



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8703157**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Werkwijze voor het selectief hydrogeneren van acetylenen.**

⑤1 Int.Cl⁴.: C07C 7/167, C07C 11/167, B01J 23/89.

⑦1 Aanvrager: Labofina S.A. te Brussel, België.

⑦4 Gem.: Ir. H.J.G. Lips c.s.
Haagsch Octrooibureau
Breitnerlaan 146
2596 HG 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8703157.

②2 Ingediend 29 december 1987.

③2 Voorrang vanaf 30 december 1986.

③3 Land van voorrang: Groot-Brittannië (GB).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 8631017 .

⑥2 - -

④3 Ter inzage gelegd 18 juli 1988.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor het selectief hydrogeneren van acetylenen.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een verbeterde werkwijze voor het verwijderen van alkynen uit vloeibare koolwaterstofstromen met een minimaal verlies aan daarin aanwezige geconjugeerde diënen. Meer in het
5 bijzonder heeft de uitvinding betrekking op de selectieve hydrogenering van de alkynen die aanwezig zijn in de 1,3-butadiëen-rijke C_4 -fracties uit de eenheden voor het kraken met behulp van stoom en die in hoofdzaak worden gebruikt voor de bereiding van synthetische rubber.

10 De polymerisatie van butadiëen-1,3 ter bereiding van synthetische rubber is een belangrijke industriële werkwijze, omdat enige 10 miljoen tonnen per jaar worden bereid. De gebruikte typerende voedingsvoorraden bevatten een meerderheidspercentage van butadiëen-1,3 en butenen,
15 maar zij bevatten ook hoeveelheden van betekenis van alkynen (ook acetylenen genoemd), in hoofdzaak vinyl-acetyleen. Als acetylenen werken als een gifstof voor de katalysator bij de polymerisatie, dienen zij zo volledig mogelijk te worden verwijderd. Dienovereenkomstig is het
20 gebruikelijk de acetylenische verbindingen selectief te hydrogeneren terwijl wordt geprobeerd verliezen in butadiëen-1,3 te vermijden of te beperken.

De selectiviteitsvereisten voor de werkwijze zijn hoog, omdat alle andere reacties zoveel mogelijk dienen
25 te worden vermeden of voorkomen. Genoemde reacties sluiten duidelijk in de hydrogenering van butadiëen-1,3 en butenen, maar ook polymerisatiereacties die de levensduur van de katalysator verkorten.

Regenereringen van de katalysator zijn mogelijk,
30 maar de frequentie daarvan is in economisch opzicht belangrijk, omdat zij wijzigingen van de katalysator met zich mee brengen en tenslotte de katalysatorkorrels mechanisch afbreken hetgeen leidt tot hogere drukvallen over het bed.

35 Het is al lang bekend bij hoge temperatuur in dampfase over een koper-nikkelkatalysator op een SiO_2/Al_2O_3 drager selectief te hydrogeneren. Dergelijke processen

. 87 03157

worden echter in toenemende mate verlaten omdat de katalysator vaak moet worden vervangen of geregenereerd, terwijl het verlies aan butadieen-1,3 en de overige acetylenenconcentratie op het ogenblik als te belangrijk
5 worden beschouwd.

Het Amerikaanse octrooischrift 4.493.906 beschrijft een katalysator voor de verwijdering van acetylenen uit vloeibare koolwaterstofstromen, waarbij genoemde katalysator in wezen bestaat uit fijn verdeeld Cu metaal gedispergeerd
10 op een goed-begrensd gamma aluminiumoxyde (dat ten hoogste 35 gew.% alfa-aluminiumoxyde kan bevatten). Het gebruikte gamma-aluminiumoxyde heeft een oppervlak van $68-350 \text{ m}^2/\text{g}$; 40-98% van de poriën hebben een poriediameter van 4-12 nm, en 2-25% hebben een poriediameter tussen
15 100 en 1000 nm. De drager heeft een hoge zuiverheid, met silicium minder dan 0,15 gew.% en SiO_2 en $\text{Na} < 0,15 \text{ gew.}\%$ als Na_2O . Van de katalysator volgens het Amerikaanse octrooischrift 4.493.906 wordt geclaimd dat hij 0 dpm acetylenische stoffen achterlaat wanneer hij bij ongeveer
20 68°C en met een LHSV (vloeistofruimtesnelheid per uur) lager dan 1 wordt gebruikt. De overeenkomstige cycluslevensduur bedraagt slechts $5\frac{1}{2}$ dag; na 6 dagen worden ongeveer 100 dpm acetylenen in het effluent gedetecteerd. Het is duidelijk, dat bij hogere waarden van LHSV ofwel
25 de cycluslevensduur nog korter zou kunnen zijn, of dat de verwijdering van acetylenen niet volledig zou kunnen zijn.

Een ander type van katalysatoren heeft een palladiumbasis. Van de metalen van groep VIII is palladium
30 het actiefste en selectiefste metaal voor de hydrogenering van acetylenische verbindingen. In de stand van de techniek is echter bekend dat twee typen van werkingsproblemen optreden:

- butadieen-1,3 verliezen worden waargenomen zelfs
35 bij gematigde omzetting van alkynen;
- en
- palladiumverliezen verkorten vaak de katalysatorlevensduur,

zoals duidelijk is beschreven in Hydrocarbon
40 Processing, maart 1985, blz. 52.

. 8703157

Naarmate de tijd voorbij gaat, neemt de hevigheid van het kraken met behulp van stoom toe, en de ruwe C_4 -fracties bevatten daarom toenemende concentraties van alkyne, tot ten hoogste 1 gew.% of zelfs hoger. Anderzijds worden de eisen voor de concentratie van acetylenische verbindingen in het effluent uit de selectieve hydrogenering strenger. Dienovereenkomstig bestaat een behoefte in de stand van de techniek aan een verbeterde werkwijze voor het verwijderen van alkyne uit vloeibare koolwaterstofstromen met een minimum verlies aan daarin aanwezige geconjugeerde diënen.

De werkwijze volgens de uitvinding voor het selectief hydrogenen van de alkyne die aanwezig zijn in de butadieen-1,3-rijke C_4 -fracties over een katalysatorbasis van palladium wordt gekenmerkt door de volgende stappen:

- (i) het verschaffen van een butadieen-1,3-rijke C_4 -fractie;
- (ii) het doorleiden van genoemde fractie volgens de druppel (trickle) wijze over het katalysatorbed in de aanwezigheid van waterstof;
- (iii) het afscheiden van de overblijvende waterstof uit de rest van het effluent van stap (ii); en
- (iv) het winnen van een butadieen-1,3-rijke voedingsvoorraad.

Katalysatoren op basis van palladium die kunnen gebruikt bij de werkwijze volgens de uitvinding zijn bekend in de stand van de techniek. Een katalysator met bijzondere voorkeur bestaat uit actief palladiummetaal dat is afgezet op een aluminiumoxydedrager van hoge zuiverheid.

De hoeveelheid palladium in de katalysator die een aluminiumoxydedrager van hoge zuiverheid insluit, bedraagt bij voorkeur 0,1 tot 0,35 gew.%, met meer voorkeur ongeveer 0,2 gew.%. Het aluminiumoxyde heeft met voordeel hoge zuiverheid en de concentratie van zware metalen anders dan Pd is kleiner dan 0,05 gew.%.

Het oppervlak van de katalysator is bij voorkeur 50-110 m^2/g , met meer voorkeur 65-95 m^2/g . Het volume van de poriën is bij voorkeur 0,5-0,6 cm^3/g . De katalysator

heeft bij voorkeur de vorm van bolletjes met een grootte van 2-4 mm.

Beschreven is al, dat de zuurte van het aluminiumoxyde de ongewenste oligomerisatiereacties beïnvloedt, en dat gamma-aluminiumoxyde daarom de voorkeur dient te hebben boven een conventioneel eta-aluminiumoxyde. Dit wordt echter niet vereist door de werkwijze volgens de uitvinding, omdat deze slechts de stabiliteit op langere termijn betreft, niet de activiteit van de verse of gegenereerde katalysator. Andere typen van aluminiumoxyde kunnen ook worden gebruikt, zoals aluminiumoxyde van het Q-type, dat is beschreven in de Japanse octrooiaanvraag JP-58017835.

Zogenaamde gestabiliseerde of gepromote katalysatoren op basis van palladium zijn bekend, zoals de katalysatoren met een drager van palladium-goud die zijn beschreven in het Europese octrooischrift 89.252. De activiteit van deze katalysatoren is echter gewoonlijk lager dan die van katalysatoren op basis van palladium. Hoewel het niet gewenst is te zijn gebonden aan een theorie, zou dit kunnen worden verklaard door een minder homogene dispersie van de metalen op de drager, omdat het bijna onmogelijk is een beheerste van een drager voorziene bimetallische katalysator te verkrijgen bij de lage belastingniveaus die worden toegepast voor industriële katalysatoren van edele metalen. De drager dient in feite geschikt te zijn voor geschikte wisselwerking tussen de metalen, en een goed gedispergeerd bimetallisch species moet worden verkregen en vervolgens in stand worden gehouden. De toepassing van gestabiliseerde of gepromote katalysatoren bij de werkwijze volgens de uitvinding is naar keuze en zal daarom afhangen van de activiteitsvereisten en de vereisten voor stabiliteit op lange termijn.

De activering, in werkingstellings- en regenereringsprocedures van de katalysatoren op basis van palladium zijn in de stand van de techniek bekend. De activering bestaat uit (i) het zuiveren van de zuurstof onder toepassing van stikstof, en (ii) het doorleiden van waterstof onder atmosfrische druk terwijl geleidelijk wordt verwarmd tot een niveau van ongeveer 90°C en daarna wordt gekoeld.

. 87 03 157

De in werkingstellingsprocedure bestaat uit het langzaam
doen toenemen van de waterstofdruk, daarna de voeding-
en waterstofstroomsnelheden, en tenslotte de temperatuur.
De regenereringsprocedure bestaat uit het doorleiden van
5 stoom onder atmosferische druk terwijl de temperatuur
wordt verhoogd tot ongeveer 400°C, daarna het doen voort-
gaan van het doorleiden van stoom onder atmosferische
druk bij een temperatuur van ongeveer 400°C gedurende
ongeveer twee uur daarna, en tenslotte het geleidelijk
10 toevoegen van verscheidene mol procenten lucht aan de stoom.
Tijdens de regenereringsprocedure dient de katalysator-
temperatuur ongeveer 500°C niet te overschrijden. De
regenerering is voltooid wanneer het CO₂ gehalte bij de
uitlaat voldoende laag is.

15 De stand van de techniek en de katalysator-
fabrikanten bevelen de volgende typerende werkwijze-
omstandigheden aan voor het selectief hydrogeneren van
vinyl en ethylacetyleen in een vloeibare butadien-1,3-
rijke C₄-fractie, onder toepassing van katalysatoren op
20 basis van palladium:

- temperatuur: 15-20°C (inlaat)
- druk: 0,5 MPa (5 bar)
- LHSV: 30 l/l.uur⁻¹
- H₂/alkynen molaire verhouding: 2:1

25 De typerende resultaten verkregen bij deze
omstandigheden zijn:

- voeding: butadien-1,3 50 vol.%
ethylacetyleen 0,2 vol.%
vinylacetyleen 1,2 vol.%
30 rest = butenen

- gezuiverd effluent: 500 dpm totale alkynen
3% butadienverlies
- cycluslevensduur: 8-10 maanden

In het kader van de onderhavige uitvinding werd
35 onverwachterwijze gevonden dat de bekende katalysatoren
op basis van palladium veel selectiever zijn wanneer zij
worden gebruikt op de sijpelwijze dan in de homogene
vloeibare fase. De term "toegenomen selectiviteit", zoals
in de onderhavige beschrijving wordt gebruikt, betekent,
40 dat bij een gegeven voeding, minder butadien-1,3 verloren

gaat bij een gegeven niveau van alkynenhydrogenering. De term "doorsijpelingswijze", zoals in de onderhavige beschrijving wordt gebruikt, wordt gedefinieerd als de bewerking onder zodanige omstandigheden van temperatuur en druk dat men de voeding doet heen gaan als een gemengde gasvormige-vloeibare fase over de katalysator. Terwijl de hydrogeneringsreactie exotherm is, is het gewoonlijk veel geschikter de voeding in de vloeibare toestand te verschaffen, onder omstandigheden die zeer nabij zijn aan het gasvormig-vloeibaar evenwicht.

De reactor kan een isotherme of een adiabatistische reactor zijn. In het laatste geval wordt de warmte die wordt vrij gemaakt door de hydrogeneringsreactie gecompenseerd door verdamping van een deel van de vloeibare fase. Het is daarom in het geval van een adiabatistische reactor in hoge mate wenselijk, bij de inlaat voldoende voedselvoorraad in de vloeibare fase te hebben om te bereiken dat alle warmte die wordt vrij gemaakt door de hydrogeneringsreacties, wordt geabsorbeerd, en voorts het deel van de voeding in de vloeibare vorm langs de as van de reactor wordt ingespoten.

In overeenstemming met een uitvoeringsvorm van de uitvinding wordt een voldoende percentage van de voeding, bij voorkeur tot ten hoogste ongeveer 20% in vloeibare vorm ingespoten op één of verscheidene plaatsen, bij voorkeur ongeveer halverwege, van het katalysatorbed in een adiabatistische reactor. Hoewel het niet wenselijk is aan een theorie te zijn gebonden, neemt aanvraagster aan dat deze insputtingen mogelijkerwijze dienen om de doorsijpelingswijze-omstandigheden constant door de adiabatistische reactor heen te houden.

Overwegende, dat de gasvormige fase ten dele door de verdamping van de voeding wordt bereid, wordt de doorsijpelingsmethode gewoonlijk uitgevoerd in gelijkstroom. Hoewel het mogelijk is in opwaartse stroom te werken, werd in het kader van de uitvinding gevonden dat het in hoge mate de voorkeur heeft met neerwaartse stroming te werken.

De waterstof kan met de voeding worden ingespoten. Gevonden werd echter ook, dat het in hoge mate wenselijk

was een deel van de waterstofinspuiting langs de as van de reactor te verdelen, bijvoorbeeld op één of verscheidene plaatsen ongeveer halverwege het katalysatorbed. Volgens een uitvoeringsvorm van de uitvinding wordt ten
5 hoogste 30%, bij voorkeur tot ten hoogste ongeveer 15%, van de totale waterstofstroom ingespoten op één of verscheidene plaatsen ongeveer halverwege het katalysatorbed in een adiabatistische reactor. Hoewel het niet wenselijk is aan een theorie te worden gebonden, neemt aanvraagster
10 aan dat deze inspuitingen eventueel dienen voor het constant houden van de doorsijpelwijze-omstandigheden door de hele adiabatistische reactor heen.

Met een 100% waterstofstroom dient de totale druk bij voorkeur van 0,4 tot 0,9 MPa, met de meeste voor-
15 keur 0,6 tot 0,9 MPa te zijn. Als de zuiveringswaterstof wordt gebruikt bij de werkwijze volgens de uitvinding, terwijl de zuiveringswaterstof gewoonlijk ongeveer 75% waterstof en ongeveer 25% methaan bevat, dient de totale druk daarom bij voorkeur iets hoger te zijn.

20 De reactietemperatuur (of inlaattemperatuur als een adiabatistische reactor wordt gebruikt) wordt ingesteld met betrekking tot de totale druk, teneinde de gewenste doorsijpelwijze - werking in stand te houden. Binnen de voorkeur-trajecten hebben hogere waarden van de druk en
25 temperatuur de neiging een hogere activiteit aan de katalysator te geven.

De toe te passen LHSV wordt gemakkelijk door een deskundige bepaald, gezien de specificaties voor overblijvende acetylenische verbindingen (en/of butadien-1,3
30 verlies in het geval van butadien-1,3-rijke C_4 -fracties). Bijvoorbeeld vereist bijna volledigealkynen hydrogenering bij het 1% concentratieniveau in butadien-1,3-rijke C_4 -fracties onder toepassing van katalysatoren op basis van palladium gewoonlijk een LHSV lager dan 10, maar het
35 overeenkomstig butadien-1,3-verlies is ongeveer 8% of hoger; lagere butadien-1,3-verliezen kunnen worden verkregen met hogere LHSV, maar de hydrogenering van alkynen kan niet volledig zijn.

De waterstof/alkynen molaire verhouding is ge-
40 woonlijk 2:1 tot 20:1, bij voorkeur 4:1 tot 10:1, met de

meeste voorkeur ongeveer 6:1.

De C₄-voedingen die kunnen worden gebruikt bij de werkwijze volgens de uitvinding omvatten gewoonlijk een mengsel van onder normale omstandigheden gasvormige koolwaterstoffen:

5	-butadieen-1,3	30-55%, typerend 40-50%
	-butadieen-1,2	ten hoogste 2%, typerend ongeveer 0,2%
	-alkynen (hoofdzaaklijk ethyl en vinylacetyleen)	ten hoogste 5%, typerend ten hoogste 1,5%
10	-C ₃ koolwaterstoffen en zware	sporen
	-butanen	ten hoogste 10%, typerend ten hoogste 5%
15	-butenen	rest

De voedingsmaterialen worden gewoonlijk verkregen uit een eenheid voor het kraken met behulp van stoom.

Andere voedingsmaterialen of voedingsmaterialen verkregen uit andere bronnen kunnen echter ook in aanmerking worden genomen, zoals propeen-rijke voedingsmaterialen bevattende methylacetyleen als onzuiverheid, zonder te geraken buiten het kader van de uitvinding.

De uitvinding zal nu worden toegelicht door middel van de volgende voorbeelden die niet ter beperking zijn bedoeld.

25 Voorbeeld I

a. Katalysatorbereiding

De gekozen aluminiumoxydedrager had de vorm van bolletjes met een diameter van 2-4 mm en een massadichtheid van 0,72 g/cm³.

30 De drager werd in aanraking gebracht met een oplossing van palladiumacetylacetaat in benzeen. De gewichtsverhouding drager:oplossing was 10:16. De Pd gewicht concentratie in de oplossing was 1350 gew.dln per miljoen voordat de oplossing in aanraking werd gebracht
35 met de drager, en 100 gew.dln per miljoen na 8 uur impregneren.

De geïmpregneerde drager werd gefiltreerd en gedroogd bij 120°C gedurende 6 uur onder een luchtstroom. Hij werd daarna verhit op 300°C in een buisvormige oven,
40 eerst gedurende 2 uur onder een luchtstroom, daarna, na een doorspoeling met stikstof, gedurende nog eens 2 uur

. 8703157

onder een waterstofstroom.

Na afkoeling bevatte de katalysator 0,2 gew.% palladium.

b. Katalysatoractivering en in werkingstelling

5 De katalysator werd 1 uur met stikstof gezuiverd met een ruimtesnelheid van 333 l/l.uur. Waterstof onder atmosferische druk werd daarna over de katalysator geleid met een ruimtesnelheid van 200 l/l.uur; de katalysator werd daarna bij 66°C gedurende 0,5 uur verhit, daarna
10 bij 93°C gedurende 2 uur, en tenslotte afgekoeld op 20°C.

De waterstofstroom werd daarna vergroot tot 333 l/l. uur bij een temperatuur van 26°C gedurende 35 minuten. De waterstofdruk werd daarna langzaam vergroot van één atmosfeer tot 0,61 MPa (6,2 kg/cm²) en daarop 45 minuten
15 lang gehouden. De voeding en waterstofstroomsnelheden werden daarna vergroot tot een kwart van de nominale waarde, daarop 50 minuten lang gehouden, vergroot tot de helft van de nominale waarden, daarop 15 minuten lang
20 gehouden, en tenslotte vergroot tot nominale waarden terwijl de temperatuur werd verhoogd tot 57°C bij een verhittingssnelheid van 10°C/uur.

c. Alkynen selectieve hydrogenering

De werkomstandigheden waren als volgt:

	-inlaattemperatuur	57,5°C
25	-druk (meter)	0,61 MPa (6,2 kg/cm ²)
	-voeding LHSV	14,2 l/l.uur
	-waterstof:voeding molaire verhouding	1:20
30	-adiabatische reactor, werkend op neerwaartse stroomwijze.	

De samenstelling van de voeding en het behandeld effluent na 24 en 44 uur waren als volgt:

	Voeding	Na 24 uur	Na 44 uur
-butadieen-1,3	44,63	41,82	42,01 gew.%
35 -vinylacetyleen	7768	<5	<5 gew.dln per miljoen
-ethylacetyleen	1882	10	10 gew.dln per miljoen
-butanen	3,92	4,33	4,04 gew.%

-butenen	49,89	53,11	53,26 gew. %
-andere koolwaterstoffen	rest	rest	rest

Voorbeeld II

De in voorbeeld I beschreven werkwijze werkte
 5 continu gedurende 438 uur vanaf de in werkingstelling,
 waarbij de voedingsmaterialen een soortgelijke samenstel-
 ling hadden aan die van voorbeeld I en 7140 tot 7768 gew.dln
 per miljoen vinylacetyleen en 1680 tot 1882 gew.dln per
 miljoen ethylacetyleen bevatten. De werkomstandigheden
 10 waren ook soortgelijk aan die van voorbeeld I.

Na 438 uur van continue werking werden de vol-
 gende samenstellingen bepaald:

	<u>Voeding</u>	<u>Effluent</u>
-butadieen-1,3	46,95	44,34 gew. %
15 -vinylacetyleen	7250	< 5 gew.dln per miljoen
-ethylacetyleen	1710	19 gew.dln per miljoen
20 -butanen	4,08	4,03 gew. %
-butenen	47,72	50,90 gew. %
-andere koolwaterstoffen	rest	rest

Voorbeeld III

Het selectieve hydrogeneringsexperiment van
 25 voorbeeld I werd herhaald met een voeding met een enig-
 zins verschillende samenstelling. Alle experimentele
 omstandigheden waren identiek, behalve waar dat is vermeld
 in tabel A.

TABEL A

Selectieve hydrogenering van alkynen bij een LHSV van 14,2, onder een druk van 0,61 MPa ($6,2 \text{ kg/cm}^2$) en met een waterstof:voeding molaire verhouding 1:20.

	<u>Voeding</u>	<u>Effluent A</u>	<u>Effluent B</u>	<u>Effluent C</u>
5	<u>Temperatuur</u>	50,8	57,5	70 °C
	<u>Wijze</u>	vloeistof	doorsijpeling	gasvormig
	<u>Samenstelling</u>			
	butadieen-1,3	46,99	44,23	44,47 43,50 gew. %
10	vinylacetyleen	7140	109	< 5 4260 gew. dln per miljoen
	ethylacetyleen	1680	282	78 1320 gew. dln per miljoen
	butanen	3,74	3,75	3,72 3,91 gew. %
15	butenen	47,89	51,60	51,41 51,58 gew. %
	andere koolwaterstoffen	rest	rest	rest

Dit voorbeeld toont aan dat de hydrogenering selectiever was wanneer gebruik werd gemaakt van de werkwijze volgens de uitvinding; d.w.z. het butadieen-1,3-verlies en de overblijvende acetylenenconcentratie waren minimaal voor een bepaalde druk wanneer de temperatuur zodanig was dat de hydrogenering werd uitgevoerd op de doorsijpelingswijze.

25 Voorbeeld IV

Het selectieve hydrogeneringsexperiment van voorbeeld I werd herhaald (waarbij alle omstandigheden identiek waren, behalve waar dat vermeld is in tabel B), met dezelfde voeding als gebruikt in voorbeeld III.

TABEL B

Selectieve hydrogenering van alkynen bij een temperatuur van 57°C, bij een LHSV van 14,2 en met een waterstof:voeding molaire verhouding van 1:20.

5		<u>Voeding</u>	<u>Effluent A</u>	<u>Effluent B</u>	<u>Effluent C</u>
	<u>Druk</u>		0,6	0,66	0,78 MPa
	<u>Wijze</u>		doorsijpeling	doorsijpeling	vloeibaar
	<u>Samenstelling</u>				
	Butadieen-1,3	46,99	44,26	45,44	44,05 gew. %
10	Vinylacetyleen	7140	< 5	36	507 gew.dln per miljoen
	Ethylacetyleen	1680	45	187	449 gew.dln per miljoen
	Butanen	3,74	3,75	3,91	3,77 gew. %
15	Butenen	47,89	51,55	50,15	51,68 gew. %
	Andere kool- waterstoffen	rest	rest	rest	rest

20 Dit voorbeeld toont aan dat voor een gegeven temperatuur de selectiviteit werd verbeterd wanneer het voorbeeld zodanig was dat de hydrogenering werd uitgevoerd op een doorsijpelingswijze.

Voorbeeld V

Het experiment van voorbeeld IV werd herhaald bij een lagere temperatuur.

25 De experimentele gegevens zijn weergegeven in tabel C.

TABEL C

Selectieve hydrogenering van alkynen bij een temperatuur van 50,5°C, bij een LHSV van 14,2 en met een waterstof:voeding molaire verhouding van 1:20

5	<u>Druk</u>	<u>Voeding</u>	<u>Effluent A</u>	<u>Effluent B</u>	<u>Effluent C</u>	<u>Effluent D</u>
			0,48	0,61	0,69	0,78 MPa
	<u>Wijze</u>		doorsijpeling	vloeibaar	vloeibaar	vloeibaar
	<u>Samenstelling</u>					
10	Butadieen-1,3	46,99	44,36	44,23	43,98	43,71 gew. %
	Vinylacetyleen	7140	< 5	109	258	487 gew.dln per miljoen
15	Ethylacetyleen	1680	26	282	375	455 gew.dln per miljoen
	Butanen	3,74	3,75	3,75	3,77	3,79 gew. %
	Butenen	47,89	51,54	51,60	51,78	52,02 gew. %
20	Andere koolwaterstoffen	rest	rest	rest	rest	rest

Voorbeeld VI

Het selectieve hydrogenering experiment van voorbeeld I werd herhaald (waarbij alle omstandigheden identiek waren, behalve waar dat vermeld wordt in tabel D) met twee enigzins verschillende voedingen bij verschillende waarden van LHSV, zoals weergegeven in tabel D.

TABEL D

Selectieve hydrogenering van alkynen bij een temperatuur van 57,8°C, onder een druk van 0,61 MPa, en met een waterstof:voeding molaire verhouding van 1:20

5		<u>Voe- ding</u>	<u>Efflu- ent A</u>	<u>Voe- ding B</u>	<u>Effluent B1</u>	<u>Effluent B2</u>
	<u>LHSV</u>		29,3		14,0	10,8 l/l.uur
	<u>Samen- stelling</u>					
10	Buta- dieen-1,3	46,64	44,06	45,21	42,48	* gew.%
	Vinyl- acetyleen	7290	<5	7260	<5	<5 gew.dln per miljoen
15	Ethyl- acetyleen	1770	84	1810	24	20 gew.dln per miljoen
	Butanen	3,66	3,71	3,56	3,56	* gew.%
	Butenen	48,31	51,86	49,76	53,58	* gew.%
	Andere koolwater- stoffen	rest	rest	rest	rest	(* niet be- paald)
20						

Dit voorbeeld toont aan dat, onder overigens soortgelijke omstandigheden, een lagere LHSV een lagere residuconcentratie van vinyl- en ethylacetylenen gaf ten koste van een groter verlies van butadieen-1,3.

25 Voorbeeld VII

Twee selectieve hydrogeneringen werden uitgevoerd in dezelfde reactor met dezelfde voeding, waarbij de reactor werkte (i) op de stroomopwaarts wijze en (ii) op de neerwaartse stroomwijze (gegevens van tabel D).

30 Alle andere omstandigheden waren identiek aan die van voorbeeld I, behalve waar dat vermeld wordt in tabel E.

TABEL E

Selectieve hydrogenering van alkynen onder een druk van 9,61 MPa (6,2 kg/cm²), en met een waterstof/voeding molaire verhouding 1:20.

	<u>Voeding</u>	<u>Stroomopwaarts effluent</u>	<u>Neerwaarts stromend effluent</u>
5			
	<u>Temperatuur</u>	58	57,8°C
	<u>LHSV</u>	14,3	14,0 l/l.uur
	<u>Samenstelling</u>		
10	Butadieen-1,3	46,64	43,61
	Vinylacetyleen	7290	69
	Ethylacetyleen	1770	283
	Butanen	3,66	3,91
15	Butenen	48,31	52,22
	Andere koolwater- stoffen	rest	rest

Voorbeeld VIII

20 Het selectieve hydrogenering experiment van voorbeeld I werd herhaald (waarbij alle omstandigheden identiek waren, behalve waar dat vermeld is in tabel F) met een C₄ voeding bevattende aanzienlijke hoeveelheden methylacetyleen (MAC).

TABEL F

Selectieve hydrogenering van alkynen bij een temperatuur van 57,5°C, onder een druk van 0,625 MPa, met een LHSV van 14,2 en met een waterstof:voeding molaire verhouding van 0,059.

5	<u>Samenstelling</u>	<u>Voeding</u>	<u>Effluent</u>
	Butadieen-1,3	44,63	42,00 gew.%
	Methylacetyleen	1140	<5 (detecteergrens) gew.dln per miljoen
	Vinylacetyleen	7768	<5 (detecteergrens) gew.dln per miljoen
10	Ethylacetyleen	1182	26 gew.dln per miljoen
	Butanen	3,92	n.b. gew.%
	Butenen	49,89	n.b. gew.%
	Andere C ₃ koolwaterstoffen	0,13	n.b. gew.%
15	C ₅₊ koolwaterstoffen	rest	
	(n.b. = niet bepaald)		

Dit voorbeeld toont aan dat de hydrogenering selectief was voor alle acetylenen.

20 Voorbeeld IX

Het selectieve hydrogeneringsexperiment van voorbeeld I werd herhaald (waarbij alle omstandigheden identiek waren, behalve waar dat vermeld is in tabel G), met een voeding van soortgelijke samenstelling.

TABEL G

Selectieve hydrogenering van alkynen bij een temperatuur van 66°C en onder een druk van 0,8 MPa, onder toepassing van zuiveringswaterstof met een H₂ gehalte van 5 van 74%.

		Effluent A 9,8	Effluent B 10,2 l vloeibare voeding per 1.uur
	Totale LHSV		
	Voedingsinspuiting		
10	(i) een hoofdinlaat	100%	91,2%
	(ii) aan de zijkant inlaat halverwege het katalysatorbed	0%	8,8%
	Totale H ₂ = totale voeding	0,072	0,075 molaire verhouding
15	Waterstofinspuiting		
	(i) bij hoofdinlaat	100%	86,7%
	(ii) bij zijkantinlaat halverwege katalysatorbed	0%	13,3%
20	Vinylacetyleen	< 5	< 5 gew.dln per miljoen
	Ethylacetyleen	47	20 gew.dln per miljoen
	Butadien-1,3-verlies	6,2	6,4 percentage van begin hoeveelheid

Dit voorbeeld toont aan dat de inspuiting van 25 kleine gedeelten van de voeding en van de waterstof ongeveer halverwege het katalysatorbed gunstig is voor de werkwijze volgens de uitvinding.

Voorbeeld X

a. Katalysatorbereiding

30 Een palladiumkatalysator werd bereid als beschreven in voorbeeld I onder a. Hij werd daarna in aanraking gebracht met een waterige oplossing van HAuCl₄. De gewichtsverhouding drager:oplossing was 10:18. De Au concentratie in de oplossing was 120 gew.dln per miljoen 35 voordat de oplossing in aanraking werd gebracht met de drager, en minder dan 10 gew.dln per miljoen na 3 uur impregnering.

De geïmpregneerde katalysator werd gefiltreerd, gedroogd, gegloeid en gereduceerd zoals beschreven in 40 voorbeeld I onder a voor de palladiumkatalysator. Na afkoelen werd de katalysator gewassen met een normale NH₄OH waterige oplossing totdat geen chloride-ionen meer

8703157

konden worden gedetecteerd in de oplossing die daarna werd schoongemaakt met water en gedroogd bij 120°C gedurende 1 uur. De ontstane katalysator bevatte 0,2 gew.% palladium en 0,02 gew.% goud.

5 b. Katalysator-activering en in-werkingstelling.

De in voorbeeld I toegepaste procedure werd gebruikt voor activering en in werking stelling van de Pd-Au katalysator.

c. Alkynen selectieve hydrogenering.

10 De werkomstandigheden en de resultaten waren als beschreven in tabel H.

TABEL H

Selectieve hydrogenering van alkynen over een Pd-Au katalysator, in een adiabatische reactor die op neerwaarts stromende wijze werkte met een waterstof:voeding molaire verhouding van 1:20

	<u>Voeding</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Temperatuur		59,0	57,5	58,1	57,8°C
Druk		0,62	0,61	0,61	0,61 MPa
20 LHSV		14,1	13,8	13,7	13,6 l/l.uur
Verlies van butadien-1,3		-6,6%	-6,8%	-7,3%	-9,2% van 46,99 gew.%
Vinyl-acetyleen	7149	<5	<5	<5	<5 gew.dln per miljoen
25 Ethyl-acetyleen	1680	140	75	34	10 gew.dln per miljoen

Dit voorbeeld toont aan dat, hoewel de Pd-Au katalysatoren toelieten dat de acetylenen werden verwijderd tot een waarde lager dan 30 gew.dln per miljoen, hadden zij een kleinere selectiviteit hadden dan Pd katalysatoren zoals aangetoond door de grotere verliezen van butadien-1,3 waargenomen met Pd-Au katalysatoren.

Voorbeeld XI

Een in de handel verkrijgbare katalysator op basis van palladium, die wordt verkocht als katalysator-type GIRDLER G-68-G (United Catalysts, Louisville, Kentucky; Süd-Chemie, München, West Duitsland) werd gebruikt. Hij had de volgende eigenschappen zoals aangegeven door de fabrikant die binnen het kader van deze uitvinding liggen:

87 03 157

- palladium : 0,2 +/- 0,02 gew.% op aluminiumoxyde
- deeltjes : bolletjes met een diameter van 2-4 mm
- massadichtheid : 0,7 kg/l
- oppervlak : 65-95 m²/g
- 5 -porievolume : 0,5-0,6 ml/g

De activering en de in werking stelling werden uitgevoerd als beschreven in voorbeeld I.

De werkomstandigheden voor de selectieve hydrogenering waren als volgt:

- 10 -adiabatische reactor, werkend met neerwaartse stroom
- inlaattemperatuur : 57,7°C
- druk : 0,61 MPa (6,24 kg/cm²)
- voeding LHSV : 14,3 l/l.uur
- waterstof:voeding molverhouding : 0,050

- 15 De voeding en het behandeld effluent had de volgende samenstelling:

	<u>Voeding</u>	<u>Effluent</u>
-butadieen-1,3	45,22	42,38 gew.%
-vinylacetyleen	7150	<5 gew.dln per miljoen
20 -ethylacetyleen	1750	<5 gew.dln per miljoen
-butanen	3,58	3,84 gew.%
-butenen	49,79	53,28gew.%
-andere koolwater-		
25 stoffen	rest	rest

- De voorkeur-uitvoeringsvormen van de onderhavige uitvinding verschaffen een verbeterde werkwijze voor het verwijderen van alkynen uit koolwaterstofstromen, en ook een werkwijze voor het verwijderen van alkynen uit
- 30 koolwaterstofstromen naar beneden tot minder dan 30 dln per miljoen.

- De voorkeur-uitvoeringsvormen van de onderhavige uitvinding verschaffen ook een werkwijze voor het verwijderen van alkynen uit koolwaterstofstromen, waarin
- 35 de levensduur van de katalysator in hoge mate wordt verlengd.

- De voorkeur-uitvoeringsvormen volgens de uitvinding verschaffen tevens een verbeterde werkwijze voor het verwijderen van alkynen uit koolwaterstofstromen
- 40 met een minimumverlies van de andere componenten daarvan.

De voorkeur-uitvoeringsvormen van de onderhavige

uitvinding verschaffen voorts nog een werkwijze voor
het selectief hydrogeneren van de alkynen die aanwezig
zijn in de butadieen-1,3-rijke C₄-fracties uit de
stoomkraakeenheden en welke hoofdzakelijk worden
5 gebruikt voor de bereiding van synthetische rubber.

-conclusies-

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor het selectief hydrogeneren van de alkynen aanwezig in butadien-1,3-rijke C_4 -fracties over een katalysator op basis van palladium, g e k e n m e r k t door de volgende stappen:
 - 5 (i) het verschaffen van een butadien-1,3-rijke C_4 -fractie;
 - (ii) het leiden van genoemde fractie op de doorsijpelingswijze over het katalysatorbed in de aanwezigheid van waterstof;
 - 10 (iii) het afscheiden van de overblijvende waterstof, van de rest van het effluent uit stap (ii); en
 - (iv) het winnen van een butadien-1,3-rijke voedingsvoorraad.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k, dat de waterstof:alkynen molverhouding 2:1 tot 20:1 is.
3. Werkwijze volgens conclusie 2, m e t h e t k e n m e r k, dat de waterstof:alkynen-verhouding 4:1 tot 10:1 is.
- 20 4. Werkwijze volgens conclusie 3, m e t h e t k e n m e r k, dat de waterstof:alkynenverhouding ongeveer 6:1 is.
- 25 5. Werkwijze volgens één of meer van de voorafgaande conclusies, m e t h e t k e n m e r k, dat de druk in stap (ii) 0,4 tot 0,9 MPa is, wanneer gebruik wordt gemaakt van een 100% waterstofstroom.
6. Werkwijze volgens conclusie 5, m e t h e t k e n m e r k, dat de druk in stap (ii) 0,6 MPa tot 0,8 MPa is.
- 30 7. Werkwijze volgens één of meer van de voorafgaande conclusies, m e t h e t k e n m e r k, dat stap (ii) wordt uitgevoerd in een adiabatistische reactor.

. 87 03 157

8. Werkwijze volgens één of meer van de voorafgaande conclusies, m e t h e t k e n m e r k, dat een voldoende percentage van de voeding wordt ingespoten in vloeibare vorm op één of verscheidene plaatsen langs het katalysatorbed.

9. Werkwijze volgens één van de voorafgaande conclusies, m e t h e t k e n m e r k, dat ten hoogste ongeveer 20% van de voeding in vloeibare vorm wordt ingespoten op één of verscheidene plaatsen ongeveer halverwege het katalysatorbed.

10. Werkwijze volgens één of meer van de voorafgaande conclusies, m e t h e t k e n m e r k, dat tot ten hoogste 30% van de totale waterstofstroom wordt ingespoten op één of verscheidene plaatsen langs het katalysatorbed.

11. Werkwijze volgens conclusie 10, m e t h e t k e n m e r k, dat ten hoogste ongeveer 15% van de totale waterstofstroom wordt ingespoten op één of verscheidene plaatsen langs het katalysatorbed.

12. Werkwijze volgens één of meer van de voorafgaande conclusies, waarin stap (ii) wordt uitgevoerd met neerwaartse stroom.

13. Werkwijze volgens één of meer van de voorafgaande conclusies, m e t h e t k e n m e r k, dat de katalysator 0,1 tot 0,35 gew.% van actief palladiummetaal afgezet op aluminiumoxyde van hoge zuiverheid, bevat.

14. Werkwijze volgens conclusie 13, m e t h e t k e n m e r k, dat de katalysator ongeveer 0,2 gew.% actief palladiummetaal bevat.

15. Werkwijze volgens conclusie 13 of 14, m e t h e t k e n m e r k, dat de katalysator wordt gestabiliseerd onder toepassing van een bimetallische katalysator.

. 8703157

16. Werkwijze volgens conclusie 15, m e t h e t k e n m e r k, dat de katalysator is bereid uit platina-goudlegering afgezet op aluminiumoxyde van hoge zuiverheid.

- 5 17. Werkwijze voor het selectief hydrogeneren van de alkynen aanwezig in butadieen-1,3-rijke fracties over een katalysator op basis van palladium in hoofdzaak zoals beschreven in één of meer van de voorbeelden I tot XI.
