

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 82105941.7

(22) Anmeldetag: 03.07.82

(51) Int. Cl.³: **C 10 G 45/32**
C 10 G 49/00, C 07 C 5/02
//C10G25/02, C07C7/12

(30) Priorität: 14.07.81 DE 3127751

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.01.83 Patentblatt 83 3

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

(71) Anmelder: EC ERDÖLCHEMIE GMBH
Postfach 75 2002
D-5000 Köln 71(DE)

(72) Erfinder: Schleppinghoff, Bernhard, Dr.
Adolf-Kolping-Strasse 5
D-4047 Dormagen 1(DE)

(72) Erfinder: Reinhardt, Horst, Dipl.-Ing.
Palmenweg 60
D-5010 Bergheim 3(DE)

(72) Erfinder: Tschorn, Herbert, Dipl. Ing.
Jussenhovenerstrasse 55
D-4047 Dormagen 1(DE)

(74) Vertreter: Mann, Volker, Dr. et al,
c/o Bayer Aktiengesellschaft Zentralbereich Patente
Marken und Lizenzen
D-5090 Leverkusen-Bayerwerk(DE)

(54) Verfahren zur Hydrierung von Kohlenwasserstoffen.

(57) Vor der Hydrierung werden ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Gemische, in denen diese enthalten sind, mit Anionenaustauschern behandelt und dann in bekannter Weise katalytisch hydriert. Die Behandlung mit Anionenaustauschern wird bei 0 - 120°C und einer Raumgeschwindigkeit von 0,1 bis 10 l zu hydrierende Kohlenwasserstoffe pro l Austauscher pro Stunde durchgeführt. Das Verfahren vermeidet andere, energieaufwendige Vorbehandlungen, zum Beispiel eine Destillation der zu hydrierenden Kohlenwasserstoffe oder eine Wäsche und kann in einfachen Apparaturen durchgeführt werden. Bei der nachfolgenden katalytischen Hydrierung werden beträchtliche Verlängerungen der Katalysatorstandzeiten erreicht.

EP 0 069 943 A1

EC Erdölchemie GmbH

Köln-Worringen

Ha-by-c

Verfahren zur Hydrierung von Kohlenwasserstoffen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, bei dem diese ungesättigten Kohlenwasserstoffe vor einer an sich bekannten katalytischen Hydrierung mit Anionenaustauschern
5 behandelt werden.

Bei der Hydrierung von olefinischen, diolefinischen oder Acetylene enthaltenden Kohlenwasserstoff-Fractionen tritt durch Ablagerung von Verunreinigungen oder Bildung von Polymeren auf dem Katalysator eine fortschreitende
10 Vergiftung und Desaktivierung dieses Katalysators auf, was zu relativ kurzen Katalysatorstandzeiten führt. Dies trifft besonders für die selektive Hydrierung von diolefinischen Krackbenzinfractionen zu, die beispielsweise bei der Ethylengewinnung durch Kracken von Naphtha,
15 Gasölen usw. anfallen.

Es sind verschiedene Verfahren zur Selektivhydrierung dieser Krackbenzinfractionen sowie deren Vorbehandlung vor dem Einsatz in diese Teilhydrierung bekannt (Asinger,

Die Petrolchemische Industrie, Akademie-Verlag Berlin, S. 618 ff). Hierzu zählen thermische Vorbehandlungen, destillative Abtrennung von Polymeren, Abwaschen von Polymeren vom Hydrierkatalysator durch Anwendung von
5 Rieselphasen bzw. Flüssigphasenhydrierungen, wobei teilweise hydrierte Kohlenwasserstoffströme zurückgeführt werden sowie die allgemeine Verbesserung der Hydrierkatalysatoren. Bei diesen Verfahren werden Katalysatorstandzeiten von einigen Monaten bis zu einem Jahr und
10 nur gelegentlich auch darüber erreicht. Hierfür ist jedoch ein relativ hoher Aufwand bei der Vorbehandlung erforderlich, beispielsweise ein hoher energetischer Aufwand bei der destillativen Abtrennung von Polymeren und ein hoher Investitionsaufwand bei der Rückführung
15 von hydrierten Produktströmen.

Die Hydrierung von acetylenhaltigen oder auch olefinischen Kohlenwasserstoffen führt ebenfalls durch die Bildung von Polymeren sowie durch enthaltene Verunreinigungen zur Belegung der Katalysatorober-
20 fläche oder zur Vergiftung des Katalysators und damit zu unbefriedigenden Katalysatorstandzeiten. So werden beispielsweise bei der Hydrierung der Dimeren und Oligomeren der C_3 - und C_4 -Olefinoligomerisation nur Katalysatorstandzeiten von wenigen Monaten erzielt.
25

Eigene Versuche, mit innigem Vermischen der zu hydrierenden Kohlenwasserstoff-Fraktion mit einer alkalisch reagierenden wässrigen Lösung als Vorbe-

handlung vor der eigentlichen Hydrierung führten zu keiner wesentlichen Verbesserung der Katalysatorstandzeiten.

Es ist daher völlig überraschend, daß eine Behandlung
5 der zur Hydrierung vorgesehenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe, mit einem Anionenaustauscher eine beträchtliche Erhöhung der Katalysatorstandzeiten ergibt.

Es wurde demnach ein Verfahren zur Hydrierung von
10 Kohlenwasserstoffen gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ungesättigte Kohlenwasserstoffe bei 0 bis 120°C mit Anionenaustauschern behandelt und dann in bekannter Weise katalytisch hydriert.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Anionenaustauscher
15 können natürliche oder synthetische, anorganische oder organische Anionenaustauscher sein. Als natürliche oder künstliche anorganische Anionenaustauscher seien beispielsweise genannt: natürliche oder künstliche Skapolite oder Hydroxylapatite, Eisenoxidgel,
20 Kohle-Anionenaustauscher, wie die Ammonkohlen, Tonmineralien, unlösliche Salze, wie Phosphate, Zirkonoxidhydrate, Aluminiumoxid und andere.

Als organische Anionenaustauscher seien beispielsweise
gelförmige oder makroporöse Styrol/Divinylbenzol-Harze,
25 Kondensationsharze aus Phenolen und Formaldehyd, Cellulose-Anionenaustauscher mit der funktionellen Gruppe $-\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ oder $-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ oder einer

anderen stark basischen funktionellen Gruppe, (Meth)-Acrylharze oder Epichlorhydrin/Polyamin-Kondensate genannt.

- Alle diese Harze sind vernetzt und damit unlöslich gemacht. Anstelle des genannten Vernetzers Divinylbenzol können beispielsweise auch Trivinylbenzol oder Trivinylcyclohexan eingesetzt werden. Der Vernetzer liegt im allgemeinen in einer Menge von etwa 0,3 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Comonomeren, vor. Anionenaustauscher mit einer der genannten Matrices enthalten als funktionelle Gruppen beispielsweise quartäre Ammoniumgruppen $-NR_3^+$, wie $-N(CH_3)_3^+$ oder $-N(CH_3)_2CH_2CH_2OH^+$, oder tertiäre Aminogruppen $-NR_2$, wie $-N(CH_3)_2$. Ferner können die Matrices Alkylenamin bzw. Iminogruppen oder nicht substituierte Aminogruppen tragen. Anionenaustauscher der beschriebenen Arten haben beispielsweise Totalkapazitäten für den Ionenaustausch von etwa 0,5 bis 6 val/l Harz. Solche beschriebenen Anionenaustauscher und ihre Gewinnungs- bzw. Herstellungsverfahren sind seit langem bekannt (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 1, Seite 526; F. Helfferich, Ion Exchange, Mc-Graw-Hill, Book-Company, New York 1962).
- Anionenaustauscher, insbesondere synthetische organische Anionenaustauscher, sind in vielfältiger Abwandlung und in großer Typenzahl als Handelsprodukte vieler Hersteller erhältlich. Solche Anionenaustauscher können einzeln oder als Gemisch mehrerer eingesetzt werden.

In bevorzugter Weise werden erfindungsgemäß synthetische organische Anionenaustauscher eingesetzt. In besonders bevorzugter Weise werden solche Anionenaustauscher eingesetzt, die eine Matrix aus Styrol/Di-
5 vinylbenzol haben und eine gelförmige oder makroporöse Struktur aufweisen.

Die genannten Anionenaustauscher können mit verschiedenen Ionen beladen sein, beispielsweise mit Hydroxyl-, Chlorid-, Bromid-, Sulfat-, Acetat- oder Formationen. Es können
10 auch Gemische verschiedener Ionenaustauscher eingesetzt werden, die mit verschiedenen der beispielhaft genannten Anionen beladen sind. Es können auch Gemische desselben Anionenaustauschers eingesetzt werden, bei denen die im Gemisch vorhandenen Harzteileichen mit verschiedenen der
15 beispielhaft genannten Anionen beladen sind. Schließlich können auch Anionenaustauscher eingesetzt werden, die in Folge einer partiellen Beladung mit Salzen der verschiedenen, beispielhaft genannten Anionen in einem Harzteileichen verschiedene Anionen enthalten. In bevorzugter Weise werden Anionenaustauscher oder Gemische
20 von Anionenaustauschern eingesetzt, in denen als Anion ganz oder teilweise, auf verschiedenen Harzteileichen oder auf dem gleichen Harzteileichen Hydroxylionen, gegebenenfalls neben einem oder mehreren anderen Anion(en)
25 vorhanden sind. Beispielsweise sei hierzu ein Anteil von mindestens 10 %, bevorzugt mindestens 50 %, besonders bevorzugt 100 % Hydroxylionen, bezogen auf die Gesamtzahl der Anionen, genannt.

Als ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die erfindungs-
30 gemäß behandelt werden, seien olefinische, diolefinische

oder acetylenische Kohlenwasserstoffe, oder Kohlenwasserstoffe, die eine oder mehrere acetylenische Bindungen neben einer oder mehreren olefinischen Bindungen enthalten, genannt. Solche ungesättigten Bindungen können

5 sowohl endständig wie nicht-endständig sein. Solche Kohlenwasserstoffe können weiterhin als Reinstoff-Fraktion, als Gemisch untereinander oder als Gemisch mit anderen Stoffen eingesetzt werden. Solche anderen Stoffe können beispielsweise gesättigte Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff, Kohlen-

10 monoxid, Kohlendioxid, Stickstoff oder Edelgase sein. Ungesättigte oder gesättigte Kohlenwasserstoffe, die erfindungsgemäß behandelt werden können, können sowohl verzweigt als auch gerackettig sein. Ihre Kettenlänge ist für die Durchführung des erfindungsgemäßen Ver-

15 fahrens unkritisch. Beispielhaft sei eine Kettenlänge von 2 bis 30, bevorzugt 2 bis 24 Kohlenstoffatome genannt. Beispiele für solche genannten Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoff-Mischungen sind Fraktionen, wie sie beim Cracken verschiedener Crackeinsatzstoffe

20 entstehen oder aus diesen hergestellt werden, weiterhin Fraktionen, wie sie bei der selektiven Hydrierung von Crackbenzinen und Crackbenzinfraaktionen anfallen, weiterhin Fraktionen wie sie bei der Oligomerisierung von C_3 - und/oder C_4 -Olefinen oder Olefinfraktionen

25 mit Hilfe saurer Katalysatoren anfallen. In bevorzugter Weise wird das erfindungsgemäße Verfahren durch Einsatz solcher Crackfraktionen und Oligomerisierungsprodukten mit ungesättigten Bindungen ausgeführt, die gegebenenfalls noch Paraffine, Naphthene und/oder

30 Aromaten als Gemischbestandteile enthalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei einer Temperatur von beispielsweise 0 bis 120°C, bevorzugt 10 bis 50°C, besonders bevorzugt 20 bis 30°C und bei einem Druck von 1 bis 100 bar, bevorzugt 1 bis 15 bar, besonders bevorzugt 1 bis 5 bar ausgeführt.

Bei der Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens befinden sich die zu behandelnden Kohlenwasserstoffe wenigstens teilweise in flüssiger Phase, beispielsweise mindestens 30 %, bevorzugt mindestens 80 %, besonders bevorzugt vollständig, bezogen auf die Gesamtmenge der Kohlenwasserstoffe bzw. der Gemischanteile.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Kohlenwasserstoffe von oben nach unten oder von unten nach oben durch eine Schüttung der Anionenaustauscher-Teilchen gefahren werden. Hierbei können die Anionenaustauscher-Teilchen im Festbett, Schwebebett oder im Wirbelbett angeordnet sein. Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zu verwendenden Apparate können sehr einfach sein, wie beispielsweise ein zylinderförmiger Reaktor ohne Einbauten. Selbstverständlich kann der Anionenaustauscher auch in verschiedenen Schüttungen angewandt werden, die beispielsweise auf verschiedenen Böden eines zylinderförmigen Reaktors angeordnet sind. Weiterhin können zwischen zwei solcher Schüttungen jeweils Verteilerböden zur Sicherstellung einer gleichförmigen Benetzung der verschiedenen Schüttungen der Anionenaustauscher angeordnet sein.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in gleicher Weise

und mit gleichem Vorteil auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe oder die obengenannten Mischungen angewendet werden, die anschließend einer selektiven Hydrierung oder einer Vollhydrierung unterworfen werden sollen.

- 5 Die Anionenaustauscher-Schüttung wird von dem zu behandelnden ungesättigten Kohlenwasserstoff oder einer der genannten Mischungen mit einer Raumgeschwindigkeit LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) von 0,1 - 10, bevorzugt 0,5 - 5, besonders bevorzugt 1 - 2 l Kohlenwasserstoffe pro 1 Austauscher pro Stunde beschickt.
- 10

- Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe bzw. die oben genannten Gemische werden nach der Behandlung mit einem Anionenaustauscher in bekannter Weise einer katalytischen selektiven Hydrierung oder einer katalytischen Voll-
- 15 hydrierung unterworfen. Die Bedingungen für eine solche Hydrierung sind dem Fachmann bekannt. Beispielsweise werden 1 bis 10 Mol Wasserstoff pro Mol der zu hydrierenden Doppel- oder Dreifachbindung eingesetzt. Es wird beispielsweise bei 10 bis 350°C und
- 20 1 bis 200 bar gearbeitet. Als Hydrierkatalysatoren seien beispielsweise Edelmetallkatalysatoren, wie Palladium oder Platin, Raney-Katalysatoren, wie Raney-Nickel, Raney-Kobalt, Raney-Eisen oder Gemische solcher Raney-Katalysatoren, gegebenenfalls unter Zusatz von Promotoren, oder sulfidische Hydrierkatalysatoren, wie
- 25 Kobaltsulfide, Nickelsulfide, Molybdänsulfide oder Gemische hiervon, genannt. In bekannter Weise können solche Hydrierkatalysatoren als solche oder in Ver-

bindung mit einem inerten Träger eingesetzt werden. Als inerte Träger kommen SiO_2 , Al_2O_3 , totgebranntes MgO , Carbonate, wie CaCO_3 oder BaCO_3 , Sulfate, wie BaSO_4 oder Aktivkohle in Betracht. Eine solche katalytische

- 5 Hydrierung kann beispielsweise in der Gasphase, der Rieselfphase oder der Flüssigphase bei festem oder suspendiertem Katalysator durchgeführt werden.

- Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens können alle bisher bekannten Verfahren zur Vorbehandlung des
- 10 Hydrierergutes mit dem Ziele der Erhöhung der Katalysatorstandzeiten entfallen. Im Vergleich zu den bisherigen Vorbehandlungsverfahren wird erfindungsgemäß eine deutliche Erhöhung der Katalysatorstandzeiten erzielt. So wird beispielsweise bei der selektiven Hydrierung
- 15 von Pyrolysebenzin unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Katalysatorstandzeit zumindest verdoppelt. Ebenso führt die Behandlung von Oligomeren der C_3 - und C_4 -Oligomerisationen vor der Vollhydrierung zu einer beträchtlichen, beispielsweise 2 - 5 fachen
- 20 Erhöhung der Katalysatorstandzeiten.

- Das erfindungsgemäße Verfahren ist im Vergleich zu bisher bekannten Vorbehandlungsverfahren energetisch und damit finanziell günstiger. Hierzu sei beispielsweise der Fortfall der energieaufwendigen und damit teuren
- 25 Destillation des Hydrierergutes erwähnt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einer einfachen und billigen Apparatur durchgeführt werden und erfordert

damit im Gegensatz zu vielen bisher üblichen Vorbehandlungsverfahren nur geringe Investitionsaufwendungen.

Schließlich können infolge der längeren Katalysatorstandzeiten viele der bislang notwendigen Betriebs-
5 stillstände entfallen.

Beispiele

Die erfindungsgemäße Behandlung wird im Zusammenhang mit den nachfolgend beschriebenen Hydrierungen erläutert.

5 a) Beispiele zur selektiven Hydrierung von Krackbenzinfractionen

Die Hydrierapparaturen bestanden aus: Einsatzkolbenpumpe, Vorwärmer, Hydrierreaktor, Kühler und Abscheider. Als Hydrierreaktoren wurden VA-Reaktoren, Innendurchmesser 15 mm, Länge 700 mm mit elektrischer Beheizung oder mit Doppelmantel eingesetzt. Der Reaktor war in der unteren Hälfte (etwa 340 mm Länge, entspricht 60 ml Katalysator) mit einem Pd-Katalysator auf Al_2O_3 gefüllt. Der darüber befindliche Reaktorraum war mit Al_2O_3 -Kugeln gefüllt und diente als zusätzlicher Vorwärmer.

Die Hydrierung wurde in der Rieselfphase mit einem bei Krackanlagen anfallenden Wasserstoff mit ca. 15 % CH_4 bei 26 bar und einer LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) von 5 betrieben. Als Kriterium für die Hydrierleistung diente die Bromzahl ($\text{gBr}_2/100 \text{ g}$) des hydrierten Produktes. Einsatzprodukt war Pyrolysebenzin, das selektiv bis zu einer Dienzahl von höchstens 1 hydriert werden sollte. Dies ent-

spricht aufgrund von Vergleichsmessungen einer Absenkung der Bromzahl auf 40-45 g Br_2 /100 g. Bei der Bestimmung der Katalysatorstandzeiten wurde die Eintrittstemperatur von 30-60°C je nach Hydrieraktivität bis auf 110-160°C angehoben, wobei bei
5 Überschreitung von ca. 100°C der Katalysator als desaktiviert angesehen werden kann.

Beispiel 1 (zum Vergleich)

Unvorbehandeltes Pyrolysebenzin wurde, wie vorab be-
10 schrieben, zur selektiven Hydrierung der Diolefine eingesetzt. Der Katalysator enthielt 5 g Pd/l auf Al_2O_3 , nur oberflächlich getränkt. Frischwasserstoff wurde in dem Maße in den Reaktor gegeben, wie Abgas entnommen wurde. Die Abgasmenge betrug 200 l/h. Die Hydrierung
15 wurde mit einer Eintrittstemperatur von 60°C angefahren. Die Bromzahl stieg nach 5 Tagen Laufzeit auf über 50 g Br_2 /100 g an, worauf die Eintrittstemperatur mehrmals um 10-15°C angehoben werden mußte. Nach 6 Wochen Laufzeit wurde die Eintrittstemperatur von
20 110°C überschritten. Während der gesamten Laufzeit konnten fast ausnahmslos nur Bromzahlen > 50 g Br_2 /100 g erreicht werden.

Die Bromzahlen und Eintrittstemperaturen über die Laufzeit sind in Tabelle I zusammengestellt:

Beispiel 2 (zum Vergleich)

Wie Beispiel 1, Edelmetallkatalysator, 5 gPd/l auf Al_2O_3 , jedoch durchgetränkt. Die Eintrittstemperatur mußte wie im Beispiel 1 nach einer Woche Laufzeit
5 mehrmals um 10-15°C angehoben werden. Nach einer Laufzeit von ca. 4 Wochen wurde die Eintrittstemperatur von 110°C überschritten.

Die Bromzahlen und Eintrittstemperaturen über die Laufzeit sind in Tabelle II zusammengestellt:

10 Beispiel 3 (zum Vergleich)

Wie Beispiel 1, jedoch wurde destilliertes Pyrolysebenzin in die Hydrierung eingesetzt. Die Eintrittstemperatur betrug anfangs 60°C, jedoch mußte die Abgasmenge und damit die Frischwasserstoffmenge aufgrund der hohen Anfangs-
15 aktivität bis auf 30 l/h gedrosselt werden. Sie hatte erst nach ca. 6 Wochen die apparativ bedingte "Normalmenge" von 200 l/h erreicht. Analog den Beispielen 1 und 2 mußte auch hier die Eintrittstemperatur schrittweise um 10-15°C erhöht werden, jedoch waren die zeit-
20 lichen Abstände erheblich länger. Der Versuch wurde nach 15 Wochen bei einer Eintrittstemperatur von 100°C und einer Bromzahl von 47 gBr₂/100 g abgebrochen.

Die Bromzahlen und Eintrittstemperaturen über die Laufzeit sind in Tabelle III zusammengestellt:

Tab. 128

Tabelle I (zu Beispiel 1)

Laufzeit (Wochen)	Eintrittstemperatur (°C)	Bromzahl vor der jeweiligen Temperatur- höhung (gBr ₂ /100 g)
1	60	55
2	70	ca. 50
3	80-90	58
4	90-100	52
5	100	58
6	110	52

Tabelle II (zu Beispiel 2)

Laufzeit (Wochen)	Eintrittstemperatur (°C)	Bromzahl vor der jeweiligen Temperatur- erhöhung (gBr ₂ /100 g)
1	60	48
2	90	46-48
3	90-100	48
4	über 110	48

EC 128

Tabelle III (zu Beispiel 3)

Laufzeit (Wochen)	Eintrittstemperatur (°C)	Bromzahl vor der jeweiligen Temperatur- erhöhung (gBr ₂ /100 ml)
2	60	44
4	65	47
6	70	44
8	70-80	50
10	80	48
12	90	46
14	100	44
15	100	47

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

- Wie Beispiel 3, jedoch wurde nicht destilliertes Pyrolysebenzin eingesetzt, das zuvor mittels Anionenaustauscher vorbehandelt wurde. Diese Anionenaustauscher-Vorbehandlung erfolgt in einem Festbettreaktor bei 20°C praktisch drucklos unter Verwendung eines Ionentauschergemisches, bestehend aus einem Teil schwach basischen, makroporösen Ionenaustauschers auf Polystyrolbasis in der OH-Form (Bayer Lewatit MP 62) und aus einem Teil stark basischen gelförmigen Ionenaustauschers auf Polystyrolbasis in der Cl'-Form (Bayer Lewatit M 500). Der Vorbehandlungsreaktor bestand aus einem Glasrohr von 350 mm Länge und einer Weite von 35 mm und war ganz mit dem Anionenaustauschergemisch gefüllt.
- Aufgrund der hohen Anfangsaktivität mußten die Abgasmenge auf ca. 40 l/h und die Eintrittstemperatur bis auf 30°C reduziert werden. Nach ca. 4 Wochen wurde die Eintrittstemperatur auf 40°C angehoben. Die Abgasmenge lag nach 20 Monaten Laufzeit noch bei 120 l/h statt der Apparatur-bedingten "Normalmenge" von 200 l/h. Nach 20 Wochen Laufzeit betrug die Eintrittstemperatur immer noch 40°C, die Bromzahlen schwankten zwischen 38-45 g Br₂/100 g, lagen jedoch in der Regel bei ca. 40 g Br₂/100 ml.

b) Beispiele zur Vollhydrierung olefinischer Oligo-
merenfraktionen

Die Hydrierapparaturen bestanden aus: Einsatzkolben-
pumpe, Vorwärmer, Hydrierreaktor, Kühler und Ab-
scheider. Als Hydrierreaktoren wurden VA-Reaktoren,
5 25 mm Innendurchmesser, 700 mm Länge, mit Doppel-
mantel eingesetzt. Die Reaktoren waren mit 400 ml
Katalysator gefüllt. Der darüber befindliche freie
Raum wurde mit Al_2O_3 -Kugeln aufgefüllt. Diese
10 dienten gleichzeitig als Flüssigkeitsverteiler
und als zusätzliche Vorheizzone.

Die Hydrierung wurde in der Rieselphase mit einem
Trimeren aus einer C_4 -Oligomerisation (Isododecen)
als Einsatzprodukt und mit einem bei Crackanlagen
15 anfallenden Wasserstoff mit ca. 15 % Methan bei
26 bar und einer LHSV von 1,5 betrieben. Das Ein-
satzprodukt wurde auf 180°C vorgewärmt und bei
einer Reaktortemperatur von 220°C hydriert. Als
Kriterium für die Hydrierleistung diente die
20 Bromzahl (g $\text{Br}_2/100$ g) des hydrierten Produktes.
Eine Bromzahl von 0,1 $\text{Br}_2/100$ g galt als Grenz-
wert der Produktspezifikation, und eine Überschrei-
tung dieses Grenzwertes wurde als Desaktivierung
des Katalysators angesehen.

25 Beispiel 5 (zum Vergleich)

Unvorbehandeltes Isododecen wurde, wie vorab beschrieben,
zur Vollhydrierung der Olefine in die Hydrierapparatur ein-

gesetzt. Der Katalysator enthielt 18 g Pd/l auf Al_2O_3 , nur oberflächlich getränkt. Frischwasserstoff wurde in dem Maße in den Reaktor gegeben, wie Abgas entnommen wurde. Die Abgasmenge betrug 200 l/h.

- 5 Der Verlauf der Bromzahl über die Katalysatorlaufzeit ist in folgender Tabelle zusammengestellt:

Laufzeit (Wochen)	Bromzahl (g Br_2 /100 g)
1	<0.01
2	<0.01
3	<0.01
4	0.01
5	0.02
6	0.05
7	0.08 rascher Anstieg bis auf 0.28

Beispiel 6 (erfindungsgemäß)

- Wie Beispiel 5, jedoch wurde das Einsatzprodukt Iso-
- 10 dodecen vor dem Eintritt in die Hydrierung mit einem Anionentauscher behandelt. Diese Anionenvorreinigung erfolgte in einem Festbettreaktor bei 20°C praktisch drucklos unter Verwendung eines Aniontauschargemisches, bestehend aus einem Teil schwach basischen, makro-
- 15 porösen Ionenaustauscher auf Basis Polystyrol in der OH-Form (Bayer Lewatit MP 62) und aus einem Teil stark basischen, gelförmigen Ionentauscher auf Polystyrolbasis in der Cl^- -Form (Bayer Lewatit M500).

Der Reaktor bestand aus einem Glasrohr von 350 mm Länge und einer Weite von 35 mm und war ganz mit dem Anionenaustauschergemisch gefüllt.

5	Laufzeit	Bromzahl
	(Wochen)	(g Br ₂ /100 g)
	1	<0.01
	3	<0.01
	5	<0,01
	7	<0.01
	9	<0.01
	11	<0.01
	13	<0.01
	15	<0.01
	17	0.02
	19	0.08
	20	>0.10

Gegenüber Beispiel 5 ist eine erhebliche Verlängerung der Katalysatorlaufzeit durch die Behandlung des Einsatzproduktes mit Anionentauschern erreicht worden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydrierung von Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man ungesättigte Kohlenwasserstoffe bei 0 bis 120°C mit Anionenaustauschern
5 behandelt und dann in bekannter Weise katalytisch hydriert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Anionenaustauscher solche mit einer Matrix aus Styrol/Divinylbenzol mit gelförmiger oder makro-
10 poröser Struktur eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei 10 bis 50°C gearbeitet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei 20 bis 30°C gearbeitet wird.
- 15 5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Gemische, die ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten, eingesetzt werden, die aus Krackanlagen stammen.
- 20 6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Gemische, die durch Teilhydrierung erhalten werden und ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten, eingesetzt werden.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Gemische, die durch katalytische Oligomerisierung von C_3 - und/oder C_4 -Olefinen erhalten werden und ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten, eingesetzt werden.
- 5



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	DE - A - 1 568 408 (DOW CHEMICAL) * Seite 4, Zeilen 6-23; Beispiel 1 *	1	C 10 G 45/32 C 10 G 49/00 C 07 C 5/02 //C 10 G 25/02 C 07 C 7/12
	--		
A	DE - B - 1 183 491 (BASF) * Gesamt *	1	
	--		
A	US - A - 3 668 271 (HAAG et al.) * Anspruch 1; Spalte 2, Zeilen 5-47 *	1	
	--		
A	GB - A - 1 055 233 (BAYER) * Seite 1, Zeilen 10-31; Beispiele 2,3 *	1,7	C 10 G 45/00 C 10 G 25/00 C 07 C 5/00 C 07 C 7/00 C 10 G 49/00
	--		
A	FR - A - 991 042 (COMPAGNIE FRANCAISE DES PROCEDES HOUDRY) * Patentansprüche; Seite 3, linke Spalte, letzter Absatz *	1	
	--		
A	US - A - 3 019 199 (CHANMUGAM) * Patentansprüche; Spalte 1, Zeile 44 - Spalte 2, Zeile 6 *	1	

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
			&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 15-10-1982	Prüfer STÖCKLMAYER