



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 29 841 T2 2004.07.29**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 880 388 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 29 841.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US96/20896**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 945 327.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 97/028874**

(86) PCT-Anmeldetag: **31.12.1996**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **14.08.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.12.1998**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **03.09.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.07.2004**

(51) Int Cl.7: **B01D 3/34**

C07C 41/00, C07C 43/00, B01J 8/04,

B01J 10/00

(30) Unionspriorität:

600251 12.02.1996 US

(73) Patentinhaber:

**Chemical Research & Licensing Co., Pasadena,
Tex., US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

**HEARN, Dennis, Pasadena, US; GILDERT, R.,
Gary, Pasadena, US; GROTEN, A., Willibrord,
Pasadena, US**

(54) Bezeichnung: **VERETHERUNGS-HYDRIERUNGSPROZESS**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Destillation für die Herstellung von tert.-Alkylethern, worin nicht umgesetztes Raffinat weitgehend frei von Butadien ist und zur Verwendung in Verfahren zur kalten Säurealkylierung und anderen Verfahren attraktiver ist.

Verwandte Information

[0002] Die Herstellung von tert.-Alkylethern durch die Reaktion von primärem Alkohol und eines Isoolefins ist auf dem Gebiet gut bekannt. Die Anwendung eines Destillationssäulenreaktors zur gleichzeitigen Reaktion und Destillation des Produktes aus den Reaktanten hat sich bei dieser normalerweise gleichgewichtsbegrenzten Reaktion als besonders nützlich erwiesen. Die Beschreibung des Verfahrens zur Anwendung des Destillationssäulenreaktors und Variationen davon wurde in den gemeinsam zuerkannten US-Patentschriften offenbart: 4 218 011; 4 232 177; 4 305 254; 4 504 687; 4 978 807; 5 118 873; 5 120 403; 5 248 836; 5 248 837 und 5 313 005. Die katalytische Destillation hat breite Anwendung für die Veretherung von Isoolefinen gefunden, die in mehreren der angegebenen Patentschriften beschrieben wurde.

[0003] Die US-P-5 431 888 offenbart einen Mehrzweck-Destillationssäulenreaktor, worin ein Hydrierungskatalysator für die Wasserstoffbehandlung an Isoolefin enthaltendem Leichtbenzin aus einer Spaltanlage mit Fließbettkatalysator zur Entfernung von Diolefinen und Mercaptanen unterhalb eines Katalysators für die Etherbildung angeordnet ist.

[0004] Normalerweise ist die Olefinbeschickung zu einem Methyl-tert-butylether (MTBE)-Prozess ein gemischter C₄-Strom, der Normal- und Isobutane, Normal- und Isobutene und einige Butadiene enthält. Das Isobuten (iC₄) reagiert bevorzugt mit Methanol unter Bildung des MTBE, wobei der Rest weitgehend inert bleibt. Die nicht umgesetzten C₄-Substanzen werden oftmals als Ausgangsmaterial für einen Prozess der kalten Säurealkylierung verwendet, bei dem Normalbutene mit Isobuten unter Bildung von Isooctan umgesetzt werden. Obgleich Butadien bei den zur Anwendung gelangenden Mengen die Etherbildung nicht beeinträchtigt, reagiert etwaiges Butadien in der Beschickung zu dem Alkylierungsprozess unter Bildung eines Schlammes und führt zu einem unerwünschten "Säureverbrauch". Es wäre daher besonders wünschenswert, dass das Raffinat von einer iC₄-Veretherung weitgehend von Butadien frei ist. Auch erfordert die Hauptkettenisomerisierung normaler C₄-Olefine zu Isobuten normalerweise die Entfernung von Butadien.

[0005] Das besondere Merkmal der vorliegenden Erfindung ist die Entdeckung, dass das Vorhandensein von Methanol in der Hydrierungszone die Hydrierung der Diene und die Reihenfolge von Katalysatoren nicht nachteilig beeinflusst.

Zusammenfassung der Erfindung

[0006] Die vorliegende Erfindung gewährt ein Verfahren, bei welchem ein Destillationssäulenreaktor mit einem Hydrierungskatalysator zur Anwendung gelangt, der als eine Destillationsstruktur in einem Destillationssäulenreaktor hinter einer Etherbildungsreaktion, wie in Anspruch 1 festgelegt wurde, bereitgestellt ist. Vorzugsweise wird die Hydrierung in einem über dem Katalysator für die Etherbildung angeordneten Bett ausgeführt, der als eine Destillationsstruktur bereitgestellt ist, worin Isoolefine bevorzugt mit Alkohol in dem unteren Veretherungsbett umgesetzt werden und Diene mit Wasserstoff in dem oberen Hydrierungsbett hydriert werden. Im Gegensatz zu den Erwartungen wurde die Hydrierung durch Methanol in der Hydrierungszone nicht gehemmt. Methanol kann azeotrop oder im Überschuss (gewöhnlich mit einem Überschuss von weniger als 10%) davon in der Hydrierungszone ohne merkliche Benachteiligung für die Hydrierung der Diene vorhanden sein.

[0007] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst das Verfahren einen katalytischen Destillationsprozess für die Herstellung von Methyl-tert-butylether (MTBE) aus der Reaktion von Reaktanten, die Isobuten in C₄-Strömen aufweisen, die Normalbutene, Butane und Butadien und Methanol (MeOH) aufweisen, indem eine Mischung der Reaktanten in die Reaktionsdestillationssäule unterhalb eines Bettes eines sauren Ionenaustausch-Harz-katalysators eingespeist wird, das eine erste Reaktionsdestillationszone darstellt. Wasserstoff kann in dem Destillationssäulenreaktor gemeinsam mit der gemischten Methanol/C₄-Beschickung eingespeist werden.

[0008] In der ersten (unteren) Reaktionsdestillationszone reagiert das Methanol bevorzugt mit dem Isobuten unter Bildung von MTBE, das gleichzeitig nach unten aus dem Bett abdestilliert wird. Die nicht umgesetzten und inerten C₄-Substanzen werden sodann nach oben in eine zweite (obere) Reaktionsdestillationszone nach oben abgesiedet, die einen Hydrierungskatalysator als eine Destillationsstruktur enthält, worin das Butadien bevorzugt mit Wasserstoff unter Erzeugung von Butenen und Butanen umgesetzt wird. Überraschenderweise

beeinträchtigen azeotrope Konzentrationen von Methanol in den C₄-Substanzen (etwa 4%) nicht die Butadien-Umwandlung, nachdem der Katalysator aktiviert worden ist.

[0009] Ganz überraschend führt der geringe Wasserstoff-Partialdruck, der in dem Destillationssystem verwendet wird, nicht zu einem Versagen der Hydrierung, was auf der Grundlage des hohen Wasserstoff-Partialdruckes zu erwarten gewesen wäre, der in dem Flüssigphasensystem angetroffen wird, die weltweit ein Standard sind. Das Phänomen der Kondensation, das in einer Destillation einen unumstößlichen Faktor darstellt, wird, wie man annimmt, zu der gleichen oder besseren Verfügbarkeit von Wasserstoff führen wie der Hochdruck in der Flüssigphase, d. h. der Wasserstoff wird in die Flüssigkeit so eingeführt, dass die Hydrierung erfolgt.

[0010] Die Beschickung für die Etherbildung kann C₄- bis C₆-Isoolefine und in der Regel Butene und Amylene enthalten, wobei es sich bei dem Alkohol um C₁- bis C₄-Monoole handeln kann und vorzugsweise Methanol und Ethanol. Die Diene sind Verunreinigungen und betragen in der Regel weniger als 1 Gew.-% und entsprechen in der Regel den Siedeanteilen der Kohlenwasserstoffbeschickung.

[0011] Obgleich die Etherbildung vorzugsweise auch eine katalytische Destillationsreaktion ist, kann der Abgang von jedem beliebigen Reaktor für die Etherbildung, wie beispielsweise ein Durchlauf-Flüssigphasereaktor oder ein Siedereaktor, direkt in einem Destillationsreaktor eingespeist werden, der die katalytische Destillations-Hydrierungszone enthält und bevorzugt in eine konventionelle Destillationszone unterhalb der Hydrierungszone. Die konventionelle Destillationszone kann in einer separaten Anlage enthalten sein und der Überkopfanteil in die Hydrierungszone eingespeist werden.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0012] Es zeigen:

[0013] **Fig. 1** ein vereinfachtes Fließschema des Verfahrens der vorliegenden Erfindung in schematischer Form;

[0014] **Fig. 2** eine graphische Darstellung, die die Hydrierungsleistung bei verschiedenen Werten des Wasserstoffdurchsatzes und der Butadien-Konzentration zeigt.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsform

[0015] Eine bevorzugte Ausführungsform nach dem in den Ansprüchen festgelegten Verfahren ist ein Verfahren für die Herstellung von Methyl-tert-butylether und der Hydrierung des im C₄-Strom enthaltenen Butadiens, der für die Etherifizierung verwendet wird, welches Verfahren die Schritte umfasst:

- (a) Zuführen eines ersten Stroms, der Isoalken und Dien enthält; eines zweiten Stroms, der Methanol enthält; sowie eines dritten Stroms, der Wasserstoff enthält, zu einem Destillationssäulenreaktor in eine Beschickungszone;
- (b) Kontaktieren der Ströme in einer Destillationszone der Etherbildungsreaktion, enthaltend einen Katalysator für die Etherbildung, um:
 - (i) mindestens einen Teil des Isobutens mit einem Teil des Methanols unter Bildung von Methyl-tert.-butylether selektiv umzusetzen,
 - (ii) den Methyl-tert.-butylether nach unten aus der Destillationszone der Etherbildungsreaktion abdestillieren und
 - (iii) Destillieren des nicht umgesetzten Isobuten, Methanol, Butadien und Wasserstoff nach oben aus der Destillationszone der Etherbildungsreaktion;
- (c) Kontaktieren des nicht umgesetzten Isobuten, Methanol, Butadien und Wasserstoff in einer Destillationszone der Hydrierungsreaktion, die einen Hydrierungskatalysator enthält, um einen Teil der Butadiene selektiv zu Butenen zu hydrieren;
- (d) Abziehen des Etherproduktes aus dem Destillationssäulenreaktor als Bodenprodukte; und
- (e) Abziehen eines Überkopfstroms aus dem Destillationssäulenreaktor, der einen verringerten Butadien-Gehalt im Vergleich zu dem Butadien-Gehalt des ersten Stroms hat.

[0016] In der Hydrierungsreaktion wie auch in der Etherbildungsreaktion ist die katalytische Destillation erstens ein Vorteil, weil die Reaktion gleichlaufend mit der Destillation abläuft, die Produkte der Anfangsreaktion und anderen Stromkomponenten aus der Reaktionszone so rasch wie möglich entfernt werden, was die Wahrscheinlichkeit von Nebenreaktionen vermindert. Zweitens, wird die Temperatur der Reaktion beim Siedepunkt der Mischung bei dem Systemdruck kontrolliert, da alle Komponenten siedend. Die Wärme der Reaktion erzeugt einfach ein stärkeres Aufkochen, im Wesentlichen jedoch bei einem vorgegebenen Druck keine Zunahme der Temperatur. Als Ergebnis kann die Kontrolle über die Reaktionsgeschwindigkeit und Verteilung der Produkte zum großen Teil dadurch erzielt werden, dass der Systemdruck reguliert wird. Außerdem bietet die Einstellung des Durchsatzes (Verweilzeit = stündlicher Flüssigkeitsdurchsatz⁻¹) eine weitere Kontrolle der Produktverteilung.

lung und bis zu einem gewissen Grad eine Kontrolle der Nebenreaktionen, wie beispielsweise der Oligomerisierung. Ein weiterer Vorteil, den diese Reaktion aus der katalytischen Destillation ziehen kann, ist der Wascheffekt, den der innere Rückfluss für den Katalysator bietet, wodurch ein Polymeraufbau und Verkokung vermindert werden. Ein innerer Rückfluss über einen Bereich von 0,4 bis 5L/D (Gewicht der Flüssigkeit unmittelbar unterhalb des Katalysatorbettes/Gewicht des Destillats) liefert hervorragende Ergebnisse.

[0017] Der Katalysator für die Etherbildung ist vorzugsweise ein saures Kationenaustauschharz, wie beispielsweise Amberlyst 15, das von Rohm and Haas Chemical Company geliefert wird. Eine geeignete katalytische Destillationsstruktur zur Verwendung hierin umfasst das Einbringen der Partikel des Kationenaustauschharzes in eine Vielzahl von Taschen eines Gewebes, das in dem Destillationssäulenreaktor durch ein offenmaschig gewirktes Drahtnetz aus rostfreiem Stahl gehalten wird, indem die zwei miteinander in spiralförmiger Form verdrillt werden. Dieses ermöglicht die erforderlichen Flüsse und verhindert einen Verlust von Katalysatoren. Das Gewebe kann aus jedem beliebigen Material sein, das in der Reaktion inert ist. Verwendbar sind Baumwolle oder Leinen, wobei jedoch ein Fiberglasgewebe oder "Teflontgewebe" bevorzugt sind.

[0018] Die Hydrierung ist die Reaktion von Wasserstoff mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung zur "Sättigung" der Verbindung. Diese Reaktion ist seit langem bekannt gewesen und wird in der Regel bei Überdrücken und mäßigen Temperaturen unter Anwendung eines großen Überschusses an Wasserstoff über einem Metallkatalysator ausgeführt. Unter den Metallen, von denen bekannt ist, dass sie die Hydrierungsreaktion katalysieren, sind Platin, Rhenium, Cobalt, Molybdän, Nickel, Wolfram und Palladium. In der Regel verwenden kommerzielle Formen des Katalysators Oxide dieser Metalle auf Trägern. Das Oxid wird zur aktiven Form entweder vor der Verwendung mit einem reduzierenden Mittel oder während der Anwendung durch Wasserstoff in der Beschickung reduziert. Diese Metalle katalysieren auch andere Reaktionen, vor allem die Dehydrierung bei erhöhten Temperaturen. Darüber hinaus können sie die Reaktion olefinischer Verbindungen mit sich selbst oder mit anderen Olefinen unter Erzeugung von Dimeren oder Oligomeren fördern, wenn die Verweilzeit zunimmt.

[0019] Die selektive Hydrierung von Kohlenwasserstoff-Verbindungen ist seit verhältnismäßig langer Zeit bekannt. Peterson, et al haben in "The Selective Hydrogenation of Pyrolysis Gasoline" vor der Petroleum Division of the American Chemical Society im September 1962 die selektive Hydrierung von C₄ und höheren Diolefinen diskutiert. Boitiaux, et al. präsentieren in "Newest Hydrogenation Catalyst", Hydrocarbon Processing, März 1985 einen allgemeinen, nicht freigegebenen Überblick über verschiedene Anwendungen von Hydrierungskatalysatoren, einschließlich die selektive Hydrierung eines Propylen-reichen Stroms und anderer Fraktionen. Konventionelle Hydrierungen in Flüssigphase, wie sie gegenwärtig praktiziert werden, erfordern hohe Wasserstoff-Partialdrücke mit in der Regel mehr als 1.400 kPa (200 psi) und häufiger im Bereich bis zu 2.800 kPa (400 psi) oder darüber. In einer Flüssigphasenhydrierung ist der Wasserstoff-Partialdruck im Wesentlichen der Systemdruck.

[0020] Der bevorzugte Hydrierungskatalysator ist ein Palladium-auf-Aluminiumoxid-Katalysator mit einem Palladium-Gehalt von etwa 0,5 Gew.-%. Der Hydrierungskatalysator wird in der Regel in Form kleiner Kügelchen oder Extrudate mit einem Durchmesser von 0,8 bis 6,4 mm (1/32 bis 1/4 inch) geliefert. Eine bevorzugte Katalysatorstruktur für die erfindungsgemäße Hydrierungsreaktion umfasst ein flexibles, halbstarres, offenmaschiges und röhrenförmiges Material, wie beispielsweise Maschendraht aus rostfreiem Stahl, der mit einem partikulären katalytischen Material in einer von mehreren Ausführungsformen gefüllt ist, wie sie neuerlich in Verbindung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren entwickelt wurden. Am meisten bevorzugt für die Struktur des Hydrierungskatalysators ist die in der US-P-5 431 890 beschriebene Struktur. Darin wird eine katalytische Destillationsstruktur in Form eines Bündels offenbart, das dadurch erzeugt wird, indem auf ein Drahtmaschensieb, wie beispielsweise einem Demisterdraht, der in einem Winkel zur Längsachse des Bündels angeordnet ist, mehrgliedrige geformte Strukturen oder solche aus einem Endlosrohr gelegt werden, so dass die aufgerollte Struktur, wenn der Maschendraht aufgerollt ist, eine neuartige und verbesserte katalytische Destillationsstruktur bildet. Das Rohr umfasst ein flexibles, halbstarres und offenmaschiges röhrenförmiges Element, das mit fein dispersen katalytischem Material gefüllt ist und die röhrenförmige Struktur alle 25 bis 305 mm (1 bis 12 inch) in der Länge eine Befestigungsvorrichtung aufweist, um eine mehrgliedrige Kette zu bilden.

[0021] Der Wasserstoffstrom befindet sich bei einem zu bewerkstelligenden Wasserstoff-Partialdruck von mindestens etwa 0,7 kPa bis weniger als 480 kPa (0,1 psia bis weniger als 70 psia) Absolutdruck und vorzugsweise weniger als 350 kPa (50 psia) und wird am bequemsten in die Reaktionsdestillationssäule zusammen mit den anderen Reaktanten eingespeist. Innerhalb der angegebenen Wasserstoff-Partialdrücke wird nicht mehr Wasserstoff eingesetzt, als zur Hydrierung der stark ungesättigten Verbindungen (Diene) erforderlich ist, da der Überschuss an Wasserstoff gewöhnlich abgelüftet wird. Dieses ist vorzugsweise ein Wasserstoff-Partialdruck im Bereich von etwa 0,7 bis 70 kPa (0,1 bis 10 psia) Absolutdruck und noch mehr bevorzugt nicht mehr als 48 kPa (7 psia). Optimale Ergebnisse sind im Bereich zwischen 100 und 140 kPa (0,5 und 5 psig) Wasserstoff-Partialdruck erhalten worden.

[0022] Einer der Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass die C₄-Substanzen aus einer Spaltanlage Fließbettkatalysator (FCCU) ohne Vorbehandlung verwendet werden können. Dieser

C₄-Strom enthält etwa 13,28 Gew.-% Isobuten mit bis zu 0,5 Gew.-% Butadien. Der Rest des Stromes sind weitgehend Butane und Normalbutene.

[0023] Bezug nehmend nun auf **Fig. 1**, wird eine der bevorzugten Ausführungsformen detaillierter beschrieben. Der Reaktor **10** wird bevorzugt als der in der US-P-4 950 803 beschriebene Reaktor betrieben, obgleich jede beliebige Vorreaktoranordnung zur Anwendung gelangen kann oder überhaupt kein Vorreaktor angewendet zu werden braucht. Über Rohrleitung **101** wird Methanol zugeführt und die FCCU-C₄-Substanzen über Rohrleitung **102**, die sich beide in Rohrleitung **104** vereinigen und in einen abwärts gerichteten Festbett-Führungsreaktor **10** eingespeist werden, der ein Bett aus dem sauren Kationenaustauschharz **26** enthält.

[0024] Der Abfluss aus dem Reaktor **10** wird über Rohrleitung **103** aufgenommen und in den Destillationssäulenreaktor **20** eingespeist. Der Destillationssäulenreaktor **20** verfügt über eine Sektion **28** zum Strippen unterhalb der Destillationszone der Etherbildungsreaktion **22**, die die Destillationsstruktur aus saurem Kationenaustauschharz enthält und die sich wiederum unterhalb einer Destillationszone der Hydrierungsreaktion **24** befindet, die die katalytische Destillationsstruktur zum Hydrieren enthält. In die Säule einbezogen ist außerdem eine Rektifikationszone **29** oberhalb der Hydrierungszone **24**. Wasserstoff wird über Rohrleitung **105** in die Beschickungsleitung in Säule **20** unterhalb der Zonen eingespeist, die den Katalysator enthalten, und wird dadurch mit den anderen Reaktanten vor dem Eintritt in die Hydrierungszone **24** gemischt.

[0025] Das Isobuten reagiert bevorzugt mit Methanol in der Destillationszone der Etherbildungsreaktion **22** unter Erzeugung von Methyl-tert-butylether, der höher siedend ist als entweder die C₄-Substanzen oder das Methanol und so nach unten in die Sektion zum Strippen **28** abdestilliert wird, wo etwaige C₄-Substanzen und Methanol siedend zurück in die Destillationszone der Etherbildungsreaktion **22** zur weiteren Reaktion nach oben gebracht werden.

[0026] Die nicht umgesetzten C₄-Substanzen und ein azeotropes Gemisch von Methanol (etwa 4%) werden nach oben in die Destillationszone der Hydrierungsreaktion **24** abgesiedet, wo das Butadien mit dem Wasserstoff reagiert, um den Butadien-Gehalt auf etwa 20 bis 100 gewichtsbezogene ppm herabzusetzen.

[0027] Der Ether wird aus dem Destillationssäulenreaktor **20** als Bodenprodukt über Rohrleitung **107** abgenommen. Die Kopfprodukte enthalten überwiegend nicht umgesetzte C₄-Substanzen, haben jedoch weniger als etwa 100 gewichtsbezogene ppm Butadien. Wenn der Destillationssäulenreaktor zuerst in Betrieb gesetzt wird, wird die Methanol-Konzentration in der Hydrierungszone **24** unterhalb von etwa 2 Gew.-% gehalten, bis der Hydrierungskatalysator aktiviert ist. Sobald der Hydrierungskatalysator aktiviert ist, lässt man die Konzentration bis zur azeotropen Menge von 4 Gew.-% ansteigen. Für jeden einzelnen Katalysator muss die Aktivierungsdauer ermittelt werden.

[0028] Die Kopfprodukte werden über Rohrleitung **108** abgenommen und die C₄-Substanzen in dem Kondensatabscheider **30** abgeschieden und in dem Destillatsammler **40** aufgenommen, wo etwaiges nicht kondensiertes Material abgetrennt und über Rohrleitung **111** zurückgeführt wird. Ein Teil der C₄-Substanzen kann in die Säule als Rückfluss über Rohrleitung **109** zurückgeführt oder als Produkt über Rohrleitung **110** entnommen werden. Der C₄-Überkopfstrom enthält weniger als etwa 100 gewichtsbezogene ppm Butadien und in einigen Fällen lediglich etwa 20 gewichtsbezogene ppm. In der Regel erhalten die Überkopfprodukte eine Wasserwäsche, um etwaiges Methanol zu entfernen, der für einen kalten sauren Alkylierungsprozess schädlich ist. Die C₄-Kopfprodukte oder Raffinat, die Normalbutene enthalten, können in einem kalten sauren Alkylierungsprozess verwendet werden.

[0029] Die Temperatur in jeder Reaktionsdestillationszone ist abhängig von dem Druck in dem Behälter. Bevorzugt wird ein Überkopfdruck zwischen 800 und 860 kPa (100 und 110 psig) Überdruck und liefert eine Reaktionstemperatur in der Etherbildungszone zwischen 30° und 955°C (90° und 175°F) und eine Temperatur im Inneren der Hydrierungszone zwischen 29° und 80°C (85° und 170°F).

Beispiel

[0030] Es wurde ein Reaktionssystem entsprechend der Darstellung in **Fig. 1** aufgebaut. Der katalytische Destillations(CD)-säulenreaktor weist eine Sektion zum Strippen von 15 m (fünfzig Fuß) auf, die mit Pall-Ringen gefüllt ist. Der Durchmesser der Sektion zum Strippen betrug 100 mm (4 inch) unterhalb der Einspeisungsstelle und 80 mm (3 inch) oberhalb der Einspeisungsstelle. Der Dampf aus der Sektion zum Strippen wurde zu einer Reaktionszone mit einem Durchmesser von 80 mm (3 inch) geleitet, die über 2 Betten einer katalytischen Destillationsstruktur verfügte. Die unteren 6 m (zwanzig Fuß) der Reaktionszone waren mit saurem Kationenaustausch-Harz katalysator in den beschriebenen Gewebesäcken gefüllt. Die Einspeisungsstelle des CD-Reaktors befand sich unterhalb des Harzkatalysators. Unmittelbar oberhalb des Katalysators für die Etherbildung war die Säule mit 7 m (fünfundzwanzig Fuß) Palladium-auf-Aluminiumoxid-Katalysator in Maschendrahtbehältern entsprechend der vorangegangenen Beschreibung gefüllt. Die Flüssigkeit aus der Reaktionszone (der mittlere Rücklauf) wurde direkt nach unten in die Sektion zum Strippen geleitet, wobei eine Probe entnommen wurde und mit Hilfe der IR auf Methanol-Gehalt analysiert wurde.

[0031] Die Kohlenwasserstoffbeschickung in dem Führungsbettreaktor war C₄-FCC. Die Isobuten-Konzentra-

tion betrug im Mittel **12** bis **13** Gew.-%. Die Konzentration des Butadiens in der Beschickung betrug im Mittel 0,5 Gew.-% (etwa 0,3% bis 0,6 Gew.-%). Sofern höhere Konzentrationen erforderlich waren, wie in **Fig. 2** gezeigt wird, wurde der Beschickung technisch reines 1,3-Butadien zugesetzt. **Fig. 2** zeigt den Einfluss der Kohlenwasserstoff-Aufgabegeschwindigkeit auf die Butadienumwandlung bei verschiedenen Werten der Butadien-Konzentration. Der Wasserstoff war technisch rein (99,95% H₂). Mercaptane betragen weniger als 2 ppm und die Acetonitril-Konzentrationen betragen im Mittel 20 ppm. Das Methanol hatte eine Reinheit von 99,9%. [0032] Die Säule wurde mit einem Überkopfdruck von 760 kPa (110 psia) Absolutdruck betrieben. Das Methanol wurde in die Anlage eingespeist, um einen Azeotrop-Wert von etwa 4 Gew.-% im Überkopfprodukt zu erzeugen, nachdem der Hydrierungskatalysator aktiviert worden war. [0033] Die mittlere Isobuten-Gesamtumwandlung für den Durchlauf in der CD-Reaktor-Etherbildungszone war größer als 90%. Die mittleren Isobutenumwandlungen bezogen auf die MTBE-Ausbeute und die Isobuten-Gesamtbeschickung zu der Anlage wurden mit 98,0% berechnet. **Fig. 2** zeigt, dass das C₄-Raffinat in Gegenwart von Methanol bis zu weniger als 100 gewichtsbezogene ppm Butadien aus einem Beschickungsgasstrom hydriert werden kann, der bis zu 0,5 Gew.-% (5.000 gewichtsbezogene ppm) Butadien enthält. Ein typischer Durchlauf für den CD-Reaktor wird in der folgenden Tabelle beschrieben.

Tabelle

Betriebsstunden	446				926			
Bedingungen								
Druck, kPa (PSIA)	758	(110)			758	(110)		
Temp., °C (°F)	141	(285)			143	(290)		
BTMS	66	(151)			69	(156)		
	67-52	(152-125)			68	(154)		
Kat. Zone	52	(125)			61	(142)		
	(22)							
(24)								
Überkopfstrom	103	105	107	108	103	105	107	108
Zusammens., Gew.%								
Methan	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0061
Ethan	0,045	0,000	0,000	0,034	0,045	0,000	0,000	0,029

DE 696 29 841 T2 2004.07.29

Überkopfstrom	103	105	107	108	103	105	107	108
Ethylen	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
Propan	1,598	0,000	0,000	1,636	1,598	0,000	0,000	0,136
Propylen	0,080	0,000	0,000	0,073	0,080	0,000	0,000	0,013
Isobutan	27,688	0,000	0,000	33,811	27,688	0,000	0,000	32,280
Isobuten	5,291	0,000	0,000	0,107	5,291	0,000	1,008	0,500
1-Buten	12,204	0,000	0,003	4,135	12,204	0,000	0,000	4,447
1,3-Butadien	0,399	0,000	0,000	0,001	0,399	0,000	0,000	0,000
n-Butan	8,909	0,000	0,000	12,450	8,909	0,000	0,000	11,751
<i>trans</i> -2-Buten	15,490	0,000	0,000	31,810	15,490	0,000	0,000	31,521
2,2-Dimethylpropan	0,004	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000
Methylcyclopropan	0,013	0,000	0,000	0,014	0,013	0,000	0,000	0,016
<i>cis</i> -2-Buten	11,749	0,000	0,000	14,407	11,749	0,000	0,000	15,247
3-Methyl-1-buten	0,359	0,000	0,059	0,017	0,359	0,000	0,098	0,029
Isopentan	0,599	0,000	2,239	0,009	0,599	0,000	2,166	0,008
1-Pentan	0,032	0,000	0,122	0,000	0,032	0,000	0,127	0,000
2-Methyl-1-buten	0,016	0,000	0,029	0,013	0,016	0,000	0,041	0,014
n-Pentan	0,005	0,000	0,017	0,000	0,005	0,000	0,076	0,000
2-Methyl-1,3-butadien	0,003	0,000	0,003	0,000	0,003	0,000	0,004	0,000
<i>trans</i> -2-Penten	0,011	0,000	0,037	0,000	0,011	0,000	0,030	0,000
<i>cis</i> -2-Penten	0,004	0,000	0,015	0,000	0,004	0,000	0,013	0,000
2-Methyl-2-buten	0,032	0,000	0,481	0,098	0,032	0,000	0,365	0,116
<i>trans</i> -1,3-Pentadien	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,078	0,000
<i>cis</i> -1,3-Pentadien	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,078	0,000
Dimethylether	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
Methanol	2,855	0,000	0,000	1,103	2,855	0,000	0,007	3,725
<i>tert</i> -Butanol	0,000	0,000	0,098	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Methyl- <i>tert</i> -butylether	12,380	0,000	95,364	0,000	12,380	0,000	95,636	0,000
Methyl- <i>sec</i> -butylether	0,015	0,000	0,203	0,000	0,015	0,000	0,085	0,000
<i>tert</i> -Amylmethylether	0,010	0,000	1,236	0,000	0,010	0,000	1,097	0,000
DIB-1(2,4,4-Trimethyl-	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000
DIB-2(2,4,4-Trimethyl-	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000
Höhsiedende	0,209	0,000	0,048	0,271	0,209	0,000	0,111	0,095
Unbekannte	0,002	0,000	0,039	0,003	0,002	0,000	0,050	0,000
Durchsatz, kg/h (lb/h)	50 (120)		11 (23,6)	42 (92,4)	51 (112,2)		11,2 (24,7)	42 (91,6)
H ₂ m ³ /0,16m ³ (SCFH)			0,9 (30,1)				0,4 (14,1)	

Patentansprüche

1. Verfahren für die Herstellung von Alkyl-*tert*-alkylether und Hydrierung der Diene, die in einem Isoalken

enthaltenden Strom enthalten sind, der für die Etherifizierung verwendet wird, umfassend die Schritte:

- (a) Zuführen eines ersten Stroms, der Isoalken und Dien enthält; eines zweiten Stroms, der Alkohol enthält; sowie eines dritten Stroms, der Wasserstoff enthält, zu einem Destillationssäulenreaktor in eine Beschickungszone;
- (b) Kontaktieren der Ströme in einer Destillationszone der Etherbildungsreaktion, enthaltend einen Katalysator für die Etherbildung, um:
 - (i) mindestens einen Teil des Isoalkens mit einem Teil des Alkohols unter Bildung von Alkyl-tert.-alkylether selektiv umzusetzen,
 - (ii) den Alkyl-tert.-alkylether nach unten aus der Destillationszone der Etherbildungsreaktion abdestillieren und
 - (iii) Destillieren des nicht umgesetzten Isoalkens, Alkohols, Diens und Wasserstoffes nach oben aus der Destillationszone der Etherbildungsreaktion;
- (c) Kontaktieren des nicht umgesetzten Isoalkens, Alkohols, Diens und Wasserstoffes in einer Destillationszone der Hydrierungsreaktion, die einen Hydrierungskatalysator enthält, um einen Teil der Diene selektiv zu Alkenen zu hydrieren;
- (d) Abziehen des Etherproduktes aus dem Destillationssäulenreaktor als Bodenprodukte; und
- (e) Abziehen eines Überkopfstroms aus dem Destillationssäulenreaktor, der einen verringerten Dien-Gehalt im Vergleich zu dem Dien-Gehalt des ersten Stroms hat.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Alken 4 bis 6 Kohlenstoffatome hat.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem der Alkohol ein einwertiger Alkohol ist, der 1 bis 4 Kohlenstoffatome hat.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Isoalken Isobuten aufweist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Isoalken Isoamylene aufweist.

6. Verfahren nach Anspruch 4, bei welchem der Alkohol Methanol, Ethanol oder eine Mischung davon ist.

7. Verfahren nach Anspruch 5, bei welchem der Alkohol Methanol, Ethanol oder eine Mischung davon ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1 für die Herstellung von Methyl-tert.-butylether und Hydrierung des in dem C₄-Stroms enthaltenden Butadiens zur Verwendung für die Etherifizierung, umfassend die Schritte:

- (a) Zuführen eines ersten Stroms, der Isoalken und Dien enthält; eines zweiten Stroms, der Methanol enthält; sowie eines dritten Stroms, der Wasserstoff enthält, zu einem Destillationssäulenreaktor in eine Beschickungszone;
- (b) Kontaktieren der Ströme in einer Destillationszone der Etherbildungsreaktion, enthaltend einen Katalysator für die Etherbildung, um:
 - (i) mindestens einen Teil des Isobutens mit einem Teil des Methanols unter Bildung von Methyl-tert.-butylether selektiv umzusetzen,
 - (ii) den Methyl-tert.-butylether nach unten aus der Destillationszone der Etherbildungsreaktion abdestillieren und
 - (iii) Destillieren des nicht umgesetzten Isobutens, Methanol, Butadien und Wasserstoff nach oben aus der Destillationszone der Etherbildungsreaktion;
- (c) Kontaktieren des nicht umgesetzten Isobutens, Methanol, Butadien und Wasserstoff in einer Destillationszone der Hydrierungsreaktion, die einen Hydrierungskatalysator enthält, um einen Teil der Butadiene selektiv zu Butenen zu hydrieren;
- (d) Abziehen des Etherproduktes aus dem Destillationssäulenreaktor als Bodenprodukte; und
- (e) Abziehen eines Überkopfstroms aus dem Destillationssäulenreaktor, der einen verringerten Butadien-Gehalt im Vergleich zu dem Butadien-Gehalt des ersten Stroms hat.

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei welchem der erste Strom ebenfalls n-Butene enthält, die mit den Überkopfprodukten aus dem Destillationssäulenreaktor entfernt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 8, bei welchem die Butadien-Konzentration in dem Überkopfstrom bis 100 Gewichtsteile pro Million oder weniger verringert wird.

11. Verfahren nach Anspruch 8, bei welchem das Etherprodukt von etwaigem nicht umgesetztem Methanol und C₄-Substanzen in einer Sektion zum Strippen unterhalb der Destillationszone der Etherbildungsreaktion in dem Destillationssäulenreaktor abgetrieben wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, bei welchem der Methanol-Gehalt des Etherproduktes, das in die Sektion zum Strippen eintritt, eine azeotrope Menge oder weniger ist.

13. Verfahren nach Anspruch 11 für die Herstellung von Methyl-tert.-butylether unter Verwendung eines C₄-Stromes aus einer Spaltanlage mit Fließbettkatalysator in einem Destillationssäulenreaktor, der über eine Destillationszone der Etherbildungsreaktion verfügt, umfassend das Anordnen einer Destillationszone der Hydrierungsreaktion oberhalb der Destillationszone der Etherbildungsreaktion, um einen Teil des in dem C₄-Strom enthaltenen Butadiens zu hydrieren.

14. Verfahren nach Anspruch 13, bei welchem die Butadien-Konzentration in dem C sub. 4-Strom auf 100 Gewichtsteile pro Million oder weniger verringert ist.

15. Verfahren nach Anspruch 13, bei welchem die Destillationszone der Etherbildungsreaktion einen sauren Kationenaustausch-Harzkatalysator in Form einer katalytischen Destillationsstruktur enthält.

16. Verfahren nach Anspruch 13, bei welchem die Destillationszone der Hydrierungsreaktion einen Palladium-Katalysator auf Aluminiumoxid als Träger enthält, der etwa 0,5 Gew.-% Palladium in Form einer katalytischen Destillationsstruktur enthält.

17. Verfahren nach Anspruch 1, worin der erste Strom zusätzlich Alkyl-tert.-alkylether enthält.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

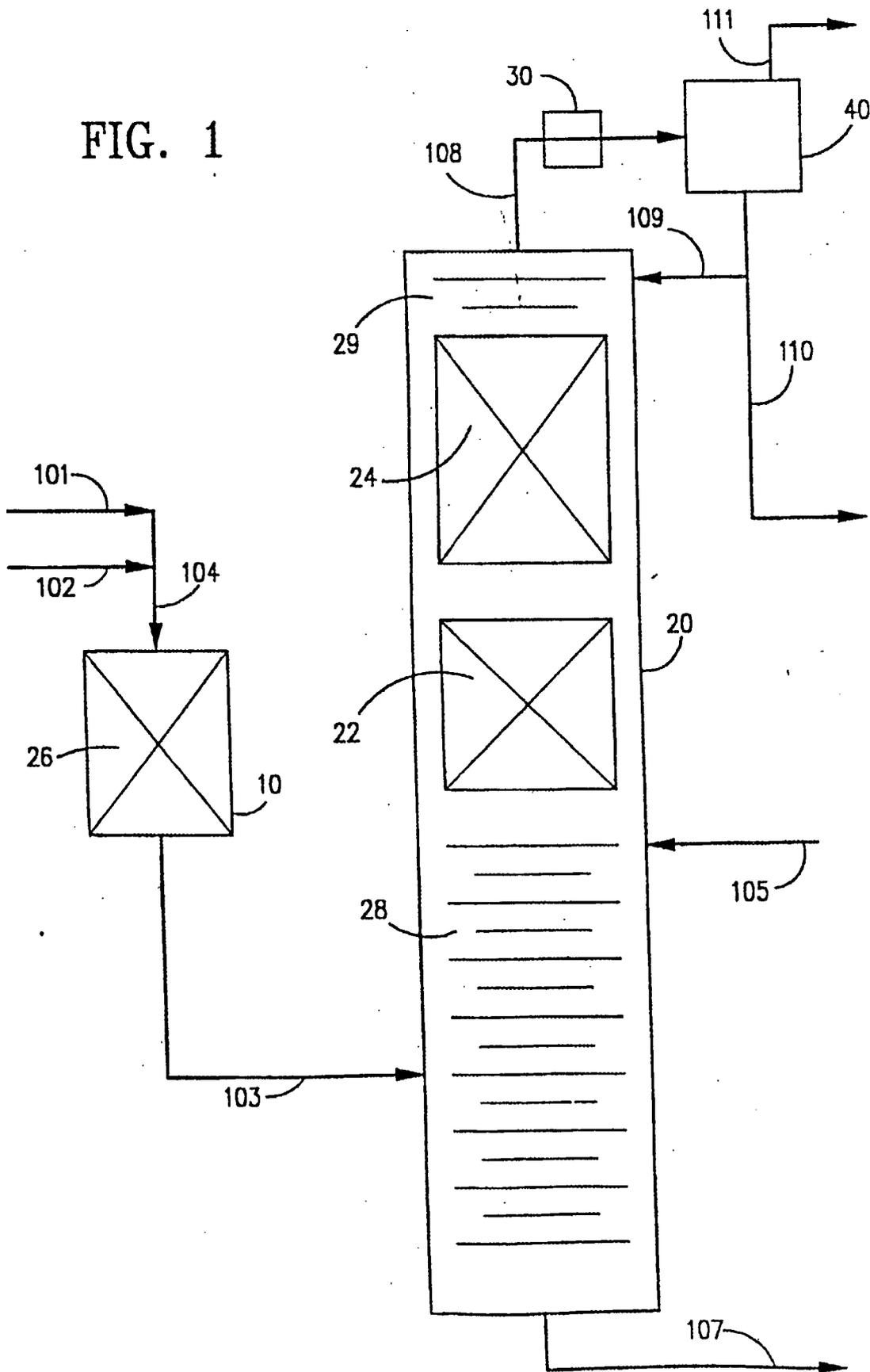


FIG. 2

