

Verfahren zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen,
insbesondere von Propan und Butan.

Gasförmige oder vergaste Kohlenwasserstoffe können mit Hilfe von Katalysatoren dehydriert werden, welche aus einem Gemisch von Aluminiumoxyd und Chromoxyd bestehen ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$). In den meisten Fällen werden hierbei nur unbefriedigende Ausbeuten an Olefinen erhalten, weil die Umsetzung nur unvollständig verläuft und eine erhebliche Kohlenstoffabscheidung eintritt.

Es wurde gefunden, dass man die an sich bekannten Aluminium-Chromoxyd-Dehydrierungskatalysatoren durch geringe Mengen von Kobalt und Thoriumoxyd (Th O_2), welche gemeinsam zugesetzt werden, in ihrer Wirkung wesentlich verbessern kann. Die aktivierten Substanzen ($\text{Co} + \text{Th O}_2$) werden im Ausmass bis zu 20% den beispielsweise aus zwei Gewichtsteilen Al_2O_3 und ein Gewichtsteil Cr_2O_3 bestehenden Aromatisierungskontakten zugemischt.

Bei Verwendung derart aktivierter Katalysatoren ergibt sich eine um 20-30% höhere Ausbeute an Olefinen, gegenüber den bisher erhaltenen Werten.

Die Durchführung des Verfahrens ist im einzelnen aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen ersichtlich.

Ausführungsbeispiel 1

Es wurde n-Butan bei einem Druck von 1 ata und einer Temperatur von 580°C über einen Katalysator geleitet, der aus 66 Gew.% Al_2O_3 , 30 Gew.% Cr_2O_3 , 3,5 Gew.% Co und 0,5% Th O_2

bestand. Die Gasgeschwindigkeit war so eingestellt, dass stündlich 140 n-Ltr. durch 1 Ltr. Kontaktraum strömten. Das entstandene Gas hatte folgende Zusammensetzung

	<u>Vol.%</u>	<u>Gew.%</u>
C_4H_8	22,2	31,2)
C_2H_4	2,4	1,6) 32,8%
$C_nH_{2n} + 2$	48,3	63,7
H_2	27	1,3

Wurde die Reaktion bei sonst gleichen Bedingungen (Kontakt, Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit) ^{aber} nicht bei Normaldruck, sondern bei einem Unterdruck, z.B. bei 400 mm Hg, vorgenommen, so ergaben sich folgende Ausbeuten:

	<u>Vol.%</u>	<u>Gew.%</u>
C_4H_8	24,7	35,2)
C_2H_4	2,1	1,4) 36,6%
$C_nH_{2n} + 2$	44,7	61,7
H_2	28,5	1,4

Durch das Arbeiten im Vakuum hat die Olefinausbeute um ca. 10% zugenommen.

Ausführungsbeispiel 2

Ein Gemisch aus gleichen Raumteilen Propan und Butan wurde bei Atmosphärendruck und $560^{\circ} C$ mit einer Strömungsgeschwindigkeit von stündlich 110 Ltr. pro Ltr. Kontaktraum über den gleichen Katalysator geleitet, der im ersten Ausführungsbeispiel Verwendung fand. Das entstehende Gas hatte folgende Zusammensetzung:

	<u>Vol.%</u>	<u>Gew.%</u>	
C_4H_8	10,6	16,9	} 27,4%
C_3H_6	8,9	10,5	
C_2H_4	2,5	2,6	
C_nH_{2n+2}	49,5	55,2	
H_2	28,4	1,7	

Von den eingesetzten paraffinischen Kohlenwasserstoffen sind durch die Behandlung ca. 30% in Olefine übergegangen. Der Verlust durch Kohlenstoffabscheidung belief sich auf ca. 3,7 %.

Führte man die Reaktion bei sonst gleichen Arbeitsbedingungen unter Anwendung eines Unterdruckes, z.B. bei 400 mm Hg, durch, so ergaben sich folgende Ausbeuten:

	<u>Vol.%</u>	<u>Gew.%</u>	
C_4H_8	12,0	19,0	} 31%
C_3H_6	10,3	12,0	
C_2H_4	2,4	1,9	
C_nH_{2n+2}	46,7	62,2	
H_2	28,5	1,6	

Durch die Verwendung von Unterdruck war die Olefinausbeute um ca. 10% verbessert worden.

Allgemein ist bei der Aromatisierung die Anwendung von vermindertem Druck günstig. Es ist nicht möglich gute Aromatisierungseffekte bei Reaktionsdrücken von etwa 10 kg qcm zu erhalten. Aus betriebstechnischen Gründen wird man ^{vornehmlich} bei Atmosphärendruck oder schwach erhöhtem Druck arbeiten (1,2 - 1,5 kg qcm). Die Anwendung von Vakuum hat eine erhöhte Ausbeute zur Folge, bietet aber andererseits den Nachteil, dass bei Undichtigkeiten

der Apparatur vermehrte Explosionsgefahr besteht.

P a t e n t a n s p r ü c h e :

— 1.) Verfahren zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Propan und Butan unter Verwendung von Aluminiumoxyd und Chromoxyd enthaltenden Katalysatoren, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , dass diesen Katalysatoren ein geringer
Zusatz von Kobaltmetall und Thoriumoxyd zugemischt wird.

2.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1 , g e k e n n -
z e i c h n e t , durch Arbeitsdrücke, welche bei Atmosphärendruck
oder schwach-erhöhtem Druck, vornehmlich aber bei Unterdruck
liegen.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT