

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. April 2009 (23.04.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/050194 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 5/25 (2006.01) C07C 7/163 (2006.01)
C07C 6/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/063859

(22) Internationales Anmeldedatum:

15. Oktober 2008 (15.10.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

07118502.9 15. Oktober 2007 (15.10.2007) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ISELBORN, Stefan
[DE/DE]; Nachtweideweg 37, 67227 Frankenthal (DE).
HEIDEMANN, Thomas [DE/DE]; Paul-Klee-Strasse 2b,
68519 Viernheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Lud-
wigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):

AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):

ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen



WO 2009/050194 A1

(54) Title: METHOD FOR ISOMERIZING OLEFINS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ISOMERISIERUNG VON OLEFINEN

(57) Abstract: The present invention relates to a method for isomerizing olefins from olefin-containing hydrocarbon mixtures having (4) to (20) C atoms at temperatures from 20 to 200°C and pressures from 1 to 200 bar in the liquid phase in the presence of a heterogenic catalyst, characterized in that a catalyst is used comprising on an aluminum oxide carrier 1 to 20 weight % nickel in oxide form and 1 to 20 weight % of at least one element of the group VIB.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Isomerisierung von Olefinen aus olefin-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen mit (4) bis (20) C-Atomen bei Temperaturen von 20 bis 200°C und Drücken von 1 bis 200 bar in der Flüssigphase in Gegenwart eines heterogenen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator verwendet, der auf einem Aluminiumoxid-Träger 1 bis 20 Gew.-% Nickel in oxidischer Form und 1 bis 20 Gew.-% mindestens eines Elementes der Gruppe VIB enthält.

Verfahren zur Isomerisierung von Olefinen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Isomerisierung von Olefinen aus Olefin-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen mit 4 bis 20 C-Atomen, insbesondere ein Verfahren zur Isomerisierung von 1-Buten zu 2-Buten.

10 Zur Doppelbindungsisomerisierung von Olefinen sind aus dem Stand der Technik zahlreiche Verfahren bekannt, die entweder bei Temperaturen oberhalb von 250 °C oder bei niedrigeren Temperaturen im Bereich von 100 bis 250 °C oder sogar unterhalb von 100 °C sowohl mit als auch ohne Zusatz von Wasserstoff durchgeführt werden. Das
15 Temperaturniveau hat dabei einen entscheidenden Einfluss auf die Isomerenzusammensetzung. So wird bei niedrigeren Temperaturen die Bildung von Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen bevorzugt, während bei höheren Temperaturen hauptsächlich 1-Olefine gebildet werden. Die Gleichgewichtszusammensetzung ist neben der Temperatur aber auch vom eingesetzten Olefin abhängig.

20 Wie u. a. aus US 6,156,947, US 5,087,780 und US 4,417,089 bekannt, kann die Doppelbindungsisomerisierung unter Einsatz von Wasserstoff an edelmetallhaltigen Katalysatoren durchgeführt werden. Diese Prozesse erfolgen oftmals in Kombination mit einer Diolefinhydrierung. Als Nebenreaktion der Isomerisierung kommt es dabei häufig zur Bildung von Alkanen durch Überhydrierung.

25 Um eine Überhydrierung bei der Isomerisierung zu vermeiden, sind daher auch Verfahren zur Doppelbindungsisomerisierung bekannt, die ohne Zusatz von Wasserstoff durchgeführt werden können.

30 Als Katalysatoren für derartige Isomerisierungsreaktionen eignen sich beispielsweise die in der EP 0 718 036 A1 beschriebenen Erdalkalioxide auf Aluminiumoxid, sowie die aus US 4,814,542 bekannten gemischten Aluminiumoxid/Siliziumoxidträger, die mit Oxiden der Erdalkalimetalle, Borgruppenmetalle, Lanthaniden oder Elementen der Eisengruppe dotiert sind, oder mit Alkalimetallen belegtes γ -Aluminiumoxid, das in der JP 51-108691 beschrieben ist.

35 Weiterhin eignen sich Katalysatoren aus Manganoxid auf Aluminiumoxid, beschrieben in US 4,289,919; Katalysatoren aus Magnesium-, Alkali- und Zirkonoxiden, dispergiert auf einem Aluminiumoxidträger, beschrieben in EP 0 234 498 A1; und Aluminiumoxidkatalysatoren, die zusätzlich Natriumoxid und Siliziumoxid enthalten, beschrieben in
40 US 4,229,610. Die genannten Katalysatoren haben jedoch den Nachteil, dass sie erst bei Reaktionstemperaturen oberhalb von 250°C eine signifikante Isomerisierungsaktivität aufweisen.

In den in DE 23 36 138 beschriebenen Isomerisierungsverfahren werden daher super-basische Katalysatoren auf Basis Alkalimetall(suboxid)/Träger eingesetzt. Diese können auch bei Temperaturen unterhalb 100 °C eingesetzt werden. Nachteilig ist hier die hohe Feuchteempfindlichkeit des Katalysators.

5

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Isomerisierung von Olefinen, insbesondere zur Isomerisierung von n-Butenen bereitzustellen, welches bei niedrigen Temperaturen selektiv die Bildung von Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen in hohen Ausbeuten ermöglicht. Ferner soll bei der Isomerisierung die Entstehung unerwünschter Diene, z. B. 1,3-Butadien, vermieden werden.

10

Diese Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Isomerisierung von Olefinen aus Olefin-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen mit 4 bis 20 C-Atomen bei Temperaturen von 20 bis 200 °C und Drücken von 1 bis 200 bar in der Flüssigphase in Gegenwart eines heterogenen Katalysators, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man einen Katalysator verwendet, der auf einem Aluminiumoxid-Träger 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 12 Gew.-% Nickel in oxidischer Form und 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 9 Gew.-% mindestens eines Elementes der Gruppe VIB enthält, wobei die Gew.-% Angaben die Mengen der jeweiligen Metalle angeben, bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäß verwendeten Katalysators.

15

20

25

Die Bezeichnung der Gruppen des Periodensystems der Elemente erfolgt gemäß der CAS-Nomenklatur (chemical abstracts service).

Als Gruppe VIB-Element werden bevorzugt Wolfram oder Molybdän oder Mischungen aus Wolfram und Molybdän jeweils in oxidischer Form eingesetzt, besonders bevorzugt verwendet man Wolfram in oxidischer Form.

30

Der Katalysator kann darüber hinaus noch 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-% eines oder mehrerer Elemente der Gruppe VB in oxidischer Form, insbesondere Vanadium und/oder 0,1 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-% Bor oder Phosphor oder ein Gemisch aus Bor und Phosphor jeweils in oxidischer Form enthalten.

35

Der Katalysator kann außerdem noch 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,4 Gew.-% Schwefel in oxidischer Form enthalten, mit der Maßgabe, dass das Verhältnis Schwefel zu Nickel im Bereich von 0,01 bis 0,1 mol/mol liegt, um typische Nebenreaktionen wie Skelettisomerisierung und Oligomerisierung wirksam zu unterdrücken.

40

Bei dem als Trägermaterial für die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren verwendeten Aluminiumoxid handelt es sich bevorzugt um gamma-Al₂O₃, theta-Al₂O₃ oder eta-Al₂O₃ oder deren Gemische, wie sie beispielsweise von den Firmen BASF, SASOL, Alcoa, Grace und Rhone-Poulenc kommerziell erhältlich sind.

- 5 Besonders bevorzugt sind solche Aluminiumoxidträger, die überwiegend aus gamma-Al₂O₃ bestehen. Vorzugsweise haben diese Aluminiumoxide ein Wasseraufnahmevermögen von 0,2 bis 1,5 ml/g Trägermaterial, bevorzugt von 0,4 bis 1,0 ml/g Trägermaterial und eine innere Oberfläche, gemessen nach BET, von 100 bis 600 m²/g, bevorzugt von 120 bis 450 m²/g, besonders bevorzugt von 150 bis 350 m²/g. Weiterhin bevorzugt
10 werden derartige Aluminiumoxide mit einem Gehalt von weniger als 0,2 % Na₂O, 0,2 % Fe₂O₃ und/oder 0,1 % SO₃.

- Die im Katalysator enthaltenen Aktivkomponenten, Zusatz- und/oder Dotierstoffe können mit jedem bekannten Verfahren auf den Träger aufgebracht werden, beispielsweise durch Beschichtung aus der Gasphase (chemical oder physical vapour deposition)
15 oder Tränkung des Trägermaterials in einer Lösung, welche die abzuscheidenden Substanzen und/oder Verbindungen enthält.

- Tränkverfahren zur Abscheidung von Aktivkomponenten, Zusatzstoffen und/oder Dotierstoffen auf einem Träger sind bekannt. Im Allgemeinen wird der Träger mit einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von Salzen der abzuscheidenden Komponenten getränkt, die sich im Zuge der weiteren Katalysatorherstellung in die abzuscheidenden Substanzen umwandeln, wobei das Volumen der Lösung so bemessen wird, dass die Lösung praktisch vollständig vom Porenvolumen des Trägers aufgenommen wird („incipient wetness“-Methode).
20
25

- Als VIB-Verbindung eignen sich alle Verbindungen der Gruppe VIB, die sich beim Erhitzen in Gegenwart von Sauerstoff oder von Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen wie Luft unter den Kalzinierungsbedingungen in eine oxidische Form des Metalls überführen lassen. Vorzugsweise verwendet man als VIB-Verbindung wasserlösliche Gruppe VIB-Salze, vor allem Ammoniumwolframate, Ammoniummolybdate, Molybdänsäuren, Wolframsäuren oder Heteropolysäuren in H- bzw. NH₄-Form.
30

- Als Nickelverbindungen eignen sich alle Verbindungen des Nickels, die sich beim Erhitzen in Gegenwart von Sauerstoff oder von Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen wie Luft unter den Calcinierungsbedingungen in eine oxidische Form des Metalls überführen lassen. Vorzugsweise verwendet man als Nickelverbindung wasserlösliche Nickelsalze, beispielsweise mit organischem Anion wie das Formiat, Oxalat, Acetylacetonat oder 2-Ethylhexanoat und vor allem gegebenenfalls hydratisiertes Nickelnitrat.
35
40

Die abzuscheidenden Substanzen können einzeln und/oder in Teilmengen in mehreren Verfahrensschritten oder gemeinsam und vollständig in einem Verfahrensschritt abge-

schieden werden. Bevorzugt ist die gemeinsame Abscheidung in einer Tränkstufe. Die Konzentration der Salze in der Lösung wird so bemessen, dass nach Tränkung und Umwandlung des geträgerten Katalysators zum fertigen Katalysator die abzuscheidenden Komponenten in der gewünschten Konzentration auf dem Katalysator vorliegen.

- 5 Die Salze werden so gewählt, dass sie keine bei der Katalysatorherstellung oder dessen späterer Verwendung störenden Rückstände hinterlassen.

- Optional können der obigen Tränklösung auch noch wasserlösliche Verbindungen des Schwefels, Bors, Phosphors, Vanadiums und/oder Niobs, die sich beim Erhitzen in
10 Gegenwart von Sauerstoff oder von Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen wie Luft unter den Calcinierungsbedingungen in eine oxidische Form des Elements überführen lassen, zugesetzt werden.

- Nach der Tränkung wird der getränkte Träger in üblicher Weise getrocknet. Dies erfolgt
15 im Allgemeinen im Luftstrom bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 300 °C, bevorzugt im Bereich von 80 bis 250 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis 200 °C, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 110 bis 180 °C. Die Trocknung wird dabei fortgesetzt, bis im getränkten Katalysator vorhandenes Wasser im Wesentlichen vollständig entwichen ist, was im Allgemeinen nach einigen Stunden der Fall ist. Übliche
20 Trocknungszeiten liegen im Bereich von 1 bis 30 Stunden und sind von der eingestellten Trocknungstemperatur abhängig, wobei eine höhere Trocknungstemperatur die Trocknungszeit verkürzt. Die Trocknung kann durch Anwenden eines Unterdrucks weiter beschleunigt werden.

- 25 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Trocknung des getränkten Katalysators unter gleichzeitiger Bewegung des getränkten Trägermaterials, beispielsweise in einem Drehrohr-Ofen.

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens
30 wird der zur Trocknung verwendete Luftstrom im Gegenstrom durch das Drehrohr geführt.

- Im Anschluss an die Trocknung wird in üblicher Weise durch Kalzinierung der Katalysator hergestellt. Diese Kalzinierung dient im Wesentlichen der Umwandlung der auf-
35 getränkten Salze in die abzuscheidenden Komponenten oder Vorläufer solcher Komponenten. Im Fall der Auftränkung von Metallnitraten werden bei dieser Kalzinierung im Wesentlichen die Nitrate in Metalle und/oder Metalloxide, die im Katalysator verbleiben, und in nitrose Gase, die entweichen, zersetzt.

- 40 Beim Kalzinieren wird aus der Nickel- und der VIB-Verbindung die katalytisch wirksame oxidische Nickel- und Gruppe VIB-haltige Aktivmasse gebildet.

Die Kalzinationstemperatur liegt im Allgemeinen bei 200 bis 900 °C, vorzugsweise 280 bis 800 °C, besonders bevorzugt 300 bis 600 °C. Die Kalzinationsdauer liegt im Allgemeinen zwischen 0,5 und 20 Stunden, vorzugsweise zwischen 0,5 und 10 Stunden, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 5 Stunden. Die Kalzination erfolgt in einem
5 üblichen Ofen, beispielsweise in einem Drehrohr-Ofen, in einem Bandkalzinierer oder in einem Kammerofen. Die Kalzination kann sich ohne zwischenzeitliche Abkühlung des geträgerten und getrockneten Trägers direkt an die Trocknung anschließen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens
10 erfolgt die Trocknung und die Kalzinierung des Katalysators in einem Drehrohrföfen kombiniert.

Die auf diese Weise hergestellten Katalysatoren werden vor ihrer Verwendung als Isomerisierungskatalysator zweckmäßigerweise einer Konditionierung im trockenen Gasstrom (z. B. trockener Stickstoff), z. B. bei Atmosphärendruck und Temperaturen von
15 20 bis 500 °C, vorzugsweise 100 bis 250 °C unterworfen, um Feuchtigkeitsspuren (etwa aus der Luft) aus dem Katalysator zu entfernen.

Für das erfindungsgemäße Isomerisierungsverfahren wird vorzugsweise ein Festbettreaktor eingesetzt. Es können auch andere Reaktortypen wie z. B. ein Wirbelbettreaktor, ein Wanderbettreaktor, Rohrreaktoren oder Rohrbündelreaktoren verwendet werden. Die Umsetzung ist leicht exotherm. Die Reaktion kann isotherm oder adiabatisch ausgeführt werden.
20

Die Isomerisierung wird bei einer Temperatur durchgeführt, bei der eine Verschiebung der Doppelbindung gewährleistet ist, Skelettisomerisierungen und Oligomerisierungen hingegen weitestgehend vermieden werden. Die Reaktionstemperatur liegt deshalb im Allgemeinen bei 20 bis 200 °C, bevorzugt bei 20 bis 120 °C, besonders bevorzugt bei 30 bis 110 °C. Der Druck wird so eingestellt, dass der Olefinstrom flüssig vorliegt. Er
30 beträgt im allgemeinen 1 bis 200 bar, bevorzugt 1 bis 100 bar, besonders bevorzugt 4 bis 30 bar.

Die Belastung des Katalysators beträgt im Allgemeinen 0,01 bis 20 kg, bevorzugt 0,05 bis 15 kg, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 kg zu isomerisierendes Olefin je kg Katalysator pro Stunde.
35

Geeignete Einsatzstoffe sind Olefine oder Olefin-enthaltende Kohlenwasserstoffgemische mit 4 bis 20 C-Atomen und einem hohen Anteil an 1-Olefinen. Insbesondere können für das erfindungsgemäße Verfahren sowohl reines 1-Buten als auch Kohlenwasserstoffgemische mit einem hohen Anteil an 1-Buten verwendet werden, beispielsweise
40 C4-Fractionen, wie sie beim Steam- oder FCC-Cracken oder bei der Dehydrierung von Butan anfallen. Hoch ist in diesem Sinne ein Gehalt, der höher ist, als der Gehalt im

thermodynamischen Gleichgewicht unter den in der Reaktion eingestellten Temperaturen.

Das erfindungsgemäße Isomerisierungsverfahren kann allein oder auch in Kombination mit anderen chemischen Prozessen durchgeführt werden. Typische Beispiele für kombinierte Verfahrensschritte, die aber die Erfindung nicht begrenzen sollen, sind:

- Kombination A:
Selektivhydrierung (z. B. von Butadien in einem aus Steamcrackern stammenden C4-Olefin-Strom) und erfindungsgemäße Isomerisierung;
- Kombination B:
Erfindungsgemäße Isomerisierung und Olefin-Metathese (z. B. Umsetzung von Ethylen mit 2-Butenen zur Herstellung von Propylen);
- Kombination C:
Erfindungsgemäße Isomerisierung und Olefinalkylierung (z. B. Umsetzung von langkettigen linearen internen Olefinen mit Maleinsäureanhydrid zu Alkylbernsteinsäureanhydriden);
- Kombination D:
Erfindungsgemäße Isomerisierung und Olefinoligomerisierung (z. B. zur Herstellung von Alkylat (Umsetzung von i-Buten mit n/i-Butenen).

Bevorzugte Verfahrenskombinationen, die das erfindungsgemäße Isomerisierungsverfahren mit umfassen, sind die Kombinationen A und B.

Die Olefin-Metathese hat sich in den letzten Jahren zu einem äußerst wertvollen Tool in der organischen Synthese entwickelt. Auch im technischen Maßstab haben sich eine Reihe von Anwendungen etabliert, beispielsweise das Verfahren der Shell AG (SHOP-Prozess) zur Herstellung von internen Olefinen sowie insbesondere der Phillips-Prozess zur Herstellung von Propen durch Ethenolyse (metathetische Spaltung mittels Ethen) von 2-Buten, wobei der Metathese-Schritt jeweils einen wichtigen Baustein darstellt.

Der wertvollen Anwendungsbreite der Metathese-Reaktion steht allerdings ein wesentlicher Punkt entgegen, der die Entwicklung der technischen Prozesse seit langem stark beeinflusst: Metathese-Katalysatoren desaktivieren im Vergleich zu anderen technisch angewendeten Katalysatorsystemen relativ rasch. Aufgrund der verwendeten, oft teuren Übergangsmetall-Katalysatoren, welche Methatase-aktiv sind, ist es wünschenswert, die Desaktivierung, die beispielsweise auf Feed-Verunreinigungen zurückzuführen ist, zu reduzieren oder zu vermeiden.

Die Ursache für die Desaktivierung von Metathese-Katalysatoren ist in der Literatur bereits intensiv diskutiert worden. Beispiele hierfür sind J. Mol. Cat. 1991, 65, Seiten 39

bis 50 (Commereuc et al.), Catalysis today 1999, 51, Seiten 289 bis 299 (J. C. Mol) und J. Mol. Cat. 1991, 65, Seiten 219 bis 235 (J. C. Mol).

5 Prinzipiell werden in der Literatur zwei Wege der Desaktivierung postuliert, nämlich ein intrinsischer Weg, der immer präsent ist, sowie ein Desaktivierungs-Mechanismus, der durch bestimmte Verunreinigungen im Feed-Strom verursacht wird. Diese Verunreinigungen im Feed-Strom können einen reversiblen Effekt haben oder als permanente Gifte wirken.

10 Insbesondere werden als desaktivierende Substanzen in der Literatur acetylenische Verbindungen, Isobuten und 1,3-Butadien genannt, da sie durch kationische Mechanismen zur Bildung von Oligomeren neigen, die als Diffusionsbarriere fungieren. Weiterhin werden polare, basische Komponenten als eine wichtige Klasse von desaktivierenden Substanzen genannt. Dieser Einfluss ist bekannt und wird im Stand der Technik durch die Verwendung adsorptiver Feed-Reinigungen – Schutzbetten (z. B. Molsiebe) – vermieden. Eine detaillierte Untersuchung über den Einfluss sauerstoffhaltiger Verbindungen auf Metathese-Katalysatoren findet sich bei J. A. K. du Plissis, J. Mol. Cat. A: Chemical, 1989, 133, Seiten 181 bis 186. Als adsorptive Feed-Reinigung kommen insbesondere Zeolithe oder Aluminiumoxide in Frage.

20 Als Maßnahme gegen die im C₄-Feed präsenten 1,3-Diene und acetylenischen Verbindungen wird im Stand der Technik eine Selektivhydrierung beschrieben.

So beschreibt EP 0 742 195 A1 ein Verfahren zur Umwandlung von C₄- oder C₅-Schnitten in Ether und Propylen. Ausgehend von C₄-Schnitten werden zunächst enthaltene Diolefine und acetylenische Verunreinigungen selektiv hydriert, wobei die Hydrierung mit einer Isomerisierung von 1-Buten zu 2-Buten verbunden ist. Die Ausbeute an 2-Butenen soll dabei maximiert werden. Das Verhältnis von 2-Buten zu 1-Buten beträgt nach der Hydrierung etwa 9:1. Es schließt sich eine Veretherung der enthaltenen Isoolefine an, wobei die Ether aus dem C₄-Schnitt abgetrennt werden. Sodann werden Oxigenat-Verunreinigungen abgetrennt. Der erhaltene, neben Alkanen überwiegend 2-Buten enthaltende Austrag wird sodann mit Ethylen in Gegenwart eines Metathesekatalysators umgesetzt, um einen Reaktionsaustrag zu erhalten, der Propylen als Produkt enthält. Die Metathese wird in Gegenwart eines Katalysators, der Rheniumoxid auf einem Träger enthält, durchgeführt.

40 DE-A 198 13 720 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Propen aus einem C₄-Strom. Dabei werden zunächst Butadien und Isobuten aus dem C₄-Strom entfernt. Sodann werden Oxigenat-Verunreinigungen abgetrennt, und es wird eine zweistufige Metathese der Butene durchgeführt. Zunächst werden 1-Buten und 2-Buten zu Propylen und 2-Penten umgesetzt. Sodann wird das erhaltene 2-Penten mit zudosiertem Ethylen zu Propylen und 1-Buten weiter umgesetzt.

DE 100 13 253 A1 beschreibt geeignete Vorbehandlungen für C4-Ströme, die für die Metathese eingesetzt werden. Dabei wird die Abtrennung von 1,3-Butadien und acetylenischen Verbindungen durch Extraktion und/oder Selektivhydrierung erreicht. Der
5 Grenzwert für die Summe an Dienen wird in der DE 100 13 253 A1 als kleiner 10 ppm definiert.

Olefin-haltige Kohlenwasserstoffgemische, die 1-Buten und 2-Buten und gegebenenfalls Isobuten enthalten, werden u. a. bei diversen Crackprozessen wie Steamcracking
10 oder FCC-Cracking als C4-Fraktion erhalten. Alternativ können Butengemische, wie sie bei der Dehydrierung von Butanen oder durch Dimerisierung von Ethen anfallen, eingesetzt werden. In der C4-Fraktion enthaltene Butane verhalten sich inert. Diene, Alkine oder Enine werden vor dem erfindungsgemäßen Metatheseschritt mit gängigen
15 Methoden wie Extraktion oder Selektivhydrierung entfernt.

Der Butengehalt der im Verfahren eingesetzten C4-Fraktion beträgt 1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-%. Der Butengehalt bezieht sich dabei auf 1-Buten, 2-Buten und Isobuten.

20 Vorzugsweise wird eine C4-Fraktion eingesetzt, wie sie beim Steam- oder FCC-Cracken oder bei der Dehydrierung von Butan anfällt.

Selektivhydrierung von Roh-C4-Schnitt

25 In der aus einem Steamcracker oder einer Raffinerie stammenden Roh-C4-Fraktion werden zunächst Butadiene (1,2- und 1,3-Butadien) sowie im C4-Schnitt enthaltene Alkine oder Alkenine in einem in der Regel zweistufigen Verfahren selektivhydriert. Der aus der Raffinerie stammende C4-Strom kann auch direkt in den zweiten Schritt der Selektivhydrierung eingespeist werden.

30 Der erste Schritt der Hydrierung wird vorzugsweise an einem Katalysator durchgeführt, der 0,1 bis 0,5 Gew.-% Palladium auf Aluminiumoxid als Träger enthält. Die Umsetzung wird in Gas/Flüssigphase im Festbett (Rieselfahrweise) mit einem Flüssigkreislauf betrieben. Die Hydrierung erfolgt bei einer Temperatur im Bereich 40 bis 80 °C und
35 einem Druck von 10 bis 30 bar, einem Molverhältnis von Wasserstoff zu Butadien von 10 bis 50 und einer Volumengeschwindigkeit LHSV von bis 15 m³ Frischfeed pro m³ Katalysator pro Stunde und einem Verhältnis von Recycle von Zustrom von 5 bis 20 betrieben.

40 Der zweite Schritt der Hydrierung wird vorzugsweise an einem Katalysator durchgeführt, der 0,1 bis 0,5 Gew.-% Palladium auf Aluminiumoxid als Träger enthält. Die Umsetzung wird in Gas/Flüssigphase im Festbett (Rieselfahrweise) mit einem Flüssig-

kreislauf betrieben. Die Hydrierung erfolgt bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 90 °C und einem Druck von 10 bis 30 bar, einem Molverhältnis von Wasserstoff zu Butadien von 1,0 bis 10 und einer Volumengeschwindigkeit LHSV von 5 bis 20 m³ Frischfeed pro m³ Katalysator pro Stunde und einem Verhältnis von Recycle zu Zu-
5 strom von 0 bis 15 betrieben.

Durch diese Hydrierung wird in der Regel ein C4-Olefin-Gemisch mit einem Gehalt an 1,3-Butadien von 100 bis 500 ppm, vorzugsweise 110 bis 400 ppm, besonders bevor-
zugt 120 bis 300 ppm, und einem Gehalt an kumulierten Dienen wie Propadien, 1,2-
10 Butadien, 1,2-Pentadien oder 2,3-Pentadien von weniger als 10 ppm, vorzugsweise von 1 bis 10 ppm, besonders bevorzugt von 2 bis 10 ppm, erhalten.

Der nach der Selektivhydrierung erhaltene Produktstrom kann dann direkt in die bereits eingangs beschriebene Isomerisierungsreaktion eingesetzt werden.

15 So ist beispielsweise die Isomerisierung von n-Butenen bei der Herstellung von Propylen aus n-Butenen und Ethylen im sogenannten Metatheseverfahren ein sehr wichtiger Verfahrensschritt, weil, wie in US 6,743,958 dargelegt, die Selektivität zu Propylen und damit die Produktausbeute an Propylen und der Energieverbrauch des Verfahrens op-
20 timal wird, wenn möglichst wenig 1-Buten, aber möglichst viel 2-Buten im Einsatzstoffgemisch des Metatheseverfahrens vorliegt.

Je nach der Zusammensetzung des für die Metathese verwendeten Einsatzstoffge-
misches müssen häufig eine katalytische Hydrierstufe und eine Isomerisierungsstufe
25 der Metathesestufe vorgeschaltet werden, weil, wie bereits erwähnt, einige Bestandteile des Gemisches wie z. B. Butadiene schädlich für die Metathesestufe sind (z. B. als Katalysatorgift). Nach Stand der Technik wird die katalytische Hydrierstufe häufig so aufgebaut, dass im Hydrierreaktor der Hydrierstufe möglichst auch gleichzeitig die Hydroisomerisierung ablaufen soll.

30 In US 2006/0235254 A1 wird beschrieben, dass bei der Hydroisomerisierung die Isomerisierung vom 1-Buten zum 2-Buten durch Zugabe von Kohlenmonoxid CO zum Einsatzstoff oder zum Wasserstoff weiter gesteigert werden kann. In US 6,743,958 wird beschrieben, dass bei der Hydroisomerisierung die Isomerisierung durch Zugabe
35 von Schwefel zum Katalysator gesteigert werden kann. Allerdings bleibt auch hierbei der Isomerisierungsgrad immer noch beschränkt.

Es gibt auch unerwünschte Nebenreaktionen der Hydrierung, beispielsweise die sogenannte Überhydrierung der Butene zu Butan, die zu einer Reduzierung der Produkt-
40 ausbeute führt. Deshalb muss das Hydrierverfahren so optimiert werden, dass das Butadien hydriert wird, aber nicht das Buten. Experten nennen solche Hydrierprozesse Selektivhydrierungen.

Die Durchführung dieser Verfahren ist sehr aufwändig und/oder nicht überall einsetzbar. Beispielsweise müssen die Katalysatoren nach US 6,743,958 in einem langwierigen komplexen Herstellungsverfahren gesondert vorbereitet werden. Der Einsatz von CO gemäß US 2006/0235254 A1 kommt oft deswegen nicht in Frage, weil CO giftig ist und in Folgestufen wieder abgetrennt werden muss, bevor die Produkte des Verfahrens verwendet werden können.

Wenn man dagegen Selektivhydrierung und Isomerisierung in getrennten Verfahrensschritten durchführt, kann jeder einzelne Verfahrensschritt so optimiert werden, dass optimal hydriert wird und im anderen Verfahrensschritt optimal 1-Buten zu 2-Buten isomerisiert wird. Zur Durchführung des Hydrierschrittes kann man unter Katalysatoren auswählen, die von vielen Herstellern angeboten werden. Meistens handelt es sich dabei um Pd, Pt oder Ni-haltige Katalysatoren, die oft auf oxidischen Trägern, bevorzugt Aluminiumoxidträgern aufgebracht sind. Im Isomerisierungsschritt kann man den erfindungsgemäßen Katalysator einsetzen.

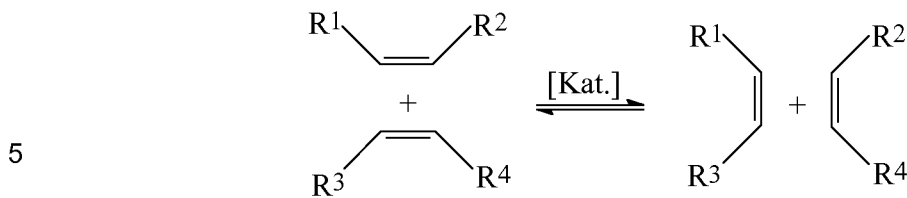
Der Selektiv-Hydrierschritt und der Isomerisierungsschritt können dabei in getrennten Verfahrensschritten bzw. getrennten Reaktoren ablaufen. Es ist aber auch möglich den Selektiv-Hydrierschritt und den Isomerisierungsschritt im gleichen Reaktor ablaufen zu lassen, z. B. dadurch, dass die unterschiedlichen Katalysatoren übereinander in den Reaktor eingefüllt werden, wobei bevorzugt der Hydrierkatalysator oben eingefüllt wird und die Wasserstoffmenge so bemessen wird, dass der Wasserstoff im Hydrierkatalysator durch Reaktion mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen bis auf weniger als 0,5 mol Wasserstoff/mol Diene abreagiert wird.

So gelingt es mit dem erfindungsgemäßen neuen Isomerisierungsverfahren das Verhältnis von 2-Buten zu 1-Buten am Ausgang der Isomerisierungsstufe bis auf Werte über 10 und sogar über 20 zu steigern. Neben diesen für die Herstellung von Propylen mittels Metathese vorteilhaften Verfahrensverbesserungen werden darüber hinaus auch nur sehr wenige unerwünschte Nebenprodukte wie beispielsweise Butadiene oder Oligomere gebildet.

Olefin-Metathese

Die in Kombination mit dem erfindungsgemäßen Isomerisierungsverfahren anwendbare Metathese-Reaktion kann beispielsweise wie in WO 00/39058 oder DE 100 13 253 A1 beschrieben durchgeführt werden.

Die Olefinmetathese (Disproportionierung) beschreibt in ihrer einfachsten Form die reversible, metallkatalysierte Umalkylierung von Olefinen durch Bruch oder Neuf ormierung von C=C-Doppelbindungen gemäß nachfolgender Gleichung:



10 Im speziellen Fall der Metathese von acyclischen Olefinen unterscheidet man zwischen Selbstmetathese, bei der ein Olefin in ein Gemisch zweier Olefine unterschiedlicher molarer Masse übergeht (beispielsweise: Propen \rightarrow Ethen + 2-Buten), und Kreuz- oder Co-Metathese, die eine Reaktion zweier unterschiedlicher Olefine beschreibt (Propen + 1-Buten \rightarrow Ethen + 2-Penten). Ist einer der Reaktionspartner Ethen, so spricht man im Allgemeinen von einer Ethenolyse (beispielsweise 2-Buten + Ethen \rightarrow 2 Propen).

15 Als Metathesekatalysatoren eignen sich prinzipiell homogene und heterogene Übergangsmetall-Verbindungen, insbesondere die der VI. bis VIII.-Nebengruppe des Periodensystems der Elemente sowie homogene und heterogene Katalysatorsysteme, in denen diese Verbindungen enthalten sind.

20 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind insbesondere solche Metathese-Verfahren bevorzugt, die von C4-Strömen mit einem Verhältnis von 2-Buten zu 1-Buten zwischen 5 und 40 ausgehen.

25 So beschreibt die DE 199 32 060 A1 ein Verfahren zur Herstellung von C₅-/C₆-Olefinen durch Umsetzung eines Ausgangsströms, der 1-Buten, 2-Buten und Isobuten enthält, zu einem Gemisch aus C₂₋₆-Olefinen. Dabei wird aus Butenen insbesondere Propen gewonnen. Zusätzlich werden Hexen und Methylpenten als Produkte ausgeschleust. In der Metathese wird kein Ethen zudosiert. Gegebenenfalls wird in der Metathese gebildetes Ethen in den Reaktor zurückgeführt.

30 Der Butengehalt der im Verfahren eingesetzten C4-Fraktion kann im Bereich von 1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-% liegen. Der Butengehalt bezieht sich dabei auf 1-Buten, 2-Buten und Isobuten.

35 Das eingesetzte C4-Olefin-Gemisch kann gegebenenfalls vor der Metathese-Reaktion einer entsprechenden Behandlung an Adsorber-Schutzbetten, bevorzugt an hochoberflächigen Aluminiumoxiden oder Molsieben, zur Befreiung von störenden Verunreinigungen behandelt werden.

40 Die Metathesereaktion wird dabei vorzugsweise in Gegenwart von heterogenen, nicht oder nur geringfügig isomerisierungsaktiven Metathesekatalysatoren durchgeführt, die aus der Klasse der auf anorganischen Trägern aufgetragenen Übergangsmetallverbindungen

dungen von Metallen der VI.b, VII.b oder VIII.-Gruppe des Periodensystems der Elemente ausgewählt sind.

5 Bevorzugt wird als Metathesekatalysator Rheniumoxid auf einem Träger, vorzugsweise auf γ -Aluminiumoxid oder auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Mischträgern eingesetzt.

Insbesondere wird als Katalysator $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit einem Rheniumoxid-Gehalt von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 6 bis 12 Gew.-% eingesetzt.

10

Die Metathese wird bei Flüssigfahrweise vorzugsweise bei einer Temperatur von 0 bis 150 °C, besonders bevorzugt 20 bis 80 °C sowie einem Druck von 2 bis 200 bar, besonders bevorzugt 5 bis 30 bar, durchgeführt.

15 Wenn die Metathese in der Gasphase durchgeführt wird, beträgt die Temperatur vorzugsweise 100 bis 450 °C, besonders bevorzugt 200 bis 350 °C. Der Druck beträgt in diesem Fall vorzugsweise 1 bis 40 bar, besonders bevorzugt 1 bis 30 bar.

20 Die Katalysatoren werden frisch calciniert eingesetzt und bedürfen keiner weiteren Aktivierung (z. B. durch Alkylierungsmittel). Desaktivierter Katalysator kann durch Abbrennen von Coke-Rückständen bei Temperaturen oberhalb von 400 °C im Luftstrom und Abkühlung unter Inertgas-Atmosphäre mehrfach regeneriert werden.

25 In einer speziellen Variante von heutigen Metatheseverfahren, dem sogenannten reversen Phillips Triolefin Prozess (siehe J. Mol. Cat. A: Chemical 213 (2004) 39), wird im Metathesereaktor neben dem eigentlichen Metathesekatalysator ein Isomerisierungskatalysator aus MgO eingesetzt, um den 2-Butenanteil im Rückführstrom zu erhöhen. Der 1-Butenanteil im Rückführstrom ist aber auch hier noch recht hoch, weil das thermodynamische Gleichgewicht bei der verwendeten Prozesstemperatur oberhalb von
30 200 °C das prinzipiell mögliche 2-Buten- zu 1-Butenverhältnis auf einen Wert unterhalb von 10 beschränkt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von Propylen aus n-Butenen und Ethylen durch

35

- a) Selektivhydrierung eines C4-Gemisches, enthaltend im wesentlichen ein Gemisch aus 1- und 2-Butenen und Butadien;
- b) Isomerisierung des 1-Buten im selektiv hydrierten C4-Gemisch bei Temperaturen von 20 bis 200 °C und Drücken von 1 bis 200 bar in der Flüssigphase in Gegenwart eines heterogenen Katalysators;
- 40 c) Metathese von Ethylen mit 2-Buten zu Propylen im selektiv hydrierten und isomerisierten C4-Gemisch in Gegenwart eines Metathesekatalysators, wobei bezogen

auf die im C4-Gemisch enthaltenen Butene mindestens äquimolare Mengen an Ethylen eingesetzt werden.

Für die Isomerisierung im Verfahrensschritt b) lassen sich in der Regel alle bekannten Isomerisierungskatalysatoren einsetzen. Eine bevorzugte Ausführungsform des oben genannten Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass man im Verfahrensschritt b) einen Katalysator verwendet, der auf einem Aluminiumoxid-Träger 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 12 Gew.-% Nickel in oxidischer Form und 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 9 Gew.-% mindestens eines Elementes der Gruppe VIB enthält, wobei sich die Gew.-% Angaben auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäß verwendeten Katalysators beziehen.

Als Gruppe VIB-Element werden bevorzugt Wolfram oder Molybdän oder Mischungen aus Wolfram und Molybdän jeweils in oxidischer Form eingesetzt, besonders bevorzugt verwendet man Wolfram in oxidischer Form.

Der Katalysator kann darüber hinaus noch 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-% eines oder mehrerer Elemente der Gruppe VB in oxidischer Form, insbesondere Vanadium und/oder 0,1 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-% Bor oder Phosphor oder ein Gemisch aus Bor und Phosphor jeweils in oxidischer Form enthalten.

Der Katalysator kann außerdem noch 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,4 Gew.-% Schwefel in oxidischer Form enthalten, mit der Maßgabe, dass das Verhältnis Schwefel zu Nickel im Bereich von 0,01 bis 0,1 mol/mol liegt, um typische Nebenreaktionen wie Skelettisomerisierung und Oligomerisierung wirksam zu unterdrücken.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass das zur Selektivhydrierung im Verfahrensschritt a) eingesetzte C4-Gemisch zusätzlich n-Butan, Isobutan oder Isobuten oder Gemische davon enthält.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Isomerisierung im Verfahrensschritt b) – anders als bei der sogenannten Hydroisomerisierung - ohne Zusatz von Wasserstoff durchführt.

Bei heute gängigen Metatheseverfahren ist der Umsatz im eigentlichen Metathesereaktor nicht vollständig, weshalb die nicht abreagierten Butene sehr häufig vom Produkt Propylen durch übliche Trennmethode (z. B. Trennkolonnen o. ä.) abgetrennt werden und mit den Butenen des Einsatzstoffes zusammen geführt und in den Metathesereak-

tor zurückgeführt werden. Im Rückführstrom sind erhebliche Anteile an 1-Buten enthalten.

5 Eine sich daraus ergebende weitere bevorzugte Ausführungsform des oben genannten erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass man

- d) den nach der Metathese c) erhaltenen Produktstrom zunächst destillativ auftrennt in eine C2-C3-Olefine enthaltende Leichtsiederfraktion A sowie in eine C4-C6-Olefine und Butane enthaltende Schwersiederfraktion B;
- 10 e) die aus d) erhaltene Leichtsiederfraktion A anschließend destillativ in eine Ethylen enthaltende Fraktion und eine Propylen enthaltende Fraktion auftrennt, wobei die Ethylen enthaltende Fraktion in den Verfahrensschritt c) zurückgeführt wird und die Propylen enthaltende Fraktion als Produkt ausgeschleust wird und
- 15 f) die aus d) erhaltene Schwersiederfraktion B mit dem nach Verfahrensschritt a) erhaltenen, selektiv hydrierten C4-Gemisch vereinigt und erneut in die Isomerisierung b) einsetzt.

20 Eine ebenfalls bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass man

- d) den nach der Metathese c) erhaltenen Produktstrom zunächst destillativ auftrennt in eine C2-C3-Olefine enthaltende Leichtsiederfraktion A sowie in eine C4-C6-Olefine und Butane enthaltende Schwersiederfraktion B;
- 25 e) die aus d) erhaltene Leichtsiederfraktion A anschließend destillativ in eine Ethylen enthaltende Fraktion und eine Propylen enthaltende Fraktion auftrennt, wobei die Ethylen enthaltende Fraktion in den Verfahrensschritt c) zurückgeführt wird und die Propylen enthaltende Fraktion als Produkt ausgeschleust wird und
- 30 f) die aus d) erhaltene Schwersiederfraktion B mit dem nach Verfahrensschritt b) erhaltenen, selektiv hydrierten und isomerisierten C4-Gemisch vereinigt und erneut in die Metathese c) einsetzt.

Die Isomerisierung wird bei einer Temperatur durchgeführt, bei der eine Verschiebung der Doppelbindung gewährleistet ist, Skelettisomerisierungen und Oligomerisierungen hingegen weitestgehend vermieden werden. Die Reaktionstemperatur liegt deshalb im
35 Allgemeinen bei 20 bis 200 °C, bevorzugt bei 20 bis 120 °C, besonders bevorzugt bei 30 bis 110 °C. Der Druck wird so eingestellt, dass der Olefinstrom flüssig vorliegt. Er beträgt im allgemeinen 1 bis 200 bar, bevorzugt 1 bis 100 bar, besonders bevorzugt 4 bis 30 bar.

40 Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von 2-Buten zu 1-Buten im Ausgang der Isomerisierungsstufe b) zwischen 5 und 40, besonders bevorzugt zwischen 10 und 30 liegt.

Die zusammen mit der erfindungsgemäßen Isomerisierung verwendeten Selektivhydrierung und Metathese sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt und im Hinblick auf die dafür verwendeten Katalysatoren sowie die Reaktionsbedingungen
5 bereits eingangs näher beschrieben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Propylen aus n-Butenen und Ethylen durch

- 10 a) Selektivhydrierung eines C4-Gemisches, enthaltend im wesentlichen ein Gemisch aus 1- und 2-Butenen und Butadien;
- b) Metathese von Ethylen mit 2-Buten zu Propylen im selektiv hydrierten C4-Gemisch in Gegenwart eines Metathesekatalysators, wobei bezogen auf die im C4-Gemisch enthaltenen Butene mindestens äquimolare Mengen an Ethylen
15 eingesetzt werden,
- c) Abtrennung von Propylen aus dem Reaktionsgemisch;
- d) Isomerisierung des 1-Buten im von Propylen befreiten C4-Reaktionsgemisch bei Temperaturen von 20 bis 200 °C und Drücken von 1 bis 200 bar in der Flüssigphase in Gegenwart eines heterogenen Katalysators und
20 e) Vereinigung der Stoffströme aus den Stufen a) und d) und erneutes Einsetzen in die Metathesestufe b),

dadurch gekennzeichnet, dass man im Verfahrensschritt d) einen Katalysator verwendet, der auf einem Aluminiumoxid-Träger 1 bis 20 Gew.-% Nickel in oxidischer Form
25 und 1 bis 20 Gew.-% mindestens eines Elementes der Gruppe VIB enthält.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator im Verfahrensschritt d) zusätzlich 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-% eines
30 oder mehrerer Elemente der Gruppe VB, insbesondere Vanadium in oxidischer Form enthält.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator im Verfahrensschritt d) zusätzlich 0,1 bis 1
35 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-% Bor oder Phosphor oder ein Gemisch aus Bor und Phosphor jeweils in oxidischer Form enthält.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator im Verfahrensschritt d) zusätzlich 0,01 bis
40 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,4 Gew.-% Schwefel in oxidischer Form enthält, mit der

Maßgabe, dass das Verhältnis Schwefel zu Nickel im Bereich von 0,01 bis 0,1 mol/mol liegt.

5 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass das zur Selektivhydrierung im Verfahrensschritt a) eingesetzte C4-Gemisch zusätzlich n-Butan, Isobutan oder Isobuten oder Gemische davon enthält.

10 Die Isomerisierung wird bei einer Temperatur durchgeführt, bei der eine Verschiebung der Doppelbindung gewährleistet ist, Skelettisomerisierungen und Oligomerisierungen hingegen weitestgehend vermieden werden. Die Reaktionstemperatur liegt deshalb im Allgemeinen bei 20 bis 200 °C, bevorzugt bei 20 bis 120 °C, besonders bevorzugt bei 30 bis 110 °C. Der Druck wird so eingestellt, dass der Olefinstrom flüssig vorliegt. Er beträgt im allgemeinen 1 bis 200 bar, bevorzugt 1 bis 100 bar, besonders bevorzugt 4
15 bis 30 bar.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von 2-Buten zu 1-Buten im Ausgang der Isomerisierungsstufe zwischen 5 und 40, besonders bevorzugt zwischen 10 und 30
20 liegt.

Die vorliegende Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele näher erläutert werden.

25 Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel 1) [$\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$]

200 g eines Al_2O_3 Trägermaterialies (1,5 mm Stränge D10-10 der BASF AG) wurden mit einer Lösung bestehend aus 108 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aufgefüllt mit H_2O auf ein Volumen von 160 ml im rotierenden Kolben beaufschlagt. Nach Trocknung bei 120 °C im Trockenschrank über Nacht wurde der getrocknete Katalysator im Drehrohr unter
30 Durchleitung von 300 l Luft/h über einen Zeitraum von 2 h bei 500 °C calciniert. Die Elementaranalyse ergab einen Ni-Gehalt von 9,0 Gew.-%. Die Katalysatorstränge wurden zerkleinert und durch ein Sieb mit der oberen Maschenweite 1,0 mm und der unteren Maschenweite 0,5 mm gepresst.

35 Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel 2) [$\text{Ni}_a\text{S}_b\text{O}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$]

200 g eines Al_2O_3 Trägermaterialies (1,5 mm Stränge D10-10 der BASF AG) wurden mit einer Lösung bestehend aus 108 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 6,4 g H_2SO_4 (96 %ige Lsg., berechnet 100 %) aufgefüllt mit H_2O auf ein Volumen von 160 ml im rotierenden Kolben beaufschlagt. Nach Trocknung bei 120 °C im Trockenschrank über Nacht wurde der getrocknete Katalysator im Drehrohr unter Durchleitung von 300 l Luft/h über einen
40 Zeitraum von 2 h bei 500 °C calciniert. Die Elementaranalyse ergab einen Ni-Gehalt

von 8,8 Gew.-% und einen S-Gehalt von 0,8 Gew.-%, was einem S:Ni-Verhältnis von 0,17 mol/mol entspricht. Die Katalysatorstränge wurden zerkleinert und durch ein Sieb mit der oberen Maschenweite 1,0 mm und der unteren Maschenweite 0,5 mm gepresst.

5

Beispiel 3 (erfinderisches Beispiel 1) $[\text{Ni}_a\text{W}_b\text{O}_x/\text{Al}_2\text{O}_3]$

200 g eines Al_2O_3 Trägermaterialies (1,5 mm Stränge D10-10 der BASF AG) wurden mit einer Lösung bestehend aus 108 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 31 g $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ aufgefüllt mit H_2O auf ein Volumen von 160 ml im rotierenden Kolben beaufschlagt. Nach Trocknung bei 120 °C im Trockenschrank über Nacht wurde der getrocknete Katalysator im Drehrohr unter Durchleitung von 300 l Luft/h über einen Zeitraum von 2 h bei 500 °C calciniert. Die Elementaranalyse ergab einen Ni-Gehalt von 8,3 Gew.-% und einen W-Gehalt von 8,8 Gew.-%. Die Katalysatorstränge wurden zerkleinert und durch ein Sieb mit der oberen Maschenweite 1,0 mm und der unteren Maschenweite 0,5 mm gepresst.

15

Beispiel 4 (erfinderisches Beispiel 2) $[\text{Ni}_a\text{W}_b\text{O}_x/\text{Al}_2\text{O}_3]$

200 g eines Al_2O_3 Trägermaterialies (1,5 mm Stränge D10-10 der BASF AG) wurden mit einer Lösung bestehend aus 108 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 15,4 g $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ aufgefüllt mit H_2O auf ein Volumen von 160 ml im rotierenden Kolben beaufschlagt. Nach Trocknung bei 120 °C im Trockenschrank über Nacht wurde der getrocknete Katalysator im Drehrohr unter Durchleitung von 300 l Luft/h über einen Zeitraum von 2 h bei 500 °C calciniert. Die Elementaranalyse ergab einen Ni-Gehalt von 8,3 Gew.-% und einen W-Gehalt von 4,2 Gew.-%. Die Katalysatorstränge wurden zerkleinert und durch ein Sieb mit der oberen Maschenweite 1,0 mm und der unteren Maschenweite 0,5 mm gepresst.

25

30 Beispiel 5 (erfinderisches Beispiel 3) $[\text{Ni}_a\text{S}_b\text{W}_c\text{O}_x/\text{Al}_2\text{O}_3]$

200 g eines Al_2O_3 Trägermaterialies (1,5 mm Stränge D10-10 der BASF AG) wurden mit einer Lösung bestehend aus 108 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3,2 g H_2SO_4 (96 %ige Lsg., berechnet 100 %) und 15,4 g $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ aufgefüllt mit H_2O auf ein Volumen von 160 ml im rotierenden Kolben beaufschlagt. Nach Trocknung bei 120 °C im Trockenschrank über Nacht wurde der getrocknete Katalysator im Drehrohr unter Durchleitung von 300 l Luft/h über einen Zeitraum von 2 h bei 500 °C calciniert. Die Elementaranalyse ergab einen Ni-Gehalt von 8,7 Gew.-%, einen S-Gehalt von 0,3 Gew.-% (S:Ni = 0,06) und einen W-Gehalt von 4,3 Gew.-%. Die Katalysatorstränge wurden zerkleinert und durch ein Sieb mit der oberen Maschenweite 1,0 mm und der unteren Maschenweite 0,5 mm gepresst.

35

40

Beispiel 6 (erfinderisches Beispiel 4) [$\text{Ni}_a\text{B}_b\text{W}_c\text{O}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$]

- 200 g eines Al_2O_3 Trägermaterialies (1,5 mm Stränge D10-10 der BASF AG) wurden mit einer Lösung bestehend aus 108 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4,1 g H_3BO_3 und 15,4 g
- 5 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ aufgefüllt mit H_2O auf ein Volumen von 160 ml im rotierenden Kolben beaufschlagt. Nach Trocknung bei 120 °C im Trockenschrank über Nacht wurde der getrocknete Katalysator im Drehrohr unter Durchleitung von 300 l Luft/h über einen Zeitraum von 2 h bei 500 °C calciniert. Die Elementaranalyse ergab einen Ni-Gehalt von 8,7 Gew.-%, einen B-Gehalt von 0,3 Gew.-% und einen W-Gehalt von 4,3 Gew.-%.
- 10 Die Katalysatorstränge wurden zerkleinert und durch ein Sieb mit der oberen Maschenweite 1,0 mm und der unteren Maschenweite 0,5 mm gepresst.

Beispiel 7 (erfinderisches Beispiel 5) [$\text{Ni}_a\text{Mo}_b\text{W}_c\text{O}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$]

- 200 g eines Al_2O_3 Trägermaterialies (1,5 mm Stränge D10-10 der BASF AG) wurden mit einer Lösung bestehend aus 108 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10,4 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ und 15,4 g
- 15 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ aufgefüllt mit H_2O auf ein Volumen von 160 ml im rotierenden Kolben beaufschlagt. Nach Trocknung bei 120 °C im Trockenschrank über Nacht wurde der getrocknete Katalysator im Drehrohr unter Durchleitung von 300 l Luft/h über einen Zeitraum von 2 h bei 500 °C calciniert. Die Elementaranalyse ergab einen Ni-Gehalt von 8,4 Gew.-%, einen Mo-Gehalt von 2,1 Gew.-% und einen W-Gehalt von 4,2 Gew.-%. Die Katalysatorstränge wurden zerkleinert und durch ein Sieb mit der oberen Maschenweite 1,0 mm und der unteren Maschenweite 0,5 mm gepresst.
- 20

25 Beispiel 8 (erfinderisches Beispiel 6) [$\text{Ni}_a\text{W}_c\text{O}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$]

- 200 g eines Al_2O_3 Trägermaterialies (1,5 mm Stränge D10-10 der BASF AG) wurden mit einer Lösung bestehend aus 162,2 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, und 30,7 g $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ aufgefüllt mit H_2O auf ein Volumen von 160 ml im rotierenden Kolben beaufschlagt.
- 30 Nach Trocknung bei 120 °C im Trockenschrank über Nacht wurde der getrocknete Katalysator im Drehrohr unter Durchleitung von 300 l Luft/h über einen Zeitraum von 2 h bei 500 °C calciniert. Die Elementaranalyse ergab einen Ni-Gehalt von 11,4 Gew.-% und einen W-Gehalt von 7,6 Gew.-%. Die Katalysatorstränge wurden zerkleinert und durch ein Sieb mit der oberen Maschenweite 1,0 mm und der unteren Maschenweite
- 35 0,5 mm gepresst.

Beispiel 9 (erfinderisches Beispiel 7) [$\text{Ni}_a\text{W}_c\text{O}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$]

- 200 g eines Al_2O_3 Trägermaterialies (1,5 mm Stränge D10-10 der BASF AG) wurden mit einer Lösung bestehend aus 108 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 46,1 g $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ aufgefüllt mit H_2O auf ein Volumen von 160 ml im rotierenden Kolben beaufschlagt. Nach
- 40 Trocknung bei 120 °C im Trockenschrank über Nacht wurde der getrocknete Katalysa-

tor im Drehrohr unter Durchleitung von 300 l Luft/h über einen Zeitraum von 2 h bei 500 °C calciniert. Die Elementaranalyse ergab einen Ni-Gehalt von 7,6 Gew.-% und einen W-Gehalt von 11,5 Gew.-%. Die Katalysatorstränge wurden zerkleinert und durch ein Sieb mit der oberen Maschenweite 1,0 mm und der unteren Maschenweite 0,5 mm gepresst.

Beispiel 10 (erfinderisches Beispiel 8) $[\text{Ni}_a\text{P}_b\text{Mo}_c\text{O}_x/\text{Al}_2\text{O}_3]$

200 g eines Al_2O_3 Trägermaterialies (1,5 mm Stränge D10-10 der BASF AG) wurden mit einer Lösung bestehend aus 108 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 18,9 g $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ aufgefüllt mit H_2O auf ein Volumen von 160 ml im rotierenden Kolben beaufschlagt. Nach Trocknung bei 120 °C im Trockenschrank über Nacht wurde der getrocknete Katalysator im Drehrohr unter Durchleitung von 300 l Luft/h über einen Zeitraum von 2 h bei 500 °C calciniert. Die Elementaranalyse ergab einen Ni-Gehalt von 8,7 Gew.-%, einen P-Gehalt von 0,1 Gew.-% und einen Mo-Gehalt von 3,6 Gew.-%. Die Katalysatorstränge wurden zerkleinert und durch ein Sieb mit der oberen Maschenweite 1,0 mm und der unteren Maschenweite 0,5 mm gepresst.

Beispiel 11 (erfinderisches Beispiel 9) $[\text{Ni}_a\text{V}_b\text{Mo}_c\text{O}_x/\text{Al}_2\text{O}_3]$

200 g eines Al_2O_3 Trägermaterialies (1,5 mm Stränge D10-10 der BASF AG) wurden mit einer Lösung bestehend aus 108 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 15,8 g $\text{H}_7\text{PV}_4\text{Mo}_8\text{O}_{40}$ aufgefüllt mit H_2O auf ein Volumen von 160 ml im rotierenden Kolben beaufschlagt. Nach Trocknung bei 120 °C im Trockenschrank über Nacht wurde der getrocknete Katalysator im Drehrohr unter Durchleitung von 300 l Luft/h über einen Zeitraum von 2 h bei 500 °C calciniert. Die Elementaranalyse ergab einen Ni-Gehalt von 8,7 Gew.-%, einen V-Gehalt von 0,55 Gew.-%, einen P-Gehalt von 0,09 Gew.-% und einen Mo-Gehalt von 2,2 Gew.-%. Die Katalysatorstränge wurden zerkleinert und durch ein Sieb mit der oberen Maschenweite 1,0 mm und der unteren Maschenweite 0,5 mm gepresst.

Beispiel 12 (erfinderisches Beispiel 10) $[\text{Ni}_a\text{V}_b\text{W}_c\text{O}_x/\text{Al}_2\text{O}_3]$

14,8 g Oxalsäure wurden in 83 ml H_2O gelöst und auf 50 °C erwärmt. Nach Zugabe von 5,6 g V_2O_5 wurde die Lösung auf 85 °C erhitzt, bis sich eine klare blaue Lösung bildet. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurden 200 g eines Al_2O_3 Trägermaterialies (1,5 mm Stränge D10-10 der BASF AG) mit einer Lösung bestehend aus 108 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 15,4 g $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ und obiger Vanadyloxalatlösung mit H_2O aufgefüllt auf ein Volumen von 160 ml im rotierenden Kolben beaufschlagt. Nach Trocknung bei 120 °C im Trockenschrank über Nacht wurde der getrocknete Katalysator im Drehrohr unter Durchleitung von 300 l Luft/h über einen Zeitraum von 2 h bei 500 °C calciniert. Die Elementaranalyse ergab einen Ni-Gehalt von 8,7 Gew.-%, einen V-Gehalt von 1,2 Gew.-% und einen W-Gehalt von 4,3 Gew.-%. Die Katalysatorstränge wurden

zerkleinert und durch ein Sieb mit der oberen Maschenweite 1,0 mm und der unteren Maschenweite 0,5 mm gepresst.

Beispiel 13

5

Katalysatortests (Vergleichskatalysatoren 1 und 2 vs. erfindungsgemäße Katalysatoren 1 bis 10)

10

Die Experimente wurden in einer Laboranlage mit acht parallel zu betreibenden Rohrreaktoren mit 25 cm Länge und 1 cm lichter Weite durchgeführt, welche zur Temperierung in einen Umluftofen eingebaut waren. Jeder Reaktor wurde zunächst mit 5 ml Inertmaterial und danach mit 15 g Katalysator in Form von 0,5 bis 1 mm Splitt gefüllt. Nach Aktivierung der Katalysatoren im N₂-Strom (10NI/h pro Reaktor, drucklos) bei 250 °C über einen Zeitraum von 16 h wurden die Reaktoren im N₂-Strom auf unter 15 30 °C abgekühlt. Nach Abstellen der Stickstoffzufuhr erfolgte ein Aufpressen des Olefin-Eduktes auf 20 bar Reaktionsdruck. Schließlich wurde die feed-Dosierung mittels HPLC-Pumpe auf den gewünschten Wert eingestellt. Zur Gewährleistung einer ausreichenden Katalysatorbenetzung und reproduzierbaren Bedingungen (Rührkesselcharakteristik) wurde noch zusätzlich eine Kreislaufpumpe zur Umwälzung des feeds hinzugeschaltet, die im Verhältnis von etwa 20:1 (recycle:feed) betrieben wurde. 20

Bei ausgewählten Experimenten wurde die Umwälzpumpe ausgeschaltet, um bei diesen Beispielen eine Rohrcharakteristik zu simulieren.

25

Als feed wurde einerseits Raffinat II mit der Zusammensetzung 42 % 1-Buten, 32 % 2-Butene, 2 % i-Buten, 24 % Butane, < 100 ppm Butadien und andererseits 1-Dodecen (96 %ig) eingesetzt.

30

Die Analytik erfolgte mittels on-line-GC-Analytik (GC-Flächenprozent).

Nachfolgende Tabellen 1 und 2 geben die erhaltenen Ergebnisse nach einer Laufzeit von 48 h wieder:

35

z. Vgl. thermodynamische GGW-Daten 2-Buten : 1-Buten-Verhältnis

40 °C: 30; 60 °C: 23; 80 °C: 18; 100 °C: 16; 120 °C: 14; 250 °C: 8

(aus D. R. Stull, E. F. Westrum, G. C. Sinke, The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, John Wiley & Sons, New York 1969 bzw. Tabelle in US 5,177,281, S. 7)

40

Tabelle 1

Feed: Raffinat II

Katalysator	Umwälzung	Temp.	Bel.	1-Buten	2-Butene	2-Bu/1-Bu	Oligomere	Summe
		°C	g/g*h	%	%		%	
D10-10	ja	80	0,3	41	31	1	2	74
Vergleich 1	ja	80	0,3	37	36	1	1	74
Vergleich 2	ja	60	0,3	12	58	5	4	74
		80	0,3	4	61	15	9	74
erfinderisch 1	ja	60	0,3	6	65	11	2	73
	ja	80	0,3	4	66	17	3	73
	nein	60	0,3	3	68	23	2	73
	nein	60	0,7	5	67	13	2	74
	nein	60	1,1	6	66	11	1	73
	nein	45	0,3	6	66	11	1	73
erfinderisch 2	ja	100	0,3	9	64	7	1	74
	nein	100	0,3	7	65	9	2	74
erfinderisch 3	ja	100	0,3	9	63	7	2	74
erfinderisch 4	ja	80	0,3	9	63	7	2	74
erfinderisch 5	ja	80	0,3	8	64	8	2	74
erfinderisch 6	ja	80	0,3	9	63	7	2	74
erfinderisch 7	ja	60	0,6	4	64	16	6	74
	nein	60	2	4	68	17	2	74
	nein	60	2,5	6	66	11	2	74
	nein	40	0,6	4	68	17	2	74
erfinderisch 8	ja	100	0,3	7	63	9	4	74
erfinderisch 9	ja	100	0,3	12	61	5	1	74
erfinderisch 10	ja	100	0,3	12	61	5	1	74

5

Tabelle 2

Feed: 1-Dodecen

10

Katalysator	Umwälzung	Temp.	Bel.	1-Dodecen	interne Dodecene	Oligomere
erfinderisch 1	ja	80	0,3	38	57	2

Beispiel 14 - Metathesereaktion

15 14 / 1 - Katalysatorherstellung für die Metathesereaktion:

Teil A: 235,2 g SiO₂-Stränge (BASF) mit einem Durchmesser von 1,5 mm wurden auf Wasseraufnahme mit einer wässrigen Lösung von 30,9 g Ammoniummetawolframat und 635 g Wasser getränkt. Nach 15 min wurden die Stränge am Rotationsverdampfer bei 80 °C und 50 mbar vorgetrocknet, dann über Nacht bei 120 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet und abschließend bei 600 °C im N₂-Strom calciniert.

20

Teil B: 400 g Al₂O₃-Stränge (BASF) mit einem Durchmesser von 1,5 mm wurden auf Wasseraufnahme mit einer wässrigen Lösung von 368,9 g Magnesiumnitrat-Hexahydrat und 8,1 g Natriumnitrat, aufgefüllt auf 281 ml, getränkt. Die Stränge wurden über Nacht bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet und abschließend bei 500 °C im N₂-Strom calciniert.

14 / 2 – Einsatz des Katalysators aus Beispiel 14 / 1 in der Metathesereaktion:

In einen Rohrreaktor wurden 20 g Katalysator als Mischung aus 5 g Katalysator gemäß Beispiel 14 / 1 – Teil A und 15 g Katalysator gemäß Beispiel 14 / 1 – Teil B in Form von 1,5 mm Stränglingen eingebaut. Der Katalysator wurde aktiviert durch Überleiten von Luft bei 600 °C, Inertisierung im N₂-Strom unter Abkühlung bis 530 °C und Überleiten eines Raffinatstroms mit gleichzeitiger Abkühlung auf Reaktionstemperatur. Der Zulauf bestand aus Ethylen und Raffinat 2H. Als Raffinat 2H wurde eine Mischung von ca. 85 Gew.-% linearen Butenen, ca. 2,5 Gew.-% Isobuten und Butanen (Rest bis 100 Gew.-%) direkt (Versuch 1) bzw. nach Anreicherung mit 2-Buten (Versuch 2) eingesetzt. Die Reaktion wurde bei 300 °C und 25 bar durchgeführt. Die Eingangs- und Ausgangszusammensetzungen wurden mittels online-GC ermittelt. Nachfolgende Tabelle 3 zeigt die Umsätze und Massenselektivitäten für die Metathese für die beiden Experimente mit unterschiedlichem 2-Buten/1-Buten-Verhältnis im Raffinat. Die Massenselektivität gibt hierbei den Massenanteil von Propen am Produkt (Propen plus Olefine ab C₅) an. Das höhere 2-Buten/1-Buten-Verhältnis in Versuch 2 entspricht hierbei einem Feed, wie er aus der erfindungsgemäßen Isomerisierung geliefert wird.

25 Tabelle 3

	Ethylen NI/h	n-Butene g/h	Ethylen/ n-Butene molar	2-Buten/1-Buten (Eingangsstrom)	Buten- umsatz %	Propen- selektivität %
Versuch 1	62	100	1,56	0,8	44	89
Versuch 2	62	100	1,55	5,5	55	94

Es ist zu erkennen, dass mit höherem Anteil an 2-Buten im Zulauf auch mehr Propylen gebildet wird, was sich in einer Erhöhung des Butenumsatzes und der Propenselektivität beim Versuch 2 mit höherem 2-Buten-Anteil zeigt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Isomerisierung von Olefinen aus Olefin-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen mit 4 bis 20 C-Atomen bei Temperaturen von 20 bis 200 °C und Drücken von 1 bis 200 bar in der Flüssigphase in Gegenwart eines heterogenen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator verwendet, der auf einem Aluminiumoxid-Träger 1 bis 20 Gew.-% Nickel in oxidischer Form und 1 bis 20 Gew.-% mindestens eines Elementes der Gruppe VIB enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator zusätzlich 0,1 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Elemente der Gruppe VB in oxidischer Form enthält.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator zusätzlich 0,1 bis 1 Gew.-% Bor oder Phosphor oder ein Gemisch aus Bor und Phosphor jeweils in oxidischer Form enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator zusätzlich 0,01 bis 0,5 Gew.-% Schwefel in oxidischer Form enthält, mit der Maßgabe, dass das Verhältnis Schwefel zu Nickel im Bereich von 0,01 bis 0,1 mol/mol liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Trägermaterial gamma-, eta- oder theta-Aluminiumoxid oder Gemische davon verwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, dass man als Trägermaterial gamma-Aluminiumoxid verwendet.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Isomerisierung mit einer selektiven Hydrierung kombiniert.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Isomerisierung mit einer Olefin-Metathese kombiniert.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Isomerisierung mit einer Olefinalkylierung kombiniert.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Isomerisierung mit einer Olefinoligomerisierung kombiniert.

11. Verfahren zur Herstellung von Propylen aus n-Butenen und Ethylen durch
- a) Selektivhydrierung eines C4-Gemisches, enthaltend im wesentlichen ein Gemisch aus 1- und 2-Butenen und Butadien;
 - 5 b) Isomerisierung des 1-Buten im selektiv hydrierten C4-Gemisch bei Temperaturen von 20 bis 200 °C und Drücken von 1 bis 200 bar in der Flüssigphase in Gegenwart eines heterogenen Katalysators;
 - 10 c) Metathese von Ethylen mit 2-Buten zu Propylen im selektiv hydrierten und isomerisierten C4-Gemisch in Gegenwart eines Metathesekatalysators, wobei bezogen auf die im C4-Gemisch enthaltenen Butene mindestens äquimolare Mengen an Ethylen eingesetzt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die Isomerisierung im Verfahrensschritt b) ohne Zusatz von Wasserstoff durchführt.
- 15 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass man im Verfahrensschritt b) einen Katalysator verwendet, der auf einem Aluminiumoxid-Träger 1 bis 20 Gew.-% Nickel in oxidischer Form und 1 bis 20 Gew.-% mindestens eines Elementes der Gruppe VIB enthält.
- 20 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator zusätzlich 0,1 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Elemente der Gruppe VB in oxidischer Form enthält.
- 25 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator zusätzlich 0,1 bis 1 Gew.-% Bor oder Phosphor oder ein Gemisch aus Bor und Phosphor jeweils in oxidischer Form enthält.
- 30 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator zusätzlich 0,01 bis 0,5 Gew.-% Schwefel in oxidischer Form enthält, mit der Maßgabe, dass das Verhältnis Schwefel zu Nickel im Bereich von 0,01 bis 0,1 mol/mol liegt.
- 35 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das zur Selektivhydrierung im Verfahrensschritt a) eingesetzte C4-Gemisch zusätzlich n-Butan, Isobutan oder Isobuten oder Gemische davon enthält.
- 40 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass man

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- d) den nach der Metathese c) erhaltenen Produktstrom zunächst destillativ auftrennt in eine C2-C3-Olefine enthaltende Leichtsiederfraktion A sowie in eine C4-C6-Olefine und Butane enthaltende Schwersiederfraktion B;
 - e) die aus d) erhaltene Leichtsiederfraktion A anschließend destillativ in eine Ethylen enthaltende Fraktion und eine Propylen enthaltende Fraktion auftrennt, wobei die Ethylen enthaltende Fraktion in den Verfahrensschritt c) zurückgeführt wird und die Propylen enthaltende Fraktion als Produkt ausgeschleust wird und
 - f) die aus d) erhaltene Schwersiederfraktion B mit dem nach Verfahrensschritt a) erhaltenen, selektiv hydrierten C4-Gemisch vereinigt und erneut in die Isomerisierung b) einsetzt.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass man
- d) den nach der Metathese c) erhaltenen Produktstrom zunächst destillativ auftrennt in eine C2-C3-Olefine enthaltende Leichtsiederfraktion A sowie in eine C4-C6-Olefine und Butane enthaltende Schwersiederfraktion B;
 - e) die aus d) erhaltene Leichtsiederfraktion A anschließend destillativ in eine Ethylen enthaltende Fraktion und eine Propylen enthaltende Fraktion auftrennt, wobei die Ethylen enthaltende Fraktion in den Verfahrensschritt c) zurückgeführt wird und die Propylen enthaltende Fraktion als Produkt ausgeschleust wird und
 - f) die aus d) erhaltene Schwersiederfraktion B mit dem nach Verfahrensschritt b) erhaltenen, selektiv hydrierten und isomerisierten C4-Gemisch vereinigt und erneut in die Metathese c) einsetzt.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Isomerisierung bei Temperaturen von 30 bis 110 °C und Drücken von 4 bis 30 bar abläuft.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von 2-Buten zu 1-Buten im Ausgang der Isomerisierungsstufe b) zwischen 5 und 40 liegt.
22. Verfahren nach Anspruch 21 dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von 2-Buten zu 1-Buten im Ausgang der Isomerisierungsstufe zwischen 10 und 30 liegt.

23. Verfahren zur Herstellung von Propylen aus n-Butenen und Ethylen durch
- a) Selektivhydrierung eines C4-Gemisches, enthaltend im wesentlichen ein Gemisch aus 1- und 2-Butenen und Butadien;
 - 5 b) Metathese von Ethylen mit 2-Buten zu Propylen im selektiv hydrierten C4-Gemisch in Gegenwart eines Metathesekatalysators, wobei bezogen auf die im C4-Gemisch enthaltenen Butene mindestens äquimolare Mengen an Ethylen eingesetzt werden;
 - c) Abtrennung von Propylen aus dem Reaktionsgemisch;
 - 10 d) Isomerisierung des 1-Buten im von Propylen befreiten C4-Reaktionsgemisch bei Temperaturen von 20 bis 200 °C und Drücken von 1 bis 200 bar in der Flüssigphase in Gegenwart eines heterogenen Katalysators und
 - e) Vereinigung der Stoffströme aus den Stufen a) und d) und erneutes Einsetzen in die Metathesestufe b),
- 15
- dadurch gekennzeichnet, dass man im Verfahrensschritt d) einen Katalysator verwendet, der auf einem Aluminiumoxid-Träger 1 bis 20 Gew.-% Nickel in oxidischer Form und 1 bis 20 Gew.-% mindestens eines Elementes der Gruppe VIB enthält.
- 20
24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator im Verfahrensschritt d) zusätzlich 0,1 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Elemente der Gruppe VB in oxidischer Form enthält.
- 25
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator im Verfahrensschritt d) zusätzlich 0,1 bis 1 Gew.-% Bor oder Phosphor oder ein Gemisch aus Bor und Phosphor jeweils in oxidischer Form enthält.
- 30
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator im Verfahrensschritt d) zusätzlich 0,01 bis 0,5 Gew.-% Schwefel in oxidischer Form enthält, mit der Maßgabe, dass das Verhältnis Schwefel zu Nickel im Bereich von 0,01 bis 0,1 mol/mol liegt.
- 35
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass das zur Selektivhydrierung im Verfahrensschritt a) eingesetzte C4-Gemisch zusätzlich n-Butan, Isobutan oder Isobuten oder Gemische davon enthält.
- 40
28. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass die Isomerisierung im Verfahrensschritt d) bei Temperaturen von 30 bis 110 °C und Drücken von 4 bis 30 bar abläuft.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von 2-Buten zu 1-Buten im Ausgang der Isomerisierungsstufe zwischen 5 und 40 liegt.
- 5 30. Verfahren nach Anspruch 29 dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von 2-Buten zu 1-Buten im Ausgang der Isomerisierungsstufe zwischen 10 und 30 liegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/063859

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
INV. C07C5/25 C07C6/04 C07C7/163				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	US 3 268 617 A (MENAPACE HENRY R ET AL) 23 August 1966 (1966-08-23) column 2, line 44 - line 50 column 3, line 15 - line 23 column 4; examples I,IV claims 5,6,9,10	1		
X	----- US 6 420 619 B1 (GARTSIDE ROBERT J [US] ET AL) 16 July 2002 (2002-07-16) figure 2 column 1 column 3, line 25 - line 40 column 5, line 32 - column 7, line 49 claims 1-9 ----- -/--	11-22		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.				
* Special categories of cited documents : <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family </td> </tr> </table>			*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report		
3 Februar 2009		11/02/2009		
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Patteux, Claudine		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/063859

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/235253 A1 (GARTSIDE ROBERT J [US] ET AL) 19 October 2006 (2006-10-19) figures 3,4 page 3, paragraph 23 - paragraph 25 page 5, paragraph 51 - page 6, paragraph 54 page 8 - page 9; examples 2A-3 -----	11-22
X	EP 1 110 934 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 27 June 2001 (2001-06-27) page 2, paragraph 8 - page 3, paragraph 20 page 4, paragraph 29 - paragraph 31 page 5 - page 6 claims 1-6,10 -----	11-30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2008/063859

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3268617	A	23-08-1966	NONE	
US 6420619	B1	16-07-2002	NONE	
US 2006235253	A1	19-10-2006	AR 056311 A1 CA 2603484 A1 CN 101198572 A EP 1871730 A2 JP 2008538555 T KR 20080007370 A NO 20074808 B WO 2006132706 A2	03-10-2007 14-12-2006 11-06-2008 02-01-2008 30-10-2008 18-01-2008 04-12-2007 14-12-2006
EP 1110934	A	27-06-2001	DE 60003143 D1 DE 60003143 T2 ES 2199752 T3 FR 2802921 A1 US 2002169346 A1	10-07-2003 13-05-2004 01-03-2004 29-06-2001 14-11-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/063859

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07C5/25 C07C6/04 C07C7/163

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 268 617 A (MENAPACE HENRY R ET AL) 23. August 1966 (1966-08-23) Spalte 2, Zeile 44 - Zeile 50 Spalte 3, Zeile 15 - Zeile 23 Spalte 4; Beispiele I, IV Ansprüche 5,6,9,10	1
X	US 6 420 619 B1 (GARTSIDE ROBERT J [US] ET AL) 16. Juli 2002 (2002-07-16) Abbildung 2 Spalte 1 Spalte 3, Zeile 25 - Zeile 40 Spalte 5, Zeile 32 - Spalte 7, Zeile 49 Ansprüche 1-9	11-22
	----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist | <ul style="list-style-type: none"> *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |
|---|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
3. Februar 2009	11/02/2009

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040 Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Patteux, Claudine
---	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/063859

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>US 2006/235253 A1 (GARTSIDE ROBERT J [US] ET AL) 19. Oktober 2006 (2006-10-19) Abbildungen 3,4 Seite 3, Absatz 23 - Absatz 25 Seite 5, Absatz 51 - Seite 6, Absatz 54 Seite 8 - Seite 9; Beispiele 2A-3</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	11-22
X	<p>EP 1 110 934 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 27. Juni 2001 (2001-06-27) Seite 2, Absatz 8 - Seite 3, Absatz 20 Seite 4, Absatz 29 - Absatz 31 Seite 5 - Seite 6 Ansprüche 1-6,10</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	11-30

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/063859

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3268617	A	23-08-1966	KEINE	
US 6420619	B1	16-07-2002	KEINE	
US 2006235253	A1	19-10-2006	AR 056311 A1	03-10-2007
			CA 2603484 A1	14-12-2006
			CN 101198572 A	11-06-2008
			EP 1871730 A2	02-01-2008
			JP 2008538555 T	30-10-2008
			KR 20080007370 A	18-01-2008
			NO 20074808 B	04-12-2007
			WO 2006132706 A2	14-12-2006
EP 1110934	A	27-06-2001	DE 60003143 D1	10-07-2003
			DE 60003143 T2	13-05-2004
			ES 2199752 T3	01-03-2004
			FR 2802921 A1	29-06-2001
			US 2002169346 A1	14-11-2002