

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Januar 2012 (12.01.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/004081 AI

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 7/163 (2006.01) **C10G 45/32** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP201 1/059601

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Juni 2011 (09.06.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102010030990.7 6. Juli 2010 (06.07.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK OXENO GMBH** [DE/DE]; Paul-Baumann-Str. 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BÖING, Christian** [DE/DE]; Deutz-Kalker Str. 35, 50679 Köln (DE). **WIN-TERBERG, Markus** [DE/DE]; Brucknerstr. 26, 45711 Datteln (DE). **LAIBLIN, Tobias** [DE/DE]; Fünfersfeld 45, 48720 Rosendahl (DE). **SCHILLING, Gunnar** [DE/DE]; Stettiner Str. 12, 45701 Herten (DE). **GARSTKA, Wolfgang** [DE/DE]; Dalbroms Krüüs 79, 46359 Heiden (DE). **KREIDLER, Burkard** [DE/DE]; Herner Straße 39, 45657 Recklinghausen (DE). **MASCHMEYER, Dietrich** [DE/DE]; Wickingstr. 5 a, 45657 Recklinghaus-

sen (DE). **BUKOHL, Rainer** [DE/DE]; Sauerlandstr. 31, 45770 Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR THE SELECTIVE HYDROGENATION OF POLYUNSATURATED HYDROCARBONS IN OLEFIN-CONTAINING HYDROCARBON MIXTURES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR SELEKTIVEN HYDRIERUNG VON MEHRFACH UNGESÄTTIGTEN KOHLENWASSERSTOFFEN IN OLEFINHALTIGEN KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the parallel selective hydrogenation of unbranched, polyunsaturated C4-hydrocarbons and branched, polyunsaturated C5-hydrocarbons in hydrocarbon mixtures while minimizing hydrogenation and isomerization of the olefins present in the flow.

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



WO 2012/004081 AI

**VERFAHREN ZUR SELEKTIVEN HYDRIERUNG VON MEHRFACH UNGESÄTTIGTEN
KOHLENWASSERSTOFFEN IN OLEFINHALTIGEN KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHEN**

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

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

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

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

20 Die Aufarbeitung dieses Gemisches kann in einer Variante so erfolgen, dass zunächst die
Konzentration des 1,3-Butadiens mittels Extraktivdestillation oder mit Hilfe eines
Selektivhydrierprozesses für hohe Butadien-Konzentrationen auf einen Wert von ca. 1%
gesenkt wird. Gleichzeitig werden die im Gemisch vorhandenen Acetylene entfernt bzw. zu
25 einfach ungesättigten/gesättigten Verbindungen umgesetzt. Das C₄-Gemisch wird von
Fachleuten nun als Raffinat 1 bezeichnet. Im nächsten Schritt wird Isobuten entfernt, z. B.

indem es mit Methanol zu Methyl-tert.-butylether (MTBE) umgesetzt und dieser durch Destillation entfernt wird. Soll reines Isobuten gewonnen werden, kann der Methyl-tert.-butylether anschließend wieder zu Isobuten und Methanol gespalten werden.

Zur weiteren Aufarbeitung des C₄-Gemisches, nun Raffinat 2 genannt, müssen die noch
5 verbliebenen mehrfach ungesättigten Verbindungen mit Hilfe eines Selektivhydrierprozesses zu den entsprechenden einfach ungesättigten und gesättigten Verbindungen umgesetzt werden. Jetzt können 1-Buten und Isobutan in ausreichender Reinheit destillativ abgetrennt und die verbleibenden 2-Butene und das n-Butan weiter aufgearbeitet werden. Häufig werden die 2-Butene durch Dimerisierung zu Oktenen umgesetzt, die anschließend mittels
10 Hydroformylierung zu PVC-Weichmacheralkoholen umgesetzt werden. Die gesättigten C₄-Kohlenwasserstoffe können beispielsweise als Treibmittel verwendet werden.

Wird im Selektivhydrierprozess vor der 1-Buten-Abtrennung die Konzentration der mehrfach ungesättigten Verbindung nicht auf einen Wert kleiner 10 ppm abgesenkt, so werden die
15 Reinheitsanforderungen für 1-Buten, welches in Polymerisationen eingesetzt wird, nicht erreicht. Des Weiteren unterdrücken mehrfach ungesättigte Verbindungen die katalytische Aktivität der Katalysatoren für die Dimerisierung der 2-Butene.

Die Aufarbeitung von C₄-Strömen aus Steamcrackern oder Katalytischen Crackern wird prinzipiell beschrieben in K.-D. Wiese, F. Nierlich, *DGMK-Tagungsbericht*2004-3, ISBN 3-
20 936418-23-3.

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

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

Bei C₄-Strömen kann es nun vorkommen, dass sie neben unverzweigten mehrfach

ungesättigten Verbindungen, wie z. B. 1,3-Butadien, auch verzweigte mehrfach ungesättigte Verbindungen mit mehr als 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Isopren, enthalten. Die Anwesenheit von verzweigten mehrfach ungesättigten Verbindungen ist aus mehreren Gründen bei der Aufarbeitung von C₄-Strömen nicht erwünscht bzw. stört diese:

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

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

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

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

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

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

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

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

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur selektiven Hydrierung von unverzweigten, mehrfach ungesättigten C₄-Kohlenwasserstoffen und verzweigten,
25 mehrfach ungesättigten C₅-Kohlenwasserstoffen in Kohlenwasserstoffgemischen unter Zusatz von Wasserstoff und Kohlenmonoxid und unter Einsatz von heterogenen Hydrierkatalysatoren in einem Hydrierreaktor, wobei das Verhältnis des Volumens vom Zulaufstrom in den Hydrierreaktor zum Volumen des Hydrierkatalysators pro Stunde Verweilzeit maximal 30 l/h beträgt.

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

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

Wesentlich für das erfindungsgemäße Verfahren und den Erfolg der selektiven Hydrierung ist die Beachtung des Verhältnisses des Volumens des Zulaufstroms in den Hydrierreaktor zum Volumen des Hydrierkatalysators pro Stunde Verweilzeit $[V_{\text{Zulauf}}/(V_{\text{Kat}} \cdot \text{VWZ})]$, mit VWZ = Verweilzeit]. Diese Kenngröße ist dem Fachmann als LHSV (Liquid hour space velocity)

5 bekannt. Die genannten Volumina sind in Liter anzugeben.

Unter dem Begriff „Zulaufstrom“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Gesamtheit aller flüssigen oder gasförmigen Reaktionskomponenten verstanden, die in den Hydrierreaktor eingeschleust werden. Hierbei handelt es sich insbesondere um die Kohlenwasserstoffgemische, in denen unter anderem die unverzweigten, mehrfach

10 ungesättigten C_4 -Kohlenwasserstoffen und verzweigten, mehrfach ungesättigten C_5 -Kohlenwasserstoffen enthalten sind, aber auch um Wasserstoff und Kohlenmonoxid.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beträgt die einzuhaltende LHSV maximal 30 l/h, insbesondere zwischen 10 l/h und 25 l/h.

15 Nur durch die genau einzuhaltenden Grenzen für die LHSV wird erreicht, dass unverzweigte mehrfach ungesättigte C_4 -Kohlenwasserstoffe und verzweigte mehrfach ungesättigte C_5 -Kohlenwasserstoffe, die als Bestandteile in einem C_4 -Kohlenwasserstoffstrom auftreten, in einem Verfahren auf Konzentrationswerte <10 ppm hydriert werden können, ohne dass dabei eine nennenswerte Hydrierung der ebenfalls im Zulaufstrom enthaltenen einfach

20 ungesättigten Butene sowie eine Isomerisierung des 1-Butens erfolgt. Der Anteil der unverzweigten mehrfach ungesättigten C_4 -Kohlenwasserstoffe und verzweigten mehrfach ungesättigten C_5 -Kohlenwasserstoffe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere auf weniger als 10 ppm gesenkt.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren wird als Flüssigphasenverfahren betrieben, das heißt am Katalysator liegen die Reaktionskomponenten in flüssiger Phase vor, bzw. werden in flüssiger Phase in den Hydrierreaktor eingebracht.

Das Zugeben von Wasserstoff zu dem zu hydrierenden Kohlenwasserstoffgemisch erfolgt somit in fein verteilter Form und in solchen Mengen, bei denen stets eine homogene

30 Flüssigphase vor Eintritt in den Hydrierreaktor vorhanden ist. Das stöchiometrische Verhältnis (**Mol-Verhältnis**) von Wasserstoff zu den zu hydrierenden Kohlenwasserstoffen liegt zwischen 2 und 1. Bevorzugt liegt das Verhältnis zwischen 1.5 und 1. Besonders bevorzugt liegt es zwischen 1.2 und 1.

Dem zu hydrierenden Kohlenwasserstoffgemisch wird zusätzlich Kohlenmonoxid zugegeben.

35 Der Gehalt an Kohlenmonoxid im Zulaufstrom beträgt zwischen 0.05 und 20 ppm

Kohlenmonoxid, bezogen auf die Masse des Kohlenwasserstoffgemisches. Bevorzugt wird

zwischen 0.5 und 5 ppm Kohlenmonoxid zugegeben. Dosierungen oberhalb von 20 ppm verbessern die Hydrierergebnisse nicht mehr.

Als Katalysatoren werden im erfindungsgemäßen Verfahren heterogene

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

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

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

Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, dass ein Fachmann die obige
30 Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen und Beispiele sind deswegen lediglich als beschreibende, keinesfalls als in irgendeiner Weise limitierende Offenbarung aufzufassen.

Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

Alternative Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind in analoger Weise erhältlich.

Beispiele:

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

10

Beispiel 1 (gemäß Erfindung)

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

Reaktionsbedingungen

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

15

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Komponente	1,3-Butadien	Isopren	1-Buten	Isobuten + Rest	2-Buten	C5-Monoene	n-Butan
Zulauf [Gew.-%]	0.2403	0.2374	29.521 1	47.7619	12.9960	0	9.2433
Austrag [Gew.-%]	0.0004	0.0220	29.3735	47.7233	13.1949	0.2171	9.4688

20

Reaktionsbedingungen

T [°C]	P [bar]	LHSV//(l^*h)	Verhältnis $n(H_2)/n(Dien)$	CO-Konzentration [ppm]	Umsatz 1- Buten
30	20	36	1.1	1.0	0.5 %

Beispiel 3 (gemäß Erfindung)

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

5 Reaktionsbedingungen

T [°C]	P [bar]	LHSV//(l^*h)	Verhältnis $n(H_2)/n(Dien)$	CO-Konzentration [ppm]	Umsatz 1- Buten
40	20	16	1.1	1.3	0.78 %

Beispiel 4 (gemäß Erfindung)

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

10 Reaktionsbedingungen

T [°C]	P [bar]	LHSV//(l^*h)	Verhältnis $n(H_2)/n(Dien)$	CO-Konzentration [ppm]	Umsatz 1- Buten
40	20	16	1.5	1.3	2.1 %

Die Beispieltabellen zeigen jeweils die Zusammensetzung des Zulauf- und des Ausgangsstromes des Festbettreaktors unter verschiedenen Reaktionsbedingungen. In Beispiel 1 sind die Ergebnisse der Hydrierung von ca. 2000 ppm 1,3-Butadien und ca. 2400 ppm Isopren bei einer erfindungsgemäßen LHSV gezeigt. Es ist zu sehen, dass sowohl 1,3-

Butadien als auch Isopren auf einen Massenanteil von kleiner 10 ppm hydriert werden können, ohne dass große Anteile an den Wertprodukten 1-Buten und 2-Buten verloren gehen. 1-Buten wird nur zu 1.8% umgesetzt ($\text{Umsatz} = (m_{Ei_n} - m_{Aus})/m_{Ein}$).

In Beispiel 2 wird eine zu EP 0 081 041 analoge LHSV von 36 l/(l* h) eingestellt. Auch hier sind ca. 2000 ppm 1,3-Butadien und ca. 2400 ppm Isopren auf im Zulaufstrom vorhanden. Bei dieser hohen LHSV wird der Isopren-Massenanteil jedoch nur auf einen Wert von ca. 200 ppm reduziert, was bei der Feinreinigung von C₄-Schnitten nicht akzeptabel ist.

In Beispiel 3 wird die Temperatur auf 40°C angehoben. Auch hier können ca. 2000 ppm 1,3-Butadien und ca. 2300 ppm Isopren auf einen Massenanteil von kleiner 10 ppm hydriert werden, ohne dass große Anteile an den Wertprodukten verloren gehen. 1-Buten wird zu 0.78% umgesetzt, während 2-Buten wieder einen negativen Umsatz zeigt. Der Anteil an Butanen als Zeichen für eine Totalhydrierung steigt ebenfalls nur um einen Wert kleiner 100 ppm.

In Beispiel 4 wird die Konzentration an 1,3-Butadien auf ca. 1000 ppm abgesenkt und gleichzeitig wird das Verhältnis Wasserstoff zu Dien von 1.1 auf 1.5 angehoben. Auch hier können ca. 2000 ppm 1,3-Butadien und ca. 2300 ppm Isopren auf einen Massenanteil von kleiner 10 ppm hydriert werden, ohne dass große Anteile an den Wertprodukten verloren gehen. Durch das erhöhte Wasserstoff/Dien-Verhältnis werden jetzt 2.1% 1-Buten umgesetzt, was jedoch noch immer ein sehr kleiner Wert ist. Der Umsatz von 2-Buten wird gleichzeitig stärker negativ, was auf eine verstärkte Isomerisierung des 1-Butens zum 2-Buten schließen lässt. Eine Totalhydrierung zu Butanen findet aber kaum statt.

Patentansprüche

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/059601

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07C7/163 C1QG45/32
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national Classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (Classification System followed by Classification Symbols)
 C07C C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal , WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	US 2008/073250 AI (BAKSHI AMARJIT SINGH [US]) 27 March 2008 (2008-03-27) page 1, paragraph 2 - page 2, paragraph 5 page 2, paragraph 7 page 3, paragraph 14 - page 4, paragraph 15 page 6, paragraph 23 -----	1-6
A	US 2002/002315 AI (KELLY KEVIN PETER [US] ET AL) 3 January 2002 (2002-01-03) Cl aims -----	1-6
A	WO 2006/019717 AI (ABB LUMMUS GLOBAL INC [US]; GARTSIDE ROBERT J [US]; SKOURLIS THOMAS [U]) 23 February 2006 (2006-02-23) page 33; tabl e 1 -----	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general State of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 August 2011

Date of mailing of the international search report

05/09/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Patteux, Claudi ne

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/059601

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008073250	AI	27-03-2008	NONE

US 2002002315	AI	03-01-2002	NONE

WO 2006019717	AI	23-02-2006	AR 050271 AI 11-10-2006
		AT 421494 T 15-02-2009	
		CA 2576964 AI 23-02-2006	
		CN 101027269 A 29-08-2007	
		EP 1773739 AI 18-04-2007	
		ES 2318512 T3 01-05-2009	
		KR 20070047330 A 04-05-2007	
		US 2006025641 AI 02-02-2006	
		ZA 200701688 A 26-11-2008	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07C7/163 C1QG45/32

ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07C C10G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal , WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2008/073250 AI (BAKSHI AMARJIT SINGH [US]) 27. März 2008 (2008-03-27) Seite 1, Absatz 2 - Seite 2, Absatz 5 Seite 2, Absatz 7 Seite 3, Absatz 14 - Seite 4, Absatz 15 Seite 6, Absatz 23 -----	1-6
A	US 2002/002315 AI (KELLY KEVIN PETER [US] ET AL) 3. Januar 2002 (2002-01-03) Ansprüche -----	1-6
A	WO 2006/019717 AI (ABB LUMMUS GLOBAL INC [US]; GARTSIDE ROBERT J [US]; SKOURLIS THOMAS [U]) 23. Februar 2006 (2006-02-23) Seite 33; Tabelle 1 -----	1-6



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. August 2011

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/09/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Patteux, Claudine

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/059601

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2008073250	AI	27-03-2008	KEINE

US 2002002315	AI	03-01-2002	KEINE

WO 2006019717	AI	23-02-2006	AR
		050271 AI	11-10-2006
		AT 421494 T	15-02-2009
		CA 2576964 AI	23-02-2006
		CN 101027269 A	29-08-2007
		EP 1773739 AI	18-04-2007
		ES 2318512 T3	01-05-2009
		KR 20070047330 A	04-05-2007
		US 2006025641 AI	02-02-2006
		ZA 200701688 A	26-11-2008
