

ROYAUME DE BELGIQUE**SPF ECONOMIE, P.M.E.,
CLASSES MOYENNES & ENERGIE**

Office de la Propriété intellectuelle

NUMERO DE PUBLICATION : 1018143A5

NUMERO DE DEPOT : 2007/0578

Classif. Internat. : C07C

Date de délivrance le : 01 Juin 2010

Le Ministre pour l'entreprise,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété intellectuelle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 05 Décembre 2007 à 14H00 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

ARRETE:ARTICLE 1.- Il est délivré à : OXENO OLEFINCHEMIE GmbH
Paul-Baumann-Str.1, DE-45772 MARL(DEUTSCHLAND)représenté(e)(s) par : PLUCKER Guy, OFFICE KIRKPATRICK S.A., Avenue Wolfers 32 - B
1310 LA HULPE.

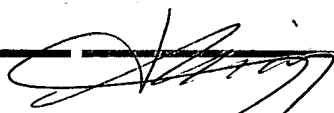
un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKYL-TERT-BUTYLETHER UND HOCHREINEM RAFFINAT II.

INVENTEUR(S) : Rix Armin, Alpenrosenweg 31, D-45770 Marl (DE); Praefke Jochen, Stettiner Strasse 2a, D-45739 Oer-Erkenschwick (DE); Santiago Fernandez Silvia, c/Arzobispo Guisasola 6, 8º dcha, ES-33009 Oviedo (ES); Röttger Dirk, Sudermanstraat 2, B-2000 Antwerpen (BE); Büschken Wilfried, Rosenkamp 10, D-45721 Haltern am See (DE).

PRIORITE(S) 08.12.06 DEDEA102006057

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Pour expédition certifiée conforme

Bruxelles, le 01 Juin 2010
PAR DELEGATION SPECIALE :
DRISQUE S.
Conseiller
S. DRISQUE
Conseiller**.be**

Verfahren zur Herstellung von Alkyl-tert.-butylether und hochreinem Raffinat II

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Raffinat II (einem C₄-Kohlenwasserstoffgemisch) mit einem geringen Isobutengehalt, das sich insbesondere für die Herstellung von 1-Buten eignet, und Alkyl-tert.-butylether (ATBE), insbesondere Methyl-tert.-butylether (MTBE) oder Ethyl-tert.-butylether (ETBE).

- Isobuten-freie Butengemische sind geeignet zur Herstellung von hochreinem 1-Buten und/oder zur Herstellung von Butenoligomeren mit geringen Verzweigungsgraden. ETBE und MTBE können als Komponenten von Kraftstoffen für Ottomotoren zur Erhöhung der Oktanzahl verwendet werden. Aufgrund der immer größer werdenden Verfügbarkeit von Ethanol aus nachwachsenden Rohstoffen und der Beimischungspflicht von Biokraftstoffen steigt die Nachfrage nach ETBE als Kraftstoffzusatz.
- ATBE und lineare Butene werden aus C₄-Olefinmischungen, beispielsweise dem C₄-Schnitt aus Steamcrackern oder FCC-Einheiten, gewonnen. Diese Gemische bestehen im Wesentlichen aus Butadien, den Monoolefinen Isobuten, 1-Buten und den beiden 2-Butenen sowie den gesättigten Kohlenwasserstoffen Isobutan und n-Butan. Übliche weltweit ausgeübte Aufbereitungsverfahren für solche C₄-Schnitte umfassen folgende Schritte: Zuerst wird der größte Teil des Butadiens entfernt. Kann Butadien gut vermarktet werden oder besteht ein Eigenverbrauch, wird es z. B. durch Extraktion oder Extraktionsdestillation abgetrennt. Im anderen Fall wird es bis zu Konzentrationen von kleiner 1 % selektiv zu linearen Butenen hydriert. Zurück bleibt in beiden Fällen ein Kohlenwasserstoffgemisch (entsprechend Raffinat I bzw. hydriertes Crack-C₄), das neben den gesättigten Kohlenwasserstoffen (n-Butan und Isobutan) die Olefine (Isobuten, 1-Buten und 2-Butene) enthält. Ein möglicher Weg, das Isobuten aus diesem Gemisch zu entfernen, ist die Reaktion mit Methanol oder Ethanol zu MTBE bzw. ETBE. Zurück bleiben die gesättigten Kohlenwasserstoffe, lineare Butene und gegebenenfalls eine Isobutenrestmenge. Das nach Entfernen des Butadiens und Isobuten erhaltene C₄-Gemisch wird als Raffinat II bezeichnet.
- Je nach Verwendungszweck des Raffinats II sind unterschiedliche Isobutengehalte zulässig.

Raffinat II kann neben den linearen Olefinen größere Anteile an Isobuten enthalten, wenn dieses C₄-Gemisch beispielsweise an sauren Katalysatoren zu möglichst verzweigten C₄-Oligomeren, insbesondere C₈- und C₁₂-Oligomeren umgesetzt wird. Dieses Gemisch ergibt nach Hydrierung eine hochoktanige Vergaserkraftstoffkomponente.

5

Wenn das Raffinat II zur Herstellung von Oligomeren mit niedrigen Isoindizes, d. h. geringem Verzweigungsgrad genutzt werden soll, muss der Gehalt an Isobuten sehr gering sein, vorzugsweise kleiner 1 Massen-%. Praktisch Isobuten-freies Raffinat II ist erforderlich, wenn aus diesem Raffinat II reines 1-Buten gewonnen werden soll. Die Konzentration des Isobutens im

- 10 Raffinat II sollte dann solche Werte nicht überschreiten, die eine Aufarbeitung zu einem 1-Buten mit einer Konzentration an 2000 wppm zulassen. Je nach Aufbereitungsverfahren sollte deshalb ein Wert von 2000 wppm, vorzugsweise 1000 wppm und besonders bevorzugt 600 wppm nicht überschritten werden. Da die Siedetemperaturdifferenz zwischen Isobuten und 1-Buten lediglich 0,6 °C beträgt, ist eine wirtschaftliche destillative Trennung der beiden Komponenten nicht
- 15 möglich. In diesem Fall muss Isobuten in der ATBE-Synthese nahezu vollständig umgesetzt werden.

Die Herstellung von ETBE aus Isobuten-haltigen C₄-Kohlenwasserstoffgemischen wie beispielsweise Raffinat I oder hydriertem Crack-C₄ mit Ethanol in Gegenwart von sauren

- 20 Katalysatoren erfolgt analog der MTBE-Synthese. Die Herstellung des ETBE ist wegen der ungünstigeren Gleichgewichtslage schwieriger als die MTBE-Herstellung. Ethanol enthält üblicherweise Wasser, das weitgehend entfernt werden muss, da es die Reaktionsgeschwindigkeit der ETBE-Bildung herabsetzt und Nebenprodukte, wie beispielsweise tert.-Butylalkohol, bildet. Bioalkohol enthält zusätzlich Fuselöle (hauptsächlich C₄- und C₅-
- 25 Alkohole). Daher ist es nicht einfach, ETBE und ein reines, praktisch Isobuten-freies Raffinat II herzustellen. Die Herstellung von MTBE und hochreinem Raffinat II wird beispielsweise in DE 101 02 082 beschrieben.

Für die Herstellung von ETBE aus Isobuten-haltigen C₄-Kohlenwasserstoffströmen wie

- 30 beispielsweise Raffinat I oder hydriertem Crack-C₄ mit Ethanol werden in der Technik häufig saure Ionenaustauscherharze (Sulfonsäuregruppen) als heterogene Katalysatoren eingesetzt. Die

3

Umsetzung erfolgt in einem oder mehreren hintereinander geschalteten Reaktor(en), wobei der Katalysator vorzugsweise im Festbett angeordnet ist. Es entsteht ein Produkt, in dem Ethanol, Isobuten und ETBE im Gleichgewicht stehen. In jedem Reaktor stellt sich entsprechend den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Ethanol-Überschuss etc.) der Gleichgewichtsumsatz ein.

- 5 Dieses Gemisch kann anschließend destillativ in eine Sumpffraktion, die ETBE enthält, und eine Kopffraktion, die C₄-Kohlenwasserstoffe und Ethanol beinhaltet, getrennt werden. Nach der Abtrennung des azeotrop gebundenen Ethanols, ist der so hergestellte C₄-Kohlenwasserstoffstrom wegen seines hohen Isobutengehalts für die Herstellung von 1-Buten nicht geeignet.

10

Um bei der Herstellung von ETBE einen möglichst hohen Isobuten-Umsatz zu erreichen, kann die Umsetzung von Isobuten-haltigen C₄-Kohlenwasserstoffmischungen mit Ethanol in mehreren Reaktionsstufen, wobei nach jeder Reaktionsstufe das gebildete ETBE abgetrennt wird, oder einstufig unter Verwendung einer Reaktivdestillationskolonne durchgeführt werden.

15

In EP 0 071 032 wird ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von ETBE und einem an Isobuten armen C₄-Strom beschrieben. Dabei wird im ersten Reaktor der Isobuten-haltige Kohlenwasserstoffstrom mit einer überstöchiometrischen Menge an Ethanol und in einem zweiten Reaktor mit einer unterstöchiometrischen Menge an Ethanol umgesetzt. Im ersten

- 20 Reaktor wird Ethanol mit an Isobuten verarmten Rückführströmen umgesetzt. Der Reaktionsaustrag wird in einer ersten Destillationskolonne in ein Destillat, das hauptsächlich aus C₄-Kohlenwasserstoffen besteht und ein Sumpfprodukt, das hauptsächlich aus ETBE und Ethanol besteht, getrennt. Das an Isobuten arme Destillat (Produkt) wird teilweise in den ersten Reaktor zurückgeführt. Das Sumpfprodukt der ersten Kolonne wird mit dem Destillat der dritten
- 25 Kolonne und Einsatz-C₄-Kohlenwasserstoffgemisch im zweiten Reaktor umgesetzt. Der Austrag des zweiten Reaktors wird in einer zweiten Kolonne in ein Destillat, das vollständig in den ersten Reaktor geleitet wird, und ein Sumpfprodukt, bestehend überwiegend aus ETBE und Ethanol, getrennt. Das Sumpfprodukt der zweiten Kolonne wird in einer dritten Kolonne in ETBE und ein Destillat, das in den zweiten Reaktor geleitet wird, getrennt. Mit diesem Verfahren können C₄-
- 30 Kohlenwasserstoffströme mit einem Rest-Isobutengehalt von 0,3 Massen-% (3000 Massen-ppm oder wppm) gewonnen werden.

4

- In RU 2 167 143 wird ein Verfahren zur Herstellung von ETBE beschrieben. Dieses Verfahren umfasst zwei Reaktionsstufen und zwei Destillationsstufen. Die erste Reaktionsstufe besteht aus einem Reaktor oder zwei Reaktoren, der/die im geraden Durchgang oder in Schlaufenfahrweise betrieben wird/werden. In ihr wird ein Isobuten enthaltender Kohlenwasserstoffstrom mit Ethanol an einem sauren Ionenaustauscherharz zu einem ETBE enthaltenden Gemisch umgesetzt. Der Reaktionsaustrag des letzten Reaktors dieser Stufe wird in der ersten Destillationskolonne in ETBE (Zielprodukt) und ein Destillat, das hauptsächlich Isobuten und andere C₄-Kohlenwasserstoffe enthält, getrennt. Das Destillat wird in einer zweiten Reaktionsstufe, die aus einem Reaktor oder zwei Reaktoren besteht, unter Zusatz von Ethanol umgesetzt. Dieses Reaktionsgemisch wird in einer zweiten Destillationskolonne in einen noch Isobuten enthaltenden C₄-Kohlenwasserstoffstrom und ein Ethanol enthaltendes ETBE getrennt, das in die erste Reaktionsstufe zurückgefahren wird. Der Hauptnachteil dieses Verfahren ist der relative geringe Isobuten-Umsatz. Nach Beispiel 7 dieser Patentschrift beträgt der Gesamt-Isobuten-Umsatz nach der zweiten Stufe nur 89 %.

- In dem noch nicht veröffentlichten Dokument DE 10 2005 062 722.6 wird ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von ETBE aus technischen Mischungen von C₄-Kohlenwasserstoffen I, die mindestens 1-Buten, Isobuten, n-Butan und 2-Butene enthalten, beschrieben. Das beanspruchte Verfahren weist folgende Verfahrensschritte auf:
- a) Umsetzung von Teilen des in der technischen Mischung enthaltenen Isobutens mit Ethanol in Gegenwart eines sauren Katalysators zu ETBE,
 - b) Abtrennung der nicht umgesetzten C₄-Kohlenwasserstoffe III aus dem Austrag der Stufe a) durch thermische Trennverfahren unter Erhalt einer ETBE aufweisenden Fraktion II,
 - 25 c) destillative Trennung der C₄-Kohlenwasserstoffe III in eine mindestens 1-Buten und Isobuten enthaltende Fraktion IV und eine nahezu Isobuten-freie, mindestens 2-Butene und n-Butan enthaltende Fraktion V,
 - d) Umsetzung des in Fraktion IV enthaltenen Isobutens mit Ethanol VI in Gegenwart saurer Katalysatoren zu ETBE und
 - 30 e) Abtrennung der nicht umgesetzten C₄-Kohlenwasserstoffe VIII aus dem Austrag von Stufe d) unter Erhalt einer ETBE aufweisenden Fraktion VII.

5

Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass Isobuten-Umsätze von über 99 % erreicht werden können. Es weist allerdings den Nachteil einer hohen Komplexität auf.

- 5 In den Patentschriften US 5 368 691, US 5590361 und US 6 107 526 wird die Herstellung von ETBE durch Umsetzung von Isobuten enthaltenen C₄-Kohlenwasserstoffströmen mit Ethanol in einer Apparatur, bestehend aus Vorreaktor und Reaktivdestillationskolonne, beschrieben. Bei diesen Verfahren liegt der Schwerpunkt auf der Gewinnung von einem an Ethanol armen ETBE. Isobuten-Umsätze bzw. Rest-Isobutengehalte im Destillat sind nicht offen gelegt.
- 10 In EP 0 820 794 wird ein Verfahren zur Herstellung von ETBE durch Umsetzung von Ethanol mit einem Isobuten enthaltenden C₄-Kohlenwasserstoffgemisch in Gegenwart eines sauren Katalysators beansprucht. Die Umsetzung erfolgt in einer Anlage, die aus Vorreaktor, einer Destillationskolonne, einer Reaktivdestillationskolonne und einem weiteren Reaktor, der als
- 15 Zwischenreaktor oder als Seitenreaktor einer der beiden Kolonnen genutzt wird, besteht. Die Edukte Ethanol und C₄-Kohlenwasserstoffgemisch werden im Vorreaktor umgesetzt. Das entstandene Reaktionsgemisch wird in der Destillationskolonne in ein Sumpfprodukt, das hauptsächlich ETBE enthält, und in ein Kopfprodukt mit den nicht umgesetzten C₄-Kohlenwasserstoffen getrennt. Dieses Gemisch wird in den unteren Teil der
- 20 Reaktivdestillationskolonne unterhalb der Katalysatorzone geleitet. In der Reaktivdestillation wird ein weiterer Teil des Isobutens umgesetzt. Als deren Kopfprodukt wird ein ethanolhaltiges an Isobuten verarmtes C₄-Destillat abgezogen. Das Sumpfprodukt wird als Rückfluss auf den Kopf der ersten Kolonne gepumpt. Der weitere Reaktor kann sich je nach Verfahrensvariante an verschiedenen Stellen der Anlage befinden. In einer Verfahrensausführung liegt er zwischen den
- 25 beiden Kolonnen. Er wird mit oder ohne Ethanolzusatz vom Sumpfprodukt der Reaktivdestillationskolonne durchströmt. In einer anderen Variante hat die erste Kolonne einen Seitenreaktor und in einer weiteren Variante die Reaktivdestillationskolonne. Die Seitenreaktoren werden unter Zusatz von Ethanol betrieben. Alle diese Verfahrensvarianten haben den Hauptnachteil gemeinsam, dass der Gesamtumsatz an Isobuten unter 98 % liegt.
- 30 WO 94/08927 beschreibt ein Verfahren zur Gewinnung von ETBE durch Umsetzung eines

6

- Isobuten enthaltenden C₄-Kohlenwasserstoffgemisches mit Ethanol in einer Anlage, bestehend aus einem Reaktor und einer Reaktivdestillationskolonne. Dabei wird im Vorreaktor das Einsatz-Kohlenwasserstoffgemisch mit dem Rücklauf aus der Katalysatorzone der Reaktivdestillationskolonne, das Ethanol, ETBE und Kohlenwasserstoffe enthält, umgesetzt. Das
- 5 den Reaktor verlassende Reaktionsgemisch wird in den unteren Teil der Reaktivdestillationskolonne unterhalb der Katalysatorzone eingeleitet. Ethanol wird ausschließlich in den oberen Bereich der Reaktivdestillationskolonne oberhalb der Katalysatorzone eingespeist. Als Sumpfprodukt fällt ein Gemisch an, das hauptsächlich aus ETBE besteht, und als Kopfprodukt ein Ethanol enthaltendes C₄-Kohlenwasserstoffgemisch. Auf
- 10 Seite 11, Zeile 24 dieser Druckschrift wird gesagt, dass das Isobuten im Wesentlichen vollständig umgesetzt wird. Es können der Schrift allerdings keine Angaben über den tatsächlichen Isobutengehalt entnommen werden, da zur Zusammensetzungen der Einsatzstoffe, des Sumpfproduktes und des Destillats und zum Verhältnis von eingesetzten Isobuten zu eingesetzten Ethanol keinerlei Angaben gemacht werden.
- 15 WO 93/19031 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von ETBE durch Umsetzung von einem Isobuten enthaltenden C₄-Kohlenwasserstoffgemisch mit Ethanol. Die Umsetzung erfolgt in einer Apparatur, die aus mindestens einem Vorreaktor und einer Reaktivdestillationskolonne mit Seitenreaktor, der mindestens 30 % der gesamten Katalysatormenge enthält, besteht. Der
- 20 wesentliche Teil des Umsatzes wird im Seitenreaktor durchgeführt. Das Einsatz-Kohlenwasserstoffgemisch wird mit Ethanol im Vorreaktor umgesetzt. Das den Vorreaktor verlassende Reaktionsgemisch wird in den unteren Teil einer Reaktivdestillationskolonne unterhalb der Katalysatorzone eingeleitet. Aus der Kolonne wird ein Teil des Inhalts abgezogen und dieser gegebenenfalls unter Zusatz von weiterem Ethanol in einem Seitenreaktor umgesetzt.
- 25 Der Austrag des Seitenreaktors wird an tieferer Stelle, als sein Zufluss entnommen wurde, in die Kolonne zurückgeführt. Als Kopfprodukt wird ein Ethanol enthaltener C₄-Strom und als Sumpfprodukt, ein hauptsächlich aus ETBE bestehender Strom abgezogen. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, dass kein vollständiger Isobuten-Umsatz erreicht wird. In Beispiel 3 weist das Destillat (siehe Tabelle auf Seite 21) noch einen Gehalt an Isobuten von 6,9 % auf.
- 30 Die praktisch vollständige Abtrennung von Isobuten aus einem C₄-Kohlenwasserstoffstrom, der

Isobuten und 1-Buten enthält, durch Umsetzung von Isobuten mit Ethanol zu ETBE kann, wie bereits beschrieben, technisch durch ein zweistufiges Verfahren erfolgen. Dies hat allerdings den Nachteil eines hohen Kapitaleinsatzes und von hohen Betriebskosten. Einstufige Verfahren dagegen zeichnen sich durch einen geringeren Kapitaleinsatz und durch geringere Betriebskosten aus, haben jedoch den Nachteil, dass ein nahezu vollständiger Isobuten-Umsatz nicht garantiert ist. Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, dass die Vorteile eines zweistufigen und die eines einstufigen Verfahrens aufweist.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass aus einem Isobuten und 1-Buten enthaltenden C₄-Kohlenwasserstoffstrom ETBE und ein Kohlenwasserstoffstrom mit weniger als 2000 Massen-ppm (wppm) Isobuten einstufig hergestellt werden kann, wenn die Umsetzung des im C₄-Kohlenwasserstoffstrom vorhandenen Isobutens mit Ethanol in einer Apparatur durchgeführt wird, die aus mindestens einem Vorreaktor und einer Reaktivdestillationskolonne mit Seitenreaktor besteht. Aus einem solchen Kohlenwasserstoffstrom, der 1-Buten und weniger als 2000 (wppm), vorzugsweise weniger als 1000 wppm und bevorzugt weniger als 600 wppm an Isobuten aufweist, kann auf einfache Weise 1-Buten mit weniger als 2000 wppm Isobuten hergestellt werden. Dass mit einer Reaktivdestillationskolonne mit Seitenreaktor ein höherer Isobuten-Umsatz erreicht wird als mit einer Reaktivdestillationskolonne ohne Seitenreaktor war insbesondere deshalb überraschend, da eine Modellrechnung für die Herstellung von ETBE durch die Umsetzung von Ethanol mit einem Isobuten-n-Butan-Gemisch das Gegenteil (B. H. Bisowarno, Y.-C. Tian, M. O. Tade, Application of side reactors on ETBE reactive distillation, Chemical Engineering Journal 99 (2004), Seiten 35- 48) wahrscheinlich macht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein Verfahren zur Herstellung von ATBE und einem C₄-Kohlenwasserstoffstrom, der 1-Buten und weniger als 2000 Massen-ppm an Isobuten bezogen auf das im C₄-Kohlenwasserstoffstrom enthaltene 1-Buten aufweist, aus einem C₄-Kohlenwasserstoffgemisch (1), das zumindest Isobuten und 1-Buten enthält, durch Umsetzung eines Alkohols ROH mit R = Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl oder Ethyl (2) mit dem im C₄-Kohlenwasserstoffgemisch vorhandenen Isobuten an einem sauren Katalysator in einer Apparatur, die aus zumindest einem Vorreaktor (3) und einer Reaktivdestillationskolonne (5), die zumindest eine Reaktionszone (5b) und zumindest eine

- Destillationszone aufweist, wobei eine Destillationszone (5a) unterhalb der Reaktionszone angeordnet ist, und zumindest einen Seitenreaktor (10) aufweist, wobei zumindest ein Teil des internen Flüssigkeitsstroms der Reaktivdestillationskolonne als Zulauf (9) in einen Seitenreaktor gefahren wird, das Reaktionsgemisch (11) aus dem Seitenreaktor in die
- 5 Reaktivdestillationskolonne zurückgefahren wird, das den Vorreaktor verlassende Reaktionsgemisch (4) unterhalb der Reaktionszone in die Reaktivdestillationskolonne eingeleitet wird, als Kopfprodukt (7) ein alkoholhaltiger C₄-Kohlenwasserstoffstrom und als Sumpfprodukt (6) ein mindestens 50 Massen-% ATBE aufweisender Strom abgezogen wird, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass im Seitenreaktor ein Katalysatorvolumen eingesetzt wird, welches 10
- 10 bis 160 % des Katalysatorvolumens in der Reaktivdestillationskolonne entspricht.

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Zusammensetzung enthaltend mindestens 25 Massen-% 1-Buten, 0,5 bis 7 Massen-% Alkohol ROH mit R = Methyl oder Ethyl sowie zwischen 10 und 2000 wppm Isobuten.

15

- Das erfindungsgemäße Verfahren weist eine Reihe von Vorteilen auf. Es erfordert gegenüber zweistufigen Verfahren einen geringeren Kapitaleinsatz und geringere Betriebskosten. Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens kann ein Destillat erhalten werden mit weniger als 2000 wppm, vorzugsweise weniger als 1000 wppm und bevorzugt weniger als 600 wppm Isobuten
- 20 bezogen auf die C₄-Kohlenwasserstoffe, das sich für die Herstellung von 1-Buten mit weniger als 2000 Massen-ppm Isobuten eignet. Weiterhin geht nur eine geringe Menge von 1-Buten durch Isomerisierung zu 2-Butenen oder anderen Nebenreaktionen, wie beispielsweise Oligomerisierung, verloren. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass der Katalysator im Seitenreaktor leichter gewechselt werden kann als der Katalysator in der Packung der
- 25 Reaktivdestillationskolonne. Dies kann außerdem zu einer höheren Verfügbarkeit der Gesamtanlage führen, wenn der Katalysator im Seitenreaktor in einer Minderlastphase gewechselt wird und somit eine vollständige Abstellung des Verfahrens/der Anlage nicht notwendig wird. Durch die Verwendung des Seitenreaktors werden zudem weniger Katalysatorpackungen in der Reaktivdestillationskolonne benötigt, woraus auch höhere
- 30 Standzeiten resultieren. Aus der geringeren Anzahl der notwendigen Katalysatorpackungen resultiert zudem eine geringere Bauhöhe für die Reaktivdestillationskolonne, wodurch die

Konstruktion der Reaktivdestillationskolonne sowie der Hilfsaggregate weniger aufwändig ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist zudem den Vorteil auf, dass es besonders gut geeignet ist, um bestehende Anlagen zur Herstellung von MTBE im Verbund mit der Gewinnung von 1-Buten auf die Herstellung von ETBE umzurüsten, ohne dass Qualitätsverluste beim gewonnenen 1-Buten hingenommen werden müssen.

Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung, deren Schutzbereich sich aus den Ansprüchen und der gesamten Beschreibung ergibt, darauf beschränkt sein soll. Auch die Ansprüche selbst gehören zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung. Sind im nachfolgenden Text Bereiche bzw. Vorzugsbereiche angegeben, so sollen auch alle in diesen Bereichen liegenden, theoretisch möglichen Teilbereiche zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung gehören, ohne dass diese aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit explizit genannt worden sind.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von ATBE und einem C₄-Kohlenwasserstoffstrom, der 1-Buten und weniger als 2000 Massen-ppm an Isobuten bezogen auf das 1-Buten aufweist, aus einem C₄-Kohlenwasserstoffgemisch (1), das zumindest Isobuten, insbesondere in einer Konzentration von 2000 wppm bezogen auf das 1-Buten, und 1-Buten enthält, durch Umsetzung eines Alkohols ROH mit R = Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit R = Methyl oder Ethyl (2) mit dem im C₄-Kohlenwasserstoffgemisch vorhandenen Isobuten an einem sauren Katalysator in einer Apparatur, die zumindest einen Vorreaktor (3), eine Reaktivdestillationskolonne (5), die zumindest eine Reaktionszone (5b) und zumindest eine Destillationszone aufweist, wobei eine Destillationszone (5a) unterhalb der Reaktionszone angeordnet ist, und zumindest einen Seitenreaktor (10) aufweist, wobei zumindest ein Teil des internen Flüssigkeitsstroms der Reaktivdestillationskolonne als Zulauf (9) in den Seitenreaktor gefahren wird, das Reaktionsgemisch (11) aus dem Seitenreaktor in die Reaktivdestillationskolonne zurückgefahren wird, das den Vorreaktor verlassende Reaktionsgemisch (4) unterhalb der Reaktionszone in die Reaktivdestillationskolonne eingeleitet wird, und wobei als Kopfprodukt (7) der Reaktivdestillationskolonne ein alkoholhaltiger C₄-Kohlenwasserstoffstrom und als Sumpfprodukt (6) ein mindestens 50 Massen-% ATBE

30

- aufweisender Strom abgezogen wird, zeichnet sich dadurch aus, dass im Seitenreaktor ein Katalysatorvolumen eingesetzt wird, welches 10 bis 160 %, vorzugsweise 20 bis 120 %, bevorzugt 25 bis 100 % und besonders bevorzugt 30 bis 75 % des Katalysatorvolumens in der Reaktivdestillationskolonne entspricht. Es kann besonders vorteilhaft sein, wenn das Verfahren
- 5 so durchgeführt wird, dass höchstens 25 Volumen-%, vorzugsweise von 1 bis 25 Volumen-%, bevorzugt 2 bis 20 Volumen-% und besonders bevorzugt 3 bis 15 Volumen-% des in der Apparatur vorhandenen Gesamtkatalysatorvolumens (Summe aller Katalysatorvolumen in den Vorreaktoren, der Reaktivdestillationskolonne und dem Seitenreaktor) im Seitenreaktor vorliegt.
- 10 Das erfindungsgemäße 1-stufige Verfahren weist drei Verfahrensschritte auf, in denen eine Umsetzung des Isobutens mit dem Alkohol erfolgt, nämlich eine Umsetzung in mindestens einem Vorreaktor, eine Umsetzung und Stofftrennung in der Reaktivdestillation und eine Umsetzung im Seitenreaktor. Diese drei Schritte werden an späterer Stelle detailliert beschrieben.
- 15 In allen drei Verfahrensschritten wird ein saurer Katalysator eingesetzt. Die eingesetzten Katalysatoren in den einzelnen Verfahrensschritten können gleich oder verschieden sein. Auch in einem einzelnen Verfahrensschritt kann/können ein oder mehrere Katalysator(en) eingesetzt werden.
- 20 Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Katalysator ist vorzugsweise ein fester Stoff mit sauren Zentren an seiner Oberfläche. Bevorzugt ist der eingesetzte Katalysator weder in einem der Einsatzstoffe noch im Produktgemisch löslich. Der Katalysator wird vorzugsweise so ausgewählt, dass er unter Reaktionsbedingungen keine sauren Stoffe an das Reaktionsgemisch
- 25 abgibt, weil dies sonst zu Ausbeuteverlust führen könnte.
- Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren solche Katalysatoren eingesetzt, die unter Reaktionsbedingungen die Addition von Alkohol an Isobuten aber kaum die Addition an lineare Butene katalysieren. Besonders bevorzugt werden Katalysatoren eingesetzt, die unter
- 30 Reaktionsbedingungen keine bzw. nur eine sehr geringe Aktivität in Bezug auf die Oligomerisierung von Olefinen und die Dialkyletherbildung aufweisen. Damit eine hohe



Ausbeute an 1-Buten mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erreicht werden kann, kann es zudem vorteilhaft sein, einen Katalysator einzusetzen, der eine geringe oder keine Aktivität in Bezug auf die Isomerisierung von 1-Buten zu den 2-Butenen aufweist.

- 5 Als feste Katalysatoren können beispielsweise Zeolithe, säureaktivierte Bentonite und/oder Tonerden, sulfonierte Zirkoniumoxide, Montmorillonite oder saure Ionenaustauscherharze verwendet werden. Besonders bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren als saure Katalysatoren (saure) Ionenaustauscherharze eingesetzt.
- 10 Eine im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eingesetzte Gruppe von sauren Katalysatoren sind feste Ionenaustauscherharze, insbesondere solche mit Sulfonsäuregruppen. Geeignete Ionenaustauscherharze können beispielsweise solche sein, die durch Sulfonierung von Phenol/Aldehyd-Kondensaten oder von Cooligomeren von aromatischen Vinylverbindungen hergestellt werden. Beispiele für aromatische Vinylverbindungen zur Herstellung der
- 15 Cooligomere sind: Styrol, Vinyltoluol, Vinylnaphthalin, Vinylethylbenzol, Methylstyrol, Vinylchlorbenzol, Vinylxylool und Divinylbenzol. Insbesondere werden die Cooligomeren, die durch Umsetzung von Styrol mit Divinylbenzol entstehen, als Vorstufe für die Herstellung von Ionenaustauscherharzen mit Sulfonsäuregruppen verwendet. Die Harze können gelförmig, makroporös oder schwammförmig hergestellt werden.
- 20 Die Eigenschaften dieser Harze, insbesondere spezifische Oberfläche, Porosität, Stabilität, Quellung bzw. Schrumpfung und Austauschkapazität, können durch den Herstellprozess variiert werden.
- 25 Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die Ionenaustauscherharze in ihrer H-Form eingesetzt, wobei optional ein Teil der H-Ionen gegen andere Kationen, insbesondere Metallkationen ausgetauscht sein können. Stark saure Harze des Styrol-Divinylbenzol-Typs werden u. a. unter folgenden Handelsnamen verkauft: Duolite C20, Duolite C26, Amberlyst 15, Amberlyst 35, Amberlite IR-120, Amberlite 200, Dowex 50, Lewatit SPC 118, Lewatit SPC 108, K2611,
- 30 K2621, OC 1501.

Das Porenvolumen der bevorzugt eingesetzten Ionenaustauscherharze beträgt vorzugsweise von 0,3 bis 0,9 ml/g, insbesondere von 0,5 bis 0,9 ml/g. Die Korngröße der bevorzugt eingesetzten Harze beträgt vorzugsweise von 0,3 mm bis 1,5 mm, in der Packung der Reaktivdestillationskolonne insbesondere von 0,5 mm bis 1,25 mm. Die Korngrößenverteilung
5 kann enger oder weiter gewählt werden. Besonders bevorzugt werden in der Packung der Reaktivdestillationskolonne Ionenaustauscherharze mit sehr einheitlicher Korngröße eingesetzt. Die Kapazität der bevorzugt eingesetzten Ionenaustauscherharze beträgt, bezogen auf die Lieferform, vorzugsweise von 0,7 bis 2,0 eq/l, insbesondere von 1,1 bis 2,0 eq/l, bzw. vorzugsweise von 0,5 bis 5,5 mol/kg, insbesondere von 0,8 bis 5,5 mol/kg (Die Angaben zur
10 Kapazität in mol/kg beziehen sich auf das jeweils bis zur Gewichtskonstanz im warmen Stickstoffstrom z. B. bei 105 °C getrocknete Ionenaustauscherharz.).

In der Reaktionszone der Reaktivdestillation können die gleichen Katalysatoren eingesetzt werden, wie sie in den Vor- und Seitenreaktoren eingesetzt werden. In der
15 Reaktivdestillationskolonne kann der Katalysator entweder in der Packung integriert sein, beispielsweise KataMax® (wie in EP 0 428 265 beschrieben), KataPak® (wie in EP 0 396 650 oder DE 298 07 007.3 U1 beschrieben) oder auf Formkörpern aufpolymerisiert sein (wie in US 5 244 929 beschrieben). Besonders bevorzugt wird in der Reaktivdestillationskolonne der saure Katalysator in Form von Gewebepackungen eingesetzt wird, die den sauren Katalysator
20 umschließen.

Einsatzstoffe

Als C₄-Kohlenwasserstoffgemische können in dem erfindungsgemäßen Verfahren alle üblicherweise zur Verfügung stehenden technischen C₄-Kohlenwasserstoffgemische eingesetzt
25 werden, die Isobuten und 1-Buten aufweisen. Geeignete Isobuten- und 1-Buten-haltige C₄-Ströme sind beispielsweise Leichtbenzinfractionen aus Raffinerien, C₄-Fraktionen aus Crackern (beispielsweise Steamcracker, Hydrocracker, Katcracker), Gemische aus Fischer-Tropsch-Synthesen, Gemische aus der Dehydrierung von Butanen, Gemische aus Skelettisomerisierung linearer Butene, Gemische, entstanden durch Metathese von Olefinen oder
30 Gemische aus anderen technischen Prozessen. Einige dieser Techniken sind in der Fachliteratur,

z. B. in K. Weissermel, H.J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, Wiley-VCH, 5. Auflage, 1998, Seite 23-24; 65-99; 122-124, beschrieben.

Bevorzugt eingesetzt werden C₄-Fraktionen aus Steamcrackern, die primär zur Produktion von Ethen und Propen betrieben werden und in denen als Rohstoffe beispielsweise Raffineriegase, Naphtha, Gasöl, LPG (liquified petroleum gas) und NGL (natural gas liquid) eingesetzt werden, oder Katcrackern. Die als Nebenprodukt anfallenden C₄-Schnitte enthalten je nach Crack-Verfahren unterschiedliche Mengen an Isobuten. Weitere Hauptbestandteile sind 1,3-Butadien, 1-Buten, c-2-Buten, t-2-Buten, n-Butan und i-Butan. Typische Isobuten-Gehalte in der C₄-Fraktion liegen bei C₄-Fraktionen aus Steam-Crackern bei 18 bis 35 Massen-%, bei Fluid-Katcrackern (FCC) bei 10 bis 20 Massen-%.

Für das erfindungsgemäße Verfahren kann es vorteilhaft sein, mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie 1,3-Butadien oder Alkine aus dem C₄-Kohlenwasserstoffgemische zu entfernen. Besonders bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren C₄-Kohlenwasserstoffgemische eingesetzt, die Isobuten und 1-Buten aufweisen und die weniger als 1000 wppm Alkine und/oder weniger als 8000 wppm 1,3-Butadien enthalten. Solche Gemische (Raffinat I bzw. selektivhydriertes Crack-C₄) sind ein bevorzugtes Edukt für das erfindungsgemäße Verfahren.

20

Das Entfernen mehrfach ungesättigter Kohlenwasserstoffe aus dem C₄-Kohlenwasserstoffgemisch kann nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch Extraktion, Extraktivdestillation oder Komplexbildung erfolgen (vgl. K. Weissermel, H.J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, Wiley-VCH, 5. Auflage, 1998, Seiten 119 bis 121).

25

Eine Alternative zur Abtrennung der mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe ist eine selektive chemische Umsetzung. So kann beispielsweise 1,3-Butadien selektiv zu linearen Butenen hydriert werden, wie z. B. in EP 0 523 482 beschrieben. Auch durch selektive Umsetzungen des 1,3-Butadiens, zum Beispiel Dimerisierung zum Cyclooctadien, Trimerisierung zum Cyclododecatrien, Polymerisations- oder Telomerisationsreaktionen, kann das 1,3-Butadien zumindest teilweise entfernt werden. Wurde ein Crack-C₄-Schnitt als Rohstoff

30

eingesetzt, bleibt in allen Fällen ein Kohlenwasserstoffgemisch (z. B. Raffinat I oder hydriertes Crack-C₄ (HCC₄)) zurück, das hauptsächlich die gesättigten Kohlenwasserstoffe, n-Butan und Isobutan und die Olefine Isobuten, 1-Buten und 2-Butene und ggf. Reste von 1,3-Butadien enthält.

5

Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren in einer zusätzlichen Reinigungsstufe, die der Umsetzung mit Alkohol vorgeschaltet wird, in den C₄-Kohlenwasserstoffströmen enthaltene mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe katalytisch selektiv hydriert. Besonders bevorzugt ist eine solche Reinigungsstufe vorgesehen, wenn nicht ausgeschlossen werden kann, dass die eingesetzten technischen C₄-Kohlenwasserstoffströme mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe in größeren Mengen als oben angegeben aufweisen.

Bei den mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen handelt es sich hauptsächlich um 1,3-Butadien; 1,2-Butadien, Butenin und 1-Butin sind, wenn überhaupt, in deutlich geringerer Menge enthalten. Die Hydrierung kann in einem ein- oder mehrstufigen Hydrierprozess in der Flüssigphase an einem Palladiumkontakt erfolgen. Zur Absenkung des Gehalts an 1,3-Butadien unter vorzugsweise 1000 wppm wird dabei in der letzten Stufe der Hydrierung mit Zusatz eines Moderators gearbeitet, der die Selektivität des Palladiumkontakts erhöht. Bevorzugt wird als Moderator Kohlenmonoxid eingesetzt, das in einem Anteil von 0,05 bis 100 Massen-ppm (wppm) zugesetzt wird. Der Gehalt an mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen sollte im Zulauf zu dieser Stufe unter 1 %, bevorzugt unter 0,5 %, betragen. In der Literatur ist diese Art der Selektivhydrierung von Restgehalten an 1,3-Butadien unter der Bezeichnung SHP (selective hydrogenation process) bekannt (vergleiche EP 0 081 041; Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem. 1986, 39, 73).

25

Sind in den Isobuten-haltigen C₄-Strömen mehr als 1 Massen-% an mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie 1,3-Butadien enthalten, werden sie vorzugsweise in vorgeschalteten Hydrierungen umgesetzt. Diese Hydrierungen werden bevorzugt in der Flüssigphase an einem Palladiumkontakt durchgeführt. Je nach Gehalt an mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen kann die Hydrierung in mehreren Stufen durchgeführt werden. Zur Umsetzung von Crack-C₄ aus einem Steamcracker mit einem Gehalt an 1,3-Butadien von typischerweise 38 bis 45 % hat sich

30

eine zweistufige Ausführung der Hydrierung bewährt. Dabei können einzelne oder alle Stufen mit einer teilweisen Produktrückführung ausgestattet sein. Im Austrag sind so Konzentrationen an 1,3-Butadien kleiner 1 % erhältlich, so dass eine weitere Umsetzung in einer Selektivhydrierung (SHP) erfolgen kann.

5

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten technischen Kohlenwasserstoffmischungen, die Isobuten und 1-Buten aufweisen, weisen bevorzugt die folgenden Zusammensetzungen auf, wobei je nach Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen eine Hydrierung oder Selektivhydrierung vor der Umsetzung mit Alkohol durchgeführt wird.

10

Tabelle 1: Typische Zusammensetzungen von technischen Kohlenwasserstoffgemischen, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können.

Komponente	Steamcracker		Steamcracker		Katcracker	
	HCC ₄	HCC ₄ / SHP	Raff. I	Raff. I / SHP	CC ₄	CC ₄ / SHP
Isobutan [Massen-%]	1 - 4,5	1 - 4,5	1,5 - 8	1,5 - 8	36 - 37	36 - 37
n-Butan [Massen-%]	5 - 8	5 - 8	6 - 15	6 - 15	12 - 14	12 - 14
trans-Buten [Massen-%]	18 - 21	18 - 21	7 - 10	7 - 10	11 - 13	11 - 13
1-Buten [Massen-%]	35 - 45	35 - 45	15 - 35	15 - 35	11 - 13	11 - 13
Isobuten [Massen-%]	22 - 28	22 - 28	33 - 50	33 - 50	14 - 16	14 - 16
cis-Buten [Massen-%]	5 - 9	5 - 9	4 - 8	4 - 8	10 - 12	10 - 12
1,3-Butadien [wppm]	500 - 8000	0 - 50	50 - 8000	0 - 50	< 10000	0 - 50

Erläuterung

- HCC₄: typisch für eine C₄ Mischung, die aus dem Crack-C₄ eines Steamcrackers (High Severity) nach der Hydrierung des 1,3-Butadiens ohne zusätzliche Moderation des Katalysators erhalten wird.
- HCC₄ / SHP: Zusammensetzung HCC₄, bei dem Reste an 1,3-Butadien in einer SHP weiter reduziert wurden.
- Raff. I (Raffinat I): typisch für eine C₄ Mischung, die aus dem Crack-C₄ eines Steamcrackers (High Severity) nach der Abtrennung des 1,3-Butadiens, beispielsweise durch eine NMP-Extraktivrektifikation, erhalten wird.
- Raff. I / SHP: Zusammensetzung Raff. I, bei dem Reste an 1,3-Butadien in einer SHP weiter reduziert wurden.
- CC₄: typische Zusammensetzung eines Crack-C₄, das aus einem Katcracker erhalten wird.
- CC₄ / SHP: Zusammensetzung CC₄, bei dem Reste an 1,3-Butadien in einer SHP weiter reduziert wurden.

Das Raffinat I bzw. HCC₄ ist, neben anderen, ein bevorzugt eingesetztes Isobuten-haltiges

Kohlenwasserstoffgemisch im Rahmen dieser Erfindung. Da Anlagen zur Aufarbeitung von C₄-Kohlenwasserstoffen in der Regel als Strang (Verbund mehrerer Anlagen) aufgebaut sind, ist es jedoch möglich, dass das Raffinat I bzw. HCC₄ vor dem Eintritt in das erfindungsgemäße Verfahren eine oder mehrere andere Prozessstufe(n) durchläuft. Diese Prozessstufe(n) kann/können beispielsweise auch ein Verfahren bzw. Verfahrensschritt(e) sein, wie sie in den Ausführungsformen zum Verfahrensschritt a) beschrieben worden sind. In dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare C₄-Kohlenwasserstoffgemische können auch solche sein, wie sie aus Verfahren gemäß den Ausführungsformen der Verfahrensschritt a) und anschließender Trennung gemäß Verfahrensschritt b) erhalten werden. Insbesondere können auch solche Gemische eingesetzt werden, wie sie bei der Herstellung von tert.-Butanol (TBA) aus Isobuten nach Abtrennung des TBA erhalten werden. Auf diese Weise kann jeweils ein individuell angepasstes Gesamtkonzept zur Aufarbeitung mit dem entsprechenden Produktportfolio realisiert werden.

- 15 Typische Verfahren, die den erfindungsgemäßen Verfahren vorgelagert sein können, sind Wasserwäschen, Reinigungsverfahren in Adsorbern, Trocknungsverfahren und Destillationen.

Durch eine Wasserwäsche können hydrophile Komponenten aus dem einzusetzenden technischen Kohlenwasserstoffgemisch, enthaltend Isobuten und 1-Buten, ganz oder teilweise entfernt werden, beispielsweise Stickstoffkomponenten. Beispiele für Stickstoffkomponenten sind Acetonitril oder N-Methylpyrrolidon (die z. B. aus einer 1,3-Butadien-Extraktivdestillation stammen können). Auch Sauerstoffverbindungen (z. B. Aceton aus FCC) können zum Teil über eine Wasserwäsche entfernt werden. Der Isobuten-haltige Kohlenwasserstoffstrom ist nach einer Wasserwäsche mit Wasser gesättigt. Um eine Zweiphasigkeit in den nachfolgenden Prozessschritten im Reaktor zu vermeiden, sollte dort die Reaktionstemperatur um ca. 10 K über der Temperatur der Wasserwäsche liegen.

Adsorber können eingesetzt werden, um Verunreinigungen zu entfernen. Dies kann beispielsweise vorteilhaft sein, wenn in einem der Prozessschritte Edelmetallkatalysatoren zum Einsatz kommen. Oftmals werden Stickstoff oder Schwefelverbindungen über vorgeschaltete Adsorber entfernt. Beispiele für Adsorptionsmittel sind Aluminiumoxide, Molekularsiebe, Zeolithe, Aktivkohle, mit Metallen imprägnierte Tonerden. Adsorptionsmittel werden von

diversen Firmen vertrieben, beispielsweise der Firma Alcoa (Selexsorb®).

- Im Isobuten und 1-Buten enthaltenden C₄-Kohlenwasserstoffgemisch gegebenenfalls enthaltenes Wasser, das beispielsweise aus einer Wasserwäsche stammen kann, kann durch bekannte
- 5 Verfahren zur Trocknung entfernt werden. Geeignete Verfahren sind beispielsweise die destillative Abtrennung des Wassers als Azeotrop. Dabei kann oftmals ein Azeotrop mit enthaltenen C₄-Kohlenwasserstoffen ausgenutzt werden oder es können Schleppmittel zugesetzt werden.
- 10 Eine Trocknung des C₄-Kohlenwasserstoffgemisches kann aus diversen Gründen vorteilhaft sein, beispielsweise zur Verringerung der Bildung von tert.-Butanol oder zur Vermeidung von technischen Problemen durch Abscheidung von Wasser oder zur Vermeidung von Eisbildung bei niedrigen Temperaturen (z. B. bei der Zwischenlagerung).
- 15 Destillationsschritte können beispielsweise genutzt werden, um Verunreinigungen aus dem technischen Kohlenwasserstoffgemisch abzutrennen (beispielsweise Leichtsieder wie C₃-Kohlenwasserstoffe, Schwertsieder wie C₅-Kohlenwasserstoffe) oder um Fraktionen mit unterschiedlichen Isobutenkonzentrationen zu erhalten. Durch direkte Destillation der technischen Kohlenwasserstoffgemische kann beispielsweise eine Trennung in eine an 2-Butenen
- 20 und n-Butan verarmte, Isobuten reichere Fraktion erreicht werden.

- Je nach Zusammensetzung des einzusetzenden technischen Kohlenwasserstoffgemisches kann das technische Kohlenwasserstoffgemisch also direkt in dem erfindungsgemäßen Verfahren mit dem Alkohol umgesetzt werden oder aber erst nach einer Vorbehandlung durch eines oder
- 25 mehrere der vorgenannten Verfahren eingesetzt werden.

- Als zweiter Einsatzstoff kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren hochreiner Alkohol, reiner Alkohol oder Alkohol verwendet werden, der vorzugsweise geringe Mengen an Verunreinigungen aufweist. Bevorzugt liegt die Reinheit des eingesetzten Alkohols, angegeben
- 30 in Massen-% an Alkohol, größer 90 %, besonders bevorzugt größer 95 % und ganz besonders bevorzugt gleich oder größer 99 %. Als Alkohole können Alkanole mit 1 bis 5

Kohlenstoffatomen, insbesondere können Methanol oder Ethanol eingesetzt werden.

Vorzugsweise wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren Ethanol eingesetzt. Bevorzugt liegt die Reinheit des eingesetzten Ethanols, angegeben in Massen-% an Ethanol, größer 90 %, besonders bevorzugt größer 95 % und ganz besonders bevorzugt gleich oder größer 99 %. Ethanol, welcher
 5 eine Reinheit von größer-gleich 99 Massen-% aufweist, kann z. B. Bioethanol sein. Der Gehalt an Wasser liegt bevorzugt unter 3 Massen-%, besonders bevorzugt unter 1 Massen-%, ganz besonders bevorzugt unter 0,5 Massen-%. Der Einsatzalkohol kann z. B. durch Azeotrop-Destillation und/oder Membranverfahren und/oder Schleppmittel-Destillation getrocknet werden.

10 Besonders bevorzugt wird als Ethanol vergällter Ethanol eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird als Ethanol ein Ethanol eingesetzt, welches als Vergällungsmittel ETBE, vorzugsweise in einer Konzentration von 0 bis 5 Massen-%, bevorzugt von 0,005 bis 1 Massen-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 1 Massen-% und besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,2 Massen-% aufweist. In Deutschland wird besonders bevorzugt Ethanol eingesetzt, welches mindestens
 15 0,085 Volumen-% Vergällungsmittel aufweist.

Vorreaktion

Die Edukte, also Alkohol und C₄-Kohlenwasserstoffgemisch, welches Isobuten und 1-Buten aufweist, werden im ersten Verfahrensschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer
 20 Vorreaktion miteinander umgesetzt. Die Vorreaktion kann in einem oder mehreren Vorreaktor/en durchgeführt werden. Die Vorreaktoren können herkömmliche Festbettreaktoren (Rohrbündelreaktoren, adiabatische Festbettreaktoren, Kreislaufreaktoren etc.), Rührkessel oder eine Kombination davon sein. Vorzugsweise werden die Reaktionsbedingungen in zumindest einem Vorreaktor so gewählt werden, dass das Isobuten mit dem Alkohol beim Ausgang des
 25 Reaktionsgemisches aus dem letzten Vorreaktor bis zu oder bis nahe dem Gleichgewicht mit ATBE umgesetzt ist.

Der Vorreaktor/die Vorreaktoren kann/können bei Temperaturen von vorzugsweise 10 bis 160 °C, bevorzugt von 30 bis 110°C, betrieben werden. Der Druck in dem Vorreaktor/den
 30 Vorreaktoren beträgt vorzugsweise 5 bis 50 bar_{abs.} (bara), bevorzugt 7,5 bis 20 bara und besonders bevorzugt von 8 bis 13 bara.

Das molare Verhältnis von Alkohol zu Isobuten beträgt in den Vorreaktoren vorzugsweise von 5 zu 1 bis 0,9 zu 1, bevorzugt von 2 zu 1 bis 1 zu 1 und besonders bevorzugt von 1,2 zu 1 bis 1 zu 1. Das Verhältnis kann in den Vorreaktoren eingestellt werden, indem dem ersten Vorreaktor
5 oder jedem der vorhandenen Vorreaktoren eine entsprechende Menge Alkohol zugeführt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Umsetzung des Isobutens in zumindest zwei Vorreaktoren durchgeführt, wobei der erste Vorreaktor als adiabatischer Festbettreaktor mit Rückführung (Kreislaufreaktor) und der folgende Vorreaktor/die folgenden Vorreaktoren als
10 Festbettstufe/-n ohne Rückführung betrieben wird/werden. Das Verhältnis von rückgeführter Menge zu Frischzulauf (C₄-Kohlenwasserstoffe und Alkohol, insbesondere Ethanol) liegt bevorzugt bei 0,5 bis 20 t/t, besonders bevorzugt bei 1 bis 5 t/t und ganz besonders bevorzugt bei 2 bis 3 t/t. Der Kreislaufreaktor weist vorzugsweise eine Eingangstemperatur von 35 bis 50 °C und eine Ausgangstemperatur von 50 bis 70 °C auf und wird bevorzugt bei 10 bis 13 bara
15 betrieben. Da das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Alkohol/Isobuten und ATBE, insbesondere zwischen Ethanol/Isobuten und ETBE bei tiefer Temperatur überwiegend auf der Seite des Ethers liegt, ist es bei Einsatz mehrerer Vorreaktoren bevorzugt, den ersten der Reaktoren bei höherer Temperatur (hohe Reaktionsgeschwindigkeit) als die folgenden (Ausnutzung der Gleichgewichtslage) zu betreiben. Besonders bevorzugt wird für die
20 Vorreaktion ein Reaktorsystem eingesetzt, welches drei in Reihe geschaltete Vorreaktoren aufweist, von denen der erste Vorreaktor als Kreislaufreaktor betrieben wird und die beiden nachfolgenden Vorreaktoren im geraden Durchgang betrieben werden. Es kann vorteilhaft sein, wenn für die Vorreaktion mehrere, vorzugsweise zwei dieser Vorreaktorsysteme vorhanden sind, so dass bei Reparaturarbeiten, wie z. B. Katalysatorwechsel, an einem Vorreaktor eines des
25 Vorreaktorsysteme in dem anderen Vorreaktorsystem ohne Unterbrechung des Verfahrens (allerdings unter Verminderung des Durchsatzes) weiter durchgeführt werden kann. Bei Verwendung von Vorreaktorsystemen aus drei Reaktoren werden die Vorreaktoren vorzugsweise bei einer Temperatur von 30 bis 80 °C, bevorzugt 40 bis 75 °C und einem Druck von 5 bis 20 bara, bevorzugt 7 bis 15 bara betrieben, wobei vorzugsweise die Temperatur in den Reaktoren
30 von ersten zum letzten Reaktor niedriger eingestellt wird. Der Vorreaktor/die Vorreaktoren nach dem Kreislaufreaktor weist/weisen vorzugsweise eine Eingangstemperatur von 30 bis 50 °C,

bevorzugt 30 bis 40 °C und eine Ausgangstemperatur von 35 bis 45 °C auf und wird/werden bevorzugt ebenfalls bei 8 bis 13 bara betrieben.

Reaktion und Trennung in der Reaktivdestillationskolonne

- 5 Das aus dem ersten Verfahrensschritt der Vorreaktion erhaltene Reaktionsgemisch wird in einer Reaktivdestillation weiterbehandelt. Die Reaktivdestillation wird vorzugsweise in einer Reaktivdestillationskolonne durchgeführt, die zumindest eine Reaktionszone und zumindest eine Destillationszone aufweist. In der Reaktionszone findet vorzugsweise sowohl Reaktion als auch Destillation statt. Die eingesetzte Reaktivdestillationskolonne kann eine Reaktionszone oder
- 10 mehrere Reaktionszonen aufweisen, wobei sich vorzugsweise oberhalb der obersten und unterhalb der untersten Reaktionszone jeweils eine Destillationszone anschließt. Besonders bevorzugt weist die Reaktivdestillationskolonne eine Reaktionszone auf, an die sich oberhalb und unterhalb jeweils eine reine Destillationszone anschließt.
- 15 Die Reaktionszone hat vorzugsweise eine Trennleistung von 5 bis 100, bevorzugt von 20 bis 50 theoretischen Trennstufen. Die unterhalb der untersten Reaktionszone angeordnete Destillationszone weist vorzugsweise eine Trennleistung von 10 bis 40, bevorzugt von 15 bis 35 und ganz besonders bevorzugt von 15 bis 25 theoretische Trennstufen auf. Ist oberhalb der obersten Reaktionszone eine Destillationszone vorhanden, so weist diese vorzugsweise von 2 bis
- 20 20, bevorzugt von 5 bis 15 und ganz besonders von 5 bis 10 theoretische Trennstufen auf.

Der Zulauf für das Reaktionsprodukt aus dem Vorreaktor bzw. Vorreaktorsystem zur Reaktivdestillationskolonne erfolgt vorzugsweise im Bereich der unterhalb der untersten Reaktionszone angeordneten Destillationszone. Bevorzugt erfolgt der Zulauf zur

- 25 Reaktivdestillationskolonne im Bereich der 3. bis 15., besonders bevorzugt im Bereich der 6. bis 12. theoretischen Trennstufe dieser Destillationszone (Zählweise der Trennstufen von unten nach oben).

- 30 Sollte es notwendig oder gewünscht sein, weiteren Alkohol in die Reaktivdestillationskolonne einzuleiten, so erfolgt dies vorzugsweise im Bereich der Reaktionszone.

- Es kann vorteilhaft sein, wenn in dem Zulauf der Reaktivdestillationskolonne (Reaktionsgemisch aus der Vorreaktion) mehr Alkohol enthalten ist, als für die vollständige Umsetzung des noch vorhandenen Isobutens gebraucht wird. Der Alkohol-Überschuss sollte vorzugsweise mindestens so groß sein, dass genügend Alkohol für die Bildung des Azeotrops aus Alkohol und C₄-Kohlenwasserstoffen vorhanden ist. Um einen Umsatz von Isobuten von über 99,5 % zu erreichen, wird im erfindungsgemäßen Verfahren darüber hinaus vorzugsweise ein höherer Alkohol-Überschuss, insbesondere Ethanol-Überschuss verwendet. Die dazu erforderliche Alkoholmenge kann in die Reaktionszone der Reaktivdestillationskolonne und/oder in den Seitenreaktor eingespeist werden.
- 10 Die Temperatur des Zulaufs aus dem Vorreaktor bzw. Vorreaktorsystem zur Reaktivdestillationskolonne liegt, unabhängig von dessen Zusammensetzung, von dem Reaktionsdruck in der Kolonne und vom Durchsatz vorzugsweise zwischen 50 °C und 80 °C, bevorzugt bei von 60 °C bis 75 °C, besonders bevorzugt knapp unter oder am, vorzugsweise
- 15 unter dem Siedepunkt des Zulaufgemisches bei Kolonnendruck.
- Die Umsetzung des Isobutens mit Alkohol zu ATBE erfolgt in der Reaktivdestillation in Abhängigkeit vom Druck vorzugsweise im Temperaturbereich von 40 °C bis 120 °C, bevorzugt von 60 °C bis 90 °C, besonders bevorzugt von 65 °C bis 85 °C (Temperatur in der
- 20 Katalysatorzone; die Temperatur im Sumpf der Kolonne kann deutlich höher liegen). Wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren Isobuten mit Ethanol zu ETBE umgesetzt, erfolgt die Umsetzung in der Reaktivdestillationskolonne in Abhängigkeit vom Druck vorzugsweise im Temperaturbereich von 40 °C bis 120 °C, bevorzugt von 60 °C bis 90 °C, besonders bevorzugt von 65 °C bis 85 °C.
- 25 Die Umsetzung von Isobuten mit Alkohol in der Reaktivdestillationskolonne wird vorzugsweise bei Drücken, gemessen am Kolonnenkopf, von 3 bara bis 15 bara, bevorzugt von 7 bara bis 13 bara und besonders bevorzugt von 8 bara bis 12 bara durchgeführt.
- 30 Die hydraulische Belastung in der katalytischen Packung der Kolonne beträgt vorzugsweise 10 % bis 110 %, bevorzugt 20 % bis 70 % ihrer Flutpunktbelastung. Unter hydraulischer Belastung

- einer Destillationskolonne wird die gleichmäßige strömungstechnische Beanspruchung des Kolonnenquerschnitts durch den aufsteigenden Dampf-Massenstrom und den rücklaufenden Flüssigkeits-Massenstrom verstanden. Die obere Belastungsgrenze kennzeichnet die maximale Belastung durch Dampf und Rücklaufflüssigkeit, oberhalb derer die Trennwirkung infolge
- 5 Mitreißens oder Stauens der Rücklaufflüssigkeit durch den aufsteigenden Dampfstrom absinkt. Die untere Belastung kennzeichnet die minimale Belastung, unterhalb derer die Trennwirkung absinkt oder zusammenbricht infolge unregelmäßiger Strömung oder Leerlaufen der Kolonne – z. B. der Böden (Vauck/Müller, „Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik“, S. 626, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.). Am Flutpunkt werden die vom Gas an die
- 10 Flüssigkeit übertragenen Schubspannungen so groß, dass die gesamte Flüssigkeitsmenge in Form von Tropfen mit dem Gas mitgerissen wird oder dass es zu Phaseninversion in der Kolonne kommt (J. Mackowiak, "Fluiddynamik von Kolonnen mit modernen Füllkörpern und Packungen für Gas/Flüssigkeitssysteme", Otto Salle Verlag 1991).
- 15 Im erfindungsgemäßen Verfahren kann es vorteilhaft sein, wenn die Reaktivdestillationskolonne mit Rücklaufverhältnissen kleiner als 1,5, vorzugsweise mit Rücklaufverhältnissen von 0,6 bis 1,2, bevorzugt zwischen 0,7 und 1,1 betrieben werden.

- Als Kopfprodukt der Reaktivdestillationskolonne kann ein alkoholhaltiges, insbesondere
- 20 ethanolhaltiges Destillat abgezogen werden, das, bezogen auf die C₄-Kohlenwasserstoffe darin, eine Rest-Isobuténkonzentration von kleiner 2000 wppm, bevorzugt kleiner 1000 wppm und besonders bevorzugt kleiner 600 wppm aufweist. Vorzugsweise weist das Kopfprodukt eine Konzentration an Isobuten von kleiner 2000 wppm bezogen auf das 1-Buten im Kopfprodukt auf. Aus dem Kopfprodukt kann, z. B. durch einen Extraktionsschritt, insbesondere durch eine
- 25 Extraktion mit Wasser, der enthaltene Alkohol abgetrennt werden. Aus dem so erhaltenen Produkt, welches häufig auch als Raffinat II bezeichnet wird, können Spuren von Butadien durch Selektivhydrierung (SHP) entfernt werden. Dieses Gemisch kann destillativ in 1-Buten, Isobutan und ein Gemisch aus 2-Butenen und n-Butan oder in 1-Buten, 2-Buten und n-Butan getrennt werden.

30

Der als Kopfprodukt erhaltene C₄-Kohlenwasserstoffstrom kann, z. B. mit den beschriebenen

- Methoden, zu einem 1-Buten, welches einen Gehalt an Isobuten bezogen auf das enthaltene 1-Buten von kleiner 2000 wppm, vorzugsweise kleiner 1500 wppm aufweist, aufgearbeitet werden. So hergestelltes (reines) 1-Buten ist ein gefragtes Zwischenprodukt. Es wird beispielsweise als Comonomer bei der Herstellung von Polyethylen (LLDPE oder HDPE) sowie von Ethylen-Propylen-Mischpolymeren eingesetzt. Es findet weiterhin Einsatz als Alkylierungsmittel und ist Ausgangsstoff für die Herstellung von Butan-2-ol, Butenoxid, Valeraldehyd.

- Eine weitere Verwendung des erfindungsgemäß hergestellten nahezu Isobuten-freien, Raffinats II ist die Herstellung von n-Buten-Oligomeren, insbesondere nach dem Octol-Prozess.

- Die nach Abtrennung bzw. Umsetzung der linearen Butene aus dem Raffinat II zurückbleibenden Kohlenwasserstoffe können gegebenenfalls nach Hydrierung (CSP) zu Isobutan und n-Butan aufgearbeitet werden.

- Als Sumpfprodukt der Reaktivdestillation fällt ein Gemisch an, das vorzugsweise mindestens 75 Massen-%, bevorzugt mindestens 90 Massen-% und besonders bevorzugt mindestens 95 Massen-% ATBE enthält. Darüber hinaus enthält es einen Teil des überschüssigen Ethanol. Dieses Gemisch kann als Komponente für Ottokraftstoffe verwendet werden. Falls gewünscht, kann dieses Gemisch zu ATBE mit einer höheren Reinheit aufgearbeitet werden.

- Optional kann aus dem unteren Teil der Reaktivdestillationskolonne, vorzugsweise aus dem Bereich der untersten Destillationszone ein an Alkohol, insbesondere Ethanol reicher Seitenstrom abgezogen werden, der als Alkoholquelle bzw. Ethanolquelle, gegebenenfalls nach einer weiteren Aufarbeitung in die Apparatur, beispielsweise in den Vorreaktor zurückgeführt werden kann.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Reaktivdestillationskolonne ist mit einem Seitenreaktor verbunden, in dem der dritte Verfahrensschritt durchgeführt wird.

- Die Entnahme des Zulaufs zum Seitenreaktor erfolgt in der Reaktivdestillationskolonne vorzugsweise unterhalb der untersten Reaktionszone. Bevorzugt erfolgt die Entnahme des

- Zulaufs zum Seitenreaktor in der Reaktivdestillationskolonne aus dem Ablauf eines Flüssigkeitssammlers unterhalb der untersten Reaktionszone oder aus dem Ablaufschacht eines Destillationsbodens unterhalb der untersten Reaktionszone. Besonders bevorzugt erfolgt die Entnahme des Zulaufs zum Seitenreaktor in der Reaktivdestillationskolonne aus dem
- 5 Ablaufschacht des Sammelbodens direkt unterhalb der untersten Reaktionszone. Das Design von flüssigen Seitenabzügen wird in der Literatur detailliert beschrieben, so z. B. in N. Lieberman, Process Design for Reliable Operation, Gulf Publishing Co, 1988, New York, 1990. Zwei technische Realisierungsmöglichkeiten zeigen beispielhaft die Figuren Fig. 2a und Fig. 2b. Es kann vorteilhaft sein, die aus der Reaktionszone ablaufende Flüssigkeit auf einem Kaminboden
- 10 KB bzw. Sammelboden S zu sammeln. In diesem Fall ist es vorteilhaft, die Flüssigkeit über einen Ablaufschacht A in eine gegenüber dem ersten Destillationsboden unter der Reaktionszone etwas abgesenkt angeordneten Verschlussstasse V zu leiten. Aus dieser wird der Seitenabzugsstrom E über einen Stutzen in der Kolonnenwand abgezogen. Um Teilverdampfung des siedenden Gemisches im Abzugsstutzen zu vermeiden, kann es vorteilhaft sein, den Stutzen
- 15 für „self-venting flow“ auszulegen. Durch die Absenkung der Seitenabzugstasse wird der am Stutzen vorliegende Druck erhöht, so dass die Gefahr einer Teilverdampfung weiter verringert wird. Für den Ausfall des Seitenreaktors (z. B. durch einen Regelfehler oder durch Pumpenausfall) ist es vorteilhaft, eine ausreichend dimensionierte Überströmung aus dem Ablaufschacht A des Kaminbodens auf den Destillationsboden D sicherzustellen. In Fig. 2a ist
- 20 eine beispielhafte Realisierung skizziert. Ganz besonders bevorzugt erfolgt die Entnahme des Zulaufs E zum Seitenreaktor in der Reaktivdestillationskolonne oberhalb der Einspeisung Z des aus dem Seitenreaktor erhaltenen Reaktionsgemischs in die Reaktivdestillationskolonne. Eine solche Entnahme ist in Fig. 2b dargestellt.
- 25 Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise mindestens 70 %, bevorzugt mindestens 80 %, besonders bevorzugt mindestens 90 %, vorzugsweise 95 % und ganz besonders bevorzugt 100 % des internen Flüssigkeitsstroms (internen Rücklaufs) der Reaktivdestillationskolonne an der Stelle der Entnahme des Zulaufs zum Seitenreaktor als Zulauf zum Seitenreaktor eingesetzt.
- 30 Das aus dem Seitenreaktor oder dem letzten Reaktor einer Reihe von Seitenreaktoren erhaltene Reaktionsgemisch wird vorzugsweise unterhalb der Reaktionszone in die

- Reaktivdestillationskolonne zurückgeführt. Bevorzugt wird das Reaktionsgemisch oberhalb der Zulaufstelle des Reaktionsgemisches aus dem Vorreaktor in die Reaktivdestillationskolonne zurückgeführt. Besonders bevorzugt wird das aus dem Seitenreaktor erhaltene Reaktionsgemisch in den Ablaufschacht des Sammelbodens direkt unterhalb der Reaktionszone oder in den
- 5 Ablaufschacht des ersten Destillationsbodens direkt unter der Destillationszone oder auf den zweiten Destillationsboden unterhalb der Destillationszone der Reaktivdestillationskolonne eingespeist. Wird das aus dem Seitenreaktor erhaltene Reaktionsgemisch in einen Ablaufschacht eingespeist, aus dem auch der Zulauf zu dem Seitenreaktor entnommen wird, so erfolgt die Einspeisung bevorzugt unterhalb der Entnahmestelle für den Zulauf zum Seitenreaktor. Statt in
- 10 einen Ablaufschacht kann das aus dem Seitenreaktor erhaltene Reaktionsgemisch insbesondere auch auf den ersten, der Unterseite der Reaktionszone benachbarten Boden, zurückgeführt werden.

Seitenreaktor

- 15 Der Seitenreaktor kann mehrere Reaktionszonen aufweisen oder aus mehreren in Reihe geschalteten Teilreaktoren bestehen. Als Seitenreaktor bzw. Teilreaktoren können herkömmliche Festbettreaktoren (Rohrbündelreaktoren, adiabatische Festbettreaktoren, Kreislaufreaktoren etc.) verwendet werden. Vorzugsweise wird der Seitenreaktor im geraden Durchgang betrieben. Die Seitenreaktoren weisen den oben genannten sauren Katalysator auf. Der Seitenreaktor kann
- 20 vollständig mit Katalysator gefüllt sein oder Katalysatorzonen und Zonen ohne Katalysator aufweisen. In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Seitenreaktor vorzugsweise mit einer spezifischen Katalysatorbelastung (LHSV) von 0,5 bis 20 h⁻¹, bevorzugt von 5 bis 15 h⁻¹ und besonders bevorzugt von 10 bis 14 h⁻¹ betrieben.
- 25 Der Seitenreaktor wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 20 bis 100 °C, bevorzugt von 40 bis 90 °C und besonders bevorzugt von 50 bis 80 °C betrieben. Weist der Seitenreaktor mehrere Reaktionszonen auf bzw. sind mehrere Teilreaktoren vorhanden, so können diese bei gleichen oder unterschiedlichen Temperaturen betrieben werden. Werden die Reaktionszonen bzw. Teilreaktoren bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben, kann es vorteilhaft sein, eine
- 30 Reaktionszone bzw. einen Teilreaktor bei höherer Temperatur als die nachfolgende Reaktionszone bzw. den nachfolgenden Teilreaktor zu betreiben.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die Temperatur des Zulaufs zum Seitenreaktor auf eine Temperatur von 0 bis 40 K, vorzugsweise 5 bis 30 K und besonders bevorzugt 10 bis 20 K kleiner als die mittlere Temperatur in der Reaktionszone der Reaktivdestillationskolonne
5 eingestellt wird. Dies kann z. B. dadurch erfolgen, dass der Zulauf zum Seitenreaktor vor dem Eintritt in den Seitenreaktor mittels eines oder mehrerer Kühler(s) gekühlt wird. Als Kühler können alle bekannten Kühler, wie z. B. Luft- oder Wasserkühler eingesetzt werden. Es kann insbesondere vorteilhaft sein, wenn in zumindest einem der Kühler der Zulauf zum Seitenreaktor gegen das Reaktionsgemisch aus dem Seitenreaktor, welches in die Reaktivdestillationskolonne
10 zurückgeführt wird, gekühlt wird.

Der Druck im Seitenreaktor wird vorzugsweise 0 bis 10 bar, bevorzugt 0,5 bis 5 bar und besonders bevorzugt 1 bis 3 bar über dem Betriebsdruck der Reaktivdestillationskolonne
15 eingestellt.

Der Seitenreaktor wird vorzugsweise so betrieben, dass zumindest ein Teil des Rücklaufs der Reaktivdestillationskolonne vorzugsweise bis zu oder bis nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht umgesetzt wird.

20 In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Seitenreaktor vorzugsweise mit einem molaren Verhältnis von Alkohol zu Isobuten im Zulauf zum Seitenreaktor von 20 zu 1 bis 1 zu 1, bevorzugt 10 zu 1 bis 1,5 zu 1 und besonders bevorzugt 5 zu 1 bis 2 zu 1 betrieben. Wenn der Zulauf in den Seitenreaktor bei Ausgang aus der Reaktivdestillationskolonne einen zu geringen Alkoholgehalt aufweist, kann es vorteilhaft sein, wenn in den Zulauf des Seitenreaktors
25 zusätzlicher Alkohol eingespeist wird. Es kann außerdem vorteilhaft sein, wenn in den Seitenreaktor selbst, insbesondere direkt in die den Katalysator aufweisenden Zonen des Seitenreaktors zusätzlicher Alkohol eingespeist wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sind, insbesondere als Kopfprodukt der
30 Reaktivdestillationskolonne, Zusammensetzungen erhältlich, die mindestens 25 Massen-%, vorzugsweise 25 bis 95 Massen-% 1-Buten, 0,5 bis 7 Massen-% Alkohol ROH mit R = Methyl

oder Ethyl, sowie zwischen 10 und 2000 wppm, vorzugsweise zwischen 10 und 600 wppm Isobuten enthalten. Bevorzugt enthält die Zusammensetzung Isobuten in einer Konzentration von kleiner 2000 wppm bezogen auf das in der Zusammensetzung enthaltene 1-Buten. Optional kann diese Zusammensetzung bis zu 1 Massen-% Butadien enthalten.

5

An Hand der Figuren Fig. 1 bis Fig. 4 wird das erfindungsgemäße Verfahren und die eingesetzte Apparatur nachfolgend näher erläutert, ohne dass das Verfahren auf die dort beispielhaft abgebildete Ausführungsart beschränkt sein soll.

- 10 Fig. 1 zeigt schematisch eine Apparatur, in der das erfindungsgemäße Verfahren ausgeführt werden kann. In Fig. 1 wurde auf die Darstellung von verfahrenstechnisch üblichen Strömen, wie z. B. Kühlwasserströmen, Kreislaufströmen oder Rückführungen, und/oder üblichen Apparaturen, wie z. B. Wärmetauschern oder Abscheidern, teilweise zu Gunsten einer besseren Übersicht verzichtet. Gemäß der in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform des erfindungsgemäßen
- 15 Verfahrens wird ein C₄-Kohlenwasserstoffgemisch (beispielsweise Raffinat I oder selektiv hydriertes Crack-C₄) mit Alkohol (2a) im Reaktor (3), der einen sauren Katalysator enthält, zu einem ATBE enthaltenden Gemisch umgesetzt, das in den unteren Abschnitt (5a) einer Reaktivdestillationskolonne (5) eingespeist wird. In die Katalysatorpackung (5b) oder oberhalb der Katalysatorpackung (5b), die ebenfalls einen sauren Katalysator enthält, kann eine weitere
- 20 Menge Alkohol (2b) eingeleitet werden. Ein Teil (9) des internen Flüssigkeitsstroms der Reaktivdestillationskolonne wird, gegebenenfalls unter Zusatz von weiterem Ethanol (2c) im Seitenreaktor, der ebenfalls einen sauren Katalysator enthält, umgesetzt. Das den Seitenreaktor (10) verlassende Reaktionsgemisch (11) wird vorzugsweise auf den obersten Boden des Abschnitts (5a) geleitet. Als Kopfprodukt (7) fällt ein Alkohol enthaltender C₄-Strom an, der
- 25 bezogen auf den 1-Buten-Anteil weniger als 2000 wppm Isobuten enthält. Als Sumpfprodukt wird ein Gemisch erhalten, das zu über 75 % aus ATBE besteht. Optional kann ein alkoholreicher Seitenstrom (8) abgezogen, der in die Anlage zurückgefahren werden kann, beispielsweise in den Vorreaktor (3).
- 30 In den Figuren Fig. 2a und Fig. 2b sind schematisch Realisierungsmöglichkeiten für einen Seitenabzug dargestellt.

In Fig. 2a ist eine Realisierungsmöglichkeit für einen einflutigen Boden dargestellt. Bei dieser wird die aus der Reaktionszone ablaufende Flüssigkeit auf einem mit einem Kamin **K** ausgestatteten Kaminboden **KB** (bzw. Sammelboden **S**) gesammelt. Die Flüssigkeit gelangt über
5 einen Ablaufschacht **A** in die etwas abgesenkte Verschlussstasse **V**, aus der der Abzug **E** für den Seitenreaktor über einen Stutzen entnommen wird. Das aus dem Seitenreaktor erhaltene Reaktionsgemisch wird über einen Zulauf **Z** direkt auf den Destillationsboden **D** geführt.

In Fig. 2b ist eine Realisierungsmöglichkeit für einen zweiflutigen Boden dargestellt. Bei dieser
10 Realisierungsmöglichkeit wird die aus der Reaktionszone ablaufende Flüssigkeit auf einem mit zwei Kaminen **K** ausgestatteten Sammelboden **S** (bzw. Kaminboden **KB**) gesammelt. Die Flüssigkeit wird in einen Ablaufschacht **A** geleitet, der einen Abschluss mit Überlauf **AÜ** aufweist. Oberhalb des Abschlusses **AÜ** wird der Abzug **E** für den Seitenreaktor entnommen. Das aus dem Seitenreaktor erhaltene Reaktionsgemisch wird über einen Zulauf **Z** unterhalb des
15 Abschlusses **AÜ** auf den Destillationsboden **D** geführt.

In Fig. 3 ist graphisch der Einfluss der Seitenstrom-Menge auf die Restkonzentration Isobuten im Destillat wiedergegeben, wie er sich aus Beispiel 2 ergibt.

20 In Fig. 4 ist graphisch der Einfluss der Katalysator-Menge im Seitenreaktor auf die Restkonzentration Isobuten im Destillat wiedergegeben, wie er sich aus Beispiel 2 ergibt.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne deren Anwendungsbreite einzuengen, die sich aus der Beschreibung und den Patentansprüchen ergibt.

25

Beispiele

Die nachfolgenden Beispielrechnungen wurden mit dem Simulationsprogramm ASPEN Plus durchgeführt. Um transparente, reproduzierbare Daten zu erzeugen, wurden nur allgemein zugängliche Stoffdaten eingesetzt. Dadurch ist es dem Fachmann leicht möglich, die
30 Berechnungen nachzuvollziehen. Die eingesetzten Methoden besitzen zwar keine ausreichende Genauigkeit für die Auslegung technischer Anlagen, die qualitativen Unterschiede der beiden

Beispielrechnungen werden aber korrekt erfasst.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel, Apparatur ohne Seitenreaktor)

Aus Gründen der leichteren Nachvollziehbarkeit wurden die Beispielrechnungen basierend auf
5 Literaturdaten für Kinetik, Gleichgewichtskonstante und Dampf-Flüssig-Gleichgewicht in
ASPEN Plus, Version 12.1, durchgeführt.

Für die Kinetik wurde der Ansatz von Fité et al. 1994 [Fité, C., Iborra, M., Tejero, J., Izquierdo,
J. F., und F. Cunill: Kinetics of the Liquid-Phase Synthesis of Ethyl tert-Butyl Ether, Ind. Eng.
10 Chem. Res. 1994, 33, 581-591] gewählt. Dabei wurde eine Gleichgewichtskonstante
herangezogen, die von der gleichen Arbeitsgruppe veröffentlicht wurde [Vila M., Cunill, F.,
Izquierdo, J. F., Tejero J., und Iborra, M.: Equilibrium Constants for Ethyl tert-Butyl Ether
Liquid-Phase Synthesis, Chem. Eng. Commun., 1993, 124, 223-232]. Für das Dampf-Flüssig-
Gleichgewicht wird die modifizierte UNIFAC-Dortmund-Methode in ASPEN eingesetzt.

15

Als Vergleichs-Verfahren wurde ein einstufiges Verfahren bestehend aus einem Vor-Reaktor und
einer Reaktivkolonne gewählt, wie es z. B. aus EP 1 199 296 für die MTBE-Herstellung bekannt
ist. Das Beispiel für das erfindungsgemäße Verfahren ist in allen Parametern mit dem
Vergleichs-Verfahren identisch, jedoch ist unterhalb der reaktiven Zone der Reaktivkolonne ein
20 Seiten-Reaktor angebracht.

Als Feed dient ein Strom von 10 t/h C₄-Gemisch mit einem Isobuten-Gehalt von 28 Massen-%
und einem 1-Buten-Gehalt von 35 Massen-% gemäß Tabelle 2, der mit einem Ethanol-Strom von
2540 kg/h (entspricht einem 10%igen Überschuss an Ethanol zur Erhöhung der Selektivität der
25 Reaktion) gemischt wird. Aus diesem Edukt-Gemisch ist das Isobuten durch Reaktion mit
Ethanol zu ETBE soweit abzutrennen, dass in der weiteren Aufarbeitung dieses Raffinat II-
Stromes (Ethanol-Extraktion und 2-fache Destillation) ein 1-Buten-Strom von 2000 kg/h, mit
einem Gehalt an 1-Buten von 99,7 Massen-% und einem Isobuten-Gehalt von maximal 2000
ppm erhalten wird. Da Isobuten bei der 1-Buten-Destillation selektiv im 1-Buten-Produkt wieder
30 gefunden wird, reichert sich Isobuten erfahrungsgemäß etwa um den Faktor 3 an. Zur Erlangung
der Produktspezifikation des 1-Butens muss daher in der ETBE-Anlage ein Raffinat II mit einer

Konzentration an Isobuten von maximal 600 ppm erzeugt werden.

- Das Edukt-Gemisch wird zunächst einem Vor-Reaktor (Daten siehe Tabelle 3) zugeleitet. Der Vor-Reaktor wird als isothermer Reaktor bei 40 °C und 10 bar betrieben. Bei einem Katalysator-
- 5 Volumen von ca. 27 m³ wird dann der Gleichgewichts-Umsatz von etwa 91 % erreicht. Damit liegt die Zulauf-Konzentration zur Reaktivkolonne bei 2,0 Massen-% Isobuten.

Tabelle 2: Feed- und Produktzusammensetzung des Vorreaktors

	Vorreaktor			
	Feed		Produkt	
	[kg/h]	[%]	[kg/h]	[%]
iso-Butan	300	2,4	300	2,4
iso-Buten	2800	22,3	251,7	2,0
1-Buten	3500	27,9	3500	27,9
n-Butan	1000	8,0	1000	8,0
trans-Buten	1600	12,8	1600	12,8
cis-Buten	800	6,4	800	6,4
ETBE	0	0,0	4640,6	37,0
EtOH	2540	20,3	447,7	3,6
Summe	12540	100	12540	100,0

10 **Tabelle 3:** Daten des Vor- und Seiten-Reaktors

	Vorreaktor	Seitenreaktor
Durchmesser [m]	2,5	0,8
Länge [m]	5,5	2,0
Katalysatorvolumen [m ³]	27,0	1,0

Die Reaktivkolonne hat 60 theoretische Stufen. Der Zulauf wird nach Vorwärmung nahe an seinem Siedepunkt auf die Stufe 50 (von oben gezählt, Kondensator = Stufe 1) eingeleitet. Die reaktive Zone erstreckt sich von Stufe 12 bis 34. In die 26. Stufe wird zusätzlich ein Ethanol-

Strom von 143 kg/h gefahren. Der Betriebsdruck beträgt 10 bar_{abs}, das Rücklaufverhältnis L/D beträgt 1.

- Die Hydraulik und das Katalysatorvolumen in der reaktiven Zone wird aus publizierten Daten für die reaktive Packung Sulzer Katapak SP12 [Behrens, M, Olujic, Z. und P. J. Jansens: Combining Reaction with Distillation – Hydrodynamic and Mass Transfer Performance of Modular Catalytic Structured Packing, Chemical Engineering Research and Design, 2006, 84 (A5): 381-389] ermittelt. Demnach enthält die Packung ca. 25 Volumen-% Katalysator. Die Trennleistung kann zu ca. 2 theoretischen Stufen pro Meter Packungshöhe abgeschätzt werden. Ausgehend von einem F-Faktor in der Packung von etwa 1,1 Pa^{0,5} wurde für die reaktive Zone ein Durchmesser von 1 m berechnet. Die Berieselungsdichte liegt bei 17,6 m³/(m²·h). Diese Angaben sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Es resultiert ein Katalysatorvolumen in der reaktiven Zone von etwa 0,1 m³ je theoretischer Stufe oder 2,3 m³ insgesamt.

15 **Tabelle 4:** Katalysatorvolumen in der reaktiven Zone

Durchmesser [m]	1
HETP [m]	0,5
Volumen/Stufe [m ³]	0,4
Katalysatorinhalt [%]	25 %
Kat-Volumen/Stufe [m ³]	0,1
Anzahl reaktiver Stufen [-]	23
Betthöhe [m]	11,5
Katalysatorvolumen [m ³]	2,3

Im Vergleichs-Verfahren wird in der Reaktivkolonne eine Restkonzentration von 910 ppm Isobuten im Destillat erreicht. Damit finden sich im Produkt 1-Buten über 2700 ppm Isobuten und die Spezifikation wird nicht erreicht.

20

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

Das Seitenreaktor-System ist dem Bezugsverfahren in allen Parametern gleich, nur wird hier zusätzlich aus dem Flüssigkeitssammler direkt unterhalb der reaktiven Zone (Stufe 34) ein

nahezu totaler Seitenabzug der aus der Packung zurücklaufenden Flüssigkeit vollzogen. Der Seitenabzugsstrom wird auf 45 °C abgekühlt und über einen adiabatisch betriebenen Festbett-Reaktor ohne Recycle geleitet. Der Reaktor enthält 1m³ Katalysator (Daten siehe Tabelle 3). Das Produkt des Seitenreaktors wird nach Erwärmung bis zum Siedepunkt unmittelbar unter der

5 Entnahmestelle auf Stufe 35 wieder in die Kolonne eingeleitet.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird in der Reaktivkolonne mit Seitenreaktor eine Restkonzentration von 585 ppm Isobuten im Destillat erreicht. Damit finden sich im Produkt 1-Buten bei einem Faktor von 3 knapp 2000 ppm Isobuten, und die Spezifikation wird erreicht

10 (Tabelle 5).

Tabelle 5: Restgehalte an Isobuten im Raffinat II und im Produkt 1-Buten

	Reaktivkolonne	Reaktivkolonne mit Seitenreaktor
Isobuten-Gehalt im Raffinat II	909 ppm	585 ppm
Isobuten-Gehalt im 1-Buten	2727 ppm	1755 ppm

Die Verteilung der Katalysatorvolumina auf Vor- und Seitenreaktor sowie die katalytische

15 Reaktionszone in der Packung ist in Tabelle 6 dargestellt. Erwartungsgemäß wird bei beiden Verfahren der größte Teil des Katalysatorvolumens zur Gleichgewichtseinstellung im Vor-Reaktor benötigt, ca. 90 %. Dies ist durch die isotherme Reaktionsführung bei 40 °C begründet. Durch eine temperaturgesteuerte Reaktionsführung in mindestens 2 Reaktoren mit in

20 Stromrichtung fallender Temperatur könnte das Katalysatorvolumen der Festbettreaktoren auf knapp 20 m³ gesenkt werden. Wie der Berechnung des erfindungsgemäßen Verfahrens entnommen werden kann, beträgt das Katalysatorvolumen des Seitenreaktors etwa 3,3 % des Gesamtvolumens bzw. 45 % des Katalysatorvolumens in der reaktiven Zone der Reaktivdestillationskolonne.

Tabelle 6: Katalysatorvolumina

	Beispiel 1		Beispiel 2	
Vorreaktor	27,0 m ³	92,5 %	27,0 m ³	89,4 %
Seitenreaktor			1,0 m ³	3,3 %
Katalytische Packung	2,2 m ³	7,5 %	2,2 m ³	7,3 %
Summe	29,2 m ³	100 %	30,2 m ³	100 %

In Fig. 3 wird für das berechnete Beispiel der Einfluss des relativen Massenstroms zum Seitenreaktor auf die Restkonzentration Isobuten im Destillat dargestellt. Mit steigender prozentualer Zulaufmenge zum Seitenreaktor fällt die Destillatkonzentration an Isobuten monoton. Bei 100% relativem Massenstrom wird der an der Entnahmestelle anfallende flüssige Rücklaufstrom vollständig entnommen. Der relative Massenstrom S/L ist definiert über das Verhältnis aus Seitenabzugsmenge zu Rücklauf an der Entnahmestelle und ist (aus simulationstechnischen Gründen auf kleiner) auf einen Wert kleiner gleich 100 % beschränkt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Restkonzentration an Isobuten im Destillat monoton mit dem relativen Massenstroms zum Seitenreaktor abfällt.

Analog zeigt Figur 4 den Einfluss der Größe des Seitenreaktors auf die Restkonzentration an Isobuten im Destillat. Die Größe des Seitenreaktors wird hier bezogen auf das Katalysatorvolumen in der reaktiven Packung dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bereits kleine relative Katalysatorvolumina im Seitenreaktor einen bedeutenden Einfluss auf die Restkonzentration an Isobuten im Destillat haben. Wird im Seitenreaktor mehr als etwa 25 % des Katalysatorvolumens der Reaktivpackung verbaut, so nähert sich die Restkonzentration an Isobuten im Destillat einem Endwert. Im berechneten Beispiel ändert sich die Restkonzentration an Isobuten im Destillat bei einem relativen Katalysatorvolumen über 40% nicht mehr merklich.

Neue Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von ATBE und einem C₄-Kohlenwasserstoffstrom, der
5 1-Buten und weniger als 2000 Massen-ppm an Isobuten bezogen auf das im C₄-
Kohlenwasserstoffstrom enthaltene 1-Buten aufweist, aus einem C₄-
Kohlenwasserstoffgemisch (1), das zumindest Isobuten und 1-Buten enthält, durch
Umsetzung eines Alkohols ROH mit R = Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen (2) mit
dem im C₄-Kohlenwasserstoffgemisch vorhandenen Isobuten an einem sauren
10 Katalysator in einer Apparatur, die zumindest einen Vorreaktor (3), eine
Reaktivdestillationskolonne (5), die zumindest eine Reaktionszone (5b) und zumindest
eine Destillationszone aufweist, wobei eine Destillationszone (5a) unterhalb der
Reaktionszone angeordnet ist, und zumindest einen Seitenreaktor (10) aufweist, wobei
zumindest ein Teil des internen Flüssigkeitsstroms der Reaktivdestillationskolonne als
15 Zulauf (9) in den Seitenreaktor gefahren wird, das Reaktionsgemisch (11) aus dem
Seitenreaktor in die Reaktivdestillationskolonne zurückgefahren wird, das den Vorreaktor
verlassende Reaktionsgemisch (4) unterhalb der Reaktionszone in die
Reaktivdestillationskolonne eingeleitet wird, und wobei als Kopfprodukt (7) der
Reaktivdestillationskolonne ein alkoholhaltiger C₄-Kohlenwasserstoffstrom und als
20 Sumpfprodukt (6) ein mindestens 50 Massen-% ATBE aufweisender Strom abgezogen
wird,
dadurch gekennzeichnet,
dass im Seitenreaktor ein Katalysatorvolumen eingesetzt wird, welches 10 bis 160 % des
Katalysatorvolumens in der Reaktivdestillationskolonne entspricht.
25
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass höchstens 25 Volumen-% des in der Apparatur vorhandenen
Gesamtkatalysatorvolumens im Seitenreaktor vorliegt.
- 30
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,

dass mindestens 70 % des internen Flüssigkeitsstroms der Reaktivdestillationskolonne an der Stelle der Entnahme des Zulaufs zum Seitenreaktor als Zulauf (9) zum Seitenreaktor eingesetzt wird.

5

4. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass
dass das aus einem Seitenreaktor erhaltene Reaktionsgemisch (11) unterhalb der Reaktionszone (5b) und oberhalb der Zulaufstelle des Reaktionsgemisches aus dem
10 Vorreaktor (3) in die Reaktivdestillationskolonne zurückgeführt wird.
5. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Entnahme des Zulaufs (9) zum Seitenreaktor in der Reaktivdestillationskolonne
15 aus dem Ablaufschacht des Sammelbodens unterhalb der Reaktionszone (5b) oder aus dem Ablaufschacht eines Destillationsbodens erfolgt.
6. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass das aus einem Seitenreaktor erhaltene Reaktionsgemisch in den Ablaufschacht des Sammelbodens unterhalb der Reaktionszone (5b) oder in den Ablaufschacht eines Destillationsbodens eingespeist wird.
7. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5,
25 dadurch gekennzeichnet,
dass das aus einem Seitenreaktor erhaltene Reaktionsgemisch auf den ersten, der Unterseite der Reaktionszone benachbarten Boden, zurückgeführt wird.
8. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7,
30 dadurch gekennzeichnet,
dass die Entnahme des Zulaufs (9) zum Seitenreaktor in der Reaktivdestillationskolonne oberhalb der Einspeisung des aus einem Seitenreaktor erhaltenen Reaktionsgemisches (11) erfolgt.

9. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Temperatur des Zulaufs zum Seitenreaktor auf eine Temperatur von 0 bis 40 K
5 kleiner als die mittlere Temperatur in der Reaktionszone der Reaktivdestillationskolonne
eingestellt wird.
10. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass der Seitenreaktor mit einem molaren Verhältnis von Alkohol zu Isobuten im Zulauf
zum Seitenreaktor von 20 zu 1 bis 1 zu 1 betrieben wird.
11. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass die Reaktionsbedingungen im zumindest einen Vorreaktor so gewählt werden, dass
das Isobuten mit dem Alkohol beim Ausgang des Reaktionsgemisches aus dem letzten
Vorreaktor bis zu oder bis nahe dem Gleichgewicht mit ATBE umgesetzt ist.
12. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11,
20 dadurch gekennzeichnet,
dass der in dem Kopfstrom der Destillationskolonne enthaltene Alkohol in einem
Extraktionsschritt mit Wasser ausgewaschen wird.
13. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 12,
25 dadurch gekennzeichnet,
dass zumindest zwei Vorreaktoren vorhanden sind, von denen zumindest einer mit einer
Rückführung betrieben wird.
14. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 13,
30 dadurch gekennzeichnet,
dass in dem Ausgangs-C₄-Kohlenwasserstoffgemisch enthaltene mehrfach ungesättigte
Kohlenwasserstoffe, vor der Umsetzung des C₄-Kohlenwasserstoffgemischs mit Alkohol,
katalytisch hydriert werden.

15. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass als saurer Katalysator ein Ionentauscherharz eingesetzt wird.
- 5
16. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 15,
dadurch gekennzeichnet,
dass in der Reaktivdestillationskolonne der saure Katalysator in Form von
Gewebepackungen eingesetzt wird, die den sauren Katalysator umschließen.
- 10
17. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 16,
dadurch gekennzeichnet,
dass ein Alkohol ROH mit R = Methyl oder Ethyl eingesetzt wird.
- 15
18. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 17,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Alkohol Ethanol eingesetzt wird, der von 0,05 bis 1 Massen-% ETBE als
Vergällungsmittel enthält.
- 20
19. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 18,
dadurch gekennzeichnet,
dass der als Kopfprodukt erhaltene C₄-Kohlenwasserstoffstrom zu einem 1-Buten,
welches einen Gehalt an Isobuten von kleiner 2000 wppm aufweist, aufgearbeitet wird.
- 25
20. Zusammensetzung enthaltend mindestens 25 Massen-% 1-Buten, 0,5 bis 7 Massen-%
Alkohol ROH mit R = Methyl oder Ethyl sowie zwischen 10 und 2000 wppm Isobuten
erhalten als Kopfprodukt der Reaktivdestillationskolonne in einem Verfahren gemäß
einem der Ansprüche 1 bis 19.

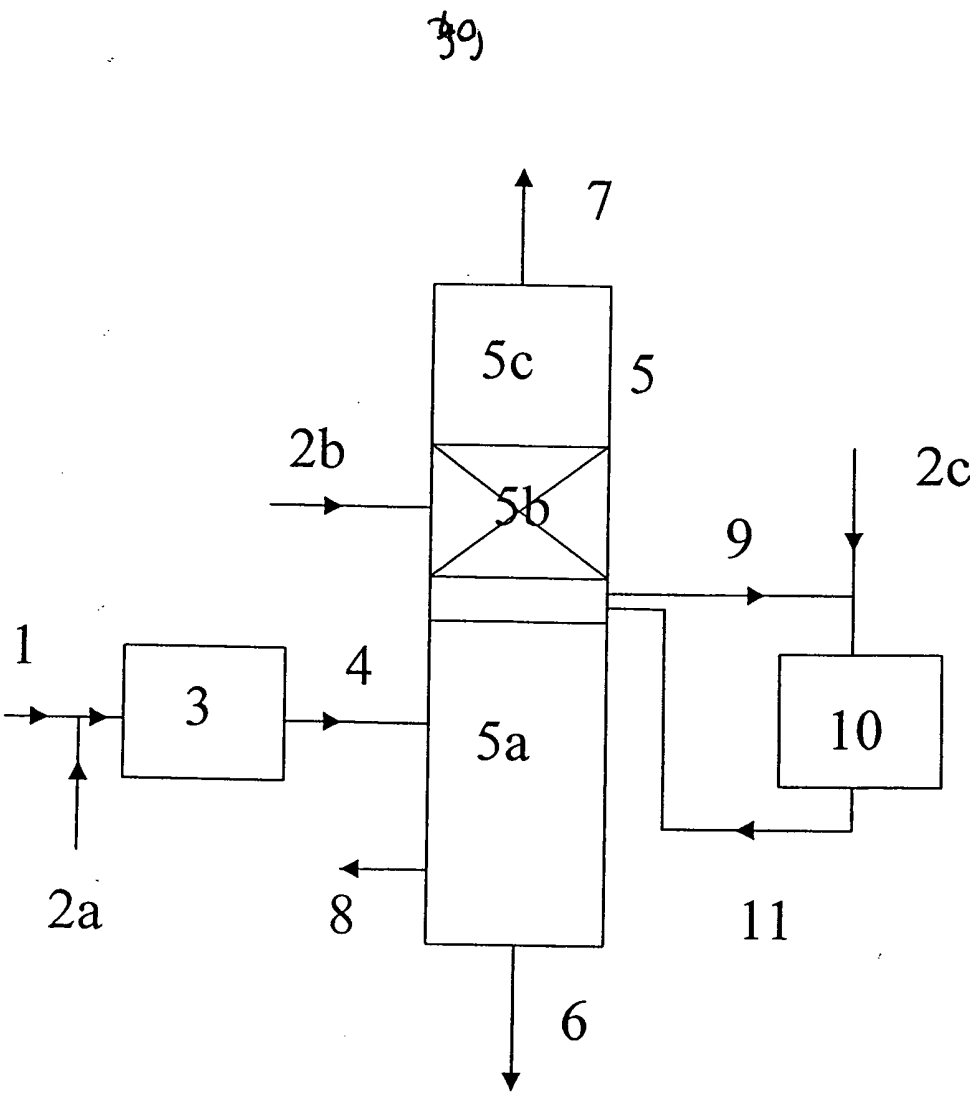


Fig. 1

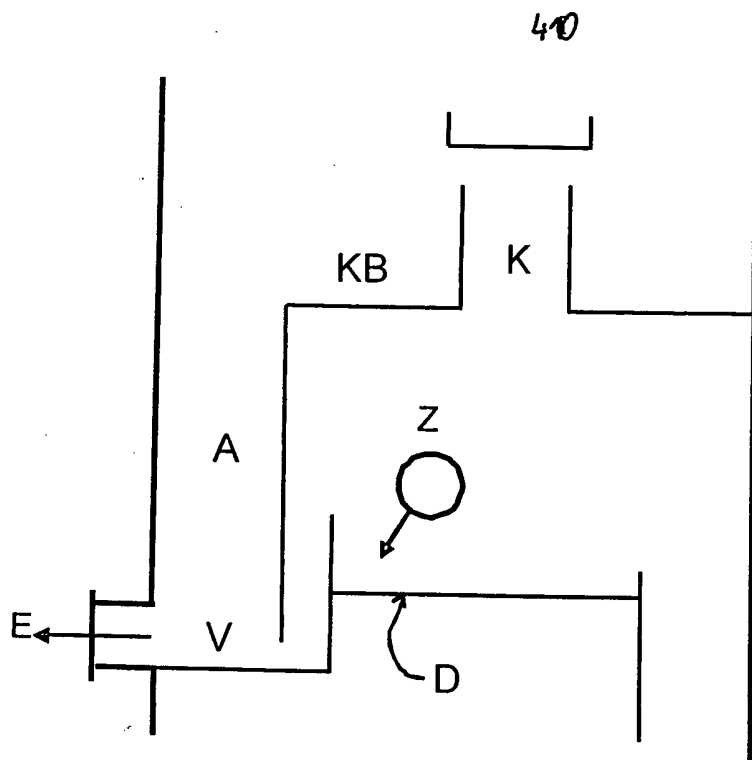


Fig. 2a

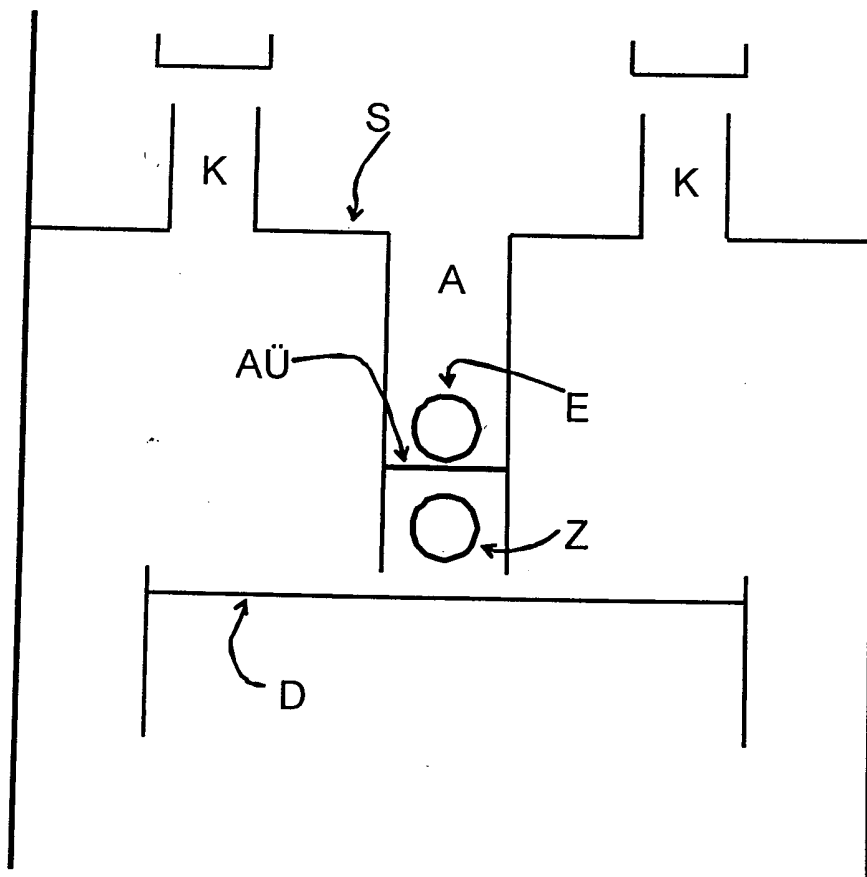


Fig. 2b

44

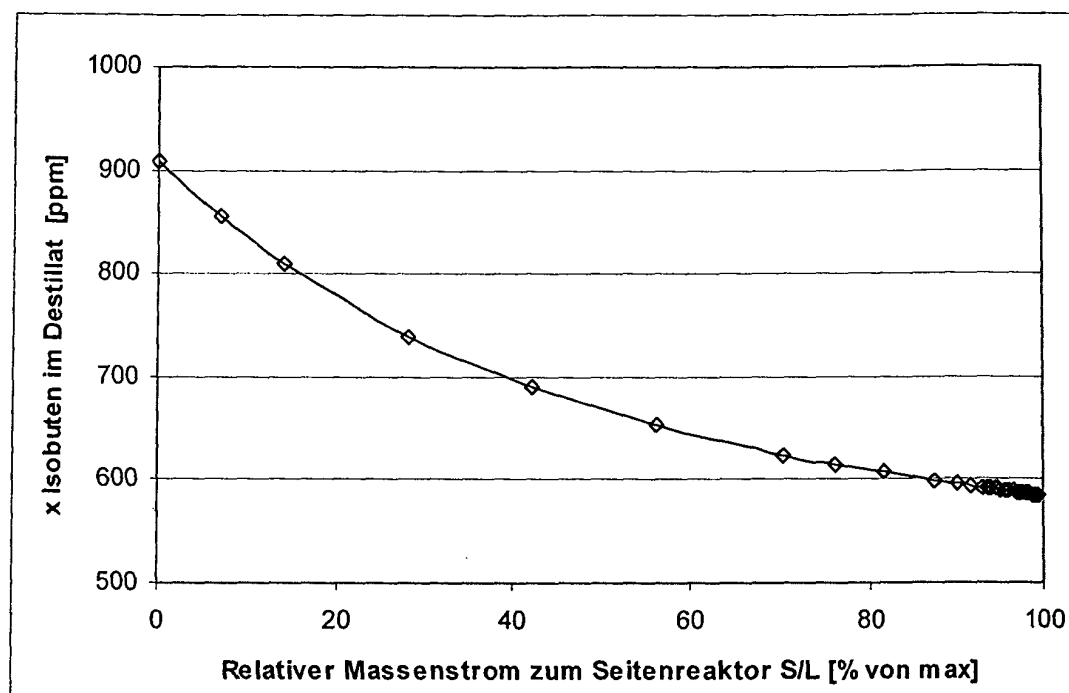


Fig. 3

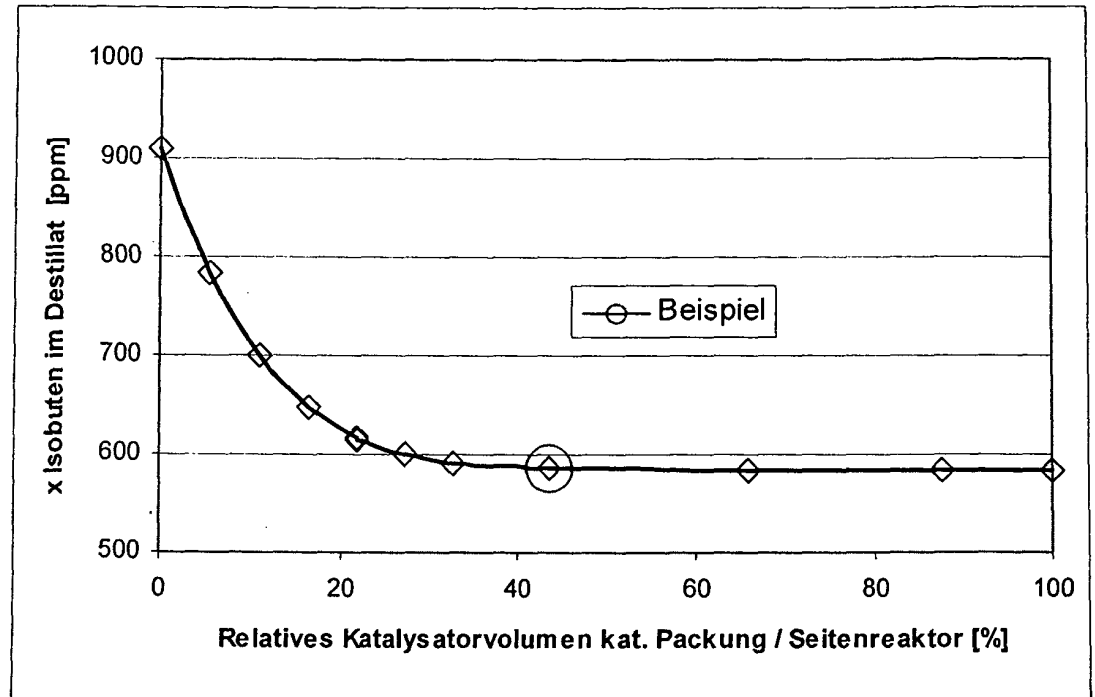


Fig. 4

Zusammenfassung:**Verfahren zur Herstellung von Alkyl-tert.-butylether und hochreinem Raffinat II**

- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ATBE und einem C₄-Kohlenwasserstoffstrom, der 1-Buten und weniger als 2000 Massen-ppm an Isobuten bezogen
- 5 auf das 1-Buten aufweist, aus einem C₄-Kohlenwasserstoffgemisch (1), das zumindest Isobuten und 1-Buten enthält, durch Umsetzung eines Alkohols ROH mit R = Methyl oder Ethyl (2) mit dem im C₄-Kohlenwasserstoffgemisch vorhandenen Isobuten an einem sauren Katalysator in einer Apparatur, die zumindest einen Vorreaktor (3), eine Reaktivdestillationskolonne (5), die zumindest eine Reaktionszone (5b) und zumindest eine Destillationszone aufweist, wobei eine
- 10 Destillationszone (5a) unterhalb der Reaktionszone angeordnet ist, und zumindest einen Seitenreaktor (10) aufweist, wobei zumindest ein Teil des internen Flüssigkeitsstroms der Reaktivdestillationskolonne als Zulauf (9) in den Seitenreaktor gefahren wird, das Reaktionsgemisch (11) aus dem Seitenreaktor in die Reaktivdestillationskolonne zurückgefahren wird, das den Vorreaktor verlassende Reaktionsgemisch (4) unterhalb der Reaktionszone in die
- 15 Reaktivdestillationskolonne eingeleitet wird, und wobei als Kopfprodukt (7) der Reaktivdestillationskolonne ein alkoholhaltiger C₄-Kohlenwasserstoffstrom und als Sumpfprodukt (6) ein mindestens 50 Massen-% ATBE aufweisender Strom abgezogen wird, welches sich dadurch auszeichnet,
- 20 dass im Seitenreaktor ein Katalysatorvolumen eingesetzt wird, welches 10 bis 160 % des Katalysatorvolumens in der Reaktivdestillationskolonne beträgt.

Fig. 1

RECHERCHENBERICHT
nach Artikel 21 Absätze 1 und 2
des belgischen Gesetzes über Erfindungspatente
vom 28. März 1984

BO 9410
BE 200700578

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
D,X	WO 93/19031 A (NESTE OY [FI]) 30. September 1993 (1993-09-30) * Abbildungen 3,4 * * Tabelle 3 * * Seite 14, Zeilen 26-28 *	1-19	INV. C07C41/06 C07C41/42 C07C43/04 C07C7/148
Y	-----	20,21	
D,X	BISOWARNO, B.H. ET AL: "Application of side reactors on ETBE reative distillation" CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, Bd. 99, 2004, Seiten 35-43, XP002546982 * das ganze Dokument, insbesondere Abbildung 2 *	1-19	
Y	-----	20,21	
X	ASHFORD, R.D.: "Ashford's Dictionary of Industrial Chemicals" 1994, WAVELENGTH PUBLICATIONS LTD , LONDON, ENGLAND , XP002547302 * Seite 148 *	20,21	
	-----		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
D,Y	WO 94/08927 A (CHEMICAL RES & LICENSIN [US]) 28. April 1994 (1994-04-28) * Abbildung 1 *	20,21	C07C
D,Y	EP 0 071 032 A (EUTECO IMPIANTI SPA [IT]; PETROFLEX IND & COM SA [BR]) 9. Februar 1983 (1983-02-09) * Zusammenfassung * * Abbildung 5 * * Beispiele 11-14 *	20,21	

Abschlußdatum der Recherche		Prüfer	
24. September 2009		Delanghe, Patrick	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

**ANHANG ZUM RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE BELGISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

BO 9410
BE 200700578

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-09-2009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9319031	A	30-09-1993	AU	3753493 A	21-10-1993
			BR	9306111 A	20-05-1997
			CA	2132320 A1	30-09-1993
			DE	69307138 D1	13-02-1997
			DE	69307138 T2	17-07-1997
			EP	0640064 A1	01-03-1995
			ES	2096279 T3	01-03-1997
			FI	921173 A	19-09-1993
			JP	7504906 T	01-06-1995
			US	5637777 A	10-06-1997
WO 9408927	A	28-04-1994	AU	5086093 A	09-05-1994
			US	5248836 A	28-09-1993
EP 0071032	A	09-02-1983	AR	228191 A1	31-01-1983
			BR	8204380 A	18-01-1983
			CA	1224810 A1	28-07-1987
			DE	3263381 D1	05-06-1985
			ES	8305672 A1	16-07-1983
			IN	156276 A1	08-06-1985
			IT	1167481 B	13-05-1987

Zu Punkt V

Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Dokumente

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

- D1: WO 93/19031 A (NESTE OY [FI]) 30. September 1993 (1993-09-30)
- D2: BISOWARNO, B.H. ET AL: "Application of side reactors on ETBE reative distillation" CHEMICAL ENIGNEERING JOURNAL, Bd. 99, 2004, Seiten 35-43, XP002546982
- D3: Ashford's Dictionary of Industrial Chemicals, Seite148.
- D4: WO 94/08927 A (CHEMICAL RES & LICENSIN [US]) 28. April 1994 (1994-04-28)
- D5: EP-A-0 071 032 (EUTECO IMPIANTI SPA [IT]; PETROFLEX IND & COM SA [BR]) 9. Februar 1983 (1983-02-09)

2. Sachverhalt

Ansprüche 1 bis 19 definieren ein einstufiges Verfahren zur Herstellung von Alkyl-tert.-Butylether (ATBE) und einem 1-Buten-haltigen C4-Kohlenwasserstoffstrom durch Umsetzung eines Alkohols mit dem im C4-Kohlenwasserstoffgemisch enthaltenden Isobuten in einer Apparatur, die zumindest einen Vorreaktor, eine Reaktivdestillationskolonne und einen Seitenreaktor aufweist.

Ziel der Erfindung ist die praktisch vollständige Abtrennung von Isobuten aus einem C4-Kohlenwasserstoffstrom der Isobuten und 1-Buten enthält, durch Umsetzung von Isobuten mit Alkanol zu ATBE.

3. Neuheit

Dokument D1 offenbart (siehe Abbildungen 3,4; Tabelle 3 und Seite 14, Zeilen 26-28) ein einstufiges Verfahren zur Herstellung von ETBE durch Umsetzung von einem Isobuten enthaltenden C4-Kohlenwasserstoffgemisch mit Ethanol in einer Apparatur, die einen Vorreaktor, eine Reaktivdestillationskolonne und einen Seitenreaktor aufweist.

Dokument D2 offenbart (siehe das ganze Dokument, insbesondere Abbildung 2), ein einstufiges simuliertes Verfahren zur Herstellung von ETBE durch Umsetzung von einem Isobuten enthaltenden C4-Kohlenwasserstoffgemisch mit Ethanol in einer Apparatur, die einen Vorreaktor, eine Reaktivdestillationskolonne und einen Seitenreaktor aufweist.

Dokument D4 offenbart (siehe Abbildung 1) ein einstufiges Verfahren zur Herstellung von ETBE durch Umsetzung von einem Isobuten enthaltenden C4-Kohlenwasserstoffgemisch mit Ethanol in einer Apparatur, die einen Vorreaktor, und eine Reaktivdestillationskolonne. D4 weist keinen Seitenreaktor auf.

Dokument D5 offenbart (siehe Zusammenfassung; Abbildung 5 und Beispiele 11-14), ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von ETBE und einem an Isobuten armen C4-Strom. D5 weist kein einstufiges Verfahren auf.

Der Gegenstand des Anspruchs 1 ist nicht neu gegenüber den Dokumenten D1 und D2.

Die Ansprüche 20 und 21 beziehen sich auf Gemische, die hauptsächlich aus 1-Buten sowie gewissen Verunreinigungen bestehen. 1-Butene ist eine bekannte Verbindung (siehe z.B. D3). Die Reinheit einer Verbindung ist in der Regel kein Merkmal, daß die Neuheit herstellen kann. Eine Druckschrift, wie D3, macht diese Verbindung der Öffentlichkeit in allen gewünschten Reinheitsgraden und Zusammensetzungen zugänglich. Auch der Ausdruck "erhältlich als Kopfprodukt der Reaktivdestillationskolonne in einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19" ist nicht geeignet einer gekannten Verbindung Neuheit zu verleihen.

Der Gegenstand der Ansprüche 20 und 21 ist somit nicht neu.

4. Erfinderische Tätigkeit

Da der Gegenstand des Anspruchs 1 nicht neu ist, kann eine erfinderische Tätigkeit hierfür nicht anerkannt werden. Der Anmelder wird jedoch auf das Folgenden aufmerksam gemacht:

Dokument D1 wird wahrscheinlich als nächstliegender Stand der Technik gegenüber

dem Gegenstand des Anspruchs 1 angesehen.

Die Auswahl von Katalysatorvolumens in der Reaktivdestillation und die Zulaufstelle der Strömen könnten nur als erfinderisch angesehen werden, wenn der Anmelder zeigt dass es diese technischen Merkmale sind, die zu einem unerwarteten technische Effekt führen.

Die abhängigen Ansprüche 2-19 enthalten keine Merkmale, die in Kombination mit den Merkmalen Anspruchs eins, auf den sie sich beziehen, die Erfordernisse des erfinderische Tätigkeit erfüllen.