

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z.14450 Rh/Hö

Ludwigshafen a.Rh., den 2. November 1943.

Verfahren zur Dehydrierung gasförmiger
Kohlenwasserstoffe.

Die Dehydrierung gasförmiger Kohlenwasserstoffe, die z.B. nach der Formel $C_4H_{10} \longrightarrow C_4H_8 + H_2$ verläuft, lässt sich im Laboratorium ohne weiteres mit einfachen Mitteln durchführen. Es ist dabei leicht möglich, die für die endotherme Reaktion notwendige Wärme in den Reaktionsraum, z.B. ein Quarzrohr, einzuführen.

Versucht man nun, diese Umsetzung in grosstechnischem Maßstab durchzuführen, so zeigt sich, dass die Zuführung der nötigen Wärme erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Nach den bei anderen Umsetzungen von Kohlenwasserstoffen gesammelten Erfahrungen konnte man nicht daran denken, die Wärme wie bei Laboratoriumsvorrichtungen durch die Wand des Reaktionsgefäßes einzuführen. Es waren dabei lästige Zersetzungen des Ausgangsstoffes oder der Produkte durch die zum Einbringen der Wärme erforderliche Überhitzung der Wand oder durch die spezifische Wirkung des Wandmaterials zu erwarten. Um letztere Wirkung auszuschalten, hat man vorgeschlagen, durch Zusätze, wie Schwefelwasserstoff, dafür zu sorgen, dass die innere Gefäßwand mit einem schützenden Überzug versehen wird. Dies hat aber den Nachteil, dass die Produkte durch diese Zusätze in einer Weise verunreinigt werden, dass es sehr umständlicher und kostspieliger Mittel bedarf, um die bei der Weiterverarbeitung störenden Schwefelverbindungen zu entfernen.

Wegen dieser Schwierigkeiten hat man in der Technik bisher die für die Umsetzung notwendige Wärme nicht durch die Gefäßwand, sondern auf anderem Wege in den Reaktionsraum eingebracht. Man bediente sich z.B. ausgemauertem Schachtöfen, in denen der Katalysator fest angeordnet war und denen die Wärme durch entsprechendes Erhitzen der Ausgangsgase zugeführt wurde. Die Verwendung einer solchen Vorrichtung hat zwar den Vorteil, dass weder bei der Dehydrie-

rung noch bei der in bestimmten Zeitabständen erforderlichen Regenerierung des Katalysators ein störender Einfluss metallischer Gefässwände auftritt, sie erfordert aber ein verhältnismässig starkes Aufheizen der Ausgangsgase über die Spalttemperatur, was besonders bei der Dehydrierung von Propan und Butan, die Temperaturen bis etwa 600° erfordert, ein so starkes Vorheizen nötig macht, dass Zersetzungen der Ausgangsstoffe unvermeidbar sind. Ausserdem ist es bei diesem Verfahren nicht möglich, die Temperatur im Umsetzungsraum so zu regeln, dass der Katalysator auch an den Stellen, an denen er schon einen nennenswerten Teil seiner Wirksamkeit verloren hat, noch eine genügend rasche Umsetzung bewirkt. Man kann die Temperatur nicht, wie es wünschenswert wäre, mit abnehmender Wirksamkeit des Katalysators ansteigen lassen, es muss vielmehr in Kauf genommen werden, dass die Temperatur in der Richtung des Gasdurchtritts langsam fällt. Eine wirtschaftliche Ausnutzung des gesamten Katalysators ist also bei dieser Arbeitsweise nicht möglich.

Ein anderer Weg, der über die Schwierigkeiten der Wärmezufuhr bei der Dehydrierung gasförmiger Kohlenwasserstoffe hinweghelfen soll, besteht darin, den Katalysator langsam durch den Dehydrierofen zu bewegen und ihn dann ausserhalb des Reaktionsraumes durch Behandlung mit sauerstoffhaltigen Gasen zu regenerieren. Abgesehen von den technischen Schwierigkeiten, die eine solche Durchschleusung des Katalysators mit sich bringt, hat das Verfahren den Nachteil, dass der Katalysator auf dem Weg vom Regenerierofen zum Reaktionsgefäss leicht Wasser aus der Luft aufnimmt und, wenn er wieder voll wirksam sein soll, getrocknet werden muss.

Es wurde nun gefunden, dass man gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen im Molekül oder ihre Mischungen entgegen den bisher bestehenden Vorurteilen in einfacher Weise katalytisch dehydrieren kann und dass dabei erheblich bessere Ausbeuten erzielt werden als bei den bisher in der Technik angewandten Verfahren, wenn man die Ausgangsstoffe bei Temperaturen zwischen 450 und 600° , insbesondere zwischen 500 und 580° , durch von aussen beheizte, mit schwer reduzierbaren Metalloxyden beschickte Rohre leitet und beim Nachlassen der Wirksam-

keit des Katalysators diesen durch Behandeln mit sauerstoffhaltigen Gasen regeneriert.

Diese Arbeitsweise ermöglicht es im Gegensatz zu den bekannten Verfahren, die für die Umsetzung notwendige Wärme in solcher Weise zuzuführen, dass der jeweiligen Beschaffenheit des Katalysators entsprochen wird. Die Verwendung rohrförmiger Reaktionsräume gestattet es, innerhalb der einzelnen Betriebsperioden die Temperatur so zu regeln, dass der der Eintrittsstelle zunächst liegende Teil des Katalysators weniger stark erhitzt wird als der an der Austrittsstelle der Gase liegende, sodass die Reaktionsgeschwindigkeit während der ganzen Periode etwa die gleiche bleibt. Eine solche Temperaturregelung lässt sich dann besonders vorteilhaft durchführen, wenn die Wärme durch ein heisses Gas den Reaktionsrohren zugeführt wird. Man kann dabei durch Einbau von Schikannen in den Heizgasweg und durch zusätzliche Brenner jeden gewünschten Temperaturverlauf einstellen. Durch Anbringen von Leitblechen in den Reaktionsrohren wird für eine gleichmässige Wärmeverteilung in horizontaler Richtung gesorgt.

Während es zweckmässig ist, während der einzelnen Dehydrierperioden die für die verschiedenen Teile des Reaktionsraumes als günstig erkannten Temperaturen unverändert zu lassen, empfiehlt es sich, von Periode zu Periode bei Nachlassen der Wirksamkeit des Katalysators die Temperaturen zu erhöhen.

Die Reaktionsrohre haben zweckmässig eine lichte Weite von etwa 20 bis 150, vorteilhaft 50 bis 100 mm, und eine Länge von höchstens 10 m, vorteilhaft höchstens 5 m. Es hat sich gezeigt, dass bei weiteren und längeren Rohren die Wärmezuführung zum Katalysator erheblich schwieriger ist und Überhitzungen der Ofenwand schwer zu vermeiden sind. Die Rohre werden zweckmässig aus Sonderstählen, z.B. aus Chromstählen, insbesondere siliciumhaltigen, hergestellt.

Nach Betriebsperioden von höchstens etwa 20, vorteilhaft 4 bis 8 Stunden, wird der Katalysator durch Behandeln mit sauerstoffhaltigen Gasen regeneriert. Die Dehydrierperioden werden so kurz gewählt, dass der Katalysator nur in dem Masse unwirksam wird, dass er durch Regenerieren bei einer nicht oder nicht wesentlich über der Temperatur der vorhergehenden Dehydrierperiode liegenden Temperatur erneuert werden kann. In der Regel ist es

zweckmässig, bei tieferer Temperatur zu arbeiten. Als Regenerationsgas dient Luft oder andere sauerstoffhaltige Gase. Durch Veränderung des Sauerstoffgehalts oder der Strömungsgeschwindigkeit ist es leicht, die gewünschte Temperatur einzustellen. Es ist nicht nötig, bei der Regenerierung des Katalysators den gesamten darauf niedergeschlagenen Kohlenstoff zu verbrennen. Es genügt vielmehr, so weit zu erhitzen, dass auf dem Katalysator noch etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{2}{3}$, vorteilhaft $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$, des abgeschiedenen Kohlenstoffs zurückbleibt. Dieser zurückbleibende Kohlenstoff kann sich über den ganzen Katalysator verteilen oder aber es kann auch so regeneriert werden, dass der Kohlenstoff z.B. vom ersten Drittel oder der ersten Hälfte des Katalysators (in Richtung der Gasströmung) weitgehend abgebrannt wird, während er auf dem übrigen Teil des Katalysators belassen wird.

Das Verfahren kann bei gewöhnlichem, erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Als Katalysatoren, die möglichst wasserfrei sein sollen, dienen schwer reduzierbare Metalloxyde, insbesondere aktive Tonerde, die mit einem oder mehreren katalytisch wirksamen Stoffen aktiviert sind. Man kann auch gleichzeitig verschiedene Katalysatoren dieser Art anwenden und sie in den Reaktionsrohren so anordnen, dass der aktivste sich an der Austrittsstelle der Gase befindet. In diesem Falle erübrigt es sich, die Temperatur im Reaktionsrohr ansteigen zu lassen; sie kann gleich gehalten werden oder sogar in Richtung des Gasstromes abnehmen.

Die grossen Vorteile, die mit Hilfe des neuen Verfahrens erzielt werden, ergeben sich aus folgender Gegenüberstellung. Dehydriert man n-Butan unter Verwendung von Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Kaliumoxyd als Katalysator gemäss der Erfindung unter periodischem Wechsel von Dehydrierung und Katalysatorregeneration, wobei man die Temperatur allmählich von 520 bis 560° ansteigen lässt, so erzielt man bei einer gesamten Dehydrierdauer von 550 Stunden einen bis zum Schluss gleichbleibenden Umsatz von 27,5 % und eine Ausbeute an n-Butylen von 85 bis 88 %, bezogen auf das umgesetzte n-Butan.

Arbeitet man dagegen in bekannter Weise unter Durchschleusen des Katalysators unter sonst gleichen Bedingungen, so beträgt der Umsatz schon nach 44 Stunden Betriebszeit nur

noch 15 bis 16 % bei einer Ausbeute an n-Butylen von 80 bis 83 %. Auch die Dehydrierung in einem Schachtofen unter Zuführung von Wärme durch Überhitzen des Ausgangsgases führt zu erheblich schlechteren Ausbeuten, als sie nach der Erfindung erzielt werden. Bei günstigster Temperaturregelung beträgt der Umsatz unter sonst gleichen Bedingungen während 150 Betriebsstunden nur 11 % bei einer Ausbeute an Butylen von 86 %.

Patentansprüche.

1. Verfahren zur katalytischen Dehydrierung gesättigter Kohlenwasserstoffe mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen oder ihrer Mischungen zu Olefinen mit der gleichen Kohlenstoffzahl unter Verwendung schwer reduzierbarer Metalloxyde als Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen zwischen 450 und 600^o in von aussen beheizten Rohren über fest angeordnete Katalysatoren leitet und beim Nachlassen der Wirksamkeit des Katalysators diesen durch Behandeln mit sauerstoffhaltigen Gasen regeneriert, wobei die Dehydrierung immer nur so kurze Zeit durchgeführt wird, dass der Katalysator nur in dem Masse unwirksam wird, dass er durch Regenerieren bei einer nicht oder nicht wesentlich über der Temperatur der vorhergehenden Dehydrierperiode liegenden Temperatur erneuert werden kann.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Dehydrierung die Temperatur des Katalysators in Richtung des Gasdurchgangs ansteigen lässt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Richtung des Gasdurchgangs Katalysatoren mit steigender Aktivität verwendet werden.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Wiederbelebung des Katalysators nur so weit durchgeführt wird, dass nur ein Teil des abgeschiedenen Kohlenstoffs verbrannt wird.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man mit möglichst wasserfreien Katalysatoren arbeitet.