

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 602 302 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
27.12.1996 Patentblatt 1996/52

(51) Int Cl.⁶: **C10G 70/04**, C07C 7/04

(21) Anmeldenummer: **93106219.4**

(22) Anmeldetag: **16.04.1993**

(54) Verfahren zur Gewinnung einer polymerisierbaren Wertstofffraktion

Process for the recovery of a polymerisable fraction

Procédé pour la récupération d'une fraction polymérisable

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: **14.12.1992 DE 4242054**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.06.1994 Patentblatt 1994/25

(73) Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft**
67063 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• **Stabel, Uwe, Dr.**
W-6803 Edingen-Neckarhausen (DE)

- **Wunsch, Gerd, Dr.**
W-6720 Speyer (DE)
- **Woerz, Helmut, Dr.**
W-6800 Mannheim 81 (DE)
- **Fried, Andreas, Dr.**
W-6712 Bobenheim-Roxheim (DE)
- **Kotkamp, Ruediger, Dr.**
W-6703 Limburgerhof (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 2 914 226 **US-A- 2 370 948**
US-A- 3 408 263 **US-A- 3 629 076**

EP 0 602 302 B1

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

Beschreibung

Die Beschreibung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung einer polymerisierbaren Wertstofffraktion, bestehend aus Styrol, Methylstyrolen, Vinyltoluolen, Inden, Methylinden und Fraktionen, deren Siedepunkte zwischen Styrol und Methylinden liegen, aus den Crackgasen einer Steamcrackeranlage.

Obige Wertstofffraktion ist ein Ausgangsprodukt für verschiedene Klebharze.

Verfahren zur Gewinnung ähnlicher Wertstofffraktionen sind bekannt und in der Patentliteratur beschrieben. So ist beispielsweise in der japanischen Patentschrift 87-190136 ein Verfahren aufgezeigt, bei dem eine polymerisierbare Fraktion an C₉-C₁₀-Schnitten aus Rückstandöl mittels Destillation gewonnen wird. In der US-Patentschrift 4 371 428 ist ein Verfahren zur Abtrennung von Vinyltoluol aus anderen Alkenyl-Aromaten mittels einer Extraktionsdestillation beschrieben. Zur Gewinnung von Inden ist in der US-Patentschrift 4 827 078 ein Verfahren beschrieben, das die Gewinnung aus einem petrochemischen Gemisch mittels Adsorption mit Zeolithen aufzeigt.

Die beschriebenen Verfahren haben verschiedene Nachteile, so beispielsweise, daß die gewünschte Wertstofffraktion erst aus dem Rückstandöl gewonnen wird, und somit hohen thermischen Belastungen ausgesetzt ist. Des weiteren sind die beschriebenen Verfahren energieaufwendig.

Es stellte sich daher die Aufgabe, die Wertstofffraktion mittels eines einfachen, wirtschaftlichen Verfahrensschrittes zu gewinnen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein Nebenstrom der Spaltgaskolonne mittels einer Destillationseinheit in die Wertstofffraktion und in Fraktionen, die in die Spaltgaskolonne zurückgeführt werden, aufgeteilt wird.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird aus der Spaltgaskolonne der Steamcrackeranlage an einem geeigneten Boden ein Produktstrom abgezogen, der beispielsweise die gewünschten Komponenten - Wertstofffraktion in einer Anreicherung von ca. 5-55 Gew.-% enthält. Überraschenderweise zeigte sich nun, daß die Abtrennung der unerwünschten Produkte und die Gewinnung der Wertstofffraktion mittels einer Destillationseinheit = einer Kolonne möglich ist. Die niedriger als das Wertprodukt siedenden Produkte, wie beispielsweise Benzol, Toluol und Teile des Styrols werden bei der Kolonne am Kopf abgezogen und der Spaltgaskolonne vorteilhafterweise oberhalb des Entnahmebodens wieder zugeführt. Die höher als das Wertprodukt siedenden Produkte, wie beispielsweise Naphthalin und unerwünschte C₁₀- und höhere Komponenten werden bei der Kolonne am Sumpf abgezogen und der Spaltgaskolonne vorteilhafterweise unterhalb des Entnahmebodens wieder zugeführt. Die Wertstofffraktion wird vorteilhafterweise aus der Gasphase der Kolonne entnommen und kondensiert. Das erfindungsgemäße Verfahren ist gekennzeichnet durch eine hohe Ausbeute an der Wertstofffraktion. Ein Vorteil besteht außerdem darin, daß ein geringerer Energieverbrauch notwendig ist, wenn für die Wertstofffraktion der angereicherte Seitenstrom der Spaltgaskolonne aufgearbeitet wird, als die Wertstofffraktion durch Destillation von Pyrolysebenzin zu gewinnen. Bei Störungen der Kolonne zur Gewinnung der Wertstofffraktion ist die Pyrolysebenzinaufarbeitung des Steamcrackers nicht betroffen und die Verfügbarkeit des Steamcrackers ist nicht behindert. Letztendlich ist ein weiterer Vorteil, daß einerseits die Wertstofffraktion kein Dicyclopentadien enthält, das die Eigenschaften der Wertstofffraktion verändert, und andererseits bei der Gewinnung von Cyclopentadien/Dicyclopentadien aus Pyrolysebenzin des Steamcrackers, die die Reinheit des Dicyclopentadiens beeinträchtigenden Komponenten, wie Inden, Vinyltoluol, bereits abgetrennt sind.

Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnene Wertstofffraktion enthält beispielsweise 4 Gew.-% Styrol, 20 Gew.-% Methylstyrol und Vinyltoluole, 20 Gew.-% Inden und 11 Gew.-% Methylindene.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachstehend anhand eines vereinfachten Verfahrensschemas näher erläutert.

Gemäß dem Verfahrensschema bildet beispielsweise 1 den Produktstrom = Seitenstrom aus der Spaltgaskolonne, der ca. 5 - 55 Gew.-% der Wertstofffraktion enthält. Dieser Produktstrom wird einer Destillationseinheit 2 = reine Abtriebskolonne, ausgerüstet mit Verdampfer, Kondensator, etc. am Kopf zugeführt. Über Kopf werden die niedriger als die Wertstofffraktion siedenden Produkte 3 abgezogen und der Spaltgaskolonne wieder zugeführt. Am Sumpf werden die höher als die Wertstofffraktion siedenden Produkte 4 abgezogen und der Spaltgaskolonne wieder zugeführt.

Die Kolonne ist mit ca. 14-18 praktischen Austauschböden, wie beispielsweise Dual-Flow-Böden, Sieb- oder Ventiltböden, ausgerüstet. Die Betriebsdaten der Kolonne sind:

Druck:	~1,9 bar am Kopf
Temperatur am Kopf:	~125°C
Temperatur am Sumpf:	~193°C
Temperatur an der Entnahmestelle der Wertstofffraktion:	~176°C

Die Entnahmestelle 5 der Wertstofffraktion erfolgt zwischen dem 9.-13. Austauschboden, gerechnet vom Kopf der Kolonne.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung einer polymerisierbaren Wertstofffraktion, bestehend aus Styrol, Methylstyrolen, Vinyltoluolen, Inden, Methylinenen und Fraktionen, deren Siedepunkte zwischen Styrol und Methylinenen liegen, aus den Crackgasen einer Steamcrackeranlage, dadurch gekennzeichnet, daß ein Nebenstrom der Spaltgaskolonne mittels einer Destillationseinheit in die Wertstofffraktion und in Fraktionen, die in die Spaltgaskolonne zurückgeführt werden, aufgeteilt wird.

Claims

1. A process for the recovery of a useful, polymerizable fraction, consisting of styrene, methylstyrenes, vinyltoluenes, indene, methylinenes and fractions whose boiling points are between styrene and methylinenes, from the crack gases of a steam cracker, wherein a sidestream of the crack gas column is divided, by means of a distillation unit, into the useful fraction and into fractions which are recycled to the crack gas column.

Revendications

1. Procédé pour l'obtention d'une fraction de matière valorisable polymérisable, consistant en du styrène, des méthylstyrènes, des vinyltoluènes, des indènes, des méthylindènes et des fractions dont les points d'ébullition se situent entre ceux du styrène et du méthylindène, à partir des gaz de craquage d'une installation de craquage à la vapeur, caractérisé par le fait qu'un courant dérivé de la colonne des gaz de craquage est divisé au moyen d'une unité de distillation en une fraction de matière valorisable et en des fractions qui sont renvoyées dans la colonne des gaz de craquage.

