(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 695 14 283 T3** 2008.01.24

(12) Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 686 615 B2**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **695 14 283.6**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **95 401 285.2**
(96) Europäischer Anmeldetag: **01.06.1995**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.12.1995**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **05.01.2000**
(97) Veröffentlichungstag des geänderten Patents beim EPA: **27.06.2007**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.01.2008**

(51) Int Cl.[8]: ***C07C 5/09*** (2006.01)
C07C 7/167 (2006.01)
B01J 23/58 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

9407044	**09.06.1994**	**FR**
9407045	**09.06.1994**	**FR**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, FR, GB, NL

(73) Patentinhaber:
Institut Français du Pétrole, Rueil Malmaison, FR

(74) Vertreter:
Vonnemann, Kloiber & Kollegen, 81667 München

(72) Erfinder:
Nguyen Thanh, Canh, La Celle Saint Cloud, FR;
Didillon, Blaise, F-92500 Rueil Malmaison, FR;
Sarrazin, Patrick, F-92500 Rueil Malmaison, FR;
Cameron, Charles, F-75005 Paris, FR

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur katalytischen Hydrierung und in diesem Verfahren zur verwendender Katalysator**

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum selektiven Hydrieren in gasförmiger Phase von acetylenischen Kohlenwasserstoffen mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen (Acetylen oder Propyn) zu den entsprechenden ethylenischen Kohlenwasserstoffen (Ethylen oder Propylen).

[0002] Sie betrifft auch einen regenerierbaren Katalysator, der bei diesem Verfahren verwendbar ist.

[0003] Das Ethylen ist ein Monomer, welches für die Herstellung einer großen Anzahl von Polymeren verwendet wird. Allgemein erhalten wird es nach Verfahren der Pyrolyse oder des Dampfcrackens von Kohlenwasserstoffen. Das so erzeugte Ethylen enthält geringe Mengen an Acetylen (im allgemeinen weniger als 3 %), welches vor der Benützung eliminiert werden muß. Die Gehalte an Acetylen im Ethylen, die allgemein für seine Verwendung zur Herstellung von Polymeren zulässig sind, liegen unter 10 ppm und meist unter 5 ppm.

[0004] Eine der Techniken, die verwendet wird, um Acetylen im Ethylen zu eliminieren besteht darin, es selektiv zu Ethylen in Anwesenheit eines Katalysators auf der Basis von Palladium zu hydrieren, welches sich auf einem feuerfesten Träger wie Aluminiumoxid befindet. Das allgemein mit den monometallischen Katalysatoren angetroffene Problem (bestehend allein aus Palladium auf Aluminiumoxidträger) besteht darin, daß dann, wenn die Arbeitsbedingungen so geführt werden, daß die Gesamteliminierung des Acetylens notwendig wird, ein Teil des Ethylens auch in Ethan umgeformt wird. Darüber hinaus weisen diese monometallischen Katalysatoren allgemein geringe Stabilitäten aufgrund der Tatsache auf, daß Oligomere in erheblichem Anteil gebildet werden, welche progressiv die Oberfläche des Katalysators unter den Reaktionsbedingungen zudecken. Diese Kohlenwasserstoffabscheidung kann sicher durch Verfahren der geführten Oxidation eliminiert werden, es ist jedoch vorteilhaft, bei einem industriellen Verfahren über eine Arbeitsdauer des Katalysators zwischen zwei Regenerationen zu verfügen, die so groß wie möglich ist.

[0005] Zur Verbesserung der Eigenschaften der Katalysatoren ist die Zugabe von Promotoren an das Palladium seit langer Zeit beschrieben. Diese Zugaben können beispielsweise aus Silber (Patentschrift US-A-2 802 889), Eisen und Silber (Patentschrift US-A-3 243 387) bestehen.

[0006] Diese Promotoren können ebenfalls gewählt werden aus den Alkali- oder Erdalkalimetallen wie dem Lithium (Patentschrift US-A-3 325 556), dem Kalium (Anmeldung EP-A-124744) oder dem Kalzium (Patentschrift US-A-4 329 530).

[0007] Dem Fachmann ist, ob es sich nun um monometallische Katalysatoren (Katalysatoren allein auf der Basis von Palladium) oder Katalysatoren mit Promotor (Katalysatoren, die Palladium und wenigstens ein anderes Element enthalten), bekannt, daß dann, wenn das Palladium an der Oberfläche der Kugeln dieses Katalysators konzentriert wird, seine katalytischen Leistungen klar größer als die eines Katalysators identischer Formel sind, für den das Palladium homogen in den Kugeln des Katalysators verteilt ist. Für den Fall beispielsweise der Verwendung bimetallischer Palladium-Silber Rezepturen wurde gefunden, daß dann, wenn das Palladium sich am Umfang der Kugeln des Katalysators befand und das Silber homogen verteilt war, dieses diesem Katalysator bessere Eigenschaften verlieh (Patentschriften US-A-4 404 124; EP-0064301 und FR-A-2597113), insbesondere die geringere Bildung von Ethan und von Oligomerisierungsprodukten.

[0008] Im übrigen ist bekannt durch die japanische Patentanmeldung JP-A-04 108540, welche Katalysatoren für die selektive Hydrierung in flüssiger Phase des Butadiens 1,3 beschreibt, bei denen das Silber abgeschieden wird und über eine Palladiumfläche als Träger verfügt. Bei diesen Katalysatoren besteht der Träger aus Aluminiumoxid mit einer relativ hohen spezifischen Oberfläche und das Gewichtsverhältnis Ag/Pd liegt bei 0,3 bis 5,0, bevorzugt bei 0,5 bis 3,0.

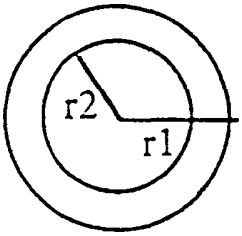
[0009] Das Dokument US-A-3 651 167 beschreibt ein Verfahren zur selektiven Hydrierung in gasförmiger Phase von acetylenischem Kohlenwasserstoff eines Kohlenwasserstoff-C4-Schnitts zur Umformung der acetylenischen Verbindungen, die in den entsprechenden ethylenischen Verbindungen vorhanden sind, ohne das Butadien wesentlich zu beeinflussen. Dieses Verfahren verwendet einen Katalysator, der ein Edelmetall der Gruppe VIII enthält, welches durch Imprägnierung der Oberfläche auf den Umfang der Katalysatorpartikel verteilt werden kann. Selbst wenn dieser Katalysator im übrigen ein Element der Gruppe IB enthalten kann, so ist nicht angezeigt, daß dieses Element auf den Umfang der Katalysatorpartikel verteilt wird.

[0010] Im übrigen ist zu beachten, daß, beispielsweise aus der US-A-3 159 589 Katalysatoren für die Behandlung von gefährlichen brennbaren Abfällen bekannt sind, um diese in nicht-aggressive Produkte umzuformen,

wobei diese Katalysatoren, abgeschieden auf einem anorganischen feuerfesten Oxidträger, wenigstens ein aktives metallisches Element enthalten, das gewählt sein kann insbesondere aus den Metallen der Gruppe des Platins, Kupfers, Silbers und Goldes. Diese Dokument zeigt, insbesondere im Falle des Platins, eine Form der Imprägnierung von Aluminiumoxidkugeln, bei dem das Platin im wesentlichen in eine kontinuierliche Schicht eingeführt wird, die sich am Umfang der Kugeln (Fig. 1) befindet, beschreibt jedoch nicht die Imprägnierung von Trägerkugeln, in denen zwei Metalle im wesentlichen in eine Schicht eingeführt werden, die sich am Umfang hiervon befindet.

[0011] Man hat jetzt in überraschender Weise gefunden, daß es möglich ist, vorzugsweise die selektive Hydrierung in gasförmiger Phase der acetylenischen Kohlenwasserstoffe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen (Acetylen oder Propyn) zu entsprechenden ethylenischen Kohlenwasserstoffen (Ethylen oder Propylen) zu realisieren, indem ein Katalysator in Form von Kugeln oder Extrudaten verwendet wird, welche Palladium, wenigstens ein Metall der Gruppe IB des Periodensystems der Elemente und Aluminiumoxid enthalten, bei dem ein Anteil von wenigstens 80 % Palladium und ein Anteil von wenigstens 80 % des Metalls der Gruppe IB in einem Volumen am Umfang des Katalysators vorhanden sind, das eine kugelige oder zylindrische Oberfläche vom Radius r_1 entsprechend dem mittleren Radius der Kugeln oder der Katalysatorextrudate begrenzt ist, sowie eine kugelige oder zylindrische Oberfläche von einem Radius r_2, der wenigstens gleich 0,8 r_1 ist. Das Gewichtsverhältnis von Silber/Palladium beträgt zwischen 0,05 und 0,4, bevorzugt zwischen 0,05 und 0,25.

[0012] Im Falle von Katalysatoren in Form von Kugeln oder Extrudaten können r_1 und r_2 wie folgt vorhanden sein:



[0013] Der Gehalt an Palladium liegt zwischen 0,01 und 0,5 Gew.-% des Katalysators. Das Element der Gruppe IB ist meist Silber, bei einem Gehalt zwischen 0,001 und 0,02 Gew.-%.

[0014] Der verwendete Träger ist ein Alpha-Aluminiumoxid. Üblicherweise wird es in Form von Kugeln mit einem Durchmesser, die im allgemeinen zwischen 2 und 4 mm liegen, verwendet. Die Charakteristiken des verwendeten Aluminiumoxids sind im allgemeinen die folgenden: eine spezifische Oberfläche zwischen 5 und 150 m^2/g und bevorzugt zwischen 5 und 60 m^2/g; ein Porenvolumen von 0,3 bis 0,95 cm^3/g sowie ein Porendurchmesser von mehr als 100 Å. Diese verschiedenen Eigenschaften werden bestimmt durch dem Fachmann bekannte Analysetechniken.

[0015] Das Palladium kann gemäß den dem Fachmann bekannten Techniken eingeführt werden, wobei es möglich wird, eine Verteilung des Palladiums an der Oberfläche der Trägerkugeln zu erreichen, was den oben beschriebenen Kriterien entspricht. Die gute Verteilung des Palladiums kann verifiziert werden durch die üblichen Techniken, wie beispielsweise die Mikrosonde von Castaing. Das Palladium kann beispielsweise eingeführt werden gemäß den Imprägnierungstechniken mit wässriger oder organischer Lösung eines Palladiumvorläufers. Dieser Vorläufer kann beispielsweise eine Mineralverbindung wie das Palladiumchlorid, das Palladiumnitrat, das Palladiumtetramindihydroxid, Palladiumtetraminchlorid oder eine organometallische Verbindung sein, wie beispielsweise Palladium-bis-π allyl oder Palladium-bis-acedtylacetonat.

[0016] Das Element der Gruppe IB, insbesondere Silber, wird derart eingeführt, daß es auf dem Umfang der Trägerkugeln konzentriert verbleibt. Die Analyse des Silbergehaltes nach geregelter Abrasion der Katalysatorkugeln ermöglicht die gute Verteilung des Silbers in den Katalysatorkugeln. Der allgemein verwendete Vorläufer ist Silbernitrat. Silberacetat, Silbercitrat, Silberchlorid, Silbercarbonat können ebenfalls verwendet werden.

[0017] Das Verfahren zur selektiven Hydrierung in gasförmiger Phase der acetylenischen Kohlenwasserstoffe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen zu acetylenischen entsprechenden Kohlenwasserstoffen gemäß der Erfindung kann auch realisiert werden, indem man einen Katalysator verwendet, wie er oben definiert wurde, der jedoch im übrigen wenigstens ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall enthielt.

[0018] Der Gehalt an Alkalimetall oder Erdalkalimetall des Katalysators wird vorzugsweise so gewählt, daß das Atomverhältnis von Alkalimetall oder Erdalkalimetall zu Palladium zwischen 2 und 20 und bevorzugt zwi-

schen 4 und 15 liegt. Bevorzugt liegt dieser Gehalt zwischen 0,05 und 0,2 Gew.-% des Katalysators.

[0019] Als Alkalimetall führt man bevorzugt Natrium oder Kalium ein.

[0020] Das Alkalimetall oder Erdalkalimetall wird entsprechend den dem Fachmann bekannten Techniken eingeführt. Die allgemein verwendeten Vorläufer sind die Nitrate, die Acetate, die Chloride, die Carbonate und die Hydroxide.

[0021] Das Palladium und das Metall der Gruppe IB und ggf. das Alkalimetall oder das Erdalkalimetall können eingeführt werden aus einer gemeinsamen Lösung dieser Vorläufer oder aus getrennten Lösungen, die je eines oder zwei Elemente enthalten. Im letztgenannten Fall können Behandlungen des Trocknens, Kalzinierens oder der Reduktion bei Temperaturen zwischen 120°C und 900°C realisiert werden zwischen zwei aufeinanderfolgenden Imprägnierstufen.

[0022] Wenn das Palladium und das Element der Gruppe IB (insbesondere Silber) eingeführt werden aus unterschiedlichen Lösungen, so sind die Techniken der Herstellung, die verwendet werden können, beispielsweise die, welche beschrieben sind in der Patentschrift US-A-4 533 779, welche das Silberchlorid als Vorläufer verwendet, oder beschrieben in der Patentschrift US-A-4 504 593, welche das Silbercitrat als Vorläufer verwendet.

[0023] Der so erhaltene Katalysator wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen der Umgebungstemperatur und 150°C getrocknet. Der so getrocknete Katalysator kann so wie er ist oder meist so verwendet werden, daß er bevorzugt kalziniert wird, um die metallischen Vorläufer zu zersetzen und/oder kann vor der Verwendung reduziert sein. Die Kalzinierung wird im allgemeinen realisiert, indem man diesen Katalysator unter Luftstrom bei einer Temperatur zwischen 400°C und 900°C behandelt. Die Reduktion kann realisiert werden durch behandeln des Katalysators durch ein Gas, welches Wasserstoff bei einer Temperatur zwischen der Umgebungstemperatur und 500°C enthält.

[0024] Das Hydrierverfahren nach der Erfindung ist insbesondere anwendbar auf die Hydrierung des Acetylens, welches in einem Ethylen enthaltenden Gas enthalten ist. Um sich an Reaktionsbedingungen anzunähern, die es ermöglichen, vollständig das Acetylen zu eliminieren, liegt das Molverhältnis von Wasserstoff zu Acetylen im allgemeinen zwischen 1 und 2, die Temperatur der Reaktion im allgemeinen zwischen 25 und 100°C, der Druck im allgemeinen zwischen 1 und 5 MPa. Der Durchsatz der Charge ausgedrückt als Liter gasförmige Charge pro Liter Katalysator und Stunde liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 10 000 h^{-1}.

[0025] Während der Verwendung deaktiviert sich der Katalysator aufgrund der Tatsache einer Abscheidung der kohlenwasserstoffhaltigen Verbindungen, welche allmählich die aktive Phase überdecken. Wenn die Leistungen des Katalysators als unzureichend angesehen werden, kann der Katalysator regeneriert werden. Die Regenerierung des Katalysators wird realisiert durch kontrollierte Verbrennung der kohlenwasserstoffhaltigen Spezies, die auf diesem vorhanden sind. Diese Verbrennung wird realisiert unter dem Fachmann bekannten Bedingungen, indem man allgemein den Katalysator in Anwesenheit eines Gases erwärmt, der Sauerstoff bei einer Temperatur zwischen 350 und 500°C enthält.

[0026] Die vorliegende Erfindung betrifft auch beispielsweise neue Produkte: die Katalysatoren enthalten Palladium und wenigstens ein Element der Gruppe IB (insbesondere Silber), wie oben definiert und verfügen über ein Gewichtsverhältnis des Metalls der Gruppe IB (insbesondere des Silbers) zu Palladium von 0,05 bis 0,25.

[0027] Schließlich betrifft die Erfindung die so definierten Katalysatoren, welche im übrigen wenigstens ein Alkalimetall oder Erdalkalimetall enthalten.

[0028] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Die Beispiele 3, 4, 10 und 11 sind als Vergleichsbeispiele gegeben.

BEISPIEL 1:

Herstellung des Katalysators A (erfindungsgemäß)

[0029] Ein Katalysator nach der Erfindung (Katalysator A) wird hergestellt durch Imprägnieren von 100 g eines Trägers auf der Basis von Alpha-Aluminiumoxid mit 60 ml einer Lösung aus Zitronensäure, Palladiumnitrat und Silbernitrat. Der verwendete Träger liegt vor in Form von Kugeln von 2 bis 4 mm Durchmesser mit einer

spezifischen Oberfläche von 10 m^2/g und einem Porenvolumen von 0,6 cm^3/g. Nach Imprägnieren wird der Katalysator bei 120°C getrocknet und unter Luft bei 750°C kalziniert. Der so erhaltene Katalysator enthält 0,05 Gew.-% Palladium und 0,005 Gew.-% Silber. Die mittlere Verteilung der Elemente in den Katalysatorkörnern ist in **Fig. 1** dargestellt. Auf dem Diagramm wurden auf den Abszissen die Radien, in Mikrometer, und auf den Ordinaten links die lokale Gewichtskonzentration an Palladium und rechts die lokale Gewichtskonzentration an Silber aufgetragen, dargestellt in Form eines Histogramms.

[0030] Diese Analysen zeigen, daß 84 % des Silbers in einem Volumen konzentriert wurden, das begrenzt wird von einer Kugel vom Radius r_1 gleich 1,5 mm und einer Kugel vom Radius r_2 von 1,39 mm. Das Verhältnis r_2/r_1 ist also gleich 0,93 und damit erheblich höher als 0,8. 94 % des Palladiums werden in einem Volumen konzentriert, das begrenzt ist durch eine Kugel vom Radius r_1 von 1,5 mm und eine Kugel vom Radius r_2 gleich 1,2 mm. Das Verhältnis r_2/r_1 ist hier gleich 0,8. Die Verteilung der Elemente im Katalysatorkorn ist also erfindungsgemäß.

BEISPIEL 2:

Herstellung des Katalysators B (erfindungsgemäß)

[0031] Ein Katalysator nach der Erfindung (Katalysator B) wird hergestellt durch Imprägnieren von 100 g eines Trägers auf der Basis von Alpha-Aluminiumoxid mit 60 ml einer Lösung aus Zitronensäure, Palladiumnitrat und Silbernitrat. Der verwendete Träger liegt vor in Form von Kugeln von 2 bis 4 mm Durchmesser mit einer spezifischen Oberfläche von 10 m^2/g sowie einem Porenvolumen von 0,6 cm^3/g. Nach dem Imprägnieren wird der Katalysator bei 120°C getrocknet und unter Luft bei 750°C kalziniert. Der so erhaltene Katalysator B enthält 0,05 Gew.-% Palladium und 0,010 Gew.-% Silber. Die mittlere Verteilung der Elemente in den Katalysatorkörnern ist erfindungsgemäß.

BEISPIEL 3: Herstellung des Katalysators C (Vergleich)

[0032] Ein Katalysator C wird hergestellt nach dem gleichen Verfahren wie nach Beispiel 1, jedoch unter Verwendung einer Imprägnierlösung, die Zitronensäure und Palladiumnitrat enthält. Der so erhaltene Katalysator C enthält 0,05 % Palladium. Die Analyse durch Castaing Mikrosonde der Katalysatoren A und B ermöglicht es nicht, signifikative Unterschiede der Verteilung des Palladiums zwischen diesen beiden Proben deutlich werden zu lassen.

BEISPIEL 4: Herstellung des Katalysators D (Vergleich)

[0033] Ein Katalysator D wird hergestellt, indem man bei Umgebungstemperatur 100 g Träger in 100 ml einer wäßrigen Lösung aus Silbernitrat, die 8 mg Silber enthielt, tauchte. Etliche Minuten lang wird der Katalysator weiter gerührt. Die aufschwimmende Lösung wird dann eliminiert. Der Katalysator wird dann bei 120°C getrocknet und bei 500°C kalziniert. Auf diesen Katalysator imprägniert man dann 60 mg einer Lösung aus Zitronensäure und Palladiumnitrat. Nach dem Imprägnieren wird der Katalysator bei 120°C getrocknet und unter Luft bei 750°C kalziniert. Der so erhaltene Katalysator enthält 0,05 Gew.-% Palladium und 0,005 Gew.-% Silber. Die Analyse durch Castaing Mikrosonde der Katalysatoren A und D ermöglicht es nicht, signifikative Unterschiede in der Verteilung des Palladiums in diesen beiden Proben deutlich werden zu lassen. Dagegen ermöglicht es die Analyse des Silbergehaltes nach kontrollierter Abrasion der Katalysatorkugeln nicht, Konzentrationsunterschiede im Silber in den Katalysatorkugeln zu identifizieren.

BEISPIEL 5:

Herstellung des Katalysators E (erfindungsgemäß)

[0034] 50 g des monometallischen Katalysators C werden in wäßriger Lösung durch Zitronensäure reduziert. In diese Lösung führt man dann 4 mg Silberacetat ein. Das Reaktionssystem wird unter schwachem Rühren 8 Stunden lang gehalten. Der Katalysator wird dann filtriert, 16 Stunden lang bei 120°C getrocknet und 2 Stunden lang bei 750°C kalziniert. Der so erhaltene Katalysator A enthält 0,05 Gew.-% Palladium und 0,005 Gew.-% Silber. Die mittlere Verteilung der Elemente in den Katalysatorkörnern E ist erfindungsgemäß.

BEISPIEL 6:

Vergleich der hydrierenden Eigenschaften der verschiedenen Katalysatoren

[0035] Die katalytischen Tests wurden an Katalysatoren A, B, C, D und E durchgeführt, um deren Selektivität und ihre Stabilität bei der Hydrierung von Acetylen zu bestimmen, welches in einer Charge enthalten war, welche 98 % Ethylen und 2 % Acetylen enthielt.

[0036] 15 ml des zu testenden Katalysators werden dann in einen vertikalen Reaktor aus Stahl gegeben. Dieser Reaktor wird dann in einen Ofen gestellt, der es ermöglicht, die Temperatur zu regeln. In einem ersten Zeitraum wird der Katalysator unter einem Wasserstoffstrom bei 150°C 2 Stunden lang unter atmosphärischem Druck reduziert. Die Temperatur wird dann auf 50°C gebracht, die Wasserstoffmenge auf 1,5 $l \cdot h^{-1}$ und der Druck auf 2,5 MPa. Die Charge, zusammengesetzt aus 98 % Ethylen und 2 % Acetylen wird dann eingeführt mit einem Volumendurchsatz entsprechend einer Raumgeschwindigkeit von 3300 h^{-1}. Die Analyse des gasförmigen Abstroms am Austritt aus dem Reaktor wird durch Chromatographie in gasförmiger Phase realisiert. Unter diesen Bedingungen wird die Stabilität des Katalysators definiert als der Zeitpunkt, ab dem Ethylen am Austritt aus dem Reaktor detektiert wurde. Die Selektivität des Katalysators entspricht dem Gehalt an Ethylen der Charge nach Gesamteliminierung des Acetylens. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tafel 1 aufgeführt.

Tafel 1. Vergleich der Leistungen der Katalysatoren A, B, C, D und E für die Hydrierung des Acetylens.

Katalysatoren	Stabilität der Katalysatoren (Stunden)	Selektivität der Katalysatoren (%)
Katalysator A (erfindungsgemäß)	96	98,5
Katalysator B (erfindungsgemäß)	85	98,5
Katalysator C (Vergleich)	22	98,3
Katalysator D (Vergleich)	36	98,2
Katalysator E (erfindungsgemäß)	94	98,5

[0037] Diese Ergebnisse zeigen klar, daß die Katalysatoren nach der Erfindung (Katalysatoren A, B oder E) analytische Eigenschaften (Stabilität und Selektivität) zeitigten, die größer als die der monometallischen Katalysatoren (Katalysator C) oder die der Katalysatoren war, wo das Silber gleichförmig in den Kugeln des Katalysators (Katalysator D) verteilt war.

BEISPIEL 7:

Regenerierung eines Katalysators nach der Erfindung

[0038] Nach Verwendung des Katalysators A 120 Stunden lang unter den Bedingungen des Beispiels 6, wird der Katalysator regeneriert. Bei diesem Regenerierungsverfahren wird der Katalysator auf 200°C unter Stickstoff gebracht und dann unter verdünnter Luft bei einer Temperatur zwischen 200 und 500°C behandelt, um die auf dem Katalysator vorhandenen kohlenwasserstoffhaltigen Verbindungen zu verbrennen.

[0039] Nach dem Regenerieren werden die Leistungen des regenerierten Katalysators E abgeschätzt unter Bedingungen des Beispiels 6. Die Leistungen eines solchen regenerierten Systems sind in Tafel 2 aufgeführt.

Tafel 2

Katalysatoren	Stabilität der Katalysatoren (Stunden)	Selektivität der Katalysatoren (%)
Katalysator A (erfindungsgemäß)	96	98,5
Katalysator A (regeneriert)	95	98,7

[0040] Diese Ergebnisse zeigen, daß bis auf experimentelle Fehler der regenerierte Katalysator A die gleichen Acetylenhydrierleistungen wie der neue Katalysator aufweist.

BEISPIEL 8:

Herstellung des Katalysators F (erfindungsgemäß)

[0041] Ein Katalysator nach der Erfindung (Katalysator F) wird hergestellt durch Imprägnieren von 100 g eines Trägers auf der Basis von Aluminiumoxid mit 60 ml einer Lösung aus Zitronensäure, Palladiumnitrat, Silbernitrat und Natriumnitrat. Der verwendete Träger liegt vor in Form von Kugeln von 2 bis 4 mm Durchmesser mit einer spezifischen Oberfläche von 10 m^2/g und einem Porenvolumen von 0,6 cm^3/g. Nach dem Imprägnieren wird der Katalysator auf 120°C getrocknet und unter Luft bei 750°C kalziniert. Der so erhaltene Katalysator F enthält 0,05 Gew.-% Palladium, 0,005 Gew.-% Silber und 0,05 % Natrium. Die mittlere Verteilung der metallischen Elemente in den Katalysatorkörnern ist in **Fig. 2** dargestellt.

[0042] In dem Diagramm hat man auf den Abszissen die Radien in Mikrometer und auf den Ordinaten links die lokalen Gewichtskonzentrationen an Palladium, dargestellt durch (□), und rechts die Gewichtskonzentration in Silber in Form eines Histogramms dargestellt.

[0043] Diese Analysen zeigen, daß 84 % des Silbers in einem Volumen konzentriert ist, daß von einer Kugel mit einem Durchmesser r_1 gleich 1,5 mm und einer Kugel von einem Durchmesser r_2 gleich 1,39 mm begrenzt ist. Das Verhältnis r_2/r_1 liegt also bei 0,93 und damit über 0,8. Was das Palladium angeht, so wird 94 % als Palladium konzentriert in einem Volumen, das begrenzt ist durch eine Kugel vom Radius r_1 von 1,5 mm und eine Kugel vom Radius r_2 gleich 1,2 mm. Das Verhältnis r_2/r_1 ist hier gleich 0,8. Die Verteilung der Elemente im Katalysatorkorn ist also wohl erfindungsgemäß.

BEISPIEL 9:

Herstellung des Katalysators G (erfindungsgemäß)

[0044] Ein Katalysator nach der Erfindung (Katalysator G) wird hergestellt durch Imprägnieren von 100 g eines Trägers auf der Basis von Alpha-Aluminiumoxid mit 60 ml einer Lösung aus Zitronensäure, Palladiumnitrat und Silbernitrat sowie Natriumnitrat. Der verwendete Träger liegt vor in Form von Kugeln von 2 bis 4 mm Durchmesser mit einer spezifischen Oberfläche von 10 m^2/g und einem Porenvolumen von 0,6 cm^3/g. Nach dem Imprägnieren wird der Katalysator bei 120°C getrocknet und unter Luft bei 750°C kalziniert. Der so erhaltene Katalysator enthält im Gewicht 0,05 % Palladium, 0,010 % Silber und 0,05 % Natrium. Die mittlere Verteilung der Elemente in den Katalysatorkörnern ist erfindungsgemäß.

BEISPIEL 10: Herstellung des Katalysators H (Vergleich)

[0045] Ein Katalysator H, hergestellt nach dem gleichen Verfahren wie Beispiel 8, jedoch unter Verwendung einer Imprägnierlösung, die Zitronensäure, Palladiumnitrat und Natriumnitrat enthielt. Der so erhaltene Katalysator H enthält im Gewicht 0,05 % Palladium und 0,05 % Natrium. Die Analyse durch Castaing Mikrosonde der Katalysatoren F und H ermöglicht es nicht, signifikative Unterschiede in der Verteilung des Palladiums zwischen diesen beiden Proben deutlich werden zu lassen.

BEISPIEL 11: Herstellung des Katalysators I (Vergleich)

[0046] Ein Katalysator I wird hergestellt, indem man bei Umgebungstemperatur 100 g Träger in 120 ml einer wäßrigen 8 mg Silber enthaltenden Silbernitratlösung taucht. Der Katalysator wird unter rühren etliche Minuten belassen. Die aufschwimmende Lösung wird dann eliminiert. Der Katalysator wird dann bei 120°C getrocknet und bei 500°C kalziniert. Auf den Katalysator imprägniert man dann 60 ml einer Lösung aus Zitronensäure, Palladiumnitrat und Natriumnitrat. Nach dem Imprägnieren enthält der so erhaltene Katalysator 1 in Gewicht 0,05 % Palladium, 0,005 % Silber und 0,05 % Natrium. Die Analyse durch Castaing Mikrosonde der Katalysatoren F und I ermöglicht es nicht, signifikative Unterschiede in der Verteilung des Palladiums in diesen beiden Proben deutlich werden zu lassen. Im übrigen ermöglicht es die Analyse des Gehaltes an Silber nach kontrollierter Abrasion der Katalysatorkörner nicht, Konzentrationsunterschiede an Silber in den Katalysatorkugeln zu identifizieren.

BEISPIEL 12:

Herstellung des Katalysators J (erfindungsgemäß)

[0047] Ein Katalysator nach der Erfindung (Katalysator J) wird hergestellt durch Imprägnieren von 100 g eines Trägers auf der Basis von Alpha-Aluminiumoxid durch 60 ml einer Lösung aus Zitronensäure, Palladiumnitrat, Silbernitrat und Natriumnitrat. Der verwendete Träger liegt vor in Form von Kugeln von 2 bis 4 mm Durchmesser mit einer spezifischen Oberfläche von 10 m^2/g und einem Porenvolumen von 0,6 cm^3/g. Nach dem Imprägnieren wird der Katalysator bei 120°C getrocknet und unter Luft bei 750°C kalziniert. Der so erhaltene Katalysator J enthält in Gewicht 0,05 % Palladium, 0,020 % Silber und 0,05 % Natrium. Die mittlere Verteilung der Elemente in den Katalysatorkörnern ist erfindungsgemäß.

BEISPIEL 13:

Herstellung des Katalysators K (erfindungsgemäß)

[0048] Ein Katalysator nach der Erfindung (Katalysator K) wird hergestellt durch Imprägnieren von 100 g eines Trägers auf der Basis von Alpha-Aluminiumoxid mit 60 ml einer Lösung aus Zitronensäure, Palladiumnitrat und Silbernitrat sowie Natriumnitrat. Der verwendete Träger liegt vor in Form von Kugeln von 2 bis 4 mm Durchmesser mit einer spezifischen Oberfläche von 10 m^2/g und einem Porenvolumen von 0,6 cm^3/g. Nach dem Imprägnieren wird der Katalysator bei 120°C getrocknet und unter Luft bei 750°C kalziniert. Der so erhaltene Katalysator K enthält in Gewicht 0,05 % Palladium, 0,010 % Silber und 0,1 % Natrium. Die mittlere Verteilung der Elemente in den Katalysatorkörnern ist erfindungsgemäß.

BEISPIEL 14: Vergleich der hydrierenden Eigenschaften der verschiedenen Katalysatoren

[0049] Katalytische Tests wurden realisiert an den Katalysatoren F, G, H, I, J und K zur Bestimmung von deren Selektivität und Stabilität beim Hydrieren des Acetylens, das in einer Charge enthalten war, welche 98 Gew.-% Ethylen und 2 Gew.-% Acetylen enthielt.

[0050] 15 ml an zu testendem Katalysator werden zunächst in einen vertikalen Reaktor aus Stahl gegeben. Dieser Reaktor wird dann in einen Ofen gestellt, der es ermöglicht, die Temperatur zu regeln. In einem ersten Zeitraum wird der Katalysator unter Wasserstoffstrom bei 150°C 2 Stunden lang unter atmosphärischem Druck reduziert. Die Temperatur wird dann auf 50°C gebracht, die Wasserstoffgröße auf 1,5 $l \cdot h^{-1}$ und der Druck auf 2,5 MPa. Die Charge, zusammengesetzt aus 98 Gew.-% Ethylen und 2 Gew.-% Acetylen wird dann mit einem Volumendurchsatz entsprechend einer Raumgeschwindigkeit von 3300 h^{-1} injiziert. Die Analyse des gasförmigen Abstroms am Austritt aus dem Reaktor wird durch Chromatographie in gasförmiger Phase realisiert. Unter diesen Bedingungen wird die Katalysatorstabilisiert definiert als der Zeitpunkt, ab dem Acetylen am Austritt des Reaktors detektiert wird. Die Selektivität des Katalysators entspricht im Gehalt an Ethylen der Charge nach dem gesamten Eliminieren des Acetylens. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tafel 3 aufgeführt.

Tafel 3. Vergleich der Leistungen der Katalysatoren F, G, H, I, J und K zur Hydrierung von Acetylen.

Katalysatoren	Stabilität der Katalysatoren (Stunden)	Selektivität der Katalysatoren (%)
Katalysator F (erfindungsgemäß)	105	98,2
Katalysator G (erfindungsgemäß)	120	98,3
Katalysator H (Vergleich)	65	98,3
Katalysator I (Vergleich)	66	98,2
Katalysator J (erfindungsgemäß)	101	98,3
Katalysator K (erfindungsgemäß)	121	98,7

[0051] Diese Ergebnisse zeigen klar, daß die Katalysatoren nach der Erfindung (Katalysatoren F, G, J und K) katalytische Leistungen (Stabilität und Selektivität) aufweisen, die über denen von monometallischen Katalysatoren (Katalysator H) oder denen von Katalysatoren liegen, wo das Silber gleichförmig in den Katalysatorkugeln (Katalysator I) verteilt war.

BEISPIEL 15:

Regenerierung eines Katalysators, erfindungsgemäß

[0052] Nach Verwendung des Katalysators F, 120 Stunden lang unter Bedingungen des Beispiels 14, wird der Katalysator F regeneriert. Bei diesem Regenerierungsvorgehen wird der Katalysator auf 200°C unter Stickstoff gebracht, dann unter verdünnter Luft bei einer Temperatur zwischen 200 und 500°C behandelt, um die kohlenwasserstoffhaltigen auf dem Katalysator vorhandenen Verbindungen zu verbrennen.

[0053] Nach dem Regenerieren werden die Leistungen des regenerierten Katalysators F unter Bedingungen des Beispiels 14 bewertet. Die Leistungen eines solchen regenerierten Systems sind in Tafel 4 aufgeführt:

Tafel 4:

Katalysatoren	Stabilität der Katalysatoren (Stunden)	Selektivität der Katalysatoren (%)
Katalysator F (erfindungsgemäß)	105	98,5
Katalysator F (regeneriert)	104	98,7

[0054] Diese Ergebnisse zeigen, daß bis auf experimentelle Fehler der regenerierte Katalysator F die gleichen Leistungen hinsichtlich der Hydrierung von Acetylen wie der neue Katalysator aufweist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven Gasphasen-Hydrierung mindestens eines acetylenischen Kohlenwasserstoffs mit 2 oder 3 C-Atomen im entsprechenden ethylenischen Kohlenwasserstoff, bei dem man eine Charge mit mindestens einem acetylischen Kohlenwasserstoff mit 2 oder 3 C-Atomen in Gegenwart von Wasserstoff über einen Katalysator in Form von Kugeln oder zylindrischen Pellets („extrudés") leitet, der Palladium, mindestens ein Metall der Gruppe IB des Periodischen Systems und Aluminiumoxid (alumina") aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, dass beim genannten Katalysator das Gewichtsverhältnis des Metalls der Gruppe IB zum Palladium 0,05 bis 0,4 beträgt, dass ein Anteil von mindestens 80 % des Palladiums und ein Anteil von mindestens 80 % des Metalls der Gruppe IB in einem Volumen am Umfang des Katalysators vorliegen, das begrenzt ist durch eine Kugel- bzw. Zylinderfläche mit dem Radius r_1 entsprechend dem durchschnittlichen Radius der Kugel oder des Pellets des Katalysators und durch eine Kugel- bzw. Zylinderfläche des Radisus r_2 gleich mind. $0{,}8 \cdot r_1$, dass
– dass Aluminiumoxid ein Alpha-Aluminiumoxid ist und dass
– der Palladiumgehalt 0,01 bis 0,5 Gew.-% und
– der Gehalt an Metall der Gruppe IB 0,001 bis 0,02 Gew.-% betragen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumoxid eine spezifische Oberfläche von 5 bis 60 m^2/g hat.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall der Gruppe IB Silber ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis des Metalls der Gruppe IB zum Palladium 0,05 bis 0,25 beträgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator weiterhin mindestens ein Alkali- oder Erdalkalimetall aufweist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Katalysator das Atomverhältnis Alkali- oder Erdalkalimetall zum Palladium 2 bis 20 beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Alkali- oder Erdalkalimetall im Katalysator 0,05 bis 0,2 Gew.-% beträgt.

8. Katalysator in Form von Kugeln oder Pellets, der Palladium, mindestens ein Metall der Gruppe IB des Periodischen Systems und Aluminiumoxid („alumina") aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis des Metalls der Gruppe IB zum Palladium 0,05 bis 0,25 beträgt, dass ein Anteil von mindestens 80 % des Palladiums und ein Anteil von mindestens 80 % des Metalls der Gruppe IB in einem Volumen am Um-

fang des Katalysators vorliegen, das begrenzt ist durch eine Kugel- bzw. Zylinderfläche mit dem Radius r_1 entsprechend dem durchschnittlichen Radius der Kugel oder der Pellets des Katalysators und durch eine Kugel- bzw. Zylinderfläche des Radius r_2 gleich min. $0{,}8 \cdot r_1$, dass
– dass Aluminiumoxid ein Alpha-Aluminiumoxid ist und dass
– der Palladiumgehalt 0,01 bis 0,5 Gew.-% und
– der Gehalt an Metall der Gruppe IB 0,001 bis 0,02 Gew.-% betragen.

9. Katalysator nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumoxid eine spezifische Oberfläche von 5 bis 60 m^2/g hat.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall der Gruppe IB Silber ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator weiterhin mindestens ein Alkali- oder Erdalkalimetall aufweist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Katalysator das Atomverhältnis Alkali- oder Erdalkalimetall zum Palladium 2 bis 20 beträgt.

13. Verfahren nach den Ansprüchen 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Alkali- oder Erdalkalimetall im Katalysator 0,05 bis 0,2 Gew-% beträgt.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

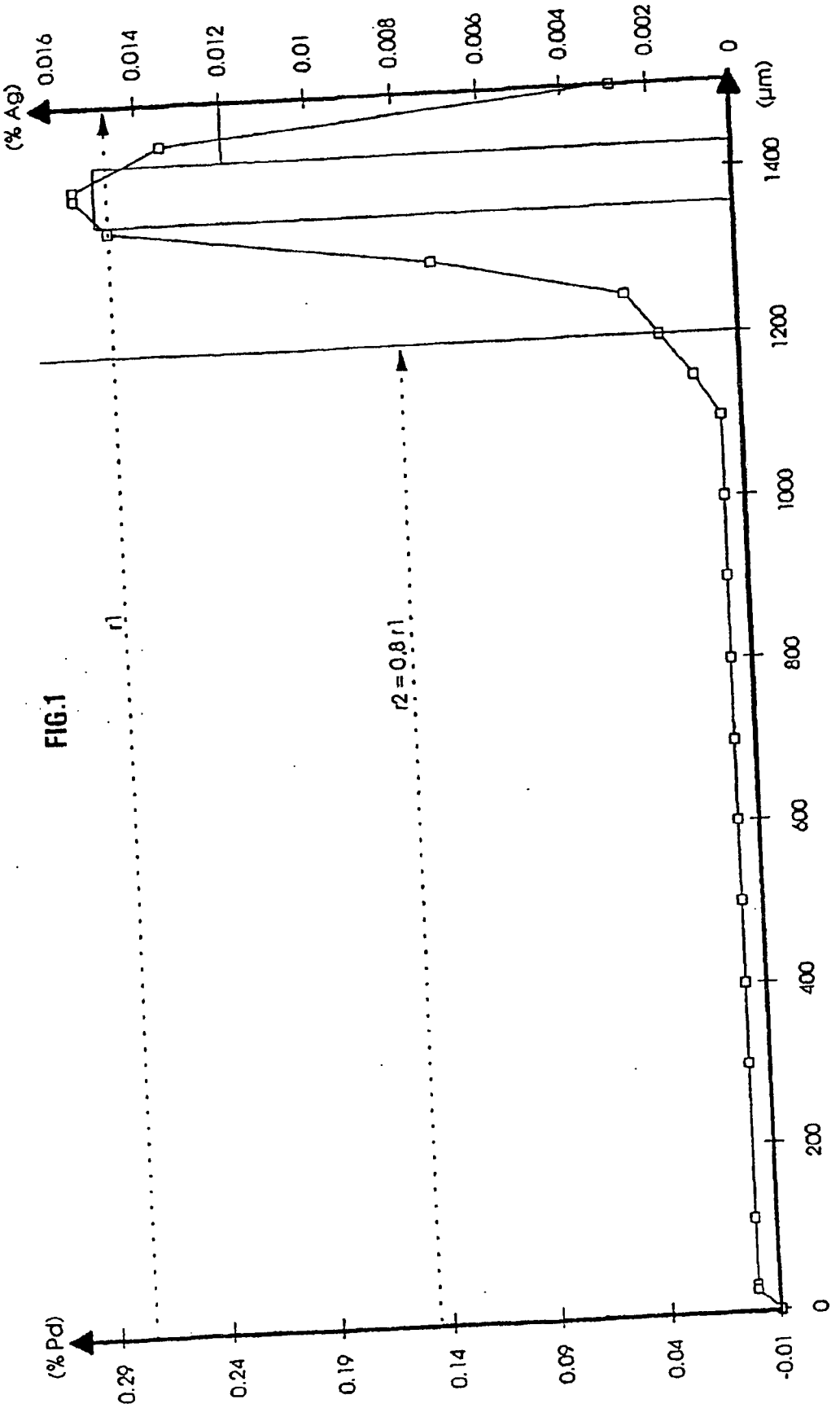


FIG.1

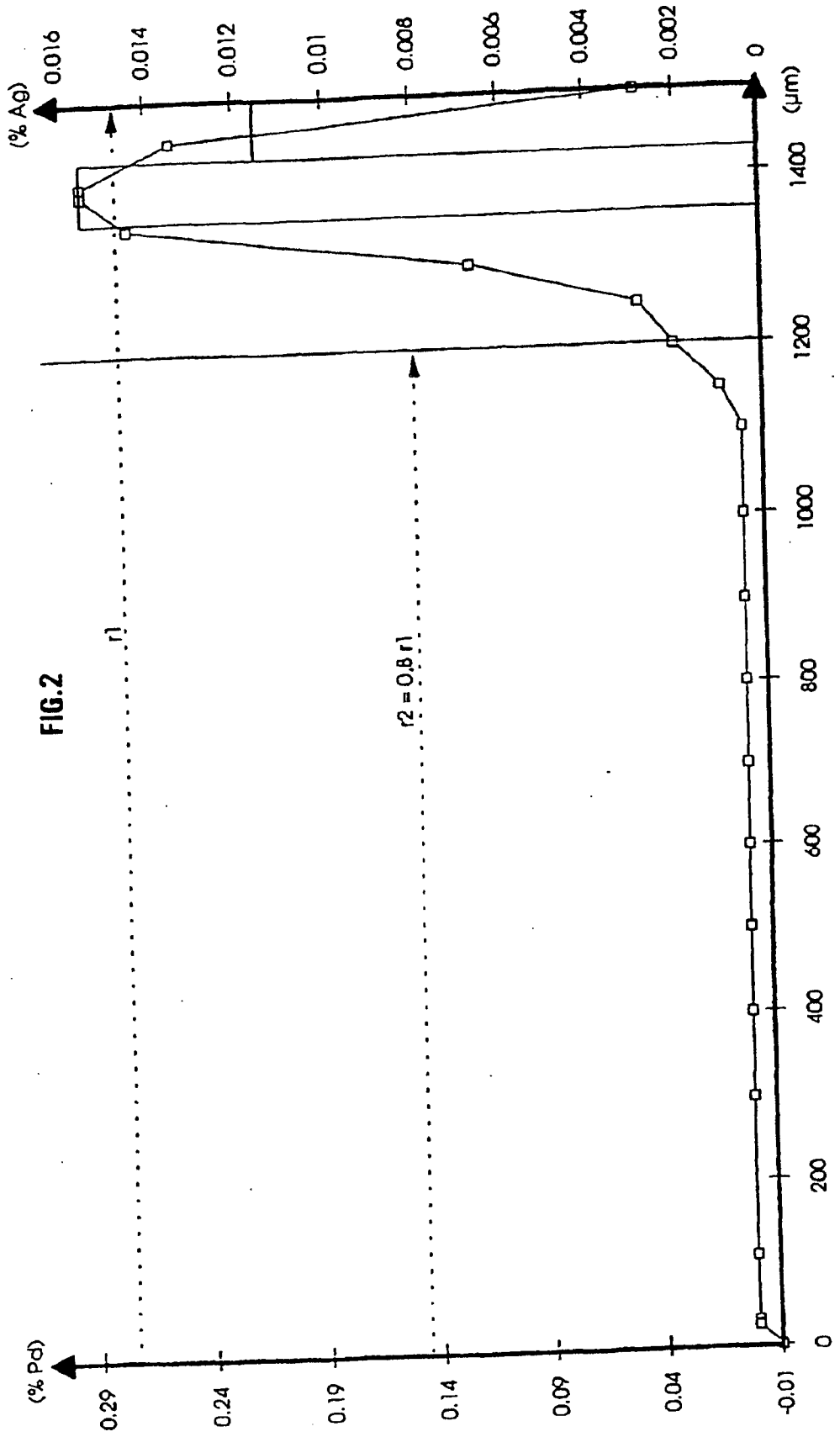

(% Ag)
0.016
0.014
0.012
0.01
0.008
0.006
0.004
0.002
0
(µm)
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
r1
r2 = 0,8 r1
(% Pd)
0.29
0.24
0.19
0.14
0.09
0.04
-0.01

FIG.2