



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 261 105 A1

4(51) B 01 J 23/56
C 07 C 5/02
C 07 C 7/163

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP B 01 J / 288 981 7	(22)	10.04.86	(44)	19.10.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB „Otto Grotewohl“ Böhlen, Böhlen, 7202, DD
(72) Arabatzis, Lambros, Dr. Dipl.-Chem. Dipl.-Ing.-Ök., GR; Dehner, Reiner, DD; Glombik, Angelika, DD; Gottschling, Jürgen, Dr. Dipl.-Phys., DD; Heilmann, Angelika, Dipl.-Chem., DD; Klotzsche, Heiner, Dipl.-Chem., DD; Kötter, Gudrun, Dr. Dipl.-Ing., DD; Kötter, Joachim, Dipl.-Ing., DD; Friese, Hans-Georg, DD; Graßhoff, Eberhard, Dr. Dipl.-Chem., DD; Hattwig, Manfred, Dipl.-Chem., DD; Kraak, Peter, Dr. Dipl.-Phys., DD; Meye, Horst, Dr. Dipl.-Chem., DD; Prag, Manfred, Dr. Dipl.-Chem., DD; Schödel, Rainer, Dr. Dipl.-Chem., DD; Schubert, Rainer, Dipl.-Chem., DD; Weitze, Diethard, DD

(54) **Katalysatorensystem für selektive Rieselphasenhydrierprozesse**

(57) Das Katalysatorensystem für selektive Rieselphasenprozesse dient der weitestgehenden und selektiven Entfernung stark ungesättigter Komponenten aus alken-, alkadien- und/oder aromatenhaltigen flüssigen Kohlenwasserstoffgemischen, deren Hauptbestandteile 3 oder mehr C-Atome enthalten. Das neue Katalysatorensystem weist gegenüber bekannten Katalysatoren bzw. Katalysatorkombinationen längere Katalysatorlaufzeiten auf und gewährleistet eine größere Stabilität und Flexibilität sowie höhere effektive Belastbarkeit des Hydrierprozesses. Erfindungsgemäß erfolgt die Reaktion im Hydrierreaktor an einem fest angeordneten Katalysatorensystem, das aus 2 bis 4 Pd-Trägerkatalysatoren besteht. Innerhalb der angegebenen Bereiche nimmt in Richtung des Produktstromes die spezifische Oberfläche, die Oberflächenacidität, der Pd- und SiO₂-Gehalt und/oder der Grad der Promotierung zu.



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 261 105 A1

4(51) B 01 J 23/56

C 07 C 5/02

C 07 C 7/163

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP B 01 J / 288 981 7	(22)	10.04.86	(44)	19.10.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB „Otto Grotewohl“ Böhlen, Böhlen, 7202, DD
 (72) Arabatzis, Lambros, Dr. Dipl.-Chem. Dipl.-Ing.-Ök., GR; Dehner, Reiner, DD; Glombik, Angelika, DD; Gottschling, Jürgen, Dr. Dipl.-Phys., DD; Heilmann, Angelika, Dipl.-Chem., DD; Klotzsche, Heiner, Dipl.-Chem., DD; Kötter, Gudrun, Dr. Dipl.-Ing., DD; Kötter, Joachim, Dipl.-Ing., DD; Friese, Hans-Georg, DD; Graßhoff, Eberhard, Dr. Dipl.-Chem., DD; Hattwig, Manfred, Dipl.-Chem., DD; Kraak, Peter, Dr. Dipl.-Phys., DD; Meye, Horst, Dr. Dipl.-Chem., DD; Prag, Manfred, Dr. Dipl.-Chem., DD; Schödel, Rainer, Dr. Dipl.-Chem., DD; Schubert, Rainer, Dipl.-Chem., DD; Weitze, Diethard, DD

(54) Katalysatorensystem für selektive Rieselphasenhydrierprozesse

(57) Das Katalysatorensystem für selektive Rieselphasenprozesse dient der weitestgehenden und selektiven Entfernung stark ungesättigter Komponenten aus alken-, alkadien- und/oder aromatenhaltigen flüssigen Kohlenwasserstoffgemischen, deren Hauptbestandteile 3 oder mehr C-Atome enthalten. Das neue Katalysatorensystem weist gegenüber bekannten Katalysatoren bzw. Katalysatorkombinationen längere Katalysatorlaufzeiten auf und gewährleistet eine größere Stabilität und Flexibilität sowie höhere effektive Belastbarkeit des Hydrierprozesses. Erfindungsgemäß erfolgt die Reaktion im Hydrierreaktor an einem fest angeordneten Katalysatorensystem, das aus 2 bis 4 Pd-Trägerkatalysatoren besteht. Innerhalb der angegebenen Bereiche nimmt in Richtung des Produktstromes die spezifische Oberfläche, die Oberflächenacidität, der Pd- und SiO₂-Gehalt und/oder der Grad der Promotierung zu.

ISSN 0433-6461

58 Seiten

Zur PS Nr. ...*261.105*.....

ist eine Zeitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs.1 d. Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

Katalysatorensystem für selektive Rieselphasenhydrierprozesse

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Katalysatorensystem für selektive Rieselphasenhydrierprozesse, mit dem stark ungesättigte Kohlenwasserstoffe weitestgehend entfernt werden, die in flüssigen alken-, alkadien- und/oder aromatenhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen enthalten sind. Derartige Gemische, deren Hauptbestandteile 3 oder mehr C-Atome enthalten, fallen bei der destillativen Trennung der durch Kohlenwasserstoffpyrolyse gewonnenen Spaltprodukte, aber auch als Haupt- oder Nebenprodukte bei anderen Verfahren der Erdölverarbeitung und Petrochemie an. Sie sind sehr wichtig für die Gewinnung der niedermolekularen Alkene und konjugierten Alkadiene, stellen aber auch eine bedeutende Aromatenquelle dar. Allerdings sind in diesen Stoffgemischen herstellungsbedingt mehr oder weniger große Mengen sehr reaktiver, stark ungesättigter Kohlenwasserstoffe enthalten, die bei der Weiterverarbeitung, z. T. aber sogar schon bei der Reingewinnung der Alkene, Alkadiene und Aromaten stören. Zu ihrer Entfernung sind selektive Hydrierverfahren nahezu universell einsetzbar.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Mit der Entwicklung der Petrochemie ist der Bedarf an niedermolekularen Alkenen, Alkadienen und Aromaten in starkem Maße

gestiegen und dementsprechend auch an leistungsfähigen Selektivhydrierverfahren und dafür erforderlichen Katalysatoren. Diese Katalysatoren müssen dabei immer höheren Leistungsanforderungen gerecht werden, die damit verbunden sind, daß im Trend die Konzentrationen der störenden, stark ungesättigten Verbindungen in den Einsatzprodukten ständig weiter ansteigen und außerdem nicht selten immer niedrigere Restkonzentrationen in den Zielprodukten gefordert werden.

Zur Lösung dieser Aufgabe kommen in der Praxis bevorzugt Pd-Trägerkatalysatoren zum Einsatz. Die Gründe dafür sind vor allem ihre hohe Aktivität, sowie die mit ihnen erzielbare höhere Selektivität und Flexibilität der Hydrierprozesse. Zusätzliche Vorteile, insbesondere hinsichtlich des Energiebedarfs, der Zielproduktbilanz, der Belastbarkeit und der Katalysatorlaufzeiten, werden erzielt, wenn dabei in der Riesel- bzw. Flüssigphase gearbeitet wird.

In diesem Falle erfolgt die katalytische Umsetzung bei Temperaturen im Bereich von 263 bis 573 K sowie bei Drücken zwischen 0,1 und 8,1 MPa. Bevorzugte Reaktortemperaturen sind dabei z. B. für die selektive Hydrierung von C_3 -Fraktionen 283 bis 323 K, von C_4 -Kohlenwasserstoffgemischen 283 bis 348 K und von Pyrolysebenzin 303 bis 523 K. Bei den in der Regel vorliegenden Gehalten an stark ungesättigten Komponenten liegen die realisierbaren Flüssigproduktbelastungen bei der selektiven Hydrierung von C_3 - oder C_4 -Fraktionen zwischen ca. 8 und ca. 20 kg/lh und bei der selektiven Hydrierung von C_5 -plus-Fractionen unter 10 kg/lh. Darüber hinaus ist es zweckmäßig und meist sogar notwendig, bei der Durchführung des Hydrierprozesses die unbehandelten Einsatzprodukte vor dem Eintritt in den Reaktor mit einer mehr oder weniger großen Menge des bereits hydrierten Produktstromes zu verdünnen.

Zur Realisierung des in der Regel geforderten hohen Abbaugrades muß ein Wasserstoffüberschuß zugeführt werden, der im Fal-

le von C_3 - oder C_4 -Fraktionen im Bereich des 1,1- bis ca. 5-fachen der stöchiometrisch erforderlichen Menge und im Falle von Pyrolysebenzin im allgemeinen höher liegt. Im Detail sind die Verfahrensbedingungen aber nicht nur davon abhängig, welches Einsatzprodukt vorliegt, welche Zielforderungen erfüllt werden müssen und ob ein Röhren- oder Vollraumreaktor verwendet wird, sondern auch von den speziellen Eigenschaften des verwendeten Katalysators.

Aus der US-PS 3 075 917 und einer Reihe BRD-Patentschriften ist ein dafür geeigneter Katalysator bekannt, der ein Metall der 8. Gruppe des PSE, vorzugsweise 0,05 bis 5 Ma.-% Pd auf einem makroporösen Träger enthält. Das Trägermaterial besitzt eine spezifische Oberfläche von unter $50 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine Wasseraufnahmekapazität von wenigstens 10 % und besteht z. B. aus Al_2O_3 , SiO_2 , Aktivkohle, Al- oder Mg-haltigen Silikaten und eisenfreien Tonscherben. Noch besser geeignet für die selektive Hydrierung von Kohlenwasserstoffgemischen im Bereich von C_3 bis C_5 -plus ist ein in den DE-AS 1 290 538, DE-OS 1 545 297, DE-OS 1 568 542 und DE-OS 1 645 747 beschriebener Katalysator, der das Pd auf einem Träger enthält, der zu wenigstens 20 % aus einem aluminiumoxidhaltigen Spinell besteht. Geeignete Spinellbildner sind die Oxide des Co, Ni, Mg, Zn, Mn und Li. Das Trägermaterial besitzt eine spezifische Oberfläche zwischen 1 und $120 \text{ m}^2/\text{g}$ sowie mittlere Porenweiten zwischen 20 und 80 nm. Bevorzugt wird ein Träger, der zu 40 bis 100 % aus Li-Al-Oxid-spinell besteht und eine spezifische Oberfläche zwischen 20 und $60 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.

Bekannt sind auch Selektivhydrierverfahren, bei denen Katalysatoren verwendet werden, die vorzugsweise 0,1 bis 3 Ma.-% Pd auf möglichst schwach aciden Al_2O_3 -, SiO_2 - oder gegebenenfalls auch Kohleträgern mit einer spezifischen Oberfläche zwischen 30 und $150 \text{ m}^2/\text{g}$ enthalten. Eingesetzt werden sie z. B. gemäß DE-OS 2 059 978 zur Entfernung der Alkine aus C_3 - und/oder C_4 -

Fraktionen, gemäß SU-PS 283 186 zur C₄-Selektivhydrierung, gemäß DE-OS 3 101 703 zur Restbutadien-1,3-entfernung oder gemäß DE-AS 1 171 103, DE-AS 1 190 127, DE-OS 2 659 105 und DE-OS 2 851 145 zur selektiven Hydrierung von Pyrolysebenzin.

Die Anwendung eines möglichst wenig oder praktisch nicht aciden Katalysators, der 0,05 bis 1 Ma.-% Pd oder Pt auf einem speziellen Silikatträger enthält, ist auch für das in dem EP 0 058 014 beschriebenen Verfahren zur selektiven Hydrierung der Alkine und Alkadiene in der Flüssigphase kennzeichnend.

Bekannt ist aus den DD-PS 62 889 und DD-PS 137 806 weiter, daß die selektive Hydrierung der stark ungesättigten Verbindungen in C₅-plus-Fractionen sehr effektiv auch an Katalysatoren erfolgen kann, die aus Pd und speziellen Al₂O₃-Trägern mit spezifischen Oberflächen über 100 m²/g, vorzugsweise über 150 m²/g bestehen. Gemäß DD-PS 137 806 enthält der Katalysator beispielsweise 0,1 bis 2 Ma.-% Pd, vorzugsweise in einer peripheren Verteilung, sowie 0,05 bis 1 Ma.-% Alkali, berechnet als Na₂O. Außerdem entfallen 0,02 bis 0,30 cm³/g des Porenvolumens auf Poren mit Radien zwischen 7,5 und 100 nm und 0,01 bis 0,2 cm³/g auf solche mit Radien über 100 nm.

Für andere bekannte Katalysatoren ist eine spezifische Promotion bzw. chemische Modifizierung charakteristisch.

So enthält beispielsweise der in den DE-OS 3 119 850 und DE-OS 3 342 532 für ein Verfahren zur selektiven Hydrierung der Alkine und/oder Alkadiene in vorzugsweise flüssigen C₄- und C₅-Kohlenwasserstoffgemischen beanspruchte Katalysator 0,05 bis 0,5 Ma.-% Pd und 0,05 bis 1 Ma.-% Ag auf einem Al₂O₃- oder SiO₂-Träger mit einer möglichst geringen Acidität und einer spezifischen Oberfläche zwischen 1 und 200 m²/g. Das Ag/Pd-Gewichtsverhältnis beträgt 0,7 bis 3.

Im EP O 064 301 wird für die gleiche Aktivkomponentenkombination beansprucht, daß das Pd vorzugsweise in einer peripheren Randzone, das Ag dagegen im wesentlichen gleichmäßig im Katalysatorformling verteilt ist.

Der Einsatz Cu- oder Ag-promotierter Pd- oder Pt-Trägerkatalysatoren in Selektivhydrierverfahren wird in den US-PS 3 651 165, GB-PS 1 328 532 und GB-PS 1 378 747 vorgeschlagen. Sie enthalten 0,01 bis 0,5 Ma.-% des Edelmetalls sowie 0,001 bis 0,15 Ma.-% Cu oder Ag und gegebenenfalls noch 0,1 bis 1 Ma.-% Alkalimetall oder Schwefel.

Vorgeschlagen wird auch die Anwendung mehrfach promotierter Katalysatoren.

So werden gemäß DD-PS 80 018 das Propin und Propadien in C_3 - und die Alkine in C_4 -Fraktionen unter Rieselphasenbedingungen an einem Katalysator selektiv hydriert, der 0,2 bis 5 Ma.-% Pd sowie, bezogen auf die Pd-Menge, das 0,05- bis 0,2-fache an Cu oder Ag und das 2- bis 20-fache an Ni, Fe, Cr, Mo, W, Co, Zn, Cd oder anderen Schwermetallen in oxidischer Form auf einem Al_2O_3 - oder SiO_2 -Träger mit einer spezifischen Oberfläche von wenigstens ca. $50 \text{ m}^2/\text{g}$ enthält.

In den DE-OS 2 460 078 und DE-OS 3 019 582 wird die Anwendung und Herstellung eines Selektivhydrierkatalysators beschrieben, der 0,5 bis 10 Ma.-% eines Platinmetalls sowie 0,05 bis 10 Ma.-% eines Metalls oder einer Metallverbindung aus der 1. und/oder 2. Nebengruppe des PSE enthält. Vorzugsweise durch Cu, Ag, Cr, Pb, Bi und/oder Ga oder deren Oxide bzw. Verbindungen promotierte Pd/Al_2O_3 -Trägerkatalysatoren werden auch gemäß US-PS 4 247 725 zur selektiven Hydrierung der Alkine in flüssigen C_4 -Kohlenwasserstofffraktionen eingesetzt. Sie enthalten 0,04 bis 0,6 Ma.-% Pd auf Al_2O_3 mit einer spezifischen Ober-

fläche zwischen 50 und 150 m²/g. Charakteristisch für dieses Verfahren ist weiter, daß analog des in der DE-OS 2 400 034 beschriebenen Sumpfphasenverfahrens ein stark durch Inerte verdünntes Hydriergas verwendet wird. Mit dem Katalysator und Verfahren kann der Alkingehalt auf ≤ 50 ppm abgebaut werden, was allerdings zu einem Butadien-1,3-Verlust zwischen 4 und 5 % führt.

Spezielle Katalysatoren sind auch für eine Reihe mehrstufig gestalteter Verfahren kennzeichnend. So ist ein zweistufiges Verfahren zur selektiven Hydrierung von Kohlenwasserstoffgemischen, die 3 bis 10 C-Atome im Molekül und am Eingang der 1. Stufe 0,5 bis 3 Ma.-%, vorzugsweise 1 bis 2 Ma.-% und am Eingang der 2. Stufe unter 0,5 Ma.-% stark ungesättigte Verbindungen enthalten können, Gegenstand der DE-OS 2 107 568. Die verwendeten Katalysatoren enthalten Ni, Co, Pt und vorzugsweise 0,01 bis 1,0 Ma.-% Pd auf einem möglichst wenig aciden Al₂O₃- oder SiO₂-Träger.

Neben einer speziellen Prozeßführung ist für dieses Verfahren weiter kennzeichnend, daß die Pd-Konzentration der verwendeten Katalysatoren in den einzelnen Stufen bzw. darin enthaltenen Hydrierzonen in Richtung des Produktstromes abnimmt.

Dementsprechend enthält der Katalysator der 1. Stufe 0,2 bis 0,8 Ma.-% Pd und der der 2. Stufe 0,05 bis 0,4 Ma.-% Pd, wobei die 2. Hydrierstufe noch vorzugsweise aus zwei verschiedenen Katalysatorbetten besteht, mit zum Reaktorausgang hin auf vorzugsweise 0,05 bis 0,1 Ma.-% weiter absinkender Pd-Konzentration.

Der Katalysatorträger besitzt eine spezifische Oberfläche zwischen 1 und 100 m²/g und ein Porenvolumen zwischen 0,3 und 1 cm³/g.

Mit dieser Katalysatorkombination können im Rahmen des Verfahrens im Falle der C_3 -Selektivhydrierung bei einem C_3H_4 -Restgehalt von 25 ppm bis zu 40 % der theoretisch möglichen Propengewinnung erzielt werden. Dem gegenüber sind bei der selektiven Hydrierung der Alkine in C_4 -Fraktionen Butadien-1,3-Verluste von 4 % und darüber unvermeidlich.

Gemäß der DE-OS 2 913 209 und DE-OS 3 021 371 wird die selektive Hydrierung der Alkine bzw. Alkine und Alkadiene in C_2 -, C_3 - und/oder C_4 -Kohlenwasserstofffraktionen in zwei Stufen an Pd/Trägerkatalysatoren durchgeführt, die sich in ihrer Pd-Kristallitgröße unterscheiden. Der Katalysator im ersten Bett enthält 0,1 bis 5 Ma.-% Pd auf einem möglichst wenig aciden Al_2O_3 -Träger mit einer spezifischen Oberfläche von 1 bis $100\ m^2/g$. Er besitzt eine Pd-Teilchengröße von mindestens 5 nm. Sein Anteil am Gesamtkatalysatorvolumen beträgt 5 bis 70 %, vorzugsweise 20 bis 60 %. Im zweiten Bett wird ein herkömmlicher Pd/ Al_2O_3 -Trägerkatalysator der gleichen Zusammensetzung, aber mit einer Pd-Kristallitgröße $\leq 4,5$ nm eingesetzt. Die Herstellung des der Erfindung entsprechenden, in der 1. Stufe verwendeten Katalysators wird ebenfalls beschrieben.

Der insgesamt mit diesen Katalysatoren im Rahmen des Verfahrens erreichbare Alkin- bzw. Alkin- und Alkadienumwandlungsgrad ist mit ≥ 92 % angegeben.

Bei der C_3 -Selektivhydrierung lassen die Beispiele einen Propengewinn erkennen. Im Falle der C_4 -Selektivhydrierung beträgt bei einem Vinylacetylenrestgehalt von ca. 100 ppm der Butadien-1,3-Verlust 3,5 bis 6,1 %.

Kennzeichnend für das im DD-PS 150 312 beschriebene Verfahren zur selektiven Hydrierung flüssiger C_3 -Fraktionen ist, daß die Füllung des verwendeten Röhrenreaktors aus zwei unterschiedlichen Katalysatoren besteht, die in übereinanderliegenden

Schichten angeordnet sind. Der untere Katalysator enthält 0,5 bis 5 Ma.-% Pd und gegebenenfalls bis zu 5 Ma.-% Promotoren auf einem Al_2O_3 -Träger mit einer spezifischen Oberfläche von maximal $50 \text{ m}^2/\text{g}$, einem Porenvolumen von 0,25 bis $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ und einem SiO_2 -Gehalt bis zu 10 Ma.-%. Der obere Katalysator enthält 0,1 bis 1,0 Ma.-% Pd auf einem makroporösen Al_2O_3 -Träger mit einer spezifischen Oberfläche von maximal $25 \text{ m}^2/\text{g}$, einem Porenvolumen von wenigstens $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ und einem Porenvolumenanteil der Poren mit Radien über 50 nm von mehr als 50 %. Das Pd ist in den Katalysatorteilchen im wesentlichen gleichmäßig verteilt. Als Promotoren kann der Katalysator in der unteren Schicht 0,06 bis 0,15 Ma.-% Ag und/oder Cu, sowie 2,0 bis 4,5 Ma.-% Ni, Fe und/oder Cr in metallischer oder oxidischer Form enthalten.

Ein zweistufiges Hydrotreatingverfahren zur Entfernung der Diene und Mercaptane aus Kohlenwasserstofffraktionen wird auch in der US-PS 4 113 603 beschrieben. In der 1. Stufe werden an einem Nicht-Edelmetallkatalysator, vorzugsweise an Ni-, W- oder Ni-W-Trägerkatalysatoren alleine oder an Kombinationen von Ni- und/oder W- mit Co- und/oder Mo-Trägerkatalysatoren vor allem die Mercaptane auf ≤ 10 abgebaut. Der Dienabbau von Dienzahlen zwischen 20 und 100 im Einsatzprodukt/eingesetztes Pyrolysebenzin auf unter 3 erfolgt, vor allem in der 2. Stufe, an einen gegebenenfalls promotierten Pd/ Al_2O_3 -Trägerkatalysator.

Kennzeichnend für dieses Verfahren ist weiter, daß beide Stufen in ein und demselben Reaktor durchgeführt werden können.

Es ist offensichtlich, daß einige der bekannten Selektivhydrierkatalysatoren gegenwärtigen Anforderungen hinsichtlich des Mindestabbaus der stark ungesättigten Verbindungen nicht voll gerecht werden. Noch deutlichere Mängel sind zu erkennen bezüglich solcher, ebenfalls leistungsbestimmender Katalysatoreigenschaften, wie Belastbarkeit, Laufzeit, Selektivität

sowie Flexibilität gegenüber schwankenden Prozeßbedingungen, Einsatzproduktspezifikationen und/oder Zielforderungen.

Besonders ins Gewicht fällt dabei, daß die Belastung der bekannten Katalysatoren mit steigender Eingangskonzentration der selektiv zu hydrierenden, stark ungesättigten Verbindungen zunehmend vermindert wird, bzw. ein entsprechender Teil des bereits hydrierten Kohlenwasserstoffgemisches zurückgeführt werden muß. Obwohl in modernen Olefinerzeugungsanlagen Alkin- und Alkadiengehalte von 4 bis 5 Ma.-% und auch darüber für diese Gemische typisch sind, erfordern die meisten bekannten Katalysatoren bzw. Verfahren eine Begrenzung ihrer Eingangskonzentration auf 2 bis 3 Ma.-%. Dementsprechend sind Rückführraten von 1 bis 3 und höher die Regel. Die erforderliche Produktrückführung erhöht zwangsläufig die Investitions- und Betriebskosten, wobei sich mit weiter steigender Rückführrate progressiv der effektive Produktdurchsatz und damit die Effektivität des Hydrierprozesses verschlechtert.

Zur Behebung dieses Nachteils wurden als umsatzsteigernde Maßnahme u. a. die Erhöhung der Katalysatoraktivität durch Vergrößerung seiner Oberfläche vorgeschlagen. Es hat sich aber gezeigt, daß diesbezüglich vor allem durch die damit in der Regel verbundene Zunahme unerwünschter Nebenreaktionen und/oder Abnahme der Selektivität des Hydrierprozesses relativ enge Grenzen gesetzt sind.

Die Anwendung der bekannten promotierten bzw. chemisch modifizierten Katalysatoren hat zwar zu einer mehr oder weniger deutlichen Verbesserung der Selektivität der Hydrierprozesse geführt, jedoch in den meisten Fällen nicht zu einer wesentlichen Erhöhung der Belastbarkeit. Ganz im Gegenteil muß z. T. sogar eine verminderte Aktivität des Katalysators und damit verbunden eine geringere Belastbarkeit und/oder höhere Reaktortemperaturen sowie verkürzte Katalysatorlaufzeiten in Kauf genommen werden.

Andere stark promotierte, hochaktive Katalysatoren, wie z. B. der im DD-PS 80 018 beschriebene, neigen wiederum bei Unterlast, bei Störungen im Kühlsystem oder bei Betriebszuständen mit instabiler oder nicht voll ausgebildeter Rieselphase stark zum Verkoken und anderen unerwünschten Nebenreaktionen. Das führt zwangsläufig zu Störungen in der Hydrierstufe, Verminderung der Katalysatorbelastbarkeit, u. U. sehr erheblichen Selektivitätseinbußen und damit oft zum vorzeitigen Katalysatorwechsel.

Soweit bekannt ist, hat auch die gleichzeitige Anwendung mehrerer Katalysatoren in der Regel zwar eine höhere Selektivität des Hydrierprozesses ermöglicht, den realisierbaren Belastungsbereich, insbesondere bei höheren und hohen Eingangskonzentrationen, aber nicht wesentlich erweitert. Allerdings ist dafür in den meisten Fällen eine mehrstufige Verfahrensgestaltung erforderlich, durch die zwangsläufig die Investitions- und Betriebskosten bei ihrer Nutzung steigen.

Bei dem in den DE-OS 2 913 209 und DE-OS 3 021 371 gemachten Vorschlag kommt als weiterer Nachteil hinzu, daß die erforderliche Pd-Kristallitgröße des oberen Katalysators durch eine zusätzliche bis zu 24-stündige Behandlung eines "herkömmlich" hergestellten Pd-Trägerkatalysators bei Temperaturen zwischen 923 und 1373K in einer definierten Gasatmosphäre erzeugt werden muß. Dieser Calcinationsprozeß ist aufwendig und energieintensiv. Demgegenüber bietet das in der DD-PS 150 312 beschriebene, mit zwei unterschiedlichen Katalysatoren in ein und demselben Reaktor durchgeführte Verfahren deutliche Vorteile. Das betrifft sowohl die Selektivität des Hydrierprozesses als auch die Gesamtbelastbarkeit der Katalysatoren und die Höhe des C_3H_4 -Gehaltes im Einsatzprodukt, der ohne Produktrückführung verarbeitet werden kann. Allerdings wird auch bei diesem Verfahren bei C_3H_4 -Konzentrationen oberhalb ca. 6 Ma.-% die Katalysatorgesamtbelastbarkeit mit weiter steigendem Propin- und Propadiengehalt zunehmend vermindert.

Nachteilig ist in diesem Falle auch, daß die Selektivität und Stabilität des Hydrierprozesses bei Belastungen unter ca. 10 kg/lh mit sinkendem C_3 -Durchsatz vergleichsweise schnell abnimmt.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein verbessertes, aus unterschiedlichen Palladium-Trägerkatalysatoren bestehendes System für die selektive Hydrierung stark ungesättigter Komponenten in alken-, alkadien- und/oder aromatenhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen von mit mindestens 3 C-Atomen im Molekül unter Rieselphasenbedingungen zu entwickeln, das den geforderten hohen Abbaugrad der störenden stark ungesättigten Verbindungen mit großer Selektivität auch bei hohen Eingangsgehalten dieser Komponenten sicher gewährleistet und verglichen mit den bekannten Katalysatoren bzw. Katalysatorkombinationen eine größere Flexibilität hinsichtlich schwankender Einsatzbedingungen, veränderlicher Einsatzproduktspezifikationen sowie unterschiedlicher Zielprodukthanforderungen, eine längere Laufzeit und damit höhere Verfügbarkeit der Hydrierstufe und vor allem eine höhere effektive Belastbarkeit aufweist, sowie in vorhandenen einstufigen, für den Rieselphasenprozeß geeigneten, Röhrenreaktoren einsetzbar ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, durch entsprechende Zusammensetzung der einzelnen Katalysatoren sowie des Systems insgesamt, ein leistungsfähiges System von Palladium-Trägerkatalysatoren zu entwickeln, das vor allem auch bei hohen Eingangskonzentrationen der zu hydrierenden stark ungesättigten Verbindungen in Gemischen von Kohlenwasserstoffen mit drei oder mehr C-Atomen im Molekül einen sehr flexiblen, stabilen und

hochselektiven Hydrierprozeß gewährleistet, eine vergleichsweise hohe Katalysatorbelastbarkeit und lange Katalysatorlaufzeit ermöglicht und vorzugsweise in einer unter technologischem Aspekt einstufig gestalteten Hydrierstufe einsetzbar ist.

- Merkmale der Erfindung

Diese Aufgabe wird durch ein Katalysatorensystem für selektive Rieselphasenhydrierprozesse, das aus fest angeordneten Pd/ Al_2O_3 -Trägerkatalysatoren besteht, die ggf. Eisenmetalle und/oder Elemente der 1. Nebengruppe des PSE in elementarer oder chemisch gebundener Form als Promotoren enthalten und bei Temperaturen zwischen 273 und 670 K sowie Drücken unter 7,0 MPa in Röhren- oder Schüttbettreaktoren angewendet werden, erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Katalysatorensystem aus wenigstens 2 unterschiedlichen, teilchenförmigen, ggf. durch Komponenten aus der Fe- und/oder 1. Nebengruppe des PSE promotierten, palladium- und aluminiumoxidhaltigen Trägerkatalysatoren besteht,

daß innerhalb dieses Katalysatorensystems in Richtung des Produktstromes die spezifische Oberfläche, die Oberflächenacidität, der Pd-Gehalt, der SiO_2 -Gehalt und/oder der Promotierungsgrad der im System integrierten Katalysatoren zunehmen, daß die im Katalysatorensystem integrierten Katalysatoren 0,1 bis 2,5 Ma.-% Pd, $\leq 0,1$ bis 20,0 Ma.-% Silicium- und/oder Erdalkalimetallverbindungen, berechnet als SiO_2 bzw. CaO , bis zu 1,0 Ma.-% Alkaliverbindungen, berechnet als Na_2O , in der Summe bis zu 6,0 Ma.-% Promotoren und wenigstens 75 % Al_2O_3 enthalten, eine spezifische Oberfläche zwischen 1 und $350 \text{ m}^2/\text{g}$, ein Porenvolumen zwischen $0,25$ und $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ mit einem auf Makroporen mit Radien über 50 nm entfallenden Anteil von mindestens 10 % und eine nach der NH_3 -Chemisorptionsmethode bestimmte Oberflächenacidität zwischen $0,1$ und $25 \mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$ besitzen sowie eine, ggf. im wesentlichen auf eine maximal 2 mm starke periphere Randzone der Katalysatorformlinge beschränkte, Pd-Verteilung mit nach der CO-Chemisorptionsmethode bestimmten F-Werten zwischen 0,05 und 0,25 aufweisen,

daß das Katalysatorensystem in einem oder mehreren Reaktoren in mehreren Schichten oder Betten angeordnet ist, wobei zwischen den einzelnen Katalysatorschichten bzw. -betten oder Reaktoren die Zu- und/oder Abführung von Stoffen und/oder Wärme möglich ist,

daß in allen Teilen des Katalysatorensystems der mittlere Leerraumanteil 0,33 bis 0,7 und das Verhältnis der geometrischen Oberfläche der Teilchen in der Schüttung zu der diese seitlich begrenzenden Reaktor- bzw. Rohrwandfläche wenigstens 5 beträgt und

daß das Katalysatorensystem zur selektiven Hydrierung stark ungesättigter Komponenten in alkenhaltigen, alken- und alkadienhaltigen oder alken- und aromatenhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen mit einer Siedetemperatur der Hauptbestandteile unter Normaldruck zwischen 220 und 500 K dient und dabei das flüssige Einsatzprodukt zusammen mit dem zugeführten Hydriergas im Gleichstrom mit einer auf die geometrische Oberfläche der gesamten Katalysatormenge bezogenen Oberflächenströmungsgeschwindigkeit von $1,5 \times 10^{-7}$ bis 3×10^{-5} m/s hinsichtlich der Flüssigphase und von $1,25 \times 10^{-6}$ bis $2,0 \times 10^{-3}$ m/s hinsichtlich der zugeführten, auf Normbedingungen bezogenen Gasphase sowie einer auf Normbedingungen und Einphasenströmung der zu- bzw. abgeführten Fluidmengen bezogenen mittleren effektiven Querschnittsströmungsgeschwindigkeit von 0,001 bis 0,5 m/s hinsichtlich der Flüssigphase und maximal 15 m/s hinsichtlich der Gasphase durch das Katalysatorensystem geleitet wird und die Gesamtbelastung an selektiv zu hydrierenden Komponenten 125 mol/lh nicht übersteigt.

Die Bestimmung der Oberflächenacidität der Katalysatoren erfolgt durch Messung der Ammoniak-Chemisorption mit Hilfe eines Impuls-Strömungsverfahren unter Normaldruck. Als Trägergas dient Wasserstoff. Es werden je nach zu erwartender Acidität 0,2 bis 1,0 g der Probe in die Meßapparatur eingebaut und im Wasserstoffstrom von 10 l/h bei 623 K ausgeheizt. Nach dem Ab-

kühlen der ausgeheizten Probe auf die Meßtemperatur von 273 K wird der Trägergasstrom mit 7 NH_3 -Impulsen von je 0,5 ml beladen. Bei jeder Dosierung wird die vom Katalysator nicht aufgenommene NH_3 -Menge zunächst in einem mit ca. 2,5 g Styren-Divinylbenzen-Copolymeren gefüllten Adsorptionsrohr bei einer Temperatur von 190 bis 210 K adsorbiert, jeweils 7 Minuten nach dem Dosierbeginn schockartig bei einer Temperatur von 353 K desorbiert und dann katharometrisch bestimmt. Durch diese Zwischenadsorption an dem Copolymeren werden scharfe, gut auswertbare NH_3 -Peaks erhalten. In der Summe ergibt sich aus den 7 Messungen die NH_3 -Chemisorptionskapazität der eingewogenen Katalysatorprobenmenge und aus dieser, der Katalysatoreinwaage und der spezifischen Oberfläche die Oberflächenacidität des untersuchten Katalysators.

Der F-Wert charakterisiert die im Katalysator vorliegende Palladiumdispersität. Er ist ein Maß für das Verhältnis zwischen der Anzahl der exponierten zur Gesamtzahl der vorhandenen Palladiumatome. Er wird mit Hilfe einer Chemisorptionsmethode nach dem Impuls-Strömungsverfahren unter Normaldruck bestimmt. Bei dieser Methode wird die CO-Chemisorptionskapazität der Katalysatorprobe bei 273 K ermittelt. Dazu werden je nach Pd-Gehalt 0,5 bis 5 g Katalysator zunächst bei 393 K in einem Wasserstoffstrom von 2 l/h reduzierend vorbehandelt, dann werden nach Einstellung der Meßtemperatur von 273 K in den Wasserstoffstrom 5 Impulse von je 0,4 ml CO eingeschleust und die nicht durch die Pd-Oberflächenatome der Katalysatorprobe chemisorbierte CO-Menge wird am Ausgang katharometrisch bestimmt. Auf der Grundlage der chemisorbierten CO-Menge und des Pd-Gehaltes der Probe wird dann unter der Voraussetzung, daß pro Pd-Oberflächenatom ein CO-Molekül chemisorbiert wird, der F-Wert berechnet. Die Praxis zeigt, daß die so ermittelten Werte als relatives Maß für die im jeweiligen Katalysator vorliegende Dispersität des Palladiums gut geeignet sind. Die tatsächlich vorliegende Pd-Dispersität ist allerdings durchweg höher als der so bestimmte F-Wert zum Ausdruck bringt, weil die CO-Moleküle an der Pd-Oberfläche außer der hier vereinfachend zugrundegelegten line-

aren stets auch in einer brückenförmigen, 2 Pd-Oberflächenatome beanspruchenden Form adsorbiert werden können. Das Verhältnis zwischen linearer und brückenförmiger Adsorptionsform kann z. B. durch IR-spektroskopische Methoden oder durch vergleichende Untersuchungen zur Bestimmung der Metalloberfläche ermittelt werden. Die diesbezüglich vorliegenden Untersuchungsergebnisse zeigen, daß das Pd-Oberflächenatom/CO-Verhältnis für einen bestimmten Katalysatortyp im wesentlichen konstant ist und in der Regel zwischen ca. 1,5 für Pd-Trägerkatalysatoren und ca. 2 für Pd-Schwarz liegt (vgl. z. B.: Martin M.A., Pajares J.A., und Tejuca L.G.: Z. Physikalische Chemie, N.F. 140 (1984) 107-115 und Schlosser E.-G.: Chemie-Ing.-Technik 39 (1967) 7, 409-414).

Das erfindungsgemäße Katalysatorensystem besteht vorzugsweise aus 2 bis 4 unterschiedlichen Pd/Al₂O₃-Trägerkatalysatoren, wobei diese in Richtung des Produktstromes bevorzugt folgende physikalischen und chemischen Eigenschaften besitzen:

Der 1. Katalysator enthält bis zu 0,65 Ma.-% Pd, ggf. bis zu 0,25 Ma.-% Promotoren sowie weniger als 5 Ma.-% SiO₂ und besitzt eine Oberflächenacidität bis zu 8 $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$. Insbesondere enthält er 0,2 bis 0,5 Ma.-% Pd, ist nicht oder nur mit Cu und/oder Ag promotiert und ist im wesentlichen frei von SiO₂.

Der 2. Katalysator enthält bis zu 1,0 Ma.-% Pd, ggf. bis zu 5,0 Ma.-% Promotoren und ggf. bis zu 7,5 Ma.-% SiO₂. Seine Oberflächenacidität beträgt bis zu 10 $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$. Besonders bevorzugt ist dabei ein Katalysator, der 0,4 bis 0,8 Ma.-% Pd, in der Summe bis zu 2,5 Ma.-% Cu, Ag und/oder Komponenten aus der Eisengruppe sowie bis zu 5,0 Ma.-% SiO₂ enthält und eine Oberflächenacidität zwischen 0,5 und 8,0 $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$ besitzt.

Der 3. Katalysator enthält bis zu 2,0 Ma.-%, insbesondere 0,5 bis 1,5 Ma.-% Pd, maximal 6,0 Ma.-% Promotoren, insbesondere

0,5 bis 5,0 Ma.-% NiO, Fe_2O_3 bzw. Fe_3O_4 , Ag und/oder Cu und maximal 10,0 Ma.-%, insbesondere bis zu 5,0 Ma.-% SiO_2 . Seine Oberflächenacidität beträgt bis zu $20 \mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$, insbesondere 1 bis $10 \mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$.

Der 4. Katalysator enthält bis zu 2,0 Ma.-% Pd, ggf. in der Summe bis zu 6,0 Ma.-% Promotoren, und ggf. bis zu 15 Ma.-% SiO_2 und besitzt eine Oberflächenacidität bis zu $20 \mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$. Insbesondere enthält er wenigstens 0,8 Ma.-% Pd, in der Summe 2,0 bis 6,0 Ma.-% NiO, Fe_2O_3 bzw. Fe_3O_4 , Ag und/oder Cu sowie wenigstens 2,0 Ma.-% SiO_2 und besitzt eine Oberflächenacidität zwischen 5 und $20 \mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$. Es wurde gefunden, daß sich Cu und/oder Ag zur Promotierung der ersten beiden, am Eingang des Katalysatorensystems liegenden Katalysatoren besonders gut eignen und daß es vorteilhaft ist, wenn diese praktisch frei von metallischem Fe, Co und/oder Ni sind. Weiter hat es sich als günstig erwiesen, wenn im 3. und 4. Katalysator die Promotoren aus der Eisengruppe vorzugsweise in oxidischer Form und die in der Regel gleichzeitig vorhandenen Komponenten aus der 1. Nebengruppe des PSE unter Prozeßbedingungen bevorzugt in metallischer Form vorliegen. Erfindungsgemäß steigt der Promotierungsgrad innerhalb des Katalysatorensystems in Richtung des Produktstromes an, wobei der Promotierungsgrad sowohl die Promotorenkonzentration insgesamt als auch die Anzahl der enthaltenen Promotorkomponenten betrifft.

Unter besonderen Einsatzbedingungen oder bei speziellen Anforderungen an das selektiv hydrierte Kohlenwasserstoffgemisch, kann es auch günstig sein, im erfindungsgemäßen Katalysatorensystem mehr als 4 unterschiedliche Katalysatoren zu integrieren. Dadurch lassen sich z. B. auch sehr hohe Eingangskonzentrationen an stark ungesättigten Verbindungen und/oder sehr hohe Reinheitsforderungen hinsichtlich des Endproduktes mit vergleichsweise geringem technologischen Aufwand sowie hoher Selektivität und Flexibilität des katalysierten Hydrierprozesses bewältigen.

Der als Na_2O berechnete Alkaligehalt der Katalysatoren übersteigt erfindungsgemäß insbesondere nicht 0,7 Ma.-%. Darüber hinaus können sie noch bis zum 10 Ma.-%, vorzugsweise bis zu 5 Ma.-% Erdalkalimetalle in chemisch gebundener Form und als CaO berechnet enthalten. Vorzugsweise handelt es sich dabei um Mg- und/oder Ca-Zusätze, wobei mit den üblichen röntgenographischen Methoden zur Strukturbestimmung in den bevorzugten Katalysatortypen keine wesentlichen Mengen an Magnesium-Aluminium-Spinell oder Calciumaluminat nachgewiesen werden können. In diesem Zusammenhang wurde weiter gefunden, daß es vorteilhaft ist, wenn die Katalysatoren in den unteren Schichten des Katalysatorensystems einen geringen Erdalkaligehalt aufweisen oder im wesentlichen erdalkalifrei sind.

Hauptbestandteil des Trägermaterials der Katalysatoren ist Al_2O_3 . Sie enthalten vorzugsweise wenigstens 75 Ma.-% Al_2O_3 , das in Form der gamma-, chi-, theta-, delta, kappa- und/oder alpha-Modifikation vorliegt. Der SiO_2 -Gehalt der Katalysatoren erscheint wenigstens zum Teil als alpha-Quarz, Sillimanit und/oder Mullit.

Es wurde außerdem gefunden, daß es in der Regel vorteilhaft ist, wenn innerhalb des Katalysatorensystems in Richtung des Produktstromes die spezifische Oberfläche zu- und der Makroporenanteil am Gesamtporenvolumen abnimmt.

Die große Variationsbreite, die das erfindungsgemäße Katalysatorensystem hinsichtlich der spezifischen Oberfläche, des Porenvolumens und der Porenverteilung der darin integrierten Katalysatoren gestattet, macht es sehr flexibel und effektiv.

In einer bevorzugten Ausführungsform besitzen das Katalysatorensystem oder die darin integrierten Katalysatoren, wenn es bzw. wenn sie bei niedrigen Temperaturen, insbesondere bei Temperaturen unter 373 K, eingesetzt werden, eine spezifische Oberfläche zwischen 4 und $100 \text{ m}^2/\text{g}$, insbesondere zwischen 4

und $50 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine Porenverteilung, bei der wenigstens 50 %, insbesondere wenigstens 70 % des Porenvolumens auf Poren und Radian über 50 nm und bis zu 10 % auf solche mit Radian unter 10 nm entfallen. In einer anderen, günstigen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysatorensystems, das vorzugsweise bei höheren Temperaturen, insbesondere bei Temperaturen über 373 K eingesetzt wird, besitzen die integrierten Katalysatoren oder der betreffende Teil davon eine spezifische Oberfläche von über $100 \text{ m}^2/\text{g}$, insbesondere zwischen 120 und $280 \text{ m}^2/\text{g}$, einen Makroporenanteil mit Porenradien über 50 nm von wenigstens 30 % und einen auf Mikroporen mit Porenradien unter 10 nm entfallenden Anteil am Gesamtporenvolumen von mindestens 10 %, insbesondere von mindestens 25 %. Darüber hinaus wird erfindungsgemäß im Falle der oberflächenreichen, relativ mikroporösen Katalysatoren, bei vergleichsweise hohen Reaktortemperaturen und/oder bei einer hohen Pd-Dispersität eine periphere Palladiumverteilung bevorzugt, bei der die Hauptmenge des Pd in einer höchstens 1 mm, insbesondere einer bis zu 0,5 mm starken Randzone der Katalysatorformlinge fixiert ist. Bei hohen Eingangskonzentrationen der zu hydrierenden stark ungesättigten Komponenten und gleichzeitig hohen Reinheitsforderungen an das Endprodukt bietet die Kombination makroporöser, relativ oberflächenarmer Katalysatoren im oberen Teil mit vergleichsweise oberflächenreichen im unteren Teil des erfindungsgemäßen Katalysatorensystems besondere Vorteile.

Die Tatsache, daß eine vergleichsweise große Oberfläche und/oder Pd-Dispersität des Katalysatorensystems oder Teilen davon, vor allem bei relativ hohen Reaktortemperaturen eine hohe Effektivität und Selektivität des erfindungsgemäßen Verfahrens ermöglicht, ist unerwartet.

Bei den dieser Erfindung zugrundeliegenden Untersuchungen wurde gefunden, daß neben Art, Form und Menge der enthaltenen Aktivkomponenten, auch die Promotierung, die Oberflächenacidität und die Eigenschaften des Trägermaterials des verwendeten Katalysa-

tors maßgeblichen Einfluß auf das Ergebnis der selektiven Hydrierung stark ungesättigter Verbindungen in der Rieselphase haben. So z. B. besitzen unter den bekannten Bedingungen der selektiven Rieselphasenhydrierung die nicht oder wenig promotierten Katalysatoren mit einem relativ geringen Pd-Gehalt, geringer Oberflächenacidität und einem oberflächenarmen, makroporösen Träger eine unter technischem Aspekt unbefriedigende Aktivität und Laufzeit. Das trifft in Richtung des Produktstromes auf den 1. und im wesentlichen auch auf den 2. im Katalysatorensystem integrierten Katalysatortyp zu. Die geforderten Alkin- und/oder Alkadienrestgehalte werden nur mit den frischen Katalysatoren und bei niedrigen Belastungen erreicht. Ihre Laufzeit beträgt unter technischen Bedingungen außerdem nur bis zu ca. 6 Monaten. Dementsprechend ist die Raum-Zeit-Ausbeute mit diesen Katalysatoren insgesamt unbefriedigend. Werden demgegenüber Pd-reiche, ggf. auch stark promotierte und relativ oberflächenacide Katalysatoren, Katalysatortypen also, die als 3. und 4. Katalysator im erfindungsgemäßen Katalysatorensystem integriert sind, alleine unter den üblichen Rieselphasenbedingungen eingesetzt, so sind diese zwar sehr aktiv, zeigen aber außerdem eine Reihe sehr unerwünschter, ihre Effektivität beeinträchtigende Eigenschaften. So begünstigen sie in erheblichem Umfange Polymerisations- und Spaltreaktionen. Darüber hinaus gerät der mit ihnen durchgeführte Hydrierprozeß leicht außer Kontrolle. Besonders kritische Phasen sind dabei die In- und Außerbetriebnahme, stärkere Schwankungen der Betriebsparameter und der Produktzusammensetzung sowie Störsituationen. Insgesamt führt das zu einer verminderten Stabilität, Selektivität und Flexibilität des Hydrierprozesses und, vor allem bei höheren Temperaturen, zu Störungen der Rieselphase und/oder einem erhöhten Wasserstoffangebot, oft zur Verkokung und damit zur vorzeitigen Desaktivierung des Katalysators.

Hervorzuheben ist, daß diese ungünstigen, die Effektivität zum Teil erheblich beeinträchtigenden Eigenschaften der einzelnen Katalysatortypen durch Anwendung als Bestandteil des erfindungs-

gemäßen Katalysatorensystems nicht mehr zum Tragen kommen. Ganz im Gegenteil werden dadurch sogar noch, verglichen mit den bekannten Katalysatoren, eine Reihe zusätzlicher Vorteile erzielt. Die unerwartet hohe Gesamtaktivität und -selektivität sowie Alterungsbeständigkeit dieses Katalysatorensystems bei der selektiven Hydrierung stark ungesättigter Verbindungen in Gegenwart von Alkenen, Alkadienen und/oder Aromaten führt zu einer höheren Stabilität und Flexibilität des damit durchgeführten Hydrierprozesses, ergibt längere Katalysatorlaufzeiten und ermöglicht außerdem noch höhere Belastungen und, wenn erforderlich, niedrigere Restgehalte der störenden Verbindungen. Vorteilhaft ist weiter, daß sich durch die Anwendung des erfindungsgemäßen Katalysatorensystems auch ggf. erwünschte Nebenreaktionen, wie die Bindungsisomerisierung der Butene, gezielt begünstigen lassen. Wird z. B. die Oberflächenacidität und der SiO_2 -Gehalt des 3. und insbesondere des 4. im Katalysatorensystem integrierten Katalysators vergleichsweise hoch gewählt, so kann die Bindungsisomerisierung des 1-Butens bei der Rest-Butadienentfernung aus Buten-Butan-Gemischen ohne Beeinträchtigung der Effektivität und Selektivität des Hydrierprozesses erheblich begünstigt werden.

Auf diese Weise wird eine für die Herstellung von AT-Benzin vorteilhaftere Zusammensetzung derartiger Stoffgemische und damit verbunden ein wesentlich effektiverer AT-Prozeß erzielt.

Die Herstellung der im Katalysatorensystem integrierten Katalysatoren erfolgt nach bekannten Verfahren. Geeignet ist beispielsweise die im folgenden beschriebene 3-stufige Herstellungstechnologie:

1. Das Hydrogel, Hydroxid, Oxyhydrat, Oxid oder ein daraus bestehendes, entsprechend zusammengesetztes Gemisch der Trägerbestandteile wird verformt. Geeignete Formen sind z. B. Tabletten, Kugeln, Stränge, Ringe oder Hohlstränge. Die hergestell-

ten Formlinge werden dann, ggf. nach dem Durchlaufen einer separaten Trockenstufe, bei Temperaturen zwischen 723 und 1473 K calciniert. Die notwendige Calciniertemperatur liegt um so höher, je kleiner die spezifische Oberfläche und je größer der Makroporenanteil des Katalysators sein soll. Für spezifische Oberflächen unter $100 \text{ m}^2/\text{g}$ sind in der Regel Glühtemperaturen von wenigstens 1173 K notwendig.

2. Das so gewonnene Trägermaterial wird anschließend mit einer Lösung getränkt, die das Palladium und ggf. vorgesehene Promotoren in Form wasserlöslicher Salze bzw. Komplexverbindungen enthält. Gut geeignet dafür sind beispielsweise die Nitrate. Nach dem Trocknen des Trärgutes werden aufgetränkte, thermisch instabile Verbindungen zweckmäßigerweise durch Calcination zersetzt. Im Falle der Nitrate erfolgt das in der Regel bei Temperaturen zwischen 700 und 770 K.

3. Die Katalysatoren werden normalerweise vor ihrer Anwendung reduziert. Als Reduktionsmittel können z. B. hydrazinhaltige Lösungen, Wasserstoff oder wasserstoffhaltige Gase dienen. Die Wasserstoffreduktion kann auch in situ durchgeführt werden. Für die Reduktion von Pd-Trägerkatalysatoren sind je nach Reduktionsmittel im allgemeinen Temperaturen zwischen 283 und 473 K ausreichend. Werden zur Tränkung thermisch sehr stabile Metallverbindungen verwendet, wie z. B. Chloride oder Chlorokomplexe, so erfolgt die Reduktion normalerweise sofort nach der Trocknung des Trärgutes. In diesem Falle sind gelöste, alkalische Reduktionsmittel, wie z. B. eine Hydrazinhydrat- oder eine alkalische Formaldehydlösung, günstiger oder in Gegenwart der unter den angegebenen Bedingungen nicht reduzierbaren Promotorkomponenten auch notwendig, da die enthaltenen bzw. freigesetzten Säureanionen und die gebildeten Salze nach der Reduktion ausgewaschen werden müssen. Die mit Wasser oder wässrigen Lösungen behandelten Katalysatoren werden abschließend nochmals gründlich getrocknet.

Vom Gesamtvolumen des Katalysatorensystems entfallen in Richtung des Produktstromes erfindungsgemäß

- auf den 1. Katalysator 0 bis 30 %,
- auf den 2. Katalysator 10 bis 80 %,
- auf den 3. Katalysator 20 bis 90 %,
- auf den 4. Katalysator 0 bis 50 %.

Die Katalysatorteilchenschüttung besitzt, unabhängig davon, ob es das Katalysatorensystem oder einen in diesem integrierten Katalysator betrifft, erfindungsgemäß vorzugsweise einen Leer-
raumanteil zwischen 0,33 und 0,50 sowie ein Verhältnis zwischen der geometrischen Oberfläche der Teilchen in der Schüttung zu der diese seitlich begrenzenden Reaktorwand- oder Rohrwandfläche von wenigstens 8, insbesondere von wenigstens 10. Typisch für die geometrische Oberfläche der Teilchen in der Schüttung sind unter technischen Bedingungen z. B. Werte zwischen 800 und 1500 m²/m³ Katalysator. Gut geeignete Katalysatorformen sind Kugeln, Tabletten, Ringe, Stränge und Hohlstränge unterschiedlicher Querschnittsformen oder Splitt.

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Katalysatorensystems erfolgt in Röhren- oder Vollraumreaktoren. In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Anwendungsform werden die im Katalysatorensystem integrierten Katalysatoren in einem Röhrenreaktor in unmittelbar übereinanderliegenden, in jedem Rohr gleichartigen und gleichhohen Schichtenfolgen angeordnet.

Eine andere günstige Anwendungsform des Katalysatorensystems besteht erfindungsgemäß darin, daß die im System integrierten Katalysatoren separat in einem oder mehreren, übereinanderliegenden oder in Reihe geschalteten, weitestgehend adiabatisch betriebenen Vollraum- oder sog. Schüttbettreaktoren bzw. Schüttbetten angeordnet sind. Im Gegensatz zum Röhrenreaktor ist es in diesem Falle vorteilhaft, wenn den einzelnen Katalysatoren bzw. Schüttbetten oder Vollraumreaktoren Wärmetauscher zur Ab-

führung wenigstens eines Teils der freigesetzten Hydrierwärme und/oder zur Einstellung einer günstigen Eintrittstemperatur für das nachfolgende Katalysatorbett zwischengeschaltet sind. Die erforderliche Hydriergasmenge wird am Eingang des Reaktors bzw. vor dem 1. Katalysatorbett, vorzugsweise aber in mehreren Teilmengen vor bzw. zwischen den einzelnen Katalysatorbetten, mengen- oder druckgeregelt zugeführt. Außerdem ist es unter Umständen vorteilhaft, wenn ein Teil des flüssigen Einsatzproduktes erst nach dem 1. oder nach dem 1. und 2. Schüttbett zugeführt wird. Das trifft vor allem dann zu, wenn Kohlenwasserstoffgemische mit hohem Gehalt an stark ungesättigten Verbindungen in Gegenwart sehr reaktiver Komponenten verarbeitet werden müssen. In diesem Zusammenhang wurde gefunden, daß von den flüssigen und/oder gasförmigen Einsatzprodukten vorzugsweise 20 bis 50 % erst nach dem 1. und ggf. bis zu 25 % erst nach dem 2. Katalysator bzw. Katalysatorschüttbett zugegeben werden.

Eine zweckmäßige und bevorzugte Vorrichtung zur Anwendung des erfindungsgemäßen Katalysatorensystems besteht aus einem oder mehreren Wärmetauschern zur Einstellung der Eintrittstemperatur, einem Röhrenreaktor, den mit diesem gekoppelten Kühlsystemen zur Abführung der Hydrierwärme sowie den notwendigen Rohrleitungen, der MSR- und Sicherheitstechnik. In den Rohren des Reaktors ist der Katalysator oder das Katalysatorensystem fest angeordnet. Im Reaktorkopf befindet sich ein Verteilersystem für die zugeführten flüssigen Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische und die Zuführung für den Wasserstoff bzw. das wasserstoffhaltige Hydriergas. Die Aufgabe der Verteilersysteme besteht in der gleichmäßigen Dosierung des Flüssigproduktes in alle mit Katalysator gefüllten Rohre. Gut geeignet dafür sind entsprechend kalibrierte Düsen oder Bohrungen, die in einer Platte über den Rohren angeordnet sind. Das Hydriergas wird in den Gasraum zwischen Verteilersystem und Rohrbündel mengen- bzw. druckgeregelt eingespeist.

Im Reaktorunterteil, dem sog. Reaktorsumpf, wird das selektiv hydrierte, flüssige Produktgemisch gesammelt und standgeregelt abgeführt. Außerdem können aus dem Gasraum desselben Gase, insbesondere Inertgase und/oder überschüssiges Hydriergas, mengengeregelt abgeleitet werden. Mantelseitig wird der Reaktor zur Abführung der freigesetzten Hydrierwärme gekühlt. Als Kühlmedium haben sich siedende Flüssigkeiten mit Siedetemperaturen unter Normaldruck bis ca. 400 K gut bewährt, wie z. B. olefinische und/oder gesättigte C_3 -, C_4 - oder C_5 -Kohlenwasserstoffe, Gemische derselben, Methanol oder Wasser.

Existiert in einer technischen Anlage ein geeigneter Kühlmittelkreislauf, kann der Reaktormantel direkt an diesen angeschlossen werden. Das Kühlsystem ermöglicht es, das Temperaturregime im Reaktor über den Kühlmitteldruck und ggf. über den Kühlmittelstand sehr gezielt zu beeinflussen und so den Hydrierprozeß zu steuern.

Eine andere zweckmäßige Vorrichtung zur Anwendung des Katalysatorsystems besteht aus den zur Einstellung der Reaktoreintrittstemperatur und den ggf. zur Abführung wenigstens eines Teiles der Hydrierwärme zwischen den Katalysatorbetten erforderlichen Wärmetauschern, einem mit 4 Betten ausgestatteten Vollraumreaktor, den notwendigen Rohrleitungen sowie der erforderlichen MSR- und Sicherheitstechnik. Die Schüttbetten im Reaktor befinden sich auf mit Drahtsieben geeigneter Maschenweite belegten Trägerrosten. In der Regel ist es günstig, wenn die Betten wie folgt aufgebaut sind:

Unmittelbar auf der Tragevorrichtung befindet sich eine ca. 10 bis 20 cm hohe Schicht aus Inertmaterial, darauf die eigentliche Katalysatorschüttung, die dann oben durch eine ebenfalls ca. 10 bis 20 cm hohe Inertmaterialsicht abgedeckt wird. Geeignete Inertmaterialien sind Formlinge aus Porzellan oder Korund, die größer als die Katalysatorteilchen sind. Zur möglichst gleichmäßigen Verteilung des zugeführten flüssigen Kohlenwas-

serstoffgemisches befindet sich über jedem Katalysatorbett ein Verteilersystem. Geeignet dafür sind beispielsweise Brausen, Düsensysteme oder entsprechend konstruierte Verteilerböden. Das überschüssige Hydriergas und das anfallende flüssige Produktgemisch werden, ggf. unter Zudosierung von Frischprodukten und Neueinstellung der Temperatur, dem nachfolgenden Katalysatorbett zugeführt. Es ist außerdem zweckmäßig die Vorrichtung so zu gestalten, daß wahlweise auch nur ein Teil des Katalysatorensystems bzw. der vorhandenen Katalysatorbetten betrieben werden kann. Dadurch läßt sich die Flexibilität des mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorensystem durchgeführten selektiven Hydrierprozesses noch erhöhen. Diese Möglichkeit bietet vor allem dann Vorteile, wenn die Menge und Zusammensetzung des Einsatzproduktes stark schwanken.

Erfindungsgemäß wird das Katalysatorensystem bevorzugt zur selektiven Hydrierung der Alkine und/oder Diene in olefinreichen C_3 - oder C_4 -Kohlenwasserstoffgemischen, insbesondere des Propins und Propadiens in C_3 -Fraktionen, der Alkine in butadien- und butenreichen C_4 -Fraktionen oder von Butadienresten in Buten-Butan-Gemischen eingesetzt.

Bei der C_3 -Selektivhydrierung wird das flüssige Kohlenwasserstoffgemisch und die erforderliche Hydriergasmenge im Gleichstrom von oben nach unten bei Temperaturen zwischen 273 und 353 K und einem Gesamtdruck zwischen 0,6 und 5,0 MPa mit einer auf Normbedingungen bezogenen Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase zwischen $1,5 \times 10^{-6}$ und $3,0 \times 10^{-5}$ m/s und der zugeführten Hydriergasphase zwischen $1,25 \times 10^{-6}$ und $2,0 \times 10^{-3}$ m/s sowie einer auf Normbedingungen und die jeweilige Einphasenströmung der zu- bzw. abgeführten Fluidmengen bezogenen mittleren effektiven Querschnittsströmungsgeschwindigkeit von 0,003 bis 0,5 m/s hinsichtlich der Flüssigphase und unter 15 m/s hinsichtlich der Hydriergasphase durch das fest in einem mantelseitig gekühlten Röhrenreaktor angeordnete Katalysatorensystem geleitet. Die auf das Gesamtkatalysatorvolumen bezogene C_3H_4 -Belastung beträgt dabei bis zu 100 mol/lh, vor-

zugsweise 5 bis 80 mol/lh, und das zugeführte Hydriergas enthält vorzugsweise wenigstens 65 Vol.-% Wasserstoff.

Die selektive Hydrierung stark ungesättigter Verbindungen in C₄-Kohlenwasserstoffgemischen erfolgt nach dem gleichen Prinzip bei Temperaturen zwischen 285 und 360 K und einem Gesamtdruck zwischen 0,3 und 3,5 MPa sowie einer auf Normbedingungen bezogenen Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase zwischen $1,3 \times 10^{-6}$ und $2,5 \times 10^{-5}$ m/s und der zugeführten Hydriergasphase zwischen $1,25 \times 10^{-6}$ und $2,0 \times 10^{-3}$ m/s und einer auf Normbedingungen und die jeweilige Einphasenströmung der zu- bzw. abgeführten Fluidmengen bezogenen mittleren effektiven Querschnittsströmungsgeschwindigkeit von 0,003 bis 0,5 m/s hinsichtlich der Flüssigphase und unter 15 m/s hinsichtlich der Hydriergasphase. Die Alkin- und/oder Alkadienbelastung liegt im Falle der C₄-Selektivhydrierung vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 55 mol/lh.

Mit sinkendem Gehalt der zu hydrierenden stark ungesättigten Verbindungen und steigender C-Atomzahl in den Molekülen werden zunehmend höhere Reaktortemperaturen, insbesondere Reaktoreintrittstemperaturen, bevorzugt. In diesem Zusammenhang wurde weiter gefunden, daß es vorteilhaft ist, wenn die Austrittstemperatur nicht wesentlich unter der am Eingang des Katalysatorsystems liegt, vorzugsweise aber bis zu 50 K, insbesondere bis zu 25 K höher ist und daß das Temperaturmaximum in der Katalysatorschüttung wenigstens ca. 10 K unter der kritischen Temperatur der im Reaktionsgemisch enthaltenen Hauptkomponenten liegt. Der Gesamtdruck muß wenigstens so hoch gehalten werden, daß bei dem gegebenen Temperaturregime im Reaktor die zugeführten bzw. durchgesetzten Kohlenwasserstoffe weitestgehend im flüssigen Zustand gehalten werden.

Gut geeignet ist das erfindungsgemäße Katalysatorsystem auch für die selektive Hydrierung der im Pyrolysebenzin, der sogenannten C₅-Fraktion der Kohlenwasserstoffpyrolyseprodukte, oder

ähnlich zusammengesetzten Kohlenwasserstoffgemischen enthalten stark ungesättigten Verbindungen. Diese Alkine, Diene, Polyene, Styrene und andere ähnlich reaktive ungesättigte Komponenten neigen stark zu Polymerisationsreaktionen und müssen deshalb weitestgehend entfernt werden, unabhängig davon, ob diese Gemische als VK-Komponenten, zur Aromatengewinnung oder andersweitig verwendet werden. Wichtig ist dabei, daß der hohe Alken- und vor allem Aromatengehalt des Pyrolysebenzins nicht wesentlich vermindert wird. Die Anwendung des Katalysatorensystems erfolgt dabei erfindungsgemäß bevorzugt in einem oder mehreren in Reihe geschalteten Vollraumreaktoren, wobei das Katalysatorensystem in wenigstens 2, insbesondere in 2 bis 4, separaten Schüttbetten angeordnet ist. Durchgeführt wird der selektive Hydrierprozeß vorzugsweise unter folgenden Bedingungen:

Das flüssige Kohlenwasserstoffgemisch rieselt im Gleichstrom mit dem zugeführten Hydriergas bei Temperaturen zwischen 280 und 600 K und einem Gesamtdruck zwischen 2,5 und 5,0 MPa mit einer auf Normbedingungen bezogenen Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase zwischen $1,5 \times 10^{-7}$ und $1,75 \times 10^{-6}$ m/s und der zugeführten Hydriergasphase zwischen $1,2 \times 10^{-5}$ und $3,2 \times 10^{-4}$ m/s sowie einer auf Normbedingungen und die jeweilige Einphasenströmung der zu- bzw. abgeführten Fluidmengen bezogenen mittleren effektiven Querschnittsströmungsgeschwindigkeit zwischen 0,001 und 0,02 m/s hinsichtlich der Flüssigphase und unter 4,0 m/s hinsichtlich der Hydriergasphase. Der Wasserstoffgehalt im Hydriergas beträgt vorzugsweise wenigstens 65 Vol.-%.

Einerseits besteht ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Katalysatorensystems darin, daß die selektive Hydrierung des Pyrolysebenzins ohne den einzelnen Katalysatorbetten zwischengeschaltete Wärmetauscher zur Abführung von Hydrierwärme, d. h. also insgesamt praktisch adiabatisch, betrieben werden kann.

Andererseits bietet die wenigstens teilweise Abführung der Hydrierwärme nach jedem Katalysatorschüttbett eine Reihe von zusätzlichen Vorteilen. Das trifft ganz besonders zu, wenn das eingesetzte Pyrolysebenzin einen hohen Gehalt an Alkinen, Dienen, Polyenen und Styrenen aufweist. Dadurch wird vor allem eine längere Laufzeit des Katalysatorensystems von Regeneration zu Regeneration und eine noch höhere Selektivität des Hydrierprozesses erreicht. In diesem Falle hat sich eine von Schüttbett zu Schüttbett um 5 bis 60 K ansteigende Eintrittstemperatur und ein Temperaturanstieg über das gesamte Katalysatorensystem von 25 bis 100 K als günstig erwiesen. Die Temperatur beim Eintritt in das Katalysatorensystem liegt vorzugsweise im Bereich von 330 bis 400 K.

Wichtig für eine hohe Effektivität der mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorensystem durchgeführten selektiven Hydrierprozesse ist auch eine hinreichende Homogenität der Katalysatorschüttung und der Strömungsverhältnisse innerhalb des Katalysatorensystems bzw. in den Reaktorrohren untereinander.

Mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorensystem wird die selektive Hydrierung stark ungesättigter Komponenten in alken-, alkydien- und/oder aromatenhaltigen Gemischen von Kohlenwasserstoffen mit mindestens 3 C-Atomen im Molekül ermöglicht, wobei die Konzentration der hochungesättigten Verbindungen in einem sehr breiten Bereich variieren kann. Durch erfindungsgemäße Variation der Katalysatoranteile der einzelnen Schichten sind hohe Selektivitäten sowohl bei erhöhten Konzentrationen der stark ungesättigten Verbindungen und hohen Flüssigproduktbelastungen ebenso wie bei sehr niedrigen Gehalten dieser Komponenten ohne Einschränkung hinsichtlich der erzielbaren Abbaugrade und der Laufzeiten der Katalysatoren erreichbar.

Die hohe Stabilität und Flexibilität des mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorensystem durchgeführten Hydrierprozesses kommt insbesondere auch in Verfahren zum Ausdruck, in denen,

bedingt durch diskontinuierliche Produktlagerungsprozesse, unvermeidbar plötzlich starke Schwankungen der Konzentration der zu hydrierenden stark ungesättigten Komponenten vorliegen.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand mehrerer Beispiele näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Ein Katalysatorensystem aus den in Tabelle 1 physikalisch und chemisch charakterisierten Katalysatoren A, G und I wurde in einen Röhrenreaktor, bestehend aus dem Reaktorkopf, dem mantel-seitig mit einem Kühlsystem gekoppelten Rohrbündelteil und dem behälterförmigen Reaktorsumpf, eingebaut.

Das in einem Wärmetauscher auf die gewünschte Eintrittstemperatur temperierte flüssige Kohlenwasserstoff-Einsatzprodukt wurde im Reaktorkopf mit Hilfe kalibrierter Düsen gleichmäßig auf alle Rohre verteilt. Die experimentell bei gleichem Flüssigkeitsvordruck zwischen den Düsen ermittelten Abweichungen der Dosiermengen betrugen weniger als $\pm 6 \%$.

Das erforderliche Hydriergas wurde druckgeregelt in den Gasraum zwischen der Düsenplatte und dem oberen Rohrbündelboden eingespeist.

In den Rohren, deren lichte Weite 51,2 mm und deren Länge 4000 mm betrug, war das Katalysatorensystem angeordnet. Als Auflage für jede Rohrfüllung diente eine Siebscheibe, die auf einem in einer Nut am unteren Ende der Rohrrinnenwand sitzenden Federring auflag und eine Maschenweite von ca. 3×3 mm aufwies.

Als Kühlmittel diente siedendes Propen, dessen Dämpfe aus dem oberen Mantelraum des Reaktors abgeleitet wurden.

Aus einem Vorratsbehälter gelangte das flüssige Kühlmittel standgeregelt in den Reaktor. Die Reaktoraustrittstemperatur wurde mit Hilfe des Kühlmitteldruckes geregelt. Im unteren, behälterförmigen Teil des Reaktors wurde das flüssige selektiv hydrierte Kohlenwasserstoffgemisch gesammelt und standgeregelt abgeführt.

Darüber hinaus wurde zeitweise aus dem Gasraum dieses Reaktorsumpfes auch Gas mengengeregelt entspannt.

Tabelle 1 - Zusammenstellung der Daten zur physikalisch-chemischen Charakterisierung der in den Beispielen verwendeten Katalysatoren

	A	B	C	D	E	F	G	H
Konzentration in Ma.-%								
Pd	0,31	0,37	0,50	0,52	0,53	0,58	0,63	0,75
Fe ₂ O ₃	0,03	0,16	0,04	0,03	0,09	0,03	0,04	0,13
NiO	-	-	-	-	-	0,16	-	-
CuO	-	-	0,08	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	0,06	-
SiO ₂	0,05	<0,1	0,31	<0,1	2,31	0,37	0,41	4,39
Na ₂ O	0,02	0,19	0,35	0,02	0,15	0,16	0,05	0,07
Röntgenstruktur des Trägers	α -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃ + chi Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃ + weiß γ -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃ + weiß γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃ + weiß α -Al ₂ O ₃
Spezifische Oberfläche in m ² /g	6,4	173	16,0	8,5	220	8,5	9,7	238
Porenvolumen in cm ³ /g	0,44	0,65	0,43	0,41	0,73	0,45	0,43	0,88
davon entfallen auf Poren mit Radien r								
r < 10 nm	0,02	0,35	0	0,01	0,42	0	0,01	0,48
10 < r < 50 nm	0	0,07	0,19	0,02	0,06	0,04	0,01	0,08
r > 50 nm	0,42	0,23	0,24	0,38	0,25	0,41	0,41	0,32
Oberflächenacidität in μ mol NH ₃ /m ²	1,64	0,89	0,80	2,17	1,19	2,17	2,31	1,98
F-Wert	0,092	0,147	0,073	0,095	0,138	0,099	0,103	0,183

Fortsetzung der Tabelle 1

	I	J	K	L	M	N	O	P
Konzentration in Ma.-%								
Pd	0,85	0,95	1,02	1,10	1,23	0,49	1,02	0,98
Fe ₂ O ₃	0,04	0,04	0,59	0,11	0,07	0,17	0,04	0,05
NiO	3,64	-	4,17	-	4,46	-	2,54	4,43
CuO	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	0,06	0,1	0,07	-	0,10	-	-	0,10
SiO	2,25	5,6	5,62	5,46	10,55	0,07	2,35	4,55
Na ₂ O	0,03	0,35	0,05	0,06	0,32	0,06	0,06	0,32
Röntgenstruktur des Trägers	α-Al ₂ O ₃ + weißig γ-Al ₂ O ₃ + Mullit	chi-Al ₂ O ₃ + weißig α-Quarz	α-Al ₂ O ₃ + weißig γ-Al ₂ O ₃ + Mullit	γ-Al ₂ O ₃ + weißig α-Quarz	γ-Al ₂ O ₃ + weißig Sillimanit	α-Al ₂ O ₃ + weißig γ-Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃ + weißig K-Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃ + weißig Mullit
Spezifische Oberfläche in m ² /g	11,6	106,0	12,4	257	58,0	14,7	6,1	5,8
Porenvolumen in cm ³ /g	0,39	0,31	0,34	1,00	0,62	0,42	0,39	0,43
davon entfallen auf Poren mit Radien r								
r < 10 nm	0,01	0,13	0,03	0,59	0,09	0,01	0	0,01
10 < r < 50 nm	0,04	0,02	0,04	0,07	0,20	0,04	0,01	0,01
r > 50 nm	0,34	0,11	0,27	0,34	0,34	0,37	0,38	0,41
Oberflächenacidität in μmol NH ₃ /m ²	7,45	1,23	8,1	2,21	14,21	5,73	3,07	1,88
F-Wert	0,065	0,134	0,076	0,210	0,079	0,09	0,14	0,13

Die analytische Kontrolle des Hydrierprozesses erfolgte sowohl für die Einsatz- als auch Endprodukte mit Hilfe bekannter gaschromatographischer Analysemethoden. Das Hydriergas enthielt im Durchschnitt 90,0 Vol.-% Wasserstoff.

Das eingesetzte Katalysatorensystem ist in Tab. 2 charakterisiert, wobei die Folge der im Reaktor in unmittelbar übereinanderliegenden Schichten angeordneten Katalysatoren in Richtung des Produktstromes, d. h. von oben nach unten angegeben ist.

Tabelle 2

Katalysator gemäß Tab. 1	Form	Leerraum- anteil	Verhältnis geometrische Oberfläche/ Rohrwandfläche	Anteil am Gesamt- volumen %
A	Pillen	0,442	10,67	12
G	Pillen	0,394	11,68	21
I	Kugeln	0,345	16,28	67

Charakteristische Parameter und Ergebnisse des unter den erfindungsgemäßen Verfahrensbedingungen bei einem Systemdruck von 1,58 bis 1,63 MPa durchgeführten Hydrierprozesses sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Die mittlere effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase stieg in Richtung des Produktstromes um ca. 30 %.

Die differentielle Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Gasphase nahm innerhalb des Katalysatorensystems in Richtung des Produktstromes ab und betrug am Ausgang < 45 % des Eingangswertes.

Die Selektivität wurde aus der Änderung der Propenkonzentration bezogen auf umgesetztes C_3H_4 berechnet. Der C_3H_4 -Restgehalt des hydrierten Produktes war in allen Fällen < 10 ppm, d. h. der Umsetzungsgrad betrug > 99,7 %.

Tabelle 3

Temperatur in K	$10^6 \times W_A$ in m/s	$10^2 \times W_{qu}$ eff. in m/s	C_3H_4 - Belastung in mol/lh	C_3H_8 in Ma.-%	C_3H_4 in Ma.-%	Selektivität in % der Theorie
	C_3 liq.	HY.-Gas E	C_3 liq.	HY.-Gas E	A	E
301	4,23	72,2	3,66	66,9	4,69	3,91 + 76,21
301	6,34	205	5,49	177	5,38	4,32 + 54,63
307	10,57	304	9,15	264	5,27	6,61 + 81,09
307	10,57	386	9,15	335	6,25	8,39 + 79,98
309	10,57	530	9,15	459	7,12	10,5 + 69,04
309	10,04	672	8,69	409	6,83	10,8 + 68,98

W_A - Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der zugeführten Fluidmengen unter Normbedingungen und bei Einphasenströmung

W_{qu} eff. - mittlere effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit bezüglich der unter Normbedingungen zugeführten Fluidmengen bei Einphasenströmung

E - Eingang

A - Ausgang

Beispiel 2

Die Katalysatoren A, G und M aus Tab. 1 wurden einer katalytischen Testung in einem Rieselphaselaborreaktor unterzogen.

Der Reaktor bestand aus einem Doppelmantelrohr, wobei der Reaktionsraum von 10 mm Durchmesser und 250 mm Höhe von einem äußeren Kühlmantel über die gesamte Länge umgeben war.

Als Kühlmedium diente thermostatiertes Wasser, das durch Zwangsumlauf den Mantelraum von unten nach oben durchströmte.

Die Reaktorfüllung bestand aus dem Katalysatorensystem mit einem Gesamtvolumen von 16 ml und einer darüberliegenden Schicht von ca. 4 ml inertem Trägermaterial.

Die Katalysatoren wurden in Form von Splitt der Korngröße 1,25 - 2,00 mm und das Inertmaterial als Splitt der Korngröße 0,8 - 1,00 mm unmittelbar übereinanderliegend eingebaut.

Die flüssige C_3 -Fraktion wurde mit Raumtemperatur von oben auf das Inertmaterial geleitet. Dabei wurde die Fraktion auf Reaktionstemperatur gebracht.

Am Reaktoreingang wurde das Hydriergas mengengeregt einge-speist. Mit einem geringen Stickstoffstrom, der in den gasförmigen Teil des katalysatorfreien Reaktorsumpfraumes dosiert wurde, wurde der Systemdruck bei 1,50 MPa konstant gehalten. Aus dem Reaktorsumpf erfolgte die standgeregelte Ableitung der hydrierten flüssigen C_3 -Fraktion.

Das Katalysatorensystem ist in Tab. 4 charakterisiert, wobei die Folge der im Reaktor angeordneten Katalysatoren in Richtung des Produktstromes von oben nach unten angegeben ist.

Tabelle 4

Katalysator gemäß Tab. 1	Leerraum- anteil	Verhältnis geometrische Oberfläche/ Rohrwand- fläche	Anteil am Gesamt- volumen %
A	0,48	7,39	30
G	0,45	7,48	20
M	0,40	8,12	50

Das eingesetzte Hydriergas enthielt 98 Vol.-% Wasserstoff.

Charakteristische Parameter und Versuchsergebnisse sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

In einem Langzeitversuch, in dem jeweils nach 8-stündigem Betrieb der Reaktor abgestellt, inertisiert und danach wieder in Betrieb genommen wurde, konnten konstante Hydrierergebnisse erhalten werden. Der Test wurde nach 120 Stunden abgebrochen.

Das hydrierte Produkt enthielt in allen Fällen < 10 ppm C_3H_4 . Die mittlere effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase stieg in Richtung des Produktstromes um ca. 20 %. Die differentielle Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Gasphase nahm innerhalb des Katalysatorensystems in Richtung des Produktstromes ab und betrug am Ausgang < 8 % des Eingangswertes.

Tabelle 5

Tempe- ratur in K	$10^6 \times W_A$ in m/s		$10^3 \times W_{qu}$ eff. in m/s		$C_3H_4^-$ Belastung mol/lh	C_3H_8 in Ma.-% Eing.	C_3H_4 in Ma.-% Eing.	Selektiviti- tät in % der Theorie	
	C_3 liq.	Hy.-Gas Eing.	C_3 liq.	Hy.-Gas Eing.					
303	2,22	158	3,0	210	55,66	51,68	68,63	17,81	+ 60,98
303	2,77	198	3,7	230	69,55	51,68	54,64	17,81	+ 83,38
308	3,33	220	4,4	290	83,48	51,68	55,69	17,81	+ 77,48
308	3,88	231	5,2	310	87,63	52,11	56,06	16,06	+ 75,34
308	4,44	285	5,9	380	100,13	52,11	57,75	16,02	+ 64,79

Beispiel 3

Zur Hydrierung eines butadienhaltigen Buten/Butan-Gemisches wurden die in Tab. 1 charakterisierten Katalysatoren D und I in eine, analog der im Beispiel 1 beschriebenen, Apparatur eingebaut, wobei jedoch die lichte Weite der Reaktorrohre 49 mm betrug und als Kühlmittel siedendes i-Butan verwendet wurde. Der im Flüssiggas enthaltene C_3 - und C_5 -Kohlenwasserstoffanteil betrug $< 0,1$ Ma.-% und wurde vernachlässigt. Das Hydriergas enthielt im Durchschnitt 94,4 Vol.-% Wasserstoff.

Das eingesetzte Katalysatorensystem ist in Tab. 6 charakterisiert, wobei die Folge der im Reaktor in unmittelbar übereinanderliegenden Schichten angeordneten Katalysatoren in Richtung des Produktstromes, d. h. von oben nach unten angegeben ist.

Tabelle 6

Katalysator gemäß Tab. 1	Form	Leerraum- anteil	Verhältnis geometrische Oberfläche/ Rohrwandfläche	Anteil am Gesamt- volumen %
D	Pillen	0,394	11,6	20,8
I	Kugeln	0,345	16,8	79,2

Charakteristische Parameter und Ergebnisse des unter den erfindungsgemäßen Verfahrensbedingungen bei einem Systemdruck von 0,9 bis 1,15 MPa durchgeführten Hydrierprozesses sind in Tab. 7 zusammengefaßt.

Die mittlere effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase stieg in Richtung des Produktstromes um ca. 15 %.

Die differentielle Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Gasphase nahm innerhalb des Katalysatorensystems in Richtung des Produktstromes ab und betrug am Ausgang < 33 % des Eingangswertes.

Die Selektivität wurde aus der Änderung der Butenanteile bezogen auf umgesetztes Butadien berechnet. Der Butadienrestgehalt des hydrierten Produktes war in allen Fällen < 10 ppm, d. h. der Umsetzungsgrad betrug $> 99,7$ %.

Tabelle 7

Temperatur	$10^6 \times W_A$		$10^2 \times W_q$		Buta- dien- belas- tung	i-Buten		Buten-1		Buten-2		Buta- dien	Selek- tivit. in % der Theo- rie	Isomerisie- rung
	(K)	(m/s)	(m/s)	mol/lh (%)		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)			
	E	A	C ₄ liq.	E	HY.- Gas	E	A	E	A	E	A	E		
304	314	3,51	54,9	3,69	57,8	4,15	<0,01	<0,01	41,52	36,42	24,34	30,22	2,54	+30,71 -5,10 +5,88
304	314	4,68	77,3	4,93	81,4	7,01	<0,01	<0,01	41,03	37,86	26,27	30,94	3,22	+46,60 -3,17 +4,67
304	314	5,85	83,3	6,16	87,7	8,39	<0,01	<0,01	40,86	36,43	25,23	31,41	3,08	+56,82 -4,43 +6,18
304	314	5,85	94,6	6,16	99,6	9,53	<0,01	<0,01	38,80	34,96	25,17	31,40	3,50	+68,29 -3,83 +6,23
306	311	4,69	12,8	4,94	13,5	1,16	<0,01	<0,01	42,19	38,49	27,24	31,11	0,41	+41,46 -3,70 +3,87
306	313	6,78	44,6	7,15	46,9	4,49	<0,01	<0,01	41,73	37,79	24,09	28,50	1,42	+33,80 -3,94 +4,42
306	314	7,02	85,0	7,39	89,5	8,11	<0,01	<0,01	41,52	38,22	24,34	28,99	2,48	+54,44 -3,30 +4,65
304	319	8,18	145,3	8,62	153,0	13,87	4,06	4,18	43,66	38,43	23,20	29,83	3,64	+41,76 -5,23 +6,63
304	314	8,89	122,7	9,36	129,2	11,71	1,56	1,54	44,47	41,82	25,07	29,01	2,83	+44,88 -2,65 +3,94

Beispiel 4

In einer Pilotanlage, deren Betrieb im by-pass zum technischen Reaktor erfolgte, wurde ein Katalysatorensystem von oben nach unten, bestehend aus den Katalysatoren A, F, K und M der Tabelle 1, in unmittelbar übereinanderliegenden Schichten verwendet.

Der Reaktor bestand aus einem mantelseitig gekühlten Reaktionsrohr mit einer lichten Weite von 24 mm und einer Länge von 5300 mm.

Die in einem Wärmeübertrager temperierte flüssige butadienhaltige Kohlenwasserstofffraktion wurde von oben durch eine Düse eingespritzt und gleichzeitig das Hydriergas druckgeregelt in den Gasraum des Reaktorkopfes eingespeist, so daß die zu hydrierende Fraktion im Gleichstrom mit der wasserstoffhaltigen Atmosphäre das Katalysatorensystem durchströmte. Die hydrierte Fraktion wurde aus dem unteren katalysatorfreien Reaktorteil standgeregelt abgeleitet.

Die Abführung der Hydrierwärme erfolgte mit siedendem i-Butan im mantelseitigen Kühlsystem.

Der im Flüssiggas enthaltene C_3 - und C_5 -Kohlenwasserstoffanteil betrug $< 0,1$ Ma.-% und wurde vernachlässigt. Das Hydriergas enthielt durchschnittlich 93,2 Vol.-% Wasserstoff.

Das Katalysatorensystem ist in Tab. 8 charakterisiert, wobei die Folge der im Reaktor angeordneten Katalysatoren in Richtung des Produktstromes von oben nach unten angegeben ist.

Tabelle 8

Katalysator gemäß Tab. 1	Form	Leerraum- anteil	Verhältnis geometrische Oberfläche/ Rohrwand- fläche	Anteil am Gesamt- volumen %
A	Pillen	0,442	5,43	12
F	Pillen	0,394	5,94	20
K	Kugeln	0,345	8,28	51
M	Kugeln	0,330	9,27	17

In Tabelle 9 sind die charakteristischen Ergebnisse, die mit diesem Katalysatorensystem unter den erfindungsgemäßen Verfahrensbedingungen erzielt wurden, dargestellt.

Die mittlere effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit nahm in Richtung des Produktstromes um ca. 35 % zu. Die Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Gasphase am Reaktorausgang betrug 20 bis 38 % des Wertes am Reaktoreingang.

Im Verlauf des Versuches waren keine Alterungserscheinungen erkennbar. Die relativ hohen Butadienbelastungen konnten im geraden Durchgang ohne Rückführung von hydriertem Produkt praktisch vollständig hydriert werden. Die Butenzunahme betrug durchschnittlich 45 % des aus der Butadienumwandlung theoretisch möglichen Gewinns bei Butadienrestgehalten von < 10 ppm.

Der Versuchsbetrieb zeigte unter den geprüften Verfahrensbedingungen konstante Hydrier- und Hydroisomerisierungsreaktionen.

Störungen traten weder im Rieselphasenprozeß selbst noch am Katalysatorensystem auf.

Die nach Beendigung des Versuches ausgebauten Katalysatoren enthielten Kohlenstoffgehalte zwischen 1 und 2 Ma.-%.

Tabelle 9

Temperatur	$10^6 \times W_A$	$10^2 \times W_q$ eff.	Butadienbelastung	i-Buten	Buten-1	Buten-2	Butadien	Selektivität in % der Theorie	Isomerisierung
(K)	(m/s)	(m/s)	mol/lh	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(Δ%)
E	A	C ₄ liq.	Hy.-Gas	E	A	E	A	E	Bu-ten-1 Bu-ten-2
298 311	4,95	363	7,26 43,4	27,72	40,92 40,85	22,90 19,91	10,63 17,98	9,98 +43,19	-2,99 + 7,35
295 311	7,10	498	8,48 59,4	36,39	40,74 40,88	22,91 16,38	9,49 20,26	11,23 +39,00	-6,53 +10,77
295 311	8,12	381	9,69 45,5	37,11	40,36 40,35	23,34 17,70	11,31 21,56	10,02 +46,01	-5,64 +10,25
295 315	10,14	639	12,11 76,3	56,06	38,83 38,78	22,71 17,83	10,06 21,29	12,11 +52,02	-4,88 +11,23

Z 6 1 1 0 5

Beispiel 5

In einen standardisierten Rieselfase-Technikums-Reaktor mit einer lichten Weite von 45 mm wurde ein Katalysatorensystem eingebaut, das aus den in Tabelle 1 charakterisierten Katalysatoren B, E, H und L bestand.

Die in Reihe angeordneten 4 Katalysatorbetten wurden durch Inertmaterialsichten von jeweils 50 mm Höhe voneinander getrennt.

Das flüssige Pyrolysebenzin wurde bei Reaktoreintrittstemperaturen von 290 bis 304 K zusammen mit dem Hydriergas, das 95,6 Vol.-% H_2 enthielt, durch die Katalysatorbetten des Reaktors von oben nach unten geleitet.

Nach Kühlung und Entspannung des selektiv hydrierten Pyrolysebenzins folgten in bestimmten Zeitintervallen die analytischen Untersuchungen mit an sich bekannten Analysenmethoden.

Der ungesättigte Charakter des Einsatzproduktes war vor allem durch folgende Verbindungen und Qualitätswerte gekennzeichnet:

- aliphatische und cyclische Diene:	14,49	Ma.-%
davon Pentadien (1,3) und Cyclopentadien	4,45	Ma.-%
Dicyclopentadien	3,88	Ma.-%
- aromatische Olefine	9,31	Ma.-%
davon Styren	5,37	Ma.-%
Inden	1,88	Ma.-%
- Bromverbrauch	56,6	g Br/100 ml
- Dienzahl	36,2	g Br_2 /100 g

Das für die Selektivhydrierung des Pyrolysebenzins eingesetzte Katalysatorensystem ist in Tabelle 10 durch einige wesentliche

Kennwerte charakterisiert, wobei die Folge der Katalysatoren in Richtung des Produktstromes angegeben ist.

Tabelle 10

Kennwerte der verwendeten Katalysatoren:

Katalysator gemäß Tab. 1	Leerraum- anteil	Anteil am Gesamtvolumen %
B	0,373	20
E	0,368	25
G	0,355	25
J	0,349	30

Aus Tab. 10 ist ersichtlich, daß die Oberflächenströmungsgeschwindigkeit und die mittlere effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase zunehmen.

In Tab. 11 sind charakteristische Parameter und Ergebnisse der unter erfindungsgemäßen Bedingungen durchgeführten Selektivhydrierung des Pyrolysebenzins angegeben. Die dargestellten Werte sind Durchschnittswerte über jeweils 240 Betriebsstunden.

Daraus ist ersichtlich, daß bei relativ niedrigen Reaktoreingangstemperaturen eine hohe Aktivität und Selektivität beim Abbau des Bromverbrauchs und der Dienzahl des Pyrolysebenzins erreicht wurde.

Tabelle 11

Versuchsbedingungen und Ergebnisse der Selektivhydrierung des Pyrolysebenzins

Reaktor- eintritts- temperatur (K)	Druck (MPa)	$10^6 \times W_A$		$10^3 \times W_q$ eff.		Abbau (%)	
		(m/s)		(m/s)			
		Pybi	Hy.-Gas E	Pybi	Hy.-Gas E	Bromverbrauch	Dienzahl
290	4	0,6	77,8	1,45	170	68,0	98,1
293	4	0,6	77,3	1,44	168	67,3	98,0
298	4	0,7	85,0	1,60	184	70,1	98,3
301	4	0,7	85,6	1,63	192	72,2	98,5
304	4	0,8	88,0	1,69	203	73,5	98,9

Beispiel 6

In den im Beispiel 2 beschriebenen Versuchsreaktor wurde ein aus den Katalysatoren C und J bestehendes Katalysatorensystem in Form von Splitt mit einer Körnung zwischen 1,25 und 2,0 mm eingebaut. Die zur Charakterisierung des Katalysatorensystems erforderlichen Angaben enthält Tab. 12. Die angegebene Reihenfolge entspricht der Richtung des Produktstromes.

Tabelle 12

	Katalysa- torbezeich- nung gemäß Tab. 1	Leerraum- anteil	Verhältnis geometri- sche Ober- fläche/ Rohrwand- fläche	Volumen- anteil %
1. Katalysator	C	0,46	7,43	37,5
2. Katalysator	J	0,41	7,87	62,5

Das Katalysatorensystem wurde zur selektiven Hydrierung der C₅-Alkine in einer C₅-Isoprenfraktion eingesetzt.

Zur Einstellung der Reaktoreintrittstemperatur wurde dem Reaktor ein Wärmetauscher vorgeschaltet. Der Reaktordruck wurde konstant bei 0,4 MPa gehalten. Die übrigen Bedingungen sind zusammen mit für diese Verfahrensvariante charakteristischen Ergebnissen in Tab. 13 zusammengefaßt. Als Maß für die Selektivität des Hydrierprozesses ist die auf die Einsatzmenge bezogene Isoprenbilanz angegeben. Das verwendete Hydriergas enthielt 92,0 Vol.-% Wasserstoff. Die Zusammensetzung sowohl des Einsatzproduktes als auch des aus dem Reaktor abgeführten Katalysats wurde gaschromatographisch bestimmt.

Tabelle 13

Temperatur	in K		
Reaktoreingang		305	
Rektorausgang		316	
$10^6 \times W_A$	in m/s		
KW-Fraktion		2,81	
Hydriergas Reaktoreingang		5,43	
$10^{-3} \times W_{q \text{ eff.}}$	in m/s		
KW-Fraktion		3,88	
Hydriergas Reaktoreingang		7,42	
C_5 -Alkinbelastung	in mol/lh	1,10	
Konzentrationen	in Ma.-%	Reaktor- eingang	Reaktor- ausgang
Pentadien		0,80	0,80
Cyclopentadien		1,13	1,13
Isopren		95,18	94,42
Isoprenbilanz	in Ma.-%	- 0,80	

Die Konzentration an Pentin-1, Pentin-2 und 2-Methylbuten-1-in-3 lag im hydrierten Produkt unter der Nachweisgrenze, d. h. sie betrug je $< 0,01$ Ma.-%.

Die mittlere effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase stieg in Richtung des Produktstromes um ca. 12 %.

Die differentielle Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Gasphase nahm innerhalb des Katalysatorensystems in Richtung des Produktstromes ab und betrug am Rektorausgang ca. 60 % des Eingangswertes.

Die Isoprenbilanz wurde aus der Änderung der Isoprenkonzentration bezogen auf eingesetztes Isopren berechnet.

Beispiel 7 (Vergleichsversuch)

In der im Beispiel 2 beschriebenen Versuchsanordnung wurden mit C_3H_4 -reichen Propen/Propan-Fractionen Vergleichsversuche zur selektiven Hydrierung des Propins und Propadiens durchgeföhrt.

Analog zu Beispiel 2 enthielt das verwendete Hydriergas 98 Vol.-% Wasserstoff, und der Systemdruck betrug 1,5 MPa.

Die im Katalysatorensystem in Form von Splitt verwendeten Katalysatoren sind in Tabelle 14 charakterisiert, wobei die angegebene Reihenfolge der Richtung des Produktstromes von oben nach unten entspricht.

Tabelle 14

Katalysator gemäß Tab. 1	Leerraum- anteil	Verhältnis zwischen geometrischer Oberfläche und Rohrwandfläche
N	0,40	8,12
O	0,48	7,39
P	0,45	7,48

Vergleichsversuch I

Die prozentualen Anteile innerhalb des verwendeten Katalysatorensystems betrugen 7 % des Katalysators N für die obere und 93 % des Katalysators O für die untere Schicht.

Charakteristische Parameter und Versuchsergebnisse sind in Tab. 15 zusammengefaßt.

Es zeigte sich, daß eine deutliche Abhängigkeit der Selektivität von der C_3H_4 -Belastung vorhanden ist. Beim Überschrei-

ten von ca. 50 mol/lh C_3H_4 nimmt sie rasch ab und es entstehen sogar Propenverluste. Der Umsatz erfolgt so rasch, daß mit Variation der Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Gasphase keine Verbesserung des Hydrierverhaltens erreicht werden konnte. C_3H_4 -Restkonzentrationen > 100 ppm waren eine Folge davon.

Vergleichsversuch II

Die prozentualen Anteile der 2 Katalysatoren innerhalb des verwendeten Katalysatorensystems betrugen 70 % für den Katalysator N als obere Schicht und 30 % für den Katalysator P als untere Schicht.

Charakteristische Parameter und Versuchsergebnisse sind in Tab. 15 zusammengefaßt.

Es zeigte sich, daß die Gesamtaktivität des verwendeten Katalysatorensystems zu gering ist. Bereits mittlere C_3H_4 -Belastungen konnten nicht konstant auf Werte < 100 ppm abgebaut werden, während bei hohen C_3H_4 -Belastungen eine vollständige Entfernung auch mit relativ großem Wasserstoffüberschuß überhaupt nicht möglich ist.

Tabelle 15

Temperatur in K	$10^6 \times W_A$ in m/s		$10^3 \times W_q$ eff. in m/s		$C_3H_4^-$ Belastung	C_3H_8 in Ma.-%		C_3H_4		Selektivität in % der Theorie
	C_3 liq.	$HY.-$ Gas E	C_3 liq.	$HY.-$ Gas E		E	A	in Ma.-%	in ppm	
I										
303	2,31	98	3,56	150	27,25	4,51	10,61	8,72	<100	+ 30,05
305	2,31	162	3,56	250	38,25	3,98	11,94	12,24	<100	+ 35,00
308	3,47	243	5,34	370	57,38	3,98	16,20	12,24	203	+ 0
308	3,47	424	5,34	650	83,48	51,68	70,21	17,81	630	- 4,38
313	4,63	566	7,12	860	111,31	51,68	70,93	17,81	852	- 8,59
II										
305	2,14	107	3,55	180	27,25	4,51	8,32	8,72	250	+ 55,96
308	3,21	490	5,34	810	83,48	51,68	60,43	17,81	6900	+ 47,00
310	4,27	256	7,12	420	54,50	4,51	9,52	8,72	530	+ 41,97
313	4,27	870	7,12	144	111,31	51,68	72,42	17,81	8400	- 21,17

Erfindungsanspruch

1. Katalysatorensystem für selektive Rieselphasenhydrierprozesse, das aus fest angeordneten Pd/Al₂O₃-Trägerkatalysatoren besteht, die ggf. Eisenmetalle und/oder Elemente der 1. Nebengruppe des PSE in elementarer oder chemisch gebundener Form als Promotoren enthalten und bei Temperaturen zwischen 273 und 670 K sowie Drücken unter 7,0 MPa in Röhren- oder Schüttbettreaktoren angewendet werden, gekennzeichnet dadurch, daß die im Katalysatorensystem integrierten Katalysatoren 0,1 bis 2,5 Ma.-% Pd, $\leq$ 0,1 bis 20 Ma.-% Silicium- und/oder Erdalkalimetallverbindungen, berechnet als SiO₂ bzw. CaO, bis zu 1,0 Ma.-% Alkaliverbindungen, berechnet als Na₂O, in der Summe bis zu 6,0 Ma.-% Promotoren und wenigstens 75 % Al₂O₃ enthalten, eine spezifische Oberfläche zwischen 1 und 350 m²/g, ein Porenvolumen zwischen 0,25 und 1,2 cm³/g mit einem auf Makroporen mit Radien über 50 nm entfallenden Anteil von mindestens 10 % und eine nach der NH₃-Chemisorptionsmethode bestimmte Oberflächenacidität zwischen 0,1 und 25 μ mol NH₃/m² besitzen sowie eine, auf eine maximal 2 mm starke periphere Randzone der Katalysatorformlinge beschränkte, Pd-Verteilung mit nach der CO-Chemisorptionsmethode bestimmten F-Werten zwischen 0,05 und 0,25 aufweisen und daß das Katalysatorensystem aus wenigstens 2 unterschiedlichen, teilchenförmigen Katalysatoren besteht und innerhalb des Katalysatorensystems in Richtung des Produktstromes die spezifische Oberfläche, die Oberflächen-

acidität, der Pd-Gehalt, der SiO_2 -Gehalt und/oder der Promotierungsgrad der Katalysatoren zunehmen, in allen Teilen des Katalysatorensystems der mittlere Leerraumanteil 0,33 bis 0,7 und das Verhältnis der geometrischen Oberfläche der Teilchen in der Schüttung zu der diese seitlich begrenzenden Reaktor- bzw. Rohrwandfläche wenigstens 5 beträgt und das Katalysatorensystem in einem oder mehreren Reaktoren in mehreren Schichten oder Betten angeordnet ist.

2. Katalysatorensystem nach Punkt 1., gekennzeichnet dadurch, daß das System aus 2 bis 4 unterschiedlichen Katalysatoren besteht und daß in Richtung des Produktstromes vom Gesamtkatalysatorvolumen
 - auf den 1. Katalysator 0 bis 30 %,
 - auf den 2. Katalysator 10 bis 80 %,
 - auf den 3. Katalysator 20 bis 90 % und
 - auf den 4. Katalysator 0 bis 50 %entfallen.
3. Katalysatorensystem nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß in Richtung des Produktstromes
 - der 1. Katalysator höchstens 0,65 Ma.-% Pd, höchstens 0,25 Ma.-% Promotoren und weniger als 5 Ma.-% SiO_2 enthält sowie eine Oberflächenacidität von höchstens $8 \mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$ besitzt,
 - der 2. Katalysator bis zu 1,0 Ma.-% Pd, höchstens 5,0 Ma.-% Promotoren und höchstens 7,5 Ma.-% SiO_2 enthält sowie eine Oberflächenacidität bis zu $10,0 \mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$ besitzt,
 - der 3. Katalysator 0,5 bis 1,5 Ma.-% Pd, 0,5 bis 5,0 Ma.-% Promotoren und höchstens 10 Ma.-% SiO_2 enthält und eine Oberflächenacidität zwischen 1 und $10 \mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$ besitzt und

der 4. Katalysator wenigstens 0,8 Ma.-% Pd, 2,0 bis 6,0 Ma.-% Promotoren und höchstens 15,0 Ma.-% SiO_2 enthält sowie eine Oberflächenacidität bis zu $20 \mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$ besitzt.

4. Katalysatorensystem nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch,
daß als Promotoren die Elemente Fe, Ni, Cu und/oder Ag in metallischer oder chemisch gebundener Form enthalten sind.
5. Katalysatorensystem nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch,
daß in Richtung des Produktstromes der 1. und 2. Katalysator nicht promotiert sind.
6. Katalysatorensystem nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch,
daß in Richtung des Produktstromes der 1. und 2. Katalysator Cu und/oder Ag enthalten und frei von metallischem Fe, Co und/oder Ni sind.
7. Katalysatorensystem nach Punkt 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch,
daß der 3. und insbesondere der 4. Katalysator vorzugsweise mehrfach durch wenigstens je eine Komponente aus der Eisen- und der 1. Nebengruppe des PSE promotiert sind, wobei die Eisenmetalle in oxidischer und die Elemente der 1. Nebengruppe in metallischer Form vorliegen.
8. Katalysatorensystem nach Punkt 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch,
daß die im System integrierten Katalysatoren höchstens 0,7 Ma.-% Alkalimetallverbindungen, berechnet als Na_2O , und höchstens 5,0 Ma.-% CaO in Form von Calcium- und/oder Magnesiumverbindungen enthalten, wobei mit den üblichen

röntgenographischen Methoden zur Strukturbestimmung kein Magnesium-Al-spinell oder Calciumaluminat nachgewiesen werden kann und die Katalysatoren in den unteren Schichten des Systems kein Erdalkalimetall enthalten.

9. Katalysatorensystem nach Punkt 1 bis 8, gekennzeichnet dadurch,

daß das Al_2O_3 in Form der gamma-, chi-, delta-, theta-, kappa- und/oder alpha-Modifikation und das SiO_2 wenigstens teilweise als alpha-Quarz, Sillimanit und/oder Mullit vorliegt.

10. Katalysatorensystem nach Punkt 1 bis 9, gekennzeichnet dadurch,

daß die im System integrierten Katalysatoren eine spezifische Oberfläche zwischen 4 und $100 \text{ m}^2/\text{g}$ besitzen, einen Anteil der Makroporen mit Radien über 50 nm von mindestens 50 % und einen Anteil der Mikroporen mit Radien unter 10 nm von höchstens 10 % am Gesamtporenvolumen und eine im gesamten Volumen der Katalysatorformlinge gleichmäßige Verteilung des Palladiums mit F-Werten von maximal 0,15 aufweisen und bei Temperaturen unter 373 K eingesetzt werden.

11. Katalysatorensystem nach Punkt 1 bis 9, gekennzeichnet dadurch,

daß die im System integrierten Katalysatoren eine spezifische Oberfläche von über $100 \text{ m}^2/\text{g}$ besitzen, einen Anteil der Makroporen mit Radien über 50 nm von mindestens 30 % und einen Anteil der Mikroporen mit Radien unter 10 nm von wenigstens 10 % am Gesamtporenvolumen und eine auf eine höchstens 1 mm starke periphere Randzone der Katalysatorformlinge begrenzte Verteilung des Palladiums mit F-Werten zwischen 0,1 und 0,25 aufweisen und bei Temperaturen über 373 K eingesetzt werden.

12. Katalysatorensystem nach Punkt 1 bis 11, gekennzeichnet dadurch,

daß der mittlere Leerraumanteil der Katalysatorschüttung zwischen 0,33 und 0,5 liegt, das Verhältnis zwischen der geometrischen Oberfläche der Teilchen der Schüttung zu der die Schüttung seitlich begrenzenden Reaktor- bzw. Rohrwandfläche wenigstens 8 beträgt und die Katalysatoren in Form von Tabletten, Ringen, Kugeln, Strängen und Hohlsträngen unterschiedlicher Querschnittsformen und/oder von Splitt vorliegen.

13. Katalysatorensystem nach Punkt 1 bis 12, gekennzeichnet dadurch,

daß es in mantelseitig gekühlten Röhrenreaktoren eingesetzt wird und daß die einzelnen im System integrierten Katalysatoren in ein und demselben Reaktor in einer in jedem Rohr gleich hohen, unmittelbar übereinanderliegenden Schichtenfolge angeordnet sind.

14. Katalysatorensystem nach Punkt 1 bis 12, gekennzeichnet dadurch,

daß die im System integrierten Katalysatoren separat in einem oder mehreren, übereinanderliegenden oder in Reihe geschalteten weitestgehend adiabatisch betriebenen Festbetten oder Vollraumreaktoren angeordnet sind.

15. Katalysatorensystem nach Punkt 1 bis 14, gekennzeichnet dadurch,

daß das Katalysatorensystem zur selektiven Hydrierung stark ungesättigter Komponenten in alkenhaltigen, alken- und alkadienhaltigen oder alken- und aromatenhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen mit einer Siedetemperatur der Hauptbestandteile unter Normaldruck zwischen 220 und 500 K dient.

16. Katalysatorensystem nach Punkt 1 bis 10, 12, 13 und 15, gekennzeichnet dadurch,
daß es zur selektiven Hydrierung des Propins und Propadiens in propenreichen C_3 -Kohlenwasserstoffgemischen eingesetzt wird.
17. Katalysatorensystem nach Punkt 1 bis 10, 12, 13 und 15, gekennzeichnet dadurch,
daß es zur selektiven Hydrierung der Alkine in butadienhaltigen C_4 -Kohlenwasserstoffgemischen oder des Butadiens-1,3 in Buten-Butan-Gemischen eingesetzt wird.
18. Katalysatorensystem nach Punkt 1 bis 9, 11, 12, 14 und 15, gekennzeichnet dadurch,
daß es zur selektiven Hydrierung der Alkine, Diene, Styrene und anderer stark ungesättigter, zur Polymerisation neigender Bestandteile in der Pyrolysebenzinfraction oder ähnlich zusammengesetzten Kohlenwasserstoffgemischen eingesetzt wird.