreinigungen befreite Verbindung B mit einem Metathesekatalysator unter für Metathesereaktionen üblichen Bedingungen in Kontakt bringt.

2. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Aluminiumoxid in einer Phase, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus γ -Al₂O₃, δ -Al₂O₃, θ -Al₂O₃ und η -Al₂O₃ oder einer hydrathaltigen Vorstufe einer dieser Phasen, vorliegt.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Adsorptionsmittel (X) wenigstens 75 Gew.-% Aluminiumoxid enthält.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Aktivierung des Adsorptionsmittels (X) im Vakuum oder in einer Atmosphäre umfassend ein Gas, ausgewählt aus der Gruppe Kohlendioxid, Luft, Stickstoff und Erdgas oder Mischungen dieser Gase erfolgt.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei man das Adsorptionsmittel (X) vor der Aktivierung vor dem erstmaligen In-Kontakt-bringen von Verbindung (B) mit Adsorptionsmittel (X) mit einer anorganischen Mineralsäure in Kontakt bringt und die Mineralsäure wieder entfernt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Adsorptionsmittel (X) eine katalytisch wirksame Menge einer Alkali-, Erdalkali-, Lanthaniden- oder Zink-Verbindung enthält.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Adsorptionsmittel (X) wenigstens eine Oberfläche von 50 m²/g und wenigstens ein Porenvolumen von 0,3 ml/g aufweist.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei es sich bei Verbindung (B) um Butene und ggf. zusätzlich Ethen handelt, wobei die Butene ggf. in Form einer Mischung mit Butanen eingesetzt werden.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei es sich bei Verbindung (B) um 1-Buten, 2-Buten oder Ethylen oder ein Gemisch hiervon handelt und bei der Verbindung (A) um Propen, 3-Hexen, Ethylen oder 2-Penten oder ein Gemisch hiervon.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei man das Verfahren kontinuierlich durchführt, indem man die Verbindung (B) in Form eines Stoffstroms, enthaltend Verbindung (B) (Stoffstrom B) bereitstellt und diesen gemäß Schritt I kontinuierlich durch ein in einen Reaktor eingebautes Schutzbett, bestehend aus Adsorptionsmittel (X) (Schutzbett X) leitet, wodurch man einen gereinigten Stoffstrom (B) erhält und diesen anschließend gemäß Schritt II kontinuierlich durch ein in einen Reaktor eingebautes Katalysatorbett bestehend aus einem Metathesekatalysator leitet, wodurch man Verbindung (B) erhält.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei es sich bei Stoffstrom (B) um einen C₄-Kohlenwasserstoffstrom (C₄-Eingangsstrom) handelt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei man den C₄-Eingangsstrom bereitstellt, indem man Ia) in Schritt (Ia) Naphtha oder sonstige Kohlenwasserstoffverbindungen einem Steamcracking- oder FCC-Prozess unterwirft und aus dem dabei gebildeten Stoffstrom eine C₄-Olefin-Mischung abzieht, die 1-Buten, 2-Buten, und mehr als 1000 Gew.-ppm Butadiene und ggf. Butine und ggf. Isobuten enthält und IIa) aus der in Schritt (Ia) gebildeten C₄-Olefin-Mischung einen im wesentlichen aus 1-Buten, 2-Butenen und ggf. Butanen und ggf. Isobuten bestehenden C₄-Kohlenwasserstoffstrom (Raffinat I) herstellt, indem man mittels Selektivhydrierung die Butadiene und Butine zu Butenen oder Butanen hydriert oder die Butadiene und Butine durch Extraktivdestillation soweit entfernt, dass der Gehalt an 1,3-Butadien maximal 1000 Gew.-ppm beträgt.

13. Verfahren nach Anspruch 10, wobei man den C₄-Eingangsstrom bereitstellt, indem man Ib) in Schritt (Ib) aus einem Butane enthaltenden Kohlenwasserstoffstrom durch Dehydrierung und nachfolgende Reinigung eine C₄-Olefin-Mischung herstellt, die 1-Buten, 2-Butene und mehr als 1000 Gew.-ppm Butadiene und ggf. Butine und ggf. Butanen enthält

Ib) aus der in Schritt (Ib) gebildeten C₄-Olefin-Mischung einen im wesentlichen aus Isobuten, 1-Buten, 2-Butenen und ggf. Butanen bestehenden C₄-Kohlenwasserstoffstrom (Raffinat I) herstellt, indem man mittels Selektivhydrierung die Butadiene und Butine zu Butenen oder Butanen hydriert oder die Butadiene und Butine durch Extraktivdestillation soweit entfernt, dass der Gehalt an 1,3-Butadien maximal 1000Gew.-ppm beträgt.

14. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, wobei man, sofern der Gehalt an 1,3-Butadien in der gemäß Schritt (Ia) oder Schritt (Ib) gewonnenen C₄-Olefin-Mischung 5 Gew.-% oder mehr beträgt, den Gehalt an 1,3-Butadien mittels Extraktivdestillation auf einen Gehalt von 1000 Gew.-ppm bis 5 Gew.-% absenkt und den Gehalt an 1,3-Butadien anschließend mittels Selektivhydrierung weiter auf 1000Gew.-ppm oder weniger absenkt.

15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei man das In-Kontakt-Bringen von Verbindung (B) mit Adsorptionsmittel (X) in Schritt (I) bei einer Temperatur von 0 bis 150°C und einem Druck von 2 bis 100 bar durchführt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 15, wobei man das Aktivieren in Schritt (I) an einem Schutzbett (X) vornimmt, das zuvor 1 Stunde bis 4 Monate mit der Verbindung B in Kontakt gebracht wurde.

17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei man als Metathesekatalysator einen Katalysator einsetzt, der wenigstens eine Verbindung, enthaltend wenigstens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Re, W und Mo enthält.

18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei man in Schritt (II) als Metathesekatalysator einen Katalysator einsetzt, der Rheniumoxid auf Aluminiumoxid enthält und man die Metathesereaktion in der flüssiger Phase bei einer Temperatur von 0 bis 120°C durchführt.

19. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei man eine Verbindung (B) einsetzt, die als Verunreinigung eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, Alkohole, Ether, Ketone, Aldehyde, Säuren, insbesondere Carbonsäuren, Säurederivate, Amine, Nitrile, Thiole, Acetylene und Diene, insbesondere Allene enthält.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Fig. 1

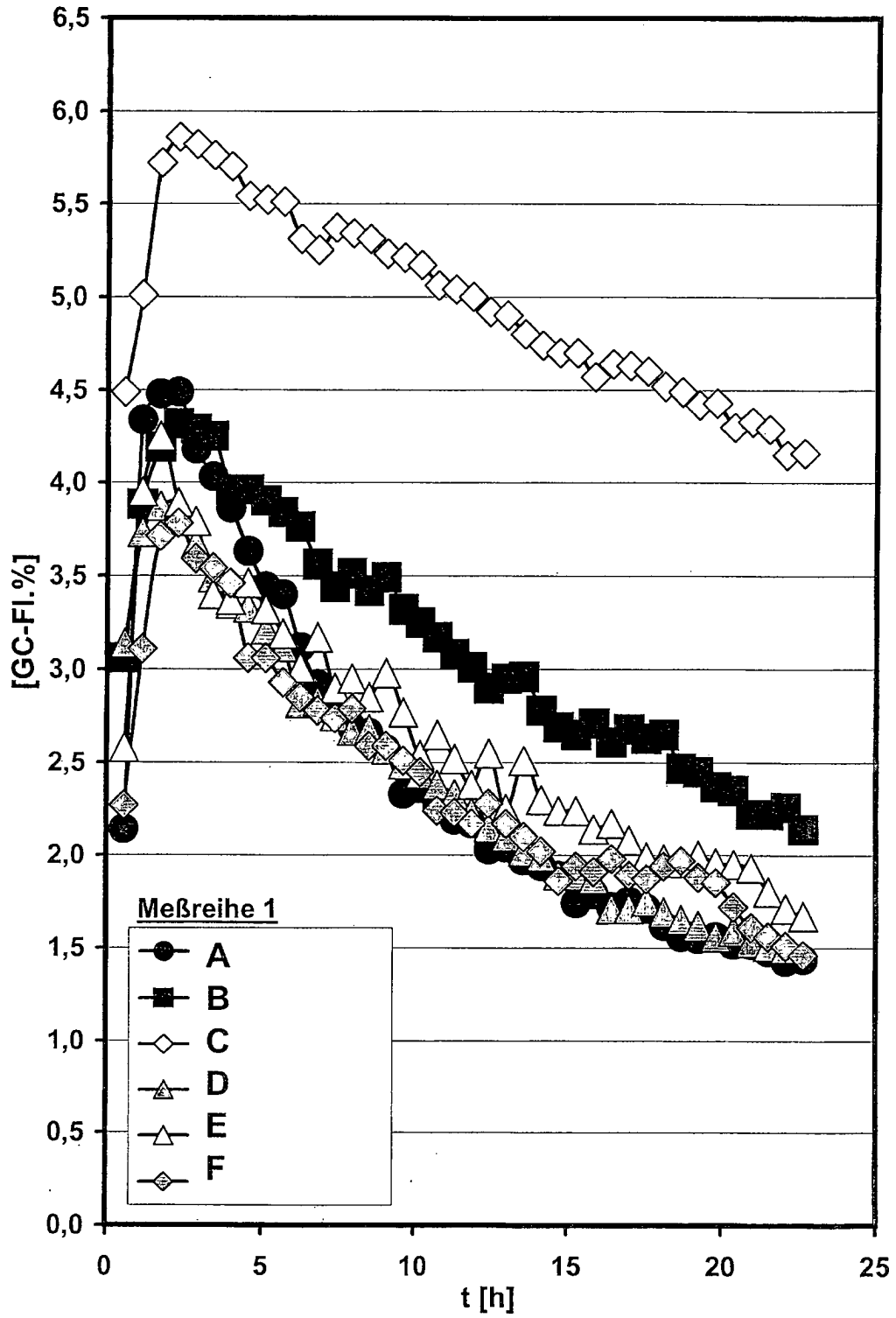


Fig. 2

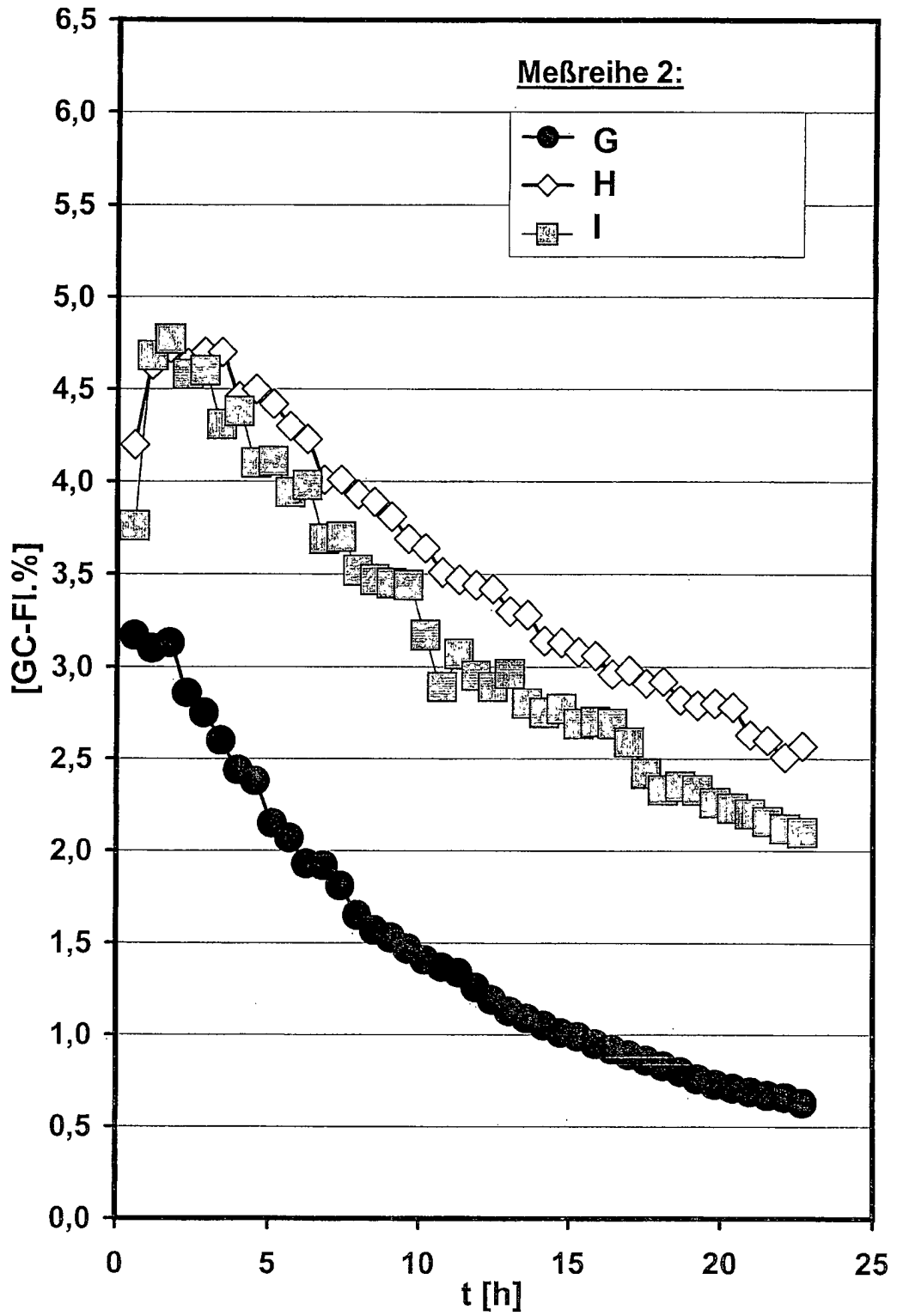


Fig. 3

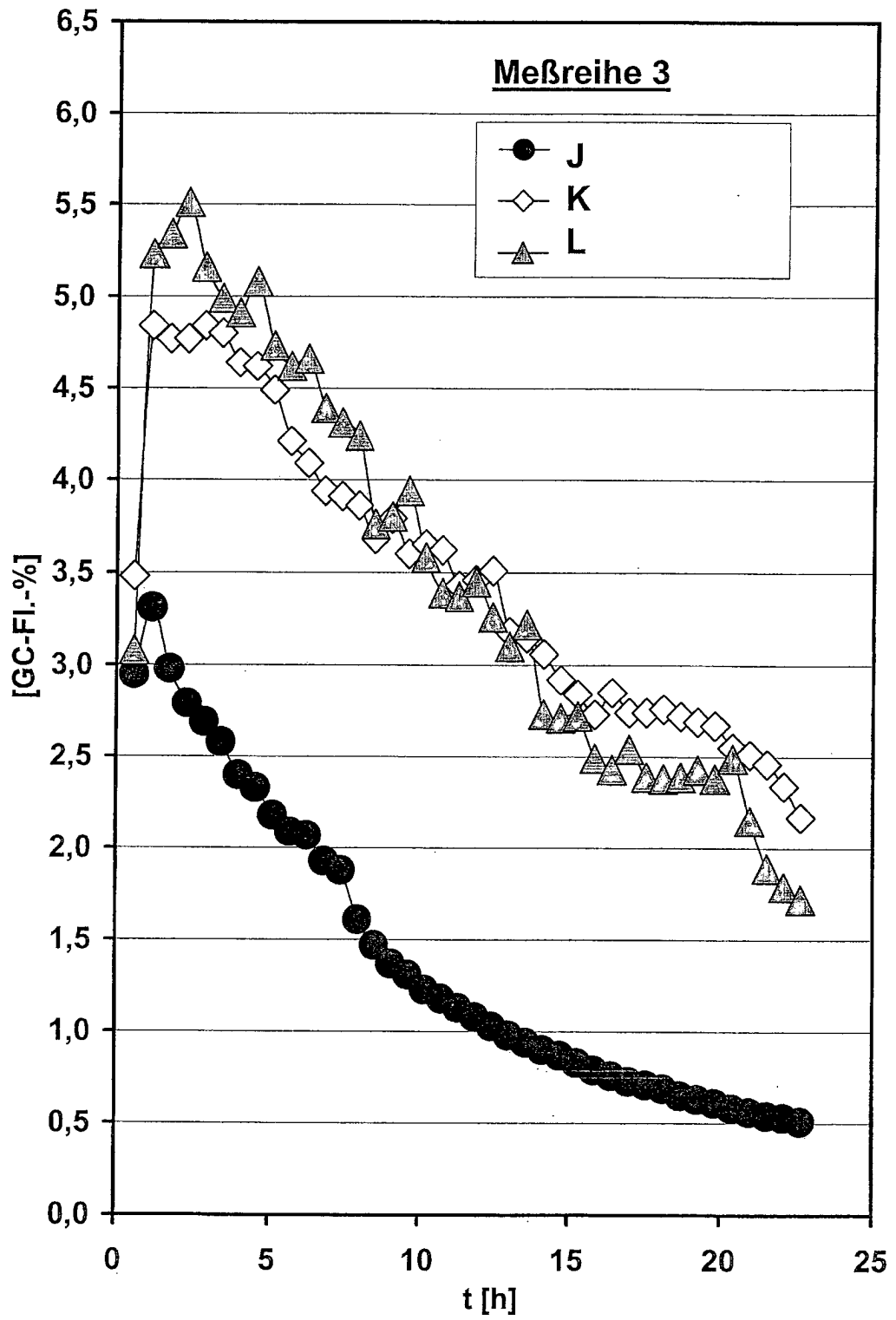


Fig. 4

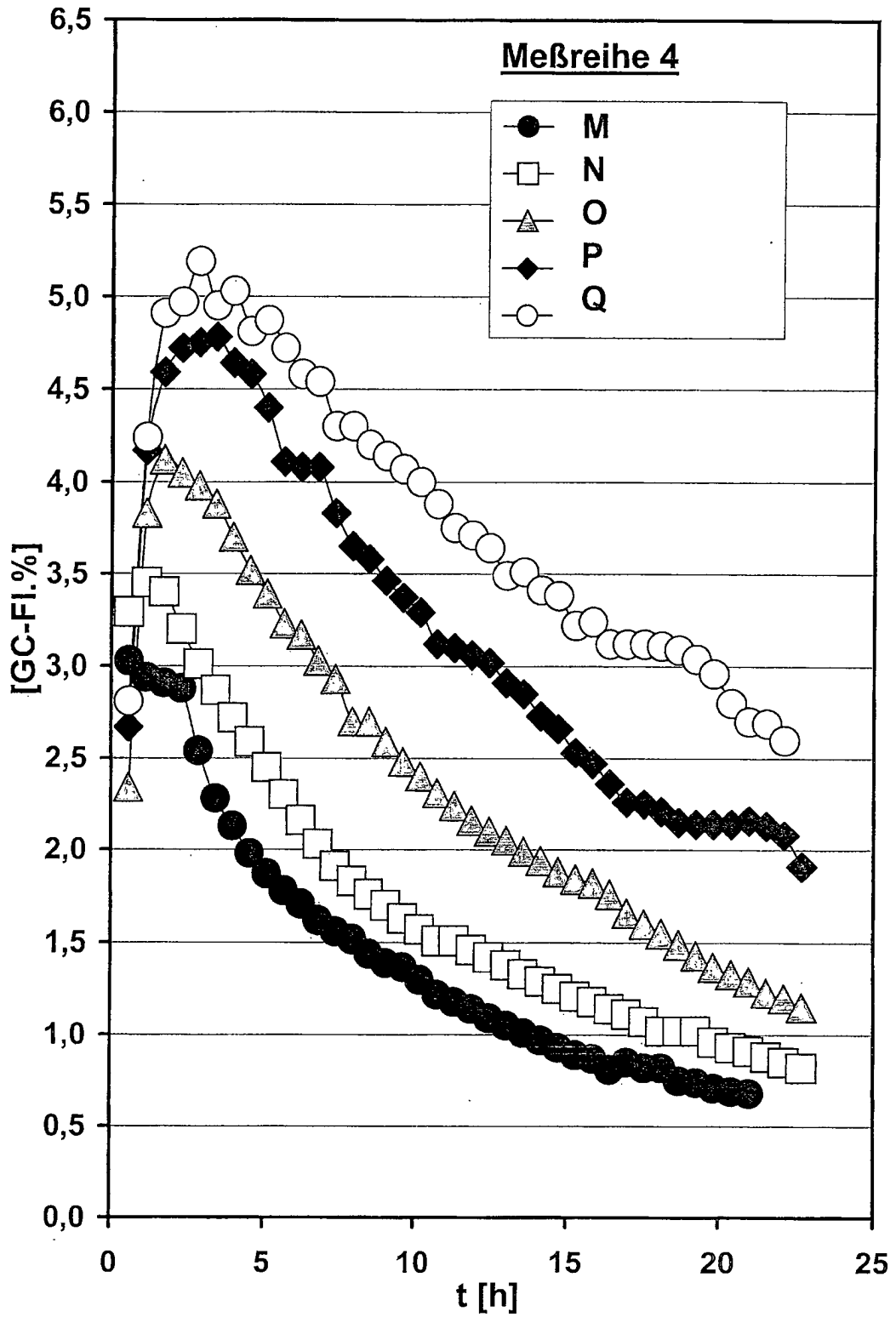


Fig. 5

