

WO 2013/075905 A1

**(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**
30. Mai 2013 (30.05.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/075905 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:** C07C 2/10 (2006.01) C07C 11/02 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/071106
- (22) Internationales Anmeldedatum:** 25. Oktober 2012 (25.10.2012)
- (25) Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:** 11189917.5 21. November 2011 (21.11.2011) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und**
- (71) Anmelder (nur für US):** CRONE, Sven [DE/DE]; Berwartsteinstr. 15, 67117 Limburgerhof (DE). RYLL, Oliver [DE/DE]; Bismarckstrasse 23 F, 67480 Edenkoben (DE). BLUM, Till [DE/SG]; 39 Oxley Rise, # 05-27 Vision Crest, Singapore 238713 (SG). WECK, Alexander [DE/DE]; Buttstädtter Strasse 9, 67251 Freinsheim (DE). PAPP, Rainer [DE/DE]; Schwerdstr. 39, 67346 Speyer (DE). KROKOSZINSKI, Roland [DE/DE]; Im Eiertal 4a, 67273 Weisenheim a.Berg (DE). BLANKERTZ, Heinrich-Josef [DE/DE]; Im Elster 18, 67147 Forst (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter:** BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: PROCEDURE FOR MANUFACTURING OLIGOMERS OF BUTENE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZU HERSTELLUNG VON OLIGOMEREN DES BUTEN

(57) Abstract: Procedure for manufacturing oligomers by continuous oligomerization of butenes, characterized in that a) an initial stream is used which contains 1-butene and 2-butene at a total concentration of 10 to 70 wt% and 10 to 60 wt% of iso-butane (called initial stream 1 hereafter), b) said initial stream 1 is converted until more than 60 wt% of the 1-butene contained in initial stream 1, but less than 50 wt% of the 2-butene contained in initial stream 1, are converted into oligomers, c) the oligomers obtained in b) are separated and optionally fed to further processing, and the remaining stream is fed to a distillation processing step, d) iso-butane is separated by distillation from the remaining stream, e) the iso-butane-depleted stream (called initial stream 2 hereafter) obtained after the distillation processing step d) is converted into oligomers.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Oligomeren durch kontinuierliche Oligomerisierung von Butenen, dadurch gekennzeichnet, dass a) ein Ausgangstrom, welcher 1 -Buten und 2-Buten in einer Gesamtkonzentration von 10 bis 70 Gew. % und 10 bis 60 Gew. % iso-Butan enthält, verwendet wird (im Nachfolgenden Ausgangstrom 1 genannt) b) dieser Ausgangstrom 1 umgesetzt wird bis mehr als 60 Gew. % des im Ausgangstrom 1 enthaltenen 1 -Butens, aber weniger als 50 Gew. % des im Ausgangstrom 1 enthaltenen 2-Butens in Oligomere überführt sind c) ie in b) erhaltenen Oligomere abgetrennt und gegebenenfalls einer weiteren Aufarbeitung zugeführt werden und der verbleibende Reststrom einer destillativen Aufarbeitung zugeführt wird d) aus dem Reststrom iso-Butan destillativ abgetrennt wird e) der nach der destillativen Aufarbeitung d) erhaltene, an iso-Butan abgereicherte Strom (im Nachfolgenden Ausgangstrom 2 genannt) zu Oligomeren umgesetzt wird.

Verfahren zu Herstellung von Oligomeren des Buten

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Anmeldung schließt durch Verweis die am 21. November 2011 einreichte vorläufige US-Anmeldung 61/561951 ein.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Oligomeren durch kontinuierliche Oligomerisierung von Butenen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass

- 10 a) ein Ausgangsstrom, welcher 1-Buten und 2-Buten in einer Gesamtkonzentration von 10 bis 70 Gew. % und 10 bis 60 Gew. % iso-Butan enthält, verwendet wird (im Nachfolgenden Ausgangsstrom 1 genannt)
- 15 b) dieser Ausgangsstrom 1 umgesetzt wird bis mehr als 60 Gew. % des im Ausgangsstrom 1 enthaltenen 1-Butens, aber weniger als 50 Gew. % des im Ausgangsstrom 1 enthaltenen 2-Butens in Oligomere überführt sind
- 20 c) die in b) erhaltenen Oligomere abgetrennt und gegebenenfalls einer weiteren Aufarbeitung zugeführt werden und der verbleibende Reststrom einer destillativen Aufarbeitung zugeführt wird
- d) aus dem Reststrom iso-Butan destillativ abgetrennt wird
- 25 e) der nach der destillativen Aufarbeitung d) erhaltene, an iso-Butan abgereicherte Strom (im Nachfolgenden Ausgangsstrom 2 genannt) zu Oligomeren umgesetzt wird.

Oligomere des Butens, wie Octene und Dodecene, haben eine hohe Bedeutung als Ausgangsstoffe für weitere chemische Synthesen und als Bestandteile von Treibstoffen wie Benzin, Diesel oder Kerosin. So werden diese Oligomere z. B. durch Hydroformylierung und anschließende Hydrierung in Alkohole überführt. Die erhaltenen Alkohole eignen sich zur Herstellung von Weichmachern und Tensiden.

30 Verfahren zur Oligomerisierung von Butenen sind bekannt. In WO 00/69795 wird ein Oligomerisierungsverfahren beschrieben, bei dem die Oligomerisierung in mehreren Stufen, das heißt in mehreren nacheinander folgenden adiabatisch betriebenen Reaktionszonen an einem heterogenen, Nickel enthaltenden Oligomerisierungskatalysator erfolgt.

35 Die für eine Oligomerisierung verwendeten Stoffströme sollten einen möglichst hohen Gehalt an linearen Butenen aufweisen. Ein Gehalt an inertem Butanen verringert die Raumzeit Ausbeute.

40 Gemäß EP-A 1724 249 werden n- und iso-Butan daher vor der Durchführung der Oligomerisierung durch ein mehrstufiges Verfahren abgetrennt. Das mehrstufige Verfahren umfasst eine

Extraktivdestillation, eine destillative Aufarbeitung des dabei erhaltenen Sumpfes und Waschen der Kopf-fraktion.

Die Auftrennung von Butenen und Butanen durch Extraktivdestillation ist z.B. auch in

- 5 EP-A 149145 beschrieben.

Für die Oligomerisierung von Butenen können sogenannte Raffinat-2-Ströme verwendet werden, die aus Steam Crackern oder Raffinerien entnommen werden können oder auch als Endprodukte anderer chemischer Verfahren, Dehydrierungen oder MTO-Verfahren (methanol to 10 olefines) zur Verfügung stehen. Im Wesentlichen handelt es sich bei Raffinat-2-Strömen um C4-Ströme.

Aus derartigen Raffinat-2-Strömen wurden Butadien und Isobuten im Allgemeinen bereits durch vorangegangene Prozessschritte größtenteils entfernt. Bekannte Methoden zur Abtrennung von 15 Butadien sind Anlagen zur Extraktion von Butadien oder die Selektivhydrierung von Butadien zu Butenen.

Raffinat-2-Ströme aus Raffinerien enthalten im Allgemeinen deutlich weniger für die Oligomerisierung geeignete 1- und 2-Butene als solche aus Steam Crackern.

20 Bei einem geringen Gehalt an Butenen in den Raffinat-2-Stroemen müssen die Reaktoren und der Aufarbeitungsteil der Oligomerisierung entsprechend groß ausgelegt sein, um eine zufriedenstellende Ausbeute an Oligomeren und effektive Nutzung der im Raffinat enthaltenden linearen Butene zu erreichen.

25 Gewünscht ist daher ein einfaches und effektives Verfahren, bei dem auch Ströme mit einem geringen Gehalt an linearen Butenen, z.B. Raffinat-2-Ströme aus Raffinerien, mit hoher Raum-Zeit Ausbeute oligomerisiert werden können. Insbesondere sollen dazu die zur Verfügung stehenden linearen Butene sowie die Kapazität der Reaktoren und Aufarbeitungsteile möglichst 30 optimal genutzt werden können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, ein entsprechendes Verfahren zur Verfügung zu stellen.

35 Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

Nachstehend werden Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens beschrieben.

Zu a)

40 Ein geeigneter Ausgangstrom 1 enthält überwiegend Kohlenwasserstoffe mit 4 C- Atomen (C4-Kohlenwasserstoffe), insbesondere besteht er zu mehr als 85 Gew. %, bevorzugt zu mehr als 95 Gew. besonders bevorzugt zu mehr als 99 Gew. % aus C4-Kohlenwasserstoffen.

Als Ströme mit einem derartigen C4 Kohlenwasserstoffgehalt bieten sich z.B. sogenannte Raffinat-2-Ströme an, die aus Steam Crackern oder Raffinerien entnommen werden können oder auch als Endprodukte anderer chemischer Verfahren zur Verfügung stehen.

- 5 Vorzugsweise enthält Ausgangstrom 1 kein oder nur geringe Mengen an Butadien und Isobutenen. Soweit ursprünglich vorhanden, werden diese im Allgemeinen durch vorangegangene Prozessschritte größtenteils entfernt. Bekannte Methoden zur Abtrennung von Butadien sind Anlagen zur Extraktion von Butadien oder die Selektivhydrierung von Butadien zu Butenen.
- 10 Isobuten kann z. B. durch Herstellung von Methyltertiärbutylether (MTBE) oder Isobutyltertiärbutylether (IBTBE) mit anschließender Rückspaltung abgetrennt werden.

Nachstehende Gewichtsangaben sind auf das Gesamtgewicht des Ausgangsstrom 1 bezogen.

- 15 Der Ausgangstrom 1 enthält vorzugsweise weniger als 3 Gew. %, insbesondere weniger als 1 Gew. %, besonders bevorzugt weniger als 0,3 Gew. % Butadien.

Der Ausgangstrom 1 enthält vorzugsweise weniger als 3 Gew. %, insbesondere weniger als 1 Gew. %, besonders bevorzugt weniger als 0,3 bzw. weniger als 0,1 Gew. % Isobuten.

- 20 Ausgangsstrom 1 enthält 1-Buten und 2-Buten in einer Gesamtmenge von 10 bis 70 Gew. %.

1-Buten und 2-Buten sind lineare Butene mit der Doppelbindung in 1,2- bzw. in 2,3- Stellung.

- 25 Vorzugsweise enthält Ausgangsstrom 1-Buten und 2-Buten in einer Gesamtkonzentration von 20 bis 60 Gew. %, besonders bevorzugt in einer Gesamtkonzentration von 30 bis 60 Gew. %, ganz besonders bevorzugt in einer Gesamtkonzentration von 40 bis 60 Gew. %.

Ausgangsstrom 1 enthält sowohl 1-Buten als auch 2-Buten.

- 30 Vorzugsweise enthält Ausgangsstrom 1

1 bis 30 Gew. % 1-Buten und 1 bis 40 Gew. % 2-Buten,

- 35 besonders bevorzugt

5 bis 30 Gew. % 1-Buten und 5 bis 40 Gew. % 2-Buten,

wobei die Gesamtmenge der beiden Butene 10 bis 70 Gew. % bzw. 20 bis 60 Gew. % beträgt.

- 40 Ganz besonders bevorzugt beträgt der Gehalt an 1-Buten 5 bis 30 Gew. % und an 2-Buten 20 bis 40 Gew. %, wobei der Gesamtgehalt der beiden Butene 40 bis 60 Gew. % beträgt.

Ausgangstrom 1 enthält 10 bis 60 Gew. % iso-Butan, insbesondere 15 bis 50 Gew. % und besonders bevorzugt 20 bis 50 Gew. % iso-Butan. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthält Ausgangstrom 1 iso-Butan in einer Menge von 30 bis 50 Gew. %.

- 5 Neben 1-Buten, 2-Buten, iso-Butan kann der Ausgangstrom 1 n-Butan und weitere Bestandteile, wozu z. B. ggf. geringe Mengen an Butadien, Isobuten (siehe oben) oder Verunreinigungen zählen.

10 Insbesondere enthält Ausgangstrom 1 auch n-Butan, z. B. in einer Menge von 0 bis 60 Gew. %, insbesondere 5 bis 60 Gew. %, vorzugsweise 5 bis 30 Gew. %

Bevorzugt besteht Ausgangstrom 1 insgesamt aus

- 15 1 bis 30 Gew. % 1-Buten
1 bis 35 Gew. % 2-Buten
10 bis 60 Gew. % iso-Butan
0 bis 60 Gew. % n-Butan
0 bis 10 Gew. % weitere Bestandteile

20 Besonders bevorzugt besteht Ausgangstrom 1 insgesamt aus

- 25 5 bis 30 Gew. % 1-Buten
5 bis 35 Gew. % 2-Buten
15 bis 60 Gew. % iso-Butan
5 bis 60 Gew. % n-Butan
0 bis 5 Gew. % weitere Bestandteile

Ganz besonders bevorzugt besteht Ausgangstrom 1 insgesamt aus

- 30 5 bis 30 Gew. % 1-Buten
20 bis 40 Gew. % 2-Buten
20 bis 50 Gew. % iso-Butan
5 bis 30 Gew. % n-Butan
0 bis 2 Gew. % weitere Bestandteile

35 In einer besonderen Ausführungsform besteht Ausgangstrom 1 insgesamt aus

- 40 10 bis 30 Gew. % 1-Buten
20 bis 40 Gew. % 2-Buten
30 bis 50 Gew. % iso-Butan
5 bis 20 Gew. % n-Butan
0 bis 2 Gew. % weitere Bestandteile

Zu b)

In Verfahrensschritt b) erfolgt eine Oligomerisierung. Unter dem Begriff Oligomerisierung wird hier auch eine Dimerisierung verstanden. Bei der Oligomerisierung werden 1-Buten und 2-

- 5 Buten zu Octenen (Dimerisierung), oder weiter zu Dodecene (Trimerisierung) oder höheren Oligomeren (C16 oder mehr, zusammenfassend kurz C16+) umgesetzt.

Als Octene entstehen bei der Dimerisierung nahezu ausschließlich iso-Octene, das sind z.B. einfache- oder zweifach- oder dreifach verzweigte C8-Olefine (wie z.B. 3-Methyl-Hepten oder

- 10 3,4-Dimethyl-Hexen). Entsprechend entstehen als Trimer nahezu ausschließlich iso-Dodecene.

Daher soll der Begriff Octen in dieser Patentanmeldung Octene jeglicher Art umfassen und insbesondere für Octengemische, stehen, wie sie bei der Oligomersierung entstehenden, also für Gemische im Wesentlichen von verschiedenen iso-Octenen.

- 15 Entsprechend soll der Begriff Dodecen in dieser Patentanmeldung Dodecene jeglicher Art umfassen und insbesondere für Dodecengemische, stehen, wie sie bei der Oligomersierung entstehenden, also für Gemische im Wesentlichen von verschiedenen iso-Dodecenen.

- 20 Verfahren zur Oligomerisierung sind bekannt und z.B. in EP-A 1724 249 oder WO 00/69795 beschrieben.

Bevorzugt erfolgt die Oligomerisierung in Gegenwart eines heterogenen Katalysators.

- 25 Als heterogene Katalysatoren kommen z.B. sauren Katalysatoren in Betracht.

Bevorzugt sind Nickel enthaltende heterogene Katalysatoren, besonders bevorzugt ist Nickel in Form von Nickeloxid (NiO). Neben NiO kann der heterogene Katalysator weitere Bestandteile enthalten, z.B. SiO₂, TiO₂, ZrO₂ oder Al₂O₃ als Trägermaterial.

- 30 Die Oligomerisierung in Verfahrensschritt b) kann in einer Reaktionszone oder in mehreren parallel oder in Reihe geschalteten Reaktionszonen erfolgen.

- 35 Vorzugsweise erfolgt die Oligomerisierung bei Temperaturen von 30 bis 180°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 30 bis 140°C.

Vorzugsweise erfolgt die Oligomerisierung bei Drucken von 10 bis 300 bar besonders bevorzugt bei Drucken von 15 bis 100 bar.

- 40 Als Reaktoren sind z.B. mit dem Katalysator beschickte zylindrische Reaktoren geeignet. Diese werden von dem vorzugsweise flüssigen Ausgangsgemisch 1 von oben nach unten oder umgekehrt durchströmt. Bei mehreren Reaktionszonen werden entsprechend in Reihe oder parallel

geschaltete Reaktoren verwendet oder ein Reaktor der entsprechend in mehrere Reaktionszonen unterteilt ist.

Vorzugsweise erfolgt die Oligomerisierung in Verfahrensschritt b) in nur einer Reaktionszone.

- 5 Bei der Oligomerisierung werden zunächst 1-Butene umgesetzt, diese haben eine höhere Reaktivität.
- 10 Ausgangstrom 1 wird in Verfahrensschritt b) umgesetzt bis mehr als 60 Gew. % aller im Ausgangstrom 1 enthaltenen 1-Butene, aber weniger als 50 Gew. % der im Ausgangstrom 1 enthaltenen 2-Butene in Oligomere überführt sind.
- 15 Vorzugsweise wird Ausgangstrom 1 in Verfahrensschritt b) umgesetzt bis mehr als 80 Gew. % aller im Ausgangstrom 1 enthaltenen 1-Butene, aber weniger als 50 Gew. % der im Ausgangstrom 1 enthaltenen 2-Butene in Oligomere überführt sind.
- 20 Besonders bevorzugt wird Ausgangstrom 1 in Verfahrensschritt b) umgesetzt bis mehr als 85 Gew. % aller im Ausgangstrom 1 enthaltenen 1-Butene, aber weniger als 35 Gew. % der im Ausgangstrom 1 enthaltenen 2-Butene in Oligomere überführt sind.
- 25 Ganz besonders bevorzugt wird Ausgangstrom 1 in Verfahrensschritt b) umgesetzt bis mehr als 85 Gew. % aller im Ausgangstrom 1 enthaltenen 1-Butene, aber weniger als 25 Gew. % der im Ausgangstrom 1 enthaltenen 2-Butene in Oligomere überführt sind.
- Der erreichte Umsatz von 1-Buten und 2- Buten kann leicht bestimmt werden durch gaschromatographische Quantifizierung der verbliebenen Menge an 1- und 2-Buten.

Zu c)

- 30 Verfahrensschritt c) ist die Abtrennung der in b) gebildeten Oligomeren. Die Oligomeren werden vorzugsweise abgetrennt durch Destillation, wobei die Oligomere mit dem Sumpf ausgetragen werden und die C4-Fraktion über Kopf abgezogen wird.
- 35 Die Oligomeren werden einer weiteren Aufarbeitung zugeführt. Dabei erfolgt insbesondere eine Auftrennung in die Fraktionen Octen, Dodecen und C16+. Die Auftrennung kann in bekannter Weise durch Destillation erfolgen.

Der verbleibende Reststrom wird einer destillativen Aufarbeitung zugeführt, welche unter Verfahrensschritt d) beschrieben wird.

Zu d)

In Verfahrensschritt d) wird iso-Butan aus dem Reststrom destillativ abgetrennt.

5 Die Gesamtmenge des in c) erhaltenen und nun in d) zu destillierenden Reststroms beträgt vorzugsweise 5 bis 95 Gew. %, insbesondere 30 bis 95 Gew. %, besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew. % und ganz besonders bevorzugt 60 bis 85 Gew. % des Ausgangsstroms 1.

10 Der Reststrom besteht insbesondere insgesamt aus

10 bis 60 Gew. % 2-Buten

1 bis 30 Gew. % 1-Buten

20 bis 70 Gew. % iso-Butan

15 1 bis 40 Gew. % n-Butan

0 bis 10 Gew. % sonstigen Bestandteilen

Der Reststrom besteht besonders bevorzugt insgesamt aus

20 20 bis 50 Gew. % 2-Buten

1 bis 20 Gew. % 1-Buten

30 bis 60 Gew. % iso-Butan

1 bis 30 Gew. % n-Butan

0 bis 5 Gew. % sonstigen Bestandteilen

25

Der Reststrom besteht ganz besonders bevorzugt aus

30 bis 40 Gew. % 2-Buten

1 bis 10 Gew. % 1-Buten

30 40 bis 55 Gew. % iso-Butan

10 bis 20 Gew. % n-Butan

0 bis 5 Gew. % sonstigen Bestandteilen

Die Destillation in Verfahrensschritt d) kann nach bekannten Verfahren durchgeführt werden.

35

Zur Abtrennung des iso-Butans ist es nicht notwendig eine Extraktivdestillation durchzuführen. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich daher nicht um eine Extraktivdestillation und es wird kein Extraktionsmittel zugesetzt. Vorzugsweise wird in Verfahrensschritt d) keinerlei Lösemittel zugesetzt.

40

Die Destillation wird vorzugsweise bei Kopf-Temperaturen von 50 bis 90°C, besonders bevorzugt von 60 bis 80°C und ganz besonders bevorzugt von 65 bis 75°C, und bei Sumpf-

Temperaturen von 60 bis 110°C, besonders bevorzugt von 70 bis 100°C und ganz besonders bevorzugt von 80 bis 90°C durchgeführt.

- Die Destillation wird vorzugsweise bei Sumpf-Drücken von 8 bis 15 bar, besonders bevorzugt
- 5 von 9 bis 13 bar und ganz besonders bevorzugt von 10 bis 12 bar durchgeführt. Der Druckverlust über die ganze Kolonne kann dabei zum Beispiel 0.1 - 0.5 bar betragen.

Als Destillationskolonnen geeignet sind sowohl Füllkörper-kolonnen als auch Kolonnen mit eingebauten Kolonnenböden (Bodenkolonnen). Geeignet sind auch Kolonnen, die sowohl Füllkörper als auch Böden enthalten, z.B. Füllkörperschüttungen in Teilen der Kolonnen und entsprechende Einbauten (Stahlbleche) in anderen Teilen. Bevorzugt ist eine Bodenkolonne. Die Bodenkolonne kann z. B: 40 bis 150, insbesondere 80 bis 120 Böden enthalten

Die Destillationskolonne kann vorzugsweise mindestens 5, insbesondere mindestens 10 theoretische Böden enthalten Die Anzahl der theoretischen Böden kann z. B. insgesamt 10 bis 100, insbesondere 20 bis 100 bzw. 30 bis 100 betragen. In einer besonderen Ausführungsform enthält die Destillationskolonne insgesamt 40-70 theoretische Böden. In einer bevorzugten Ausführungsform unterteilt sich die Kolonne in einen Abtriebsteil und einen Verstärkungsteil; der Abtriebsteil kann z.B. 25-40 theoretische Böden und der Verstärkungsteil 15-30 theoretische Böden enthalten.

Durch die Destillation werden vorzugsweise mehr als 60 Gew. %, insbesondere mehr als 70 Gew. %, besonders bevorzugt mehr als 75 Gew. % und ganz besonders bevorzugt mehr als 80 Gew. % des im Reststrom enthaltenen iso-Butans abgetrennt.

25 Das abgetrennte iso-Butan und ggf. weitere abgetrennte Verbindungen (im Nachfolgenden zusammenfassend Abfallstrom genannt) werden vorzugsweise kondensiert und können für sonstige Zwecke verwendet werden.

30 Der Abfallstrom besteht insbesondere aus

- 50 bis 100 Gew. % iso-Butan
0 bis 20 Gew. % n-Butan
0 bis 20 Gew. % 2-Buten
35 0 bis 20 Gew. % 1-Buten
0 bis 5 Gew. % sonstigen Bestandteilen

Der Abfallstrom besteht besonders bevorzugt aus

- 40 70 bis 95 Gew. % iso-Butan
0 bis 10 Gew. % n-Butan
0 bis 10 Gew. % 2-Buten
0 bis 10 Gew. % 1-Buten

0 bis 5 Gew. % sonstigen Bestandteilen

Der Abfallstrom besteht ganz besonders bevorzugt aus

5 80 bis 95 Gew. % iso-Butan

0 bis 8 Gew. % n-Butan

0 bis 8 Gew. % 2-Buten

0 bis 8 Gew. % 1-Buten

0 bis 1 Gew. % sonstigen Bestandteilen

10

Zurück bleibt ein an 2-Buten reiches Gemisch, welches vorzugsweise am Boden der Kolonnen entnommen werden kann. Dieses Gemisch wird als Ausgangsstrom 2 erneut einer Oligomerierung zugeführt.

15 In einer besonderen Ausführungsform können Verfahrensschritte c) und d) in einer gemeinsamen Destillationskolonne durchgeführt werden. Dabei werden die Oligomeren (Octen und höhere Oligomere) als Sumpfaustrag erhalten, Ausgangsstrom 2 (Buten-reicher Strom) wird als Seitenabzug abgeführt und am Kopf wird der verbleibende Abfallstrom Butan-reicher Strom) abgenommen.

20

Zu e)

Der in d) erhaltenen Ausgangsstrom 2 wird in Verfahrensschritt e) wiederum zu Oligomeren umgesetzt.

Ausgangsstrom 2 besteht vorzugsweise zu mehr als 40 Gew. %, insbesondere zu mehr als 50 Gew. % und ganz besonders bevorzugt zu mehr als 60 Gew.% aus 2-Buten.

30 Ausgangsstrom 2 besteht vorzugsweise insgesamt aus

40 bis 80 Gew. % 2-Buten

0 bis 20 Gew. % 1-Buten

1 bis 20 Gew. % iso-Butan

35 5 bis 50 Gew. % n-Butan

0 bis 10 Gew. % sonstigen Bestandteilen

Ausgangsstrom 2 besteht besonders bevorzugt insgesamt aus

40 50 bis 80 Gew. % 2-Buten

0 bis 10 Gew. % 1-Buten

1 bis 10 Gew. % iso-Butan

10 bis 40 Gew. % n-Butan

0 bis 5 Gew. % sonstigen Bestandteilen

Ausgangsstrom 2 besteht ganz besonders bevorzugt insgesamt aus

- 5 60 bis 70 Gew. % 2-Buten
 0 bis 5 Gew. % 1-Buten
 1 bis 10 Gew. % iso-Butan
 20 bis 40 Gew. % n-Butan
 0 bis 2 Gew. % sonstigen Bestandteilen

10

Zur Durchführung der Oligomerisierung gelten hier die obigen Ausführungen unter b) entsprechend.

15 Auch zur Aufarbeitung der erhaltenen Oligomeren gelten die obigen Ausführungen entsprechend.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Aufarbeitung der in b) erhaltenen Oligomeren gemeinsam mit den in e) erhaltenen Oligomeren. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Oligomeren aus b) und aus e) einer gemeinsamen Destillation zur Auftrennung in Octen, Dodecen und C16+ zugeführt.

Bei den in Verfahrensschritten b) und e) insgesamt erhaltenen Oligomeren handelt es sich vorzugsweise um ein Gemisch aus

- 25 70 bis 100 Gew.%, insbesondere um 75 bis 90 Gew. % Octen
 0 bis 30 Gew. %, insbesondere 5 bis 20 Gew. % Dodecen
 0 bis 20 Gew. %, insbesondere 1 bis 10 Gew. % C16+

bezogen auf die Gesamtmenge aller in b) und e) entstandenen Oligomeren.

30

Bei der Oligomerisierung unter e) fällt als Rückstand ein an n-Butan reiches Gemisch an, welches 1-Buten und 2-Buten vorzugsweise allenfalls in einer Gesamtmenge von weniger als 25 Gew. %, besonders bevorzugt von weniger als 20 Gew. % enthält. Dieses Gemisch kann für andere Zwecke verwendet werden.

35

Das erfindungsgemäße Verfahren ist ein kontinuierliches Verfahren, vorzugsweise werden daher alle vorstehenden Verfahrensschritte kontinuierlich betrieben.

40 Es ist ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, dass Ströme mit einem geringen Gehalt an linearen Butenen (1-Buten und 2-Buten) z.B. Raffinat-2-Ströme aus Raffinerien, mit hoher Raum-Zeit Ausbeute oligomerisiert werden können. Dazu kann die Kapazität der Reaktoren und Aufarbeitungsteile optimal genutzt werden.

Durch das erfindungsgemäßen Verfahren können die im Ausgangstrom 1 enthaltenen 1- und 2-Butene insgesamt zu mehr als 85 Gew. %, insbesondere zu mehr als 90 Gew. % in Oligomere überführt werden.

- 5 Es ist ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, dass es auch leicht in bestehenden Oligomerisierungsanlagen durchgeführt werden kann. Dazu sind im Allgemeinen nur wenige apparative Änderungen notwendig. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt daher eine flexible Anpassung an verschiedene Rohstoffquellen. Insbesondere ist bei einem Wechsel von C4-Quellen mit einem hohen Gehalt an Butenen zu solchen mit einem geringen Gehalt an Butenen eine apparative Anpassung und Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens leicht möglich.

Beispiele

- 15 Es wurden zwei Simulationen einer Buten-Dimerisierung durchgeführt. Bei ansonsten identischen Rahmenbedingungen, das heißt bei gleichem Ausgangsstrom, identische Vorrichtungen (Reaktoren und Vorrichtungen des Aufarbeitungsteils) wurde die Zusammensetzung aller Folgeströme und schließlich die Ausbeute an Octen berechnet. Dazu wurde ein kommerziell erhältliches Programm benutzt, welches unter dem Namen aspen plus von aspentech erhältlich ist.

Erfindungsgemäßes Beispiel

- Es wurde eine Verfahren simuliert, bei dem der Ausgangsstrom in einer 1. Stufe oligomerisiert wird und Oligomere abgetrennt werden (Verfahrensschritte a, b und c), aus dem Reststrom iso-Butan destillativ abgetrennt wird (Verfahrensschritt d) und der danach erhaltene, iso-Butanarme Strom erneut oligomerisiert wird (Verfahrensschritt e), die Oligomerisierung in e) erfolgt hier zweistufig. Die bei den Oligomerisierungen erhaltenen Oligomere werden einer gemeinsamen Aufarbeitung zugeführt, bei der die Oligomeren in Octen, Dodecen und höhere Oligomere (C16 und höhere Oligomere, zusammenfassen als C16+ bezeichnet) aufgetrennt werden.

- 30 Dieses Verfahren ist in der Abbildung wiedergegeben. Nachstehend wird die berechnete Gesamtmenge und Zusammensetzung der einzelnen Ströme angegeben. Die Nummerierung der Ströme entspricht der Nummerierung in der Abbildung. Die Gesamtmenge ist in Tonnen/Stunde angegeben, Prozente sind Gewichtsprozente.

Strom 1	
Gesamtmenge	52,5 t/h
n-Butan	11,6 %
iso-Butan	36,0 %
1-Buten	22,7 %
2-Buten	29,3 %
Verunreinigungen	0,4 %

Strom 2	
Gesamtmenge	39,7 t/h
n-Butan	15,3 %
iso-Butan	47,6 %
1-Buten	2,5 %
2-Buten	34,1 %
Verunreinigungen	0,5 %

Strom 3	
Gesamtmenge	20,2 t/h
n-Butan	3,6 %
iso-Butan	88,7 %
1-Buten	3,4 %
2-Buten	4,1 %
Verunreinigungen	0,2 %

Strom 4	
Gesamtmenge	19,4 t/h
n-Butan	27,6 %
iso-Butan	5,0 %
1-Buten	1,7 %
2-Buten	65,5 %
Verunreinigungen	0,2 %

5

Strom 5	
Gesamtmenge	7,0 t/h
n-Butan	76,9 %
iso-Butan	13,9 %
1-Buten	0,5 %
2-Buten	8,3 %
Verunreinigungen	0,4 %

Strom 6 (mehr als 99,9 % Octen): 20,2 t/h

10 Strom 7 (mehr als 99,9 % Dodecen): 3,9 t/h

Strom 8 (mehr als 99,9 % C16+): 1,1 t/h

Vergleichsbeispiel

Zum Vergleich wurde ein Verfahren berechnet, bei dem keine destillative Abtrennung des iso-

- 5 Butans erfolgt. In der Abbildung entfällt daher Strom 3 und Ströme 2 und 4 werden identisch.

Strom 1	
Gesamtmenge	52,5 t/h
n-Butan	11,6 %
iso-Butan	36,0 %
1-Buten	22,7 %
2-Buten	29,3 %
Verunreinigungen	0,4 %

Strom 2 = Strom 4	
Gesamtmenge	39,5 t/h
n-Butan	15,4 %
iso-Butan	47,8 %
1-Buten	2,5 %
2-Buten	33,9 %
Verunreinigungen	0,4 %

10

Strom 5	
Gesamtmenge	28,7 t/h
n-Butan	21,2 %
iso-Butan	65,8 %
1-Buten	0,7 %
2-Buten	12,0 %
Verunreinigungen	0,3 %

Strom 6 (mehr als 99,9 % Octen): 18,6 t/h

15

Strom 7 (mehr als 99,9 % Dodecen): 4,0 t/h

Strom 8 (mehr als 99,9 % C16+): 1,2 t/h

- 20 Mit destillativer Abtrennung kann daher eine Ausbeute-Erhöhung von 8.6% Octen erreicht werden (siehe Strom 6 im erfindungsgemäßen Beispiel mit 20,2 t/h).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Oligomeren durch kontinuierliche Oligomerisierung von Butenen, dadurch gekennzeichnet, dass

- 5 a) ein Ausgangsstrom, welcher 1-Buten und 2-Buten in einer Gesamtkonzentration von 10 bis 70 Gew. % und 10 bis 60 Gew. % iso-Butan enthält, verwendet wird (im Nachfolgenden Ausgangsstrom 1 genannt)
- 10 b) dieser Ausgangsstrom 1 umgesetzt wird bis mehr als 60 Gew. % des im Ausgangsstrom 1 enthaltenen 1-Butens, aber weniger als 50 Gew. % des im Ausgangsstrom 1 enthaltenen 2-Butens in Oligomere überführt sind
- 15 c) die in b) erhaltenen Oligomere abgetrennt und gegebenenfalls einer weiteren Aufarbeitung zugeführt werden und der verbleibende Reststrom einer destillativen Aufarbeitung zugeführt wird
- d) aus dem Reststrom iso-Butan destillativ abgetrennt wird
- 20 e) der nach der destillativen Aufarbeitung d) erhaltene, an iso-Butan abgereicherte Strom (im Nachfolgenden Ausgangsstrom 2 genannt) zu Oligomeren umgesetzt wird.
- 25 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Ausgangsstrom 1-Buten und 2-Buten in einer Gesamtkonzentration von 30 bis 60 Gew. % enthält.
- 30 3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass Ausgangsstrom 1 5 bis 30 Gew. % 1-Buten und 20 bis 40 Gew. % 2-Buten enthält.
- 35 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Ausgangsstrom 1 30 bis 50 Gew. % iso-Butan enthält.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Ausgangsstrom 1 in Verfahrensschritt b) umgesetzt wird bis mehr als 80 Gew. % des in Ausgangsstrom 1 enthaltenen 1-Butens, aber weniger als 50 Gew. % des 2-Butens in Oligomere überführt sind.
- 40 6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge des Reststroms 5 bis 95 Gew. % des Ausgangsstroms 1 beträgt.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Reststrom aus

30 bis 40 Gew. % 2-Buten
1 bis 10 Gew. % 1-Buten
40 bis 55 Gew. % iso-Butan
5 10 bis 20 Gew. % n-Butan
0 bis 5 Gew. % sonstigen Bestandteilen

besteht.

10 8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich in Verfahrensschritt d) nicht um eine Extraktiv-Destillation handelt.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in Verfahrensschritt d) aus dem Reststrom mehr als 80 Gew. % des iso-Butans abgetrennt werden.

15 10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der nach Verfahrensschritt d) erhaltene Ausgangstrom 2 aus

60 bis 70 Gew. % 2-Buten
20 0 bis 5 Gew. % 1-Buten
1 bis 10 Gew. % iso-Butan
20 bis 40 Gew. % n-Butan
0 bis 2 Gew. % sonstigen Bestandteilen

25 besteht.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Oligomeren aus der Oligomerisierung b) und e) einer gemeinsamen Aufarbeitung zugeführt werden.

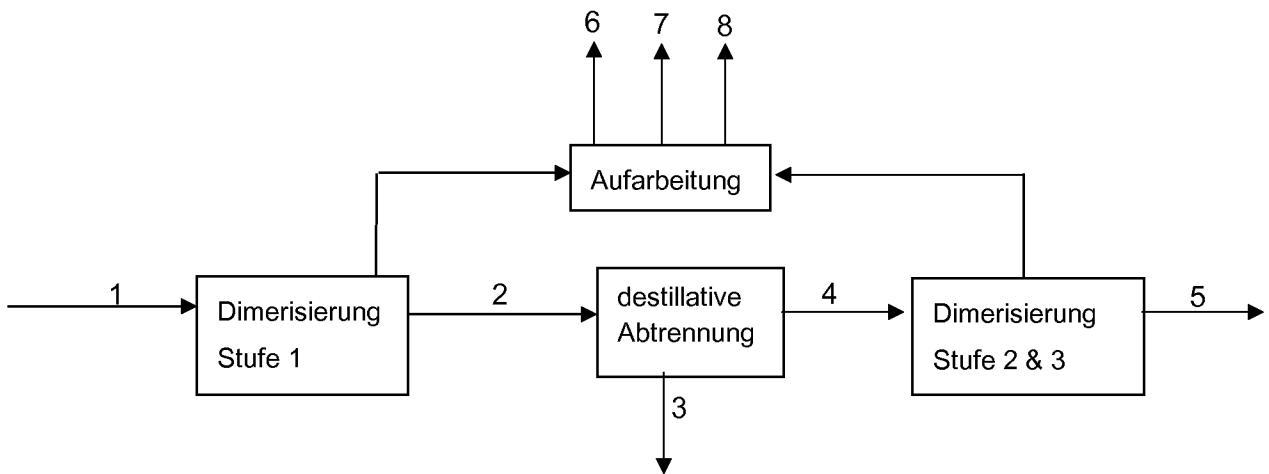
30 12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das im Ausgangstrom 1 enthaltene 1- und 2-Buten insgesamt zu mehr als 90 Gew. % in Oligomere überführt werden.

35 13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den insgesamt erhaltenen Oligomeren um ein Gemisch aus

70 bis 100 Gew.% Octen
0 bis 30 Gew. % Dodecen
40 0 bis 20 Gew. % höhere Oligomere

handelt.

Abbildung



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/071106

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07C2/10 C07C11/02
 ADD.

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 22 038 A1 (BASF AG [DE]) 16 November 2000 (2000-11-16)	1-13
Y	Spalte 5, Zeile 31 - Spalte 6, Zeile 11; Spalte 7, Zeile 19 - Spalte 8, Zeile 15; Spalte 9, Zeilen 1-3; claims 1-10; figure 1 -----	1-13
Y	WO 95/14647 A1 (BASF AG [DE]; VICARI MAXIMILIAN [DE]; POLANEK PETER [DE]) 1 June 1995 (1995-06-01) claims 1-8; examples 3,4 -----	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent 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
6 February 2013	13/02/2013
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 Kleidernigg, Oliver

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2012/071106

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 19922038	A1 16-11-2000	DE 19922038 A1		16-11-2000
		EP 1177160 A1		06-02-2002
		JP 4617001 B2		19-01-2011
		JP 2002544246 A		24-12-2002
		US 6846965 B1		25-01-2005
		WO 0069795 A1		23-11-2000
-----	-----	-----	-----	-----
WO 9514647	A1 01-06-1995	DE 4339713 A1		24-05-1995
		EP 0730567 A1		11-09-1996
		ES 2122510 T3		16-12-1998
		JP 3544980 B2		21-07-2004
		JP H09505618 A		03-06-1997
		US 5849972 A		15-12-1998
		WO 9514647 A1		01-06-1995
-----	-----	-----	-----	-----

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/071106

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07C2/10 C07C11/02
 ADD.

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 199 22 038 A1 (BASF AG [DE]) 16. November 2000 (2000-11-16)	1-13
Y	Spalte 5, Zeile 31 - Spalte 6, Zeile 11; Spalte 7, Zeile 19 - Spalte 8, Zeile 15; Spalte 9, Zeilen 1-3; Ansprüche 1-10; Abbildung 1 -----	1-13
Y	WO 95/14647 A1 (BASF AG [DE]; VICARI MAXIMILIAN [DE]; POLANEK PETER [DE]) 1. Juni 1995 (1995-06-01) Ansprüche 1-8; Beispiele 3,4 -----	1-13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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

"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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

6. Februar 2013

13/02/2013

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

Kleidernigg, Oliver

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/071106

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19922038	A1 16-11-2000	DE 19922038 A1 EP 1177160 A1 JP 4617001 B2 JP 2002544246 A US 6846965 B1 WO 0069795 A1	16-11-2000 06-02-2002 19-01-2011 24-12-2002 25-01-2005 23-11-2000
WO 9514647	A1 01-06-1995	DE 4339713 A1 EP 0730567 A1 ES 2122510 T3 JP 3544980 B2 JP H09505618 A US 5849972 A WO 9514647 A1	24-05-1995 11-09-1996 16-12-1998 21-07-2004 03-06-1997 15-12-1998 01-06-1995