



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 061 300 A1** 2010.07.08

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 061 300.2**

(22) Anmeldetag: **11.12.2008**

(43) Offenlegungstag: **08.07.2010**

(51) Int Cl.⁸: **C07C 11/02 (2006.01)**
C07C 1/20 (2006.01)

(71) Anmelder:
Lurgi GmbH, 60439 Frankfurt, DE

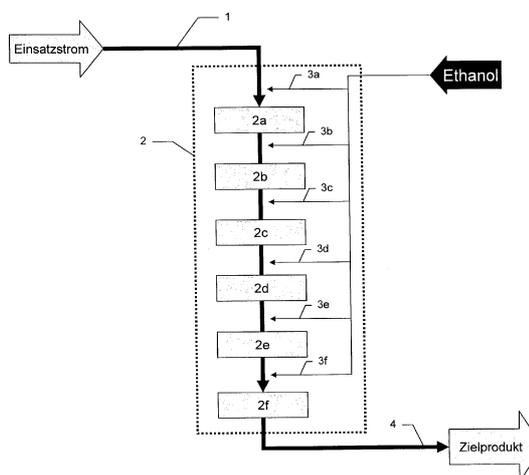
(72) Erfinder:
Buchold, Henning, Dr., 63452 Hanau, DE; Kömpel, Harald, 63263 Neu-Isenburg, DE; Pohl, Sven, Dr., 61191 Rosbach, DE; Rothämel, Martin, Dr., 60437 Frankfurt, DE; Wagner, Ulrich, Dr., 06408 Biendorf, DE

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Herstellen eines C₃H₆ und C₂H₄ enthaltenden Produkts**

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zum Herstellen eines C₃H₆ und C₂H₄ enthaltenden Produkts werden MeOH und EtOH zeitgleich in einem mehrere mit formselektiven Katalysator belegten Reaktionsstufen ausgestatteten Reaktor bei Temperaturen von 300 bis 600 °C und Drücken von 0,1 bis 20 bar[a] umgesetzt. Zur Verbesserung der Temperaturkontrolle wird in wenigstens eine der Reaktionsstufen EtOH eingespeist.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines C_3H_6 und C_2H_4 enthaltenden Produkts durch zeitgleiches Umsetzen von MeOH und EtOH in einem mehrere Reaktionsstufen enthaltenden adiabaten, sequentiell betriebenen Reaktor, wobei jede Reaktionsstufe mit einem Festbett aus formselektivem Katalysator belegt ist, indem ein gasförmiger MeOH, DME, H_2O und ggf. einen oder mehrere C_2 -, C_4 -, C_5 -, C_6 -, C_7 -, C_8 -Olefine und -Paraffine enthaltender Einsatzstrom mit Temperaturen von 300 bis $600^\circ C$ bei Drücken von 0,1 bis 20 bar[a] wenigstens der ersten Reaktionsstufe des Reaktors aufgegeben wird.

[0002] In der petrochemischen Industrie gehört das Herstellen binärer Copolymere mit einem definierten Anteil an C_3H_6 und C_2H_4 , typischerweise 8% C_2H_4 und 92% C_3H_6 , zu den am stärksten wachsenden Produktbereichen. Dementsprechend sind Verfahren zur gezielten Herstellung dieser Gemische aus C_2H_4 und C_3H_6 von besonderem Interesse. Ferner ist man bestrebt, als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Olefinen anstelle von Erdöl mittel- und langfristig andere Rohstoffe einzusetzen.

[0003] Aus der DE 197 23 363 A1 ist ein Verfahren zum Erzeugen von C_2 - und C_4 -Olefinen durch Umsetzen eines MeOH und/oder DME und H_2O enthaltenden dampfförmigen Reaktionsgemisches in einem ersten Reaktor an einem formselektiven Katalysator mit Temperaturen von 280 bis $570^\circ C$ bei Drücken von 0,1 bis 1 bar[a] bekannt, wobei aus dem ersten Reaktor ein C_2 - bis C_4 -Olefine und Benzinkohlenwasserstoffe (C_{5+}) enthaltendes Produktgemisch abgezogen und ein aus den abgetrennten Benzinkohlenwasserstoffen reicher C_{5+} -Strom verdampft wird, mit Wasserdampf gemischt wird, das Gewichtsverhältnis H_2O zu Kohlenwasserstoffe auf 0,5:1 bis 3:1 eingestellt und das erzeugte Gemisch mit Temperatur von 380 bis $700^\circ C$ in einen zweiten einen formselektiven Katalysator enthaltenden Reaktor geleitet und ein Produktgemisch abgezogen wird, dessen summierter Gehalt an C_3H_6 und Butenisomeren mindestens 50 Gew.% der Olefin-Bestandteile des dem zweiten Reaktor zugeführten Einsatzgemisches beträgt.

[0004] Die DE 100 271 59 A1 beschreibt das sog. MTP[®]-Verfahren zum Herstellen von C_3H_6 aus MeOH, bei dem dampfförmiges MeOH an einem ersten Katalysator zu einem DME enthaltenden ersten dampfförmigen Gemisch umgesetzt und an einem formselektiven in mindestens zwei in Serie geschalteten adiabaten Schachtreaktoren angeordneten Zeolith-Katalysator ein C_3H_6 enthaltendes Produktgemisch erzeugt wird, wobei ein erster Teilstrom des DME enthaltenden ersten Dampfgemisches zusammen mit H_2O -Dampf in den ersten Schachtreaktor geführt, aus dem ein erstes Zwischenproduktgemisch

abgezogen und dem zweiten Schachtreaktor aufgegeben wird. Dem zweiten Schachtreaktor wird ein zweiter Teilstrom des DME enthaltenden ersten Dampfgemisches zugeführt und aus dem letzten der in Serie geschalteten Schachtreaktoren ein Produktgemisch abgezogen und von dem eine C_3H_6 -reiche Fraktion abgetrennt wird. Der verbleibende teilweise gasförmige, C_2H_4 und C_{4+} -Kohlenwasserstoffe enthaltende Rest wird in einen der Schachtreaktoren rückgeführt.

[0005] Gegenstand der US 2005/0107651 A1 ist ein Verfahren zum Herstellen eines MeOH und EtOH enthaltenden Gemisches und das Umwandeln von MeOH und EtOH zu leichten Olefinen, wobei MeOH und EtOH mit einem Gewichtsverhältnis von 1 bis 99% einer Reaktionszone zugeführt werden, in der MeOH und EtOH an einem Molekularsieb-Katalysator zu leichten Olefinen umgesetzt werden. Bei einem ähnlichen aus der WO 2005/051872 A1 bekannten Verfahren beträgt das Verhältnis von MeOH zu EtOH im Einsatzstrom auf 6 bis 10 eingestellt.

[0006] Die DE 102 33 975 A1 befasst sich mit der Herstellung von C_3H_6 aus MeOH, bei dem ein dampfförmiges Gemisch aus MeOH, DME und H_2O bei Betriebstemperaturen von 250 bis $460^\circ C$ über mehrere sequentiell angeordnete jeweils mit einem formselektiven Zeolithkatalysator mit Pentasilstruktur ausgestattete Reaktionsstufen eines adiabaten Reaktors geleitet wird und zwischen den Reaktionsstufen eine Abkühlung des austretenden Reaktionsgemisches stattfindet. Nach der letzten Reaktionsstufe wird das abgekühlte Reaktionsgemisch in eine Gasphase und in eine überwiegend Wasser enthaltende Flüssigkeitsphase getrennt und die Gasphase nach einer Verdichtung in eine Kohlenwasserstoffe enthaltende Gasphase und in eine DME, MeOH und Wasser enthaltende Flüssigkeitsphase getrennt und danach C_3H_6 von der Gasphase entfernt. Bei einer vorteilhaften Weiterentwicklung dieses Verfahrens hinsichtlich einer verbesserten Wärmeübertragung wird gemäß DE 102 006 026 103 A1 ein DME und MeOH sowie H_2O enthaltender Prozessstrom abgekühlt und in eine Flüssigkeits- und in eine Gasphase getrennt, die Gas- und Flüssigkeitsphase in mehrere Teilströme, deren Anzahl jeweils der Anzahl der zwischen den Reaktionsstufen bestehenden Zwischenräume entspricht, aufgeteilt und der einzelne Gasphasen-Teilstrom mit jeweils einem Flüssigphasen-Teilstrom einem Düsenrohr aufgegeben und die Flüssigphase mittels der Gasphase in den korrespondierenden Zwischenraum versprüht.

[0007] Die DD 257 740 A3 betrifft ein Verfahren zum Erzeugen von C_2 - bis C_4 -Olefinen durch Umsetzen von CO und H_2 enthaltenden Gasen zu einem Alkoholgemisch, das MeOH und höhere aliphatische Alkohole in einem Massenverhältnis von MeOH zu höheren Alkoholen von 0,6 bis 5,6 enthält, wobei die hö-

heren aliphatischen Alkohole an zeolithischen Katalysatoren mit Pentasilstruktur bei Temperaturen von 250 bis 600°C bei Drücken von > 100 kPa umgesetzt werden. Mit der Einstellung des angeführten Massenverhältnisses zwischen MeOH und höheren Alkoholen wird bei der Umsetzung des Alkoholgemisches am Umwandlungskatalysator ein weitgehender Wärmeausgleich zwischen exothermer MeOH-Umwandlung und endothermer Dehydratisierung der höheren Alkohole erreicht, der zu einer annähernd thermoneutralen Reaktion führt. Damit wird die Energie für die Dehydratisierung des Alkohols durch die MeOH-Umwandlung bei gleichzeitiger zusätzlicher Olefinbildung erbracht. Problematisch ist allerdings, dass sich das aus dem eingespeisten EtOH gebildete C₂H₄ mit steigender Verweilzeit im Reaktor zunehmend zu andern weniger wertvollen Produkten wie Olefinen mit mehr als vier Kohlenstoffatomen, Paraffinen, Aromaten und/oder Naphthenen umsetzt. Außerdem besteht das Problem der Temperaturkontrolle. Wenn ein Produkt mit einem definierten Anteil von C₃H₆ und C₂H₄ erzeugt werden soll, dann ergibt sich für die Gesamtreaktion eine adiabate Temperaturerhöhung von 50 bis 150°C. In einem einstufigen Reaktor durchläuft die Reaktion demnach einen breiten Temperaturbereich. Da mit steigender Temperatur die Selektivitäten für C₃H₆ und C₂H₄ zunehmen, andererseits eine für den jeweiligen Katalysator maximal zulässige Temperatur nicht überschritten werden darf, werden die Reaktionsbedingungen umso ungünstiger, je breiter der im Reaktor durchlaufende Temperaturbereich wird, mit der Folge, dass die Ausbeute an Zielprodukten geschmälert wird.

[0008] Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, das eingangs beschriebene Verfahren so zu gestalten, dass das Verhältnis von C₂H₄ zu C₃H₆ im Hinblick auf das angestrebte Zielprodukt hinreichend genau einstellbar ist.

[0009] Gelöst ist diese Aufgabe dadurch, dass in wenigstens eine Reaktionsstufe des Reaktors EtOH eingespeist wird. Durch diese Maßnahme lässt sich eine bessere Temperatursteuerung der adiabaten Umsetzung des MeOH zu Kohlenwasserstoffen erreichen, da die zur Verdampfung des EtOH benötigte Energie dem bei der exothermen Umsetzung des MeOH gewonnenen Reaktionsprodukt entzogen und dieses dadurch gekühlt wird. Die infolge der Einspeisung von EtOH erzielbare effiziente Temperatursteuerung der bei der adiabaten Umsetzung ablaufenden chemischen Reaktionen führt sowohl zu einer Steigerung der Ausbeute an Zielprodukten als auch zur Einsparung von Apparaten, wie Wärmeübertragern, etc. Die Einspeisung von EtOH in den mehrstufigen Reaktor erfordert zusätzlich lediglich eine mit einer Mengenregelung ausgestattete Aufgabereinrichtung. Darüber hinaus lässt sich mit EtOH als Zusatzeinspeisung das für das Zielprodukt angestrebte Verhältnis von C₂H₄ zu C₃H₆ einstellen. Ohne die direkte Rück-

kühlung der bei der Umsetzung von MeOH erzeugten Reaktionsprodukte wären für die Temperatursteuerung der Umsetzung zusätzliche Apparate, wie außen oder innen liegende Wärmeübertrager mit Kühlmedien sowie Separatoren, externe Kühleinrichtungen etc. und apparatetechnische Komponenten erforderlich. Es ist auch von Vorteil, dass durch die endotherme Umsetzung des EtOH zu C₂H₄ die Reaktionswärme der exothermen Reaktion der Umsetzung des MeOH deutlich reduziert und infolgedessen ein ausgesprochen günstiges Temperaturniveau im Reaktor einstellbar ist.

[0010] Bei den in dem Reaktor herrschenden kurzen Verweilzeiten läuft die Dehydratisierung von EtOH zu C₂H₄ ohne erkennbare Weiterreaktion zu unerwünschten Folgeprodukten, wie C₄₊-Olefinen, Paraffinen, Aromaten und/oder Naphthenen ab. Infolge der kurzen Verweilzeiten, die nur durch Zusp eisung von EtOH auf mehrere Reaktionsstufen möglich sind, läuft die Umsetzung vom EtOH und MeOH praktisch unabhängig voneinander ab. Beide vorstehend beschriebenen Effekte ermöglichen eine gezielte Produktverteilung von C₂H₄ und C₃H₆ durch ein entsprechendes Verhältnis der Mengen an dem Reaktor zugespeisten EtOH und MeOH.

[0011] Für den Betrieb des Verfahrens ist es von Vorteil, wenn als Festbett-Katalysator ein Zeolith mit Pentasilstruktur, vorzugsweise vom Typ ZSM-5 oder MFI-Z eingesetzt wird.

[0012] Vorteilhafterweise werden für die Durchführung des Verfahrens die Umsetzungstemperaturen auf einen Bereich von 360 bis 550°C, vorzugsweise 400 bis 500°C und die Drücke auf einen Bereich von 0,5 bis 5,0 bar[a], vorzugsweise 1,0 bis 3,0 bar[a] eingestellt.

[0013] Eine vorzugsweise Ausbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sehen, dass für das Herstellen des Zielprodukts 0,1 bis 5,0 kg, vorzugsweise 0,3 bis 3,0 kg, insbesondere 0,2 bis 2,0 kg MeOH pro kg Festbett-Katalysator und Stunde eingesetzt werden und das Gesamt-Massenverhältnis von in den Reaktor eingespeistem EtOH zu dem Reaktor aufgegebenem MeOH (Summe über alle Reaktionsstufen) 0,01 bis 1,0 kg/kg, vorzugsweise 0,02 bis 0,8 kg/kg, insbesondere 0,005 bis 0,5 beträgt.

[0014] Die Erfindung wird nachfolgend näher und beispielhaft erläutert:

Beispiel 1:

[0015] Zur Veranschaulichung der Produktverteilung beim Umsetzen von EtOH ohne Zugabe von MeOH werden 50 g eines Zeolith-Katalysators in einen isothermen Festbettreaktor eingefüllt, danach

wird auf eine Temperatur von 450°C bei einem Druck von 1 bar[a] aufgeheizt und ein EtOH-Wasser-Gemisch dem Festbettreaktor aufgegeben. Das erzeugte heiße Reaktionsgemisch wird kondensiert und die Gas-Wasser-Phase bzw. etwaige Benzin-Phasen getrennt analysiert. Die Analyse führt zu folgenden Ergebnissen:

WHSV (EtOH)	1 (kg/kg h)
WHSV (H ₂ O)	2 (kg/kg h)
X (EtOH)	100(%)
Y (C ₂₌)	97 (mol C/mol C)
Y (C ₃₌)	1 (mol C/mol C)
Y (Olefine)	99 (mol C/mol C)
Y (Paraffine)	1 (mol C/mol C)

(WHSV ~ weight-hourly-space-velocity; X ~ Umsatz; Y ~ Ausbeute)

[0016] Die Ergebnisse zeigen, dass die Umsetzung mit sehr hoher Ausbeute zu C₂H₄ führt.

Beispiel 2:

[0017] Bei gleichem Verfahrensaufbau und gleicher Verfahrensdurchführung wie in Beispiel 1 wird EtOH in Gegenwart von MeOH umgesetzt. Für das zeitgleiche Umsetzen von EtOH und MeOH lassen sich die Selektivitäten der Umsetzung von EtOH nur durch genaues Trennen und Herausrechnen der in ihrer Selektivitätsverteilung bekannten Umsetzung von MeOH ermitteln. Die Analyse führt zu folgenden Ergebnissen:

WHSV (EtOH)	0,5 (kg/kg h)
WHSV (MeOH)	0,5 (kg/kg h)
WHSV (H ₂ O)	2 (kg/kg h)
X (EtOH)	100(%)
Y (C ₂₌ ex EtOH)	83 (mol C/mol C)
Y (C ₃₌)	10 (mol C/mol C)
Andere	7 (mol C/mol C)

[0018] Eine vergleichende Gegenüberstellung der Analysewerte zeigt, dass die zeitgleiche Umsetzung von EtOH und MeOH weitgehend unabhängig voneinander abläuft.

[0019] Aus den Ergebnissen der vorstehenden Beispiele 1 und 2 lässt sich folgendes in der Zeichnung in [Fig. 1](#) dargestelltes Ausführungsbeispiel ableiten: Über die Leitung (1) wird in den Reaktor (2), in dem sechs senkrecht nacheinander geschaltete Reaktionsstufen (2a, 2b, 2c, 2d, 2e, 2f) eingebaut sind, über Kopf ein gasförmiger Einsatzstrom, im wesentlichen bestehend aus 40 Gew.% MeOH und DME, 25 Gew.% Wasser und 35 Gew.% Kohlenwasserstoffen, eingeleitet und mit einer Temperatur von 460°C bei einem Druck von 2,3 bar[a] der ersten Reaktionsstufe (2a) zugeführt. In den Einsatzstrom und in die Zwischenproduktströme der Reaktionsstufen (2b, 2c, 2d, 2e, 2f) wird über die Leitungen (3a, 3b, 3c, 3d,

3e, 3f) flüssiges EtOH in einer Gesamtmenge von EtOH_{gesamt} zu MeOH_{gesamt} von 1:10 eingespeist. Am Austritt des Reaktors (2) wird über Leitung (4) ein Produktstrom (Zielprodukt) abgezogen und zur Aufarbeitung und Trennung der Komponenten ausgeleitet.

[0020] Wird in den Einsatzstrom sowie in die Produktströme zwischen den Reaktionsstufen kein flüssiges EtOH eingeleitet, so ergeben sich folgende Umsätze (Referenzwerte):
C₃₌ ~ 100%; C₂₌ ~ 100%; C₂₌/C₂₌ + C₃₌ ~ 2,4%.

[0021] Durch den Zusatz von flüssigem EtOH verbessern sich die Umsätze wie folgt:
C₃₌ ~ 103%; C₂₌ ~ 490%; C₃₌/C₂₌ + C₃₌ ~ 10,9%.

[0022] Die zusätzlich Bildung von C₃H₆ ergibt sich teilweise aus dem besseren Temperaturprofil unter den Bedingungen des Zusatzes von EtOH, wodurch die Eintrittstemperaturen pro Reaktionsstufe um 2 bis 5°C angehoben werden, ohne dass die Maximaltemperatur am Ende jeder Reaktionsstufe überschritten wird.

[0023] Mit steigender Zahl an Reaktionsstufen nimmt der positive Effekt der hochselektiven Umsetzung von EtOH zu C₂H₄ ab, d. h. je weiter hinten in dem mit mehreren Reaktionsstufen ausgerüsteten Reaktor die Einspeisung von EtOH erfolgt, desto besser ist die zielgerichtete Ausbeute der eingespeisten Menge an EtOH.

[0024] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht somit eine gezielte Einstellung der notwendigen Produktverteilung von C₂H₄ und C₃H₆ für die Herstellung von Polypropylen-Copolymeren

[0025] Einen weiteren mit der Erfindung erzielte Vorteil besteht darin, dass für die Durchführung des Verfahrens auf den Einsatz von reinem EtOH (> 99%) verzichtet und technisches EtOH (94%, Rest Wasser) benutzt werden kann, da auf Grund der positiven Wirkung der mehrstufigen Einspeisung von EtOH der Wasseranteil nicht nur nicht stört, sondern auch für den Ablauf der Gesamtreaktionen hilfreich ist; beispielweise werden Verkokungserscheinungen stärker unterdrückt und die adiabate Temperaturerhöhung gesenkt.

[0026] Der Effekt der separat ablaufenden Umsetzung des EtOH bei gleichzeitig hohen Ausbeuten an C₂H₄ und C₃H₆ kann praktisch nur durch die mehrstufige Einspeisung des EtOH realisiert werden, da so zumindest der in die letzte Reaktionsstufe eingespeiste EtOH-Teilstrom mit voller Ausbeute zu den Zielprodukten, insbesondere C₂H₄, abreagiert. Wird jedoch das EtOH komplett in eine Reaktionsstufe dosiert so laufen eine steigende Menge unerwünschter Folgereaktionen aus dem zu Beginn gebildeten C₂H₄

ab.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

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

Zitierte Patentliteratur

- DE 19723363 A1 [\[0003\]](#)
- DE 10027159 A1 [\[0004\]](#)
- US 2005/0107651 A1 [\[0005\]](#)
- WO 2005/051872 A1 [\[0005\]](#)
- DE 10233975 A1 [\[0006\]](#)
- DE 102006026103 A1 [\[0006\]](#)
- DD 257740 A3 [\[0007\]](#)

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines C_3H_6 und C_2H_4 enthaltenden Produkts durch zeitgleiches Umsetzen von MeOH und EtOH in einem mehrere Reaktionsstufen enthaltenden adiabaten, sequentiell betriebenen Reaktor, wobei jede Reaktionsstufe mit einem Festbett aus formselektiven Katalysator belegt ist, indem ein gasförmiger MeOH, DME, H_2O und ggf. einen oder mehrere C_2 -, C_3 -, C_4 -, C_5 -, C_6 -, C_7 -, C_8 -Olefine und -Paraffine enthaltender Einsatzstrom mit Temperaturen von 300 bis 600°C bei Drücken von 0,1 bis 20 bar[a] wenigstens der ersten Reaktionsstufe des Reaktors aufgegeben wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass in wenigstens eine der Reaktionsstufen des Reaktors EtOH eingespeist wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Festbett-Katalysator aus Zeolith vom Pentasiltyp, vorzugsweise des Typs ZSM-5, besteht.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei Temperaturen von 360 bis 550°C, vorzugsweise 400 bis 500°C durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei Drücken von 0,5 bis 5,0 bar[a], vorzugsweise 1,0 bis 3,0 bar[a] durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass 0,1 bis 5,0 kg, vorzugsweise 0,3 bis 3,0 kg, insbesondere 0,2 bis 2,0 kg MeOH pro kg Festbett-Katalysator und Stunde eingesetzt werden und das Gesamt-Massenverhältnis von eingespeistem EtOH zu aufgegebenem MeOH 0,01 bis 1,0 kg/kg, vorzugsweise 0,02 bis 0,8 kg/kg, insbesondere 0,005 bis 0,5 kg/kg beträgt.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

