



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 51 135 B4** 2006.07.27

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **102 51 135.7**
(22) Anmeldetag: **31.10.2002**
(43) Offenlegungstag: **19.05.2004**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **27.07.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C10G 11/02** (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
Uhde GmbH, 44141 Dortmund, DE

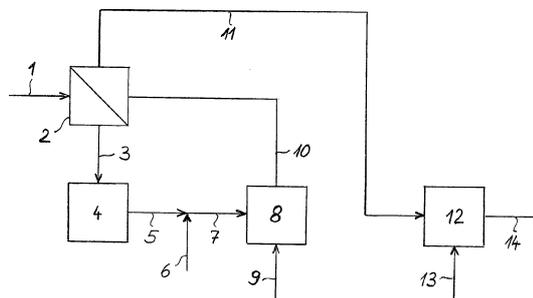
(72) Erfinder:
Thiagarajan, Natarajan, Dr., 44141 Dortmund, DE;
Heinritz-Adrian, Max, 48145 Münster, DE; Wenzel,
Sascha, 44803 Bochum, DE; Menzel, Johannes,
45731 Waltrop, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 198 58 747 A1
US 52 35 121

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur katalytischen Dehydrierung von leichten Paraffinen zu Olefinen**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen,

- bei dem in einer ersten Stufe ein Alkane enthaltendes Gemisch, welches Wasserdampf aufweisen kann und im wesentlichen keinen Sauerstoff aufweist, in kontinuierlicher Fahrweise durch ein beheiztes Katalysatorbett geleitet wird,
- nachfolgend dem aus der ersten Stufe erhaltenen Reaktionsgemisch Wasser-Wasserdampf und ein Sauerstoff enthaltendes Gas beigemischt werden,
- nachfolgend das erhaltene Reaktionsgemisch in kontinuierlicher Fahrweise in einer zweiten Stufe durch ein weiteres Katalysatorbett geleitet wird, dadurch gekennzeichnet, dass
- das Katalysatorbett der ersten Stufe als Katalysator Pt, Sn, geträgert auf Zn-, Ca-Aluminat oder Hydrotalcit, aufweist, und
- das Katalysatorbett der zweiten Stufe Katalysator Pt, Sn, geträgert auf Zn-, Ca-Aluminat oder Hydrotalcit allein oder zusammen mit SHC-Katalysator enthält.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Dehydrierung von leichten Paraffinen zu Olefinen nach der folgenden Formel:



[0002] Bei der chemischen Reaktion (1), die üblicherweise in der Gasphase bei einer Temperatur zwischen 540°C und 820°C durchgeführt wird, handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, deren Umsätze thermodynamisch begrenzt sind und von den jeweiligen Partialdrücken und der Temperatur abhängen. Die Dehydrierungsreaktion wird durch geringe Partialdrücke der Kohlenwasserstoffe und hohe Temperaturen, begünstigt. Die Reaktion ist außerdem stark endotherm.

[0003] Zur Durchführung derartiger chemischer Reaktionen sind eine Reihe von Verfahren bekannt. Die EP 0 799 169 beschreibt einen Reaktor für ein Dehydrier-Verfahren, bei dem ein Paraffin-Sauerstoff-Gemisch über einen ersten Katalysator geleitet wird, der sowohl dehydriert als auch entstandenen Wasserstoff selektiv oxidiert, einer weiteren Zugabe von Sauerstoff in einen Zwischenraum des Reaktors und einem anschließenden zweiten Katalysator, welcher ebenfalls sowohl dehydriert als auch entstandenen Wasserstoff selektiv oxidiert. Der Prozess wird autotherm geführt, die stark exotherme Reaktion des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff liefert die Energie zur Durchführung der endothermen Dehydrierungs-Reaktion (1).

[0004] Die WO 96/33150 beschreibt ein Verfahren, bei dem das Paraffingemisch zunächst in einer ersten Stufe dehydriert wird, daraufhin wird Sauerstoff hinzugegeben, wobei in mindestens einer zweiten Stufe dieser Sauerstoff mit dem bei der Dehydrierung freigesetzten Wasserstoff zu Wasserdampf reagiert. Wenigstens ein Teilstrom des erhaltenen Produkts wird einer Nach-Dehydrierung unterworfen, um nicht umgesetzte Paraffine noch zu dehydrieren, auch eine Rückführung eines Teilstroms in die erste Stufe wird vorgeschlagen.

[0005] Nachteilig ist bei diesen Verfahren, dass der eingebrachte Sauerstoff nicht nur den entstandenen Wasserstoff, sondern auch das erzeugte Produkt zum Teil oxidiert, diese Reaktionsführung besitzt also den Nachteil einer Selektivitätsverringering bezüglich der Dehydrierung. Bei der Oxidation der Paraffine und Olefine kann auch Kohlenstoff entstehen, der sich auf dem Katalysator ablagert und ihn deaktiviert. Da durch die Sauerstoffzugabe nicht nur das thermodynamische Gleichgewicht verschoben wird, sondern durch die exotherme Umsetzung mit Wasserstoff auch die Reaktionsenergie für die Dehydrierung zur Verfügung gestellt wird, ist der Sauerstoffbedarf

bei autothermer Fahrweise und somit die einzustellende Sauerstoffkonzentration sehr hoch, was Nebenreaktionen fördert und die Selektivitätsverringering weiter verstärkt.

[0006] Die in der WO 96/33150 genannten Katalysatoren für die Dehydrierung zeigen bekanntermaßen nur eine schlechte Stabilität in Gegenwart von Wasserdampf. Die EP 0 799 169 gibt keinen Katalysator an, mit dem die Reaktion durchführbar ist. Für industriell genutzte Katalysatoren wird jedoch eine hohe Langzeitstabilität in Gegenwart von Wasserdampf und Sauerstoff bei hohen Temperaturen gefordert.

[0007] In einem weiteren Verfahren, wie es z.B. in der US 5,235,121 beschrieben ist, wird ein Einsatzgemisch, welches aus leichten Paraffinen und Wasserdampf besteht, in einen Rohrreaktor gegeben, welcher von außen beheizt wird, d.h. das Katalysatorbett ist ein beheiztes Festbett. Der verwendete Katalysator ist derart beschaffen, dass sich in Gegenwart des Wasserdampfes kein Dampfpreformierprozess unter der Bildung von CO und CO₂ einstellen kann, und wird zyklisch regeneriert. Eine Sauerstoffzugabe erfolgt nicht. Ein ähnliches Verfahren wird auch in der DE 198 58 747 A1 beschrieben.

[0008] Nachteilig ist dabei, dass bei Annäherung der Dehydrierungsreaktion an das thermodynamische Gleichgewicht die Geschwindigkeit der Hauptreaktion immer mehr abnimmt, wogegen die Geschwindigkeit der Nebenreaktionen (z.B. Cracken) gleich bleibt. Damit wird die Selektivität entlang des Reaktionsverlaufs zunehmend schlechter. Ein weiterer Nachteil folgt aus dem indirekten Wärmeeintrag. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird nur im Reaktoreintrittsbereich durch die Aktivität des Katalysators bestimmt. Die endotherme Reaktion entzieht dem Gemisch Wärme, wodurch es sich abkühlt und den Gleichgewichtsumsatz verringert. Will man diesen anheben, muss entsprechend Wärme zugeführt werden. Da die Wärmeleitung in mit Katalysatorschüttung gefüllten Rohrleitungen in der Regel sehr schlecht ist und große Temperaturunterschiede zwischen Rohrwand und Schüttung zu vermehrter Nebenproduktbildung führen würden, ist dieser Wärmeeintrag aufwendig. Dieser Wärmeeintrag limitiert somit den Umsatz, die Reaktion kann insgesamt nur langsam ablaufen, was zu entsprechend großen Apparaten und der Inkaufnahme von Nebenprodukten führt.

[0009] Die Aufgabe der Erfindung ist es daher, eine verbesserte Verfahrensführung bereitzustellen, die die oben beschriebenen Nachteile nicht oder zumindest in weit abgemildertem Maße aufweist.

[0010] Die Erfindung löst die Aufgabe gemäß dem Hauptanspruch, indem

- in einer ersten Stufe ein Alkane enthaltendes Gemisch, welches Wasserdampf aufweisen kann und im wesentlichen keinen Sauerstoff aufweist, in kontinuierlicher Fahrweise durch ein beheiztes Katalysatorbett geleitet wird,
- wobei das Katalysatorbett der ersten Stufe als Katalysator Pt, Sn, geträgert auf Zn-, Ca-Aluminat, oder Hydrotalcit aufweist,
- nachfolgend dem aus der ersten Stufe erhaltenen Reaktionsgemisch Wasser-Wasserdampf und ein Sauerstoff enthaltendes Gas beigemischt werden,
- nachfolgend das erhaltene Reaktionsgemisch in kontinuierlicher Fahrweise in einer zweiten Stufe durch ein weiteres Katalysatorbett geleitet wird, und
- das Katalysatorbett der zweiten Stufe Katalysator Pt, Sn, geträgert auf Zn-, Ca-Aluminat oder Hydrotalcit allein oder zusammen mit SHC-Katalysator enthält.

[0011] Dieses Verfahren besitzt folgende Vorteile: Ein Teil des Gesamtumsatzes wird bereits im konventionellen Teil, dessen Aufbau dem der US 5,235,121 angelehnt sein kann, erreicht. Dadurch wird einerseits der Sauerstoffbedarf für nachfolgende Stufen minimiert und somit auch eine Abnahme der Selektivität durch den eingebrachten Sauerstoff, andererseits kann auf einen großen Teil des Wärmeeintrags verzichtet werden und somit auf Bauvolumen im konventionellen Teil.

[0012] Beim Übergang in die zweite Stufe wird das thermodynamische Gleichgewicht verschoben, indem durch Zugabe von Sauerstoff und Wasserdampf eine Partialdruckabsenkung der Kohlenwasserstoffe erfolgt und der Sauerstoff mit dem Wasserstoff reagiert und hierbei den Wasserstoff-Partialdruck senkt. Hierdurch bleibt eine hohe Selektivität der Dehydrierung erhalten und die Aktivität des Katalysators wird voll genutzt. Die für die zweite Stufe erforderliche Wärmeenergie wird durch die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff bereitgestellt, aufgrund des deutlich geringeren Sauerstoffbedarfs und des anwesenden Wasserdampfes ist der Partialdruck des Sauerstoffs jedoch so weit verringert, dass er das Produkt kaum noch angreift. Die Zugabe von Wasserdampf hat außerdem den Vorteil, dass die Wärmekapazität des Wasserdampfes die Abkühlung bzw. Aufheizung des Reaktionsgemisches in den Stufen moderiert und es so nicht zu starken Temperaturspitzen kommt.

[0013] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird nachfolgend dem aus der zweiten Stufe erhaltenen Reaktionsgemisch ein Sauerstoff enthaltendes Gas beigemischt und das erhaltene Reaktionsgemisch in kontinuierlicher Fahrweise in mindestens einer dritten Stufe durch ein weiteres Katalysatorbett geleitet, wobei das Katalysatorbett der dritten Stufe Katalysator Pt, Sn, geträgert auf Zn-, Ca-Aluminat

oder Hydrotalcit allein oder zusammen mit SHC-Katalysator enthält.

[0014] Hierdurch wird die zweite Stufe aufgeteilt in drei oder mehr Einzelstufen. Dies ermöglicht eine gestufte Zugabe des Sauerstoffs, um die produktschädliche Sauerstoffkonzentration gering zu halten.

[0015] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird das Reaktionsgemisch nach der zweiten Stufe durch eine externe Kühlungseinrichtung gekühlt, bevor es zu einem weiteren Katalysatorbett in einer dritten Stufe geleitet wird. Beim Einsatz weiterer Stufen kann eine solche Zwischenkühlung auch zwischen je zwei Stufen erfolgen. Die entnommene Wärme kann zur Aufheizung des Einsatzgemisches vor der ersten Stufe genutzt werden.

[0016] Die Kühlung hat den Vorteil, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von Nebenreaktionen bei der Zugabe von Sauerstoff verringert wird. Somit wird eine Steigerung der Selektivität erreicht.

[0017] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird als Sauerstoff enthaltendes Gas sauerstoffangereicherte Luft, z.B. mit einem Sauerstoffgehalt von 90 bis 95%, eingesetzt. Hierdurch wird erreicht, dass die verwendeten Apparate kleiner baubar sind im Vergleich zu einer Zugabe von Luft. Eine Zugabe von Luft hat dagegen den Vorteil, dass die Partialdrücke der Kohlenwasserstoffe sinken und der Gleichgewichtsumsatz gesteigert werden kann, Luft ist auch preiswerter.

[0018] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird die Menge des zudosierten, Sauerstoff enthaltenden Gases in die zweite oder weitere Stufen über die gemessenen Austrittstemperaturen der jeweils vorgeschalteten Katalysatorbetten oder über die Austrittstemperatur des untersten Katalysatorbetts geregelt.

[0019] Die Erfindung wird im Folgenden anhand eines Beispiels näher erläutert. [Fig. 1](#) zeigt das erfindungsgemäße Verfahren in dreistufiger Ausführung mit Zwischenkühlung.

[0020] Das Einsatzgemisch **1**, bestehend aus Propan und Wasserdampf, wird in dem Gas-Gas-Wärmetauscher **2** auf 510°C aufgeheizt. Das aufgeheizte Einsatzgemisch **3** wird in die Reformierstufe **4** geleitet, wo ca. 30% des Propans zu Propylen reagieren. Durch Beheizung wird am Austritt der Reformierstufe **4** eine Temperatur von 570°C erreicht. Dem Reaktionsgemisch **5** wird ein Wasser-Wasserdampf-Gemisch **6** zugegeben, wodurch sich das Gemisch **7** auf 510°C abkühlt.

[0021] Das Gemisch **7** wird in die Reformierstufe **8** geleitet, unmittelbar vor dem Eintritt in dessen Kata-

lyikatorbett wird sauerstoffangereicherte Luft **9** zudosiert. Das erhaltene Produktgemisch **10** weist eine Temperatur von 590°C auf und gibt einen Teil seiner Wärme im Gas-Gas-Wärmetauscher **2** an das Einsatzgemisch **1** ab. Das Produktgemisch **11** verlässt den Wärmetauscher **2** mit 510°C und wird in die Reformierstufe **12** geleitet, unmittelbar vor dem Eintritt in dessen Katalysatorbett wird sauerstoffangereicherte Luft **13** zudosiert. Das erhaltene Produktgas **14** wird zur Aufbereitung in nachfolgende Einheiten weitergeleitet.

Bezugszeichenliste

1	Einsatzgemisch
2	Gas-Gas-Wärmetauscher
3	aufgeheiztes Einsatzgemisch
4	Reformierstufe
5	Reaktionsgemisch
6	Wasser-Wasserdampf-Gemisch
7	Gemisch
8	Reformierstufe
9	sauerstoffangereicherte Luft
10	Produktgemisch
11	Produktgemisch
12	Reformierstufe
13	sauerstoffangereicherte Luft
14	Produktgas

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen,

- bei dem in einer ersten Stufe ein Alkane enthaltendes Gemisch, welches Wasserdampf aufweisen kann und im wesentlichen keinen Sauerstoff aufweist, in kontinuierlicher Fahrweise durch ein beheiztes Katalysatorbett geleitet wird,
- nachfolgend dem aus der ersten Stufe erhaltenen Reaktionsgemisch Wasser-Wasserdampf und ein Sauerstoff enthaltendes Gas beigemischt werden,
- nachfolgend das erhaltene Reaktionsgemisch in kontinuierlicher Fahrweise in einer zweiten Stufe durch ein weiteres Katalysatorbett geleitet wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass
- das Katalysatorbett der ersten Stufe als Katalysator Pt, Sn, geträgert auf Zn-, Ca-Aluminat oder Hydrotalcit, aufweist, und
- das Katalysatorbett der zweiten Stufe Katalysator Pt, Sn, geträgert auf Zn-, Ca-Aluminat oder Hydrotalcit allein oder zusammen mit SHC-Katalysator enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass nachfolgend dem aus der zweiten Stufe erhaltenen Reaktionsgemisch ein Sauerstoff enthaltendes Gas beigemischt wird und das erhaltene Reaktionsgemisch in kontinuierlicher Fahrweise in mindestens einer dritten Stufe durch ein weiteres Katalysatorbett geleitet wird, wobei das Katalysatorbett

der dritten Stufe Katalysator Pt, Sn, geträgert auf Zn-, Ca-Aluminat oder Hydrotalcit allein oder zusammen mit SHC-Katalysator enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch nach der zweiten Stufe durch eine externe Kühlungseinrichtung gekühlt wird, bevor es zu einem weiteren Katalysatorbett in einer dritten Stufe geleitet wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das sauerstoffenthaltende Gas sauerstoffangereicherte Luft ist.

5. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des zudosierten, Sauerstoff enthaltenden Gases in die zweite oder weitere Stufen über die gemessenen Austrittstemperaturen der jeweils vorgeschalteten Katalysatorbetten oder über die Austrittstemperatur des untersten Katalysatorbetts geregelt wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

