



(10) **DE 10 2009 027 770 B4** 2019.05.09

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 027 770.6**
(22) Anmeldetag: **16.07.2009**
(43) Offenlegungstag: **18.02.2010**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **09.05.2019**

(51) Int Cl.: **C07C 5/08 (2006.01)**
C07C 7/167 (2006.01)
B01J 23/56 (2006.01)
C07C 9/10 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
08160686.5 **18.07.2008** **EP**

(73) Patentinhaber:
BASF SE, 67063 Ludwigshafen, DE

(74) Vertreter:
**Patentanwälte Isenbruck Bösl Hörschler PartG
mbB, 68163 Mannheim, DE**

(72) Erfinder:
**Königsmann, Lucia, 70193 Stuttgart, DE; Schwab,
Ekkehard, 67434 Neustadt, DE; Makarczyk,
Piotr, 67063 Ludwigshafen, DE; Ehrhardt, Kai**

**Rainer, 67346 Speyer, DE; Vicari, Maximilian,
67117 Limburgerhof, DE; Heidemann, Thomas,
68519 Viernheim, DE; Großschmidt, Dirk, 68159
Mannheim, DE; Waters, Gerrit, 76133 Karlsruhe,
DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	2007 / 0 021 637	A1
US	4 128 595	A

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Hydrierung von Butadiin**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Hydrierung von Butadiin zu Butan an einem Katalysator, der mindestens ein Platingruppenmetall auf einem anorganischen Metalloxid als Träger aufweist, wobei die Hydrierung bei einem Druck im Bereich von 1 bis 40 bar und einer Temperatur im Bereich von 0 bis 100 °C durchgeführt wird und 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Platingruppenmetall auf dem Träger vorliegt, dadurch gekennzeichnet, dass ein aus der Gaswäsche von Acetylen mit einem organischen Lösungsmittel, ausgewählt aus N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Aceton, Furfurol, Acetonitril, Dimethylacetamid oder Gemischen davon erhaltener Strom eingesetzt wird, in dem, bezogen auf Butadiin, bis zu 20 Gew.-% Vinylacetylen und bis zu 10 Gew.-% Acetylen vorliegen können und im Strom 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Strom, an Butadiin enthalten sind, die Hydrierung mit einem Flüssigkreislauf mit einem Gewichtsverhältnis von Recyclestrom zu Zustrom im Bereich von 2 bis 20 betrieben wird und der Katalysatorträger eine Porosität von 0,2 bis 1,0 ml/g aufweist.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von Butadiin, wobei das Butadiin vorzugsweise aus der Gaswäsche bei der Acetylenherstellung stammt, sowie die Verwendung eines Katalysators zur Hydrierung von Butadiin.

[0002] Acetylen wird durch partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen wie Erdgas hergestellt. Entsprechende Verfahren zur Herstellung von Acetylen sind beispielsweise in DE-A-1 057 094 und DE-A-44 22 815 beschrieben. Das erhaltene Acetylen wird in der Regel durch selektive Adsorption und Desorption in einem Lösungsmittel wie N-Methylpyrrolidon (NMP) aufgereinigt. Höhere Acetylene wie Butadiin können dabei polymerisieren und bilden entflammbare und explosive Verbindungen, die zur Gelbildung neigen und damit einen Reinigungsaufwand bedingen.

[0003] Die Reinigung von Acetylen wird beispielsweise in der DE-A-1 468 206 beschrieben. Dabei werden Monovinylacetylen und Diacetylen in einem NMP-Lösungsmittel an einem Palladium auf Aluminiumoxid enthaltenden Katalysator hydriert. Es ist angegeben, dass die hydrierten Produkte nicht polymerisierbar sind und einfach durch Abziehen von dem Lösungsmittel abgetrennt werden können. Es ist beschrieben, dass das Verfahren bei einem Druck von Atmosphärendruck bis etwa 7 atü durchgeführt werden kann, wobei ein Druck im Bereich von 1,75 atü bis 3,5 atü bevorzugt ist. Als Temperatur werden 25 bis 200 °C, vorzugsweise 25 bis 100 °C angegeben. Das Verfahren ist nicht für alle Acetylenverunreinigungen in gleicher Weise vorteilhaft anwendbar.

[0004] Die EP-A-0 945 415 beschreibt die Abtrennung von mehrfach ungesättigten Verbindungen aus C₄-Schnitten. Dabei ist angegeben, dass Butadien sowie Alkine oder Alkenine in einem zweistufigen Verfahren selektiv hydriert werden können. Von Butadien lassen sich Verbindungen wie Vinylacetylen durch Extraktivdestillation entfernen.

[0005] US 2007/0021637 A1 betrifft die Absorption und Umwandlung von acetylenischen Verbindungen. Es ist nicht beschrieben, dass der eingesetzte Katalysator einen Katalysatorträger mit einer Porosität von 0,2 bis 1,0 ml/g aufweist. Zudem ist nicht beschrieben, dass die Hydrierung mit einem Flüssigkreislauf mit einem Gewichtsverhältnis von Recyclestrom zu Zustrom im Bereich von 2 bis 20 betrieben wird.

[0006] US 4,128,595 betrifft die Acetylenhydrierung in der Flüssigphase mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff als Reaktionsmedium. Dabei werden Kohlenwasserstoffe als Reaktionsmedium eingesetzt. Zudem offenbart die Schrift nicht die Porosität des eingesetzten Katalysatorträgers.

[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Hydrierung von Butadiin, das Butadiin in hohen Ausbeuten zu Butanen hydriert. Dabei soll die Hydrierung zeiteffizient und mit geringem Aufwand durchführbar sein.

[0008] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Hydrierung von Butadiin zu Butan an einem Katalysator, der mindestens ein Platingruppenmetall auf einem anorganischen Metalloxid als Träger aufweist, wobei die Hydrierung bei einem Druck im Bereich von 1 bis 40 bar und einer Temperatur im Bereich von 0 bis 100 °C durchgeführt wird und 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Platingruppenmetall auf dem Träger vorliegt, dadurch gekennzeichnet, dass ein aus der Gaswäsche von Acetylen mit einem organischen Lösungsmittel, ausgewählt aus N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Aceton, Furfurol, Acetonitril, Dimethylacetamid oder Gemischen davon erhaltener Strom eingesetzt wird, in dem, bezogen auf Butadiin, bis zu 20 Gew.-% Vinylacetylen und bis zu 10 Gew.-% Acetylen vorliegen können, und im Strom 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Strom, an Butadiin enthalten sind, die Hydrierung mit einem Flüssigkreislauf mit einem Gewichtsverhältnis von Recyclestrom zu Zustrom im Bereich von 2 bis 20 betrieben wird und der Katalysatorträger eine Porosität von 0,2 bis 1,0 ml/g aufweist.

[0009] Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass die Hydrierung von Butadiin an einem ein Platingruppenmetall auf einem anorganischen Metalloxid als Träger aufweisenden Katalysator besonders vorteilhaft durchgeführt werden kann, wenn bei einem Druck im Bereich von 10 bis 40 bar und einer Temperatur im Bereich von 15 bis 100 °C gearbeitet wird.

[0010] Die Erfindung betrifft zudem die Verwendung eines Katalysators, der 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, mindestens eines Platingruppenmetalls auf einem anorganischen Metalloxid als Träger enthält, wobei der Katalysatorträger eine Porosität von 0,2 bis 1,0 ml/g aufweist, zur Hydrierung von Butadiin zu Butan.

[0011] Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei einem Druck im Bereich von 1 bis 40 bar, bevorzugt 10 bis 40 bar, vorzugsweise 10 bis 30 bar, insbesondere 10 bis 20 bar durchgeführt. Die Temperatur beträgt 1 bis 100 °C, bevorzugt 15 bis 100 °C, vorzugsweise 20 bis 90 °C, insbesondere 25 bis 80 °C, speziell 30 bis 50 °C.

[0012] Der eingesetzte Katalysator enthält mindestens ein Platingruppenmetall auf einem anorganischen Metalloxid als Träger, wobei der Gehalt an Platingruppenmetall 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2,5 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 0,4 Gew.-% beträgt. Beson-

ders bevorzugt wird als Platingruppenmetall Palladium eingesetzt. Bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% des Palladiums können dabei durch andere Platingruppenmetalle ersetzt sein. Besonders bevorzugt enthält der Katalysator nur Palladium als Aktivmetall. Der Träger kann aus beliebigen geeigneten anorganischen Metalloxiden ausgewählt sein. Bevorzugt wird als Katalysatorträger Aluminiumoxid, Titandioxid, Zirkonoxid, Siliciumdioxid oder ein Gemisch aus zweien oder mehreren davon eingesetzt. Besonders bevorzugt enthält der Träger Aluminiumoxid, insbesondere handelt es sich um einen Al_2O_3 -Träger, beispielsweise einen γ -Aluminiumoxidträger.

[0013] Der Katalysatorträger weist eine Porosität von 0,2 bis 1,0 ml/g, bevorzugt 0,3 bis 0,6 ml/g auf. Der Median des Porenvolumens liegt vorzugsweise im Bereich von 5 bis 20 nm, vorzugsweise 7,5 bis 12, 5 nm.

[0014] Bei der Hydrierung liegt das Butadiin vorzugsweise in einem von Kohlenwasserstoffen verschiedenen organischen Lösungsmittel vor. Dabei kann als Lösungsmittel vorzugsweise N-Methylpyrrolidon (NMP), Dimethylformamid (DMF), Aceton, Furfurol, Acetonitril, Dimethylacetamid oder ein Gemisch davon eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird als Lösungsmittel N-Methylpyrrolidon eingesetzt.

[0015] Das Verfahren kann auf beliebige geeignete Weise durchgeführt werden. Vorzugsweise wird das Verfahren im Festbett, zum Beispiel in Rieselfahrweise durchgeführt, wobei das Butadiin oder die Butadiin enthaltende Lösung über das Katalysatorbett geführt wird. Der Katalysator liegt vorzugsweise als Festbett vor, und die Umsetzung wird in Gas/Flüssigphase im Festbett (Rieselfahrweise) durchgeführt.

[0016] Bevorzugt wird die Hydrierung mit einem Flüssigkreislauf durchgeführt, wobei ein Teil der Flüssigkeit im Kreis geführt wird. Die Hydrierung von Butadiin zu Butan ist eine stark exotherme Reaktion, so dass es vorteilhaft ist, durch einen Flüssigkreislauf mit einer Rückführung die Reaktionswärme zu kontrollieren und abzuführen. Vorzugsweise wird in dem Flüssigkreislauf mit einem Gewichtsverhältnis von Recyclestrom (Rückführung) zu Zustrom im Bereich von 2 bis 20, besonders bevorzugt 3 bis 10 gearbeitet.

[0017] Der bei der Umsetzung eingestellte Druck wird vorzugsweise durch Wasserstoff erzeugt. Dabei wird bevorzugt ein Molverhältnis von Wasserstoff zu Butadiin von 10 bis 100, insbesondere 10 bis 50 und eine Volumengeschwindigkeit („Liquid hourly space velocity“, LHSV) von bis zu 15 m^3 Frisch-Feed pro m^3 Katalysator pro Stunde eingestellt.

[0018] Das Butadiin kann aus beliebigen geeigneten Quellen stammen. Bevorzugt stammt das Buta-

diin aus der Gaswäsche bei der Acetylenherstellung, beispielsweise aus dem Sumpfstrom aus einem Acetylen-Pre scrubber. Dabei wird das Acetylen vorzugsweise durch Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Erdgas, hergestellt. Bei der Partialoxidation werden die Oxidationsprodukte vorzugsweise durch Quenchen, beispielsweise mit Öl oder Wasser, abgekühlt. Entsprechende Verfahren sind in DE-A-1 057 094, DE-B-875 198, DE-A-44 22 815 bzw. DE-A-1 051 845 beschrieben. Das Acetylen wird dabei bevorzugt durch selektive Absorption und Desorption mit NMP aufgereinigt. Dabei fällt Butadiin in NMP als Extrakt an. Dieser Extrakt wird vorzugsweise erfindungsgemäß bei der Hydrierung eingesetzt. Der Gehalt an Butadiin in der Lösung beträgt vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%.

[0019] Die bei der Hydrierung eingesetzte Zusammensetzung enthält häufig 50 bis 80 Gew.-% NMP, besonders bevorzugt 60 bis 75 Gew.-% NMP. Zudem können Benzol und Toluol in nennenswerten Mengen vorliegen, beispielsweise in einer Gesamtmenge von 10 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 30 Gew.-%.

[0020] Zudem liegen häufig 0,25 bis 1,5 Gew.-% Styrol vor. Eine beispielhafte Zusammensetzung enthält 1,5 bis 2,5 Vol.-% Butadiin und 0,5 bis 1,5 Vol.-% Styrol in NMP als Lösungsmittel. Ein derartiges Gemisch kann beispielsweise von einem Acetylen-Stripper erhalten werden.

[0021] Typischerweise wird ein aus der Gaswäsche von Acetylen mit einem von Kohlenwasserstoffen verschiedenen organischen Lösungsmittel erhaltener Strom eingesetzt, in dem, bezogen auf Butadiin, bis zu 20 Gew.-% Vinylacetylen und bis 10 Gew.-% Acetylen vorliegen können. Besonders bevorzugt liegen bis zu 10 Gew.-% Vinylacetylen und bis zu 5 Gew.-% Acetylen vor. Insbesondere bevorzugt ist der Anteil an Acetylen so gering wie möglich, beispielsweise 5 Gew.-% oder weniger, und der Anteil an Vinylacetylen so gering wie möglich, beispielsweise 5 Gew.-% oder weniger.

[0022] Im erfindungsgemäßen Verfahren kann es über längere Zeiträume zu einer Deaktivierung des Katalysators kommen, beispielsweise, wenn größere Mengen an Styrol im Einsatzgemisch vorliegen. Eine Regenerierung des Katalysators kann nach bekannten Verfahren erfolgen. Beispielsweise kann der Katalysator mit Stickstoff gespült und anschließend unter Stickstoff auf Temperaturen im Bereich von 100 bis 300 °C, besonders bevorzugt 150 bis 250 °C erhitzt werden. Anschließend kann Stickstoff durch überhitzten Wasserdampf ersetzt werden, und es kann auf Temperaturen von 300 bis 400 °C weiter erhitzt werden. Beim Erreichen dieser Temperatur kann ein Teil des Wasserdampfes durch Luft ersetzt werden, beispielsweise 1 bis 10 Vol.-%. Danach kann

das Katalysatorbett abgekühlt werden, wobei Wasserdampf wiederum durch Stickstoff ersetzt wird. Vor einem weiteren Einsatz des Katalysators sollte dieser nochmals reduziert werden. Die Regenerierung des Katalysators wird bevorzugt bei einem Druck im Bereich von 1 bis 5 bar, insbesondere 2 bis 4 bar durchgeführt.

[0023] Das im Verfahren eingesetzte Butadiin wird bevorzugt zu Butan und Butenen hydriert. Besonders bevorzugt ist ein möglichst geringer Anteil an ungesättigten Verbindungen.

[0024] Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

[0025] Der im Verfahren eingesetzte Katalysator enthielt zwischen 0,19 und 0,24 Gew.-% Palladium auf γ -Aluminiumoxid. Der Katalysatorträger lag in Form von Kugeln mit einem Durchmesser im Bereich von 2 bis 4 mm vor. Die Porosität betrug 0,4 bis 0,5 ml/g, und der Median des Porenvolumens lag im Bereich von 8 bis 11,5 nm.

[0026] Mengen von 6,3 bis 25 g des Katalysators wurden in einem Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 4 mm vorgelegt. Die Gesamtlänge des Katalysatorbetts betrug 360 cm. Über die Länge des Katalysatorbetts waren 4 Thermolemente verteilt. Frisches Einsatzgemisch, Recyclat und Wasserstoff wurden unten in den Reaktor eingeführt. Der Ausstrom aus dem Reaktor wurde in einem Separator in einen Gasstrom und einen Flüssigkeitsstrom aufgeteilt. Der Flüssigkeitsstrom wurde wiederum in einen Rückführstrom und einen Produktstrom aufgeteilt. Der Rückführstrom wurde dem Reaktor über eine Pumpe zugeführt. Der Katalysator wurde im Reaktor vor Reaktionsbeginn für 16 Stunden bei 120 °C unter 10 l/h Wasserstoff reduziert. Das eingesetzte Gemisch enthielt 1,5 bis 3,5 Vol.-% Butadiin und 0,5 bis 1,5 Vol.-% Styrol in NMP und wurde aus einem Acetylen-Stripper erhalten. Die Umsetzungstemperatur lag im Bereich von 25 bis 80 °C bei einem Gesamtdruck von 10 bis 20 bar (Wasserstoff 1 bis 1,5 NI/h). Der Feed betrug 10 g/h von NMP-Lösung. Das Rückführverhältnis betrug 1 : 4. Das heißt 40 g/h rückgeführtes Gemisch wurden mit 10 g/h Frisch-Feed in den Reaktor geführt.

[0027] Die Flüssigkeitsproben des Produktes wurden gaschromatographisch untersucht. Als Säule wurden 150 m Pertocol FD 1 μ m, ID 0,25 mm, 35 °C/20 min, 2 °C/min bis 140 °C, 4 °C/min bis 250 °C/40 min eingesetzt.

[0028] Das im Verfahren eingesetzte Gemisch enthielt beispielsweise 61 bis 74 % NMP, 0,3 bis 0,5 % Styrol, 8 bis 12 % Toluol, Ethylbenzol und Xylol, 8 bis

22 % Benzol und 3 bis 4 % Butadiin (Flächen-%, bestimmt durch Gaschromatographie).

[0029] Im Umsetzungsprodukt war kein Butadiin mehr nachweisbar, sondern es war zu Butan und Butenen hydriert worden.

[0030] Insgesamt wurden Versuche bei 20 °C und 10 bar, 80 °C und 10 bar sowie 40 °C und 20 bar durchgeführt. Es wurde jeweils eine vollständige Butadiin-Hydrierung erreicht.

Beispiel 2

[0031] Das Verfahren gemäß Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde die Reaktorlänge auf 90 cm vermindert. Die Katalysatormenge betrug 6,3 g, und es wurde mit 1,6 ml frischem Feed/g Katalysator pro Stunde gearbeitet. Die Umsetzung erfolgte bei 40 °C und einem Druck von 20 bar. Es wurde wiederum Butadiin vollständig hydriert.

[0032] Aus den Versuchen wird deutlich, dass die Hydrierung von Butadiin in NMP als Lösungsmittel bei 20 °C wie auch bei 40 °C über lange Zeit stabil verläuft.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydrierung von Butadiin zu Butan an einem Katalysator, der mindestens ein Platingruppenmetall auf einem anorganischen Metalloxid als Träger aufweist, wobei die Hydrierung bei einem Druck im Bereich von 1 bis 40 bar und einer Temperatur im Bereich von 0 bis 100 °C durchgeführt wird und 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Platingruppenmetall auf dem Träger vorliegt, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein aus der Gaswäsche von Acetylen mit einem organischen Lösungsmittel, ausgewählt aus N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Aceton, Furfurol, Acetonitril, Dimethylacetamid oder Gemischen davon erhaltener Strom eingesetzt wird, in dem, bezogen auf Butadiin, bis zu 20 Gew.-% Vinylacetylen und bis zu 10 Gew.-% Acetylen vorliegen können und im Strom 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Strom, an Butadiin enthalten sind, die Hydrierung mit einem Flüssigkreislauf mit einem Gewichtsverhältnis von Recyclestrom zu Zustrom im Bereich von 2 bis 20 betrieben wird und der Katalysatorträger eine Porosität von 0,2 bis 1,0 ml/g aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Katalysator Palladium auf Aluminiumoxid, Titandioxid, Zirkonoxid, Siliciumdioxid oder Gemischen davon als Träger enthält.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verfahren im Festbett durchgeführt wird.

4. Verwendung eines Katalysators, der 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, mindestens eines Platingruppenmetalls auf einem anorganischen Metalloxid als Träger enthält, wobei der Katalysatorträger eine Porosität von 0,2 bis 1,0 ml/g aufweist, zur Hydrierung von Butadiin zu Butan.

Es folgen keine Zeichnungen