



(10) **DE 10 2010 030 990 A1** 2012.01.12

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 030 990.7**

(22) Anmeldetag: **06.07.2010**

(43) Offenlegungstag: **12.01.2012**

(51) Int Cl.: **C07C 7/163 (2006.01)**

C07C 11/08 (2006.01)

(71) Anmelder:

Evonik Oxeno GmbH, 45772, Marl, DE

(72) Erfinder:

**Böing, Christian, Dr., 46414, Rhede, DE;
Winterberg, Markus, Dr., 45711, Datteln, DE;
Laiblin, Tobias, Dr., 48720, Rosendahl, DE;**

**Schilling, Gunnar, Dr., 45701, Herten, DE; Garstka,
Wolfgang, 46359, Heiden, DE; Kreidler, Burkhard,
Dr., 45657, Recklinghausen, DE; Maschmayer,
Dietrich, Dr., 45657, Recklinghausen, DE; Bukohl,
Rainer, 45770, Marl, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur selektiven Hydrierung von mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen in olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur parallelen selektiven Hydrierung von verzweigten und unverzweigten mehrfach ungesättigten C₄- bis C₅-Kohlenwasserstoffen in olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen unter Minimierung von Hydrierung und Isomerisierung der im Strom vorhandenen Olefine.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur parallelen selektiven Hydrierung von verzweigten und unverzweigten mehrfach ungesättigten C₄- bis C₆-Kohlenwasserstoffen in olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen unter Minimierung von Hydrierung und Isomerisierung der im Strom vorhandenen Olefine.

[0002] Technische C₄- bis C₆-Kohlenwasserstoffgemische aus katalytischen Crackern oder Steamcrackern enthalten üblicherweise neben gesättigten und einfach ungesättigten Verbindungen auch mehrfach ungesättigte Verbindungen. Bevor einzelne Verbindungen aus diesen Gemischen isoliert werden können, ist es häufig notwendig, andere Verbindungen möglichst vollständig zu entfernen. Dies kann durch physikalische Methoden, wie z. B. Destillation, Extraktivdestillation oder Extraktion, aber auch durch eine selektive chemische Umsetzung der zu entfernenden Komponenten erfolgen.

[0003] C₄-Ströme aus Steamcrackern oder katalytischen Crackern können beispielsweise die folgende Zusammensetzung haben:

| Komponente | Massenanteil/% |
|---------------|----------------|
| 1,3-Butadien | 42 |
| Isobuten | 25 |
| 1-Buten | 16 |
| cis-2-Buten | 4 |
| trans-2-Buten | 5 |
| n-Butan | 5 |
| Isobutan | 2 |
| Acetylene | 0.9 |
| C5+ | 0.1 |

[0004] Die Aufarbeitung dieses Gemisches kann in einer Variante so erfolgen, dass zunächst die Konzentration des 1,3-Butadiens mittels Extraktivdestillation oder mit Hilfe eines Selektivhydrierprozesses für hohe Butadien-Konzentrationen auf einen Wert von ca. 1% gesenkt wird. Gleichzeitig werden die im Gemisch vorhandenen Acetylene entfernt bzw. zu einfach ungesättigten/gesättigten Verbindungen umgesetzt. Das C₄-Gemisch wird von Fachleuten nun als Raffinat 1 bezeichnet. Im nächsten Schritt wird Isobuten entfernt, z. B. indem es mit Methanol zu Methyl-tert.-butylether (MTBE) umgesetzt und dieser durch Destillation entfernt wird. Soll reines Isobuten gewonnen werden, kann der Methyl-tert.-butylether anschließend wieder zu Isobuten und Methanol gespalten werden. Zur weiteren Aufarbeitung des C₄-Gemisches, nun Raffinat 2 genannt, müssen die noch verbliebenen mehrfach ungesättigten Verbindungen mit Hilfe eines Selektivhydrierprozesses zu den entsprechenden einfach ungesättigten und gesättigten Verbindungen umgesetzt werden. Jetzt können 1-Buten und Isobutan in ausreichender Reinheit destillativ abgetrennt und die verbleibenden 2-Butene und das n-Butan weiter aufgearbeitet werden. Häufig werden die 2-Butene durch Dimerisierung zu Oktenen umgesetzt, die anschließend mittels Hydroformylierung zu PVC-Weichmacheralkoholen umgesetzt werden. Die gesättigten C₄-Kohlenwasserstoffe können beispielsweise als Treibmittel verwendet werden.

[0005] Wird im Selektivhydrierprozess vor der 1-Buten-Abtrennung die Konzentration der mehrfach ungesättigten Verbindung nicht auf einen Wert kleiner 10 ppm abgesenkt, so werden die Reinheitsanforderungen für 1-Buten, welches in Polymerisationen eingesetzt wird, nicht erreicht. Des Weiteren unterdrücken mehrfach ungesättigte Verbindungen die katalytische Aktivität der Katalysatoren für die Dimerisierung der 2-Butene. Die Aufarbeitung von C₄-Strömen aus Steamcrackern oder Katalytischen Crackern wird prinzipiell beschrieben in K.-D. Wiese, F. Nierlich, DGMK-Tagungsbericht 2004-3, ISBN 3-936418-23-3.

[0006] Die Ansprüche an die Selektivitäten bei den Prozessen zur selektiven Hydrierung von mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind besonders hoch, da bei der Überhydrierung, d. h. der Hydrierung von einfach ungesättigten Verbindungen sowie der Isomerisierung von endständigen Doppelbindungen zu innenständigen Doppelbindungen Wertprodukte vernichtet werden. Gleichzeitig müssen die Konzentrationen an mehrfach ungesättigten Verbindungen auf Werte meist < 1% im Falle von Strömen mit hohen Gehalten an mehrfach ungesättigten Verbindungen, und auf < 10 ppm bei der Feinreinigung von Strömen, die bereits einen niedrigen Gehalt an mehrfach ungesättigten Verbindungen aufweisen, abgesenkt werden.

[0007] Prozesse bzw. Katalysatoren zur Selektivhydrierung von 1,3-Butadien in hoher Konzentration (~30–50%) in C₄-Strömen werden in EP 0 523 482, DE 31 19 850, EP 0 992 284 und EP 780 155 beschrieben.

[0008] Bei C₄-Strömen kann es nun vorkommen, dass sie neben unverzweigten mehrfach ungesättigten Verbindungen, wie z. B. 1,3-Butadien, auch verzweigte mehrfach ungesättigte Verbindungen mit mehr als 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Isopren, enthalten. Die Anwesenheit von verzweigten mehrfach ungesättigten Verbindungen ist aus mehreren Gründen bei der Aufarbeitung von C₄-Strömen nicht erwünscht bzw. stört diese:

- a) Sind verzweigte mehrfach ungesättigte Verbindungen (z. B. Isopren) im Zulauf zur MTBE-Synthese vorhanden, so reagieren diese mit Methanol zu den entsprechenden Methylethern (z. B. 3-Methoxy-3-methylbut-1-en). Wird das MTBE anschließend wieder gespalten, so können sich die verzweigten mehrfach ungesättigten Verbindungen im Produkt befinden und dessen Reinheit gefährden.
- b) Gelangen die verzweigten mehrfach ungesättigten Verbindungen in den Zulauf zur Oligomerisierung der n-Butene, so deaktivieren sie den Oligomerisierungskatalysator.

[0009] Die selektive Hydrierung der unverzweigten sowie verzweigten mehrfach ungesättigten Verbindungen könnte diese Probleme bei der Aufarbeitung von C₄-Strömen umgehen. So würde man bei der Gegenwart von unverzweigten und verzweigten mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen einen Prozess zur Selektivhydrierung von unverzweigten mehrfach ungesättigten C₄-Kohlenwasserstoffen und einen Selektivhydrierprozess zur Hydrierung von verzweigten mehrfach ungesättigten C₅-Kohlenwasserstoffen hintereinanderschalten um die Konzentration sowohl der verzweigten als auch der unverzweigten mehrfach ungesättigten C₄- bzw. C₅-Kohlenwasserstoffe auf Werte < 10 ppm abzusinken.

[0010] EP 0 081 041 beschreibt ein Verfahren zur selektiven Hydrierung von mehrfach ungesättigten oder acetylenischen Verbindungen in niedrigen Konzentrationen (< 21%, bevorzugt < 1%) in C₄-Strömen. Der Prozess wird in rein flüssiger Phase durchgeführt und als Katalysator dient Palladium auf einem inerten Träger, z. B. Aluminiumoxid. Um die ungewollte Hydrierung von einfach ungesättigten Verbindungen zu unterdrücken, wird Kohlenmonoxid in einer Menge zwischen 0.05 und 20 ppm zugegeben.

[0011] Ein Prozess zur Selektivhydrierung von verzweigten mehrfach ungesättigten C₅-Kohlenwasserstoffen in C₅-Kohlenwasserstoffgemischen wird in EP 0 556 025 beschrieben.

[0012] In Alves et al., Chem. Eng. J. 2004, 99, 45 wird beschrieben, dass 1,3-Butadien in einem C₄-Strom in Gegenwart von Isopren auf Konzentrationswerte < 10 ppm hydriert werden kann, die Isopren-Konzentration wird jedoch nicht auf ähnlich niedrige Werte abgesenkt.

[0013] Der Fachmann würde daher nicht erwarten, dass aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten und der unterschiedlichen Adsorptionskonstanten von unverzweigten mehrfach ungesättigten C₄-Kohlenwasserstoffen und verzweigten mehrfach ungesättigten C₅-Kohlenwasserstoffen (vgl. Alves et al., Chem. Eng. J. 2004, 99, 45) diese gemeinsam in einem Prozess auf Konzentrationen < 10 ppm abgesenkt werden können, ohne dass ein signifikanter Verlust an einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen auftritt oder eine signifikante Isomerisierung von α -Olefinen zu innenständigen Olefinen stattfindet.

[0014] Daher bestand die Aufgabe einen Prozess zur Selektivhydrierung von unverzweigten mehrfach ungesättigten C₄-Kohlenwasserstoffen in geringer Konzentration in C₄-Kohlenwasserstoffgemischen zu entwickeln, der ebenfalls im Zulaufstrom enthaltene verzweigte mehrfach ungesättigte C₅-Kohlenwasserstoffe hydriert, ohne dass die genannten unerwünschten Nebenreaktionen auftreten.

[0015] Entgegen der Erwartung des Fachmanns wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung gezeigt, dass unverzweigte mehrfach ungesättigte C₄-Kohlenwasserstoffe und verzweigte mehrfach ungesättigte C₅-Kohlenwasserstoffe, die als Bestandteile in einem C₄-Kohlenwasserstoffstrom auftreten, in einem Verfahren auf Konzentrationswerte < 10 ppm hydriert werden können. Dabei erfolgen die unerwünschte Hydrierung der ebenfalls im Zulaufstrom enthaltenen einfach ungesättigten Butene sowie die Isomerisierung des 1-Butens nur in sehr geringem Umfang.

[0016] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur selektiven Hydrierung von unverzweigten, mehrfach ungesättigten C₄-Kohlenwasserstoffen und verzweigten, mehrfach ungesättigten C₅-Kohlenwasserstoffen in Kohlenwasserstoffgemischen unter Zusatz von Wasserstoff und Kohlenmonoxid und unter Einsatz von heterogenen Hydrierkatalysatoren in einem Hydrierreaktor, wobei das Verhältnis des Volumens vom Zulaufstrom in den Hydrierreaktor zum Volumen des Hydrierkatalysators pro Stunde Verweilzeit maximal

30 l/h beträgt. Unverzweigte, mehrfach ungesättigte C₄-Kohlenwasserstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung sind insbesondere 1,3-Butadien, But-3-en-1-in sowie 1,2-Butadien.

[0017] Verzweigte, mehrfach ungesättigte C₅-Kohlenwasserstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung sind insbesondere Isopren, 2-Methyl-but-1-en-3-in, 2-Methyl-buta-1,2-dien, Pent-4-en-2-in sowie 3-Methyl-but-3-en-1-in.

[0018] Wesentlich für das erfindungsgemäße Verfahren und den Erfolg der selektiven Hydrierung ist die Beachtung des Verhältnisses des Volumens des Zulaufstroms in den Hydrierreaktor zum Volumen des Hydrierkatalysators pro Stunde Verweilzeit $[V_{\text{Zulauf}}/(V_{\text{Kat}} \cdot \text{VWZ})]$, mit VWZ = Verweilzeit]. Diese Kenngröße ist dem Fachmann als LHSV (Liquid hour space velocity) bekannt. Die genannten Volumina sind in Liter anzugeben. Unter dem Begriff „Zulaufstrom“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Gesamtheit aller flüssigen oder gasförmigen Reaktionskomponenten verstanden, die in den Hydrierreaktor eingeschleust werden. Hierbei handelt es sich insbesondere um die Kohlenwasserstoffgemische, in denen unter anderem die unverzweigten, mehrfach ungesättigten C₄-Kohlenwasserstoffen und verzweigten, mehrfach ungesättigten C₅-Kohlenwasserstoffen enthalten sind, aber auch um Wasserstoff und Kohlenmonoxid.

[0019] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beträgt die einzuhaltende LHSV maximal 30 l/h, insbesondere zwischen 10 l/h und 25 l/h. Nur durch die genau einzuhaltenden Grenzen für die LHSV wird erreicht, dass unverzweigte mehrfach ungesättigte C₄-Kohlenwasserstoffe und verzweigte mehrfach ungesättigte C₅-Kohlenwasserstoffe, die als Bestandteile in einem C₄-Kohlenwasserstoffstrom auftreten, in einem Verfahren auf Konzentrationswerte < 10 ppm hydriert werden können, ohne dass dabei eine nennenswerte Hydrierung der ebenfalls im Zulaufstrom enthaltenen einfach ungesättigten Butene sowie eine Isomerisierung des 1-Butens erfolgt. Der Anteil der unverzweigten mehrfach ungesättigten C₄-Kohlenwasserstoffe und verzweigten mehrfach ungesättigten C₅-Kohlenwasserstoffe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere auf weniger als 10 ppm gesenkt.

[0020] Das erfindungsgemäße Verfahren wird als Flüssigphasenverfahren betrieben, das heißt am Katalysator liegen die Reaktionskomponenten in flüssiger Phase vor, bzw. werden in flüssiger Phase in den Hydrierreaktor eingebracht. Das Zugeben von Wasserstoff zu dem zu hydrierenden Kohlenwasserstoffgemisch erfolgt somit in fein verteilter Form und in solchen Mengen, bei denen stets eine homogene Flüssigphase vor Eintritt in den Hydrierreaktor vorhanden ist. Das stöchiometrische Verhältnis (Mol-Verhältnis) von Wasserstoff zu den zu hydrierenden Kohlenwasserstoffen liegt zwischen 2 und 1. Bevorzugt liegt das Verhältnis zwischen 1.5 und 1. Besonders bevorzugt liegt es zwischen 1.2 und 1. Dem zu hydrierenden Kohlenwasserstoffgemisch wird zusätzlich Kohlenmonoxid zugegeben. Der Gehalt an Kohlenmonoxid im Zulaufstrom beträgt zwischen 0.05 und 20 ppm Kohlenmonoxid, bezogen auf die Masse des Kohlenwasserstoffgemisches. Bevorzugt wird zwischen 0.5 und 5 ppm Kohlenmonoxid zugegeben. Dosierungen oberhalb von 20 ppm verbessern die Hydrierergebnisse nicht mehr.

[0021] Als Katalysatoren werden im erfindungsgemäßen Verfahren heterogene Hydrierkatalysatoren eingesetzt. Insbesondere handelt es sich bei den Hydrierkatalysatoren um jene auf Basis von Palladium, wobei das erfindungsgemäße Verfahren an keinen bestimmten Palladium-Katalysator gebunden ist. Vorzugsweise liegt das Palladium in geträgerter Form auf einem inerten Trägermaterial vor. Bei dem Trägermaterial handelt es sich beispielsweise um Aluminiumoxid, Kieselgel oder Aktivkohle. Bevorzugt wird Aluminiumoxid als Trägermaterial eingesetzt. Der Katalysator hat eine Palladium-Konzentration, die zwischen 0.01 und 3%, bezogen auf die Masse des Trägers, liegt. Bevorzugt liegt sie zwischen 0.1 und 1%, ganz besonders bevorzugt zwischen 0.3 und 0.5%. Der Katalysator hat eine BET-Oberfläche (bestimmt durch Gasadsorption nach DIN ISO 9277) von 50 bis 400 m²/g, bevorzugt zwischen 100 und 300 m²/g, besonders bevorzugt zwischen 200 und 300 m²/g.

[0022] Die Eintrittstemperatur des Zulaufstroms in den Hydrierreaktor liegt üblicherweise im Bereich von 0 bis 100°C, bevorzugt im Bereich von 20 bis 80°C, besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 60°C. Der Druck liegt üblicherweise im Bereich von 2 bis 50 bar, bevorzugt im Bereich von 6 bis 30 bar, besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 25 bar.

[0023] Die Hydrierung kann in einer oder mehreren Reaktionsstufen durchgeführt werden. Falls eine so große Menge an mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Zulaufstrom enthalten ist, dass die notwendige stöchiometrische Menge Wasserstoff nicht mehr im Zulaufstrom löslich ist, so kann der Zulaufstrom durch Kreislauffahrweise verdünnt werden. Die zu hydrierenden Kohlenwasserstoffgemische können bis zu 20% mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten.

[0024] Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, dass ein Fachmann die obige Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen und Beispiele sind deswegen lediglich als beschreibende, keinesfalls als in irgendeiner Weise limitierende Offenbarung aufzufassen. Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert. Alternative Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind in analoger Weise erhältlich.

Beispiele:

[0025] Die Hydrierung wird in einem Festbettreaktor mit Heizmantel, durch den ein Wärmeträgeröl (Marlotherm SH der Sasol Olefins & Surfactants GmbH) fließt, durchgeführt. Als Katalysator werden 0.54 Liter eines Schalenkatalysators mit 0.5% Palladium auf γ -Aluminiumoxid in Strangform verwendet. Die spezifische innere Oberfläche des Katalysators beträgt ca. 250 m²/g und das Porenvolumen ca. 0.8 cm³/g. Die Dicke der Palladium-Schicht beträgt ca. 0.05 mm. Zur Herstellung des zu hydrierenden Kohlenwasserstoffgemisches werden Raffinat 1, 1,3-Butadien und Isopren gemischt. Edukt- und Produktgemisch werden gaschromatographisch analysiert.

Beispiel 1 (gemäß Erfindung)

| Komponente | 1,3-Butadien | Isopren | 1-Buten | Isobuten + Rest | 2-Buten | C5-Monoene | n-Butan |
|------------------|--------------|---------|---------|-----------------|---------|------------|---------|
| Zulauf [Gew.-%] | 0.2083 | 0.2451 | 28.8933 | 47.9032 | 13.4133 | 0 | 9.3368 |
| Austrag [Gew.-%] | 0.0006 | 0.0009 | 28.3557 | 47.7165 | 14.0890 | 0.2310 | 9.6063 |

Reaktionsbedingungen

| T [°C] | P [bar] | LHSV/(l·h) | Verhältnis n (H ₂)/n(Dien) | CO-Konzentration [ppm] | Umsatz 1-Buten |
|--------|---------|------------|--|------------------------|----------------|
| 30 | 20 | 15 | 1.1 | 1.3 | 1.8% |

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

| Komponente | 1,3-Butadien | Isopren | 1-Buten | Isobuten + Rest | 2-Buten | C5-Monoene | n-Butan |
|------------------|--------------|---------|---------|-----------------|---------|------------|---------|
| Zulauf [Gew.-%] | 0.2403 | 0.2374 | 29.5211 | 47.7619 | 12.9960 | 0 | 9.2433 |
| Austrag [Gew.-%] | 0.0004 | 0.0220 | 29.3735 | 47.7233 | 13.1949 | 0.2171 | 9.4688 |

Reaktionsbedingungen

| T [°C] | P [bar] | LHSV/(l·h) | Verhältnis n (H ₂)/n(Dien) | CO-Konzentration [ppm] | Umsatz 1-Buten |
|--------|---------|------------|--|------------------------|----------------|
| 30 | 20 | 36 | 1.1 | 1.0 | 0.5% |

Beispiel 3 (gemäß Erfindung)

| Komponente | 1,3-Butadien | Isopren | 1-Buten | Isobuten + Rest | 2-Buten | C5-Monoene | n-Butan |
|------------------|--------------|---------|---------|-----------------|---------|------------|---------|
| Zulauf [Gew.-%] | 0.1936 | 0.2421 | 29.5211 | 43.2569 | 13.1741 | 0 | 13.6122 |
| Austrag [Gew.-%] | 0.0006 | 0.0010 | 29.2902 | 43.2533 | 13.5940 | 0.2408 | 13.6201 |

Reaktionsbedingungen

| T [°C] | P [bar] | LHSV/l/(l·h) | Verhältnis n (H ₂)/n(Dien) | CO-Konzentration [ppm] | Umsatz 1-Buten |
|--------|---------|--------------|--|------------------------|----------------|
| 40 | 20 | 16 | 1.1 | 1.3 | 0.78% |

Beispiel 4 (gemäß Erfindung)

| Komponente | 1,3-Butadien | Isopren | 1-Buten | Isobuten + Rest | 2-Buten | C5-Monoene | n-Butan |
|------------------|--------------|---------|---------|-----------------|---------|------------|---------|
| Zulauf [Gew.-%] | 0.0956 | 0.2419 | 28.5082 | 43.9973 | 12.0909 | 0 | 15.0648 |
| Austrag [Gew.-%] | 0.0006 | 0.0010 | 27.9097 | 43.9966 | 12.7672 | 0.2557 | 15.0692 |

Reaktionsbedingungen

| T [°C] | P [bar] | LHSV/l/(l·h) | Verhältnis n (H ₂)/n(Dien) | CO-Konzentration | Umsatz 1-Buten |
|--------|---------|--------------|--|------------------|----------------|
| 40 | 20 | 16 | 1.5 | 1.3 | 2.1% |

[0026] Die Beispieltabellen zeigen jeweils die Zusammensetzung des Zulauf- und des Ausgangsstromes des Festbettreaktors unter verschiedenen Reaktionsbedingungen. In Beispiel 1 sind die Ergebnisse der Hydrierung von ca. 2000 ppm 1,3-Butadien und ca. 2400 ppm Isopren bei einer erfindungsgemäßen LHSV gezeigt. Es ist zu sehen, dass sowohl 1,3-Butadien als auch Isopren auf einen Massenanteil von kleiner 10 ppm hydriert werden können, ohne dass große Anteile an den Wertprodukten 1-Buten und 2-Buten verloren gehen. 1-Buten wird nur zu 1.8% umgesetzt (Umsatz = $(m_{\text{Ein}} - m_{\text{Aus}})/m_{\text{Ein}}$). In Beispiel 2 wird eine zu EP 0 081 041 analoge LHSV von 36 l/(l·h) eingestellt. Auch hier sind ca. 2000 ppm 1,3-Butadien und ca. 2400 ppm Isopren auf im Zulaufstrom vorhanden. Bei dieser hohen LHSV wird der Isopren-Massenanteil jedoch nur auf einen Wert von ca. 200 ppm reduziert, was bei der Feinreinigung von C₄-Schnitten nicht akzeptabel ist. In Beispiel 3 wird die Temperatur auf 40°C angehoben. Auch hier können ca. 2000 ppm 1,3-Butadien und ca. 2300 ppm Isopren auf einen Massenanteil von kleiner 10 ppm hydriert werden, ohne dass große Anteile an den Wertprodukten verloren gehen. 1-Buten wird zu 0.78% umgesetzt, während 2-Buten wieder einen negativen Umsatz zeigt. Der Anteil an Butanen als Zeichen für eine Totalhydrierung steigt ebenfalls nur um einen Wert kleiner 100 ppm. In Beispiel 4 wird die Konzentration an 1,3-Butadien auf ca. 1000 ppm abgesenkt und gleichzeitig wird das Verhältnis Wasserstoff zu Dien von 1.1 auf 1.5 angehoben. Auch hier können ca. 2000 ppm 1,3-Butadien und ca. 2300 ppm Isopren auf einen Massenanteil von kleiner 10 ppm hydriert werden, ohne dass große Anteile an den Wertprodukten verloren gehen. Durch das erhöhte Wasserstoff/Dien-Verhältnis werden jetzt 2.1% 1-Buten umgesetzt, was jedoch noch immer ein sehr kleiner Wert ist. Der Umsatz von 2-Buten wird gleichzeitig stärker negativ, was auf eine verstärkte Isomerisierung des 1-Butens zum 2-Buten schließen lässt. Eine Totalhydrierung zu Butanen findet aber kaum statt.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

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

Zitierte Patentliteratur

- EP 0523482 [0007]
- DE 3119850 [0007]
- EP 0992284 [0007]
- EP 780155 [0007]
- EP 0081041 [0010, 0026]
- EP 0556025 [0011]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- K.-D. Wiese, F. Nierlich, DGMK-Tagungsbericht 2004-3, ISBN 3-936418-23-3 [0005]
- Alves et al., Chem. Eng. J. 2004, 99, 45 [0012]
- Alves et al., Chem. Eng. J. 2004, 99, 45 [0013]
- DIN ISO 9277 [0021]

Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven Hydrierung von unverzweigten, mehrfach ungesättigten C₄-Kohlenwasserstoffen und verzweigten, mehrfach ungesättigten C₅-Kohlenwasserstoffen in Kohlenwasserstoffgemischen unter Zusatz von Wasserstoff und Kohlenmonoxid und unter Einsatz von heterogenen Hydrierkatalysatoren in einem Hydrierreaktor, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verhältnis des Volumens vom Zulaufstrom in den Hydrierreaktor zum Volumen des Hydrierkatalysators pro Stunde Verweilzeit maximal 30 l/lh beträgt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis des Volumens des Zulaufstroms in den Hydrierreaktor zum Volumen des Hydrierkatalysators pro Stunde Verweilzeit zwischen 10 und 25 l/(lh) beträgt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Kohlenmonoxid im Zulaufstrom 0,05 bis 20 ppm beträgt, bezogen auf die Masse des Kohlenwasserstoffgemisches.
4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der heterogene Hydrierkatalysator ein Palladium-Katalysator ist.
5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Eintrittstemperatur des Zulaufstroms in den Hydrierreaktor 0 bis 100°C beträgt.
6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es als Flüssigphasenverfahren betrieben wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen