



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2007 025 315 A1 2008.12.11

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2007 025 315.1

(22) Anmeldetag: 31.05.2007

(43) Offenlegungstag: 11.12.2008

(51) Int Cl.⁸: **B01J 23/38** (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

(71) Anmelder:

Süd-Chemie AG, 80333 München, DE

(74) Vertreter:

Stolmár Scheele & Partner, 80331 München

(72) Erfinder:

Ungar, Sybille, 81541 München, DE; Fischer, Richard, Dr., 83043 Bad Aibling, DE; Trautwein, Andreas, 83052 Bruckmühl, DE; Blankenship, Steve, Radcliff, Ky., US; Boyer, Jennifer, Prospect, Ky., US; Urbancic, Michael, Louisville, Ky., US; Rokicki, Andrzej, Mountain Lakes, N.J., US

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

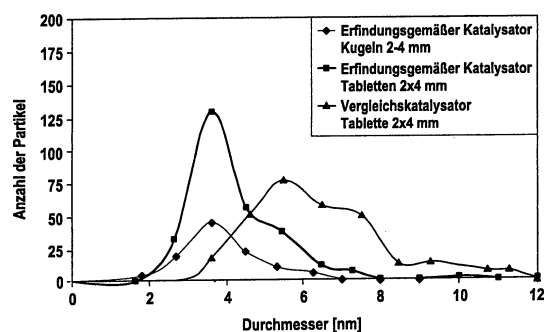
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Katalysator zur selektiven Hydrierung acetylenischer Kohlenwasserstoffe und Verfahren zu seiner Herstellung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, insbesondere für die selektive Reduktion acetylenischer Verbindungen in Kohlenwasserstoffströmen, wobei:

- eine Imprägnierlösung bereitgestellt wird, welche als Lösungsmittel ein Gemisch aus Wasser und zumindest einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel enthält, in welchem zumindest eine Aktivmetallverbindung sowie vorzugsweise zumindest eine Promotormetallverbindung gelöst ist;
- ein Träger bereitgestellt wird;
- der Träger mit der Imprägnierlösung imprägniert wird;
- der imprägnierte Träger kalziniert wird.

Als Aktivmetall wird bevorzugt Palladium und als Promotormetall bevorzugt Silber verwendet. Ferner betrifft die Erfindung einen Katalysator, wie er mit dem Verfahren erhalten wird, sowie dessen bevorzugte Verwendung zur selektiven Hydrierung acetylenischer Verbindungen.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, insbesondere für die selektive Reduktion acetylenischer Verbindungen in Kohlenwasserstoffströmen, einen mit dem Verfahren erhaltenen Katalysator für die selektive Reduktion acetylenischer Verbindungen in Kohlenwasserstoffströmen, sowie dessen Verwendung zur selektiven Reduktion acetylenischer Verbindungen in Kohlenwasserstoffströmen.

[0002] Ethylen und Propylen sind bedeutsame Monomere für die Herstellung von Kunststoffen, wie Polyethylen oder Polypropylen. Ethylen und Propylen werden vor allem aus Erdöl oder Erdölprodukten durch thermisches oder katalytisches Cracken langkettiger Kohlenwasserstoffe gewonnen. Das aus dem Crackprodukt erhaltene Ethylen bzw. Propylen enthält jedoch noch geringe Anteile acetylenischer Verbindungen, wie Acetylen oder Propin. Vor einer weiteren Verwendung, z. B. in der Polymerisation von Ethylen zu Polyethylen, müssen diese acetylenischen Verbindungen entfernt werden. Für die Polymerisation von Ethylen muss die Acetylenkonzentration auf eine Konzentration von weniger als 5 ppm verringert werden. Dazu kann das Acetylen selektiv zu Ethylen hydriert werden. An Katalysator und Hydrierverfahren werden dabei hohe Anforderungen gestellt. Einerseits soll das Acetylen durch Umsetzung zu Ethylen möglichst vollständig entfernt werden. Andererseits muss die Hydrierung von Ethylen zu Ethan verhindert werden. Dazu wird die Hydrierung innerhalb eines Temperaturbereichs durchgeführt, der durch die "clean-up temperature" und die "runaway temperature" begrenzt wird. Unter einer "clean-up temperature" wird die Temperatur verstanden, ab der eine nennenswerte Hydrierung von Acetylen zu Ethylen beobachtet wird. Unter einer "runaway temperature" wird die Temperatur verstanden, bei der eine nennenswerte Hydrierung von Ethylen zu Ethan einsetzt. Die Temperaturen lassen sich bestimmen, indem beispielsweise der Wasserstoffverbrauch einer definierten Gasmischung, die Acetylen und Ethylen enthält, in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen wird.

[0003] Als Katalysatoren für die selektive Hydrierung von Acetylen zu Ethylen in Kohlenwasserstoffströmen werden Palladiumkatalysatoren verwendet, welche auch Promotoren, wie Silber oder Alkalimetalle enthalten können. Das Palladium und ggf. die Promotoren, insbesondere Silber, sind auf einem inerten und temperaturbeständigen Trägermaterial in Form einer Schale aufgebracht. Die Herstellung erfolgt in der Weise, dass geeignete Salze des Palladiums bzw. eines Promotors, beispielsweise Palladiumnitrat und Silbernitrat, in Form wässriger Lösungen auf einen porösen Träger aufgebracht werden. Die Imprägnierung kann in getrennten Schritten mit einer Lösung der Palladiumverbindung und einer Lösung der Silberverbindung erfolgen. Es ist aber auch möglich, Palladium und Silber in einem gemeinsamen Imprägnierschritt auf den Träger aufzubringen. Der imprägnierte Träger wird dann kalziniert und reduziert, um den Katalysator in die aktivierte Form zu überführen.

[0004] Die DE 31 19 850 beschreibt ein Verfahren zur selektiven Hydrierung eines Diolefins mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen in einem Kohlenwasserstoffgemisch. Die Hydrierung erfolgt mit Wasserstoff an einem Katalysator, der gleichzeitig Palladium und Silber enthält. Das Gewichtsverhältnis Silber zu Palladium beträgt 0,7:1 bis 3:1. Die Herstellung des Katalysators erfolgt durch Coimprägnierung eines Trägers mit einer wässrigen Lösung von Palladium- und Silbersalzen.

[0005] Die US 5,648,576 beschreibt ein Verfahren zur selektiven Gasphasenhydrierung von acetylenischen Kohlenwasserstoffen (C_2-C_3) in die entsprechenden ethylenischen Kohlenwasserstoffe. Die Herstellung des Katalysators erfolgt durch Coimprägnierung des Trägers mit einer wässrigen Lösung der entsprechenden Metallsalze.

[0006] Die EP 0 064 301 offenbart einen Katalysator für die selektive Gasphasenhydrierung von Acetylen. Die Herstellung des Katalysators erfolgt durch zweistufige Auftragung von Palladium und Silber.

[0007] Ein weiterer Katalysator zur selektiven Hydrierung von acetylenischen Kohlenwasserstoffen mit zwei oder drei Kohlenstoffatomen zu den entsprechenden ethylenischen Kohlenwasserstoffen in der Gasphase ist in der EP 0 780 155 beschrieben. In den Beispielen werden Lösungen von Palladiumnitrat und Silbernitrat in einer stickstoffhaltigen Säure für die Imprägnierung des Trägers verwendet.

[0008] Bei vielen der bisher verwendeten Katalysatoren bildet sich während des Betriebs auf der Oberfläche eine Schicht aus Oligomeren und Polymeren aus. Dadurch sinkt der Umsatz und die Selektivität der katalytischen Hydrierung. Weiter schrumpft auch der Temperaturbereich zwischen "clean-up temperature" und "runaway temperature". Die unerwünschte Hydrierung von Ethylen zu Ethan findet dadurch schon bei niedrigeren Temperaturen statt. Die Verunreinigungen am Katalysator lassen sich zwar durch Ausbrennen mit einem sauerstoffhaltigen Luftstrom bei erhöhter Temperatur entfernen. Für die Regeneration des Katalysators muss je-

doch die Produktion unterbrochen werden, was hohe Kosten verursacht. Ferner erschweren die schwankenden Konzentrationen an Acetylen und Ethan im produzierten Ethylen die weitere Prozessführung.

[0009] Die vorliegende Erfindung hat daher nach einem ersten Aspekt die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die selektive Reduktion acetylenischer Verbindungen, insbesondere Acetylen und Propin, in Kohlenwasserstoffströmen bereitzustellen, wobei der Katalysator die Nachteile des Standes der Technik vermeiden und eine kontinuierliche und gleichmäßige Hydrierung über einen langen Zeitraum ohne häufige Katalysatorregenerierungen ermöglichen soll. Der Katalysator sollte ein möglichst breites Temperaturfenster zwischen "clean-up temperature" und "runaway temperature" aufweisen, wobei sich das Temperaturfenster über die Lebensdauer des Katalysators hinweg nicht wesentlich verändern sollte.

[0010] Nach einem ersten Aspekt wird diese Aufgabe erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

[0011] Erfindungsgemäß wird das mindestens eine Aktivmetall aus der Gruppe 8 des Periodensystems, bevorzugt Palladium, und (soweit vorhanden) das mindestens eine Promotormetall aus der Gruppe 1B des Periodensystems, bevorzugt Silber, durch (Co)präzipitation auf einen Träger aufgebracht. Als Lösungsmittel wird dabei ein Gemisch aus Wasser und zumindest einem weiteren organischen Lösungsmittel verwendet, in dem zumindest eine Aktivmetallverbindung eines Elements der Gruppe 8 des Periodensystems der Elemente und (soweit vorhanden) zumindest eine Promotormetallverbindung eines Elements der Gruppe 1B des Periodensystems der Elemente gelöst sind. Durch die kombinierte Verwendung von Wasser und zumindest einem organischen Lösungsmittel können Katalysatoren hergestellt werden, bei welchen die aktiven Metalle in sehr fein verteilter Form vorliegen, wobei zumindest 90% der Aktivmetallpartikel und/oder der Promotormetallpartikel eine Größe von weniger als 6 nm aufweisen. Die vorteilhaften Effekte der Erfindung zeigen sich bereits in Abwesenheit eines Promotormetalls (wie z. B. Silber), d. h. bei Verwendung nur eines oder mehrerer Aktivmetalle. Nach einem bevorzugten erfindungsgemäßen Aspekt wird jedoch mindestens ein Aktivmetall und mindestens ein Promotormetall verwendet. Die aus dem Aktivmetall und ggf. dem Promotormetall gebildeten Partikel des Aktivmaterials können durch die Imprägnierung in einer sehr dünnen Schale auf den Träger aufgebracht werden. Nach einem Aspekt der Erfindung wurde überraschend gefunden, dass die Eindringtiefe über den Wassergehalt der Imprägnierlösung variiert werden kann. So nimmt mit einer Erhöhung des Wassergehalts der Imprägnierlösung auch die Eindringtiefe der Imprägnierlösung zu.

[0012] Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform zeigen die Partikel des Aktivmetalls bzw. des Aktivmaterials bevorzugt eine sehr enge Partikelgrößenverteilung. Dies wird durch das erfindungsgemäße Verfahren überraschend begünstigt.

[0013] Bevorzugt liegt das Aktivmetall und das Promotormetall im überwiegenden Teil, d. h. vorzugsweise zu mehr als 50%, der auf dem Träger aufgetragenen Partikel des Aktivmaterials gemeinsam in Form einer Legierung vor, sodass ein inniger Kontakt zwischen dem katalytisch aktiven Aktivmetall und dem Promotormetall erreicht wird.

[0014] Durch die kleine Partikelgröße und die hohe Konzentration der Aktivmetalle in einem dünnen äußeren Schalenbereich (siehe unten) wird eine sehr hohe Aktivität bei gleichzeitig sehr hoher Selektivität erreicht. Ferner zeigt der Katalysator eine deutlich verringerte Neigung zur Ausbildung von Nebenprodukten, die in Form von Polymerisaten auf der Oberfläche des Katalysators anfallen. Dadurch zeigt der Katalysator eine deutlich verlängerte Stabilität seiner Eigenschaften, sodass die Zyklen zwischen einer Regeneration des Katalysators deutlich verlängert werden konnten.

[0015] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, insbesondere für die selektive Reduktion acetylenischer Verbindungen in Kohlenwasserstoffströmen wird in der Weise durchgeführt, dass:

- eine Imprägnierlösung bereitgestellt wird, welche als Lösungsmittel ein Gemisch aus Wasser und zumindest einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel enthält, in welchem zumindest eine Aktivmetallverbindung eines Elements der Gruppe 8 des Periodensystems der Elemente sowie vorzugsweise zumindest eine Promotormetallverbindung eines Elements der Gruppe 1B des Periodensystems der Elemente gelöst ist;
- ein Träger bereitgestellt wird;
- der Träger mit der Imprägnierlösung imprägniert wird.

[0016] Vorzugsweise wird der imprägnierte Träger kalziniert. Weiterhin wird der Katalysator vorzugsweise re-

duziert, wobei dies in einem gesonderten Schritt, beispielsweise nach der Kalzinierung oder auch erst im Reaktor selbst, z. B. beim „Anfahren“ des Katalysators erfolgen kann. Bevorzugt ist eine Reduktion mit Wasserstoff vor dem Anfahren des Katalysators.

[0017] Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zunächst eine Imprägnierlösung hergestellt. Als Lösungsmittel wird dazu ein Gemisch aus Wasser und einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel verwendet. Das organische Lösungsmittel sollte bevorzugt vollständig mit dem Wasser mischbar sein, sodass sich kein Mehrphasensystem ausbildet. Das organische Lösungsmittel kann sowohl eine reine Verbindung als auch ein Gemisch aus mehreren organischen Lösungsmitteln sein. Bevorzugt wird der Einfachheit halber nur ein einzelnes organisches Lösungsmittel verwendet. In dem Lösungsmittelgemisch sind zumindest eine Aktivmetallverbindung und zumindest eine Promotormetallverbindung gelöst. Bei der Herstellung der Imprägnierlösung kann an sich in beliebiger Weise vorgegangen werden. So kann die zumindest eine Aktivmetallverbindung bzw. die zumindest eine Promotormetallverbindung in Wasser und die jeweils andere Verbindung in dem organischen Lösungsmittel gelöst und dann die beiden Lösungen vereinigt werden. Es ist aber auch möglich, zunächst ein Lösungsmittelgemisch herzustellen und in diesem dann die zumindest eine Aktivmetallverbindung sowie die zumindest eine Promotormetallverbindung zu lösen. Zum Lösen kann das Lösungsmittel etwa Raumtemperatur aufweisen. Es ist aber auch möglich, das Lösungsmittel zu erwärmen, um den Lösevorgang zu beschleunigen. Das organische Lösungsmittel sowie die zumindest eine Aktivmetallverbindung und die zumindest eine Promotormetallverbindung werden bevorzugt so ausgewählt, dass eine möglichst konzentrierte Lösung der zumindest einen Aktivmetall- bzw. Promotormetallverbindung erhalten wird.

[0018] Als die zumindest eine Aktivmetallverbindung und die zumindest eine Promotormetallverbindung wird bevorzugt eine Verbindung ausgewählt, die sich durch Erhitzen an Luft in das entsprechende Oxid überführen lässt. Geeignete Aktivmetall- bzw. Promotormetallverbindungen sind beispielsweise die Carbonate, Hydrogencarbonate, Nitrate, Salze organischer Säuren, wie beispielsweise Acetate, Oxalate, Citrate oder auch Acetylacetonate. Die Anionen der Aktivmetall- bzw. Promotormetallsalze werden bevorzugt so ausgewählt, dass eine möglichst konzentrierte Imprägnierlösung hergestellt werden kann. Eine als Promotormetallverbindung geeignete Silberverbindung ist beispielsweise Silbernitrat. Eine als Aktivmetallverbindung geeignete Palladiumverbindung ist beispielsweise Palladiumacetat, Palladiumacetylacetonat, Palladiumcitrat, Palladiumoxalat oder deren Mischungen.

[0019] Ferner wird ein Träger bereitgestellt. Nach einem breiten Aspekt der Erfindung können beliebige feste Träger eingesetzt werden. Vorzugsweise können übliche Träger verwendet werden, wie sie bereits für die Herstellung von Katalysatoren für die selektive Hydrierung von acetylenischen Verbindungen bekannt sind. Nach einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um einen porösen oder Kanäle aufweisenden Träger. Dabei kann der Träger auch aus einem weitgehend oder vollständig unporösen Material bestehen, das eine (poröse) Beschichtung aufweist, die imprägniert werden kann. Unter „Träger“ sollen daher erfindungsgemäß auch Beschichtungen bzw. beschichtete Materialien verstanden werden. Geeignete Träger sind beispielsweise Al_2O_3 , insbesondere $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Tone, Aluminiumsilikate, SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , SiC , ZnO oder beliebige Mischungen derselben, wobei Al_2O_3 besonders bevorzugt ist. Der Träger weist bevorzugt eine spezifische Oberfläche im Bereich von 1 bis 60 m^2/g , vorzugsweise 3 bis 35 m^2/g auf. Das Porenvolumen des Trägers beträgt vorzugsweise 0,1 bis 1,5 ml/g , insbesondere bevorzugt 0,2 bis 1,0 ml/g . Der mittlere Porendurchmesser des Trägers beträgt vorzugsweise 10 bis 300 Å, insbesondere bevorzugt 30 bis 200 Å. Im Falle eines beschichteten Trägers beziehen sich die vorstehenden Werte zur spezifischen Oberfläche und der Porosimetrie auf die Beschichtung.

[0020] Der Träger kann eine beliebige Form aufweisen. Besonders bevorzugt wird der Träger in Form eines Formkörpers oder einer Beschichtung (siehe oben) bereitgestellt. Die Gestalt des Formkörpers kann an sich beliebig gewählt werden. Eine geeignete Ausführungsform ist beispielsweise nach einem bevorzugten Aspekt eine Tablette oder ein Pellet. Das die Beschichtung tragende Material besteht nach einer möglichen Ausführungsform aus beliebig geformten Kanälen die einen Querschnitt zwischen 0,01 und 15 mm^2 aufweisen oder z. B. hochgebrannten Keramiken, zum Beispiel in Ringform. Der Träger kann ggf. auch noch ein übliches Bindemittel sowie weitere Zusatzstoffe, wie beispielsweise Porenbildner, enthalten. Hier kann der Fachmann auf sein Wissen zur Herstellung derartiger Formkörper zurückgreifen.

[0021] Der Träger wird dann mit der Imprägnierlösung imprägniert. Dazu können dem Fachmann bekannte Techniken eingesetzt werden. Der Träger kann mit der Imprägnierlösung getränkt werden. Dazu wird bevorzugt die "incipient wetness" Methode angewandt, bei welcher die zumindest eine Aktivmetallverbindung und die zumindest eine Promotormetallverbindung in einem Volumen an Lösungsmittel gelöst werden, das in etwa dem Porenvolumen des Trägers entspricht. Das Porenvolumen muss dabei nicht vollständig genutzt werden. Es ist beispielsweise auch möglich, nur 80 bis 90% des Porenvolumens des Trägers zu nutzen. Die zumindest

eine Aktivmetallverbindung und die zumindest eine Promotormetallverbindung kann jedoch auch in einem Volumen an Lösungsmittel gelöst werden, das größer ist als das Porenvolumen des Trägers, wobei überschüssige Imprägnierlösung abgelassen bzw. das Lösungsmittel verdampft wird. Es ist aber auch möglich, beispielsweise die Imprägnierlösung auf den Träger aufzusprühen, wobei der Träger vorzugsweise während des Aufsprühens bewegt wird. Es ist auch möglich, den Träger zunächst mit einer alkalischen Lösung zu tränken, beispielsweise mit einer Alkalihydroxidlösung, wie NaOH, und dann die Imprägnierlösung auf den vorbehandelten Träger aufzubringen, auf welchem dann die zumindest eine Aktivmetall- bzw. Promotormetallverbindung in Form ihres Hydroxids ausgefällt wird. Bevorzugt wird die Imprägnierung in einer Weise durchgeführt, sodass sowohl die Aktivmetallverbindung als auch die Promotormetallverbindung in einer dünnen Schale am Rand des Trägers konzentriert wird.

[0022] Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird der Träger, z. B. eine Tablette oder ein Pellet, während des Aufsprühens der Lösung bewegt und durch einen Gasstrom gleichzeitig getrocknet.

[0023] Im Falle einer Beschichtung ist nach einem bevorzugten Aspekt der Erfindung die Schichtdicke durch die Beschichtung vorgegeben. Die Imprägnierlösung kann vorzugsweise entweder durch die vorhandenen Kanäle geleitet werden, oder es kann ein anders geformter beschichteter Träger durch Besprühen imprägniert werden.

[0024] Der imprägnierte Träger wird vorzugsweise getrocknet. Die Trocknung kann nach der Imprägnierung erfolgen oder bevorzugt bereits während der Imprägnierung durchgeführt werden. Eine Trocknung bereits während der Imprägnierung ist bevorzugt, da dann besonders dünne Schalen erhalten werden. Das Trocknen kann mit üblichen Verfahren durchgeführt werden, indem der imprägnierte Träger beispielsweise in einem Ofen getrocknet wird. Vorzugsweise wird das Trocknen in der Weise durchgeführt, dass der imprägnierte Träger in einem Gasstrom getrocknet wird, wobei der imprägnierte Träger vorzugsweise bewegt wird. Als Gas zum Trocknen kann Luft verwendet werden. Bevorzugt wird jedoch ein Inertgasstrom verwendet, wie beispielsweise ein Stickstoffstrom, sodass eine vorzeitige Oxidation der zumindest einen Aktivmetall- bzw. Promotormetallverbindung verhindert und somit ein gleichmäßiger Auftrag der zumindest einen Aktivmetall- bzw. Promotormetallverbindung auf dem Träger erreicht wird. Das Trocknen wird vorzugsweise bei Raumtemperatur durchgeführt, sodass noch keine Zersetzung der zumindest einen Aktivmetall- bzw. Promotormetallverbindung eintritt. Die zum Trocknen verwendete Temperatur liegt vorzugsweise im Bereich von 15 bis 120°C, besonders bevorzugt im Bereich von 25 bis 100°C.

[0025] Der, vorzugsweise getrocknete, imprägnierte Träger wird anschließend kalzinieren, um die zumindest eine Aktivmetall- bzw. Promotormetallverbindung auf dem Träger zu fixieren. Das Kalzinieren wird in üblichen Vorrichtungen durchgeführt, beispielsweise einem Ofen, wie einem Drehrohrofen. Beim Kalzinieren werden bevorzugt Temperaturen von mehr als 200°C eingestellt. Bevorzugt wird die Temperatur jedoch nicht zu hoch gewählt, um beispielsweise ein Zusammenfließen der reduzierten Metallpartikel auf der Oberfläche des Trägers zu vermeiden. Das Kalzinieren wird vorzugsweise in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre, insbesondere bevorzugt unter Luftzutritt durchgeführt. Es ist jedoch an sich auch möglich, das Kalzinieren ganz oder teilweise unter einer Inertgasatmosphäre durchzuführen. Beispielsweise kann das Kalzinieren zunächst unter einer Inertgasatmosphäre erfolgen und anschließend unter Luftzutritt. Die Dauer, während der die Kalzinierung durchgeführt wird, ist von der Menge des zu kalzinierenden Katalysators sowie von der Kalzinieratemperatur abhängig und kann vom Fachmann durch entsprechende Reihenversuche ermittelt werden. Bevorzugt wird die Kalzinierdauer im Bereich von 1 bis 20 Stunden, besonders bevorzugt 2 bis 10 Stunden gewählt.

[0026] Als Aktivmetallverbindung können Verbindungen der Elemente der Gruppe 8 des Periodensystems der Elemente verwendet werden, wobei Ruthen, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin bevorzugt sind. Palladium ist besonders bevorzugt.

[0027] Als Promotormetallverbindungen können Verbindungen der Elemente der Gruppe 1B des Periodensystems der Elemente verwendet werden, nämlich Kupfer, Silber und Gold, wobei Silber besonders bevorzugt ist. Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist Silber teilweise oder ganz durch Gold ersetzt.

[0028] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Imprägnierlösung in der Weise hergestellt, dass zumindest eine erste Lösung hergestellt wird, indem die Promotormetallverbindung, bevorzugt Silberverbindung, in Wasser gelöst wird, eine zweite Lösung hergestellt wird, indem die Aktivmetallverbindung, bevorzugt Palladiumverbindung, in einem organischen Lösungsmittel gelöst wird, und zumindest die erste Lösung mit der zweiten Lösung vereinigt wird. Es wurde gefunden, dass auf diese Weise nach dem Kalzinieren und Reduzieren Metallpartikel mit einem sehr geringen Durchmesser erhalten werden.

[0029] Wie bereits erläutert, wird die Menge an Wasser und die Menge an organischem Lösungsmittel bevorzugt so gewählt, dass eine möglichst konzentrierte Imprägnierlösung erhalten wird. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Aktivität des Katalysators günstig beeinflusst werden kann, wenn der Anteil des organischen Lösungsmittels nicht zu gering gewählt wird. Die Schichtdicke (Eindringtiefe der Imprägnierlösung) kann über den Wassergehalt eingestellt werden. Je mehr Wasser in der Lösung vorhanden ist desto größer wird die Schichtdicke. Nach einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung daher ein Verfahren zum Einstellen der Eindringtiefe einer Imprägnierlösung in einen Träger, wobei die Imprägnierlösung ein organisches Lösungsmittel wie hierin beschrieben und Wasser enthält, und wobei die Eindringtiefe über den Wassergehalt der Imprägnierlösung beeinflusst wird.

[0030] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird daher das Verhältnis (v/v) zwischen Wasser und dem zumindest einen organischen Lösungsmittel in der Imprägnierlösung zwischen 9,95:0,05 und 0,05:9,95, vorzugsweise zwischen 0,1:9,9 und 2:8, besonders bevorzugt zwischen 0,1:9,9 und 1:9 gewählt.

[0031] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt der Anteil an Wasser in der Imprägnierlösung, bezogen auf das Gesamtgewicht an Wasser und organischem Lösungsmittel, zwischen etwa 0,05 und 10 Gew.-%.

[0032] Das organische Lösungsmittel kann an sich beliebig ausgewählt werden, wobei solche Lösungsmittel bevorzugt sind, die durch Trocknen und Kalzinieren vollständig vom Träger entfernt werden können. Um eine ausreichend hohe Konzentration der zumindest einen Aktivmetall- sowie zumindest einen Promotormetallverbindung in der Imprägnierlösung zu erhalten, werden bevorzugt polare organische Lösungsmittel verwendet, die insbesondere bevorzugt vollständig mit Wasser mischbar sind. Insbesondere bevorzugt werden sauerstoffhaltige Lösungsmittel verwendet, welche bevorzugt 1 bis 5, insbesondere bevorzugt 1 bis 3 Sauerstoffatome enthalten. Bevorzugt enthalten diese Lösungsmittel neben Sauerstoff keine weiteren Heteroatome und umfassen daher nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

[0033] Besonders bevorzugt ist das zumindest eine organische Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe von Ketonen, Carbonsäuren, Carbonsäureestern, Alkoholen und Ethern, wobei Ketone und Ether besonders bevorzugt sind. Ein als organisches Lösungsmittel geeignetes Keton ist zum Beispiel Aceton oder Ethylmethylketon. Eine geeignete Carbonsäure ist beispielsweise Ameisensäure oder Essigsäure, ein geeigneter Carbonsäureester ist beispielsweise Essigsäuremethylester. Als Alkohole können sowohl einwertige als auch mehrwertige Alkohole verwendet werden. Geeignete einwertige Alkohole sind beispielsweise Ethanol oder Butanol. Geeignete mehrwertige Alkohole sind beispielsweise Glykol oder Glycerin oder auch Polyethylen- oder Polypropylenglykole. Geeignete Ether sind beispielsweise Diisopropylether oder Tetrahydrofuran, wobei zyklische Ether bevorzugt sind. Als organisches Lösungsmittel besonders bevorzugt sind Aceton und Tetrahydrofuran.

[0034] Um die Verarbeitung zu vereinfachen und um das organische Lösungsmittel beim Trocknen leicht entfernen zu können weist das zumindest eine organische Lösungsmittel bevorzugt einen Siedepunkt bei Normaldruck von weniger als 150°C, besonders bevorzugt weniger als 100°C, insbesondere bevorzugt weniger als 80°C auf. Das organische Lösungsmittel sollte jedoch auch keine zu hohe Flüchtigkeit bei Raumtemperatur aufweisen, um die Handhabbarkeit zu erleichtern. Bevorzugt weist das zumindest eine organische Lösungsmittel einen Siedepunkt bei Normaldruck von mehr als 50°C auf.

[0035] Es hat sich gezeigt, dass die Eigenschaften des Katalysators günstig beeinflusst werden können, wenn das Kalzinieren bei nicht zu hoher Temperatur durchgeführt wird. Die Erfinder nehmen an, dass bei niedrigeren Temperaturen die Verbrennung des organischen Lösungsmittels unvollständig erfolgt und daher noch kohlenstoffhaltige Reste auf dem Katalysator zurückbleiben, die den Katalysator partiell vergiften und dadurch die Selektivität des Katalysators erhöhen. Bevorzugt wird die Temperatur für das Kalzinieren niedriger als 400°C, bevorzugt niedriger als 350°C, insbesondere bevorzugt im Bereich von 200 bis 300°C gewählt.

[0036] Die Imprägnierlösung enthält die zumindest eine Aktivmetallverbindung, bevorzugt zumindest eine Palladiumverbindung, sowie die zumindest eine Promotormetallverbindung, bevorzugt zumindest eine Silberverbindung, bevorzugt in einem Verhältnis, dass annähernd dem Verhältnis entspricht, welches für die zumindest eine Aktivmetallverbindung und die zumindest eine Promotormetallverbindung im fertigen Katalysator angestrebt wird bzw. ist diesem gleich. Vorzugsweise ist die zumindest eine Promotormetallverbindung und die zumindest eine Aktivmetallverbindung in der Imprägnierlösung in einem molaren Verhältnis Promotormetall/Aktivmetall (Ag/Pd) im Bereich von 1:1 bis 10:1, bevorzugt 1:1 bis 7:1, insbesondere bevorzugt 1,5:1 bis 6:1 enthalten.

[0037] Die Konzentration der zumindest einen Aktivmetallverbindung, bevorzugt Palladiumverbindung, in der Imprägnierlösung wird bevorzugt so gewählt, dass die Menge der Aktivmetallverbindung, berechnet als Metall und bezogen auf das Gewicht des Trägers oder der Beschichtung, zwischen 0,001 und 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 0,8, insbesondere bevorzugt 0,01 bis 0,5 Gew.-% liegt.

[0038] Die Konzentration der zumindest einen Promotormetallverbindung, bevorzugt Silberverbindung, in der Imprägnierlösung wird bevorzugt so gewählt, dass die Menge der Promotormetallverbindung, berechnet als Metall und bezogen auf das Gewicht des Trägers (bzw. der zu imprägnierenden Beschichtung), zwischen 0,001 und 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 0,8, insbesondere bevorzugt 0,01 bis 0,5 Gew.-% liegt.

[0039] Neben dem Aktivmetall und dem Promotormetall kann der Katalysator noch weitere Metallverbindungen enthalten. Hierbei sind insbesondere Verbindungen der Alkalimetalle sowie der Erdalkalimetalle bevorzugt. Bevorzugte Alkalimetalle sind Natrium und Kalium. Ein bevorzugtes Erdalkalimetall ist Magnesium. Diese weiteren Metalle bzw. Metallverbindungen können gleichzeitig mit der zumindest einen Aktivmetallverbindung und der zumindest einen Promotormetallverbindung oder auch in einem davon getrennten Schritt auf den Träger aufgebracht werden. Um die weiteren Metalle bzw. Metallverbindungen auf den Träger aufzubringen, können übliche Verfahren verwendet werden, beispielsweise Tränkverfahren. Als Metallverbindungen werden geeignete Verbindungen verwendet, die sich durch Kalzinieren an Luft in die Oxide der Metalle überführen lassen. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise Nitrate, Hydroxide, Carbonate, Acetate, Acetylacetonate, Oxalate, oder Citrate der Metalle. Die Menge der weiteren Metallverbindung, insbesondere Alkalimetallverbindung, wird so gewählt, dass der Katalysator das zumindest eine weitere Metall, berechnet als Metalloxid und bezogen auf das Gewicht des Katalysators in einer Menge von 0,05 bis 0,2 Gew.-% enthält. Das Atomverhältnis des zumindest einen weiteren Metalls zu Aktivmetall beträgt vorzugsweise zwischen 2:1 und 20:1, bevorzugt 4:1 und 15:1. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Katalysator neben Aktivmetall und Promotormetall jedoch keine weiteren Metalle.

[0040] Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu einem Katalysator für die selektive Hydrierung von acetylenischen Verbindungen in Kohlenwasserstoffströmen, der einen relativ breiten Temperaturbereich toleriert, innerhalb welchem die Selektivität hoch bleibt, d. h. keine bzw. nur ein geringer Anteil der ethylenischen Verbindungen reduziert wird, und der lange Betriebszeiten ermöglicht, ehe eine Regeneration des Katalysators erforderlich ist, um die Produktivität der entsprechenden Anlage aufrecht zu erhalten.

[0041] Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Katalysator für die selektive Hydrierung acetylenischer Verbindungen in Kohlenwasserstoffströmen, wie er beispielsweise mit dem oben beschriebenen Verfahren erhalten werden kann. Der Katalysator umfasst einen Träger und auf dem Träger angeordnete Partikel eines Aktivmaterials, welches zumindest das Aktivmetall und das Silber umfasst, wobei zumindest 90% der Partikel des Aktivmaterials einen Durchmesser von weniger als 6 nm aufweisen.

[0042] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind zumindest 75%, bevorzugt zumindest 80%, besonders bevorzugt zumindest 85%, insbesondere bevorzugt zumindest 90% der Partikel des Aktivmaterials aus einer Legierung gebildet, die sowohl das Aktivmetall als auch das Promotormetall enthält.

[0043] Die Erfinder nehmen an, dass die hohe Aktivität des Katalysators bei gleichzeitig hoher Selektivität insbesondere durch die spezifische Verteilung der aktiven Komponenten in der Schale und die geringe Größe der Partikel des Aktivmaterials begünstigt wird, wobei für diffusionsgesteuerte Reaktionen eine große katalytische Oberfläche zur Verfügung steht, was die Aktivität des Katalysators vorteilhaft beeinflusst.

[0044] Neben dem Aktivmetall und dem Promotormetall kann der Katalysator auch noch weitere Metalle bzw. Metallverbindungen enthalten. Geeignete Metallverbindungen sind beispielsweise Alkalimetallverbindungen, wie Natrium- oder Kaliumverbindungen. Diese Verbindungen der weiteren Metalle liegen bevorzugt in Form ihrer Oxide auf dem Träger vor.

[0045] Die Partikelgröße sowie die Partikelgrößenverteilung des Aktivmaterials lässt sich beispielsweise mit Hilfe ermitteln, auf welchen die Anzahl und die Größe der Partikel des Aktivmaterials ermittelt und die entsprechenden Werte statistisch ausgewertet werden. Es werden mindestens 150 Partikel anhand elektronenmikroskopischer Aufnahmen mit einem Vergrößerungsfaktor von 150.000 ausgewertet. Als Partikeldurchmesser wird die längste aus den elektronenmikroskopischer Aufnahmen ersichtliche Dimension der Partikel vermerkt.

[0046] Bevorzugt weisen die Partikel des Aktivmaterials des Katalysators einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser (ungewichtetes arithmetisches Mittel) von weniger als 5,5 nm, besonders bevorzugt weniger als

4,5 nm auf.

[0047] Der Anteil der Partikel, die aus einer Legierung gebildet werden, die sowohl das Aktivmetall als auch das Promotormetall enthalten, lässt sich im Fall von Palladium als Aktivmetall und Silber als Promotormetall mit Hilfe der Adsorption von Kohlenmonoxid auf der Oberfläche der Partikel des Aktivmaterials und der Auswertung der Intensität der Absorptionsbanden ermitteln. Kohlenmonoxid zeigt bei der Adsorption auf Palladium charakteristische Banden, die jeweils verschiedenen Arten der Koordination des CO an der Oberfläche zugeordnet werden können. Geht man von der Modellvorstellung einer dichtesten Kugelpackung aus, an deren Oberfläche CO-Moleküle gebunden werden, so kann das CO-Molekül an ein einzelnes Palladiumatom gebunden sein (top), zwei Palladiumatome überbrücken (bridge) oder drei Palladiumatome überbrücken (hollow). Das Kohlenmonoxid wird bevorzugt in der Weise adsorbiert, dass es an drei Palladiumatomen adsorbiert wird, also auf Lücke in der Packung der Palladiumatome angeordnet ist. Erst bei hohem Bedeckungsgrad werden auch die energetisch ungünstigeren Positionen (top und bridge) besetzt. Werden Silberatome in das Palladium eingeführt, stehen weniger Positionen zur Verfügung, an denen das CO auf Lücke mit drei Palladiumatomen koordinieren kann, wodurch mit zunehmendem Silbergehalt die Positionen bevorzugt werden, an denen das CO lediglich an einem Palladiumatom koordiniert ist (top). Bei einem konstanten Bedeckungsgrad der Partikel des Aktivmaterials ändert sich also das Verhältnis der Intensität der Banden, die der Adsorption auf Lücke (hollow) bzw. an ein einzelnes Palladiumatom (top) zugeordnet werden können. Aus dem Verhältnis der Intensitäten kann also umgekehrt auf den Legierungsgrad zurückgeschlossen werden. Ferner ändert sich die Wellenzahl, bei der eine Adsorption eines CO-Moleküls an ein einzelnes Palladiumatom beobachtet werden kann, in Abhängigkeit vom Legierungsgrad. Bei reinem Palladium wird die Bande für die Adsorption eines CO-Moleküls an ein einzelnes Palladiumatom (top) bei 2070–2065 cm^{-1} beobachtet. Mit zunehmendem Legierungsgrad wird eine Verschiebung zu Wellenzahlen im Bereich von 2055–2050 cm^{-1} beobachtet.

[0048] Beim erfindungsgemäßen Katalysator ist vorzugsweise sowohl das Aktivmetall als auch das Promotormetall in einer sehr dünnen Schale konzentriert. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind zumindest 90 Gew.-% des Aktivmetalls in einer Schale des Trägers enthalten, die gemessen von der Außenfläche des Trägers (bzw. der Beschichtung) eine Schichtdicke von höchstens 250 μm , vorzugsweise höchstens 200 μm , besonders bevorzugt 150 μm aufweist. Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung liegt auch das (die) Promotormetall(e) in der vorstehenden Verteilung vor. Die Erfinder nehmen an, dass durch die sehr dünne Schale und der spezifischen Verteilung der aktiven Komponenten die hohe Selektivität des Katalysators erreicht wird, da die in den Katalysator eindiffundierenden Moleküle, beispielsweise Acetylen oder Ethylen, nur sehr kurzzeitig mit dem Aktivmaterial in Kontakt gelangen können.

[0049] Innerhalb der vom Aktivmaterial, d. h. Aktivmetall und Promotormetall, bevorzugt Palladium und Silber, gebildeten Schale, weist das Aktivmetall bevorzugt ein sehr deutlich ausgeprägtes Konzentrationsmaximum auf am äußeren Rand der Schale auf. Mit anderen Worten liegt die höchste Konzentration des (der) Aktivmetalle, und vorzugsweise auch des (der) Promotormetalle, nach dieser besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform innerhalb von 80 μm , vorzugsweise 60 μm , insbesondere 50 μm gerechnet von der Oberfläche (Außenfläche) des Trägers (bzw. der Beschichtung). Besonders bevorzugt liegt die höchste Konzentration unmittelbar an der Oberfläche des Trägers (bzw. der Beschichtung) und nimmt zum Inneren des Trägers (bzw. der Beschichtung) hin ab.

[0050] Mit dem oben beschriebenen Verfahren kann erreicht werden, dass sowohl das Aktivmetall als auch das Promotormetall innerhalb einer sehr dünnen Schale im Trägermaterial konzentriert werden kann. Bevorzugt ist dabei, dass beim erfindungsgemäßen Katalysator das Aktivmetall und das Promotormetall im Volumen des Trägers ein gemeinsames Konzentrationsmaximum am äußeren Rand des Trägers (siehe oben) ausbilden.

[0051] Die Partikelgrößenverteilung des Aktivmaterials, insbesondere des Aktivmetalls (z. B. Palladium) und vorzugsweise auch des Promotormetalls (z. B. Silber), weist nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform ein Maximum mit einer Halbwertsbreite von weniger als 4 nm auf. Die Halbwertsbreite lässt sich ermitteln, indem die Anzahl der Partikel gegen deren Durchmesser aufgetragen wird, sodass eine Kurve mit einem Maximum der Partikelgrößenverteilung erhalten wird. Die Halbwertsbreite entspricht dann der Breite des Peaks des Maximums in 50% seiner Höhe, gemessen vom Nullwert aus.

[0052] Die Verteilung des Aktivmetalls und des Promotormetalls im Träger lässt sich ermitteln, indem ein Schnitt des Katalysators hergestellt wird, beispielsweise indem der Träger entsprechend angeschliffen wird. Im Elektronenmikroskop lässt sich dann die räumliche Verteilung des Aktivmetalls bzw. des Promotormetalls mit Hilfe der WDX-Spektroskopie (Wellenlängendispersive Röntgenbeugung) ermitteln. Dabei wird ein Messkopf

über die Probe hinweg geführt, der sensitiv auf das Aktivmetall, bevorzugt Palladium, bzw. das Promotormetall, bevorzugt Silber, ist, sodass deren Verteilung in der Fläche ermittelt werden kann.

[0053] Die Elektronenstrahl-Mikrosonde ist eine Kombination aus Rasterelektronenmikroskop (REM) und Röntgenfluoreszenzspektrometer. Ein fein fokussierter Elektronenstrahl trifft auf die Probe. Wie beim REM kann dieser Strahl zur Abbildung der Probe benutzt werden. Damit kann der Experimentator ein vergrößertes Sekundärelektronenbild der Probe erzeugen und darin die Stelle suchen, an der er messen will (daneben besitzt die Jeol-Sonde auch eine Kamera, die ein lichtoptisches Bild mit 500facher Vergrößerung liefert). Es können an dieser Stelle die vorhandenen Elemente identifiziert und ihre Massenkonzentration bestimmt werden. Die Identifizierung der Elemente und die Bestimmung der Konzentrationen erfolgt folgendermaßen: Der Elektronenstrahl trifft an der Meßstelle auf die Probe und dringt in das Material ein. Die Eindringtiefe liegt in der Größenordnung von 1 bis 3 µm und kann durch die Anregungsspannung des Elektronenstrahls verändert werden (bei höherer Anregungsspannung ist die Eindringtiefe größer). Die eingestrahlenen Elektronen Wechselwirken mit den Atomen der Probe. Dabei werden die Elektronen abgebremst und es wird ein kontinuierliches Bremspektrum ausgestrahlt, dessen Obergrenze durch die Anregungsspannung des Elektronenstrahls bestimmt ist. Daneben tritt folgender Prozeß auf: Ein Elektron schlägt aus der Elektronenhülle eines Atoms ein Elektron heraus. Dadurch entsteht in einer Schale (im Bohrmodell betrachtet) ein Loch, das sofort wieder durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt wird. Dieses Elektron gibt dabei in Form eines Röntgenphotons die Energie ab, die der Energiedifferenz der beiden Schalen entspricht. Das ausgesandte Photon kann von einem Elektron aus der Elektronenhülle absorbiert werden, das dann als „Augerelektron“ die Hülle verlässt, oder die Elektronenhülle verlassen und aus der Probe austreten. Die Gesamtheit der so erzeugten und aus der Probe austretenden Röntgenphotonen bildet das sogenannte "charakteristische Röntgenspektrum", das aus Linien mit diskreten Energien besteht. Da die Energieniveaus der Elektronen für jedes Element charakteristisch sind, kann aus den Energien der charakteristischen Linien bestimmt werden, welche Elemente in der Probe sind. Zusätzlich lässt sich aus den Intensitäten der Linien bestimmen, in welchen Konzentrationen die Elemente vorliegen.

[0054] Um diese Identifizierung der Elemente und die Bestimmung ihrer Konzentrationen vorzunehmen, muß die isotrop aus der Probe austretende Röntgenstrahlung analysiert werden.

[0055] Dieses wurde mit Hilfe der Wellenlängendispersiven Analyse (WDX) durchgeführt: Von der emittierten Röntgenstrahlung wird ein Strahlenbündel ausgeblendet, so dass es auf einen Analysatorkristall eines Spektrometers fällt. Je nach Orientierung dieses Kristalls zur einfallenden Strahlung wird von der Oberfläche eine feste Wellenlänge reflektiert (Bragg-Bedingung) und der reflektierte Strahl mit einem Detektor (Gasdurchflusszähler, Szintillationszähler) registriert.

[0056] Bevorzugt enthält der Katalysator das Aktivmetall, insbesondere Palladium, in einer Menge im Bereich von 0,001 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 0,8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Katalysators oder der Beschichtung.

[0057] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Katalysator das Promotormetall, insbesondere Silber, in einer Menge von 0,001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 0,8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Katalysators oder der Beschichtung.

[0058] Der Katalysator umfasst einen porösen anorganischen Träger, wobei an sich alle üblichen Trägermaterialien ausgewählt werden können. Bevorzugt ist das anorganische Trägermaterial aus der Gruppe ausgewählt, die aus Aluminiumsilikaten, SiO₂, Al₂O₃, Zeolithen, Kieselgur, TiO₂, ZrO₂, ZnO, SiC sowie deren Gemischen gebildet ist. Prinzipiell eignen sich neben den hier genannten alle chemisch inerten, abriebsstabilen und temperaturstabilen Trägermaterialien.

[0059] Bevorzugt wird als anorganisches Trägermaterial Al₂O₃, besonders bevorzugt α-Al₂O₃ verwendet.

[0060] Bevorzugt weist der Katalysator eine spezifische Oberfläche, gemessen nach BET, von 1 bis 80 m²/g, bevorzugt 2 bis 45 m²/g auf.

[0061] Der Katalysator weist ferner bezogen auf das Palladium bevorzugt eine CO-Adsorption im Bereich von 1.000 bis 5.000 µmol/g auf.

[0062] Ein Verfahren zur Messung der CO-Adsorption wird weiter unten beschrieben.

[0063] Der Katalysator kann an sich in beliebiger Form bereitgestellt werden, wobei eine Ausbildung als Formkörper (oder Beschichtung, siehe oben) bevorzugt ist. Möglich sind dabei alle dem Fachmann bekannten Geometrien wie beispielsweise Kugeln, Zylinder, Tabletten, Sterne, sowie die entsprechenden Hohlkörper. Geeignet für Beschichtungen sind beispielsweise alle hochgebrannten keramischen oder metallischen Träger mit beliebig ausgeformten Kanälen oder hochgebrannte Formkörper z. B. Ringe.

[0064] Bevorzugt ist der Formkörper als Kugel oder Tablette ausgebildet, da sich bei dieser Formgebung die Schicht des Aktivmaterials sehr präzise ausbilden lässt. Der Größe der Formkörper variiert dabei in Abhängigkeit von den jeweiligen Prozessbedingungen und kann vom Fachmann leicht angepasst werden. Die Formkörper können mit einheitlicher Formgebung oder als Mischungen verschiedener Geometrien verwendet werden.

[0065] Bevorzugt ist eine Beschichtung, da die maximale Schicht des Aktivmaterials bzw. die maximale Eindringtiefe der Imprägnierlösung mit den Aktiv- und Promotormetallen durch diese vorgegeben werden kann.

[0066] Die Abmessungen der Formkörper werden im für derartige Anwendungen geeigneten Bereich gewählt. Geeignet sind beispielsweise Kugeln mit einem Durchmesser von 1 bis 20 mm, bevorzugt 2 bis 15 mm oder Tabletten mit einem Durchmesser sowie einer Höhe im Bereich von 1 bis 20 mm, bevorzugt 2 bis 15 mm.

[0067] Der Katalysator kann neben dem zumindest einen Promotormetall aus den Elementen der Gruppe 1B des Periodensystems der Elemente, insbesondere Silber, auch noch weitere Promotoren enthalten. Der weitere Promotor ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet ist aus den Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle.

[0068] Der erfindungsgemäße Katalysator weist eine hohe Aktivität und Selektivität bei der Hydrierung acetylenischer Verbindungen in Kohlenwasserstoffströmen auf. Die Erfindung betrifft daher nach einem Aspekt auch die Verwendung des oben beschriebenen Katalysators zur selektiven Hydrierung acetylenischer Kohlenwasserstoffe in Kohlenwasserstoffströmen. Es sind jedoch auch andere Verwendungen des erfindungsgemäßen Katalysators erfasst, insbesondere andere Selektivhydrierungen wie zum Beispiel von Dienen.

[0069] Der erfindungsgemäße Katalysator eignet sich insbesondere für die selektive Hydrierung von Alkinen und Dienen mit einer Kohlenstoffzahl von 2 bis 5, insbesondere in Gemischen von Kohlenwasserstoffen, wie sie beim Cracken erhalten werden. Das Hydrieren kann in der Gasphase oder auch in einer gemischten gasförmigen und flüssigen Phase durchgeführt werden. Derartige Verfahren sind dem Fachmann an sich bekannt. Die Reaktionsparameter, beispielsweise der Kohlenwasserstoffdurchsatz, die Temperatur und der Druck werden analog zu bekannten Verfahren gewählt.

[0070] Insbesondere eignet sich der Katalysator für die selektive Hydrierung von Acetylen in Ethylenströmen (C2) sowie von Propin in Propylenströmen (C3).

[0071] Der Wasserstoff wird geeignet in der 0,8 bis 5-fachen, vorzugsweise 0,95 bis 2-fachen Menge der zum stöchiometrischen Umsatz erforderlichen Menge eingesetzt.

[0072] Das Hydrierverfahren kann einstufig oder auch mehrstufig erfolgen.

[0073] Für die selektive Hydrierung von Acetylen in C2-Strömen zu Ethylen kann beispielsweise eine Raumgeschwindigkeit des C2-Stroms bezogen auf das Katalysatorvolumen im Bereich von 500 bis 10.000 m³/m³, eine Temperatur von 0 bis 250°C und ein Druck von 0,01 bis 50 bar eingestellt werden.

[0074] Bei der selektiven Hydrierung von Propin in C3-Strömen werden bei einer Führung als Gasphasenverfahren vergleichbare Parameter eingestellt, wie bei der selektiven Hydrierung von Acetylen. Wird das Verfahren mit einer gemischten gas/flüssig-Phase durchgeführt, beträgt die Raumgeschwindigkeit geeignet 1 bis 50 m³/m³.

[0075] Die Erfindung wird im Weiteren unter Bezugnahme auf die verwendeten Untersuchungsmethoden, Beispiele und Figuren näher erläutert. Diese dienen nur zur Veranschaulichung und beschränken die Erfindung dabei in keiner Weise. Dabei zeigt:

[0076] **Fig. 1:** verschiedene IR-Spektren von Proben eines Katalysators mit unterschiedlichem Verhältnis Ag/Pd, auf welchem CO adsorbiert wurde;

[0077] [Fig. 2](#): eine Größenverteilung der Partikel des Aktivmaterials von zwei erfindungsgemäßen Katalysatoren sowie einem Vergleichskatalysator;

[0078] [Fig. 3](#): ein wellenlängendispersives Röntgenspektrum (WDX) eines erfindungsgemäßen Katalysators.

1. Untersuchungsmethoden

1.1. Bestimmung der Größenverteilung der Partikel des Aktivmaterials

[0079] Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erfolgt mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Zur Vorbereitung werden die Proben zunächst reduziert. Dazu wird eine Probe des Katalysators in seiner oxidischen Form unter Helium (100 ml/min) auf 80°C geheizt und für 30 min getrocknet. Danach wird die Probe bei dieser Temperatur für 1 Stunde im Wasserstoffstrom (10 ml/min) reduziert. Die so erhaltenen Proben werden direkt in das Elektronenmikroskop überführt. Dazu werden die Proben mit Ultraschall behandelt und abgelöste Teilchen auf einem Grid gesammelt. Jeweils 7 Bilder werden zur Partikelanalyse herangezogen. Je nach Kontrastunterschied zwischen den Partikeln des Aktivmaterials und dem Trägermaterial werden die Aufnahmen mittels handelsüblicher Bildbearbeitungssoftware nachgearbeitet. Dies hat keinen Einfluss auf die Anzahl und Größe der Partikel. In Abständen von 1 nm wurden die Anzahl und Größe der Partikel ausgezählt. Es werden mindestens 150 Partikel bei einem Vergrößerungsfaktor von 150.000 gemessen (siehe oben).

1.2. Elektronenstrahl-Mikrosonde mit Wellenlängendispersive Röntgenbeugung (WDX)

[0080] Der Katalysator wurde zunächst in Harz eingebettet und anschließend bis zu der Stelle, an der gemessen werden soll abgeschliffen. Dazu werden Siliziumcarbid-Scheiben mit einer Körnung zwischen 100–4000 (4000 zu letzt) und das Schmiermittel Isopropanol verwendet.

[0081] Die Mikrosonde JXA8900 von Jeol, mit der die Messungen an den Katalysatoren durch geführt wurden, besitzt 5 wellenlängendispersive Spektrometer, die jeweils 2 verschiedene Analysatoren besitzen, welche softwaregesteuert gewechselt werden können. Damit ist es möglich, bis zu 5 Röntgenlinien gleichzeitig zu messen. Durch die gleichzeitige Messung ist man sicher, dass die Röntgenlinien tatsächlich von der gleichen Probenstelle stammen.

[0082] Bei der Messung der Katalysatoren war es möglich, die Linien Pd L α 1, Ag L β 1, Al K α , O K α und C K α gleichzeitig zu messen.

[0083] Die Strahlparameter der Messung waren:

Strahlspannung 20 kV

Strahlstrom 20 nA

Messzeit:

Peakposition: 300 s

Untergrund 150 s; es wurde jeweils an zwei Untergrundpositionen gemessen.

[0084] Für andere Elemente werden die entsprechenden verfügbaren Linien zur Messung herangezogen.

1.3. CO-Adsorption

[0085] Zur Bestimmung der CO-Adsorption wird die Probe in einer Probenkammer zunächst bei 400°C in einem Gemisch aus 80% N $_2$ und 20% O $_2$ für 1 Stunde oxidiert, um organische Verunreinigungen zu entfernen. Anschließend wird die Probe bei der gleichen Temperatur zunächst 30 min mit reinem N $_2$ gespült und dann für 1 Stunde im Wasserstoffstrom (40 ml/min) reduziert. Die so vorbereitete Probe wird mit CO umgesetzt. Dazu werden 5 Pulse (15 mbar) CO in die Probenkammer eingeleitet und nach 15 Minuten wird die Kammer mit Wasserstoff gespült. Die Probe wird 30 Minuten bei 400°C unter einer Wasserstoffatmosphäre gehalten. Das adsorbierte CO reagiert dabei quantitativ mit Wasserstoff zu Methan. Die Menge des entstandenen Methans kann mit Hilfe eines FID ermittelt werden.

1.4. Bestimmung des Pd/Ag Legierungsanteils

[0086] Die Bestimmung des Pd/Ag Legierungsanteils erfolgt durch Messung der Art der CO-Bindung auf der Katalysatoroberfläche. Die Probenvorbereitung erfolgt analog wie bei der Messung der CO-Adsorption, jedoch ohne Reduktion des gebundenen CO zu Methan. Nach Einleiten des CO in die Messkammer wird die Probe

während 60 min auf Raumtemperatur abgekühlt. Die mit CO belegten Katalysatorproben werden anschließend im IR-Spektrometer vermessen. Die im IR-Transmissionsspektrum beobachteten Peaks lassen sich verschiedenen Bindungszuständen des CO-Moleküls an die Palladiumschicht zuordnen. Bei einer reinen Palladiumoberfläche liegt das Peakmaximum bei linearer Bindung (linear, "top" (1)) des CO-Moleküls bei 2065–2070 cm^{-1} , bei überbrückender Bindung (bridge(edge)b(e)) bei 1950–1965 cm^{-1} und bei mehrfacher Überbrückung (hollow(h)) bei ca. 1910 cm^{-1} . Bei einer Legierung mit Silber verschieben sich die Peaks entsprechend. Aus dem Peakverhältnis des "top" bei der Wellenzahl der reinen Palladiumprobe und bei der Wellenzahl der Probe mit Silber und Palladium sowie dem Flächenverhältnis $1/((h + b(e)))$ lässt sich dann der Legierungsgrad bestimmen. Anhand des relativen Verhältnisses der jeweiligen Peakflächen $1/((h + b(e)))$ kann man die Legierungsbildung abschätzen: Je größer dieses Verhältnis, desto höher der Anteil an legierten Metallpartikeln.

[0087] Bei einer Legierung mit Silber kommt es zu einer charakteristischen Verschiebung der Lage der Peaks. Aus dem Peakverhältnis für linear gebundenes CO bei der Wellenzahl der reinen Palladiumprobe und bei der Wellenzahl der Probe mit Silber und Palladium lässt sich dann der Legierungsgrad bestimmen. Dazu wird der Beitrag des jeweiligen Peaks bei zur Gesamtfläche des an top Peaks bestimmt.

[0088] [Fig. 1](#) zeigt beispielhaft ein IR-Spektrum von Katalysatorproben mit unterschiedlichem Verhältnis Ag/Pd, auf welchen CO adsorbiert wurde. Man erkennt deutlich, dass im Vergleich zum reinen Pd-Katalysator bei beiden bimetallic Proben der Anteil an linear gebundenem CO erhöht ist. Besonders augenscheinlich ist das bei der Probe mit der erhöhten Metallbeladung (blaue Kurve). Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch die Zulegierung von Silber weniger hollow und bridge Plätze (3 bzw. 2 zusammenhängende Pd Oberflächenatome) für die Adsorption von CO zur Verfügung stehen. Die Adsorption von CO auf den bimetallic Katalysatoren erfolgt daher überwiegend in einer linearen Geometrie auf isolierten Pd Oberflächenatomen.

1.5. Spezifische Oberfläche (BET)

[0089] Die Bestimmung erfolgt nach der BET-Methode gemäß DIN 66131; eine Veröffentlichung der BET-Methode findet sich auch in J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938).

2. Beispiele

2.1. Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators (A)

[0090] In einem 0,5 l Glaskolben werden 3 ml einer 8,0 Gew.-% wässrigen Silbernitratlösung vorgelegt und mit 390 ml einer 0,069 Gew.-% Palladiumacetatlösung in Aceton versetzt. Die Mischung wird bei Raumtemperatur 10 min gerührt. Die erhaltene Lösung wird mittels eines Kugelcoaters auf 500 g Tabletten aus Aluminiumoxid mit Abmessungen von 2 × 4 mm aufgetragen. Die beschichteten Trägerkörper werden bei 80°C für 1 Stunde unter einem Stickstoffstrom getrocknet und anschließend unter Luft bei 300°C für 3 Stunden kalziniert. Der Katalysator A hat CO-Adsorption 3600 $\mu\text{mol CO/g Pd}$.

2.2 Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators (B)

[0091] 390 ml einer 0.069 Gew.-% Palladiumacetatlösung in Aceton werden bei Raumtemperatur mit 12 ml destilliertem Wasser versetzt und 10 Minuten gerührt. Die Lösung wird mittels eines Kugelcoaters auf 500 g Tabletten aus Aluminiumoxid mit Abmessungen von 2 × 4 mm aufgetragen. Die beschichteten Trägerkörper werden bei 80°C für 1 Stunde unter einem Stickstoffstrom getrocknet und anschließend unter Luft bei 300°C für 3 Stunden kalziniert. Der Katalysator B hat eine CO-Adsorption von 7400 $\mu\text{mol CO/g Pd}$.

2.3 Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators (C)

[0092] In einem 0.5 l Glaskolben werden 4 ml einer 32.2 Gew.-% wässrigen Silbernitratlösung vorgelegt und mit 570 ml einer 0.08 Gew.-% Palladiumacetatlösung in Aceton versetzt. Die Mischung wird bei Raumtemperatur 10 min gerührt. Die erhaltene Lösung wird mittels eines Kugelcoaters auf 500 g Kugeln aus Aluminiumoxid mit Durchmessern von 2–4 mm aufgetragen. Die beschichteten Trägerkörper werden bei 80°C für 1 Stunde unter einem Stickstoffstrom getrocknet und anschließend unter Luft bei 300°C für 3 Stunden kalziniert. Der Katalysator C hat eine CO-Adsorption von 2200 $\mu\text{mol CO/g Pd}$.

2.4 Herstellung des Vergleichskatalysators (D)

[0093] 150 ml Lösung, die Palladiumnitrat (0.072 Gew.-%) und Silbernitrat (0.08 Gew.-%) enthält, werden auf

250 g Tabletten aus Aluminiumoxid mit Abmessungen von 2 × 4 mm mittels eines Kugelcoaters aufgetragen. Anschließend wurde wie in Beispiel 2.1 getrocknet und kalziniert, d. h. die beschichteten Trägerkörper wurden für 1 Stunde bei 80°C unter einem Stickstoffstrom getrocknet und anschließend bei 300°C für 3 h kalziniert. Der Katalysator D hat eine CO-Adsorption von 700 µmol CO/g Pd.

2.5 Herstellung des Vergleichskatalysators (E)

[0094] 150 ml Lösung, die Palladiumnitrat (0.072 Gew.-%) enthält, werden auf 250 g Tabletten aus Aluminiumoxid mit Abmessungen von 2 × 4 mm mittels eines Kugelcoaters aufgetragen. Die beschichteten Trägerkörper werden für 1 Stunde bei 80°C unter einem Stickstoffstrom getrocknet und anschließend bei 300°C für 3 h kalziniert.

2.6 Herstellung des Vergleichskatalysators (F)

[0095] Dieses Beispiel wurde auf der Grundlage von Beispiel 1 aus der EP 0 780 155 durchgeführt. 150 ml salpetersauren Lösung, die Palladiumnitrat (0.09 Gew.-%) und Silbernitrat (0.135 Gew.-%) enthält, werden auf 250 g Tabletten aus Aluminiumoxid mit Abmessungen von 2 × 4 mm aufgesprüht. Die beschichteten Trägerkörper werden für 1 Stunde bei 120°C und anschließend unter Luft bei 750°C für 3 h kalziniert.

2.7 Vergleich der Partikelgrößenverteilung

[0096] Wie in [Fig. 2](#) zu erkennen ist, weist der erfindungsgemäße Katalysator sowohl auf dem tablettenförmigen (Beispiel 2.1.) Trägermaterial, als auch auf dem kugelförmigen Trägermaterial (Beispiel 2.3.) eine enge Partikelgrößenverteilung mit einem Maximum bei ca. 3,5 nm auf. Der Vergleichskatalysator D (Beispiel 2.4.) hat eine sehr breite Partikelgrößenverteilung und nur ein lokales Maximum bei etwa 5,5 nm. Der erfindungsgemäße Katalysator liegt damit in einer genau definierten, engen Größenverteilung vor. Dies gewährleistet konstante Eigenschaften im Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysators bei der Hydrierung acetylenischer Kohlenwasserstoffe. Die enge Partikelgrößenverteilung ermöglicht auch im Vergleich zu bimetallicischen Katalysatoren mit Pd/Ag, wie z. B. nach der EP 0 780 155, Beispiel 1 hergestellten Katalysatoren ein breiteres Temperaturfenster (ΔT), höhere Selektivitäten und Lebensdauer.

2.8 Ermittlung des Betriebstemperaturfensters und der Selektivität

[0097] 25 ml Katalysator werden in einen beheizten Rohrreaktor eingefüllt und bei GHSV 7000 h⁻¹ und 500 psig Druck getestet. Der Katalysator wird zuerst in Wasserstoff bei 94°C für eine Stunde reduziert, dann wird der Test gestartet.

[0098] Die Roh-Gaszusammensetzung 1500 ppm C₂H₂, 300 ppm CO, 20% H₂, 85 ppm C₂H₆, 45% C₂H₄, der Rest ist CH₄.

[0099] Die Temperatur wird erhöht bis die cleanup-Temperatur erreicht wird. Die clean-up Temperatur ist die Temperatur bei der eine C₂H₂ Konzentration < 25 ppm im Austrittsgas gemessen wird.

[0100] Anschließend wird die Temperatur in 3°C-Schritten bis zur runaway-Temperatur erhöht. Die runaway-Temperatur ist als die Temperatur definiert, bei der Exothermie auftritt und der Wasserstoff-Verbrauch > 4% ist.

[0101] Der Umsatz wird folgendermaßen berechnet:

$$C_2H_2 \text{ Umsatz} = (\text{ppm } C_2H_2 \text{ Eintritt} - \text{ppm } C_2H_2 \text{ Austritt}) / (\text{ppm } C_2H_2 \text{ Eintritt})$$

Die Selektivität wird folgendermaßen berechnet:

$$C_2H_2 \text{ Selektivität} = (\text{ppm } C_2H_2 \text{ Eintritt} - \text{ppm } C_2H_2 \text{ Austritt} - \text{ppm } C_2H_6 \text{ Austritt} + \text{ppm } C_2H_6 \text{ Eintritt}) / (\text{ppm } C_2H_2 \text{ Eintritt})$$

Tabelle 1: Vergleich des Temperaturfensters und der Selektivität bei der Hydrierung von Acetylen.

	Katalysator A	Katalysator B	Katalysator C	Katalysator D (Vergleich)	Katalysator E (Vergleich)
Pd Anteil (Gew.-%)	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02
Ag Anteil (Gew.-%)	0,03	-	0,17	0,03	
Clean-up Temperatur (°C)	53	51	50	49	48
Runaway Temperatur (°C)	84	69	75	55	57
Selektivität (%) bei der Clean-up Temperatur	90	63	79	23	-8
ΔT (°C)	31	18	15	6	9

2.8 Verteilung der katalytisch aktiven Elemente in den Katalysatorpartikeln

[0102] **Fig. 3** zeigt die Verteilung der katalytisch aktiven Elemente Palladium und Silber in der Schale des Katalysators. Dabei sind wie im WDX Spektrum zu sehen, die Elemente Silber und Palladium beide bis zu einer Schalentiefe von 150 μm auf dem Katalysator durchgängig enthalten. Die hohe Anreicherung von Silber und Palladium am äußeren Schalenrand wirkt sich günstig auf die Leistungsfähigkeit des Katalysators aus.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 3119850 [0004]
- US 5648576 [0005]
- EP 0064301 [0006]
- EP 0780155 [0007, 0095, 0096]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- DIN 66131 [0089]
- J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938) [0089]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, insbesondere für die selektive Reduktion acetylenischer Verbindungen in Kohlenwasserstoffströmen, wobei:
 - eine Imprägnierlösung bereitgestellt wird, welche als Lösungsmittel ein Gemisch aus Wasser und zumindest einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel enthält, in welchem zumindest eine Aktivmetallverbindung, welche ausgewählt ist aus Verbindungen der Elemente der Gruppe 8 des Periodensystems der Elemente, sowie vorzugsweise zumindest eine Promotormetallverbindung, welche ausgewählt ist aus Verbindungen der Elemente der Gruppe 1B des Periodensystems der Elemente, gelöst ist;
 - ein Träger bereitgestellt wird;
 - der Träger mit der Imprägnierlösung imprägniert wird;
 - der imprägnierte Träger kalziniert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei mindestens eine Aktivmetallverbindung und mindestens eine Promotormetallverbindung verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Imprägnierlösung hergestellt wird, indem zumindest eine erste Lösung hergestellt wird, indem die zumindest eine Promotormetallverbindung in Wasser gelöst wird, eine zweite Lösung hergestellt wird, indem die zumindest eine Aktivmetallverbindung in einem organischen Lösungsmittel gelöst wird, und zumindest die erste Lösung mit der zweiten Lösung vereinigt wird, wobei die Imprägnierlösung erhalten wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Verhältnis (v/v) zwischen Wasser und dem zumindest einen organischen Lösungsmittel in der Imprägnierlösung zwischen 9,95:0,05 und 0,05:9,95, vorzugsweise zwischen 0,1:9,9 und 2:8, besonders bevorzugt zwischen 0,1:9,9 und 1:9 gewählt ist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das zumindest eine organische Lösungsmittel ein sauerstoffhaltiges Lösungsmittel ist.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das zumindest eine organische Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe von Ketonen, Estern, Alkoholen und Ethern.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das zumindest eine organische Lösungsmittel einen Siedepunkt bei Normaldruck von weniger als 150°C aufweist.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Kalzinierung des imprägnierten Trägers bei einer Temperatur von weniger als 400°C durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die zumindest eine Promotormetallverbindung und die zumindest eine Aktivmetallverbindung in der Imprägnierlösung in einem molaren Verhältnis im Bereich von 1:1 bis 10:1 enthalten ist.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Menge der Aktivmetallverbindung, berechnet als Metall und bezogen auf das Gewicht des Trägers oder der Beschichtung, zwischen 0,001 und 1 Gew.-% gewählt wird.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Menge der Promotormetallverbindung, berechnet als Metall und bezogen auf das Gewicht des Trägers oder der Beschichtung, zwischen 0,001 und 1 Gew.-% gewählt wird.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Aktivmetallverbindung eine Palladiumverbindung ist.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Promotormetallverbindung eine Silberverbindung oder eine Goldverbindung ist.
14. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die zumindest eine Palladiumverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe von Palladiumacetat, Palladiumacetylacetonat, Palladiumcitrat, Palladiumoxalat sowie deren Mischungen.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Träger während und/oder nach dem Imprägnieren getrocknet wird.

16. Katalysator für die selektive Hydrierung acetylenischer Verbindungen in Kohlenwasserstoffströmen, mit einem Träger und auf dem Träger angeordneten Partikeln eines Aktivmaterials, welches zumindest ein Aktivmetall, welches ausgewählt ist aus den Elementen der Gruppe 8 des Periodensystems der Elemente, und zumindest ein Promotormetall, welches ausgewählt ist aus den Elementen der Gruppe 1B des Periodensystems der Elemente, umfasst, wobei zumindest 90% der Partikel des Aktivmaterials einen Durchmesser von weniger als 6 nm aufweisen.

17. Katalysator nach Anspruch 16, wobei die Partikel des Aktivmaterials, insbesondere des Aktivmetalls und vorzugsweise auch des Promotormetalls einen mittleren Partikeldurchmesser von weniger als 5,5 nm, insbesondere weniger als 4,5 nm aufweisen.

18. Katalysator nach Anspruch 16 oder 17, wobei zumindest 90% des Aktivmaterials in einer Schale des Trägers enthalten ist, die gemessen von der Außenfläche des Trägers eine Schichtdicke von höchstens 250 μm aufweist.

19. Katalysator nach einem der Ansprüche 16 bis 18, wobei die Partikelgrößenverteilung des Aktivmaterials, insbesondere des Aktivmetalls und/oder des Promotormetalls ein Maximum mit einer Halbwertsbreite von weniger als 4 nm aufweist.

20. Katalysator nach einem der Ansprüche 16 bis 19, wobei die höchste Konzentration des (der) Aktivmetalle, und vorzugsweise auch des (der) Promotormetalle, innerhalb von 80 μm , vorzugsweise 60 μm , insbesondere 50 μm gerechnet von der Oberfläche (Außenfläche) des Trägers liegt.

21. Katalysator nach einem der Ansprüche 16 bis 20, wobei der Katalysator das Aktivmetall in einer Menge im Bereich von 0,001 bis 1 Gew.-% enthält.

22. Katalysator nach einem der Ansprüche 16 bis 21, wobei der Katalysator das Promotormetall in einer Menge von 0,001 bis 1 Gew.-% enthält.

23. Katalysator nach einem der Ansprüche 16 bis 22, wobei der Katalysator eine spezifische Oberfläche, gemessen nach BET, von 1 bis 80 m^2/g aufweist.

24. Katalysator nach einem der Ansprüche 16 bis 23, wobei das Aktivmetall Palladium ist.

25. Katalysator nach einem der Ansprüche 16 bis 24, wobei der Katalysator bezogen auf das Palladium eine CO-Adsorption von mindestens 1.000 $\mu\text{mol}/\text{g}$, vorzugsweise im Bereich von 1.000 bis 10.000 $\mu\text{mol}/\text{g}$ aufweist.

26. Verwendung eines Katalysators gemäß einem der Patentansprüche 16 bis 25 für die selektive Hydrierung, insbesondere von acetylenischen Verbindungen in Kohlenwasserstoffströmen.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

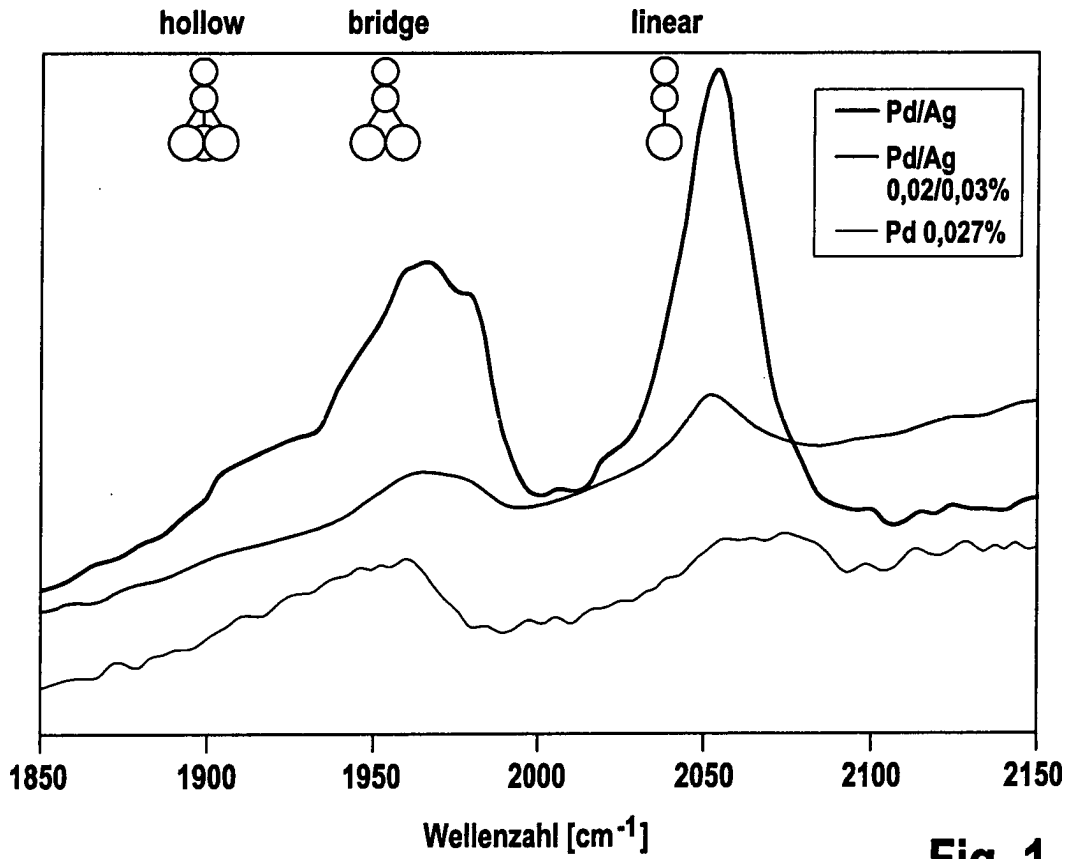


Fig. 1

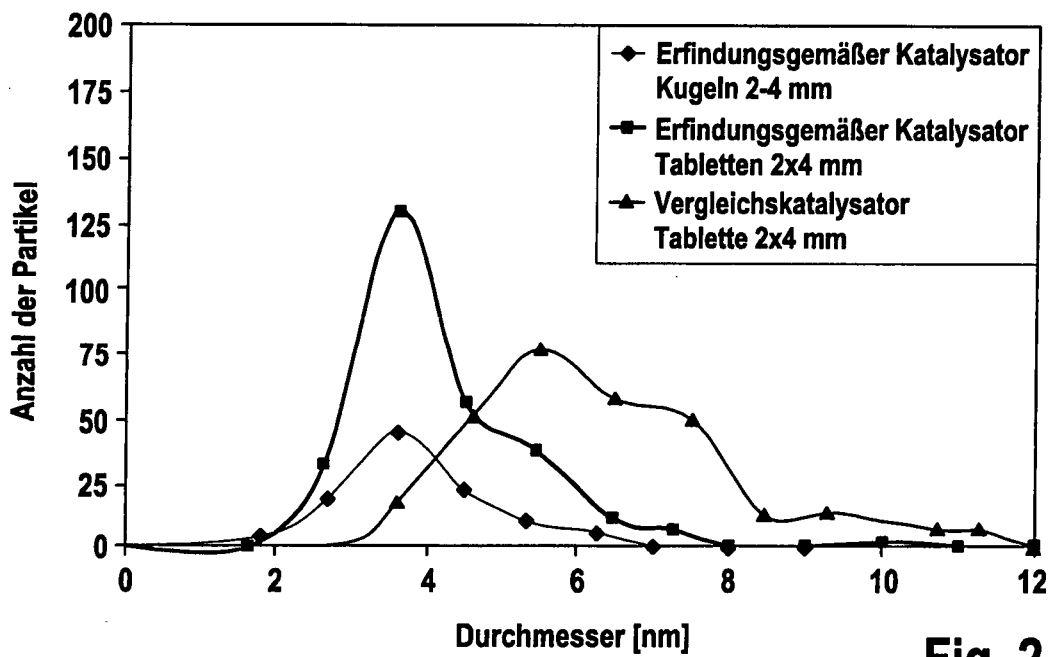


Fig. 2

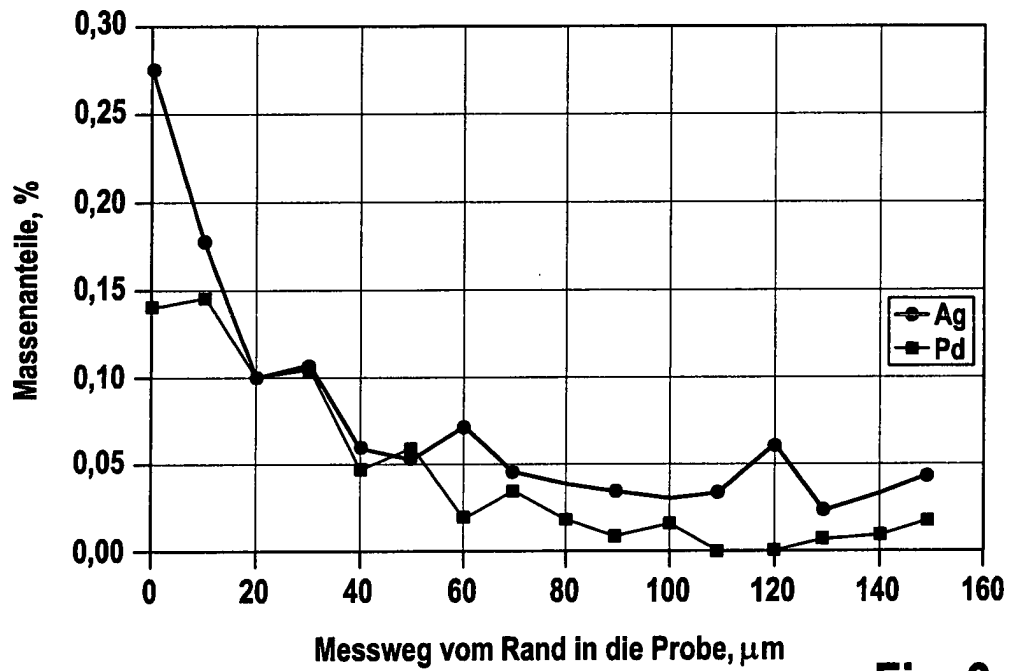


Fig. 3