



<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C10G 70/00, C07C 7/00, 11/02</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/41597</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 24. September 1998 (24.09.98)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/01469 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 13. März 1998 (13.03.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 10 762.1      14. März 1997 (14.03.97)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> FLICK, Klemens [DE/DE]; Am Bildstöckel 16, D-76863 Herxheim (DE). MEISSNER, Ruprecht [DE/DE]; Johann-Georg-Lehmann-Strasse 8, D-67273 Weisenheim (DE). ARTRIP, David, J. [US/US]; 38073 Seven Oaks Avenue, Prairieville, CA 73070769 (US). KUNZ, Fabian [DE/DE]; Von-Ketteler-Strasse 9, D-67112 Mutterstadt (DE). HEFNER, Werner [DE/DE]; In der Teichgewann 20, D-68623 Lampertheim (DE). FESER, Rainer [DE/DE]; Colgensteiner Weg 25, D-67269 Grünstadt (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.  Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> PROCESS FOR PURIFYING MATERIAL FLOWS		
<b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON STOFFSTRÖMEN		
<b>(57) Abstract</b>		
<p>Alkines, dienes, and/or singly unsaturated hydrocarbons; compounds containing sulphur, arsenic and/or antimony; oxygen, hydrogen and/or carbon monoxide are removed from material flows in a total of at most three process steps. In a first process step, after hydrogen has been added to the feed material flow at a hydrogenation catalyst which is largely resistant to compounds containing sulphur, arsenic and/or antimony, alkines, dienes and/or singly unsaturated hydrocarbons are removed by hydrogenation, oxygen which may optionally be present also being at least partially removed by hydrogenation. In a second process step, compounds containing sulphur, arsenic and/or antimony and/or residual oxygen from the first process step are removed by absorption on a contact mass, and/or residual oxygen, carbon monoxide and/or residual hydrogen are at least partially converted catalytically into water and carbon dioxide. Optionally, in a third process step, residual carbon monoxide and/or residual hydrogen from the preceding process steps is/are converted on a contact mass into carbon dioxide and/or water.</p>		
<b>(57) Zusammenfassung</b>		
<p>Alkine, Diene, und/oder einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe; Schwefel, Arsen und/oder Antimon enthaltende Verbindungen; Sauerstoff, Wasserstoff und/oder Kohlenmonoxid werden in insgesamt höchstens drei Verfahrensstufen aus Stoffströmen entfernt, wobei in einer ersten Verfahrensstufe nach Zugabe von Wasserstoff zum Einsatzstoffstrom an einem gegen Schwefel, Arsen und/oder Antimon enthaltende Verbindungen weitgehend beständigen Hydrierkatalysator Alkine, Diene und/oder einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch Hydrierung entfernt werden, wobei auch gegebenenfalls vorhandener Sauerstoff zumindest teilweise durch Hydrierung entfernt wird; in einer zweiten Verfahrensstufe Schwefel, Arsen und/oder Antimon enthaltende Verbindungen und/oder restlicher Sauerstoff aus der ersten Verfahrensstufe an einer Kontaktmasse, durch Absorption entfernt und/oder restlicher Sauerstoff, Kohlenmonoxid und/oder restlicher Wasserstoff zumindest teilweise katalytisch zu Wasser und Kohlendioxid umgesetzt werden; und gegebenenfalls in einer dritten Verfahrensstufe restliches Kohlenmonoxid und/oder restlichen Wasserstoff aus den vorangegangenen Verfahrensstufen an einer Kontaktmasse in Kohlendioxid und/oder Wasser umgewandelt werden.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Verfahren zur Reinigung von Stoffströmen

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Alkinen, Dienen, und/oder einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen; Schwefel, Arsen und/oder Antimon enthaltenden Verbindungen; Sauerstoff, Wasserstoff und/oder Kohlenmonoxid aus Stoffströmen.

10

In vielen verschiedenen chemischen Verfahren wird ein Stoffstrom an einem oder mehreren Katalysatoren zu Reaktionsprodukten umgesetzt. Ein Beispiel eines solchen Verfahrens ist die Polymerisation von Olefinen wie Ethylen oder Propylen an Polymerisationskatalysatoren zum entsprechenden Polyolefin.

15

Diesen Verfahren gemeinsam ist die Verwendung eines Katalysators. Katalysatoren sind in den allermeisten Fällen empfindlich gegen bestimmte Verunreinigungen, sogenannte Katalysatorgifte, deren übermäßiger Kontakt mit dem Katalysator diesen in seinen Eigenschaften, wie Aktivität, Selektivität oder Standzeit beeinträchtigt. In der Regel werden durch das Katalysatorgift aktive Zentren des Katalysators belegt und stehen so nicht mehr zur Katalyse der gewünschten Reaktion zur Verfügung. Bei der Verwendung von Katalysatoren ist daher Sorge dafür zu tragen, daß die Einsatzstoffströme, mit denen die Katalysatoren beaufschlagt werden, keine oder höchstens die Menge an Katalysatorgiften mit sich führen, die bei wirtschaftlich vertretbarem Aufwand zur Entfernung von Katalysatorgiften einen wirtschaftlich zufriedenstellenden Betrieb des Katalysators im Hinblick auf Selektivität, Aktivität und Standzeit ermöglichen. Ein bekanntes Katalysatorgift ist beispielsweise Schwefel für viele metallische Katalysatoren.

20

25

Manche Verunreinigungen, die in Einsatzstoffströmen enthalten sind, schädigen den verwendeten Katalysator zwar nicht dauerhaft, führen aber zu unerwünschten Nebenreaktionen und vermindern so beispielsweise die Produktqualität. Ein Beispiel für derartige Verunreinigungen sind Alkine in Olefinen bei der katalysierten Olefinpolymerisation, die wichtige Produkteigenschaften wie die Molekulargewichtsverteilung, die Stereospezifität der Polymerisation oder die Stabilität der polymeren Produkte beeinträchtigen. Solche Probleme können selbstverständlich auch bei unkatalysierten Reaktionen auftreten.

30

35  
40  
45

## 2

In aller Regel durchläuft ein Einsatzstoffstrom daher vor seinem Einsatz in einer Reaktion ein Reinigungsverfahren zur Abtrennung von Verunreinigungen, die in der betreffenden Reaktion stören würden. Es sind zahlreiche derartige Reinigungsverfahren bekannt, 5 beispielsweise Gaswäscheverfahren mit verschiedenen Lösungsmitteln, Verfahren zur Absorption von Verunreinigungen an Adsorbentien wie etwa Zeolithen oder Aktivkohlen, oder Verfahren, in denen störende Verunreinigungen durch Membranen aus einem Stoffstrom entfernt werden.

10

US-A 4,861,939 lehrt beispielsweise ein Verfahren zur Entarsenierung von Naphtha, bei dem das Naphtha durch Kontakt mit einem Nickeloxid und Nickel enthaltenden Adsorbens von arsenhaltigen Verbindungen weitgehend befreit wird.

15

Verfahren, in denen Katalysatoren eingesetzt werden, um Stoffströme zu reinigen, sind seltener und sind meist nur auf die Entfernung weniger spezieller Verunreinigungen in speziellen Stoffströmen beschränkt. Die hydrierende Entschwefelung von Kohlenwasserstoffen an  $\text{CoO/MoO}_3$ - oder  $\text{NiO/MoO}_3$ -Katalysatoren bei 350 bis 450°C und anschließende Absorption des entstehenden Schwefelwasserstoffs; die Hoch- oder Tieftemperaturkonvertierung von Kohlenmonoxid mit Wasser zu Kohlendioxid und Wasserstoff an  $\text{FeO/Cr}_2\text{O}_3$ - oder  $\text{CoO/MoO}_3$ -Katalysatoren und die Methanisierung von CO und  $\text{CO}_2$  20 mit Wasserstoff an Nickelkatalysatoren stellen die bekanntesten Verfahren dar, sie sind allgemeines Lehrbuchwissen.

25

In Oil & Gas Journal, Ausgabe Oktober 1994, Seiten 50 bis 55, ist der sogenannte "Triple P" oder "Propylene Polishing Process" der 30 Fina Research SA, Feluy, Belgien, beschrieben. Mit diesem Verfahren werden schwefelhaltige Verbindungen, Arsan und Stiban, Sauerstoff, CO und  $\text{CO}_2$  sowie Wasserstoff aus Propylen entfernt, um so hochreines Propylen für die Polymerisation zu erzeugen. Das Verfahren nutzt ein spezielles, nicht im Detail offenbartes 35 Adsorbens zur adsorptiven Entfernung aller Verunreinigungen außer Wasserstoff, wobei dieses Adsorbens zusätzlich als Katalysator der Hydrierung von Propen mit Wasserstoff wirkt und so den Wasserstoff katalytisch entfernt.

40

In einem Vortrag von D. J. Artrip, C. Herion und R. Meissner auf der Konferenz "MetCon '93", Session Four, in Houston, Texas, USA, wurde am 27.05.1993 ein vierstufiges Verfahren zur Entfernung von verschiedenen Verunreinigungen aus Olefinströmen für Polymerisationsreaktionen offenbart. In diesem Verfahren werden in einem 45 ersten Schritt arsen- und schwefelhaltige Verbindungen an einem aus Kupfer- und Zinkoxiden bestehenden Adsorbens absorbiert. In einem zweiten Schritt werden Acetylene und Diene nach Zugabe

einer zu ihrer Hydrierung ausreichenden Menge Wasserstoff an einem palladiumhaltigen Katalysator zu Olefinen hydriert. Im dritten Verfahrensschritt wird vorhandener Sauerstoff an einem metallischen Kupferkontakt entfernt. Dieser Verfahrensschritt ist ein gemischter Verfahrensschritt, bei dem Sauerstoff entweder unter Kupferkatalyse mit Rest-Wasserstoff oder vorhandenem Kohlenmonoxid zur Wasser oder Kohlendioxid reagiert, oder vom metallischen Kupfer unter Bildung von Kupferoxid absorbiert wird. Im vierten und letzten Verfahrensschritt wird noch vorhandenes Rest-Kohlenmonoxid an einem Kupferoxidkatalysator zu Kohlendioxid umgewandelt, wobei das Kupferoxid allmählich zu metallischem Kupfer reduziert wird. Im gleichen Verfahrensschritt wird etwaiger Rest-Wasserstoff ebenfalls zu Wasser oxidiert. Der nach diesem vierstufigen Reinigungsverfahren vorhandene Gehalt des Olefins an Wasser und Kohlendioxid kann mit konventionellen Techniken entfernt werden. Dieses vierstufige Verfahren weist den Nachteil auf, daß ein Alkin- oder Dienegehalt des Einsatzstoffstroms im ersten Verfahrensschritt zu zunehmenden Ablagerungen in den Apparaten, dem sogenannten "Fouling", das bis zur Blockierung der Apparate gehen kann, führt. Zudem fehlt einem Verfahren, bei dem unter Umständen Acetylen in der ersten Verfahrensstufe mit einem Kupferkatalysator in Kontakt kommt, aufgrund von Sicherheitsbedenken trotz der theoretisch nahezu unmöglichen Bildung des des hochexplosiven Kupferacetylids bisher die Akzeptanz auf dem Markt.

Angesichts der großen Bedeutung von gereinigten Stoffströmen in der industriellen Chemie besteht nach wie vor Bedarf an neuen und verbesserten Gasreinigungsverfahren. Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Reinigungsverfahren zu finden, mit dem möglichst viele typische Verunreinigungen in möglichst wenig Verfahrensstufen aus Stoffströmen entfernt werden können, ohne Nachteile der bekannten Verfahren in Kauf nehmen zu müssen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Entfernung von Alkinen, Dienen, und/oder einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen; Schwefel, Arsen und/oder Antimon enthaltenden Verbindungen; Sauerstoff, Wasserstoff und/oder Kohlenmonoxid aus Stoffströmen gefunden, das, dadurch gekennzeichnet ist, daß man höchstens drei Verfahrensstufen anwendet, wobei man in der genannten Reihenfolge:

- in einer ersten Verfahrensstufe nach Zugabe von Wasserstoff zum Einsatzstoffstrom an einem gegen Schwefel, Arsen und/oder Antimon enthaltende Verbindungen weitgehend beständigen Hydrierkatalysator Alkine, Diene und/oder einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch Hydrierung entfernt,

wobei auch gegebenenfalls vorhandener Sauerstoff zumindest teilweise durch Hydrierung entfernt wird;

- 5 • Schwefel, Arsen und/oder Antimon enthaltende Verbindungen und/oder restlichen Sauerstoff aus der ersten Verfahrensstufe in einer zweiten Verfahrensstufe an einer Kontaktmasse durch Absorption abreichert oder entfernt und/oder restlichen Sauerstoff, Kohlenmonoxid und/oder restlichen Wasserstoff  
10 zumindest teilweise katalytisch zu Wasser und Kohlendioxid umgesetzt;
- gegebenenfalls in einer dritten Verfahrensstufe restliches Kohlenmonoxid und/oder restlichen Wasserstoff aus den voran-  
15 gegangenen Verfahrensstufen an einer Kontaktmasse in Kohlendioxid und/oder Wasser umwandelt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere geeignet, Ver-  
unreinigungen aus Olefinströmen für die Polymerisation, speziell  
an Polymerisationskatalysatoren, aus in Kunststoffrecycling-  
20 anlagen erzeugten Pyrolysegasen oder aus durch mit Schwefel  
enthaltenden Verbindungen und durch mit mittels Hydrierung ent-  
fernbareren Verbindungen verunreinigten Stoffströmen zu entfernen.  
Mit diesem Verfahren kann eine vergleichsweise hohe Zahl ver-  
schiedener Verunreinigungen aus verschiedenen Stoffströmen in  
25 vergleichsweise wenigen Verfahrensstufen entfernt werden, wobei  
Foulingprobleme vermieden werden und die Bildung von Kupfer-  
acetylidien prinzipiell ausgeschlossen ist.

Die erste Verfahrensstufe umfaßt die Hydrierung von Acetylenen,  
30 Olefinen und Sauerstoff an einem gegen Schwefel, Arsen und/oder  
Antimon enthaltenden Verbindungen weitgehend beständigen festen  
Hydrierkatalysator. Weitgehend beständig bedeutet, daß der  
Katalysator über wirtschaftlich akzeptable Standzeiten, bei-  
spielsweise über einige Monate oder Jahre hinweg betrieben werden  
35 kann, wobei während der Gesamtlebensdauer des Katalysator auch  
Regenerierungsvorgänge, beispielsweise zur Entfernung von auf  
dem Katalysator abgelagertem Koks, durchgeführt werden können.

Derartige, gegen Schwefel, Arsen und/oder Antimon beständige  
40 feste Hydrierkatalysatoren sind beispielsweise Hydrierkatalysatoren auf Basis  $\text{CoO/MoO}_3$  oder  $\text{NiO/MoO}_3$ . Im Verfahren der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung dieser Katalysatoren nicht bevorzugt, da sie in der Regel bei Temperaturen deutlich oberhalb von  $200^\circ\text{C}$  betrieben werden müssen. Zur Herstellung hoch-  
45 reiner Stoffströme ist es allgemein empfehlenswert, bei möglichst niedrigen Temperaturen zu arbeiten, da bei höheren Temperaturen

Nebenreaktionen, die zur Bildung von störenden Komponenten führen können, verstärkt auftreten.

In bevorzugter Weise wird im Verfahren der vorliegenden Erfindung ein mindestens ein Edelmetall enthaltender Hydrierkatalysator für den ersten Verfahrensschritt verwendet. Besonders geeignet sind Katalysatoren, die mindestens ein Metall der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Palladium enthalten. Die Katalysatoren können darüber hinaus noch weitere Elemente oder Elementverbindungen als Promotoren enthalten. In bevorzugter Form enthalten die Katalysatoren mindestens einen Promotor aus der 1. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Silber. Die Katalysatoren können darüber hinaus einen Katalysatorträger umfassen, beispielsweise anorganische oxidische Träger wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumdioxid oder Gemische aus diesen Verbindungen. In bevorzugter Weise wird ein Katalysator verwendet, der Palladium, Silber und einen Katalysatorträger auf Siliciumdioxidbasis, insbesondere Kieselgur, umfaßt. Die BET-Oberfläche dieses Trägers beträgt im allgemeinen mindestens 2 m<sup>2</sup>/g, beispielsweise mehr als 5 m<sup>2</sup>/g und in bevorzugter Weise mehr als 10 m<sup>2</sup>/g sowie im allgemeinen höchstens 400 m<sup>2</sup>/g, beispielsweise weniger als 300 m<sup>2</sup>/g und in bevorzugter Weise weniger als 200 m<sup>2</sup>/g.

Besonders geeignet ist ein Katalysator, der mindestens 0,05 Gew.-% Palladium, beispielsweise mehr als 0,1 Gew.-% Palladium und in bevorzugter Weise mehr als 0,2 Gew.-% Palladium und höchstens 1,5 Gew.-% Palladium, beispielsweise weniger als 1,0 Gew.-% Palladium und in bevorzugter Weise weniger als 0,7 Gew.-% Palladium sowie mindestens 0,05 Gew.-% Silber, beispielsweise mehr als 0,1 Gew.-% Silber und in bevorzugter Weise mehr als 0,2 Gew.-% Silber und höchstens 1,5 Gew.-% Silber, beispielsweise weniger als 1,0 Gew.-% Silber und in bevorzugter Weise weniger als 0,7 Gew.-% Silber auf einem Kieselgur-Katalysatorträger mit einer BET-Oberfläche im Bereich von 10 m<sup>2</sup>/g bis 40 m<sup>2</sup>/g enthält. Derartige Katalysatoren weisen überraschenderweise eine hohe Toleranz gegenüber Schwefel, Arsen und Antimon enthaltenden Verbindungen auf, die ihren Einsatz zur Hydrierung von Verunreinigungen in Stoffströmen in wirtschaftlich befriedigender Weise ermöglicht.

Verfahren zur Herstellung solcher Katalysatoren sind dem Fachmann bekannt. Beispielsweise können solche Katalysatoren durch Tränkung des Trägers oder Trägervorläufers mit einer Lösung von Salzen der aufzubringenden Metalle, etwa mit einer Lösung der Metallnitrate in Salpetersäure, Trocknung, Kalzination und gegebenenfalls einer Reduktion der Aktivkomponenten und/oder

## 6

Promotoren zum Metall, die beispielsweise durch Hydrierung im Reaktor durchgeführt werden kann, hergestellt werden.

In der ersten Verfahrensstufe werden Sauerstoff und/oder Alkine und/oder Diene und/oder einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch Hydrierung entfernt, wobei die Durchführung dieser Hydrierung sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase möglich ist. Im letzteren Fall kann sowohl eine Riesel- als auch eine Sumpffahrweise gewählt werden. Zur Hydrierung wird die benötigte Menge Wasserstoff vor dem Hydrierreaktor zugegeben. Die zuzugebende Wasserstoffmenge bemißt sich nach den vorhandenen und zu entfernenden Verunreinigungen, wobei vorteilhafterweise ein Überschuß, beispielsweise ein zwei- bis dreifacher Überschuß an Wasserstoff zugegeben wird. Im allgemeinen wird der Wasserstoff im Hydrierreaktor fast vollständig verbraucht. Alkine und Diene werden, verglichen mit einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen, bevorzugt hydriert, so daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch eine Entfernung von Alkinen und Dienen aus Olefinströmen möglich ist. Beispielsweise kann in Ethylenströmen vorhandenes Acetylen oder in Propylenströmen vorhandenes Propin oder Propadien oder in Butadienströmen vorhandenes Vinylacetylen hydrierend entfernt werden. Ein gewisser, jedoch vergleichsweise kleiner Anteil an Alkenhydrierung zu den entsprechenden Alkanen ist jedoch meistens unvermeidbar. In dieser ersten Verfahrensstufe wird gemeinsam mit den organischen ungesättigten Verbindungen nach Maßgabe der zugegebenen Wasserstoffmenge auch Sauerstoff aus dem Stoffstrom entfernt.

Die Hydrierung kann unter üblichen Hydrierbedingungen für edelmetallhaltige Hydrierkatalysatoren durchgeführt werden, beispielsweise bei Raumtemperatur oder Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur, bevorzugterweise bei oder oberhalb von 40°C und in besonders bevorzugter Weise bei oder oberhalb von 50°C. Wird die Hydrierung in der Gasphase durchgeführt, so wird üblicherweise bei oder unterhalb einer Temperatur von 200°C gearbeitet, bevorzugterweise bei oder unterhalb von 180°C und in besonders bevorzugter Weise bei oder unterhalb von 150°C. Wird die Hydrierung in der Flüssigphase durchgeführt, so wird üblicherweise bei oder unterhalb einer Temperatur von 150°C gearbeitet, bevorzugterweise bei oder unterhalb von 100°C und in besonders bevorzugter Weise bei oder unterhalb von 80°C. Der anzuwendende Druck liegt bei der Durchführung der Hydrierung in der Gasphase üblicherweise oberhalb atmosphärischen Drucks, in bevorzugter Weise oberhalb 5 bar und in besonders bevorzugter Weise bei oder oberhalb von 10 bar sowie üblicherweise unterhalb von 50 bar, bevorzugterweise unterhalb von 40 bar und in besonders bevorzugter Weise bei oder unterhalb von 30 bar. Bei der Durchführung der Hydrierung in

## 7

der Flüssigphase liegt der Druck üblicherweise oberhalb 5 bar, in bevorzugter Weise oberhalb 10 bar und in besonders bevorzugter Weise bei oder oberhalb von 15 bar sowie üblicherweise unterhalb von 100 bar, bevorzugterweise unterhalb von 80 bar und in besonders bevorzugter Weise bei oder unterhalb von 50 bar. Der Durchsatz durch den Reaktor, ausgedrückt als Raumgeschwindigkeit, beträgt bei der Durchführung der Hydrierung in der Gasphase üblicherweise mehr als  $100 \text{ h}^{-1}$ , in beispielsweise mehr als  $500 \text{ h}^{-1}$  und in bevorzugter Weise  $1000 \text{ h}^{-1}$  oder mehr sowie üblicherweise weniger als  $10000 \text{ h}^{-1}$ , beispielsweise weniger als  $6000 \text{ h}^{-1}$  und in bevorzugter Weise  $4000 \text{ h}^{-1}$  oder weniger. Bei der Durchführung der Hydrierung in der Flüssigphase beträgt der Durchsatz durch den Reaktor, ausgedrückt als Raumgeschwindigkeit, üblicherweise mindestens  $0,1 \text{ h}^{-1}$ , beispielsweise mehr als  $0,5 \text{ h}^{-1}$  und in bevorzugter Weise  $1 \text{ h}^{-1}$  oder mehr sowie üblicherweise höchstens  $20 \text{ h}^{-1}$ , beispielsweise weniger als  $10 \text{ h}^{-1}$  und in bevorzugter Weise  $5 \text{ h}^{-1}$  oder weniger. Wie bei praktisch allen Hydrierkatalysatoren ist ein gewisser langsamer Aufbau von Koksablagerungen auf dem Katalysator möglich, der jedoch durch periodisches Entkoken durch Behandlung des Katalysators mit Wasserdampf und Luft in dem Fachmann bekannter Weise entfernt werden kann. Im allgemeinen sind Zykluslängen von 1 bis 2 Jahren bei der Durchführung der Hydrierung in der Gasphase und von 2 bis 3 Jahren bei der Durchführung der Hydrierung in der Flüssigphase erreichbar. Die Gesamtlebensdauer des Katalysators kann dabei 5 bis 10 Jahre betragen.

In der zweiten Verfahrensstufe werden aus dem Stoffstrom Schwefel, Arsen und/oder Antimon enthaltende Verbindungen und/oder Sauerstoff entfernt. Dazu wird der Stoffstrom nach seiner Behandlung in der ersten Verfahrensstufe in einem Reaktor über eine Kontaktmasse geleitet, die Schwefel, Arsen und Antimon enthaltende Verbindungen absorbiert sowie Sauerstoff absorbiert und/oder Sauerstoff durch Katalyse seiner Reaktion mit Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff aus dem Stoffstrom entfernt. Dies kann beispielsweise unter Verwendung der dem Fachmann bekannten, von Artrip et al., l. c., beschriebenen, Kupfer- und Zinkoxide enthaltenden Kontaktmassen, sofern diese zusätzlich noch metallisches Kupfer enthalten, geschehen. Diese Kontaktmassen können zusätzlich weitere Metalle oder Metalloxide enthalten, und sie können einen inerten Träger, beispielsweise ein anorganisches Oxid wie Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid, umfassen. In bevorzugter Weise wird eine Kontaktmasse verwendet, die ein Gemisch von metallischem und oxidischem Kupfer, Zinkoxid und Aluminiumoxid darstellt.

## 8

Eine sehr gut geeignete Kontaktmasse besteht beispielsweise aus einem Gemisch von 30 bis 50 Gew.-% Kupferoxid, 30 bis 50 Gew.-% Zinkoxid und 0 bis 40 Gew.-% Aluminiumoxid, wobei sich die einzelnen Anteile stets zu 100 Gew.-% addieren, und wobei das Kupferoxid vor dem Einsatz der Kontaktmasse im Verfahren durch Behandlung mit einem Wasserstoff enthaltenden Gas weitgehend in metallisches Kupfer überführt wird.

Diese Kontaktmasse kann beispielsweise durch Fällung aus einer Lösung der entsprechenden Salze, Trocknung und Kalzination erhalten werden.

Bei der Verwendung solcher Kontaktmassen werden nicht nur Schwefel, Arsen und Antimon enthaltende Verbindungen absorbiert, sondern auch eventuell in der ersten Verfahrensstufe nicht zu Wasser hydrierter, überschüssiger Sauerstoff. Dieser Sauerstoff reagiert mit überschüssigem, in der ersten Verfahrensstufe nicht vollständig umgesetztem Wasserstoff und/oder als Verunreinigung vorhandenem Kohlenmonoxid unter Bildung von Wasser und/oder Kohlendioxid. Diese beiden Reaktionen werden von metallischem Kupfer katalysiert. Überschüssiger Sauerstoff, der mangels einer ausreichenden Kohlenmonoxid- oder Wasserstoffmenge nicht katalytisch entfernt werden kann, wird vom metallischen Kupfer unter Bildung von Kupferoxid absorbiert.

Die zweite Verfahrensstufe kann entweder als Gasphasenreaktion oder als Flüssigphasenreaktion durchgeführt werden. Die in der zweiten Verfahrensstufe anzuwendenden Reaktionsbedingungen hängen im wesentlichen von den vorhandenen Verunreinigungen ab.

Wenn ausschließlich Schwefel, Arsen und Antimon enthaltende Verunreinigungen zu absorbieren sind, wird sowohl bei einer Durchführung des Verfahrens in der Gasphase als auch in der Flüssigphase im allgemeinen eine Temperatur von mindestens 0°C, beispielsweise von 10°C oder mehr und in bevorzugter Weise von 15°C oder mehr sowie von höchstens 200°C, beispielsweise 150°C oder weniger und in bevorzugter Weise von 100°C oder weniger angewendet.

Wird die Reaktion in der Gasphase durchgeführt, so wird üblicherweise ein Druck von mindestens 0,1 bar (absolut), beispielsweise ein Druck von 0,5 bar (absolut) oder mehr und in bevorzugter Weise atmosphärischer oder höherer Druck sowie höchstens ein Druck von 200 bar, beispielsweise 150 bar oder weniger und in bevorzugter Weise 100 bar oder weniger angewendet.

## 9

Bei einer Durchführung der Reaktion in der Flüssigphase wird üblicherweise mindestens atmosphärischer Druck, beispielsweise ein Druck von 5 bar oder mehr und in bevorzugter Weise von 10 bar oder mehr sowie höchstens ein Druck von 200 bar, beispielsweise 5 150 bar oder weniger und in bevorzugter Weise 100 bar oder weniger angewendet.

Der Durchsatz durch den Reaktor, ausgedrückt als Raumgeschwindigkeit, beträgt bei der Durchführung der Reaktion in der Gasphase 10 üblicherweise mindestens  $500 \text{ h}^{-1}$ , beispielsweise  $1000 \text{ h}^{-1}$  oder mehr und in bevorzugter Weise  $2000 \text{ h}^{-1}$  oder mehr sowie üblicherweise höchstens  $10000 \text{ h}^{-1}$ , beispielsweise  $5000 \text{ h}^{-1}$  oder weniger und in bevorzugter Weise  $3000 \text{ h}^{-1}$  oder weniger.

15 Bei der Durchführung der Reaktion in der Flüssigphase beträgt der Durchsatz durch den Reaktor, ausgedrückt als Raumgeschwindigkeit, üblicherweise mindestens  $1 \text{ h}^{-1}$ , beispielsweise  $2 \text{ h}^{-1}$  oder mehr und in bevorzugter Weise  $3 \text{ h}^{-1}$  oder mehr sowie üblicherweise höchstens  $20 \text{ h}^{-1}$ , beispielsweise  $10 \text{ h}^{-1}$  oder weniger und in bevorzugter 20 Weise  $5 \text{ h}^{-1}$  oder weniger.

Typischerweise werden, abhängig vom Verunreinigungsgrad, von der eingesetzten Menge an Kontaktmasse und von den Betriebsbedingungen Betriebszeiten von 2 bis 5 Jahren erreicht, bevor 25 die Absorptionskapazität der Kontaktmasse erschöpft ist.

Wenn der dem zweiten Verfahrensschritt zugeführte Stoffstrom noch nicht umgesetzten Sauerstoff als Verunreinigung mit sich führt, ist die Wahl der Verfahrensparameter von weiteren Bedingungen 30 abhängig. Wenn zusätzlich zum Sauerstoff noch in der ersten Verfahrensstufe nicht umgesetzter Wasserstoff im Stoffstrom vorhanden ist, so beträgt sowohl bei der Durchführung der Reaktion in der Gasphase als auch bei ihrer Durchführung in der Flüssigphase statt der oben genannten unteren Grenze des Temperaturbereichs 35 die Reaktionstemperatur mindestens  $50^\circ\text{C}$ , beispielsweise  $60^\circ\text{C}$  oder mehr und in bevorzugter Weise  $70^\circ\text{C}$  oder mehr. Ist im Stoffstrom Kohlenmonoxid als Verunreinigung enthalten, so beträgt sowohl bei der Durchführung der Reaktion in der Gasphase als auch bei ihrer Durchführung in der Flüssigphase statt der oben genannten unteren 40 Grenze des Temperaturbereichs die Reaktionstemperatur mindestens  $15^\circ\text{C}$ , beispielsweise  $30^\circ\text{C}$  oder mehr und in bevorzugter Weise  $40^\circ\text{C}$  oder mehr.

Bei der Durchführung der Reaktion ist darauf zu achten, daß in 45 der Kontaktmasse stets Kupfer im metallischen Zustand vorliegt. Wenn im Stoffstrom, bezogen auf seinen Sauerstoffgehalt, ein stöchiometrischer Überschuß an Wasserstoff und/oder Kohlenmonoxid

vorliegt, wird über die durch die Absorptionskapazität der Kontaktmasse bestimmte Betriebsdauer auch stets ein Anteil metallisches Kupfer vorhanden sein. Liegt jedoch ein stöchiometrischer Überschuß von Sauerstoff vor, so muß die Kontaktmasse

5 spätestens beim Auftreten von Sauerstoff im Produkt der zweiten Verfahrensstufe durch Behandlung mit einem Wasserstoff und/oder Kohlenmonoxid enthaltenden Gas regeneriert werden. Die Betriebsdauern bis zu einer notwendigen Regenerierung sind in diesem Fall vom Sauerstoffgehalt des Stoffstroms und von den Betriebs-

10 bedingungen, insbesondere von der Temperatur, abhängig und betragen in der Regel einige Monate bis zu einem Jahr. Regenerierungsverfahren für metallisches Kupfer enthaltende Katalysatoren, die durch Sauerstoff oxidiert wurden, sind dem Fachmann bekannt und können auch für die Regenerierung der im zweiten Verfahren-

15 schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise eingesetzten Kontaktmasse angewendet werden.

Die zweite Verfahrensstufe kann auch zur Entfernung von Sauerstoff aus Stoffströmen angewendet werden, die keine Schwefel,

20 Arsen und/oder Antimon enthaltenden Verbindungen als Verunreinigungen enthalten. Auch in diesem Fall ist eine Durchführung dieser zweiten Verfahrensstufe sowohl als Gasphasenreaktion wie auch als Flüssigphasenreaktion möglich, wobei, wenn, relativ zum Gehalt des Stoffstroms an Kohlenmonoxid und Wasserstoff, ein

25 stöchiometrischer Überschuß an Sauerstoff vorhanden ist, die Durchführung der Reaktion in der Gasphase bevorzugt ist.

Bei der Entfernung von Sauerstoff aus Stoffströmen, ohne gleichzeitig Schwefel, Arsen und/oder Antimon enthaltende Verunreinigungen zu entfernen, kann es empfehlenswert sein, andere Ver-

30 fahrensbedingungen, verglichen mit der gleichzeitigen Entfernung Schwefel, Arsen und/oder Antimon enthaltender Verbindungen anzuwenden.

35 Wenn die Reaktion in der Gasphase durchgeführt wird, beträgt die Temperatur mindestens 0°C, beispielsweise 10°C oder mehr und in bevorzugter Weise 20°C oder mehr sowie höchstens 200°C, beispielsweise 150°C oder weniger und in bevorzugter Weise 130°C oder weniger. Der anzuwendende Druck ist mindestens 0,1 bar (absolut),

40 beispielsweise 0,5 bar (absolut) oder mehr und in bevorzugter Weise atmosphärischer oder höherer Druck sowie höchstens 200 bar, beispielsweise 150 bar oder weniger und in bevorzugter Weise 100 bar oder weniger. Der Durchsatz durch den Reaktor, ausgedrückt als Raumgeschwindigkeit, beträgt normalerweise mindestens

45 100 h<sup>-1</sup>, beispielsweise 500 h<sup>-1</sup> oder mehr und in bevorzugter Weise 1000 h<sup>-1</sup> oder mehr sowie üblicherweise höchstens 10000 h<sup>-1</sup>, bei-

spielsweise 5000 h<sup>-1</sup> oder weniger und in bevorzugter Weise 2500 h<sup>-1</sup> oder weniger.

Bei einer Durchführung der Reaktion in der Flüssigphase liegt die  
5 Temperatur üblicherweise bei mindestens 0°C, beispielsweise bei 10°C oder mehr und in bevorzugter Weise bei 20°C oder mehr sowie höchstens bei 150°C, beispielsweise bei 100°C oder weniger und in  
bevorzugter Weise bei 80°C oder weniger. Der anzuwendende Druck  
10 ist mindestens atmosphärischer Druck, beispielsweise 5 bar oder mehr und in bevorzugter Weise 10 bar oder mehr sowie höchstens 200 bar, beispielsweise 150 bar oder weniger und in bevorzugter  
Weise 100 bar oder weniger. Der Durchsatz durch den Reaktor, ausgedrückt als Raumgeschwindigkeit, beträgt mindestens 0,1 h<sup>-1</sup>, bei-  
15 spielsweise 0,5 h<sup>-1</sup> oder mehr und in bevorzugter Weise 1 h<sup>-1</sup> oder mehr sowie üblicherweise höchstens 15 h<sup>-1</sup>, beispielsweise 10 h<sup>-1</sup> oder weniger und in bevorzugter Weise 5 h<sup>-1</sup> oder weniger.

Wenn zusätzlich zum Sauerstoff noch in der ersten Verfahrensstufe nicht umgesetzter Wasserstoff im Stoffstrom vorhanden ist, so  
20 beträgt sowohl bei der Durchführung der Reaktion in der Gasphase als auch bei ihrer Durchführung in der Flüssigphase statt der oben genannten unteren Grenze des Temperaturbereichs die Reaktionstemperatur mindestens 50°C, beispielsweise 60°C oder mehr und in bevorzugter Weise 70°C oder mehr. Ist im Stoffstrom Kohlen-  
25 monoxid als Verunreinigung enthalten, so beträgt sowohl bei der Durchführung der Reaktion in der Gasphase als auch bei ihrer Durchführung in der Flüssigphase statt der oben genannten unteren Grenze des Temperaturbereichs die Reaktionstemperatur mindestens 15°C, beispielsweise 30°C oder mehr und in bevorzugter Weise 40°C  
30 oder mehr.

In der dritten Verfahrensstufe werden überschüssiges Kohlenmonoxid und überschüssiger Wasserstoff, die bei einem stöchiometrischen Sauerstoffunterschub in der zweiten Verfahrensstufe im  
35 Produkt dieser zweiten Verfahrensstufe noch enthalten sind, entfernt. Die Durchführung einer dritten Verfahrensstufe ist nicht in allen Fällen notwendig. Eine dritte Verfahrensstufe zur Entfernung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff ist beispielsweise dann  
unnötig, wenn Kohlenmonoxid und Wasserstoff bereits in der zwei-  
40 ten Verfahrensstufe mit Sauerstoff vollständig umgesetzt wurde.

Der zu reinigende Stoffstrom wird in der dritten Verfahrensstufe, sofern erforderlich, zur Entfernung von restlichen Verunreinigungen durch Kohlenmonoxid und Wasserstoff über eine Kontaktmasse  
45 geleitet, die Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff aus dem Stoffstrom absorptiv und/oder durch chemische Reaktionen entfernt. Dies kann beispielsweise unter Verwendung der dem Fachmann

bekannten, von Artrip et al., l. c., beschriebenen, Kupfer- und Zinkoxide enthaltenden Kontaktmassen geschehen. Diese Kontaktmassen können zusätzlich weitere Metalle oder Metalloxide enthalten, und sie können einen inerten Träger, beispielsweise ein anorganisches Oxid wie Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid, umfassen. In bevorzugter Weise wird eine Kontaktmasse verwendet, die ein Gemisch von oxidischem Kupfer, Zinkoxid und Aluminiumoxid darstellt.

10 Eine sehr gut geeignete Kontaktmasse besteht beispielsweise aus einem Gemisch von 30 bis 50 Gew.-% Kupferoxid, 30 bis 50 Gew.-% Zinkoxid und 0 bis 40 Gew.-% Aluminiumoxid, wobei sich die einzelnen Anteile stets zu 100 Gew.-% addieren.

15 Diese Kontaktmasse kann beispielsweise durch Fällung aus einer Lösung der entsprechenden Salze, Trocknung und Kalzination erhalten werden.

Die beschriebene Kontaktmasse reagiert mit Kohlenmonoxid unter Bildung von metallischem Kupfer und Kohlendioxid sowie mit Wasserstoff unter Bildung von metallischem Kupfer und Wasser. Beim Betrieb wird also das in der Kontaktmasse enthaltene Kupferoxid allmählich in metallisches Kupfer umgewandelt und die Kapazität der Kontaktmasse für die Umwandlung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu Kohlendioxid und Wasser erschöpft sich im Laufe der Zeit. In der zweiten und in der dritten Verfahrensstufe können im im Prinzip identische Kontaktmassen eingesetzt werden, die sich nur dadurch unterscheiden, daß die Kontaktmasse der zweiten Verfahrensstufe zu Betriebsbeginn einen Anteil metallisches Kupfer enthält, der bei einem stöchiometrischen Sauerstoffüberschuß relativ zum Kohlenmonoxid- und Wasserstoffgehalt im Stoffstrom allmählich in Kupferoxid umgewandelt wird, während die Kontaktmasse der dritten Verfahrensstufe zu Betriebsbeginn kein metallisches Kupfer enthält, dieses aber durch Reaktion mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff allmählich in metallisches Kupfer umgewandelt wird. Es kann also dieselbe Kontaktmasse, einmal im teilweise reduzierten Zustand und einmal im oxidierten Zustand, sowohl für die zweite als auch für die dritte Verfahrensstufe eingesetzt werden. Derartige Kontaktmassen sind kommerziell erhältlich und können beispielsweise unter der Bezeichnung R3-15 bei BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Deutschland, bezogen werden.

Die Durchführung der dritten Verfahrensstufe ist sowohl als Gasphasenreaktion wie auch als Flüssigphasenreaktion möglich.

## 13

Wenn die Reaktion in der Gasphase durchgeführt wird, beträgt die Temperatur mindestens 50°C, beispielsweise 80°C oder mehr und in bevorzugter Weise 110°C oder mehr sowie höchstens 200°C, beispielsweise 150°C oder weniger und in bevorzugter Weise 130°C oder weniger. Der anzuwendende Druck ist mindestens 0,1 bar (absolut), beispielsweise 0,5 bar (absolut) oder mehr und in bevorzugter Weise atmosphärischer oder höherer Druck sowie höchstens 200 bar, beispielsweise 150 bar oder weniger und in bevorzugter Weise 100 bar oder weniger. Der Durchsatz durch den Reaktor, ausgedrückt als Raumgeschwindigkeit, beträgt mindestens 100 h<sup>-1</sup>, beispielsweise 500 h<sup>-1</sup> oder mehr und in bevorzugter Weise 1000 h<sup>-1</sup> oder mehr sowie üblicherweise höchstens 10000 h<sup>-1</sup>, beispielsweise 5000 h<sup>-1</sup> oder weniger und in bevorzugter Weise 2500 h<sup>-1</sup> oder weniger.

15

Bei einer Durchführung der Reaktion in der Flüssigphase liegt die Temperatur üblicherweise bei mindestens 50°C, beispielsweise bei 80°C oder mehr und in bevorzugter Weise bei 110°C oder mehr sowie höchstens bei 250°C, beispielsweise bei 200°C oder weniger und in bevorzugter Weise bei 150°C oder weniger. Der anzuwendende Druck ist mindestens atmosphärischer Druck, beispielsweise 5 bar oder mehr und in bevorzugter Weise 10 bar oder mehr sowie höchstens 200 bar, beispielsweise 150 bar oder weniger und in bevorzugter Weise 100 bar oder weniger. Der Durchsatz durch den Reaktor, ausgedrückt als Raumgeschwindigkeit, beträgt mindestens 0,1 h<sup>-1</sup>, beispielsweise 0,5 h<sup>-1</sup> oder mehr und in bevorzugter Weise 1 h<sup>-1</sup> oder mehr sowie üblicherweise höchstens 15 h<sup>-1</sup>, beispielsweise 10 h<sup>-1</sup> oder weniger und in bevorzugter Weise 5 h<sup>-1</sup> oder weniger.

30 Sobald im Produkt der dritten Verfahrensstufe Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff als Verunreinigungen auftreten, muß die Kontaktmasse durch Behandlung mit einem Sauerstoff enthaltenden Gas regeneriert werden. Derartige Regenerierungsverfahren für zu metallischem Kupfer reduzierte Kupferoxid-Kontaktmassen sind dem Fachmann bekannt. Die erreichbaren Zyklusdauern zwischen den Regenerierungen sind abhängig vom Verunreinigungsgrad des zu reinigende Stoffstroms, von den Verfahrensbedingungen und der eingesetzten Menge an Kontaktmasse. Typischerweise können Zyklusdauern bis zu 2 Jahren erreicht werden.

40

Das erfindungsgemäße Verfahren vermeidet die Nachteile der bekannten Verfahren, insbesondere massive Fouling-Probleme oder die Möglichkeit einer Kupferacetylid-Bildung. Mit höchstens drei Verfahrensstufen ist es darüber hinaus wirtschaftlicher als die bekannten Verfahren.

45

## 14

Das erfindungsgemäße Verfahren kann allgemein zur Reinigung von Stoffströmen, die durch Hydrierung entfernbare Verunreinigungen enthalten und auch durch Schwefel, Arsen und/oder Antimon enthaltende Verbindungen, Kohlenmonoxid und/oder Sauerstoff verunreinigt sein können, eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft anwendbar ist es zur Reinigung von Olefinströmen von Verunreinigungen durch Alkine und/oder Diene und/oder Sauerstoff in einer ersten Verfahrensstufe, von Verunreinigungen durch Schwefel, Arsen und/oder Antimon enthaltende Verbindungen sowie Kohlenmonoxid und/oder restlichen Sauerstoff und/oder restlichen Wasserstoff in einer zweiten Verfahrensstufe und gegebenenfalls von Verunreinigungen durch restliches Kohlenmonoxid und/oder restlichen Wasserstoff in einer dritten Verfahrensstufe.

Stoffströme, aus denen mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die genannten Verunreinigungen entfernt worden sind, enthalten Anteile an im Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens entstandenen Nebenprodukten, nämlich Kohlendioxid, Wasser und/oder Alkanen. Diese Nebenprodukte verhalten sich in weiteren Reaktionen, denen die gereinigten Stoffströme unterworfen werden, im allgemeinen inert. Falls erforderlich oder gewünscht, können diese Nebenprodukte jedoch auch nach der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens aus dem gereinigten Stoffstrom auf dem Fachmann bekannte Weise, beispielsweise durch Absorption an mikroporösen Feststoffen, abgetrennt werden.

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Alkinen, Dienen, und/oder  
5 einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen; Schwefel, Arsen  
und/oder Antimon enthaltenden Verbindungen; Sauerstoff,  
Wasserstoff und/oder Kohlenmonoxid aus Stoffströmen, dadurch  
gekennzeichnet, daß man höchstens drei Verfahrensstufen  
10 anwendet, wobei man in der genannten Reihenfolge:
- in einer ersten Verfahrensstufe nach Zugabe von Wasser-  
15 stoff zum Einsatzstoffstrom an einem gegen Schwefel,  
Arsen und/oder Antimon enthaltende Verbindungen weit-  
gehend beständigen Hydrierkatalysator Alkine, Diene  
und/oder einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch  
Hydrierung entfernt, wobei auch gegebenenfalls vor-  
20 handener Sauerstoff zumindest teilweise durch Hydrierung  
entfernt wird;
  - Schwefel, Arsen und/oder Antimon enthaltende Verbindungen  
25 und/oder restlichen Sauerstoff aus der ersten Verfahrens-  
stufe in einer zweiten Verfahrensstufe an einer Kontakt-  
masse durch Absorption abreichert oder entfernt und/oder  
restlichen Sauerstoff, Kohlenmonoxid und/oder restlichen  
Wasserstoff zumindest teilweise katalytisch zu Wasser und  
30 Kohlendioxid umsetzt;
  - gegebenenfalls in einer dritten Verfahrensstufe rest-  
liches Kohlenmonoxid und/oder restlichen Wasserstoff aus  
den vorangegangenen Verfahrensstufen an einer Kontakt-  
35 masse in Kohlendioxid und/oder Wasser umwandelt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
40 man aus Olefinströmen in einer ersten Verfahrenstufe Ver-  
unreinigungen durch Alkine und/oder Diene und/oder Sauerstoff  
entfernt, in einer zweiten Verfahrensstufe Verunreinigungen  
durch Schwefel, Arsen und/oder Antimon enthaltende Ver-  
bindungen sowie durch Kohlenmonoxid und/oder restlichen  
45 Sauerstoff und/oder restlichen Wasserstoff entfernt und  
gegebenenfalls in einer dritten Verfahrensstufe Ver-  
unreinigungen durch restliches Kohlenmonoxid und/oder  
restlichen Wasserstoff entfernt.

## 16

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in der ersten Verfahrensstufe einen gegen Schwefel, Arsen und/oder Antimon enthaltende Verbindungen weitgehend resistenten edelmetallhaltigen Hydrierkatalysator verwendet.

5

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Hydrierkatalysator verwendet, der Silber und Palladium auf einem anorganischen oxidischen Träger enthält.

10

15

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/01469

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C10G70/00 C07C7/00 C07C11/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C10G C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 837 587 A (03-06-58) 3 June 1958 see claims 1-28 ---	1,2
X	WO 92 00261 A (EXXON CHEMICAL PATENTS) 9 January 1992 see page 10, line 10 - line 17; claims 1-38 ---	1,2
X	US 3 725 377 A (COTTLE J) 3 April 1973 see the whole document ---	1,2
A	US 3 789 581 A (CARR N ET AL) 5 February 1974 ---	
A	US 3 671 603 A (HAGEMeyer HUGH J JR ET AL) 20 June 1972 see the whole document ---	1-4
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
° Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">10 July 1998</div>	Date of mailing of the international search report  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">20/07/1998</div>	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Michiels, P</div>	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No PCT/EP 98/01469
---

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 345 105 A (ROGERS DAVID L) 17 August 1982 see the whole document -----	1-4
A	EP 0 624 562 A (STONE & WEBSTER ENG CORP) 17 November 1994 -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat	Application No
PCT/EP 98/01469	

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2837587	A	03-06-1958	NONE	
WO 9200261	A	09-01-1992	US 5157201 A CA 2085582 A DE 69120951 D DE 69120951 T EP 0539433 A ES 2091934 T JP 2684120 B JP 5508432 T	20-10-1992 23-12-1991 22-08-1996 28-11-1996 05-05-1993 16-11-1996 03-12-1997 25-11-1993
US 3725377	A	03-04-1973	NONE	
US 3789581	A	05-02-1974	CA 993808 A	27-07-1976
US 3671603	A	20-06-1972	NONE	
US 4345105	A	17-08-1982	NONE	
EP 0624562	A	17-11-1994	US 5414170 A CN 1098709 A	09-05-1995 15-02-1995

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01469

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 6 C10G70/00 C07C7/00 C07C11/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 IPK 6 C10G C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 837 587 A (03-06-58) 3.Juni 1958 siehe Ansprüche 1-28 ---	1,2
X	WO 92 00261 A (EXXON CHEMICAL PATENTS) 9.Januar 1992 siehe Seite 10, Zeile 10 - Zeile 17; Ansprüche 1-38 ---	1,2
X	US 3 725 377 A (COTTLE J) 3.April 1973 siehe das ganze Dokument ---	1,2
A	US 3 789 581 A (CARR N ET AL) 5.Februar 1974 ---	
A	US 3 671 603 A (HAGEMeyer HUGH J JR ET AL) 20.Juni 1972 siehe das ganze Dokument ---	1-4
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10.Juli 1998

20/07/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Michiels, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01469

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 345 105 A (ROGERS DAVID L) 17.August 1982 siehe das ganze Dokument ---	1-4
A	EP 0 624 562 A (STONE & WEBSTER ENG CORP) 17.November 1994 -----	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 98/01469

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2837587 A	03-06-1958	KEINE	
WO 9200261 A	09-01-1992	US 5157201 A	20-10-1992
		CA 2085582 A	23-12-1991
		DE 69120951 D	22-08-1996
		DE 69120951 T	28-11-1996
		EP 0539433 A	05-05-1993
		ES 2091934 T	16-11-1996
		JP 2684120 B	03-12-1997
		JP 5508432 T	25-11-1993
US 3725377 A	03-04-1973	KEINE	
US 3789581 A	05-02-1974	CA 993808 A	27-07-1976
US 3671603 A	20-06-1972	KEINE	
US 4345105 A	17-08-1982	KEINE	
EP 0624562 A	17-11-1994	US 5414170 A	09-05-1995
		CN 1098709 A	15-02-1995