

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 210 514 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **20.02.91**

(51) Int. Cl.⁵: **C10G 45/00**

(21) Anmeldenummer: **86109588.3**

(22) Anmeldetag: **14.07.86**

(54) Verfahren zur Hydrierung olefinischer Kohlenwasserstoffe in tert.-Alkyl-alkylether enthaltenden Kohlenwasserstoffgemischen.

(30) Priorität: **24.07.85 DE 3526443**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.02.87 Patentblatt 87/06

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
20.02.91 Patentblatt 91/08

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

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 049 803
DE-A- 1 667 194
FR-A- 1 560 586
FR-A- 2 097 016

(73) Patentinhaber: **EC ERDÖLCHEMIE GMBH**
Postfach 75 20 02
D-5000 Köln 71(DE)

(72) Erfinder: **Schleppinghoff, Bernhard, Dr.**
Adolf-Kolping-Strasse 5
D-4047 Dormagen 1(DE)
Erfinder: **Reinhardt, Horst, Dipl.-Ing.**
Palmenweg 60
D-5210 Bergheim 3(DE)
Erfinder: **Krämer, Hans-Joachim, Dr.**
Robert-Koch-Strasse 15
D-4047 Dormagen 1(DE)

(74) Vertreter: **Müller, Gerhard, Dr. et al**
BAYER AG Konzernverwaltung RP Patentab-
teilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

EP 0 210 514 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung olefinischer Kohlenwasserstoffe, die sich im Gemisch mit tert.-Alkyl-alkylethern und gegebenenfalls anderen gesättigten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen befinden, wobei die tert.-Alkyl-alkylether weitgehend erhalten bleiben.

Zur Erhöhung der Oktanzahl können den Fahrbenzinen tert.-Alkyl-alkylether zugesetzt werden, deren bekannteste Vertreter Methyl-tert.-butylether (MTBE) und tert.-Amylmethylether (TAME) sind. Solche Ether werden im allgemeinen durch Veretherung tertiärer Alkene in Benzinschnitten und anderen geeigneten Ausgangsstoffen mit niederen Alkanolen an sauren Katalysatoren, wie Kationenaustauschern, Schwefelsäure und anderen sauren Katalysatoren hergestellt.

Die hierbei entstehenden etherhaltigen Reaktionsgemische enthalten noch größere Mengen olefinischer Kohlenwasserstoffe, die die Qualität dieser Gemische als Fahrbenzin-Zusätze beeinträchtigen, insbesondere wenn sie unverbleitem Benzin zugesetzt werden sollen. Durch eine hydrierende Behandlung solcher etherhaltiger Reaktionsgemische konnte eine deutliche Qualitätsverbesserung erwartet werden, beispielsweise eine Erhöhung der Motor-Oktanzahl (MOZ), eine Verringerung der Sensitivity (= Abstand zwischen MOZ und Resarch-Oktanzahl (ROZ)) und eine Verbesserung ihrer Lagerfähigkeit.

Zur Hydrierung von Olefinen oder olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen sind zahlreiche Verfahren bekannt, bei denen verschiedene Katalysatoren eingesetzt werden. Diese Hydrierkatalysatoren besitzen als hydrieraktive Komponente eines oder mehrere Elemente der 6., 7. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente in elementarer oder gebundener Form, die mit verschiedenen Zusätzen dotiert sein können, um bestimmte Katalysatoreigenschaften, wie Verlängerung der Lebensdauer, Resistenz gegen bestimmte Katalysatorgifte, Erhöhung der Selektivität oder eine bessere Regenerierbarkeit zu erlangen. Solche Hydrierkatalysatoren enthalten die hydrieraktive Komponente vielfach auf Trägern, wie Mordeniten, Zeolithen, Al_2O_3 -Modifikationen, SiO_2 -Modifikationen und anderen. Zur weitgehenden Hydrierung der Olefine werden im allgemeinen Reaktionstemperaturen von 140-250 °C angewandt. So ist aus EP 49 803 die Hydrierung einer Pyrolyse-Benzinfraktion bekannt, in der Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente auf zeolithischen Trägern als Katalysatoren eingesetzt werden. Zeolithe haben aufgrund ihres regelmäßigen Aufbaus Gänge und Poren mit je nach Typ diskreten Durchmessern; für das Verfahren von EP 49 803 sind Porendurchmesser von 3 - 12 Å geeignet. Zeolithe haben grundsätzlich einen sauren Charakter. Andererseits ist es bekannt, daß tert.-Alkyl-alkylether an sauren Katalysatoren, zu denen neben sauren Kationenaustauschern auch Mordenite, Zeolithe, verschiedene Al_2O_3 -Modifikationen, verschiedene SiO_2 -Modifikationen und andere gehören, schon ab 90 °C Reaktionstemperatur in Alkanole und tert.-Alkene zurückgespalten werden. Weiterhin ist es bekannt, daß oligomere tertiäre Alkene ebenfalls an sauren Katalysatoren, beispielsweise den genannten, gespalten werden können.

Es ist weiter bekannt, Ether von olefinischen Beimengungen, beispielsweise Ether, die durch Hydratation von Olefinen hergestellt wurden, durch Hydrierung zu befreien, indem man Katalysatoren aus Nickel oder Kobalt auf sauer reagierendem SiO_2 einsetzt (FR 1.560.586 in Verbindung mit DE-OS 16 67 194). Dieses Verfahren ist für die Reinigung von Diethylether beschrieben und auf andere normalkettige Ether übertragbar.

Es wurde nun ein Verfahren zur Hydrierung von olefinischen Kohlenwasserstoffen in Gemischen mit tert.-Alkyl-alkylethern und gegebenenfalls anderen gesättigten aliphatischen, naphthenischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen bei weitgehender Erhaltung der Ether gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Katalysator verwendet wird, der eine hydrieraktive Komponente auf einem Katalysatorträger mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als 50 m²/g und einem Porendurchmesser von überwiegend < 1000 nm besitzt, wobei der Katalysatorträger neutral ist oder mit (Erd)Alkali-Verbindungen dotiert ist. Als hydrieraktive Komponente kommen Elemente der 6., 7. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente in Betracht, wie Molybdän, Rhenium, Eisen, Kobalt, Nickel oder die Platinmetalle. Die Platinmetalle, besonders Platin und/oder Palladium, ganz besonders Palladium, werden in einer Konzentration von 1-50 g/1 Katalysator, besonders 5-20 g/1 Katalysator eingesetzt. Die übrigen genannten Elemente, besonders Kobalt, Nickel und/oder Molybdän, ganz besonders Nickel, werden in einer Konzentration der hydrieraktiven Komponente, gerechnet als Metall, von 200-800 g/1, besonders 300-700 g/1 Katalysator eingesetzt. Die nicht zu den Platinmetallen zählenden anderen genannten Metalle können auch in gebundener Form eingesetzt werden.

Als Trägermaterial für die erfindungsgemäß einzusetzenden Hydrierkatalysatoren können Stoffe verwendet werden, deren spezifische Oberfläche > 50 m²/g Katalysator, besonders aber > 100 m²/g Katalysator und deren Porendurchmesser überwiegend < 1000 nm, besonders aber überwiegend < 200 nm ist.

Solche Stoffe können beispielsweise neutrale Aluminiumsilikate, Kieselgure, Al_2O_3 , Kohle usw. sein,

wenn sie die obigen Bedingungen erfüllen. Kieselgure und Al_2O_3 sind besonders geeignet.

Weiterhin sind Trägermaterialien, wie SiO_2 oder saure Aluminiumsilikate geeignet, wenn sie mit Alkali- oder Erdalkali-Verbindungen dotiert sind- Als Konzentration von Alkali- oder Erdalkali-Verbindungen kommt 0,01-1, bevorzugt 0,02-0,2 Äquivalente Alkali-/Erdalkalimetall pro Liter Katalysator in Frage. Auch die oben

genannten neutralen Träger können eine solche Dotierung erhalten.
Die erfindungsgemäße Hydrierung ist sowohl in der Rieselfase als auch in der flüssigen bzw. gasförmigen Phase möglich und wird im allgemeinen bei einer Temperatur von 50-200 °C, bevorzugt 80-180 °C, besonders bevorzugt 100-150 °C durchgeführt.

Der Wasserstoff-Partialdruck wird im allgemeinen bei 1-100 bar, bevorzugt 2-40 bar, besonders bevorzugt 5-30 bar ein-gestellt.

Als Wasserstoff kann reiner Wasserstoff, technischer Wasserstoff oder in petrochemischen Anlagen vorhandenes wasserstoffhaltiges Restgas eingesetzt werden. Der Wasserstoffgehalt beträgt darin 70-100 %, vielfach auch etwa 80 bis etwa 90 %. Die im technischen Wasserstoff und in wasserstoffhaltigen Restgasen vorhandenen Verunreinigungen sind beispielsweise Stickstoff, Methan oder Ethan. Die Menge des Wasserstoffs wird im erfindungsgemäßen Verfahren so eingestellt, daß der Grad der restlichen Ungesättigtheit dem gewünschten Wert entspricht. Zu dieser Erreichung des restlichen Grades an Ungesättigtheit wird auch die Reaktionstemperatur und/oder die Verweilzeit im Hydrierreaktor in einer dem Fachmann bekannten Weise herangezogen; hierbei kann vielfach mit Wasserstoffüberschuß gearbeitet werden, der nach der Hydrierreaktion entfernt oder als Kreisgas gefahren wird. Der restliche Grad an Ungesättigtheit wird durch die Bromzahl in g $\text{Br}_2/100$ g Kohlenwasserstoffgemisch gemessen. Bromzahlen von über 50, selbst über 70 g $\text{Br}_2/100$ g Kohlenwasserstoffgemisch lassen sich erfindungsgemäß über alle denkbaren Zwischenwerte bis zu Werten von unter 5, sogar bis herab zu < 0,01 g $\text{Br}_2/100$ g Kohlenwasserstoffgemisch drücken. Hierbei wird der Gehalt an tert.-Alkyl-alkylether erhalten. Als Erhalten sei beispielsweise die Erhaltung von mindestens 90 % des ursprünglichen Gehalts an Ether, in vielen Fällen mehr als 96 % des Ethers verstanden.

Die Katalysatorbelastung im erfindungsgemäßen Verfahren beträgt 1-5 l des eingesetzten Materials pro 1 Katalysator und Stunde für das Arbeiten in der Flüssig- und Rieselfase. Für das Arbeiten in der Gasphase beträgt die Katalysatorbelastung 2-3 l/1 Katalysator und Stunde,

Die entstehende Reaktionswärme kann durch Kühlung des Reaktors oder durch die fühlbare Wärme des Reaktionsproduktes abgeführt werden. Zur Vermeidung von Temperaturspitzen kann das Einsatzmaterial durch Rückführung eines Teils des hydrierten Produktes zum Einsatzmaterial verdünnt werden.

Als Einsatzmaterialien für das erfindungsgemäße Verfahren kommen solche in Betracht, die tert.-Alkyl-alkylether neben olefinischen, paraffinischen, naphthenischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen und gegebenenfalls untergeordneten Mengen an Diolefinen enthalten. Solche Gemische erhält man beispielsweise, wenn Benzinschnitte, z.B. aus einem Steamcracker, einem Fluid Catalyst Cracker (FCC) oder aus Dehydrierungsanlagen mit niederen Alkanolen umgesetzt werden, Als Benzinschnitte kommen insbesondere solche in Frage, die sich aufgrund ihres C-Zahl-Bereiches für einen späteren Einsatz im Fahrbenzin eignen. Als tert.-Alkyl-alkylether in solchen Gemischen seien beispielsweise solche genannt, die sich von tertiären C_4 - C_8 -Alkenen und C_1 - C_4 -Alkoholen ableiten. Insbesondere seien die Ether der tertiären C_4 - C_6 -Alkene mit Methanol, insbesondere die der tertiären C_5 - C_6 -Alkene mit Methanol genannt.

Nach der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird gegebenenfalls überschüssiger Wasserstoff mit Begleitstoffen, wie Methan, Ethan oder Stickstoff sowie anderen Leichtsiedern als Restgas abgetrennt.

Das nach der Abtrennung eines Restgases vorliegende erfindungsgemäße Hydrierprodukt kann als Fahrbenzin-Zusatz verwendet werden,

Selbstverständlich kann die Auftrennung des erfindungsgemäß erhältlichen Hydriergemisches auch so erfolgen, daß in einer Destillationskolonne ein Fahrbenzinschnitt ohne einen tert.-Alkyl-alkylether erhalten wird, aus dem das Restgas noch entfernt werden muß, als Seitenstrom ein reiner Ether, beispielsweise TAME, erhalten wird und im Sumpf geringe Mengen an Höhsiedern, wie höhere Ether und Oligomere zurückbleiben,

Beispiele

Die vorliegende Erfindung wird durch folgenden Beispiele erläutert, Hierbei werden übliche Hydrierapparaturen verwendet (Figur 1, 2 und 3). Der Versuchsaufbau war für die Hydrierungen prinzipiell gleich; unterschiedlich war lediglich die Strömungsrichtung durch den Hydrierreaktor, die im Falle der Flüssigphasenhydrierung von unten nach oben und in den Fällen der Gasphasen- und der Rieselfasenshydrierung

von oben nach unten eingestellt wurde.

Versuchsbeschreibung:

5

Einsatzmaterial für alle nachfolgend beschriebenen Versuche war eine C₅-C₆-Kohlenwasserstofffraktion aus einem vorhydrierten Pyrolysebenzin, die der Veretherung mit Methanol unterworfen worden war und demzufolge tert.-Amyl-methylether (TAME) und tert.-Hexyl-methylether enthielt. Dieses Einsatzmaterial wies folgende charakteristische Zusammensetzungsmerkmale auf:

- 10 Bromzahl : 80 g Br₂/100 g
 TAME : 15 Gew.-%
 tert.-Hexyl-methylether : 2 Gew.-%

Die Versuchsanordnung (Fig. 1: Hydrierung in der Rieselfase, Fig. 2: Gasphasen-Hydrierung und Fig. 3: Hydrierung in der Flüssigphase) setzte sich aus folgenden Aggregaten zusammen: Aus einem graduieren
 15 Einsatzgefäß (1) wurde das Einsatzmaterial mittels einer Kolbenpumpe (2) über den Vorwärmer (3) in den Hydrierreaktor (4) transportiert. Dieser bestand aus einem thermostatisierten Doppelmantel mit folgenden Abmessungen: Innendurchmesser 25 mm und Länge 750 mm. Der Hydrierkatalysator (250 ml) wurde als Festbett angeordnet und wurde von einer Packung aus Keramik kugeln nach oben und nach unten eingeschlossen (jeweils 50 mm Länge). Der Wasserstoff (7) (ca. 80 Vol.-% H₂, ca. 20 Vol.-% CH₄) wurde dem
 20 Einsatzmaterial vor dem Vorwärmer (3) zudosiert. Das hydrierte Produkt gelangte über den Kühler (5) in den Abscheider (6). Die Abgasmenge (8) (vorwiegend H₂ und CH₄) lag bei 200 NI/h.

Abweichend von dieser Beschreibung wurde bei Versuchen mit Rückverdünnung des Einsatzmaterials das Einsatzmaterial mit hydriertem Produkt im Verhältnis 2 Teile Einsatzmaterial zu 1 Teil hydriertem Produkt verschnitten.

25 Bei der Gasphasenhydrierung wurde zusätzlich eine Kreislaufleitung (9) zur Rezirkulation eines Teils des im Abscheider (6) anfallenden H₂-Restgases (8) zum Frischwasserstoff (7) eingesetzt. Bei dieser Variante wurde der Vorwärmer (3) zusätzlich als Verdampfer und der Kühler (5) zusätzlich als Kondensator eingesetzt. Bei der Hydrierung in der Flüssigphase wurde der Hydrierreaktor (4) von unten angeströmt. Dem Fachmann bekannte Ventile sowie Meß- und Regeleinrichtungen sind in Fig. 1, 2 und 3 nicht
 30 dargestellt,

Versuchsbedingungen:

- 35 Bei der Flüssig- und der Rieselfasenhidrierung wurden bei allen eingesetzten Katalysatoren folgende Reaktionsbedingungen eingestellt;
 Temp. des Einsatzmaterials 60 °C und
 maximale Reaktortemperatur 100 °C
 bzw.
 40 Temp. des Einsatzmaterials 100 °C und
 maximale Reaktortemperatur 150 °C

Reaktionsdruck 25 bar

H₂-Abgas 200 NI/h

- 45 Katalysatorbelastung (ausgedrückt als liquid hourly space velocity LHSV) 2 1/1 Katalysator.h

Bei der Gasphasenhydrierung wurde abweichend hiervon der Reaktionsdruck auf 2 bar bei 100 °C Reaktortemperatur und auf 5 bar bei 150 °C Reaktortemperatur eingestellt. Die Kreisgasmenge betrug bei der Gasphasenhydrierung 500 NI/h.

50

Versuchsergebnisse:

Die Wirkungsweise der Hydrierung wurde für die Reaktortemperaturen von 100 bzw. 150 °C nach der Hydrierung der Alkene im Einsatzmaterial durch die Bromzahl und den TAME-Gehalt beurteilt. Die für die Hydrierung eingesetzten Katalysatoren sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Ergebnisse für die jeweilige Hydrierung in Abhängigkeit von den in Tabelle 1 genannten Katalysatoren sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 1: Beispiele 1 bis 13 (Katalysatoren)

EC 153

Beispiel Nr.	Hydrieraktive Komponente	Katalysatorträger	Art	Konzentration g/l Kat.	Form	Abmessungen mm	spezifische Oberfläche m ² /g
1	Pd	18	α-Al ₂ O ₃		Kugel	4-6	9
2	Ni	410	Al-Silikat		Tabletten	3x3	140
3	Ni	200	Keramik		Kugel	2,4-4	<10
4,4a,4b	Pd	5	δ-Al ₂ O ₃		Kugel	4-6	79
5	Pd	18	δ-Al ₂ O ₃		Kugel	2,4-4	79
6	Pd	18	δ-Al ₂ O ₃		Kugel	4-6	250
7	Pd	20	Kohle		Extrudat	Ø2,1=5	>1000
8	Ni	68	Kieselgur		Tablette	3x3	125
9	Ni	65	Kieselgur		Tablette	3x3	158
10,10a	Ni	60	Kieselgur		Tablette	3x3	110
11	Pd	18	γ-Al ₂ O ₃		Kugel	4-6	250
12	Pd	18	γ-Al ₂ O ₃		Kugel	4-6	250
13	Pd	18	γ-Al ₂ O ₃		Kugel	4-6	250

Tabelle 1: (Fortsetzung) Beispiele 1 bis 13 (Katalysatoren)

Beispiel Nr.	Katalysatorträger			zusätzliche Dotierung	
	Porendurchmesser >1000 nm %	200-1000 nm %	<200 nm %	Art	Konzentration Mol/l Kat.
1	92	8	0	-	-
2	60	40	0	Co,	0,7
3	90	10	0	-	-
4,4a,4b	15	47	38	-	-
5	15	47	38	-	-
6	33	26	41	-	-
7	5	15	80	-	-
8	-	3	97	-	-
9	-	-	100	-	-
10,10a	-	20	80	-	-
11	33	26	41	Li	0,14
12	33	26	41	Na	0,04
13	33	26	41	K	0,03

Tabelle 2: Beispiele 1 bis 13 (Reaktionsführung und Ergebnisse)

Beispiel Nr.	Reaktionstyp Gasphase (G) Flüssigphase (F) Rieselphase (R)	Reaktionstemperatur °C	Hydrierergebnis		Bemerkungen
			Bromzahl g Br ₂ /g	TAME Gew.-%	
1	F	100	<0,01	15,0	
2	F	150	<0,01	<1,0	
		100	0,1	13,5	
		150	0,2	<1,0	
3	F	100	5	15,0	
		150	2	4,0	
4	F	100	<0,01	15,0	
		150	<0,01	14,0-15,0	
4a	F	100	<0,01	15,0	Rückverdünnung: 2 Vol-Teile
		150	<0,01	15,0	Einsatzmaterial + 1 Vol-Teil hydriertes Produkt

Tabelle 2: (Fortsetzung) Beispiele 1 bis 13 (Reaktionsführung und Ergebnisse)

Beispiel Nr.	Reaktionstyp Gasphase (G) Flüssigphase (F) Rieselphase (R)	Reaktionstemperatur °C	Bromzahl g Br ₂ /g Gew.-%	Hydrierergebnis TAME Gew.-%	Bemerkungen
4b	R	100	<0,01	15,0	
5	F	150	<0,01	4,0	
6	F	100	<0,01	15,0	
7	F	150	<0,01	15,0	
8	F	100	<0,1	15,0	
9	F	150	<0,1	15,0	
10	F	100	<0,1	15,0	
10a	G	150	<0,01	15,0	
11	F	100	<0,01	15,0	
12	F	150	0,2	15,0	
13	F	100	0,1	15,0	
		150	<0,1	15,0	
		100	<0,1	15,0	
		150	<0,01	15,0	
		100	<0,01	15,0	

5 Ansprüche

1. Verfahren zur Hydrierung von olefinischen Kohlenwasserstoffen in Gemischen mit tert.-Alkyl-alkylethern und gegebenenfalls anderen gesättigten aliphatischen, naphthenischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen bei weitgehender Erhaltung der Ether, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator verwendet wird, der eine hydrieraktive Komponente auf einem Katalysatorträger mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als 50 m²/g und einem Porendurchmesser von überwiegend (1000 nm besitzt, wobei der Katalysatorträger neutral ist oder mit (Erd)Alkali-Verbindungen dotiert ist,
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrieraktive Komponente mindestens ein Edelmetall der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, besonders Platin und/oder Palladium, ist und daß die Konzentration an Edelmetall 1-50 g/l Katalysator, insbesondere 5-20 g/l Katalysator, beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrieraktive Komponente Kobalt, Nickel, Molybdän oder Gemische hieraus in elementarer oder gebundener Form ist und daß die Konzentration der hydrieraktiven Komponente, gerechnet als Metall, 200-800 g/l, besonders 300-700 g/l Katalysator beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermaterial Aluminiumsilikate, Kieselsäure, Kohle, Al₂O₃, besonders Kieselgur und Al₂O₃, verwendet werden, deren spezifische Oberfläche >50 m²/g Katalysator und deren Porendurchmesser <1000 nm beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß die spezifische Oberfläche des Katalysatorträgers >100 m²/g ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß der Porendurchmesser der Katalysatorträger überwiegend <200 nm ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial oder der Katalysator mit Alkali- oder Erdalkaliverbindungen dotiert wird, wobei die Konzentration 0,01-1 Äquivalente Alkali/ Erdalkali pro Liter Katalysator beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung bei einer Reaktionstemperatur von 50-200 °C, besonders bei 80-180 °C und bei einem H₂-Partialdruck von 1-100 bar, besonders 2-40 bar, durchgeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1-8, dadurch gekennzeichnet, daß als Einsatzmaterial Kohlenwasserstoffgemische verwendet werden, die Methylether des i-Butens und/oder der tert.-Amylene und/oder der tert.-Hexene enthalten, besonders Pyrolysebenzinfractionen, die Methylether der tert.-Amylene und/oder der tert.-Hexene enthalten.

Claims

1. Process for the hydrogenation of olefinic hydrocarbons in mixtures with tert.-alkyl alkyl ethers and, if appropriate, other saturated aliphatic, naphthenic or aromatic hydrocarbons, with substantial preservation of the ethers, characterized in that a catalyst which has an active component for hydrogenation on a catalyst support having a specific surface area of more than 50 m²/g and a pore diameter of, in the main, < 1,000 nm is used, the catalyst support being neutral or doped with alkali or alkaline earth metal compounds.
2. Process according to Claim 1, characterized in that the active component for hydrogenation is at least one noble metal of the 8th subgroup of the periodic system of the elements, particularly platinum

and/or palladium, and in that the concentration of noble metal is 1-50 g/l of catalyst, in particular 5-20 g/l of catalyst.

3. Process according to Claim 1, characterized in that the active component for hydrogenation is cobalt, nickel, molybdenum or mixtures thereof in elementary or combined form, and in that the concentration of the active components for hydrogenation, calculated as metal, is 200-800 g/l, especially 300-700 g/l, of catalyst.
4. Process according to Claim 1-3, characterized in that aluminium silicates, kieselguhrs, charcoal or Al_2O_3 , especially kieselguhr and Al_2O_3 , are used as the support material, the specific surface area thereof being $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$ of catalyst and the pore diameter thereof being $< 1,000 \text{ nm}$.
5. Process according to Claim 1-4, characterized in that the specific surface area of the catalyst support is $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$.
6. Process according to Claim 1-5, characterized in that the pore diameter of the catalyst support is, in the main, $< 200 \text{ nm}$.
7. Process according to Claim 1-6, characterized in that the support material or the catalyst is doped with alkali or alkaline earth metal compounds, the concentration being 0.01-1 equivalent of alkali/alkaline earth metal per litre of catalyst.
8. Process according to Claim 1-7, characterized in that the hydrogenation is carried out at a reaction temperature of $50\text{-}200^\circ\text{C}$, especially at $80\text{-}180^\circ\text{C}$, and under an H_2 partial pressure of 1-100 bar, especially 2-40 bar.
9. Process according to Claim 1-8, characterized in that the feed material used is hydrocarbon mixtures containing the methyl ether of isobutene and/or of tert.-amylenes and/or of tert.-hexenes, in particular pyrolysis gasoline fractions containing methyl ethers of tert.-amylenes and/or of tert.-hexenes.

Revendications

1. Procédé d'hydrogénation d'hydrocarbures oléfiniques en mélanges avec des éthers de tertio-alkyle et d'alkyle et, le cas échéant, d'autres hydrocarbures aliphatiques saturés, naphténiques ou aromatiques, dans lequel les éthers sont largement maintenus intacts, caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur qui possède un composant doué d'activité d'hydrogénation fixé sur un support de catalyseur ayant une surface spécifique de plus de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ et un diamètre des pores principalement inférieur à 1000 nm , le support du catalyseur étant neutre ou dopé avec des composés alcalins (alcalino-terreux).
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le composant doué d'activité d'hydrogénation consiste en au moins un métal noble du 8ème sous-groupe du Système Périodique des Eléments, en particulier le platine et/ou le palladium et en ce que la concentration en métal noble s'élève à 1-50 g/l de catalyseur, en particulier à 5-20 g/l de catalyseur.
3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le composant doué d'activité d'hydrogénation est le cobalt, le nickel, le molybdène ou des mélanges de ces métaux sous la forme élémentaire ou sous la forme combinée et en ce que la concentration du composant doué d'activité d'hydrogénation, exprimée en métal, s'élève à 200-800 g/l, notamment à 300-700 g/l de catalyseur.
4. Procédé suivant les revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on utilise comme matière de support des silicates d'aluminium, du kieselguhr, du charbon, de l'alumine, en particulier du kieselguhr et de l'alumine, dont la surface spécifique est supérieure à $50 \text{ m}^2/\text{g}$ de catalyseur et dont le diamètre des pores est inférieur à 1000 nm .
5. Procédé suivant les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la surface spécifique du support de catalyseur est supérieure à $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

6. Procédé suivant les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le diamètre des pores des supports de catalyseur est principalement inférieur à 200 nm.
- 5 7. Procédé suivant les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la matière de support ou le catalyseur est dopé avec des composés alcalins ou alcalinoterreux, la concentration étant de 0,01 à 1 équivalent de métal alcalin/alcalino-terreux par litre de catalyseur.
- 10 8. Procédé suivant les revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'hydrogénation est effectuée à une température de réaction de 50 à 200 °C, en particulier à 80-180 °C et sous une pression partielle d'hydrogène moléculaire de 1 à 100 bars, en particulier de 2 à 40 bars.
- 15 9. Procédé suivant les revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on utilise comme charge des mélanges d'hydrocarbures qui contiennent les éthers méthyliques de l'isobutène et/ou des tertio-amylènes et/ou des tertiohexènes, en particulier des fractions d'essence de pyrolyse qui contiennent des éthers méthyliques de tertio-amylènes et/ou de tertio-hexènes.

20

25

30

35

40

45

50

55

