

Handwritten marks and signatures at the top right of the page.

Dr. Mosotuy  
The name of the author, printed in a stylized font.

Die katalytische Dehydrierung von  
Propan zu Propen

HAUPTLABORATORIUM  
Versuchsgruppe Me 219  
B.447/44 d

Leuna Werke, den 16.3.1944

Dr. Nowotny

Die katalytische Dehydrierung von Propan zu Propen

Nt.

436

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	3
B. Hauptteil	3
I. Physikalisch-chemische Voraussetzungen	3
1. Die Wärmetönung	3
2. Das Gleichgewicht	3
II. Kleinversuche	3
1. Apparatur	3
2. Reaktionsbedingungen	4
a) Die Temperatur	4
b) Der Druck	4
c) Der Katalysator	4
d) Die Ofenbelastung	4
e) Die Länge der Fahrperiode	5
f) Beschaffenheit des Ofeneingangsproduktes	5
3. Ergebnisse der Propan-Dehydrierung im Kleinversuch	5
III. Halbtechnische Versuche	7
C. Zusammenfassung	10

## A. Einleitung

Propen gewinnt in letzter Zeit immer mehr an Bedeutung als Ausgangsstoff für organische Großprodukte wie z.B. Diisopropyläther, Glycerin u.a.

Zur Herstellung von Propen stehen vor allem zwei Verfahren zur Verfügung und zwar die Dehydratisierung von Normal- und Isopropylalkohol und die Chlorierung von Propan mit nachfolgender HCl-Abspaltung.

Auf Grund der erzielten Fortschritte und Erfahrungen bei der n-Butan-Dehydrierung, vor allem auch im technischen Betrieb, versuchten wir auch die Dehydrierung von Propan zu einem technischen Verfahren auszugestalten, da uns die katalytische Dehydrierung doch vorteilhafter zu sein schien als der Weg über das chlorierte Propan. Dabei war es möglich, die bei der Butandehydrierung gewonnenen Erkenntnisse weitgehendst auf die Propandehydrierung zu übertragen.

## B. Hauptteil

### I. Physikalisch-chemische Voraussetzungen

#### 1. Die Wärmetönung

Die Reaktion ist stark endotherm. Aus den Heizwerten errechnet sich für die Dehydrierung von Propan eine Wärmetönung von -32 bis -33 Cal/Mol, welcher Wert in demselben Bereich liegt, wie bei der Butan-Dehydrierung, so daß in Bezug auf die Ausgestaltung der Reaktionsräume und die Temperaturführung das gleiche wie für die Butandehydrierung gilt.

#### 2. Das Gleichgewicht

Aus der Lage des berechneten Gleichgewichtes<sup>1)</sup> ergibt sich für die Propandehydrierung bei 550° ein theoretischer Höchstumsatz von ca. 27 - 29 %. Das sind ca. 5 - 7 % weniger als für das Mittel der Reaktion  $n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8 \text{ (1 und 2) + H}_2$ . Mit steigender Temperatur verschiebt sich auch hier das Gleichgewicht schnell zu Gunsten des Olefins, um bei 600° schon bei einem Umsatz von ca. 43 % zu liegen.

### II. Kleinversuche

#### 1. Apparatur

Die Versuche zur Bestimmung der optimalen Reaktionsbedingungen und zur Ausprüfung der Katalysatoren wurden in elektrisch beheizten Quarzröhren von 1 m Länge und 15 mm Durchmesser durchgeführt. Das Kontaktvolumen betrug 25 ccm. Die Temperatur wurde an drei Meßstellen innerhalb der Kontaktschicht gemessen und möglichst über den ganzen Kontakt konstant gehalten. Das Ausgangsgas wurde zur Entfernung letzter Spuren von Ole-

<sup>1)</sup> Ind.Engng.Chem. 54, 54 (1933) und 29, 1260 (1937)

finen mit Phosphor-Schwefelsäure gewaschen und mit Ätzkali und  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Im Ofenausgangsgas wurden durch stündliche Punktanalysen laufend die Gesamtolefine bestimmt, aus deren Wert in Vol. % der Umsatz durch Multiplikation mit einem theoretischen Volumzunahmefaktor  $\left(\frac{100}{100\text{-Gesamtolefine}}\right)$  ermittelt wurde. Die Ausbeuten wurden an Hand von Stockanalysen bestimmt und beziehen sich auf Volumina umgesetztes Propan. Außerdem wurde der entstandene  $\text{H}_2$  durch einen Wärmeleitfähigkeitsmesser laufend registriert.

## 2. Reaktionsbedingungen

### a) Die Temperatur

Um zu befriedigenden Umsätzen zu kommen, muß, unter Berücksichtigung der oben aufgeführten Gleichgewichtsbedingungen, die Propandehydrierung bei um ca.  $10 - 20^\circ$  höheren Temperaturen als die Butandehydrierung gefahren werden, was infolge der höheren thermischen Stabilität des Propans ohne größere Ausbeuteverluste möglich war. Demnach liegt die optimale Reaktionstemperatur bei  $560 - 600^\circ\text{C}$ . Wegen der Temperaturempfindlichkeit der Katalysatoren und der dadurch bedingten Temperaturempfindlichkeit der Katalysatoren und der dadurch bedingten Temperaturempfindlichkeit der Katalysatoren und der dadurch bedingten Temperaturempfindlichkeit der Katalysatoren gelten die gleichen Überlegungen und Folgerungen wie für die Butandehydrierung.<sup>2)</sup>

### b) Der Druck

Da bei der  $\text{H}_2$ -Abspaltung Volumvermehrung eintritt, verläuft die Reaktion umso besser, je tiefer der Druck gehalten wird. Aus technischen Gründen wird man aber Normaldruck nicht unterschreiten.

### c) Der Katalysator

Vergleichende Versuche der  $\text{C}_3$ - und  $\text{C}_4$ -Dehydrierung ergaben bisher in katalytischer Beziehung eine vollkommene Parallelität. Kontakte, die sich für Butan am geeignetsten erwiesen, sind es auch für Propan und umgekehrt. Aus diesem Grunde wurden unter Verzicht auf eine spezielle Kontaktentwicklung für Propan die Kontakte aus der  $\text{C}_4$ -Dehydrierung übernommen. Zur Zeit wird daher der AT-Kontakt bestehend aus 90 % Tonerde (90 % AT + 10 % RT), 8 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und 2 %  $\text{K}_2\text{O}$  verwendet, und es ist anzunehmen, daß auch in Zukunft Verbesserungen an diesem Kontakt im Hinblick auf das AT-Verfahren sich auch für die  $\text{C}_3$ -Dehydrierung günstig auswirken werden.

### d) Die Ofenbelastung

Der günstigste Belastungsbereich liegt zwischen 500 und 1000 Gasvolumina (Normalbedingung) je Kontakt-Vol. und Stunde. Nach unten ist die Belastung durch die damit allzu groß werdenden Reaktionsräume begrenzt, während Belastungen über 1000 insofern ungünstig sind, als dann zu große Wärmemengen pro Flächeneinheit der Ofenwand der Reaktion zugeführt werden müssen, wodurch zu hohe Wandtemperaturen auftreten, was erfahrungsgemäß zu Ausbeuteverlusten durch Krackung führt. Außerdem sinkt mit der Verkürzung der Verweilzeit der Umsatz dann sehr schnell. Die Wahl der Belastung zwischen 500 und 1000 hängt von dem gewünschten Umsatz bzw. der Kontaktqualität ab.

<sup>2)</sup> Butan-(Propan)-Dehydrierung im Röhrenofen über festangeordnetem Kontakt B. 400/43 vom 2.7.1943

e) Die Länge der Fahrperiode

Bei den hohen Reaktionstemperaturen ist es unvermeidbar, daß der Kontakt infolge C-Abscheidung schon nach wenigen Stunden abklingt, so daß er dauernd durch Abbrennen des abgeschiedenen C wiederbelebt werden muß. Da die C-Abscheidung im wesentlichen eine Funktion der Fahrtemperatur ist, so hängt auch die Länge der Fahrperioden bis zur nächsten Regeneration von der Fahrtemperatur ab. Bis zu 560° können Perioden von 6 - 8 Stunden, bei 560° solche von 4 - 6 Stunden gefahren werden, ohne daß der Umsatz allzu tief gegenüber dem Maximum am Anfang der Periode absinkt.

f) Beschaffenheit des Ofeneingangsproduktes

Während sich niedere Kohlenwasserstoffe als C<sub>3</sub> praktisch wie Inerte verhalten, muß die Anwesenheit höherer Kohlenwasserstoffe nach Möglichkeit vermieden werden, da sie Veranlassung zu erhöhter C-Abscheidung geben. 1 - 2 % C<sub>4</sub> wirken sich noch nicht merklich ungünstig aus. Eine Hauptforderung an das Ausgangspropan besteht in Bezug auf weitestgehende Trockenheit, da schon geringe Mengen Wasserdampf den Umsatz deutlich erniedrigen. Über 0,02 - 0,03 Gew.% Wasser dürfen im Ausgangsgas nicht vorhanden sein.

Auf Grund der Wasserdampf- und Temperatur-Empfindlichkeit des Kontaktes ergibt sich hier wie bei der C<sub>4</sub>-Dehydrierung, nur noch in verstärktem Maße, die Notwendigkeit, die Festbettfahrweise anzuwenden, da beim Schleusen zu niedrige Umsätze und Ausbeuten erzielt würden. (B.400/43).

3. Ergebnisse der Propan-Dehydrierung im Kleinversuch (alle Zahlenangaben bedeuten Vol.%)

Versuch 1: Mit dem AT-Betriebskontakt 6448 aus der Produktionsanlage wurde bei 580°, 1000-facher Belastung und einer Periodenlänge von 4 Stunden über 850 reine Dehydrierstunden folgendes Ergebnis erreicht.

	% Umsatz	Ausbeute	C-Abscheidung bezogen auf umgesetztes Propan
nach 50 Stunden	30		1,5
" 200 "	27	92	0,9
" 500 "	23	93	0,6
" 800 "	21	89	0,4
Im Mittel	22 - 23	92	0,6

Kontaktverbrauch ca. 0,3 Gew.% bezogen auf hergestelltes Propan

Der Versuch zeigt, daß unter den angeführten Reaktionsbedingungen auch schon mit weniger aktiven Kontakten die Propandehydrierung mit günstigen Ergebnissen verläuft. Zum Vergleich sei noch ein weiterer Versuch mit einem allerdings noch nicht reproduzierbaren Spitzenkontakt aus einer Versuchscharge angeführt.

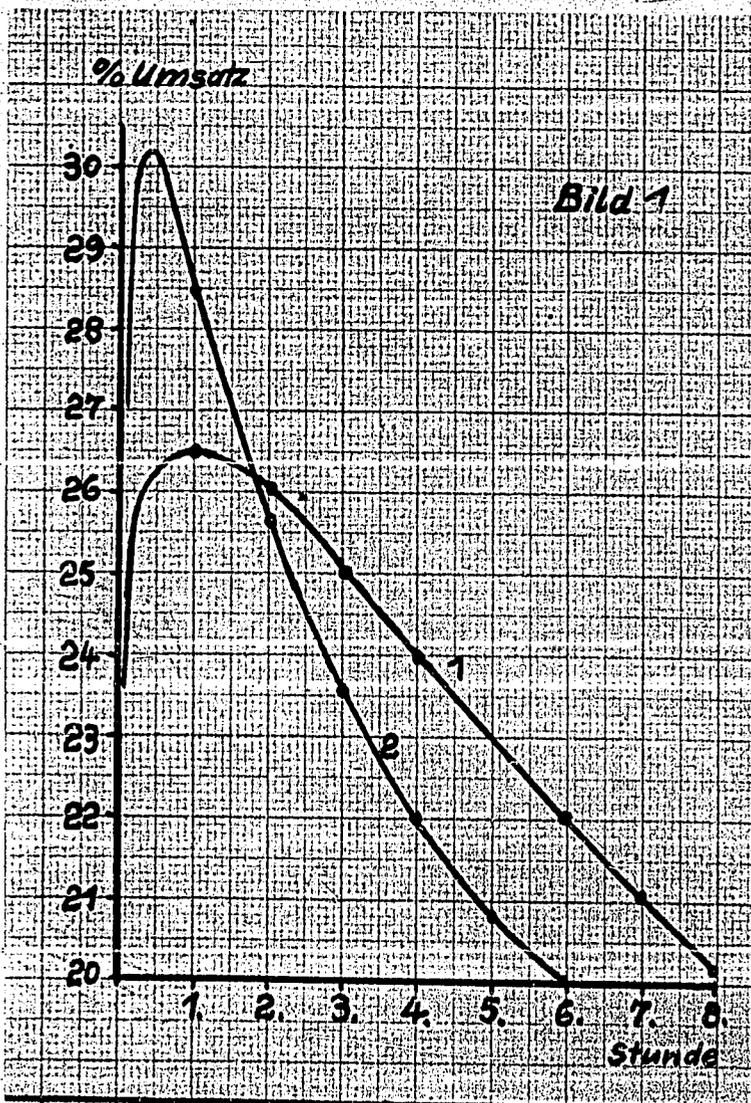
Versuch 2: Kontakt 4548 (Zusammensetzung bis auf 2 % mehr Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wie 6448). Bis auf die Temperatur, die der Kontaktaktivität entsprechend hier tiefer gehalten werden konnte, wurden die gleichen Bedingungen wie bei Versuch 1 eingehalten.

**Ergebnis:**

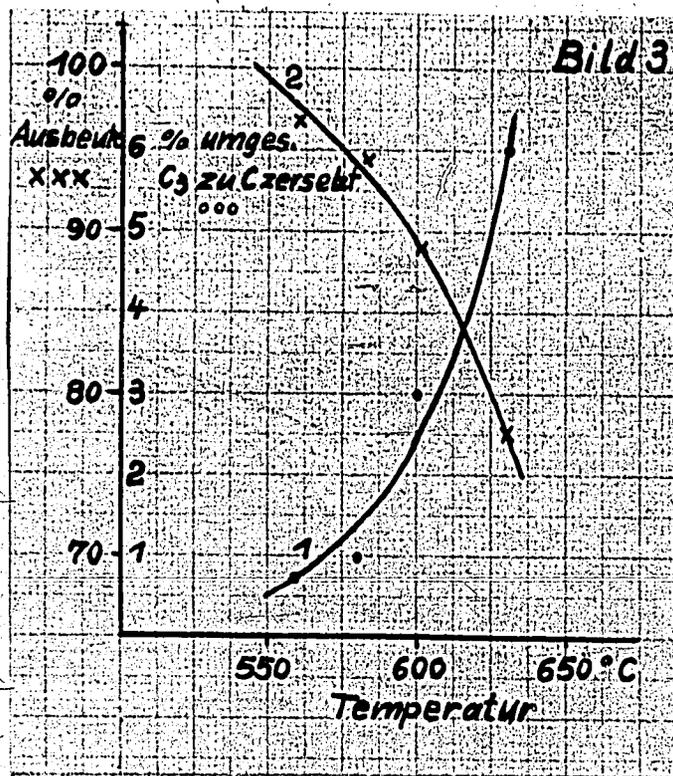
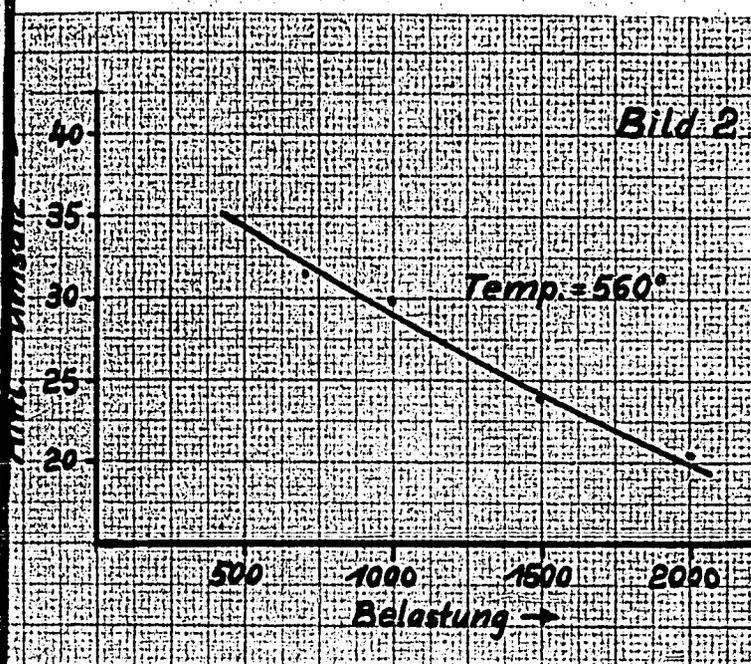
	540°	560°	570°	580°	Im Durchschnitt	
Umsatz	24	30	27	30	28	Am Ende des Versuches war der Kontakt noch aktiv
Ausbeute	96	96	96	95	ca. 96	
C-Abscheidung bez. auf umges. Propan	0,7	0,5-0,6	0,6	0,6	0,6	
Dehydrierstunden	40	204	304	60		

Die Unterlagen zu den folgenden Bildern, die den Verlauf der Reaktion in Abhängigkeit von den wichtigsten Reaktionsbedingungen zeigen, stammen von Versuchen mit einem Kontakt mittlerer Güte, dessen Aktivität ungefähr zwischen der von 4548 und 6448 liegt. Die Ergebnisse beziehen sich auf eine Periode, nachdem der Kontakt schon einige Zeit gelaufen war.

Bild 1 zeigt den Verlauf des Umsatzes innerhalb einer 8-Stunden-Periode, also in Abhängigkeit von der Zeit. Kurve 1 gibt die angenäherten Verhältnisse bei einem normal gefahrenen Kontakt wieder (allmähliche Temperatursteigerung je nach Umsatz). Kurve 2 zeigt den Umsatzverlauf wie er eintritt, wenn die Temperatur zu schnell erhöht wird. Der Kontakt ist dann zu aktiv und scheidet zu viel C ab, wodurch zumal am Beginn der Periode der Umsatz sehr schnell fällt. Während der einzelnen Perioden war die Temperatur konstant. Die anfängliche Induktionsperiode, die immer auftritt, dürfte auf Spuren von Wasser zurückzuführen sein, die bei der Regeneration und bei der Reduktion des von der Regeneration her in höherer Oxydationsstufe befindlichen Chrom-Oxyds im Kontakt entstehen.



Die Abhängigkeit des mittleren Umsatzes von der Belastung zeigt Bild 2, während Bild 3 die Ausbeute (Kurve 1) und die C-Abscheidung (Kurve 2) als Funktion der Fahrtemperatur wiedergibt.



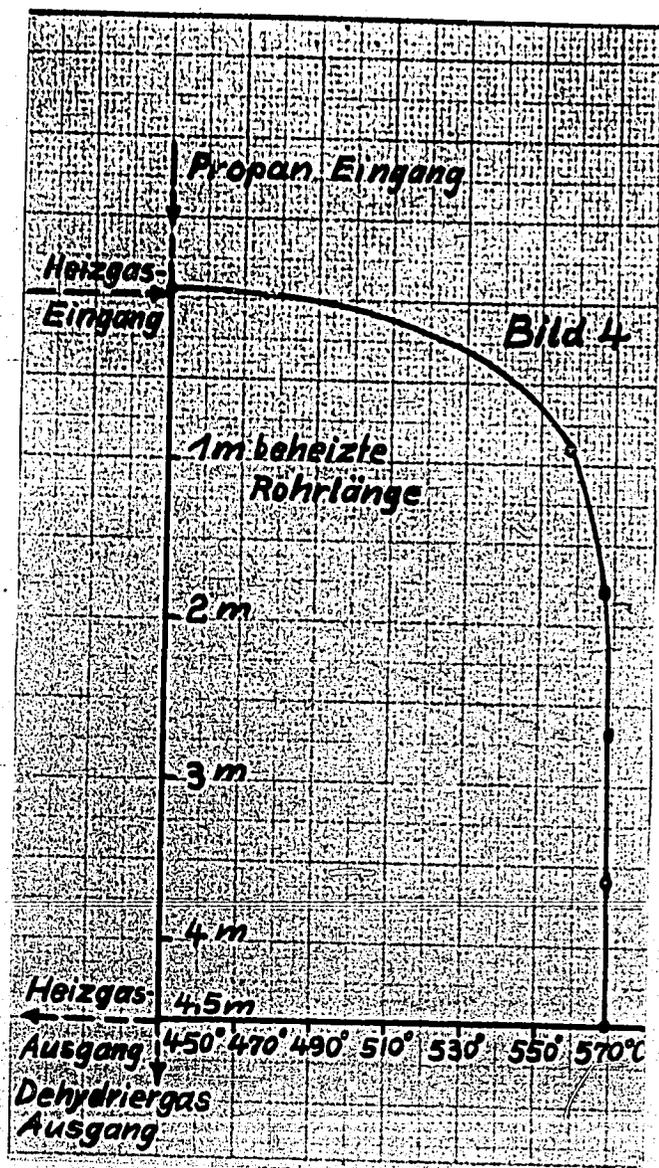
Die folgende Tabelle gibt die auf Grund von Stockanalysen ermittelte Zusammensetzung des Ofenausgangsgases in Volumprozenten bei ca. 22 % Umsatz und 94 % Ausbeute an.

Eingang =  $C_3H_8$  über 99 %

Ausgang:	$H_2$	= 17,0 %
	$CH_4$	= 0,2 %
	$C_2H_6$	= 1,0 %
	$C_2H_4$	= 0,5 %
	$C_3H_8$	= 64,3 %
	$C_3H_6$	= 17,0 %
		<hr/>
		100,0 %

### III. Halbtechnische Versuche

Die halbtechnischen Versuche wurden in einem gasbeheizten Sieromal-8-Rohr von 70 mm lichter Weite und 4,5 m beheizter Länge mit feststehendem Kontakt durchgeführt. Die Temperatur wurde außer im Heizgas noch an 6 Meßstellen innerhalb der Kontaktschicht gemessen. Die Temperatur hatte vom Ofeneingang zum Ausgang steigenden Verlauf. Als jeweilige Reaktionstemperatur wurde die Stelle höchster Temperatur in der Kontaktschicht bezeichnet. Aus Bild 4 geht der Temperaturverlauf innerhalb der Kontaktschicht bei "570° Reaktionstemperatur" während der Reaktion hervor. Produkt und Heizgas wurden im geraden Durchgang gefahren. Das Propan wurde in einem Schlangenvorheizer (gasbeheizt) auf Temperatur gebracht. Auf dem verhältnismäßig langen Weg vom Vorheizer zum



Ofen waren die Wärmeverluste aber so groß, daß die Ofeneingangstemperatur nur 450 - 460° betrug, so daß das Gas erst am Ende des ersten Drittels der Kontaktschicht auf die eigentliche Reaktionstemperatur kam, wodurch der Kontakt nur sehr schlecht ausgenutzt war. Um klare Verhältnisse zu bekommen, hätten wir das erste Drittel des Ofens, das nicht auf Reaktionstemperatur war, mit inertem Füllmaterial beschicken können. Von dieser Maßnahme sahen wir aber ab, da diese Versuche im Anschluß an Schleusversuche mit n-Butan durchgeführt wurden, bei denen notwendigerweise das ganze Rohr mit Kontakt beaufschlagt ist, um die Versuchsergebnisse besser miteinander vergleichen zu können. Außerdem erreichten wir mit dieser Anordnung eine bessere Angleichung an den technischen Betrieb. Das Kontaktvolumen betrug 15,0 l. Das verwendete Propan stammte zu einem Teil aus der AT-Anlage und wurde im Versuchslaboratorium selbst durch Destillation von C<sub>4</sub> befreit, zum anderen Teil wurde es aus der Hydrierung bezogen und ebenfalls selbst mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> olefinfrei gewaschen und nachträglich destilliert. Eine besondere Trocknung des Propanes war nicht erforderlich, da beim Destillieren das als Pseudoazeotrop übergehende Propan-H<sub>2</sub>O-Gemisch als Vorlauf abgenommen wurde.

Als Kontakt wurde der auch im Versuch 1 verwendete Betriebskontakt 6448 eingesetzt. Folgende Reaktionsbedingungen wurden eingehalten: Temperatur von 560° ansteigend je nach Umsatz, Durchsatz 12 m<sup>3</sup> Propan pro Stunde, entsprechend einer 800-fachen Belastung. Länge der Fahrperiode 6 - 8 Stunden.

Ergebnis:

	560°	570°	580°	Im Durchschnitt
Umsatz	23,5	22,0	22	22,0
Ausbeute	91,5	92	91	91,0
C-Abscheidung	2,0	2,5	3	3,0
Dehydrier- stunden	189	43	130	Gesamt- stunden 362,0
Ø Periodenlänge in Stunden	8	6	6	

Eine zeitweise Zurücknahme der Belastung auf 600 hatte eine Umsatzsteigerung um 5 % zur Folge. Am Ende des Versuches war der Kontakt noch aktiv.

Im Vergleich zu dem oben aufgeführten Versuch 1 (vergl. Abschnitt Kleinversuche), der mit dem gleichen Kontakt gefahren wurde, fällt hier die höhere C-Abscheidung, die niedrigere Ausbeute und der etwas geringere Umsatz (bei niedriger Belastung) auf. Die niedrigere Ausbeute ist auf die, bei einem Rohr größeren Durchmessers auftretenden höheren Wandtemperaturen zurückzuführen, die auch für die höhere C-Abscheidung verantwortlich sind, wobei auch der Einfluß des Ofenmaterials eine gewisse Rolle spielen wird. Der niedrigere Umsatz erklärt sich aus der schon oben erwähnten tiefen Eingangstemperatur, wodurch eigentlich nur ca. 2/3 des Kontaktes voll ausgenützt waren.

Am Anfang des Versuches konnten, wie aus der Tabelle hervorgeht, 8-Stunden-Perioden gefahren werden, die dann durch die höher werdende C-Abscheidung, bedingt durch die Temperatursteigerung, auf 6 Stunden verkürzt werden mußten, um den Umsatz halten zu können.

Die Regeneration wurde drucklos mit Luft-N<sub>2</sub>-Gemisch so durchgeführt, daß die Regenerationstemperatur in keinem Falle über die Temperatur der vorausgegangenen Kontaktperiode stieg. Es wurden 30 m<sup>3</sup> Blasegas pro Stunde im geraden Durchgang gefahren. (Druck vor Ofen = 3,3 - 3,5, hinter Ofen = 1 ata, Druckverlust 2,3 - 2,5 Atm.) Vor der Regeneration wurde die Ofentemperatur auf 470° (im Kontakt) erniedrigt. Der O<sub>2</sub>-Gehalt im Blasegas betrug während der ersten beiden Drittel des Versuches 2 % und wurde während der ganzen Regeneration konstant gehalten. Während der letzten 100 Dehydrierstunden konnten infolge der höheren C-Abscheidung nur noch 1 - 1,5 % O<sub>2</sub> im Blasegas aufrecht erhalten werden, um die zulässigen Temperaturen nicht zu überschreiten. Gegen Ende der Regeneration wurde der O<sub>2</sub> dann auf 2 % erhöht. Nach Beendigung der Regeneration wurde der Ofen unter Aufrechterhaltung der Blasegasströmung (2 % O<sub>2</sub>) wieder auf die Temperatur der folgenden Kontaktperiode aufgeheizt, um eine völlige Durchregeneration des Kontaktes zu gewährleisten, was im Interesse eines optimalen Umsatzes erforderlich ist. Das Verhältnis der Zeiten von Umsatz zu Blasen (mit Aufheizung) betrug 2 : 1.

Da in der AT-Anlage jetzt zu wenig Propan anfällt und das Propan aus der Hydrierung wegen Arbeitskräftemangel nicht mehr gereinigt werden kann, mußten die halbtechnischen Versuche hier eine vorläufige Unterbrechung erfahren. Das Sicromal-8-Rohr zeigt nach Ablauf des Versuches keine Schädigung.

Aus den angeführten Versuchen geht hervor, daß die Dehydrierung von Propan unter fast denselben Reaktionsbedingungen und mit ungefähr dem gleichen Ergebnis verläuft wie die Butandehydrierung. Die Ausbeute liegt um 2 - 3 %

höher, der Umsatz um 4 - 5 % tiefer. Für die technische Ausgestaltung sind daher für beide Verfahren dieselben Gesichtspunkte maßgebend, mit dem einzigen Unterschied, daß im Interesse eines ausreichenden Umsatzes bei der Propandehydrierung praktisch nur das Festbettverfahren in Frage kommt. Eine Vereinfachung in technischer Beziehung dürfte bei der Propandehydrierung der Umstand bedeuten, daß Propan-Propen im Gegensatz zu Butan und den Butenen auch durch Rektifikation zu trennen sind, wobei das Propen als Kopfprodukt übergeht, aus welchem Grunde auch der etwas niedrigere Umsatz in Kauf genommen werden kann.

Bei der Beurteilung der obigen Resultate muß man berücksichtigen, daß die verwendeten Kontaktmassen ausschließlich für die Schleusfahrweise hergestellt waren. Bei ihrer Herstellung mußte neben der Aktivität vor allem auf eine gute Verformbarkeit der Kontaktmasse und hohe Abriebfestigkeit hingearbeitet werden. Beim Festbettverfahren kommt es aber hauptsächlich auf die Aktivität des Kontaktes an. Seine Form spielt keine nennenswerte Rolle und an die Festigkeit werden keine erhöhten Ansprüche gestellt. Dadurch würde die Herstellung des Kontaktes bedeutend vereinfacht und es müßte dann leichter und schneller möglich sein, seine Aktivität zu steigern.

### C. Zusammenfassung

An Hand von in laboratoriumsmäßigem und halbertechnischem Maßstab durchgeführten Versuchen zur Propan-Dehydrierung wird gezeigt, daß zwischen dieser und der Dehydrierung von Butan sowohl in Bezug auf die Reaktionsbedingungen als auch in Bezug auf die Katalysatoren weitgehende Parallelität besteht. Aus den erzielten Ergebnissen geht hervor, daß nun auch die Dehydrierung von Propan technisch durchführbar ist. Der von uns in letzter Zeit (B.400/43 v. 2.7.43) für Butan-Dehydrierung vorgeschlagenen Arbeitsweise im Röhren-Festbettofen ist hier im besonderen Maße der Vorzug zu geben.

*Kew*

*Nowotny*

- Ø Herrn Dir. Dr. Bütetisch  
Abt. Mineralöl Berlin  
Ammoniaklabor. Oppau
- Herrn Dir. Dr. Strombeck/O. I. Keinke
- Herrn Dir. Dr. Giesen/Dr. Hanisch
- Herrn Dir. Dr. Herold  
A. W. P.  
H. B. S.
- Herrn Dr. Kaufmann
- Herrn Dr. Nowotny

*ku*