



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

# PATENTCHRIFT

(19) **DD** (11) **270 440 A3**

4(51) C 07 C 7/163 C 10 G 45/40  
 C 07 C 11/16  
 C 07 C 11/08  
 C 07 C 9/10  
 B 01 J 23/44

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 07 C / 288 983 3	(22)	10.04.86	(45)	02.08.89
(71)	VEB „Otto Grotewohl“ Böhlen, Böhlen, 7202, DD				
(72)	Bruncke, Claus, Dipl.-Ing.; Eichlbaum, Dirk, Dipl.-Chem.; Glombik, Angelika; Gottschling, Jürgen, Dr. Dipl.-Phys.; Gründel, Gerhard; Heilmann, Angelika, Dipl.-Chem.; Meyer, Eckhard, Dipl.-Ing.; Müller, Peter; Queck, Siegfried, Dr. Dipl.-Chem.; Wensorra, Heinz-Dieter; Friese, Hans-Georg; Graßhoff, Eberhard, Dr. Dipl.-Chem.; Kraft, Manfred, Dipl.-Chem.; Meye, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Schödel, Rainer, Dr. Dipl.-Chem.; Schubert, Rainer, Dipl.-Chem.; Schubert, Rainer, Dipl.-Chem.; Thurn, Gisela, DD				
(54)	<b>Selektivhydrierverfahren zur Entfernung stark ungesättigter Verbindungen aus C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen</b>				

(57) Das Selektivhydrierverfahren zur Entfernung stark ungesättigter Verbindungen aus C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen dient der weitestgehenden Beseitigung der Alkine aus butadien- und/oder alkenhaltigen bzw. des Butadiens aus butenhaltigen C<sub>4</sub>-Fraktionen. Mit dem verbesserten Verfahren wird eine Erhöhung der Stabilität, eine Erweiterung des Belastungsbereiches und eine Erhöhung der Flexibilität des Hydrierprozesses in der Rieselfase angestrebt. Erfindungsgemäß erfolgt die Hydrierung im geraden Durchgang an einem speziellen Katalysatorensystem mit hoher Selektivität und hoher Raum-Zeit-Ausbeute. In dem aus 2-4 unmittelbar übereinanderliegenden, fest angeordneten Pd-Trägerkatalysatoren bestehenden Katalysatorensystem nimmt innerhalb angegebener Bereiche die spezifische Oberfläche, die Oberflächenacidität, der Pd- und SiO<sub>2</sub>-Gehalt und/oder der Grad der Promotierung in Richtung des Produktstromes zu. Die Reaktion verläuft bei Oberflächenströmungsgeschwindigkeiten der Flüssigphase von 1,3 · 10<sup>-6</sup> bis 2,5 · 10<sup>-5</sup> m/s sowie bei mittleren effektiven Querschnittsströmungsgeschwindigkeiten der Flüssigphase von 0,003 bis 0,5 m/s und der Gasphase von < 15 m/s.

**Erfindungsanspruch:**

1. Selektivhydrierverfahren zur Entfernung stark ungesättigter Verbindungen aus C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen oder deren Gemischen, bei dem die selektive Hydrierung der Alkine in Gegenwart des Butadiens und/oder der Butene, oder des Butadiens in Gegenwart der C<sub>4</sub>-Alkene erfolgt, indem die flüssigen C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe oder deren Gemische in einer wasserstoffhaltigen Gasatmosphäre über ein aus 2 bis 4 unterschiedlichen palladium- und aluminiumoxidhaltigen Trägerkatalysatoren bestehendes Katalysatorensystem, welches in einem mantelseitig gekühlten Röhrenreaktor fest angeordnet ist, wobei in allen Teilen der Schüttung der mittlere Leerraumanteil 0,33 bis 0,5 beträgt, bei Temperaturen zwischen 275 und 360 K, bei einem Gesamtdruck unter 5,0 MPa und einem molaren Wasserstoff-Alkin- bzw. Alkadien-Verhältnis von 1:1 bis 10:1 rieseln, das zugesetzte Hydriergas mindestens 65 Vol.-% H<sub>2</sub> enthält und die verwendeten Katalysatoren 0,1 bis 2,0 Ma.-% Palladium, bis zu 1 Ma.-% chemisch gebundenes Alkalimetall, berechnet als Na<sub>2</sub>O, Aluminiumoxid, ggf. in der Summe bis zu 6,0 Ma.-% Promotoren und zwischen ≤ 0,1 und 20 Ma.-% Siliciumverbindungen, berechnet als SiO<sub>2</sub> enthalten, eine spezifische Oberfläche zwischen 1 und 180 m<sup>2</sup>/g, ein Gesamtporenvolumen zwischen 0,25 und 0,8 cm<sup>3</sup>/g mit einem auf Poren mit Radien über 50 nm entfallenden Anteil von mindestens 30% besitzen und das Palladium ggf. im wesentlichen auf eine maximal 2 mm starke periphere Randzone der Katalysatorformlinge verteilt ist, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase zwischen  $1,3 \cdot 10^{-6}$  und  $2,5 \cdot 10^{-5}$  m/s und die der zugeführten, auf Normbedingungen bezogenen Hydriergasphase zwischen  $1,25 \cdot 10^{-3}$  und  $2,0 \cdot 10^{-3}$  m/s liegt, daß die auf Normbedingungen und Einphasenströmung der zu- bzw. abgeführten Flüssigkeits- und Hydriergasmenge bezogene mittlere effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit hinsichtlich der Flüssigphase im Bereich von 0,003 bis 0,5 m/s liegt und hinsichtlich der Gasphase den Wert 15 m/s nicht übersteigt, daß die selektive Hydrierung bei einer auf das Gesamtkatalysatorvolumen bezogenen Belastung durch die zu entfernenden stark ungesättigten Verbindungen bis zu 75 Mol/l · h durchgeführt wird, daß das Verhältnis der äußeren geometrischen Oberfläche der Teilchenschüttung zu der die Schüttung seitlich begrenzenden Rohrwandfläche mindestens 5 beträgt, daß die eingesetzten Katalysatoren eine nach der NH<sub>3</sub>-Chemisorptionsmethode bestimmte, innerhalb des Katalysatorensystems ansteigende Oberflächenacidität zwischen 0,2 und 20 μmol NH<sub>3</sub>/m<sup>2</sup> und nach der CO-Chemisorptionsmethode bestimmte F-Werte zwischen 0,06 und 0,16 besitzen und daß in Richtung des Produktstromes vom Gesamtvolumen des Katalysatorensystems auf den 1. Katalysator 0 bis 30%, auf den 2. Katalysator 10 bis 60%, auf den 3. Katalysator 40 bis 90% und auf den 4. Katalysator 0 bis 50% entfallen.
2. Selektivhydrierverfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Verhältnis zwischen geometrischer Oberfläche der enthaltenen Teilchen und der die Schüttung seitlich begrenzenden Rohrwandfläche wenigstens 8 beträgt.
3. Selektivhydrierverfahren nach Punkt 1 bis 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase im Bereich zwischen  $1,8 \cdot 10^{-6}$  und  $2,0 \cdot 10^{-5}$  m/s und die auf die zugeführte Hydriergasmenge und Normbedingungen bezogene Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Hydriergasphase im Bereich zwischen  $1,0 \cdot 10^{-5}$  und  $8 \cdot 10^{-4}$  m/s liegt, wobei die differentielle Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Gasphase innerhalb des Katalysatorensystems in Richtung des Produktstromes abnimmt und am Ausgang vorzugsweise weniger als 50% des Eingangswertes beträgt.
4. Selektivhydrierverfahren nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die auf Normbedingungen und die Einphasenströmung der zu- bzw. abgeführten Flüssigkeits- bzw. Gasmenge bezogene mittlere effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase im Bereich von 0,02 bis 0,4 m/s und die der Gasphase unter Normbedingungen am Eingang < 10 m/s beträgt und daß die im Reaktor von Rohr zu Rohr am Eingang auftretenden Abweichungen vom Durchschnitt dieser mittleren, effektiven Querschnittsströmungsgeschwindigkeit ±20% nicht übersteigen.
5. Selektivhydrierverfahren nach Punkt 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß die auf das Katalysatorgesamt volumen bezogene Alkinbelastung zwischen 0,1 bis 45 mol/l · h liegt.
6. Selektivhydrierverfahren nach Punkt 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß die selektive Hydrierung bei einer auf das Katalysatorgesamt volumen bezogenen Butadienbelastung zwischen 0,2 und 55 mol/l · h erfolgt.

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Selektivhydrierverfahren zur Entfernung stark ungesättigter Verbindungen aus  $C_4$ -Kohlenwasserstoffen oder deren Gemischen, und zwar zur weitestgehenden Entfernung der Alkine aus butadien- und/oder alkenhaltigen bzw. des Butadiens aus butenhaltigen  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemischen. Derartige Gemische fallen beispielsweise im Rahmen der Olefinerzeugung durch Kohlenwasserstoffpyrolyse an. Wichtige Anwendungsgebiete des der Erfindung zugrunde liegenden Verfahrens sind dementsprechend die selektive Hydrierung der in den durch destillative Trennung des Pyrolysegases gewonnenen butadien- und butenreichen  $C_4$ -Kohlenwasserstofffraktionen enthaltenen Alkine und die weitestgehende Entfernung der in Buten/Butan-Kohlenwasserstoffgemischen nach der Abtrennung bzw. durch chemische Umsetzung des Butadien-1,3 in der Regel noch vorhandenen und bei der Weiterverarbeitung störenden Dienrestgehalte.

## Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In Olefinerzeugungsanlagen entstehen in Abhängigkeit von den Pyrolysebedingungen olefinreiche Fraktionen, die durch Alkine und/oder Alkadiene verunreinigt sind. Als nahezu universelles Verfahren zur Beseitigung derartiger Verunreinigungen hat sich die katalytische Hydrierung erwiesen. Entsprechend den ständig steigenden Anforderungen der nachfolgenden Olefinverarbeitungsverfahren hinsichtlich der Reinheit der Einsatzprodukte resultiert die Notwendigkeit zur Entwicklung vor- und nachgeschalteter Hydrierverfahren, die diesen unter Zugewinn bzw. weitestgehendem Erhalt des Butadiens und/oder der Butene gerecht werden. Besondere Bedeutung haben dabei Verfahren zur Butin- und Vinylacetylenhydrierung in butadienreichen Kohlenwasserstofffraktionen erlangt, die neben der nahezu vollständigen Hydrierung der Alkine in butadienreichen Fraktionen die Butadienverluste minimieren sowie Verfahren zur Butadienrestentfernung in butenhaltigen  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemischen, in denen erhöhte Butadienkonzentrationen vorliegen, wie dies beispielsweise nach der Entfernung des *i*-Buten in sogenannten MTBE-Anlagen der Fall ist.

Es werden in mehreren Patentschriften Hydrierverfahren in der Flüssig- bzw. Mischphase beschrieben. Im allgemeinen wird dabei in einem Reaktor oder in mehreren nacheinander angeordneten Reaktoren mit entsprechender Produktverteilung bzw. -rückführung, Wärmeabführung zwischen den einzelnen Reaktoren und differenzierter Einspeisung von Hydriergas gearbeitet. Wesensmerkmale aller dieser Verfahren sind u. a. aber auch die den Hydrierstufen vor- bzw. nachgeschalteten Arbeitsstufen. So wird in der DE-OS 29 45 075 ein mehrstufiges Verfahren zur Butadien-1,3-Gewinnung vorgeschlagen, wobei in der ersten Stufe  $C_4$ -Acetylene in mindestens teilweise flüssiger Phase bei 0-100, vorzugsweise 10-50°C, selektiv hydriert werden. Der Wasserstoff wird rein oder mit Inertanteilen verdünnt verwendet. Der Prozeß kann isotherm oder adiabatisch gestaltet werden, wobei die zu hydrierende Fraktion im auf- oder absteigenden Strom über den Katalysator geleitet wird. In dem beanspruchten mehrstufigen Verfahren werden bereits vor der Hydrierstufe 1-15 Vol.-% frische  $C_4$ -Kohlenwasserstofffraktion mit einer an acetylenischen Kohlenwasserstoffen angereicherten Fraktion gemischt, wobei die frische  $C_4$ -Fraktion 0,1-5 Gew.-% Acetylene, vorzugsweise > 0,6 Mol.-% Vinylacetylen und der Kreislaufstrom 10-85 Gew.-%, vorzugsweise 5-80 Gew.-% acetylenische  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe enthält. Die Umwandlung von Vinylacetylen beträgt 20-95%, vorzugsweise 50-90%.

Die „Technik der begrenzten selektiven Hydrierung“ mit einem vergleichsweise niedrigen, für zahlreiche Anwendungsfälle unzureichenden  $C_4$ -Alkin-Umsetzungsgrad ist offenbar die einzige Methode, um unter Verwendung der angeführten Pd-Trägerkatalysatoren mit zum Teil durch Rückführung in vorteilhafte Konzentrationsbereiche angehobenem Gehalt an zu hydrierenden Komponenten in der Hydrierstufe Butadiengewinne zu erhalten, die in der nachgeschalteten Extraktionsstufe zu Mehrausbeuten führen. Trotz der kostenintensiven Verfahrensauslegung - Rückführung, ggf. Mehrreaktorfahrweise und teilweise Mehrfacheinspeisung von Hydriergas - ist die Belastbarkeit der Hydrierung relativ gering.

Ebenfalls als 1. Stufe eines Verfahrens zur Butadien-1,3-Gewinnung wird in der DE-OS 31 11 826 eine selektive Hydrierung der  $C_4$ -Acetylene beschrieben. Wie in der DE-OS 29 45 075 besteht auch hier die Aufgabe, die  $C_4$ -Alkine, die einen Anteil von 0,2-30 Gew.-% des Kohlenwasserstoffgemisches bilden, vor der Extraktivdestillation zu vermindern, um die Risiken und das Verschmutzen der Anlage gering zu halten.

Der Hydrierprozeß wird in der Gas- oder vorzugsweise in der Flüssigphase bei Temperaturen von 0-150°C und Drücken von 3,04-21,57 bar durchgeführt. Die Belastung im Flüssigphasenprozeß beträgt lediglich 1-20, vorzugsweise 5-10 v/vh. Trotz dieser sehr niedrigen  $C_4$ -Belastung ist auch noch eine Produktverdünnung mit inertem Lösungsmittel, vorzugsweise dem der nachfolgenden Extraktionsstufe, von 5-50 Gew.-%, bezogen auf das Hydriermedium, beschrieben.

Die verwendeten Katalysatoren enthalten 0,1-5 Gew.-% eines Metalls der 8. Gruppe des PSE auf einem Träger von Holzkohle,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , Diatomeenerde, Calciumcarbonat oder Gemischen dieser. Zur Verbesserung der Selektivität und Aktivität werden auch Katalysatoren verwendet, die Kombinationen von Metallen der Gruppe VIII und der Gruppe IIb des PSE enthalten. Ein weiterer wesentlicher Nachteil des beanspruchten Hydrierverfahrens besteht darin, daß, wie definitiv beschrieben wurde, im kontinuierlichen Betrieb ein rascher Verlust der Hydrieraktivität und Selektivität auftritt. Der Katalysator kann durch Regenerationsverfahren reaktiviert werden, was jedoch energieintensiv ist sowie die Investitions- und Betriebskosten erhöht.

Auch in anderen Schutzrechten werden Promotierungen von Pd-Trägerkatalysatoren zur positiven Beeinflussung der Hydrierergebnisse beschrieben. So werden z. B. in den DE-OS 33 42 532 und DE-OS 31 19 850 Katalysatoren verwendet, in denen mit definierten Gewichtsverhältnissen von Pd und Ag im Bereich von 0,7:1 bis 3:1 gearbeitet wird. Diese Katalysatoren werden sowohl zur Hydrierung der  $C_4$ -Alkine als auch des Butadiens eingesetzt. In den Beispielen wird die Verbesserung des Hydrierergebnisses im Vergleich zu nichtpromotierten Pd-Trägerkatalysatoren dargestellt. Es wird ein besseres Langezeitverhalten ausgewiesen. Die Selektivität ist bei erhöhter Vinylacetylenkonzentration im Einsatzprodukt bei niedrigen Umsetzungsgraden positiv. Erfahrungsgemäß verschlechtert sich bei weiterer Acetylenentfernung die Selektivität progressiv.

Ein weiteres Beispiel ist in der DD 13 16 44 als integrierter Bestandteil eines Verfahrens zur selektiven Hydrierung des Ethins in gasförmigen  $C_2$ -minus-Fractionen beanspruchte Katalysator, der bis zu 0,1 Ma.-% Pd und bis zu 0,25 Ma.-% Cu, Ni, Ag und/oder Fe als Promotor(en) auf einem  $Al_2O_3$ -Träger enthält.

Das Verfahren arbeitet mit Ethineintrittskonzentrationen bis zu 2 Ma.-%, Katalysatorbelastungen zwischen 2500 und 10000 v/v h und Gasströmungsgeschwindigkeiten in den Rohren zwischen 0,3 und 3 m/s. Die Alkinbelastung muß in diesem Falle, bei Katalysatorbelastungen zwischen etwa 2 und 9 kg/l · h, also unter 7 mol/l h gehalten werden, um die beschriebene Effektivität des Verfahrens zu gewährleisten. Da der Gehalt an stark ungesättigten Bestandteilen im Falle der C<sub>4</sub>-Selektivhydrierung in der Regel erheblich darüber liegt, fällt dieser Mangel besonders ins Gewicht.

Auch nach DD-PS 80 018 wird eine Promotierung des Palladiumkatalysators mit Schwermetalloxiden vorgenommen, die unter Verfahrensbedingungen nicht zum Metall reduziert werden und beständige Cyanidkomplexe bilden. Als Zusatz enthält der Katalysator vorzugsweise Ni oder Fe, Ag oder Cu und/oder Cr, Mo, W, Mn, Co, Zn oder Cd auf einem chemisch wenig aktiven Träger wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. SiO<sub>2</sub> mit einer inneren Oberfläche, die größer als 50 m<sup>2</sup>/g sein kann. Der Schwermetalloxidgehalt beträgt das 2–20fache, vorzugsweise das 4–10fache der Gewichtsmenge des Palladiums, wobei der Pd-Gehalt zweckmäßig 0,2–5%, vorzugsweise etwa 1% der Trägermenge sein sollte. Der Gehalt an Ag oder Cu beträgt das 0,01–0,5fache, vorzugsweise das 0,05–0,2fache der Gewichtsmenge des Palladiums.

Dieser Katalysator zeichnet sich zwar, verglichen mit anderen Katalysatoren, durch eine verbesserte Aktivität und höhere Belastbarkeit aus, ein wesentlicher Nachteil ist aber, daß er im Rahmen dieses Verfahrens bei Unterlast oder Störungen der Rieselphase stark zum Verkoken neigt. Solche Betriebszustände treten vor allem beim An- und Abfahren des Reaktors oder in Störsituationen vorgeschalteter Anlagenteile auf und sind erfahrungsgemäß häufig bei der technischen Anwendung unvermeidbar. Die Folgen sind Störungen in der Hydrierstufe, Verminderung der Belastbarkeit und, wenn der Druckverlust im Reaktor oder der Aktivitätsverlust zu groß wird, vorzeitiger Katalysatorwechsel.

In den DE-OS 29 13 209 und DE-OS 30 21 371 werden Verfahren beschrieben, in denen durch definierte Vorbehandlung von Katalysatoren sowohl die Selektivität als auch die Lebensdauer von Katalysatoren positiv beeinflusst werden können. Es wurde gefunden, daß an Katalysatoren, die Palladium auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthalten, u. a. die mittlere Größe der Palladium-Kristallite ein die Hydrierreaktion beeinflussender Faktor ist. An vorhandenen Katalysatoren kann diese durch Kalzination bei Temperaturen von 650–1100 °C in neutraler, reduzierender bzw. bevorzugt oxidierender Atmosphäre gezielt beeinflusst werden. Infolge der thermischen Behandlung entstehen praktisch weniger aktive Katalysatoren durch die Bildung größerer Pd-Kristallite, wobei eine Begrenzung auf > 50 Å in der DE-OS 29 13 209 und > 45 Å in der DE-OS 30 21 371 beansprucht wird. Der Einsatz so hergestellter Katalysatoren ist für Flüssig- und Gasphasenprozesse zur Hydrierung von C<sub>2</sub>-, C<sub>3</sub>- oder C<sub>4</sub>-Acetylenen bzw. -Dienen in entsprechenden Kohlenwasserstofffraktionen im bekannten Druck- und Temperaturbereich beschrieben. Als eine bevorzugte Verfahrensvariante wird eine 2stufige Hydrierung dargestellt. Dabei wird in der ersten Stufe ein Katalysator mit vergrößerten Kristalliten eingesetzt, deren Anteil 5–70% des Gesamtvolumens beträgt. Die Zuführung des Wasserstoffs erfolgt separat für beide Reaktorsysteme. Im beanspruchten Verfahren wird ein Weg vorgeschlagen, die häufig für das Erreichen hinreichend guter Selektivitäten zu aktive obere Katalysatorschicht zu dämpfen und damit auch die Laufzeit positiv zu beeinflussen. Die vorgeschlagene Methode, weniger aktive Katalysatoren herzustellen, stellt ein kostenintensives Verfahren dar. Praktisch wird für bis zu 70% des benötigten Katalysators durch die thermische Behandlung die Aktivität gedämpft. Dabei wird nicht nur die Effektivität des eingesetzten Edelmetalls eingeschränkt, sondern durch die erforderliche Kalzination bei 650 bis 1100 °C in definierter Gasatmosphäre Energie verbraucht und zusätzliche Kosten verursacht.

In den US-PS 4 247 725 und DE-OS 24 00 034 werden Verfahren zur weitestgehenden Entfernung von C<sub>4</sub>-Acetylenen in butadienhaltiger C<sub>4</sub>-Fraktionen beschrieben, in denen die Hydrierreaktion mit dem Herabsetzen des Wasserstoffpartialdruckes durch Einsatz eines Wasserstoff-Inertgas-Gemisches gesteuert wird. In beiden werden Katalysatoren eingesetzt, die Edelmetalle der Gruppe VIII oder deren Verbindungen einzeln oder als Gemisch ggf. aber auch andere Metalle vorzugsweise peripher auf anorganischen Trägern enthalten.

Der Hydrierprozeß wird in der Flüssigphase gemäß DE-OS 24 00 034 im aufsteigenden Gleichstrom mit der Gasatmosphäre durchgeführt, während gemäß US-PS 4 247 725 die Produkte von oben nach unten über den Katalysator geleitet werden. Beide Verfahren werden im wesentlichen bei Temperaturen von 5–80 °C, Drücken von 2–25 kp/cm<sup>2</sup> und C<sub>4</sub>-Belastungen < 50 l/h durchgeführt. Um die in anderen Patentschriften beschriebene, nicht zu unterdrückende unerwünschte Nebenreaktion der Hydrierung von Butadien herabzusetzen, wird mit Inertgas verdünnter Wasserstoff eingesetzt, wobei das molare Wasserstoff/C<sub>4</sub>-Acetylen-Verhältnis 0,005 bis 0,10 betragen kann. Der Inertgasanteil wird praktisch in Abhängigkeit von der Aktivität und dem Alter des jeweils verwendeten Katalysators, der Selektivität und dem Grad, in dem die C<sub>4</sub>-Acetylene hydriert werden sollen, variiert. In der US-PS 4 247 725 wird dazu ausgeführt, daß hinreichend gute Ergebnisse erreicht werden, wenn der H<sub>2</sub>-Partialdruck < 1,5 kp/cm<sup>2</sup> beträgt. In den dargestellten Beispielen beträgt er sogar < 0,6 kp/cm<sup>2</sup>, was einer Wasserstoffkonzentration ≤ 10 Mol.-% entspricht. Obwohl nachgewiesen wird, daß mit dem beanspruchten Verfahren der Butadienverlust auf die Hälfte gesenkt werden kann, beträgt er trotz der sehr hohen Wasserstoffverdünnung noch immer 3–6%. Gemäß den Beispielen der DE-OS 24 00 034 sind bei entsprechender Variation der Verfahrensparameter in Versuchen an unterschiedlichen Katalysatormustern bei einer Umwandlung > 99% des Vinylacetylen und > 70% des Ethylacetylen Butadienverluste von 1,5 bis 2,5% erreichbar. Dem in beiden Patentschriften erreichten verbesserten Hydrierergebnis stehen eine Reihe von Nachteilen gegenüber. Die Einstellung definierter Wasserstoffverdünnungen erfordert eine ständige Kontrolle der in den beschriebenen Verfahren genannten Einflußgrößen, wodurch ein hoher apparativer und personeller sowie bei rechnergesteuerter Auslegung zusätzlich noch ein hoher regelungstechnischer Aufwand entsteht. Ein besonders großer Nachteil dieser Verfahren besteht insbesondere auch darin, daß die hohen Inertgasanteile aus dem Reaktionsprodukt wieder entfernt werden müssen. Entsprechend den Druck- und Temperaturangaben sind relativ große Kohlenwasserstoffmengen im gasförmig abgeleiteten Produkt enthalten, die durch Kühlung kondensiert und danach abgetrennt werden müssen. Bei Kreislauffahrweise werden die Inertgase wieder komprimiert und dem Reaktor zugeführt.

Ein zweistufiges Hydrierverfahren wird in der DE-OS 21 07 568 beschrieben. Die Maximalkonzentration an zu hydrierenden Komponenten ist bereits in der 1. Stufe auf < 3% begrenzt und wird durch Produktrückführung eingehalten. Offenbar sind die Katalysatoren unter den Hydrierbedingungen zu aktiv, so daß ohne unmittelbar an der Katalysatoroberfläche stattfindende Kühlung der Umsatz so rasch erfolgen würde, daß Abbaugrad und Selektivität nicht mehr korrelieren. Deshalb muß auch bei der Hydrierung dieser für technische Prozesse relativ niedrigen Maximalkonzentration der größte Teil der Reaktionswärme im Reaktor zur Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen abgeleitet werden. Dies erfolgt in der 1. Stufe, in der 80–85% der zu hydrierenden Komponenten umgesetzt werden, durch Verdampfung von 5–50 Ma.-% des eingesetzten Kohlenwasserstoffgemisches. Außerdem

ist auf Einhaltung niedriger molarer Wasserstoff/Acetylenverhältnisse zu achten. Sie liegen zwischen 0,8 und 1,6:1 vorzugsweise bei 1,2:1. Gerade diese niedrigen Bereiche begünstigen aber, wie allgemein beschrieben ist, die Polymerbildung. Vor der 2. Hydrierstufe muß der gesamte verdampfte Kohlenwasserstoffanteil wieder kondensiert sowie der danach noch verbleibende gasförmige Anteil abgetrennt werden. Außerdem ist der Systemdruck zu erhöhen, da diese Stufe als reine Flüssigphasenhydrierung beschrieben ist. Insbesondere für die Hydrierung von  $C_4$ -Acetylenen zu Butadien-1,3 wird der Einsatz zweier katalytischer Betten in der 2. Reaktionszone beschrieben, die völlig verschiedene katalytisch aktive Mittel enthalten. Es werden Palladiumträgerkatalysatoren verwendet, wobei die relativ niedrige Edelmetallkonzentration (0,05–0,4 Gew.-%, vorzugsweise 0,1–0,3 Gew.-% in der oberen und 0,02–0,2 Gew.-% vorzugsweise 0,05–0,1 Gew.-% in der unteren Schicht) peripher auf  $Al_2O_3$  aufgebracht ist. Trotz dieser speziellen Verteilung der Aktivkomponente wird die zweischichtige Fahrweise nun für die 2. Stufe beansprucht, d. h. für einen Gehalt an zu hydrierenden Komponenten bis maximal 0,5%. Mit Beispielen ist diese Verfahrensvariante jedoch nicht belegt. Ein durch Anwendung eines Systems von Katalysatoren quasi zweistufiges Verfahren, allerdings für die selektive Hydrierung von  $C_3$ -Fraktionen, wird in der 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  $Al_2O_3$ -Träger mit einer spezifischen Oberfläche von maximal  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , einem Porenvolumen von 0,25 bis  $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$  und einem  $SiO_2$ -Gehalt bis zu 10 Ma.-%. Der obere Katalysator enthält 0,1 bis 1,0 Ma.-% Pd auf einem makroporösen  $Al_2O_3$ -Träger mit einer spezifischen Oberfläche von maximal  $25 \text{ m}^2/\text{g}$ , einem Porenvolumen von wenigstens  $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$  und einem Porenvolumenanteil der Poren mit Radien über 50 nm von mehr als 50%. Das Pd ist in den Katalysatorpartikeln im wesentlichen gleichmäßig verteilt. Als Promotoren kann der Katalysator in der unteren Schicht 0,06–0,15 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 und 10, vorzugsweise zwischen 1,5 und 7. Vergleicht man die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens mit Selektivhydrierverfahren die in der Gasphase arbeiten, z. B. mit dem in DD 131 644 beschriebenen, so werden vor allem folgende Vorteile deutlich.

Das Rieselfasenverfahren

- ermöglicht die 3- bis 4fache Produktbelastung
- besitzt einen etwa 3mal so breiten Belastungsbereich
- läßt eine um eine Größenordnung höhere Belastung an stark ungesättigten Komponenten zu.

Da in der Technik einerseits der  $C_4$ -Alkin- und/oder Alkadiengehalt der Einsatzprodukte z. T. erheblich über 2 Ma.-% liegt und andererseits vor allem hinsichtlich der Belastungsparameter eine hohe Flexibilität der installierten Selektivhydrierverfahren gefordert wird, weisen die Gasphasenverfahren erhebliche Nachteile auf. Außerdem werden mit der Mehrzahl der Rieselfasenverfahren längere Katalysatorlaufzeiten und eine geringere Nebenproduktbildung erzielt. Allerdings fordert auch das in der DD 150 312 beschriebene Rieselfasenverfahren zur selektiven Hydrierung von  $C_3$ -Fraktionen unter technischem Aspekt diesbezügliche Einschränkungen. So wird, wie die praktische Erfahrung zeigt, die Belastbarkeit der Hydrierstufe bei  $C_3H_4$ -Konzentrationen oberhalb etwa 6 Ma.-% mit weiter ansteigendem Propin- und Propadiengehalt zunehmend vermindert. Dadurch wird die effektive Einsatzbarkeit des Verfahrens vor allem bei höheren Alkin- und Alkadieneintrittskonzentrationen eingeschränkt. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die Selektivität und Stabilität des Hydrierprozesses bei Belastungen unter etwa  $10 \text{ kg/l} \cdot \text{h}$  mit sinkenden Flüssigkeitsdurchsatz vergleichsweise schnell abnimmt.

#### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein leistungsfähiges und technologisch einfaches Verfahren zur selektiven Hydrierung stark ungesättigter Komponenten in dien- und/oder alkenhaltigen  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemischen, insbesondere hinsichtlich des erzielbaren Alkin- bzw. Butadien-Abbaugrades, der Selektivität des Hydrierprozesses, der Belastbarkeit, der Laufzeit der Katalysatoren, der Flexibilität sowie Stabilität des Verfahrens und der Bewirkung vorteilhafter katalytischer Nebeneffekte (z. B. Erhöhung des Buten-2-Gehaltes durch Bindungsisomerisierung) zu entwickeln. Die einzelnen stark ungesättigten Verbindungen sollen bis auf je  $\leq 100 \text{ ppm}$  abgebaut und die Flexibilität und Stabilität des Rieselfasenprozesses in bezug auf die Verarbeitbarkeit unterschiedlicher Einsatzprodukte, unterschiedliche Belastungen, Schwankungen anderer Verfahrensparameter sowie die Zusammensetzung des verwendeten Hydriergases verbessert werden.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist die Aufgabe der Erfindung, ein leistungsfähiges, flexibles, stabiles und technologisch vergleichsweise einfaches Selektivhydrierverfahren zur Entfernung stark ungesättigter Verbindungen aus  $C_4$ -Kohlenwasserstoffen oder deren Gemischen zu entwickeln, welches mit geeigneten Katalysatoren und vorteilhafter Gestaltung der Reaktoren Abbaugrade der ungesättigten Verbindungen bis auf je  $\leq 100 \text{ ppm}$  ermöglicht, dabei den Hydrierprozeß selektiv gestaltet und eine hohe Belastbarkeit und lange Laufzeit der Katalysatoren sichert.

Diese Aufgabe wird durch ein Selektivhydrierverfahren zur Entfernung stark ungesättigter Verbindungen aus  $C_4$ -Kohlenwasserstoffen oder deren Gemischen, bei dem die selektive Hydrierung der Alkine in Gegenwart des Butadiens und/oder der Butene, oder des Butadiens in Gegenwart der  $C_4$ -Alkene erfolgt, indem die flüssigen  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe oder deren Gemische in einer wasserstoffhaltigen Gasatmosphäre über ein aus 2 bis 4 unterschiedlichen palladium- und aluminiumoxidhaltigen Trägerkatalysatoren bestehendes Katalysatorsystem, welches in einem mantelseitig gekühlten Röhrenreaktor fest angeordnet ist, wobei in allen Teilen der Schüttung der mittlere Leerraumanteil 0,33 bis 0,5 beträgt, bei Temperaturen zwischen 275 und 360 K, bei einem Gesamtdruck unter 5,0 MPa und einem molaren Wasserstoff-, Alkin- bzw. Alkadien-Verhältnis von 1:1 bis 10:1 rieseln, das zugesetzte Hydriergas mindestens 65 Vol.-%  $H_2$  enthält und die verwendeten Katalysatoren 0,1 bis 2,0 Ma.-% Palladium, bis zu 1 Ma.-% chemisch gebundenes Alkalimetall, berechnet als  $Na_2O$ , Aluminiumoxid, ggf. in der Summe bis zu 6,0 Ma.-% Promotoren und zwischen  $\leq 0,1$  und 20 Ma.-% Siliciumverbindungen, berechnet als  $SiO_2$  enthalten, eine spezifische Oberfläche zwischen 1 und

180 m<sup>2</sup>/g, ein Gesamtporenvolumen zwischen 0,25 und 0,8 cm<sup>3</sup>/g mit einem auf Poren mit Radien über 50 nm entfallenden Anteil von mindestens 30% besitzen und das Palladium ggf. im wesentlichen auf eine maximal 2 mm starke periphere Randzone der Katalysatorformlinge verteilt ist, erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase zwischen  $1,3 \cdot 10^{-6}$  und  $2,5 \cdot 10^{-6}$  m/s und die der zugeführten, auf Normbedingungen bezogenen Hydriergasphase zwischen  $1,25 \cdot 10^{-6}$  und  $2,0 \cdot 10^{-3}$  m/s liegt,

daß die auf Normbedingungen und Einphasenströmung der zu- bzw. abgeführten Flüssigkeits- und Hydriergasmenge bezogene mittlere effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit hinsichtlich der Flüssigphase im Bereich von 0,003 bis 0,5 m/s liegt und hinsichtlich der Gasphase den Wert 15 m/s nicht übersteigt,

daß die selektive Hydrierung bei einer auf das Gesamtkatalysatorvolumen bezogenen Belastung durch die zu entfernenden stark ungesättigten Verbindungen bis zu 75 Mol/l · h durchgeführt wird,

daß das Verhältnis der äußeren geometrischen Oberfläche der Teilchenschüttung zu der die Schüttung seitlich begrenzenden Rohrwandfläche mindestens 5 beträgt,

daß die eingesetzten Katalysatoren eine nach der NH<sub>3</sub>-Chemisorptionsmethode bestimmte, innerhalb des Katalysatorsystems ansteigende Oberflächenacidität zwischen 0,2 und 20 μmol NH<sub>3</sub>/m<sup>2</sup> und nach der CO-Chemisorptionsmethode bestimmte F-Werte zwischen 0,06 und 0,16 besitzen und daß in Richtung des Produktstromes vom Gesamtvolumen des Katalysatorsystems auf den 1. Katalysator 0 bis 30%, auf den 2. Katalysator 10 bis 60%, auf den 3. Katalysator 40 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 Normdruck. 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 NH<sub>3</sub>-Impulsen von je 0,5 ml beladen. Bei jeder Dosierung wird die vom Katalysator nicht aufgenommene NH<sub>3</sub>-Menge zunächst in einem mit etwa 2,5 g Styren-Divinylbenzen-Copolymeren gefüllten Adsorptionsrohr bei einer Temperatur von 190 bis 210 K adsorbiert, jeweils 7 Minuten nach dem Dosierbeginn schockartig bei einer Temperatur von 353 K desorbiert und dann katharometrisch bestimmt. Durch diese Zwischenadsorption an dem Copolymeren werden scharfe, gut auswertbare NH<sub>3</sub>-Peaks erhalten. In der Summe ergibt sich aus den 7 Messungen die NH<sub>3</sub>-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 Pd-Atome. 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 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, zwei 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 Katalysatortyp 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. Physikal. Chemie N. F. 140 [1984] 107-115 und Schlosser, E.-G.; Chemie-Ing.-Techn. 39 [1967] 7, 409-414).

In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform des Verfahrens sind in dem Katalysatorsystem 2 bis 4 Pd-Trägerkatalysatoren in ein und demselben, mantelseitig gekühlten Röhrenreaktor in einer unmittelbar übereinanderliegenden, in jedem Rohr gleich hohen Schichtenfolge angeordnet. Eine Mischung und Neuverteilung des Produktstromes oder die Ab- und/oder Zuführung von Wärme und/oder Stoffen zwischen den einzelnen Katalysatorschichten ist nicht erforderlich.

Eine zweckmäßige und bevorzugte Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht aus einem Wärmetauscher zur Einstellung der Eintrittstemperatur, einem, das Katalysatorsystem enthaltenden, Röhrenreaktor, einem mit diesem gekoppelten Kühlsystem zur Abführung der Hydrierwärme sowie den notwendigen Rohrleitungen, der MSR- und Sicherheitstechnik.

Im Reaktorkopf befindet sich ein Verteilersystem für die zugeführten flüssigen C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe und die Zuführung für den Wasserstoff bzw. das wasserstoffhaltige Hydriergas. Die Aufgabe des Verteilersystems besteht in der gleichmäßigen Dosierung des Flüssigproduktes in alle mit dem Katalysatorsystem 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 Rohre des Reaktors 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 60 mm. Als Auflage für die Rohrfüllung dienen normalerweise Siebe. Ihre Maschenweite muß der Teilchengröße der aufliegenden Schüttung angemessen sein. Bewährt haben sich dafür beispielsweise am Rand mit Blech eingefasste Siebscheiben, die auf einem in einer Nut am unteren Ende der Rohrwand sitzenden Federring aufliegen. Im Reaktorunterteil, dem sogenannten Reaktorsumpf, wird das selektiv hydrierte, flüssige Produktgemisch gesammelt und standgeregelt abgeführt. Außerdem können aus dem Gasraum desselben Gase, insbesondere Inertgase und/oder überschüssiges Hydriergas, mengen- bzw. druckgeregelt abgeleitet werden. Mantelseitig wird der Reaktor zur Abführung der freigesetzten Hydrierwärme gekühlt. Als Kühlmedium haben sich siedende Flüssigkeiten mit Siedetemperaturen unter Normaldruck bis zu etwa 345 K gut bewährt, wie z. B. olefinische und/oder gesättigte C<sub>3</sub>-, C<sub>4</sub>- und C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe oder deren Gemische oder bei höheren Arbeitstemperaturen auch Methanol. Bei der Wahl des Kühlmittels ist zu beachten, daß mit dessen Normsiedepunkt die niedrigste Arbeitstemperatur des Reaktors im Prinzip festgelegt ist. Existiert beispielsweise in einer technischen Anlage ein geeigneter Kältemittelkreislauf, kann der Reaktormantel u. U. direkt an

diesen angeschlossen werden. Allerdings ist es in der Regel vorteilhaft, 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 Kühlmittel- und ggf. auch über den Kühlmittelstand sehr gezielt zu beeinflussen und so den Hydrierprozeß zu steuern.

Die Teilchenschüttung in den Röhren besitzt, unabhängig davon, um welchen im Katalysatorsystem integrierten Katalysator es sich im einzelnen handelt, erfindungsgemäß vorzugsweise einen Leerraumanteil zwischen 0,33 und 0,45 sowie ein Verhältnis zwischen geometrischer Oberfläche und der die Schüttung seitlich begrenzenden Rohrwandfläche von mindestens 8, insbesondere mindestens 10. Die äußere geometrische Oberfläche der Teilchen in der Schüttung besitzt für technisch üblicherweise eingesetzte Katalysatorformlinge z. B. Werte von 900 bis 1500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Es wurde weiter gefunden, daß das Verhältnis zwischen der geometrischen Oberfläche der Schüttung und der diese begrenzenden Rohrwandfläche ein den selektiven Hydrierprozeß maßgeblich beeinflussender Faktor ist. Ist dieses Verhältnis kleiner als etwa 5 verschlechtert sich die Selektivität, Stabilität und Flexibilität des Prozesses im allgemeinen erheblich und unter besonders ungünstigen Bedingungen wird der geforderte Abbaugrad der stark ungesättigten Verbindungen nicht mehr erreicht. Auch bei sehr hohen Verhältnissen (> etwa 25) kann es zu vergleichbaren Beeinträchtigungen hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf das bei der Durchführung des Hydrierverfahrens erhaltene Ergebnis kommen, wenn nicht für eine hinreichend gleichmäßige Beaufschlagung der gesamten oberen Querschnittsfläche der Rohrfüllung mit dem flüssigen C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch gesorgt wird.

Erfindungsgemäß entfallen in Richtung des Produktstromes, d. h. im Röhrenreaktor von oben nach unten, vom Gesamtvolumen des verfahrensspezifischen Katalysatorsystems vorzugsweise auf den 1. Katalysator 0 bis 30%, auf den 2. Katalysator 10 bis 60%, auf den 3. Katalysator 40 bis 90% und auf den 4. Katalysator 0 bis 50%. Dabei besitzen diese Katalysatoren erfindungsgemäß vorzugsweise folgende physikalischen und chemischen Eigenschaften:

Der 1. Katalysator enthält bis zu 0,5 Ma.-% Pd, bis zu 0,25 Ma.-% Promotoren sowie weniger als 0,5 Ma.-% SiO<sub>2</sub> und besitzt eine Oberflächenacidität von unter 5 µmol NH<sub>3</sub>/m<sup>2</sup>. Insbesondere enthält er bis zu 0,4 Ma.-% Pd, ist nicht oder nur mit Cu und/oder Ag promotiert und ist im wesentlichen frei von SiO<sub>2</sub>. Der 2. Katalysator enthält bis zu 0,8 Ma.-% Pd, bis zu 0,5 Ma.-% Promotoren und bis zu 1,5 Ma.-% SiO<sub>2</sub>. Seine Oberflächenacidität beträgt bis zu 5 µmol NH<sub>3</sub>/m<sup>2</sup>. Besonders bevorzugt ist in dieser 2. Schicht ein Katalysator, der 0,4 bis 0,7 Ma.-% Pd enthält, ggf. mit Cu und/oder Ag promotiert ist und eine Oberflächenacidität zwischen 0,5 und 5,0 µmol NH<sub>3</sub>/m<sup>2</sup> besitzt. Der 3. und 4. Katalysator enthält bis zu 2,0 Ma.-% Pd, bis zu 15,0 Ma.-% SiO<sub>2</sub> und in der Summe bis zu 6,0 Ma.-% Promotoren. Als Promotoren kommen vor allem NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cu und/oder Ag in Frage. Außerdem besitzen diese Katalysatoren eine Oberflächenacidität von bis zu 20 µmol NH<sub>3</sub>/m<sup>2</sup>. Dabei werden in der 3. Schicht ein Pd-Gehalt zwischen 0,5 und 1,2 Ma.-% ein SiO<sub>2</sub>-Gehalt bis zu 5 Ma.-% und ein Promotorengesamtgehalt nicht über 5 Ma.-% sowie eine Oberflächenacidität zwischen 1 und 10 µmol NH<sub>3</sub>/m<sup>2</sup> besonders bevorzugt. Der Katalysator in der 4. Schicht enthält insbesondere 0,8 bis 1,6 Ma.-% Pd, 5 bis 15 Ma.-% SiO<sub>2</sub> und insgesamt 2 bis 6 Ma.-% Promotoren und seine Oberflächenacidität liegt im Bereich von 5 bis 20 µmol NH<sub>3</sub>/m<sup>2</sup>.

Es wurde weiter gefunden, daß sich Cu und/oder Ag zur Promotierung der Katalysatoren in der 1. und 2. Schicht besonders gut eignen und daß es vorteilhaft ist, wenn diese Katalysatoren praktisch frei von metallischem Fe, Co und/oder Ni sind. Weiter hat es sich als günstig erwiesen, wenn in den Katalysatoren der 3. und 4. Schicht die Promotoren aus der Eisengruppe vorzugsweise in oxidischer Form und die in der Regel gleichzeitig vorhandenen Komponenten aus der 1. Nebengruppe des PSE bevorzugt in metallischer Form vorliegen. Erfindungsgemäß steigt der Promotierungsgrad innerhalb des Katalysatorsystems in Richtung des Produktstromes an, wobei der Promotierungsgrad sowohl die Promotorenkonzentration insgesamt als auch die Anzahl der enthaltenen Promotorkomponenten betrifft.

Der als Na<sub>2</sub>O berechnete Alkaligehalt der Katalysatoren übersteigt erfindungsgemäß vorzugsweise nicht 0,7 Ma.-%. Darüber hinaus können sie noch bis zu 10 Ma.-%, vorzugsweise bis zu 5 Ma.-% Erdalkalimetalle, berechnet als CaO, in chemisch gebundener Form enthalten. Vorzugsweise handelt es sich dabei um Mg- und/oder Ca-Zusätze. In diesem Zusammenhang wurde weiter gefunden, daß es vorteilhaft ist, wenn die Katalysatoren in den unteren Schichten des Katalysatorsystems einen geringen Erdalkaligehalt aufweisen oder im wesentlichen erdalkalfrei sind.

Das Trägermaterial der Katalysatoren besteht insgesamt zu mindestens 80 Ma.-% aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das in Form der gamma-, chi-, theta-, delta-, kappa- und/oder alpha-Modifikation vorliegt. Ihr SiO<sub>2</sub>-Gehalt erscheint wenigstens zum Teil als alpha-Quarz, Sillimanit und/oder Mullit.

Die im Katalysatorsystem integrierten Katalysatoren besitzen erfindungsgemäß vorzugsweise eine spezifische Oberfläche zwischen 4 und 100 m<sup>2</sup>/g, insbesondere zwischen 4 und 50 m<sup>2</sup>/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.

Es wurde weiter gefunden, daß es in der Regel vorteilhaft ist, wenn innerhalb des Katalysatorsystems in Richtung des Produktstromes die spezifische Oberfläche zu und der Makroporenanteil abnimmt. Katalysatoren mit spezifischen Oberflächen über 100 m<sup>2</sup>/g und einem Mikroporenanteil (Porenradien unter 10 nm) am Gesamtporenvolumen von mindestens 10%, insbesondere aber mindestens 25%, können ebenfalls in das erfindungsgemäße Katalysatorsystem integriert werden. In diesem Falle, bei relativ hohen Reaktortemperaturen und/oder bei einer vergleichsweise hohen Pd-Dispersität ist es besonders günstig, wenn das Palladium hauptsächlich in einer höchstens 1 mm, insbesondere in einer bis zu 0,5 mm starken peripheren Randzone der Katalysatorformlinge fixiert ist.

Die dieser Erfindung zugrunde liegenden Untersuchungen haben unter anderem gezeigt, daß zwischen den katalytischen und den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Katalysatoren eine enge Wechselbeziehung besteht. Es wurde gefunden, daß neben Art, Form und Menge der enthaltenen Aktivkomponente, auch die Promotierung, die Oberflächenacidität und die Eigenschaften des Trägermaterials des verwendeten Katalysators maßgeblichen Einfluß auf das Ergebnis der selektiven Hydrierung stark ungesättigter C<sub>4</sub>-Verbindungen in der Rieselfase haben.

So z. B. besitzen unter den bekannten Bedingungen der selektiven Rieselfasenhidrierung die nicht oder nur wenig promotierten Katalysatoren mit einem relativ geringen Pd-Gehalt, geringer Oberflächenacidität und einem oberflächenarmen, makroporösen Träger eine unter technischem Aspekt völlig unbefriedigende Aktivität und/oder Laufzeit. Das trifft auch auf den in der 1. und im

wesentlichen auch auf den in der 2. Schicht eingesetzten Katalysatortyp zu. Die geforderten Alkin- und/oder Alkadienrestgehalte werden nur mit den frischen Katalysatoren und bei relativ niedrigen Belastungen erreicht. Ihre Laufzeit beträgt unter technischen Bedingungen nur bis zu etwa 6 Monaten. Dementsprechend ist die Raum-Zeit-Ausbeute mit diesen Katalysatoren unbefriedigend. Werden demgegenüber die Pd-reichen, in der Regel stark promotierten und relativ oberflächenactiven Katalysatoren der 3. und ganz besonders der 4. Schicht alleine unter den üblichen Rieselfasenbedingungen eingesetzt, so sind diese zwar sehr aktiv, zeigen aber eine Reihe sehr unerwünschter, ihre Effektivität erheblich beeinträchtigende Eigenschaften. So begünstigen sie Oligomerisierungs- bzw. Polymerisations- und Spaltreaktionen in erheblichem Umfang. Darüber hinaus gerät der Selektivhydrierprozeß an ihnen beim Inbetriebnehmen, bei stärkeren Schwankungen der Betriebsparameter oder in Störsituationen außer Kontrolle. Das führt insgesamt zu einer verminderten Stabilität, Selektivität und Flexibilität des Hydrierprozesses und vor allem bei höheren Temperaturen zu Störungen der Rieselfase und/oder bei einem erhöhten Wasserstoffangebot oft zur Verkokung und damit zur vorzeitigen Desaktivierung des Katalysators.

Hervorzuheben ist, daß diese ungünstigen, die Effektivität zum Teil erheblich beeinträchtigenden Eigenschaften der einzelnen Katalysatortypen durch Anwendung als im erfindungsgemäßen Verfahren integriertes Katalysatorensystem nicht mehr zum Tragen kommen und daß darüber hinaus sogar noch, verglichen mit den bekannten Verfahren, eine Reihe zusätzlicher Vorteile erzielt werden. Die unerwartet hohe Gesamtaktivität und -selektivität sowie Alterungsbeständigkeit dieses Katalysatorensystems bilden eine wesentliche Voraussetzung für die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielte höhere Stabilität, Flexibilität und Belastbarkeit sowie Laufzeit der Katalysatoren.

Vorteilhaft ist weiter, daß bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens der i-Butengehalt des Einsatzproduktes praktisch nicht verändert wird und daß, unter anderem durch Einsatz relativ stark oberflächenactiver,  $\text{SiO}_2$ -reicher Katalysatoren in der 3. und 4. Schicht, ohne Beeinträchtigung der Selektivität des Hydrierprozesses die Bindungsisomerisierung des 1-Butens erheblich begünstigt werden kann. Verluste bei der MTBE-Herstellung aus dem zuerst durch selektive Hydrierung und dann beispielsweise durch Extraktivedestillation weitestgehend von den Alkinen und vom 1,3-Butadien befreiten Buten-Butan-Gemisch werden so vermieden oder im Falle der Herstellung von AT-Benzin aus derartigen  $\text{C}_4$ -Kohlenwasserstoffgemischen wird durch selektive Hydrierung des noch vorhandenen 1,3-Butadiens verbunden mit partieller Bindungsisomerisierung des 1-Butens ein günstigeres Zusammensetzung des Einsatzproduktes und dadurch ein wesentlich effektiverer AT-Prozeß erzielt.

Es wurde weiter gefunden, daß die Strömungsverhältnisse der beiden die Katalysatorschüttung passierenden fluiden Phasen maßgeblichen Einfluß auf die Effektivität des Rieselfasenprozesses haben. Erfindungsgemäß beträgt die Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase vorzugsweise  $1,8 \cdot 10^{-6}$  bis  $2,0 \cdot 10^{-6}$  m/s, insbesondere  $2,5 \cdot 10^{-6}$  bis  $1,5 \cdot 10^{-5}$  m/s und die auf die zugeführte Hydriergasmenge bezogene Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Gasphase vorzugsweise  $1 \cdot 10^{-6}$  bis  $8 \cdot 10^{-4}$  m/s. Dabei drückt diese Oberflächenströmungsgeschwindigkeit den auf die geometrische Oberfläche der gesamten Schüttung des Katalysatorensystems bezogenen Flüssigkeits- und Gasdurchsatz unter Normalbedingungen aus. Die differentielle Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Gasphase nimmt innerhalb des Katalysatorensystems ab und beträgt an dessen Ausgang vorzugsweise weniger als 50% des Eingangswertes.

Kennzeichnend für das vorliegende Verfahren sind weiter die mittleren effektiven Querschnittsströmungsgeschwindigkeiten der fluiden Phasen im Katalysatorensystem. Sie sind hier definiert für Normbedingungen und die jeweilige Einphasenströmung. Erfindungsgemäß liegt sie hinsichtlich der Flüssigphase am Eingang vorzugsweise im Bereich von 0,02 bis 0,4 m/s, insbesondere zwischen 0,03 und 0,2 m/s und bleibt innerhalb des Katalysatorensystems im wesentlichen konstant oder steigt in Richtung des Produktstromes an. Erreicht wird dieser Anstieg vor allem durch eine Verminderung des Leerraumanteils der Katalysatorschüttung, insbesondere in der 3. und/oder 4. Schicht. In bezug auf die Gasphase beträgt die mittlere effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit erfindungsgemäß am Eingang vorzugsweise  $< 10$  m/s, insbesondere  $< 8$  m/s, nimmt aber im Gegensatz zur Flüssigphase innerhalb des Katalysatorensystems in Richtung des Produktstromes ab und beträgt am Ausgang vorzugsweise weniger als 50% des Eingangswertes. In der Regel ist es günstig im unteren Teil des Katalysatorensystems eine praktisch ruhende bis schwach strömende Gasatmosphäre zu erzeugen.

Die im Reaktor am Eingang von Rohr zu Rohr auftretenden Abweichungen von 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 ein leistungsfähiges Verteilersystem im Reaktor und eine hinreichend einheitliche Füllung des Katalysatorensystems in den Rohren untereinander. Letzteres betrifft vor allem die Schüttdichten und auch die Füllhöhen. Mit steigender Streubreite der Einzelwerte werden die Selektivität, Flexibilität und schließlich auch die Stabilität des Hydrierprozesses sowie der Alkin- und/oder Alkadienabbau zunehmend beeinträchtigt.

Einerseits sind die Strömungsverhältnisse im Katalysatorensystem innerhalb bestimmter Grenzen nicht unabhängig von objektiven Faktoren, wie der zu hydrierenden Alkin- und/oder Alkadienmenge, dem Wasserstoffgehalt des verfügbaren Hydriergases und/oder der Auslegung ggf. vorhandener Reaktoren. Andererseits aber werden diese Grenzen und damit auch die bei der Durchführung des Verfahrens erzielbare Effektivität des Verfahrens erfindungsgemäß vor allem durch die Gestaltung des Katalysatorensystems, die Dimensionierung des Reaktors, die Variation der Hydriergaszusammensetzung, die aus dem Reaktorsumpf abgeführte Gasmenge und die Produktverteilung im wesentlichen festgelegt. In diesem Zusammenhang wurde die überraschende Feststellung gemacht, daß zwischen der günstigsten mittleren effektiven Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigphase und der Gasphase eine gewisse Gegenläufigkeit besteht. So wurde gefunden, daß bei hohen Flüssigkeitsströmungsgeschwindigkeiten relativ niedrige Gasströmungsgeschwindigkeiten günstig sind. Grundvoraussetzung ist dabei natürlich, daß mindestens die für den geforderten Alkin- und/oder Alkadienabbau 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 im Hydriergas bzw. durch Inertgaszusatz und/oder insbesondere mit Hilfe der Sumpfgasentspannung variieren. Der große Spielraum, den diesbezüglich das vorliegende Verfahren ermöglicht, wird dadurch verdeutlicht, daß die molaren Wasserstoff/Alkin- und/oder Alkadien-Verhältnisse am Reaktoreingang vorzugsweise zwischen etwa 1:1 bis 10:1 liegen und daß das Hydriergas erfindungsgemäß zwischen 65 und 100 Vol.-%, insbesondere zwischen 75 und 95 Vol.-%, Wasserstoff enthält. Die Tatsache, daß auch bei vergleichsweise großem Wasserstoff- bzw. Hydriergasüberschuß die unerwünschte Hydrierung des Butadiens bzw. der Butene nicht wesentlich zunimmt, ist ohne Frage ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Erfindungsgemäß wird das Verfahren vorzugsweise bei Reaktortemperaturen von 285 bis 350 K durchgeführt, wobei die Austrittstemperatur nicht wesentlich unter der am Eingang des Katalysatorsystems, aber bis zu 25 K, insbesondere 5 bis 15 K, höher liegt. Der Druck muß so gewählt werden, daß unter der gegebenen Bedingungen (Temperatur, Hydriergasmenge, Inertgasanteil) keine nennenswerte Menge der zugeführten Kohlenwasserstoffe verdampft. Er liegt vorzugsweise zwischen 0,4 und 2,5 MPa.

Das erfindungsgemäße Verfahren dient vorzugsweise zur Entfernung der Alkine aus C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemischen, d. h. C<sub>4</sub>-Rohfraktionen wie sie beispielsweise durch Trennung des bei der Kohlenwasserstoffpyrolyse gewonnenen Spaltgases anfallen oder zur Restbutadienentfernung aus Buten-Butan-Gemischen. Dabei erfolgt die selektive Hydrierung der Alkine in C<sub>4</sub>-Rohfraktionen erfindungsgemäß an einem Katalysatorsystem, bei dem am Ausgang die Oberflächenacidität 10 µmol NH<sub>3</sub>/m<sup>2</sup> und der SiO<sub>2</sub>-Gehalt 7,5 Ma.-% nicht übersteigt, insbesondere an einem, das aus 2 oder 3 Katalysatoren besteht, wobei vor allem auf die 4. Katalysatorschicht verzichtet wird. Darüber hinaus sind butadien- und butenreiche Einsatzprodukte mit einer Alkinbelastung zwischen 0,1 und 45 mol/lh und Reaktoraustrittstemperaturen bis zu 335 K besonders bevorzugt. Bei der Restbutadienentfernung wird erfindungsgemäß ein Katalysatorsystem bevorzugt, das im unteren Teil eine vergleichsweise hohe Oberflächenacidität aufweist. Das ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn Einsatzprodukte zur AT-Benzinherstellung gewonnen werden sollen. Die Butadienbelastung am Eingang beträgt vorzugsweise 0,2 bis 55 mol/lh. Die Alkine bzw. das Alkadien werden mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens problemlos auf Konzentrationen unter 100 ppm abgebaut. Dabei übersteigt im Falle der selektiven Hydrierung von C<sub>4</sub>-Rohfraktionen der Butadienverlust in der Regel nicht 1 bis 2%. Bei der Restbutadienentfernung werden im Mittel sogar Butengewinne von etwa 45% erzielt. Darüber hinaus wird eine Erhöhung der Buten-2-Konzentration erreicht. Der Buten-2-Zugewinn beträgt bis zu 10 Ma.-% bei Butadieneintrittskonzentrationen von etwa 5 Ma.-% und nimmt mit steigender Butadienbelastung weiter zu, ohne daß eine wesentliche Verminderung des Alkengewinns eintritt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird auf der Grundlage eines technologisch vergleichsweise einfachen Konzeptes, das sich ohne großen Aufwand in herkömmlichen, für Rieselfphasenprozesse ausgerüsteten Röhrenreaktoren realisieren läßt, eine außerordentlich hohe Effektivität, Stabilität und Flexibilität bei der selektiven Hydrierung der Alkine in Gegenwart des Butadiens und/oder der Butene oder des Butadiens in Gegenwart der C<sub>4</sub>-Alkene erreicht. Besonders augenscheinlich werden diese Vorteile im Bereich hoher und niedriger Produktdurchsätze.

So ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die Raffination von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstofffraktionen mit erhöhter Konzentration an zu hydrierenden Komponenten mit großer Selektivität und bei hoher Flüssigproduktbelastung ohne Einschränkungen hinsichtlich der erzielbaren Abbaugrade und der Laufzeit der Katalysatoren.

Beispielsweise können hochungesättigte Komponenten von mehr als 10 Ma.-% auf ≤ 10 ppm unter Butenzugewinn und ggf. entsprechender Hydroisomerisierung abgebaut werden.

Die hohe Flexibilität, durch die sich das Verfahren auszeichnet, betrifft sowohl die speziellen, eine betriebene Anlage betreffenden Bedingungen als auch die möglichen Anwendungsfälle. Durch die entsprechende Gestaltung des Katalysatorsystems läßt sich das Verfahren sehr effektiv speziellen Einsatzbedingungen und Anforderungen anpassen.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand mehrerer Beispiele und Tabellen näher erläutert werden:

#### Beispiel 1

Ein Katalysatorsystem aus den in Tabelle 1 physikalisch und chemisch charakterisierten Katalysatoren B und E wurde in einen 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 Kohlenwasserstoff-Einsatzprodukt wurde im Reaktorkopf mit Hilfe kalibrierter Düsen gleichmäßig auf alle Rohre verteilt. Die exoexperimentell bei gleichem Flüssigkeitsvordruck zwischen den Düsen ermittelten Abweichungen der Dosiermengen betragen weniger als ±6%.

Das erforderliche Hydriergas wurde druckgeregelt in den Gasraum zwischen der Düsenplatte und dem oberen Rohrbündelboden eingespeist.

In den Rohren, deren lichte Weite 49 mm und deren Länge 4000 mm betrug, war das Katalysatorsystem 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 × 3 mm aufwies.

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

Aus einem Vorratsbehälter gelangte das flüssige Kühlmittel standgeregelt in den Reaktor. Die Reaktoraustrittstemperatur 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 das Gas mengengeregelt entspannt.

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

		Katalysator							
		A	B	C	D	E	F	G	H
Konzentration in Ma.-%	Pd	0,31	0,52	0,58	0,61	0,85	0,92	1,02	1,23
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,026	0,028	0,029	0,040	0,044	0,037	0,59	0,067
	NiO	0,0044	0,0064	0,16	0,0064	3,64	3,45	4,17	4,46
	Ag	< 0,001	< 0,01	< 0,001	< 0,001	0,059	0,081	0,07	0,096
	SiO <sub>2</sub>	< 0,1	< 0,1	0,37	< 0,1	2,25	2,69	5,82	10,55
	Na <sub>2</sub> O	0,20	0,020	0,16	0,05	0,032	0,07	0,05	0,32
Spezifische Oberfläche in m <sup>2</sup> /g		6,4	8,5	8,5	8,5	11,6	13,6	12,4	58
Porenvolumen in cm <sup>3</sup> /g davon entfallen auf Poren mit Radien r in nm		0,44	0,41	0,45	0,41	0,39	0,368	0,34	0,62
r < 10 nm		0,04	0,01	0	0,012	0,01	0,031	0,03	0,09
10 < r < 50 nm		0	0,02	0,04	0,018	0,04	0,07	0,04	0,20
r > 50 nm		0,40	0,38	0,41	0,383	0,34	0,227	0,27	0,34
Oberflächenacidität in μmol NH <sub>3</sub> /m <sup>2</sup>		1,64	2,17	2,17	2,51	7,45	6,35	8,1	14,21
F-Wert		0,092	0,095	0,099	0,095	0,065	0,073	0,076	0,079

Die analytische Kontrolle des Hydrierprozesses erfolgte sowohl für die Einsatz- als auch Endprodukte mit Hilfe bekannter gaschromatographischer Analysemethoden. Der im Flüssiggas enthaltene C<sub>2</sub>- und C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffanteil betrug < 0,1 Ma.-% und wurde vernachlässigt. Das Hydriergas enthielt im Durchschnitt 94,4 Vol.-% Wasserstoff.

Das eingesetzte Katalysatorenssystem ist in Tab. 2 charakterisiert, wobei die Folge der im Reaktor in unmittelbarer übereinanderliegenden Schichten angeordneten Katalysatoren in Richtung des Produktstromes, d. h. von oben nach unten angegeben ist.

**Tabelle 2**

Katalysator gemäß Tab. 1	Form	Leerraum- anteil	Verhältnis geometrische Oberfläche/Rohrwandfläche	Anteil am Gesamtvolumen
B	Pillen	0,394	11,6	20,8
E	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. 3 zusammengefaßt.

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

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

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

Tabelle 3

Temperatur (K)	$10^6 \times W_A$ (m/s)		$10^2 \times W_{qu. eff.}$ (m/s)		Hy.-Gas E	Hy.-Gas E	Butadienbelastung mol/lh		i-Buten (%)		Buten-1 (%)		Buten-2 (%)		Butadien (%)	Selektivität in % der Theorie	Isomerisierung (Δ%)
	E	A	C <sub>4</sub> liq	C <sub>4</sub> E			E	A	E	A	E	A	E	A			
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	+46,60	-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	1,18	< 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	85,0	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	13,87	4,06	4,18	43,66	38,43	23,20	29,83	3,64	+41,76	-5,23	+6,63	
304	314	8,89	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	

W<sub>A</sub> — Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der zugeführten Fluidmengen unter Normbedingungen und bei Einphasenströmung  
W<sub>qu. eff.</sub> — mittlere effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit bezüglich der unter Normbedingungen zugeführten Fluidmengen bei Einphasenströmung  
E — Eingang  
A — Ausgang

Beispiel 2

Das im Beispiel 1 verwendete Katalysatorensystem wurde in der ebenfalls in Beispiel 1 beschriebenen Versuchsanlage einem Langzeitversuch unterzogen.

Die Betriebsparameter wurden in folgenden Grenzen variiert:

Reaktordruck	MPa	0,65–1,58
Reaktoreintrittstemperatur	K	281–321
Reaktoraustrittstemperatur	K	308–338
Butadienbelastung	mol/lh	0,49–22
Wasserstoffkonzentration	Vol.-%	85–96
Oberflächenströmungsgeschwindigkeit	m/s	
– der Flüssigphase		$3,51 \cdot 10^{-6} - 8,19 \cdot 10^{-6}$
– der Gasphase		$1,9 \cdot 10^{-6} - 1,53 \cdot 10^{-4}$
mittlere effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit am Eingang	m/s	
– der Flüssigphase		0,0144–0,0863
– der Gasphase		0,02–1,611

Während dieses Versuchs wurde der Reaktor planmäßig 10mal außer Betrieb genommen. Er verblieb nach der Entleerung der Kohlenwasserstoffe aus dem Sumpfraum entweder unter Wasserstoffatmosphäre oder wurde mit technischem Stickstoff inertisiert. Bei der Wiederinbetriebnahme wurde er nach einer kurzen Begasung mit Wasserstoff wieder mit butadienhaltigem C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch beaufschlagt.

Der Langzeitversuch wurde nach 5520 effektiven Betriebsstunden abgebrochen, ohne daß dabei eine Minderung des katalytischen Verhaltens erkennbar war.

Das betrifft neben der Hydrieraktivität insbesondere auch die Selektivität und das Isomerisierungsverhalten in Abhängigkeit von der Butadienbelastung.

In Tab. 4 ist deshalb für vergleichbare Butadienbelastungen das Betriebsergebnis dargestellt.

Der Hydrierprozeß ist auch bei sehr starken Schwankungen der Betriebsparameter sehr stabil.

Die relativ großen Differenzen sowohl für die Reaktoreintritts- als auch -austrittstemperaturen entsprechen dem Variationsbereich des Langzeitversuches und nicht dem natürlichen Alterungsverhalten des Katalysatorensystems.

Da der Butadienabbau am verwendeten Katalysatorensystem sehr hoch und stabil ist, wurden, um den analytischen Aufwand in vertretbaren Grenzen zu halten, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>-Spurenanalysen nur stichprobenartig in größeren Zeitabständen durchgeführt. Alle Werte lagen < 10 ppm.

Tabelle 4

Temperatur	$10^6 \times W_A$		$10^2 \times W_{qu.}$ eff.		Butadienbelastung	i-Buten		Buten-1		Buten-2		Butadien-1,3 Selektivität in % der Theorie	Isomerisierung			
	K	A	in m/s	in m/s		mol/lh	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%		Ma.-%	Buten-1	Buten-2	
E	A	C <sub>4</sub> liq	Hy-Gas	C <sub>4</sub> liq	Hy-Gas	E	A	E	A	E	A	E				
303	314	5,71	66,3	6,01	69,8	6,64	0,44	0,28	43,21	38,60	23,60	29,40	2,50	+41,20	-4,61	+5,80
303	315	6,45	74,6	6,80	78,6	7,16	0,56	0,59	44,18	40,94	24,24	28,74	2,57	+50,19	-3,24	+4,50
303	314	5,15	74,2	5,42	78,2	6,09	0,56	0,58	41,27	37,00	25,14	30,57	2,54	+46,46	-4,27	+5,43
308	320	8,19	96,0	8,63	101,1	9,95	1,53	1,67	42,93	37,37	24,14	30,92	2,61	+48,28	-5,56	+6,78
308	320	7,95	89,1	8,38	93,9	9,56	0,80	0,84	43,76	41,47	24,98	28,99	2,58	+68,22	-2,29	+4,01
307	318	6,69	80,1	7,05	84,4	7,57	0,15	0,28	45,74	41,33	25,59	31,25	2,43	+56,79	-4,41	+5,67
307	318	6,86	88,7	7,22	93,4	8,04	< 0,01	< 0,01	44,25	41,10	25,29	29,61	2,52	+46,43	-3,15	+4,32

## Beispiel 3

Die Katalysatoren D und F aus Tab. 1 wurden einer katalytischen Testung in einem Rieselphaselaborreaktor 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 Katalysatorsystem 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 butadienhaltige Buten-Butan-Fraktion wurde mit Raumtemperatur von oben auf das Inertmaterial geleitet. Dabei wurde die Fraktion auf Reaktionstemperatur gebracht.

Am Reaktoreingang wurde das Hydriergas mengenregelt eingespeist. Mit einem geringen Stickstoffstrom, der in den gasförmigen Teil des katalysatorfreien Reaktorsumpfraumes dosiert wurde, wurde der Systemdruck bei 0,85 MPa konstant gehalten. Aus dem Reaktorsumpf erfolgte die standgeregelte Ableitung der hydrierten flüssigen C<sub>4</sub>-Fraktion.

Das Katalysatorsystem ist in Tab. 5 charakterisiert, wobei die Folge der im Reaktor angeordneten Katalysatoren in Richtung des Produktstromes von oben nach unten angegeben ist.

Tabelle 5

Katalysator gemäß Tab. 1	Leerraumanteil	Verhältnis geometrische Oberfläche/Rohrwandfläche	Anteil am Gesamtvolumen
D	0,48	7,39	29
F	0,40	7,95	71

Das eingesetzte Hydriergas enthielt 78 Vol.-% Wasserstoff.

Charakteristische Parameter und Versuchsergebnisse sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

In einem Langzeitversuch, in dem jeweils nach 8stündigem Betrieb der Reaktor abgestellt, inertisiert und danach wieder in Betrieb genommen wurde, konnten konstante Hydrier- und Hydroisomerisierungsergebnisse erhalten werden. Der Test wurde nach 240 Stunden abgebrochen.

Das hydrierte Produkt enthielt in allen Fällen < 10 ppm Butadien. Die mittlere effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase stieg in Richtung des Produktstromes um etwa 20%. Die differentielle Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Gasphase nahm innerhalb des Katalysatorsystems in Richtung des Produktstromes ab und betrug am Ausgang 40–49% des Eingangswertes.

Tabelle 6

Tem- pe- ra- tur	$10^6 \times W_A$		$10^2 \times W_q$ eff.		Buta- dien- bela- stung	i-Buten		Buten-1		Buten-2		Buta- dien- 1,3	Selek- tivit. in % der Theo- rie	Isomerisierung	
	in m/s	in m/s	C <sub>4</sub> liq	Hy- Gas		E	A	E	A	E	A			E	Ma.-%
318	1,90	124	2,54	16,5	22,18	38,99	39,05	21,93	17,66	11,25	19,40	9,58	+41,96	-4,27	+ 8,23
318	2,37	156	3,18	20,7	27,82	37,42	37,39	22,13	18,42	11,22	18,59	9,61	+36,85	-3,81	+ 7,37
318	2,85	225	3,81	29,9	40,03	37,44	37,44	22,39	17,26	10,70	22,06	11,53	+54,03	-5,13	+11,36
318	3,32	237	4,44	31,5	46,43	38,78	38,72	20,85	16,86	10,11	19,54	11,46	+46,95	-3,92	+ 9,43
318	3,80	272	5,08	36,1	53,31	36,34	36,29	23,15	19,13	10,67	22,61	11,46	+68,17	-4,02	+11,99

Beispiel 4

In einer Pilotanlage, deren Betrieb im by-pass zum technischen Reaktor erfolgte, wurde ein Katalysatorsystem von oben nach unten, bestehend aus den Katalysatoren A, C, G und H der Tabelle 1, in unmittelbar übereinanderliegenden Schichten verwendet. Der Reaktor bestand aus einem mantelseitig gekühlten Reaktionsrohr mit einer lichten Weite von 24 mm und einer Länge von 5,300 mm.

Die in einem Wärmeübertrager temperierte flüssige butadienhaltige Kohlenwasserstofffraktion wurde von oben durch eine Düse eingespritzt und gleichzeitig das Hydriergas druckregelt in den Gasraum des Reaktorkopfes eingespeist, so daß die zu hydrierende Fraktion im Gleichstrom mit der wasserstoffhaltigen Atmosphäre des Katalysatorsystems durchströmte. Die hydrierte Fraktion wurde aus dem unteren katalysatorfreien Reaktorteil standgeregelt abgeleitet.

Die Abführung der Hydrierwärme erfolgte mit siedendem i-Butan im mantelseitigen Kühlsystem.

Der im Flüssiggas enthaltene C<sub>3</sub>- und C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffanteil betrug < 0,1 Ma.-% und wurde vernachlässigt. Das Hydriergas enthielt durchschnittlich 93,2 Vol.-% Wasserstoff.

Das Katalysatorsystem ist in Tab. 7 charakterisiert, wobei die Folge der im Reaktor angeordneten Katalysatoren in Richtung des Produktstromes von oben nach unten angegeben ist.

Tabelle 7

Katalysator gemäß Tab. 1	Form	Leerraum- anteil	Verhältnis geometrische Oberfläche/ Rohrwand- fläche	Anteil am Gesamt- volumen
A	Pillen	0,442	5,43	12
C	Pillen	0,394	5,94	20
G	Kugeln	0,345	8,28	51
H	Kugeln	0,330	9,27	17

In Tabelle 8 sind die charakteristischen Ergebnisse, die mit diesem Katalysatorsystem unter den erfindungsgemäßen Verfahrensbedingungen erzielt wurden, dargestellt.

Die mittlere effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit nahm in Richtung des Produktstromes um etwa 35% zu. Die Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Gasphase am Reaktorausgang betrug 20 bis 38% des Wertes am Reaktoreingang. Im Verlaufe des Versuches waren keine Alterungserscheinungen erkennbar. Die relativ hohen Butadienbelastungen konnten im geraden Durchgang ohne Rückführung von hydriertem Produkt praktisch vollständig hydriert werden. Die Butenzunahme betrug durchschnittlich 45% des aus der Butadienumwandlung theoretisch möglichen Gewinns bei Butadienrestgehalten von < 10 ppm. Der Versuchsbetrieb zeigte unter den geprüften Verfahrensbedingungen konstante Hydrier- und Hydroisomerisierungsreaktionen. Störungen traten weder im Rieselphasenprozeß selbst noch am Katalysatorsystem auf.

Die nach Beendigung des Versuches ausgebauten Katalysatoren enthielten Kohlenstoffgehalte zwischen 1 und 2 Ma.-%.

Tabelle 8

Temperatur (K)	$10^6 \times W_A$		$10^2 \times W_q$ eff.		Butadien- belas- tung (%)	i-Buten (%)	Buten-1 (%)		Buten-2 (%)		Butadien (%)	Selektivität in % der Theo- rie	Isomerisie- rung ( $\Delta\%$ )		
	E	A	Hy.- Gas E	C <sub>4</sub> E			E	A	E	A			E	A	Bu- ten-1
298	311	4,95	363	7,26	43,4	27,72	40,92	40,85	22,90	19,91	10,63	17,98	9,98	+43,19	-2,99 + 7,35
295	311	7,10	498	8,48	59,4	36,39	40,74	40,88	22,91	16,38	9,49	20,26	11,23	+39,00	-6,53 + 10,77
295	311	8,12	381	9,69	45,5	37,11	40,36	40,35	23,34	17,70	11,31	21,56	10,02	+48,01	-5,64 + 10,25
295	315	10,14	639	12,11	76,3	56,06	38,83	38,78	22,71	17,83	10,06	21,29	12,11	+52,02	-4,98 + 11,23

## Beispiel 5

Zur selektiven Hydrierung der Alkine in technischen C<sub>4</sub>-Fraktionen wurde ein aus den in Tab. 1 charakterisierten Katalysatoren A, C und E bestehendes Katalysatorensystem in den im Beispiel 3 beschriebenen Laborreaktor eingebaut. Die ergänzend zu den chemischen und physikalischen Eigenschaften noch erforderlichen Angaben zu diesem Katalysatorensystem sind in Tab. 9 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 ebenfalls in Form von Splitt eingesetzt, dessen Körnung im Bereich zwischen 1,25 und 2,0 mm lag.

Tabelle 9

	Katalysator- bezeichnung gem. Tab. 1	Leer- raum- anteil	Verhältnis geometri- sche Ober- fläche/Rohr- wandfläche	Volumen- anteil
1. Katalysator	A	0,48	7,39	18,7
2. Katalysator	C	0,45	7,48	34,4
3. Katalysator	E	0,38	8,22	46,9

Der Reaktordruck betrug 1,2 MPa. Die Eintrittstemperatur wurde über einen vorgeschalteten Wärmetauscher eingestellt. Das zugeführte Hydriergas enthielt bei den letzten 3 in Tabelle 10 aufgeführten Versuchspunkten 72,4 Vol.-% H<sub>2</sub>, ansonsten 92,0 Vol.-% H<sub>2</sub>.

Charakteristische mit diesem Katalysatorensystem unter erfindungsgemäßen Verfahrensbedingungen erzielte Ergebnisse sind in Tab. 10 zusammengefaßt. Das flüssige Einsatzprodukt enthielt neben den angegebenen C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen noch zwischen  $\leq 0,1$  und 3,6 Ma.-% C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe 5,28 bis 9,20 Ma.-% C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> und z. T. geringe Mengen C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe. Von den C<sub>3</sub>-Anteil entfielen im Durchschnitt etwa 40% auf C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>.

Die mittlere effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase stieg in Richtung des Produktstromes um etwa 40% an, die Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Gasphase hingegen sank und betrug am Ausgang des Katalysatorensystems 10 bis 25% des Wertes am Reaktoreingang beim Einsatz von 92%igen Wasserstoff und 30 bis 45% beim Einsatz von 72,4%igen Wasserstoff.

Die Konzentration der C<sub>4</sub>-Alkine betrug am Reaktorausgang in allen Fällen in der Summe weniger als 200 ppm.

Die gegenüber dem Eingangsgehalt festgestellten Abweichungen des C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>-Gehaltes liegen innerhalb des Analysenfehlers. Die angegebene Butadienbilanz bezieht sich auf die eingesetzte Butadienmenge. Sie ist ein gutes Maß für die Selektivität des Hydrierprozesses.

Tabelle 10

Temperatur	$10^6 \times W_A$		$10^3 \times W_{qu}$ eff.		$C_4$ -Alkinbelastung mol/lh	$\Sigma$ Butene		1,3-Butadien		Bilanz	$C_4$ -Alkine	
	K	in m/s	in m/s	in m/s		Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%			
Eing.	Ausg.	$C_4$ liqu	Hy.-Gas	$C_4$ E	Hy.-Gas E	Eing.	Ausg.	Eing.	Ausg.	$\pm$ Ma.-%	Ma.-% Eing.	
283	308	4,55	25,5	5,82	32,7	2,81	56,76	57,97	35,68	31,14	-2,02	0,46
328	338	6,69	32,5	8,56	41,6	3,09	43,43	44,45	49,31	48,63	-1,39	0,34
308	319	7,15	73,2	9,15	93,7	15,06	48,02	49,90	43,90	43,59	-0,55	1,55
323	337	7,22	44,8	9,25	57,3	7,57	53,46	54,66	39,84	39,41	-0,92	0,77
323	330	5,74	32,8	7,34	42,0	4,97	50,15	51,28	42,48	41,95	-1,12	0,64
293	309	2,17	25,3	2,77	32,5	1,54	49,28	50,42	38,69	38,07	-1,53	0,52
318	328	1,15	8,5	1,48	10,9	1,0	51,21	52,01	39,84	39,65	-0,40	0,64
303	314	3,45	28,5	4,42	36,4	2,75	51,08	52,16	39,61	39,08	-1,24	0,59

Beispiel 6

Vergleichsbeispiel

Die Katalysatoren A und E wurden jeder für sich allein in dem im Beispiel 3 beschriebenen Versuchsreaktor zur selektiven Hydrierung von  $C_4$ -Fraktionen getestet. Beim Katalysator A, der in Form von Mikrokugeln eingebaut wurde, betrug der Leerraumanteil  $\epsilon = 0,35$  und das Verhältnis zwischen der äußeren geometrischen Oberfläche und der, die Katalysatorschüttung seitlich begrenzenden Reaktorwandfläche,  $A_o/A_M = 4,95$ . Die analogen Kenngrößen für den in Form von Splitt eingesetzten Katalysator E waren  $\epsilon = 0,44$  und  $A_o/A_M = 7,43$ . Die gewählten Prüfbedingungen waren mit denen im Beispiel 3 vergleichbar. Mit dem Katalysator A konnte, obwohl z. T. schon recht erhebliche Butadienverluste zu verzeichnen waren, ein stabiler Abbau der Alkine auf die in der Summe geforderten  $\leq 200$  ppm nicht erreicht werden. Selbst im günstigsten Falle betrug der durchschnittliche Restgehalt an Vinylacetylen und Butin-1 in der Summe noch 345 ppm. Eine Zusammenfassung der mit dem Katalysator E erzielten Ergebnisse einschließlich der Bedingungen, unter denen sie erhalten wurden, enthält Tabelle 11.

Der Butangehalt in der eingesetzten  $C_4$ -Fraktion lag im Bereich von 4,60 bis 9,55 Ma.-% und stieg in dem hydrierten  $C_4$ -Gemisch um 0,5 bis 1,5% bezogen auf die eingesetzte Butanmenge an.

Die Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Gasphase sank und betrug am Ausgang des Katalysatorsystems 10 bis 45% des Wertes am Rektoreingang.

Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit denen im Beispiel 5 mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und Katalysatorsystem erzielten macht deutlich, daß unter der Voraussetzung eines vergleichbaren Alkinabbaugrades die Selektivität und Flexibilität des herkömmlichen Verfahrens erheblich geringer sind. Dementsprechend wird, wie das vorliegende Vergleichsbeispiel zeigt, der in der Regel geforderte hohe Alkinabbaugrad nur in einem vergleichsweise engen Belastungsbereich und durch einen relativ hohen Wasserstoffüberschuß erreicht, wobei der Butadienverlust im Durchschnitt etwa viermal höher war als bei der Durchführung des Hydrierprozesses nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Tabelle 11

Temperatur	$10^6 \times W_A$		$10^3 \times W_{qu}$ eff.		$C_4$ -Alkinbelastung mol/lh	$\Sigma$ Butene		Butadien-1,3		Bilanz	$C_4$ -Alkine		
	K	in m/s	in m/s	in m/s		Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%				
Eing.	Ausg.	$C_4$ liqu	Hy.-Gas	$C_4$ E	Hy.-Gas E	Eing.	Ausg.	Eing.	Ausg.	$\pm$ Ma.-%	Ma.-% Eing.	ppm Ausg.	
288	304	1,47	19,0	2,04	23,3	0,60	54,00	57,94	38,76	35,04	-9,42	0,32	120
318	328	5,32	34,4	7,37	89,2	3,20	54,02	57,48	38,77	35,69	-7,62	0,47	220
303	312	6,58	44,0	9,12	61,0	3,16	49,76	51,66	44,00	42,38	-3,32	0,38	360
298	308	5,04	72,5	6,98	100,4	2,52	53,65	57,67	38,01	34,36	-9,42	0,39	205
323	336	1,83	25,6	2,54	35,4	2,37	43,97	46,77	50,12	48,26	-3,60	1,00	215

Beispiel 7

Zur selektiven Hydrierung des Butadien in einer Buten/Butan-Fraktion wurde ein aus den in Tab. 1 charakterisierten Katalysatoren A, C, G und H bestehendes Katalysatorsystem in den im Beispiel 4 beschriebenen Reaktor eingebaut. Die ergänzend zu den chemischen und physikalischen Eigenschaften noch erforderlichen Angaben zu diesem Katalysatorsystem sind in Tab. 12 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.

Tabelle 12

Katalysator gemäß Tab. 1	Form	Leerraum- anteil	Verhältnis geometrische Oberfläche/ Rohrwandfläche	Anteil am Gesamtvolumen
A	Pillen	0,442	5,43	20
C	Pillen	0,394	5,94	15
G	Kugeln	0,345	8,28	40
H	Kugeln	0,330	0,27	25

Der Hydrierversuch wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Wasserstoffgehalt des Hydriergases	Vol.-%	65
mittlere effektive Querschnittsströmungs- geschwindigkeit am Eingang	m/s	
– der Flüssigphase		0,077
– der Gasphase		15
Oberflächenströmungsgeschwindigkeit	$10^4 \times \text{m/s}$	
– der Flüssigphase		8,32
– der Gasphase		1625
Reaktordruck	MPa	2,0
Reaktoraustrittstemperatur	°C	62
Butadienbelastung	mol/lh	75
Folgendes Hydrierergebnis wurde erreicht:		
Butadienkonzentration	Ma %	
Eingang		19,84
Ausgang		< 0,05
Konzentration der $\Sigma$ Butene		
Eingang		57,5
Ausgang		55,58

Die mittlere effektive Querschnittsströmungsgeschwindigkeit der Flüssigphase stieg in Richtung des Produktstromes um etwa 25 % und die Oberflächenströmungsgeschwindigkeit der Gasphase am Reaktorausgang betrug 48 % des Wertes am Reaktoreingang.