



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 270 442 A3

4(51) C 10 G 45/40
C 10 G 45/62
C 07 C 7/163

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 10 G / 288 980 0

(22) 10.04.86

(45) 02.08.89

(71) VEB „Otto Grotewohl“ Böhlen, Böhlen, 7202, DD

(72) Arabatzis, Lambros, Dr. Dipl.-Chem. Dipl.-Ing.-Ök.; Bruncke, Claus, Dipl.-Ing.; Dehner, Reiner; Heilmann, Angelika, Dipl.-Chem.; Klotzsche, Heiner, Dipl.-Chem.; Kötter, Gudrun, Dr. Dipl.-Ing.; Kötter, Joachim, Dipl.-Ing.; Graßhoff, Eberhard, Dr. Dipl.-Chem.; Kubetschek, Edeltrud, Dipl.-Ing.; Mey, Frank, Dr. Dipl.-Ing.; Meyer, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Prag, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Schödel, Rainer, Dr. Dipl.-Chem.; Schubert, Rainer, Dipl.-Chem.; Schubert, Rainer, Dipl.-Chem., DD

(54) Rieselphasenverfahren zur selektiven Hydrierung stark ungesättigter Kohlenwasserstoffe

(57) Das Rieselphasenverfahren zur selektiven Hydrierung stark ungesättigter Kohlenwasserstoffe dient der weitestgehenden und selektiven Entfernung hochungesättigter Komponenten aus alken-, alkadien- und/oder aromatenhaltigen flüssigen Kohlenwasserstoffgemischen, deren Hauptbestandteile wenigstens 3 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten. Durch das neue Verfahren wird gegenüber den bekannten Vorschlägen vor allem eine Erweiterung des Belastungsbereiches sowie eine Erhöhung der Stabilität, Flexibilität und Selektivität des Hydrierprozesses in der Rieselphase erreicht. Erfindungsgemäß erfolgt die Hydrierung an einem fest angeordneten Pd-Trägerkatalysator bzw. einem fest angeordneten Katalysatorensystem bestehend aus 2 bis 4 Pd-Trägerkatalysatoren mit hoher Selektivität und hoher Raum-Zeit-Ausbeute. Die Reaktion verläuft bei Oberflächenströmungsgeschwindigkeiten der Flüssigphase von $1,5 \times 10^{-7}$ bis $3,0 \times 10^{-5}$ m/s sowie bei mittleren effektiven Querschnittsströmungsgeschwindigkeiten der Flüssigphase von 0,001 bis 0,5 m/s und der Hydriergasphase < 15 m/s. Bei Verwendung eines Katalysatorensystems nimmt innerhalb der angegebenen Bereiche die spezifische Oberfläche, die Oberflächenacidität, der Pd- und SiO_2 -Gehalt und/oder der Grad der Promotierung in Richtung des Produktstromes zu.

Erfindungsanspruch:

1. Rieselphasenverfahren zur selektiven Hydrierung stark ungesättigter Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Alkenen, Alkadienen und/oder Aromaten, bei dem die Kohlenwasserstoffe oder deren Gemische weitestgehend in flüssiger Phase in einer wasserstoffhaltigen Gasatmosphäre im Gleichstrom durch eine Katalysatorschüttung aus einem oder mehreren, ein Katalysatorensystem bildenden Trägerkatalysatoren, welcher oder welche in einem oder in mehreren übereinanderliegenden Katalysatorschichten, Katalysatorbetten und/oder in Reihe geschalteten Reaktoren angeordnet ist, wobei zwischen den einzelnen Katalysatorbetten oder Reaktoren die Zu- und/oder Abführung von Stoffen und/oder Wärme möglich ist und in allen Teilen der Schüttung der mittlere Leerraumanteil 0,33 bis 0,7 beträgt, bei Temperaturen zwischen 273 und 670 K, einem Druck bis zu 7,0 MPa und einer Wasserstoffzuführung im molaren Verhältnis Wasserstoff zu hydrierende stark ungesättigte Komponenten von mindestens 1:1 rieseln, das zugewetzte Hydriergas mindestens 50 Vol.-% H_2 enthält und die verwendeten Katalysatoren 0,05 bis 5,0 Ma.-% Palladium, bis zu 2,5 Ma.-% Alkalimetallverbindungen, berechnet als Na_2O , Aluminiumoxid, ggf. in der Summe bis zu 6,0 Ma.-% Promotoren und ggf. in der Summe bis zu 20 Ma.-% Silicium- und/oder Erdalkalimetallverbindungen, berechnet als SiO_2 bzw. CaO 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% besitzen, das Palladium ggf. im wesentlichen auf eine maximal 2 mm starke periphere Randzone der Katalysatorformlinge beschränkt verteilt ist und die selektiv zu hydrierenden, stark ungesättigten Komponenten unter Normaldruck bei Temperaturen zwischen 220 und 500 K siedeln oder in alkenhaltigen, alken- und alkadienhaltigen oder alken- und aromatenhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen dieser Siedelage enthalten sind, **gekennzeichnet dadurch**, daß das die stark ungesättigten Komponenten enthaltende flüssige Einsatzprodukt und das wasserstoffhaltige Hydriergas mit einer auf die geometrische Oberfläche der Teilchen der gesamten Katalysatormenge bezogenen Oberflächenströmungsgeschwindigkeit von $1,5 \times 10^{-7}$ bis $3,0 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ hinsichtlich der Flüssigphase und von $1,25 \times 10^{-6}$ bis $2,0 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ hinsichtlich der zugeführten, auf Normbedingungen bezogenen Hydriergasphase 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 Hydriergasphase bei einer Belastung des Katalysators oder Katalysatorensystems durch die zu hydrierenden stark ungesättigten Komponenten bis zu 125 mol/lh in der Summe durch die Katalysatorschüttung geleitet wird, das Verhältnis der geometrischen Oberfläche der Katalysatorteilchen in der Schüttung zu der die Schüttung seitlich begrenzenden Reaktor- bzw. Rohrwandfläche wenigstens 5 beträgt, der oder die eingesetzten Katalysatoren eine nach der NH_3 -Chemisorptionsmethode bestimmte, innerhalb des Katalysatorensystems ansteigende Oberflächenacidität von mindestens $0,1 \mu\text{mol } NH_3/\text{m}^2$ und nach der CO -Chemisorptionsmethode bestimmte F-Werte zwischen 0,01 und 0,3 besitzen und daß bei Verwendung eines aus 2 bis 4 unterschiedlichen Katalysatoren bestehenden Katalysatorensystems vom Gesamtvolumen des Katalysatorensystems in Richtung des Produktstromes auf den 1. Katalysator 0 bis 40%, auf den 2. Katalysator 10 bis 80%, auf den 3. Katalysator 20 bis 90% und auf den 4. Katalysator 0 bis 50% entfallen.
2. Rieselphasenverfahren gemäß Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphasen im Bereich von $3,0 \times 10^{-7}$ bis $2,0 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ und die auf die unter Normbedingungen zugeführte Hydriergasmenge bezogene Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Hydriergasphase im Bereich von $1,0 \times 10^{-5}$ bis $8 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ liegt.
3. Rieselphasenverfahren gemäß Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die auf Normbedingungen und Einphasenströmung der zu- bzw. abgeführten Fluidmengen bezogene mittlere effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase 0,002 bis 0,4 m/s und die der Hydriergasphase höchstens 12 m/s beträgt und daß die im Reaktor auftretenden Abweichungen vom Durchschnitt dieser mittleren effektiven Querschnittsströmungsgeschwindigkeiten $\pm 20\%$ nicht übersteigen.
4. Rieselphasenverfahren gemäß Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Belastung des Katalysators oder Katalysatorensystems durch die selektiv zu hydrierenden stark ungesättigten Verbindungen zwischen 0,1 und 100 mol/lh liegt.
5. Rieselphasenverfahren gemäß Punkt 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Verhältnis der

geometrischen Oberfläche der Teilchen der Schüttung zu der die Schüttung seitlich begrenzenden Reaktor- bzw. Rohrwandfläche wenigstens 8 beträgt.

6. Rieselphasenverfahren gemäß Punkt 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Katalysator oder die im Katalysatorsystem integrierten Katalysatoren eine Oberflächenacidität zwischen $0,2$ und $20 \mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$ und einen F-Wert zwischen $0,05$ und $0,25$ besitzt bzw. besitzen.
7. Rieselphasenverfahren gemäß Punkt 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß die auf die Normbedingungen bezogene Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase $1,3 \times 10^{-6}$ bis $3,0 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ und die der zugeführten Hydriergasphase, $1,25 \times 10^{-6}$ bis $2,0 \times 10^{-3} \text{ m/s}$, die auf Normbedingungen und die jeweilige Einphasenströmung der zu- bzw. abgeführten Fluidmengen bezogene mittlere effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit $0,003$ bis $0,5 \text{ m/s}$ hinsichtlich der Flüssigphase und höchstens 12 m/s hinsichtlich der Hydriergasphase und die Alkin- und/oder Alkadienbelastung des Katalysators oder Katalysatorsystems $0,1$ bis 75 mol/lh beträgt.
8. Rieselphasenverfahren gemäß Punkt 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß die auf Normbedingungen bezogene Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase von $1,5 \times 10^{-7}$ bis $1,75 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ und die der zugeführten Hydrierphase von $1,20 \times 10^{-5}$ bis $3,2 \times 10^{-4} \text{ m/s}$, die auf Normbedingungen und die jeweilige Einphasenströmung der zu- bzw. abgeführten Fluidmengen bezogene mittlere effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit von $0,001$ bis $0,2 \text{ m/s}$ hinsichtlich der Flüssigphase und höchstens $4,0 \text{ m/s}$ hinsichtlich der Hydriergasphase beträgt.
9. Rieselphasenverfahren gemäß Punkt 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß die auf Normbedingungen bezogene Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase $1,5 \times 10^{-7}$ bis $1,75 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ und die der zugeführten Hydriergasphase $1,20 \times 10^{-5}$ bis $3,2 \times 10^{-4} \text{ m/s}$, die auf Normbedingungen und die jeweilige Einphasenströmung der zu- bzw. abgeführten Fluidmengen bezogene mittlere effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit $0,001$ bis $0,02 \text{ m/s}$ hinsichtlich der Flüssigphase und höchstens $4,0 \text{ m/s}$ hinsichtlich der Hydriergasphase beträgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Rieselphasenverfahren zur selektiven Hydrierung stark ungesättigter Kohlenwasserstoffe, bei dem die stark ungesättigten Kohlenwasserstoffe aus alken-, alkadien- und/oder aromatenhaltigen flüssigen Kohlenwasserstoffgemischen, deren Hauptbestandteile wenigstens 3 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, weitestgehend und selektiv entfernt werden. Derartige Kohlenwasserstoffgemische dienen vor allem zur technischen Gewinnung niedermolekularer Alkene, konjugierter Alkadiene und Aromaten, so z. B. von Propen, Butadien-1,3, Butenen und BTX-Aromaten. Sie werden in großem Umfang durch Kohlenwasserstoffpyrolyse in Form der destillativ aus den Pyrolyseprodukten gewonnenen C_3 -, C_4 -, C_5 - und C_5 -plus-Fractionen oder anders gewählter Destillationsschnitte gewonnen, fallen aber auch als Haupt- oder Nebenprodukte bei anderen Stoffumwandlungsprozessen der Erdölverarbeitung und Petrochemie an. Allerdings enthalten die so gewonnenen Kohlenwasserstoffgemische neben den Zielprodukten und den entsprechenden gesättigten Verbindungen noch mehr oder weniger große Mengen stark ungesättigter Kohlenwasserstoffe, die sehr reaktiv sind und bei der Weiterverarbeitung der darin enthaltenen Alkene, konjugierten Alkadiene und/oder Aromaten, z. T. aber bereits bei deren Reingewinnung, stark stören.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die niedermolekularen Alkene, konjugierten Alkadiene und Aromaten sind wichtige Grundstoffe der petrochemischen Industrie. Ihre technische Gewinnung erfolgt aus Stoffgemischen, die neben diesen Zielprodukten und den entsprechenden Alkanen bzw. weniger stark ungesättigten Verbindungen noch die vor allem bei der Weiterverarbeitung störenden Alkine, Alkadiene, Polyene und/oder En-ine enthalten. Diese stark ungesättigten, sehr reaktiven Komponenten müssen deshalb weitestgehend, oft sogar praktisch vollständig entfernt werden. Ein universell einsetzbares und dementsprechend auch häufig genutztes Raffinationsverfahren ist die selektive Hydrierung.

Bekannt sind Verfahren, bei denen die selektive Hydrierung in der Gas-, Misch- oder Flüssigphase erfolgt. Die dazu verwendeten Katalysatoren sind in Röhren- oder Vollraumreaktoren fest angeordnet und in den meisten Fällen wesentliche Bestandteile der beanspruchten Selektivhydrierverfahren. Als Aktivkomponenten enthalten sie Übergangsmetalle oder geeignete Kombinationen in metallischer oder chemisch gebundener Form. Bevorzugt werden dabei in der Praxis Palladium-Trägerkatalysatoren, die sich vor allem durch ihre hohe Aktivität sowie die mit ihnen erzielbare höhere Selektivität und Flexibilität des Hydrierprozesses auszeichnen. Als vorteilhaft hat es sich außerdem erwiesen, die Hydrierung in der Flüssig- oder Mischphase durchzuführen. Das bringt energetische Vorteile, verbessert die Zielproduktbilanz, erhöht die mögliche Belastbarkeit und verlängert die Katalysatorlaufzeit. Die größte technische Bedeutung besitzen dabei auf Grund ihrer höheren Effektivität die Selektivhydrierverfahren, die in der Riesel- bzw. Mischphase durchgeführt werden. Charakteristisch für sie ist, daß die zugeführten Kohlenwasserstoffe im Reaktor wenigstens zum Teil im flüssigen Zustand gehalten werden und die Flüssigphase in einer praktisch ruhenden, wasserstoffhaltigen Gasatmosphäre von oben nach unten über den in einem Vollraum- oder Röhrenreaktor fest angeordneten Katalysator rieselt.

Ein derartiges Verfahren zur selektiven Hydrierung des Propins und Propadiens in C_3 -Fraktionen, der stark ungesättigten Komponenten in C_3/C_4 -Gemischen, der Alkine in butadienhaltigen C_4 -Fraktionen, von Rest-Butadien-1,3 in alkenhaltigen C_4 -Kohlenwasserstoffgemischen und von C_5 -plus-Fractionen wird im US 3 075 917 beschrieben. Der in diesem Verfahren integrierte Katalysator enthält vorzugsweise 0,05 bis 5 Ma.-% Pd auf einem makroporösen Träger mit einer spezifischen Oberfläche bis zu $50 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer Wasseraufnahmekapazität von mindestens 10%. Besonders bevorzugt wird, wie u. a. den DE-AS 1 290 538, DE-OS 1 545 297, DE-OS 1 568 542 und DE-OS 1 645 747 zu entnehmen ist, ein Katalysator, dessen Träger zu wenigstens 20% aus einem aluminiumoxidhaltigen Spinell, vorzugsweise Li-Al-Spinell, besteht und der eine spezifische Oberfläche zwischen 1 und $120 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise zwischen 20 und $60 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine mittlere Porenweite zwischen 20 und 80 nm besitzt. Durchgeführt wird dieser Selektivhydrierprozeß bei Temperaturen zwischen 273 bis 323 K. Bei der Rest-Butadien-1,3-entfernung und bei der selektiven Hydrierung von Pyrolysebenzenen ist es gemäß der DE-AS 1 171 103, DE-AS 1 190 127, DE-OS 1 545 287 und DE-OS 1 568 542 allerdings günstiger, wenn die Reaktortemperatur von unter 323 K am Eingang auf bis zu 373 K am Ausgang ansteigt. Darüber hinaus wird in der DE-AS 1 645 747 für die selektive Hydrierung von C_5 -plus-Fractionen ein mit ein und demselben Katalysator quasi zweistufig durchgeführter Hydrierprozeß beansprucht. In diesem Falle erfolgt die Hydrierung in einer ersten Reaktionszone bzw. Stufe bei Temperaturen unter 373 K und in einer nachfolgenden 2. Zone bzw. Stufe bei über 373 K, vorzugsweise bei 423 bis 523 K. Der erforderliche Reaktordruck liegt je nach C-Atomzahl des Einsatzproduktes, Temperatur, Inertgasanteil im Wasserstoff und notwendiger Hydriergasmenge zwischen 0,3 und 8,1 MPa. Das Hydriergas muß wenigstens 50 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 70 Vol.-%, Wasserstoff enthalten. Die Hydrierschärfe wird, wie bei den meisten Rieselfhasenverfahren, vor allem mit Hilfe des Wasserstoffdruckes im Reaktor gesteuert. Der Kohlenwasserstoffdurchsatz kann bei sehr niedrigen Alkin- und/oder Alkadienkonzentrationen bzw. bei hohen Rückführraten bis zu 40 kg/l h , nach anderen Angaben z. T. sogar bis zu 50 kg/l h und im Falle der selektiven Hydrierung von Pyrolysebenzin bis zu 20 kg/l h betragen. Bei höheren Gehalten an stark ungesättigten Komponenten liege die realisierbaren Flüssigproduktbelastungen bei der selektiven Hydrierung von C_3 - oder C_4 -Fraktionen zwischen etwa 8 und etwa 20 kg/l h und bei der von C_5 -plus-Fractionen unter 10 kg/l h . Darüber hinaus ist es zweckmäßig und bei höheren Alkin- und/oder Alkadienkonzentrationen sogar notwendig, bei der Durchführung dieses Verfahrens die unbehandelten Einsatzprodukte vor dem Eintritt in den Reaktor mit der 0,2- bis 3fachen Menge des bereits hydrierten Produktstromes zu verdünnen. Der geforderte Abbaugrad der stark ungesättigten Verbindungen wird mit diesem Verfahren in der Regel erreicht. Die dabei erzielte Selektivität ist gut. So wird z. B. bei einem Abbau der C_3H_4 -Konzentration auf 40 ppm ein Propangewinn bis zu 45% des theoretisch möglichen erreicht. Andererseits tritt im Falle der Entfernung der C_4 -Alkine in einer C_4 -Fraktion auf $\leq 200 \text{ ppm}$ ein Butadien-1,3-Verlust zwischen 2,8 und 4% und auch darüber ein (vgl. z. B. auch DE-CS 3 301 165) bzw. ist bei der Absenkung des Butadien-1,3-Gehaltes auf etwa 500 ppm ein Butan-Verlust von wenigstens 1,5% unvermeidlich. Mit sinkendem Alkin- bzw. Dien-Restgehalt steigen ganz allgemein die Dien- bzw. Olefinverluste noch an. Andere, im wesentlichen unter vergleichbaren Bedingungen arbeitende Verfahren verwenden Katalysatoren, die Pd auf möglichst schwach sauren Al_2O_3 , SiO_2 - oder gegebenenfalls auch Kohleträgern mit einer spezifischen Oberfläche zwischen 30 und $150 \text{ m}^2/\text{g}$ enthalten. So z. B. gemäß DE-OS 2 059 978 zur Entfernung der Alkine aus C_3 - und/oder C_4 -Fraktionen, gemäß SU 263 186 zur C_4 -Selektivhydrierung, gemäß DE-OS 3 101 703 zur Rest-Butadien-1,3-entfernung oder gemäß DE-OS 2 659 105 und DE-OS 2 851 145 zur selektiven Hydrierung von Pyrolysebenzin.

Bekannt ist aus den DD 62 689 und DD 137 806 weiter, daß die selektive Hydrierung der stark ungesättigten Verbindungen in C_5 -plus-Fractionen sehr effektiv auch an Katalysatoren erfolgen kann, die aus Pd und Al_2O_3 -Trägern mit spezifischen Oberflächen über $100 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise über $150 \text{ m}^2/\text{g}$ sowie einer speziellen Textur bestehen.

Für andere bekannte Verfahren zur selektiven Hydrierung stark ungesättigter Bestandteile in flüssigen Kohlenwasserstoffgemischen ist die Anwendung promotierter bzw. chemisch modifizierter Katalysatoren charakteristisch. So enthält beispielsweise der in den DE-OS 3 119 850 und DE-OS 3 342 532 für ein Verfahren zur selektiven Hydrierung in vorzugsweise flüssigen C_4 - und C_5 -Kohlenwasserstoffgemischen beanspruchte Katalysator 0,05 bis 0,5 Ma.-% Pd und 0,05 bis 1 Ma.-% Ag auf einem Al_2O_3 - oder SiO_2 -Träger mit einer möglichst geringen Acidität und einer spezifischen Oberfläche zwischen 1 und $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Der im EP 0 064 301 charakterisierte Katalysator für die selektive Hydrierung von Alkinen enthält die gleichen Aktivkomponenten, wobei in diesem Falle 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 Selektivhydrierungsverfahren wird in den US 3 651 165, GB 1 328 532 und GB 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 wird in der DD 131 644 als integrierter Bestandteil eines Selektivhydrierungsverfahrens in gasförmigen C_2 -minus-Fractionen ein Katalysator beansprucht, der neben Palladium die Promotoren Kupfer, Nickel, Silber und/oder Eisen auf einem Aluminiumoxid-Träger enthält. Das Verfahren arbeitet mit Ethin-Eintrittskonzentrationen bis 2 Ma.-%, Katalysatorbelastungen zwischen 2 500 und 10 000 v/vh und Gasströmungsgeschwindigkeiten in den Rohren zwischen 0,3 und 3 m/s.

Da Gasphasenprozesse ihre eigene Spezifik haben, ist ein direkter Vergleich mit Rieselfhasenprozessen selbst bei chemisch gleichen oder ähnlichen Reaktionen nur sehr bedingt möglich. Gemäß DD 80 019 werden das Propin und Propadien in C_3 - und die Alkine in C_4 -Fraktionen unter Rieselfhasenbedingungen an einem Katalysator selektiv hydriert, der 0,2 bis 5 Ma.-% Pd, sowie, bezogen auf die Pd-Menge, das 0,05- bis 0,2fache an Cu oder Ag und das 2- bis 20fache an Ni, Fe, Cr, Mn, W, Co, Zn, Cd oder anderen, unter den Verfahrensbedingungen nicht zum Metall reduzierbaren, Schwermetalloxiden auf einem Al_2O_3 - oder SiO_2 -Träger mit einer spezifischen Oberfläche von wenigstens etwa $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 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 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 Oberfläche zwischen 50 und $150 \text{ m}^2/\text{g}$. Charakteristisch für dieses Verfahren ist weiter, daß analog des in der DE-OS 2 400 034 beschriebenen Stumpfhasenverfahrens ein stark durch Inerte verdünntes Hydriergas verwendet wird. Bei einer Alkinrestkonzentration von $\leq 50 \text{ ppm}$ werden bei der Durchführung des Verfahrens 4 bis 5% des vorhandenen Butadien-1,3 hydriert. Eine Erhöhung der Effektivität und Verbesserung der Selektivität bei der Hydrierung stark ungesättigter Verbindungen in flüssigen alkadien-, alken- und/oder aromatenhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen wird zum Teil auch durch eine zwei- und mehrstufige Verfahrensgestaltung angestrebt.

Kennzeichnend für eine Reihe dieser Verfahren sind spezielle Rückführströme bzw. Rückführverhältnisse, die z. T. noch mit anderen Verfahrensstufen kombiniert sind, wie z. B., die im Falle der selektiven Hydrierung von C₅-plus-Fractionen oder ähnlich zusammengesetzten Gemischen mit einer Hydroraffinationsstufe und/oder Trennstufen oder bei der selektiven Hydrierung der Alkine in C₄-Fractionen mit der Butadien-1,3-Gewinnung durch Extraktivdestillation (vgl. z. B. DE-OS 2 945 075). Andere bekannte Verfahren nutzen eine gezielte Wasserstoffzuführung gegebenenfalls in Verbindung mit Trennstufen und/oder einem Wärmeaustausch zwischen den Verfahrensstufen bzw. Reaktoren (vgl. z. B. US 3 898 298).

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, ist 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 mit einer spezifischen Oberfläche von 1 bis 100, vorzugsweise 50 bis 100 m²/g. Kennzeichnend für das Verfahren ist weiter, daß in der 1. Stufe zur wenigstens teilweisen Kompensation der freigesetzten Hydrierwärme und des damit verbundenen Temperaturanstieges im Katalysatorbett 5 bis 50 Ma.-% des flüssigen Kohlenwasserstoffgemisches verdampfen, daß nach Kondensation der entstandenen Kohlenwasserstoffdämpfe, Abtrennung der nicht kondensierbaren leichten Bestandteile und Erhöhung des Druckes die Umsetzung in der 2. Stufe in einer reinen Flüssigphase erfolgt, in der der erforderliche Wasserstoff im wesentlichen gelöst vorliegt und daß die Palladiumkonzentration in Richtung des Produktstromes abnimmt. Beansprucht wird weiter, daß der Hydrierprozeß bei Temperaturen zwischen 263 und 453 K in der 1. und 273 bis 393 K in der 2. Stufe, bei einem Druck zwischen 0,3 und 5,0 MPa in der 1. und 1,5 bis 8,0 MPa in der 2. Stufe, durchgeführt und daß ein Teil des flüssigen Kohlenwasserstoffgemisches nach der 1. Stufe im Kreislauf gefahren wird. Die erforderliche Wasserstoffzuführung ist vom Einsatzprodukt abhängig und erfolgt getrennt für jede Stufe. Der zulässige Temperaturanstieg im Katalysatorbett wird auf unter 20 K begrenzt.

Die Beispiele zeigen, daß mit diesem Verfahren im Falle der C₃-Selektivhydrierung bei einem C₃H₄-Restgehalt von 25 ppm bis zu 40% des theoretisch möglichen Propengewinns erzielt werden können. Demgegenüber sind bei der selektiven Hydrierung der Alkine in C₄-Fractionen Butadien-1,3-Verluste von 4% und darüber unvermeidlich.

Die DE-OS 2 913 209 und DE-OS 3 021 371 betreffen ein Verfahren zur selektiven Hydrierung der Alkine bzw. Alkine und Alkadiene in C₂-, C₃- und/oder C₄-Kohlenwasserstofffraktionen. Kennzeichnend dafür ist, daß der Hydrierprozeß in zwei Stufen an Pd/Trägerkatalysatoren durchgeführt wird, die sich in ihrer Pd-Kristallitgröße unterscheiden. Der Katalysator im ersten Bett enthält 0,1 bis 5 Ma.-% Pd auf einem möglichst wenig aciden Al₂O₃-Träger mit einer spezifischen Oberfläche von 1 bis 100 m²/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/Al₂O₃-Trägerkatalysator der gleichen Zusammensetzung, aber mit einer Pd-Kristallitgröße ≤ 4,5 nm eingesetzt. Das Verfahren wird vorzugsweise in der Flüssig- bzw. Mischphase unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Temperatur 273 bis 353 K bei der C₃- und bis 373 K bei der C₄-Selektivhydrierung, Druck 0,1 bis 5 MPa, Flüssigkeitsbelastung 1 bis 50 v/vh und molaren Wasserstoff/Alkinverhältnissen zwischen 1 und 5:1. Der erforderliche Wasserstoff wird für beide Stufen separat zugeführt. Die Bedingungen werden dabei so gewählt, daß in der 1. Stufe 50 bis 90%, vorzugsweise 60 bis 85% der störenden, stark ungesättigten Verbindungen und der Rest in der 2. Stufe hydriert werden. Der insgesamt mit diesem Verfahren erreichbare Alkin- bzw. Alkin- und Alkadienumwandlungsgrad ist mit ≥ 92% angegeben. Bei der C₃-Selektivhydrierung lassen die Beispiele einen Propengewinn erkennen. Im Falle der C₄-Selektivhydrierung beträgt bei einem Vinylacetylenrestgehalt von etwa 100 ppm der Butadien-1,3-Verlust 3,5 bis 6,1%.

Ein demgegenüber einfaches und leistungsfähigeres Verfahren zur selektiven Hydrierung flüssiger C₂-Fractionen wird im DD 150 312 beschrieben. Es arbeitet in der Rieselfase im wesentlichen unter den dafür typischen Bedingungen. Kennzeichnend für dieses Verfahren 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 Al₂O₃-Träger mit einer spezifischen Oberfläche von maximal 50 m²/g, einem Porenvolumen von 0,25 bis 0,5 cm³/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. Bei einer Gesamtschütthöhe der Katalysatoren zwischen 2 und 6 m liegt das Schütthöhenverhältnis der unteren zur oberen Katalysatorschicht zwischen 0,5 bis 10, vorzugsweise zwischen 1,5 und 7. Zur selektiven Hydrierung und Hydroraffination von aromaten- und olefinreichen Kohlenwasserstoffgemischen mit einem Siedepunkt unter 533 K werden gemäß US 3 239 453 und US 3 239 454 in der Selektivhydrierstufe vorzugsweise ebenfalls zwei unterschiedliche Edelmetallkatalysatoren eingesetzt. Der Katalysator in der 1. Hydrierzone enthält vorzugsweise 0,05 bis 10 Ma.-% Pd und der der 2. Hydrierzone vorzugsweise 0,05 bis 2% Pt jeweils an der Oberfläche eines Al₂O₃-Trägers. Bei einem Wasserstoffdruck zwischen 1,48 und 5,62 MPa wird der selektive Hydrierprozeß mit einer Flüssigkeitsbelastung zwischen 0,2 und 15 v/vh in der 1. und 2 bis 60 v/vh in der 2. Hydrierzone, einem Gas-Flüssigproduktverhältnis zwischen 89 und 890 m³/m³ in der 1. und 89 bis 1 781 m³/m³ in der 2. Hydrierzone und einer Temperatur zwischen 297 und 422 K in der 1. und zwischen 450 und 644 K in der 2. Hydrierzone durchgeführt.

Die sich anschließende Hydroraffination erfolgt beispielsweise an einem sulfidierte Co-Mo/Al₂O₃-Trägerkatalysator unter Bedingungen, die denen der 2. Hydrierzone vergleichbar sind.

Die Grundvoraussetzung für die Brauchbarkeit eines Selektivhydrierverfahrens ist, daß es hinsichtlich der störenden, stark ungesättigten Verbindungen wenigstens den geforderten Mindestumsatz bzw. die maximal zulässige Restkonzentration gewährleistet. Wesentlich für dessen Ökonomie ist es aber auch, daß dabei mit möglichst geringem technischen Aufwand ein großer Produktdurchsatz, eine möglichst große Flexibilität hinsichtlich schwankender Prozeßbedingungen, eine lange Katalysatorlaufzeit und eine möglichst hohe Zielproduktausbeute erreicht wird. Ein wesentlicher Mangel der bekannten Verfahren ist unter diesem Aspekt die Tatsache, daß oberhalb von 2 bis 3 Ma.-% mit weiter steigendem Gehalt der stark ungesättigten, durch selektive Hydrierung zu entfernenden Verbindungen in den Einsatzprodukten, die effektive Belastbarkeit einer Hydrierstufe schnell abnimmt.

So z. B. ermöglicht das in der DD 131 644 beschriebene, mit einem promotierten Palladium-Aluminiumoxid-Trägerkatalysator arbeitende Verfahren zur selektiven Hydrierung von C₂-minus-Fractionen bei Ethin-Eintrittskonzentrationen von maximal nur 2 Ma.-% Katalysatorbelastungen zwischen etwa 2 und 9 kg/l · h.

Die Alkinbelastung muß in diesem Falle also unter 7 mol/l · h gehalten werden, um die beschriebene Effektivität des Verfahrens zu gewährleisten. Da bei den Kohlenwasserstoffgemischen mit 3 und mehr C-Atomen der Gehalt an stark ungesättigten, störenden

Komponenten eine ansteigende Tendenz besitzt und dieser heute in modernen Olefinerzeugungsanlagen in der Regel über 4 Ma.-%, oft sogar schon erheblich über 5 Ma.-% liegt, wiegt dieser Mangel um so schwerer. Die Nutzung dieser Verfahren erfordert deshalb eine Verdünnung des Einsatzproduktes durch Rückführung eines u. U. erheblichen Teils des bereits hydrierten Produktes.

Rückführraten von 1 bis 3 und auch darüber sind die Regel. Besonders ungünstig sind diesbezüglich die Gas- und Sumpffasenverfahren. So beträgt der auf das eingesetzte Katalysatorvolumen bezogene Produktdurchsatz im Falle des in der DD 131 644 beschriebenen Gasphasenverfahrens nur etwa 30% von dem, was bekannte Rieselphasenverfahren ermöglichen. In Verbindung mit der vergleichsweise geringen Alkinbelastbarkeit sind also bei der Verarbeitung alkin- und/oder alkadienreicher Einsatzprodukte besonders hohe Rückführungsrate erforderlich, was insgesamt zu einer starken Kapazitätsverminderung bzw. zu viel höheren Investitions- und Betriebskosten führt.

Im Falle der Sumpffasenhydrierprozesse muß die erforderliche Wasserstoffmenge im Volumen der Flüssigkeit gelöst werden. Das erfordert selbst bei vergleichsweise niedrigem Alkin- und/oder Alkadiengehalt schon einen recht hohen Wasserstoffdruck, dessen obere Grenze mit 6 bis etwa 14 MPa angegeben wird. So ist beispielsweise bei einem C_3H_4 -Gehalt von nur 1,2 Mol-% bereits ein Wasserstoffpartialdruck von 3,04 MPa notwendig. Deshalb müssen, allein schon um innerhalb des in Olefinerzeugungsanlagen normalerweise herrschenden Druckniveaus zu bleiben, in der Regel besonders hohe Rückführraten gewählt werden. Eine Produktrückführung erhöht zwangsläufig die Investitions- und Betriebskosten, wobei sich mit zunehmender Rückführrate progressiv der effektive Produktdurchsatz und damit die Effektivität der Verfahren verschlechtern. Zur Behebung dieses Nachteils wurden als umsatzsteigernde Maßnahmen u. a. die Anhebung der Reaktortemperatur und die Erhöhung der Katalysatoraktivität durch Vergrößerung seiner Oberfläche vorgeschlagen. Es hat sich aber gezeigt, daß diesbezüglich vor allem durch die damit verbundene Zunahme unerwünschter Nebenreaktionen und/oder Abnahme der Selektivität des Hydrierprozesses relativ enge Grenzen gesetzt sind. Eine unter heutigem Aspekt unzureichende Verbesserung wird auch durch die Anwendung der bekannten promotierten bzw. chemisch modifizierten Katalysatoren bei der Durchführung dieser Verfahren erzielt. Das hat in der Regel zwar eine mehr oder weniger deutliche Verbesserung der Selektivität dieser Verfahren ergeben, allerdings in den meisten Fällen nicht zu einer wesentlichen Erhöhung des Durchsatzes geführt. Ganz im Gegenteil muß oft sogar eine verminderte Aktivität des Katalysators und damit verbunden eine geringere Belastbarkeit und/oder höhere Reaktortemperatur sowie eine verkürzte Katalysatorlaufzeit in Kauf genommen werden. Eine vergleichsweise hohe Aktivität und Selektivität besitzt der in dem im DD 80 018 beschriebenen Verfahren integrierte mehrfachpromotierte Pd-Trägerkatalysator. Allerdings neigt dieser Katalysator bei Unterlast, bei Störungen im Kühlsystem oder bei Betriebszuständen mit instabiler oder nicht voll ausgebildeter Rieselphase stark zum Verkoken. Das führt zwangsläufig zu Störungen in der Hydrierstufe, Verminderung der Katalysatorbelastbarkeit, u. U. sehr erheblichen Selektivitätseinbußen und damit oft zum vorzeitigen Katalysatorwechsel. Durch die bekannten zwei- oder mehrstufigen Selektivhydrierverfahren wird in der Regel ebenfalls eine höhere Selektivität des Hydrierprozesses erreicht, der realisierbare Belastungsbereich, insbesondere bei höheren bzw. hohen Eingangskonzentrationen, aber nicht wesentlich erweitert. Im Falle des in der DE-OS 2 913 209 und DE-OS 3 021 371 vorgeschlagenen Verfahrens kommt als weiterer Nachteil hinzu, da die erforderliche Pd-Kristallitgröße des oberen Katalysators durch eine zusätzliche, bis zu 24stündige Behandlung eines „herkömmlich“ hergestellten Pd-Trägerkatalysators bei Temperaturen zwischen 923 und 1 373 K in einer definierten Gasatmosphäre erzeugt werden muß. Dieser Calcinationsprozeß ist aufwendig und energieintensiv.

Demgegenüber bietet das im DD 150 312 beschriebene Verfahren Vorteile hinsichtlich der Selektivität, der Belastbarkeit und der Möglichkeit, ein C_3H_4 -Konzentration im Einsatzpunkt ohne aufwendige Produktrückführung.

Allerdings wird unter technischem Aspekt die Qualität eines Selektivhydrierverfahrens nicht nur durch die im normalen Belastungsbereich erzielten Qualitätsparameter wie Alkin- bzw. Alkadienrestkonzentration, Selektivität und realisierbare Belastung bestimmt, sondern vor allem durch die Effektivität in den oberen und unteren Belastungsbereichen, den technisch möglichen oberen und unteren Belastungsgrenzen sowie der Flexibilität der Verfahrens- und Betriebsbedingungen im allgemeinen. Dabei betrifft im vorliegenden Falle die Belastung bzw. die Belastbarkeit sowohl den Produktdurchsatz als auch die umgesetzte Menge an stark ungesättigten Bestandteilen je Zeit- und Katalysatoreinheit.

Das notwendige Streben nach einer möglichst hohen Flexibilität der Selektivhydrierverfahren resultiert daraus, daß sowohl der Gehalt an stark ungesättigten Komponenten als auch die Mengen der Einsatzprodukte für die Selektivhydrierstufen in der Praxis in Abhängigkeit von den eingesetzten bzw. verfügbaren Rohstoffen, den Spaltbedingungen, der Anlagensituation und der Absatzlage oft in sehr weiten Grenzen variieren. Dieser durch technische und ökonomische Faktoren bestimmte Spielraum wird durch das begrenzte Leistungsvermögen der in den Olefinerzeugungsanlagen integrierten Selektivhydrierverfahrensstufen z. T. erheblich eingeschränkt. Die bekannten Gasphasenverfahren führen im Vergleich zu den Rieselphasenverfahren diesbezüglich zu besonders starken Einschränkungen. Das betrifft sowohl die Höhe der Alkin- und Produktbelastung als auch den bei gegebener Auslegung möglichen Belastungsbereich.

So zeigt der Vergleich der in den DD 131 644 und DD 150 312 beschriebenen Selektivhydrierverfahren, daß Rieselphasenverfahren

- die drei- bis vierfache Produktbelastung ermöglichen,
- einen etwa dreimal so breiten Belastungsbereich besitzen und
- eine um eine Größenordnung höhere Alkin-Belastung zulassen.

Allerdings fordert auch das in der DD 150 312 beschriebene Rieselphasenverfahren zur selektiven Hydrierung von C_3 -Fraktionen unter technischem Aspekt diesbezüglich Einschränkungen. So wird, wie die praktische Erfahrung zeigt, die Belastbarkeit der Hydrierstufe bei C_3H_4 -Konzentrationen oberhalb etwa 5 Ma.-% mit weiter ansteigendem Propin- und Propadiengehalt zunehmend vermindert.

Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die Selektivität und Stabilität des Hydrierprozesses bei Belastungen unter etwa 10 kg/l · h mit sinkendem Flüssigkeits-/ C_3 -Durchsatz vergleichsweise schnell abnimmt.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Entwicklung eines technologisch einfachen, verbesserten Rieselphasenverfahrens zur selektiven Hydrierung stark ungesättigter in Gegenwart weniger stark ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit 3 oder mehr C-Atomen im Molekül. Das verbesserte Verfahren soll, insbesondere bei hohen Eingangskonzentrationen der stark ungesättigten Komponenten und möglichst ohne Rückführung von hydriertem Produkt, den geforderten hohen Umsetzungsgrad sicher

gewährleisten, eine hohe Selektivität und verglichen mit bekannten Verfahren eine höhere effektive Belastbarkeit besitzen sowie auch hinsichtlich einer Unterbelastung gegenüber veränderten Verfahrensbedingungen und Einsatzproduktqualitäten eine größere Flexibilität sowie Stabilität aufweisen. Es wird weiter angestrebt, die ohne Regeneration erreichbare Laufzeit der Katalysatoren zu verlängern und die Verfügbarkeit der Hydrierstufe damit zu verbessern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

– Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird.

Entsprechend der Zielstellung besteht die Aufgabe der Erfindung darin, ein leistungsfähiges, technologisch einfaches und vor allem auch bei hohen Eingangskonzentrationen der zu hydrierenden stark ungesättigten Verbindungen flexibles, stabiles und hochselektives Hydrierverfahren zur Entfernung der Alkine, Polyene, En-ine u. a. stark ungesättigter Verbindungen aus alken-, alkadien- und/oder aromatenhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen mit 3 oder mehr C-Atomen im Molekül zu entwickeln, das sich einerseits aber auch durch hohe Stabilität und Selektivität im Unterlastbereich auszeichnet. Die zu erhöhende Flexibilität betrifft ganz allgemein die Prozeßbedingungen, insbesondere aber sowohl die Zusammensetzung und Qualität der Einsatzprodukte als auch die gezielte Einstellung der jeweils geforderten Restgehalte.

– Merkmale der Erfindung

Diese Aufgabe wird durch ein Stufenverfahren zur selektiven Hydrierung stark ungesättigter Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Alkenen, Alkadienen und/oder Aromaten, bei dem die Kohlenwasserstoffe oder deren Gemische weitestgehend in flüssiger Phase in einer wasserstoffhaltigen Gasatmosphäre im Gleichstrom durch eine Katalysatorschüttung aus einem oder mehreren, ein Katalysatorensystem bildenden Trägerkatalysatoren, welcher oder welche in einer oder in mehreren übereinanderliegenden Katalysatorschichten, Katalysatorbetten und/oder in Reihe geschalteten Reaktoren angeordnet ist, wobei zwischen den einzelnen Katalysatorbetten oder Reaktoren die Zu- und/oder Abführung von Stoffen und/oder Wärme möglich ist und in allen Teilen der Schüttung der mittlere Leerraumanteil 0,33 bis 0,7 beträgt, bei Temperaturen zwischen 273 und 670 K, einem Druck bis zu 7,0 MPa und einer Wasserstoffzuführung im molaren Verhältnis Wasserstoff zu hydrierende stark ungesättigte Komponenten von mindestens 1:1 rieseln, das zugesetzte Hydriergas mindestens 50 Vol.-% H₂ enthält und die verwendeten Katalysatoren 0,05 bis 5,0 Ma.-% Palladium, bis zu 2,5 Ma.-% Alkalimetallverbindungen, berechnet als Na₂O, Aluminiumoxid, ggf. in der Summe bis zu 6,0 Ma.-% Promotoren und ggf. in der Summe bis zu 20 Ma.-% Silicium- und/oder Erdalkalimetallverbindungen, berechnet als SiO₂ bzw. CaO enthalten, eine spezifische Oberfläche zwischen 1 und 350 m²/g, ein Poranvolumen zwischen 0,25 und 1,2 cm³/g mit einem auf Makroporen mit Radien über 50 nm entfallenden Anteil von mindestens 10% besitzen, das Palladium ggf. im wesentlichen auf eine maximal 2 mm starke periphere Randzone der Katalysatorformlinge beschränkt verteilt ist und die selektiv zu hydrierenden, stark ungesättigten Komponenten unter Normaldruck bei Temperaturen zwischen 220 und 500 K siedend oder in alkenhaltigen, alken- und alkadienhaltigen oder alken- und aromatenhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen dieser Siedelage enthalten sind erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das die stark ungesättigten Komponenten enthaltende flüssige Einsatzprodukt und das wasserstoffhaltige Hydriergas mit einer auf die geometrische Oberfläche der Teilchen der gesamten Katalysatormenge bezogenen Oberflächenströmungsgeschwindigkeit von $1,5 \times 10^{-7}$ bis $3,0 \times 10^{-5}$ 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 Hydriergasphase 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 Hydriergasphase bei einer Belastung des Katalysators oder Katalysatorensystems durch die zu hydrierenden stark ungesättigten Komponenten bis zu 125 mol/h in der Summe durch die Katalysatorschüttung geleitet wird, das Verhältnis der geometrischen Oberfläche der Katalysatorteilchen in der Schüttung zu der die Schüttung seitlich begrenzenden Reaktor- bzw. Rohrwandfläche wenigstens 5 beträgt, der oder die eingesetzten Katalysatoren eine nach der NH₃-Chemisorptionsmethode bestimmte, innerhalb des Katalysatorensystems ansteigende Oberflächenacidität von mindestens 0,1 µmol NH₃/m² und nach der CO-Chemisorptionsmethode bestimmte F-Werte zwischen 0,01 und 0,3 besitzen und daß bei Verwendung eines aus 2 bis 4 unterschiedlichen Katalysatoren bestehenden Katalysatorensystems das Gesamtvolumen des Katalysatorensystems in Richtung des Produktstromes auf den 1. Katalysator 0 bis 40%, auf den 2. Katalysator 10 bis 80%, auf den 3. Katalysator 20 bis 90% und auf den 4. Katalysator 0 bis 50% entfallen. Die Bestimmung der Oberflächenacidität der Katalysatoren erfolgt durch Messung der Ammoniak-Chemisorption mit Hilfe eines Impuls-Strömungsverfahrens 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 Abkühlen der ausgeheizten Probe auf die Meßtemperatur von 273 K wird der Trägergasstrom mit 7 NH₃-Impulsen von je 0,5 ml beladen. Bei jeder Dosierung wird die vom Katalysator nicht aufgenommene NH₃-Menge zunächst in einem mit etwa 2,5 g Styran-Divenylbenzen-Copolymeren gefüllten Adsorptionsrohr bei einer Temperatur von 190 bis 210 K absorbiert, jeweils 7 Minuten nach dem Dosierbeginn schockartig bei einer Temperatur von 353 K desorbiert und dann katharometrisch bestimmt. Durch diese Zwischenadsorption an den Copolymeren werden scharfe, gut auswertbare NH₃-Peaks erhalten. In der Summe ergibt sich aus den 7 Messungen die NH₃-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 zugrunde gelegten linearen 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 Katalysatorotyp im wesentlichen konstant ist und in der Regel zwischen etwa 1,5 für Pd-Trägerkatalysatoren und etwa 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 bis 414).

Eine zweckmäßige und bevorzugte Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht aus einem Wärmetauscher zur Einstellung der Eintrittstemperatur, einem Röhrenreaktor, dem mit diesem gekoppelten Kühlsystem zur Abführung der Hydrierwärme sowie den notwendigen Rohrleitungen, der MSR- und Sicherheitstechnik. In den Rohren des Reaktors ist der Katalysator oder das Katalysatorsystem 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 des Verteilersystems besteht in der gleichmäßigen Dosierung des Flüssigproduktes in alle mit Katalysator gefüllten Rohre des Reaktors. 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. Die Reaktorrohre sind 1,5 bis 10 m, vorzugsweise 2,0 bis 6,0 m lang und besitzen eine lichte Weite von 25 bis 100 mm, vorzugsweise zwischen 40 und etwa 75 mm. Als Auflage für die Rohrfüllung dienen normalerweise Siebe. Im Reaktorunterteil, dem sog. Reaktorsumpf, wird das selektiv hydrierte, flüssige Produktgemisch gesammelt und standgeregelt abgeführt. Außerdem besteht die Möglichkeit, aus dem Gasraum desselben, Gase, insbesondere Inertgase und/oder überschüssiges Hydriergas, mengengeregelt abzuleiten. Mantelseitig wird der Reaktor zur Abführung der freigesetzten Hydrierwärme gekühlt. Als Kühlmedium haben sich siedende Flüssigkeiten mit Siedetemperaturen unter Normaldruck bis etwa 500 K gut bewährt, wie z. B. olefinische und/oder gesättigte (C_3 , C_4 - und C_6 -) Kohlenwasserstoffe mit wenigstens 3 C-Atomen, Gemische dieser Kohlenwasserstoffe, Methanol oder Wasser. Bei der Wahl des Kühlmittels ist zu beachten, daß mit dessen Normalsiedepunkt die niedrigste Arbeitstemperatur des Reaktors im Prinzip festgelegt ist. Existiert in einer technischen Anlage ein geeigneter Kühlmittelkreislauf, kann der Reaktormantel direkt an diesen angeschlossen werden. Allerdings ist es in der Regel vorteilhafter, wenn das Kühlsystem des Röhrenreaktors als geschlossener Kreislauf gestaltet wird. Ein geeigneter Kühlkreislauf besteht aus dem Mantelraum des Reaktors, einem Vorratsbehälter und einem Kondensator. Reaktormantel und Vorratsbehälter sind im unteren, mit Kühlflüssigkeit gefüllten Teil kommunizierend und im Dampfraum über den Kühlmittelkondensator miteinander verbunden. Die Kondensation der Kühlmitteldämpfe erfolgt beispielsweise mit Hilfe eines vorhandenen Kältemittelkreislaufes oder durch Kühlwasser. Ein derartiges 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.

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung eines Katalysatorsystems werden die in diesem integrierten Katalysatoren in dem Röhrenreaktor vorzugsweise in einer unmittelbar übereinanderliegenden, in jedem Rohr gleich hohen Schichtenfolge angeordnet, ohne Mischung und Neuverteilung des Produktstromes und ohne Ab- und/oder Zuführung von Wärme und/oder Stoffen zwischen den einzelnen Katalysatorschichten.

In einer anderen vorteilhaften, erfindungsgemäßen Ausführungsform wird der selektive Hydrierprozeß in Vollraumreaktoren durchgeführt. In diesem Falle ist es günstig bzw. notwendig, den Katalysator oder das Katalysatorsystem auf mehrere, vorzugsweise 2 bis 4, in Reihe geschaltete Schüttbetten bzw. Reaktoren, sogenannte Stufen, zu verteilen. Die einzelnen im System integrierten Katalysatoren werden dabei vorzugsweise in getrennten Betten angeordnet. Außerdem befinden sich in der bevorzugten Ausführungsform dieser Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens zwischen den einzelnen Stufen Wärmetauscher zur Abführung von Hydrierwärme bzw. zur Einstellung einer günstigen Produkteintrittstemperatur für die nachfolgende Katalysatorschicht. Vorteilhaft ist weiter, daß damit auch eine Durchmischung des Produktstromes zwischen den einzelnen Stufen verbunden ist. Die erforderliche Hydriergasmenge wird am Eingang des Reaktors, vorzugsweise aber vor jedem Katalysatorbett mengen- oder druckgeregelt zugeführt. Außerdem besteht die Möglichkeit einen Teilstrom von flüssigen Kohlenwasserstoffen nachgeschalteten Hydrierstufen gezielt zuzuspeisen. Es wurde weiter gefunden, daß eine hinreichend gleichmäßige Verteilung des auf die Schüttbetten gegebenen Flüssigproduktes über die gesamte obere Querschnittsfläche der Schüttung eine wichtige Voraussetzung für eine hohe Effektivität des Selektivhydrierprozesses ist. Erreicht wird das z. B. durch Brausen, Düsensysteme oder geeignete Verteilerböden. Die Abführung der flüssigen und ggf. auch der gasförmigen Stoffe aus den einzelnen Stufen kann nach dem gleichen, beim Röhrenreaktor beschriebenen Prinzip erfolgen. Die Schüttbetten besitzen in der Regel eine Höhe zwischen 0,25 und 5,0 m und ein Durchmesser/Höhen-Verhältnis zwischen 5 und 0,4.

Die Katalysatorteilenschüttung besitzt, unabhängig davon, ob es den einzelnen Katalysator, das Katalysatorsystem oder einen in diesem System integrierten Bestandteil betrifft, erfindungsgemäß vorzugsweise einen Leerraumanteil zwischen 0,33 und 0,50 sowie ein Verhältnis zwischen geometrischer Oberfläche und der die Schüttung seitlich begrenzenden Reaktor- oder Rohrwandfläche von mindestens 8, insbesondere mindestens 10. Es wurde weiter gefunden, daß das Verhältnis zwischen der geometrischen Oberfläche der Schüttung und der diese begrenzenden Rohr- bzw. Reaktorwandfläche ein den selektiven Hydrierprozeß u. U. maßgeblich beeinflussender Faktor ist. Das trifft ganz besonders für Röhrenreaktoren zu. Ist bei diesen das Verhältnis kleiner als etwa 5 verschlechtert sich die Selektivität, Stabilität und Flexibilität des Hydrierprozesses im allgemeinen erheblich, und unter besonders ungünstigen Bedingungen wird sogar der geforderte Abbaugrad der stark gesättigten Verbindungen nicht mehr erreicht. Allerdings kann es auch bei sehr hohen Verhältnissen (etwa > 25), wie sie in Vollraumreaktoren vorliegen, zu vergleichbaren Beeinträchtigungen der bei der Durchführung des Hydrierverfahrens erhaltenen Ergebnisse kommen, wenn nicht für eine hinreichend gleichmäßige Beaufschlagung der gesamten oberen Querschnittsfläche eines jeden Katalysatorbettes mit dem Flüssigprodukt gesorgt wird.

Es wurde gefunden, daß die Strömungsverhältnisse der beiden, die Katalysatorschüttung passierenden fluiden Phasen maßgeblichen Einfluß auf die Effektivität des Rieselphasenprozesses haben. Erfindungsgemäß beträgt die Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase vorzugsweise $3,0 \cdot 10^{-7}$ bis $2,0 \cdot 10^{-5}$ m/s und die auf die zugeführte Hydriergasmenge und Normbedingungen bezogene Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Gasphase vorzugsweise $1,0 \cdot 10^{-5}$ bis $8 \cdot 10^{-4}$ m/s. Dabei drückt diese Oberflächenströmungsgeschwindigkeit den auf die geometrische Oberfläche der gesamten Katalysatorschüttung bezogenen Flüssigkeits- und Gasdurchsatz unter Normbedingungen aus. Die differentielle Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Gasphase nimmt in Richtung des Produktstromes ab und beträgt am Ausgang der Katalysatorrohre bzw. des letzten Katalysatorbettes vorzugsweise weniger als 50% des Eingangswertes.

Kennzeichnend für das erfindungsgemäße Verfahren sind weiter die mittleren effektiven Querschnittsströmungsgeschwindigkeiten der beiden fluiden Phasen in der bzw. den Katalysatorschüttungen. Sie sind hier definiert für Normbedingungen und die jeweilige Einphasenströmung. Erfindungsgemäß liegt die mittlere effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit hinsichtlich der Flüssigphase am Eingang vorzugsweise im Bereich von 0,002 bis 0,4 m/s und bleibt in Richtung des Produktstromes im wesentlichen konstant oder steigt an. Überraschenderweise führt diese in Richtung des Produktstromes ansteigende effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase in der Regel zu einer Erhöhung des Umsetzungsgrades, obwohl damit im Prinzip eine Verringerung der Verweilzeit der Flüssigkeit an der Teilchenoberfläche verbunden ist. Erreicht wird dieser Anstieg vor allem durch Anwendung eines erfindungsgemäßen Katalysatorensystems mit in Richtung des Produktstromes sinkendem Leerraumanteil der darin integrierten Katalysatoren bzw. durch gezielte Einspeisung von flüssigen Kohlenwasserstoffen in die nachgeschalteten Hydrierstufen. In bezug auf die zugeführte Gasphase beträgt die effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit erfindungsgemäß am Eingang vorzugsweise < 12 m/s, insbesondere < 10 m/s. Sie nimmt aber im Gegensatz zu der der Flüssigphase in Richtung des Produktstromes ab. In der Regel ist es günstig, im unteren Teil der Katalysatorschüttung oder im letzten Katalysatorbett eine praktisch ruhende bis schwach strömende Gasatmosphäre zu erzeugen. Die im Reaktor von Rohr zu Rohr in den einzelnen Katalysatorbetten lokal auftretenden Abweichungen vom Durchschnitt dieser mittleren effektiven Querschnittsströmungsgeschwindigkeiten übersteigen erfindungsgemäß nicht $\pm 20\%$, insbesondere nicht $\pm 10\%$. Das betrifft sowohl die Gas- als auch die Flüssigphase. Erreicht wird das in der Praxis durch leistungsfähige Produktverteilersysteme in den Reaktoren und einen hinreichend einheitlichen Aufbau der Katalysatorschüttung in den Rohren und/oder den Schüttbetten. Mit steigender Streubreite der in den einzelnen Rohren bzw. in örtlich begrenzten Bereichen der Schüttbetten tatsächlich vorliegenden Werte dieser Parameter werden die Selektivität, Flexibilität und schließlich auch die Stabilität des durchgeführten Hydrierprozesses sowie der Abbau der stark ungesättigten Verbindungen zunehmend beeinträchtigt. Einerseits sind die Strömungsverhältnisse in dem bzw. den mit dem Katalysator oder dem Katalysatorensystem gefüllten Reaktoren innerhalb bestimmter Grenzen nicht unabhängig von objektiven Faktoren, wie der zu hydrierenden Menge an stark ungesättigten Verbindungen, dem Wasserstoffgehalt des verfügbaren Hydriergases oder der Auslegung ggf. vorhandener Reaktoren. Andererseits aber werden diese Grenzen und damit auch das bei der Durchführung des Verfahrens erzielbare Ergebnis des Hydrierprozesses erfindungsgemäß vor allem durch die spezifischen Eigenschaften des Katalysators, die Gestaltung des Katalysatorensystems, die Strömungsverhältnisse, die Parameter der Katalysatorschüttung, die aus dem Reaktorsumpf oder nach den einzelnen Katalysatorbetten abgeführte Gasmenge und/oder die Produktverteilung gezielt und sehr wirksam positiv beeinflusst. In diesem Zusammenhang wurde die überraschende Feststellung gemacht, daß zwischen der günstigsten mittleren effektiven Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigphase und der Gasphase eine gewisse Gegenläufigkeit besteht. Es wurde gefunden, daß bei hohen Flüssigkeitsströmungsgeschwindigkeiten relativ niedrige Gasströmungsgeschwindigkeiten günstig sind und umgekehrt. Grundvoraussetzung ist dabei natürlich, daß mindestens die für den geforderten Abbaugrad der stark ungesättigten Verbindungen notwendige Wasserstoffmenge zugeführt wird. Darüber hinaus lassen sich die Strömungsbedingungen in der Gasphase im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens vor allem durch die Höhe des Hydriergasüberschusses, durch den Inertgasanteil bzw. durch Sauerstoffgaszusatz und/oder mit Hilfe der aus dem Reaktorsumpf bzw. dem Gasraum nach den Schüttbetten abgeführten Gasmenge variieren. Der große Spielraum, den diesbezüglich das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht, wird dadurch verdeutlicht, daß der auf den Anteil der zu hydrierenden stark ungesättigten Verbindungen bezogene molare Wasserstoffüberschuß im Bereich zwischen etwa 1 bis 10 und auch darüber liegt und daß das Hydriergas vorzugsweise wenigstens 50 Vol.-% Wasserstoff enthält. Die Tatsache, daß trotz eines z. T. beachtlichen Wasserstoff- bzw. Hydriergasüberschusses eine hohe Selektivität bei den durchgeführten Hydrierprozessen erzielt werden kann, ist ohne Frage ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens. Die Beladung des Reaktors bzw. Katalysatorensystems insgesamt an zu hydrierenden stark ungesättigten Komponenten beträgt 0,1 bis 100 mol/lh.

Erfindungsgemäß wird das Verfahren vorzugsweise mit einem Katalysator oder einem Katalysatorensystem durchgeführt, der bzw. das 0,1 bis 2,0 Ma.-% Pd, bis zu 1,9 Ma.-% Alkalimentalverbindungen, berechnet als Na_2O , $\leq 0,1$ bis 15,0 Ma.-% SiO_2 und ggf. bis zu 10 Ma.-% Erdalkalimetalle alle in chemisch gebundener Form und ggf. in der Summe bis zu 6,0 Ma.-% Elemente aus der Eisen- und/oder 1. Nebengruppe des PSE in metallischer oder gebundener Form als Promotoren enthält und darüber hinaus eine Oberflächenacidität zwischen 0,2 und 20 $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$, einen F-Wert zwischen 0,05 und 0,25, eine spezifische Oberfläche zwischen 4 und 280 m^2/g sowie ein Porenvolumen zwischen 0,25 und 0,8 cm^3/g besitzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein aus 2 bis 4 unterschiedlichen Katalysatoren bestehendes Katalysatorensystem zur selektiven Hydrierung der stark ungesättigten Komponenten eingesetzt, wobei innerhalb dieses Systems die spezifische Oberfläche, die Oberflächenacidität, der Pd-Gehalt, der SiO_2 -Gehalt und/oder der Grad der Promotierung der darin integrierten Katalysatoren innerhalb der oben angegebenen Grenzen in Richtung des Produktstromes ansteigen. Dabei entfallen, wiederum in Richtung des Produktstromes, vom Gesamtvolumen des verfahrensspezifischen Katalysatorensystems erfindungsgemäß vorzugsweise 0 bis 40% auf den 1. Katalysator, 10 bis 80% auf den 2. Katalysator, 20 bis 90% auf den 3. Katalysator und 0 bis 50% auf den 4. Katalysator. 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 Verfahren hinsichtlich der spezifischen Oberfläche, des Porenvolumens und der Porenverteilung des Katalysators oder Katalysatorensystems gestattet, macht es sehr flexibel und effektiv. In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform besitzt der Katalysator oder die im Katalysatorensystem integrierten Katalysatoren eine spezifische Oberfläche zwischen 4 und 100 m^2/g , insbesondere zwischen 4 und 50 m^2/g und eine Porenverteilung bei der wenigstens 50%, insbesondere wenigstens 70%, des Porenvolumens auf Poren mit Radien über 50 nm und höchstens 10% auf solche mit Radien unter 10 nm entfallen. Im gesamten Volumen der Katalysatorformlinge liegt eine im wesentlichen gleichmäßige Verteilung des Palladiums mit F-Werten von höchstens 0,15 vor. Der Hydrierprozeß erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen unter 373 K. In einer anderen, günstigen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, die vorzugsweise bei Reaktortemperaturen über 373 K, insbesondere 340 K angewendet wird, besitzt der Katalysator oder das Katalysatorensystem bzw. Teile davon eine spezifische Oberfläche von über 100 m^2/g , insbesondere zwischen 120 und 280 m^2/g 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, wobei die F-Werte zwischen 0,1 und 0,25 liegen. 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 Katalysatorsystems besondere Vorteile.

Die Tatsache, daß eine vergleichsweise große Oberfläche und/oder Pd-Dispersität des Katalysators bzw. Katalysatorsystems oder Teilen davon, vor allem bei relativ hohen Reaktortemperaturen, eine hohe Effektivität und Selektivität des erfindungsgemäßen Verfahrens ermöglicht, ist unerwartet. Die Herstellung des oder der im Katalysatorsystem integrierten Katalysatoren erfolgt nach bekannten Verfahren. Geeignet ist beispielsweise die im folgenden beschriebene Katalysatorherstellungstechnologie. Sie umfaßt, wie die Mehrzahl dieser Katalysatorherstellungsverfahren, 3 Stufen.

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 hergestellten 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 m²/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 Tränggutes 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 Tränggutes. In diesem Fall 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.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen die Einsatzprodukte aus olefinreichen, alkin- und/oder alkadienhaltigen C₃- oder C₄-Kohlenwasserstoffgemischen, insbesondere aus propin- und propadienhaltigen C₃-Fraktionen, aus alkinhaltigen, butadien- und butenreichen C₄-Fraktionen oder aus butadienhaltigen Buten-Butan-Gemischen, wie sie beispielsweise bei der Trennung der bei der Kohlenwasserstoffpyrolyse gewonnenen Spaltgase bzw. bei der Weiterverarbeitung der so erhaltenen Kohlenwasserstofffraktionen anfallen. Der Katalysator oder das Katalysatorsystem wird dabei vorzugsweise in einem mantelseitig gekühlten Röhrenreaktor angeordnet. Besonders bevorzugt sind dabei erfindungsgemäß außerdem folgende Verfahrensbedingungen:

- Eine auf Normbedingungen bezogene Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase zwischen $1,3 \cdot 10^{-6}$ und $3,0 \cdot 10^{-5}$ m/s und der zugeführten Gasphase zwischen $1,25 \cdot 10^{-6}$ und $2,0 \cdot 10^{-3}$ m/s;
- eine auf Normbedingungen und die jeweilige Einphasenströmung der zu- bzw. abgeführten Flüssigkeits- und Gasmenge bezogene effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit von 0,003 bis 0,5 m/s hinsichtlich der Flüssigphase und < 12 m/s hinsichtlich der Hydriergasphase;
- Temperaturen zwischen 285 und 350 K;
- ein Gesamtdruck zwischen 0,3 und 5,0 MPa;
- eine auf das Katalysatorgesamtvolumen bezogene Belastung durch die zu entfernenden stark ungesättigten Verbindungen von in der Summe höchstens 100 Mol/lh, insbesondere höchstens 75 Mol/lh;
- ein Wasserstoffgehalt im zugeführten Hydriergas von wenigstens 65 Vol.-%.

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 Temperatur am Eingang der Katalysatorschüttung liegt, vorzugsweise aber bis zu 50 K, insbesondere bis zu 25 K höher ist und das Temperaturmaximum in der Katalysatorschüttung wenigstens etwa 10 K unter der kritischen Temperatur der Hauptkomponente des Reaktionsgemisches 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.

Die selektive Hydrierung der im Pyrolysebenzin, der sogenannten C₅-plus-Fraktion der Kohlenwasserstoffpyrolyseprodukte, oder ähnlich zusammengesetzten Kohlenwasserstoffgemischen enthaltenen stark ungesättigten Verbindungen stellt eine andere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens dar. Diese Alkine, Diene, Polyene, Styrene und andere ähnlich ungesättigte Komponenten neigen stark zu Polymerisationsreaktionen und müssen deshalb weitestgehend entfernt werden, unabhängig davon, ob diese Gemische als VK-Komponenten, zur Aromatengewinnung oder anderweitig verwendet werden. Wichtig ist dabei, daß der hohe Athen- und vor allem Aromatengehalt des Pyrolysebensins nicht wesentlich vermindert wird. In einer vorteilhaften Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die selektive Hydrierung der C₅-plus-Fraktion vorzugsweise mit Hilfe des in einem mantelseitig gekühlten Röhrenreaktor fest angeordneten Katalysators oder Katalysatorsystems, bei einer auf Normbedingungen bezogenen Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase zwischen $1,5 \cdot 10^{-7}$ und $1,75 \cdot 10^{-6}$ m/s und der zugeführten Hydriergasphase zwischen $1,2 \cdot 10^{-5}$ und $3,2 \cdot 10^{-4}$ m/s, bei einer auf Normbedingungen und die jeweilige Einphasenströmung der zu- bzw. abgeführten Flüssigkeits- und Gasmenge bezogenen effektiven

Querschnittsströmungsgeschwindigkeit zwischen 0,001 und 0,02 m/s hinsichtlich der Flüssigphase und höchstens 4,0 m/s hinsichtlich der Gasphase, wobei das Hydriergas wenigstens 65 Vol.-%, insbesondere 75 bis 95 Vol.-% Wasserstoff enthält, bei Temperaturen zwischen 330 und 430 K, insbesondere von wenigstens 350 K, wobei die Austrittstemperatur insbesondere 20 bis 50 K über der Eintrittstemperatur liegt und bei einem Gesamtdruck zwischen 0,5 und 7,0 MPa, insbesondere zwischen 1,5 und 4,0 MPa. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die selektive Hydrierung der C₅-plus-Fraktion in einem oder mehreren in Reihe geschalteten Vollraumreaktoren, wobei der Katalysator oder das

Katalysatorensystem in wenigstens 2, insbesondere in 2 bis 4, separaten Schüttbetten angeordnet ist. Durchgeführt wird das erfindungsgemäße Verfahren dabei vorzugsweise unter folgenden Bedingungen:

- Bei einer auf Normbedingungen bezogenen Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase zwischen $1,5 \cdot 10^{-7}$ und $1,75 \cdot 10^{-6}$ m/s und der zugeführten Hydriergasphase zwischen $1,20 \cdot 10^{-5}$ und $3,2 \cdot 10^{-4}$ m/s;
- bei einer auf Normbedingungen und die jeweilige Einphasenströmung der zu- bzw. abgeführten Flüssigkeits- und Gasmenge bezogenen effektiven Querschnittsströmungsgeschwindigkeit zwischen 0,001 und 0,12 m/s hinsichtlich der Flüssigphase und höchstens 4,0 m/s hinsichtlich der Hydriergasphase;
- bei einem H_2 -Gehalt im Hydriergas von wenigstens 65 Vol.-%, insbesondere 75 bis 95 Vol.-% Wasserstoff;
- bei einem Gesamtdruck zwischen 1,5 bis 7,0 MPa, insbesondere zwischen 2,5 und 5,0 MPa;
- bei einer Temperatur zwischen 283 und 550 K, wobei erfindungsgemäß die Eintrittstemperaturen von Stufe zu Stufe vorzugsweise um 5 bis 60 K ansteigen.

Einerseits besteht ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, daß die selektive Hydrierung des Pyrolysebenzins ohne den einzelnen Stufen zwischengeschaltete Wärmetauscher zur Abführung von Hydrierwärme, d. h. also insgesamt praktisch adiabatisch, betrieben werden kann. In diesem Falle liegt die Temperatur am Ausgang der letzten Stufe um 200 bis 300 K höher als am Eingang der 1. Stufe. Andererseits bietet die teilweise Abführung der Hydrierwärme nach jeder Stufe eine Reihe von Vorteilen. Das trifft ganz besonders zu, wenn das eingesetzte Pyrolysebenzin einen sehr hohen Gehalt an stark ungesättigten, zu hydrierenden Verbindungen besitzt. Dadurch wird vor allem eine längere Lebensdauer des Katalysators bzw. Katalysatorensystems von Regeneration zu Regeneration und eine noch höhere Selektivität des Hydrierprozesses erreicht. In diesem Falle hat sich eine von Stufe zu Stufe um 5 bis 30 K ansteigende Eintrittstemperatur und ein Gesamttemperaturanstieg über alle Stufen zwischen 25 und 100 K als besonders günstig erwiesen. Die Eintrittstemperatur der 1. Stufe liegt vorzugsweise im Bereich von 330 bis 400 K. Außerdem ist es, vor allem bei hohen Alkin-, Alkadien-, Polyen- und Styrene-Anteilen in der anstehenden C_3 -plus-Fraktion, vorteilhaft, wenn ein Teil des Hydriergases und/oder des flüssigen Einsatzproduktes erst nach der 1. und/oder 2. Stufe zugeführt wird. In diesem Zusammenhang wurde gefunden, daß es unter solchen Bedingungen besonders günstig ist, wenn von den flüssigen und/oder gasförmigen Einsatzprodukten 20 bis 40% erst nach der 1. und bis zu 25% erst nach der 2. Stufe zugeführt werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird auf der Grundlage eines technologisch vergleichsweise einfachen Konzeptes, das sich ohne großen Aufwand in herkömmlichen, für Rieselphasenprozesse ausgerüsteten Hydriereinheiten realisieren läßt, eine außerordentlich hohe Effektivität, Stabilität und Flexibilität bei der selektiven Hydrierung hochungesättigter Komponenten in Kohlenwasserstoffgemischen erreicht. Besonders augenscheinlich werden diese Vorteile im Bereich hoher und niedriger Produktdurchsätze.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Raffination von Kohlenwasserstofffraktionen, in denen die Konzentration an zu hydrierenden Komponenten in einem sehr breiten Bereich variieren kann. Hohe Selektivitäten sind bei erhöhten Konzentrationen stark ungesättigter Verbindungen, beispielsweise $> 10\%$, und hoher Flüssigproduktbelastung ebenso wie bei sehr niedrigen Gehalten dieser Komponenten, beispielsweise $< 1\%$, ohne Einschränkung hinsichtlich der erzielbaren Abbaugrade und der Laufzeit der Katalysatoren erreichbar.

Die hohe Flexibilität, durch die sich das Verfahren auszeichnet, betrifft sowohl die speziellen, eine bereits vorhandene Anlage betreffenden Bedingungen, als auch mögliche neue Anwendungsfälle. Durch die entsprechende Gestaltung des Katalysatorensystems läßt sich das Verfahren sehr effektiv speziellen Einsatzbedingungen und Anforderungen anpassen. Die Erfindung soll nachfolgend anhand mehrerer Beispiele näher erläutert werden.

Beispiel 1

Ein Katalysatorensystem aus den in Tab. 1 physikalisch und chemisch charakterisierten Katalysatoren A, F und K wurde in einem Rieselphasenlaborreaktor einer katalytischen Testung 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 thermostatisiertes 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 etwa 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_3H_4 -haltige C_3 -Fraktion wurde mit Raumtemperatur von oben auf das Inertmaterial geleitet. Dabei wurde die Fraktion auf Reaktionstemperatur gebracht.

Am Reaktoreingang wurde das Hydriergas mengengeregelt eingespeist. Der Systemdruck wurde mit Hilfe von Stickstoff bei 1,5 MPa konstant gehalten. Aus dem Reaktorsumpf erfolgte die standgeregelte Ableitung der hydrierten flüssigen C_3 -Fraktion.

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

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

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
Konzentration in Ma.-%														
Fe ₂ O ₃	0,03	0,16	0,04	0,03	0,09	0,04	0,13	0,04	0,04	0,11	0,07	0,17	0,04	0,05
Pd	0,31	0,37	0,5	0,52	0,53	0,63	0,75	0,85	0,95	1,10	1,23	0,49	1,02	0,98
NiO	-	-	-	-	-	-	-	3,64	-	-	4,46	-	2,54	4,43
CuO	-	-	0,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	0,06	-	0,16	0,1	-	-	-	-	0,10
SiO ₂	0,05	< 0,1	0,31	< 0,1	2,31	0,41	4,39	2,25	5,6	5,46	10,55	0,07	2,35	4,55
Na ₂ O	0,02	0,19	0,35	0,02	0,15	0,05	0,07	0,03	0,35	0,06	0,32	0,06	0,06	0,32
Spezifische Oberfläche in m²/g	6,4	173	16,0	8,5	220	9,7	238	11,6	106,0	257	58,0	14,7	6,1	5,8

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

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
Porenvolumen in cm³/g	0,44	0,65	0,43	0,41	0,73	0,43	0,88	0,39	0,31	1,00	0,62	0,42	0,39	0,43
dav. entfallen auf Poren mit Radien r														
r < 10 nm	0,02	0,35	0	0,01	0,42	0,01	0,48	0,01	0,18	0,59	0,09	0,01	0	0,01
10 < r < 50 nm	0	0,07	0,19	0,02	0,06	0,01	0,08	0,04	0,02	0,07	0,20	0,04	0,01	0,01
r > 50 nm	0,42	0,23	0,24	0,38	0,25	0,41	0,32	0,34	0,11	0,34	0,34	0,37	0,38	0,41
Oberflächenacidität in μmol NH₃/m²	1,64	0,89	0,80	2,17	1,19	2,31	1,98	7,45	1,23	2,21	14,21	5,73	3,07	1,88
F-Wert	0,092	0,147	0,073	0,095	0,138	0,103	0,183	0,065	0,134	0,210	0,079	0,09	0,14	0,13

Tabelle 2

Katalysator gemäß Tab. 1	Leerraumanteil	Verhältnis geometrische Oberfläche/Rohrwandfläche	Anteil am Gesamtvolumen
A	0,48	7,39	30
F	0,45	7,48	20
K	0,40	3,12	50

Das eingesetzte Hydriergas enthielt 98 Vol.-% Wasserstoff.

Charakteristische Parameter und Versuchsergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

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

Die analytische Kontrolle des Hydrierprozesses erfolgte im vorliegenden und in den folgenden Beispielen sowohl für die Einsatz- als auch Endprodukte mit Hilfe bekannter gaschromatographischer Analysemethoden.

Das hydrierte Produkt enthielt in allen Fällen < 10 ppm C₃H₄. Die mittlere effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase stieg in Richtung des Produktstromes mit etwa 20%. Die differentielle Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Gasphase nahm innerhalb des Katalysatorsystems in Richtung des Produktstromes ab und betrug am Ausgang < 8% des Eingangswertes.

Tabelle 3

Temperaturen in K	$10^3 \times W_A$ in m/s		$10^3 \times W_{qu. eff.}$ in m/s		C_3H_4	C_3H_6 in Ma.-%		C_3H_4	Selektivität in % der Theorie
	C_3 liqu.	Hy.-gas E	C_3 E	Hy.-gas E	Belastung mol/lh	E	A	in Ma.-% E	
303	2,22	158	3,0	210	55,66	51,68	58,63	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	16,02	+75,34
308	4,44	285	5,9	380	100,13	52,11	57,75	16,02	+64,79

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

Der in Tabelle 1 physikalisch und chemisch charakterisierte Katalysator H wurde in einem Röhrenreaktor, bestehend aus dem Reaktorkopf, dem mantelseitig mit einem Kühlsystem gekoppelten Rohrbündelteil und dem behälterförmigen Reaktorsumpf, eingebaut.

Das in einem Wärmetauscher auf die gewünschte Eintrittstemperatur temperierte flüssige C_3 -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 betragen 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 der Katalysator 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 etwa 3 mm \times 3 mm aufwies.

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

Aus einem Vorratsbehälter gelangte das flüssige Kühlmittel standgeregelt in den Reaktor. Die Reaktorausstrittstemperatur 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.

Das Hydriergas enthielt im Durchschnitt 90,0 Vol.-% Wasserstoff.

Die aus Kugeln bestehende Katalysatorschüttung hatte einen Leerraumanteil von 0,345 und ein Verhältnis der geometrischen Oberfläche zur seitlich begrenzenden Rohrwandfläche von 15,6. Charakteristische Parameter und Ergebnisse des unter den erfindungsgemäßen Verfahrensbedingungen bei einem Systemdruck von 1,4–1,7 MPa durchgeführten Hydrierprozesses sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Die differentielle Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Gasphase nahm in Richtung des Produktstromes ab und betrug am Ausgang < 35 % des Eingangswertes.

Die Selektivität wurde aus der Änderung der Propananteile bezogen auf umgesetztes C_3H_4 berechnet. Der C_3H_4 -Restgehalt des hydrierten Produktes war in allen Fällen < 10 ppm, d. h. der Umsatzgrad betrug > 99,8 %.

Tabelle 4

Temperaturen in K	$10^3 \times W_A$ in m/s		$10^3 \times W_{qu. eff.}$ in m/s		C_3H_4	C_3H_6	C_3H_4	Selektivität in % der Theorie	
	C_3 fl.	H_2 Eing.	C_3 Eing.	H_2 Eing.	Belastung in mol/l	Eing.	Ausg.		in Ma.-% Eing.
307	3,80	69,4	4,69	85,68	8,50	3,76	4,69	3,91	+76,21
307	7,13	191,6	8,79	236,6	23,47	3,69	5,52	5,76	+68,23
308	7,13	300,0	8,79	370,1	36,72	3,34	6,13	9,01	+69,03
307	9,50	465,8	11,73	575,0	53,48	4,00	5,61	9,84	+83,64
309	9,50	210,4	11,73	259,7	27,61	3,97	5,29	5,08	+74,02

Beispiel 3

Zur Hydrierung eines butadienhaltigen Buten/Butan-Gemisches wurden die in Tab. 1 charakterisierten Katalysatoren D und H in einer analog dem Beispiel 2 betriebenen Versuchsanlage eingebaut, wobei jedoch die lichte Weite der Reaktorrohre 49 mm betrug und als Kühlmittel siedendes i-Butan verwendet wurde.

Das Hydriergas enthielt im Durchschnitt 94,4 Vol.-% Wasserstoff.

Das eingesetzte Katalysatorsystem ist in Tab. 5 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 5

Katalysator gemäß Tab. 1	Form	Leerraumanteil	Verhältnis geometrische Oberfläche/Rohrwandfläche	Anteil am Gesamtvolumen
D	Pillen	0,394	11,6	20,8
H	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. 6 zusammengefaßt.

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

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

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

Tabelle 6

Temperatur (K)	$10^4 \times W_A$		$10^2 \times W_q$ eff.		Butadienbelastung (mol/lh)	i-Buten (%)	Buten-1 (%)		Buten-2 (%)		Butadien (%)	Selektivität in % der Theorie	Isomerisierung (%)			
	C ₄ liq	Hy-Gas E	C ₄ E	Hy-Gas E			E	A	E	A			E	A	E	C ₄ H ₆ -1
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	+40,60	-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	35,0	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	12,57	4,06	4,18	43,66	38,43	23,20	29,83	3,64	+41,76	-5,23	+6,63
304	314	8,85	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 einen standardisierten Rieselfase-Technikums-Reaktor mit einer lichten Weite von 45 mm wurde ein Katalysatorsystem eingebaut, das aus den in Tabelle 1 charakterisierten Katalysatoren B, E, G und J bestand.

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

Das flüssige Pyrolysebenzin wurde bei Reaktor-Eingangstemperaturen von 290 bis 304 K zusammen mit dem Hydriergas, das 95,6 Vol.-% H₂ enthält, durch die Katalysatorbetten des Reaktors von oben nach unten geleitet. Nach Kühlung und Entspannung des

selektiv hydrierten Pyrolysebensins folgten in bestimmten Zeitintervallen die analytischen Untersuchungen.

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 Pyrolysebensins eingesetzte Katalysatorsystem ist in Tabelle 7 durch einige wesentliche Kennwerte charakterisiert, wobei die Folge der Katalysatoren in Richtung des Produktstromes angegeben ist.

Tabelle 7
Kennwerte der verwendeten Katalysatoren

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

Aus Tabelle 7 ist ersichtlich, daß die Oberflächenströmungsgeschwindigkeit und die mittlere effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase zunehmen.

In Tabelle 8 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 Bromverbrauches und der Dienzahl des Pyrolysebenzins erreicht wurde.

Tabelle 8
Versuchsbedingungen und Ergebnisse der Selektivhydrierung des Pyrolysebenzins

Reaktor- Eingangs- temperatur [K]	Druck [MPa]	$10^6 \times W_A$ [m/s]		$10^3 \times W_{q\text{eff}}$ [m/s]		Abbau [%]	
		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 5

In den im Beispiel 1 beschriebenen Versuchsreaktor wurde ein aus den Katalysatoren C und I 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 Tabelle 9.

Die angegebene Reihenfolge entspricht der Richtung des Produktstromes.

Tabelle 9

	Katalysator- bezeichnung gem. Tab. 1	Leerraum- anteil	Verhältnis geometrische Oberfläche/ Rohrwand- fläche	Volumen- anteil
1. Katalysator	C	0,46	7,43	37,5
2. Katalysator	I	0,41	7,87	62,5

Das Katalysatorensystem wurde zur selektiven Hydrierung der C_5 -Alkine in einer C_5 -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 Tabelle 10 zusammengefaßt. Als Maß für die Selektivität des Hydrierprozesses ist die auf die Einsatzmenge bezogene Isoprenbilanz angegeben. Das verwendete Hydriergas enthielt 92,0 Vol.-% Wasserstoff.

Tabelle 10

Temperaturen		in K	
Reaktoreingang		305	
Reaktorausgang		316	
<hr/>			
$10^6 \times W_A$	in m/s		
KW-Fraktion		2,81	
Hydriergas		5,43	
Reaktoreingang			
$10^{-3} \times W_{qu,eff.}$	in m/s		
KW-Fraktion Reaktoreingang		3,88	
Hydriergas Reaktoreingang		7,42	
C_3 -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 etwa 12%.

Die differentielle Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Gasphase nahm innerhalb des Katalysatorsystems in Richtung des Produktstromes ab und betrug am Reaktorausgang etwa 60% des Eingangswertes.

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

Beispiel 6 (Vergleichsversuch)

In der im Beispiel 1 beschriebenen Versuchsapparatur wurden mit C_3H_4 -reichen Propen/Propan-Fractionen Vergleichsversuche zur selektiven Hydrierung des Propin und Propadien durchgeführt.

Analog zum Beispiel 1 enthielt das verwendete Hydriergas 98 Vol.-% Wasserstoff und der Systemdruck betrug 1,5 MPa. Die im Katalysatorsystem in Form von Splitt verwendeten Katalysatoren sind in Tabelle 11 charakterisiert, wobei die angegebene Reihenfolge der Richtung des Produktstromes von oben nach unten entspricht.

Tabelle 11

Katalysator gem. Tab. 1	Leerraum- anteil	Verhältnis zwischen geometrischer Oberfläche und Rohrwandfläche
L	0,40	8,12
M	0,48	7,39
N	0,45	7,48

Vergleichsversuch I

Die prozentualen Anteile innerhalb des verwendeten Katalysatorsystems betragen 7% des Katalysators L für die obere und 93% des Katalysators M für die untere Schicht. Charakteristische Parameter und Versuchsergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

Es zeigte sich, daß eine deutliche Abhängigkeit der Selektivität von der C_3H_4 -Belastung vorhanden ist. Beim Überschreiten von etwa 50 mol/lh C_3H_4 nahm sie rasch ab und es entstanden sogar Propenverluste. Der Umsatz erfolgte 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 Katalysatorsystems betragen 70% für den Katalysator L als obere Schicht und 30% für den Katalysator N als untere Schicht.

Charakteristische Parameter und Versuchsergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

Es zeigte sich, daß die Gesamtaktivität des verwendeten Katalysatorsystems zu gering war. 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 war.

Tabelle 12

Temperatur in K	$10^6 \times W_A$ in m/s		$10^3 \times W_q$ eff. in m/s		C_3H_4 - Belastung in mol/lh	C_3H_8 in Ma.-%		C_3H_4 E A in Ma.-% ppm		Selektivität in % der Theorie
	C_3 liqu.	Hy.-Gas E	C_3 E	Hy.-Gas E		E	A	E	A	
I.										
303	2,31	98	3,55	150	27,25	4,51	10,61	8,72	< 100	+30,05
305	2,31	162	3,55	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	\pm 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	8,31	8,72	250	+55,96
308	3,21	490	5,34	810	83,48	51,68	60,43	17,81	6 900	+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	8 400	-21,17

Beispiel 7

Zur selektiven Hydrierung des C_3H_4 in einer Propylen/Propan-Fraktion wurde ein aus den in Tabelle 1 charakterisierten Katalysatoren A, D, H und K bestehendes Katalysatorsystem in den im Beispiel 1 beschriebenen Laborreaktor eingebaut. Die ergänzend zu den chemischen und physikalischen Eigenschaften noch erforderlichen Angaben zu diesem Katalysatorsystem sind in Tabelle 13 zusammengefaßt, wobei die Folge der einzelnen im Reaktor in unmittelbar übereinanderliegenden Schichten angeordneten Katalysatoren in Richtung des Produktstromes, d. h. von oben nach unten, angegeben sind. Die Katalysatoren wurden in Form von Splitt eingesetzt.

Tabelle 13

Katalysator gemäß Tabelle 1	Leerraum- anteil	Verhältnis geometrische Oberfläche/ Röhrwandfläche	Anteil am Gesamtvolumen
A	0,48	7,39	25
D	0,45	7,48	30
H	0,40	8,12	20
K	0,38	8,22	25

Der Reaktordruck betrug 2,4 MPa. Die Eintrittstemperatur wurde über einen vorgeschalteten Wärmetauscher eingestellt. Das zugeführte Hydriergas enthielt 98 Vol.-% Wasserstoff. Charakteristische mit diesem Katalysatorsystem erzielte Ergebnisse sind in Tabelle 14 zusammengefaßt. Die mittlere effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase stieg in Richtung des Produktstromes um etwa 20% an, die Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Gasphase hingegen sank und betrug am Ausgang des Katalysatorsystems 2 bis 5% des Wertes am Reaktoreingang.

Die C_3H_4 -Konzentration betrug am Reaktorausgang in allen Fällen in der Summe weniger als 200 ppm.

Tabelle 14

Temperatur Reaktor- Ausgang in K	$10^6 \times W_A$ in m/s		$10^3 \times W_q$ eff. in m/s		C_3H_4 - Belastung mol/lh	C_3H_8 in Ma.-%		C_3H_4 in Ma.-% E	Selekti- vität in % der Theorie
	C_3 liqu.	Hy.-gas E	C_3 liqu.	Hy.-gas E		E	A		
323	2,23	166	3,0	219	62,46	52,88	58,08	20,02	+74,01
323	2,79	192	3,7	253	78,10	52,88	56,80	20,02	+80,42
323	3,35	249	4,4	328	93,69	52,88	58,48	20,02	+72,01
323	3,91	302	5,2	398	109,33	52,88	59,45	20,02	+67,17
323	4,47	370	5,9	488	124,92	52,88	61,56	20,02	+56,65

Beispiel 8 (Vergleichsversuch)

Zur selektiven Hydrierung des C_3H_4 in einer Propylen/Propan-Fraktion wurde ein aus den in Tabelle 1 charakterisierten Katalysatoren D und H bestehendes Katalysatorsystem in den im Beispiel 1 beschriebenen Laborreaktor eingebaut. Die ergänzend zu diesen chemischen und physikalischen Eigenschaften noch erforderlichen Angaben zu diesem Katalysatorsystem sind in Tabelle 15 zusammengefaßt, wobei die Folge der einzelnen im Reaktor in unmittelbar übereinanderliegenden Schichten angeordneten Katalysatoren in Richtung des Produktstromes, d. h. von oben nach unten, angegeben sind. Die Katalysatoren wurden in folgender Form eingesetzt:

Katalysator D: Kugeln, mittlerer Durchmesser 2,2 mm

Katalysator H: Kugeln, mittlerer Durchmesser 1,3 mm

Tabelle 15

Katalysator gemäß Tabelle 1	Leerraum- anteil	Verhältnis geometrische Oberfläche/ Rohrwandfläche	Anteil am Gesamtvolumen
D	0,345	4,455	55
H	0,34	7,615	45

Der Reaktordruck betrug 2,4 MPa. Die Eintrittstemperatur wurde über einen vorgeschalteten Wärmetauscher eingestellt. Das zugeführte Hydrierogas enthält 98 Vol.-% Wasserstoff. Charakteristische mit diesem Katalysatorenssystem erzielte Ergebnisse sind in Tabelle 16 zusammengefaßt.

Die mittlere effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase stieg in Richtung des Produktstromes um etwa 3 %, die Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Gasphase hingegen sank und betrug am Ausgang des Katalysatorensystems 2 bis 5 % des Wertes am Reaktoreingang.

Der gewählte Aufbau des Katalysatorensystems war erforderlich, weil im Bereich hoher C_3H_4 -Belastungen

– bei größerem Volumenanteil der unteren Katalysatorschicht der Hydrierprozeß trotz C_3H_4 -Abbau sehr unselektiv war

– mit weiter steigendem Anteil der oberen Katalysatorschicht der C_3H_4 -Abbau zunehmend Probleme bereitete.

Außerdem zeigen die mit diesem, der DD 150 312 entsprechenden Katalysatorenssystem, erzielten und in Tabelle 16

zusammengefaßten Ergebnisse, daß im Bereich hoher C_3H_4 -Belastungen, insbesondere ≥ 100 mol/lh sowohl der C_3H_4 -Abbau als auch die Selektivität verglichen mit dem erfindungsgemäßen Beispiel schlechter werden.

Tabelle 16

Temperatur Reaktor ausgang 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.-%		C_3H_4 in Ma.-% in ppm		Selek- tivität in % der Theorie
	C_3	Hy.-Gas	C_3	Hy.-Gas		E	A	E	A	
323	2,95	236	4,1	236	62,46	52,88	60,08	20,02	< 200	+64,02
323	3,69	316	5,1	316	78,10	52,88	62,33	20,02	< 200	+52,78
323	4,43	430	6,2	429	93,69	52,88	66,14	20,02	283	+33,82
323	4,43	493	6,2	493	93,69	52,88	71,12	20,02	234	+ 8,90
323	5,17	561	7,2	560	109,33	52,88	70,37	20,02	462	+12,67
323	5,17	590	7,2	590	109,33	52,88	72,07	20,02	504	+ 4,16
323	5,90	675	8,2	674	124,92	52,88	72,49	20,02	562	+ 2,03

Beispiel 9

Zur selektiven Hydrierung des C_3H_4 in einer Propylen/Propan-Fraktion wurde ein aus den in Tabelle 1 charakterisierten Katalysatoren D und H bestehendes Katalysatorenssystem in den im Beispiel 1 beschriebenen Laborreaktor eingebaut. Die ergänzend zu den chemischen und physikalischen Eigenschaften noch erforderlichen Angaben zu diesem Katalysatorenssystem sind in Tabelle 17 zusammengefaßt, wobei die Folge der einzelnen im Reaktor in unmittelbar übereinanderliegenden Schichten angeordneten Katalysatoren in Richtung des Produktstromes, d. h. von oben nach unten angegeben sind. Die Katalysatoren wurden in Form von Splitt eingesetzt.

Tabelle 17

Katalysator gemäß Tabelle 1	Leerraum- anteil	Verhältnis geometrische Oberfläche/ Rohrwandfläche	Anteil am Gesamtvolumen
D	0,45	7,48	55
H	0,40	8,12	45

Der Reaktordruck betrug 2,4 MPa. Das zugeführte Hydrierogas enthält 98 Vol.-% Wasserstoff. Charakteristische mit diesem Katalysatorenssystem erzielte Ergebnisse sind in Tabelle 18 zusammengefaßt. Die mittlere effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase stieg in Richtung des Produktstromes um etwa 12 % an, die Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Gasphase hingegen sank und betrug am Ausgang des Katalysatorensystems 2 bis 5 % des Wertes am Reaktoreingang.

Tabelle 18 zeigt, daß bei der verglichen mit Beispiel 8 vorteilhafteren Wahl des Verhältnisses der geometrischen Oberfläche der Katalysatorpartikel in der Schüttung zu der die Schüttung seitlich begrenzenden Reaktorwandfläche ein besseres Hydrierergebnis erreicht wird. Im Vergleich zum Beispiel 7 wird aber deutlich, daß bei entsprechender Staffelung des Katalysatorensystems in Abhängigkeit von den konkreten Verfahrensbedingungen ein höherer C_3H_4 -Abbau erreichbar ist.

Tabelle 18

Temperatur Reaktor- ausgang in K	$10^6 \times W_A$ in m/s		$10^3 \times W_{qu}$ eff. in m/s		C_3H_4	C_3H_8 in Ma.-%		C_3H_4		Selektivität in % der Theorie
	C_3 liqu.	Hy.-Gas E	C_3 E	Hy.-Gas E	Belastung mol/lh	E	A	in Ma.-% E	in ppm A	
x 323	2,79	173	3,93	244	62,81	55,23	59,72	16,10	< 200	+72,14
323	3,35	231	4,72	325	75,35	55,23	62,93	16,10	< 200	+52,17
x 323	3,35	208	4,72	293	75,35	55,23	60,70	16,10	< 200	+66,03
323	3,91	261	5,50	367	87,92	55,23	62,45	16,10	< 200	+55,18
x 323	4,47	339	6,29	477	100,46	55,23	65,56	16,10	482	+35,96