



(10) **DE 10 2011 009 204 A1** 2012.07.19

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 009 204.8**

(22) Anmeldetag: **19.01.2011**

(43) Offenlegungstag: **19.07.2012**

(51) Int Cl.: **B01J 8/02 (2006.01)**

**B01J 8/04 (2006.01)**

**B01J 21/06 (2006.01)**

**B01J 23/70 (2006.01)**

**B01J 29/00 (2006.01)**

**C07B 35/04 (2006.01)**

**C01B 3/38 (2006.01)**

(71) Anmelder:

**ThyssenKrupp Uhde GmbH, 44141, Dortmund, DE**

(72) Erfinder:

**Mian, Iqbal Muhammad, 44149, Dortmund, DE;  
Heinritz-Adrian, Max, 48155, Münster, DE; Pavone,  
Domenico, Dr., 44797, Bochum, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

<b>DE</b>	<b>103 52 816</b>	<b>A1</b>
<b>US</b>	<b>6 531 704</b>	<b>B2</b>
<b>US</b>	<b>2009 / 0 186 953</b>	<b>A1</b>
<b>EP</b>	<b>1 470 859</b>	<b>A1</b>

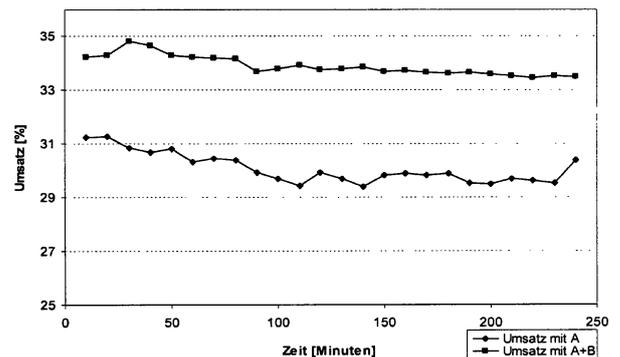
**Catalyst for dehydrogenating propane and  
preparing propylene comprises gamma-aluminum  
oxide as carrier, platinum and tin metals as main  
catalyst and zinc and rare earth metal element as  
assistant. 2009, WPI [online].**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Schüttungspartikel**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Schüttungspartikel für die Dehydrierung von Alkanen in einem Dehydrierungsreaktor, die Schüttungspartikel bestehend aus einer Mischung von zwei unterschiedlichen Partikeltypen A und B, wobei ein Partikeltyp eine Einheit von gleichen Partikeln umfasst, der Partikeltyp A ein Katalysator ist, der einen porösen Träger und mindestens ein aktives Oberflächenelement enthält, und der Partikeltyp B ein poröser Körper ist, der Sauerstoff spendet, und mindestens ein Oxid oder eine Mischung von Oxiden aus NiO, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> und CSZ, CeSZ, MSZ und YSZ, enthält, und der Partikeltyp B ein 0,1- bis 10-fache Volumen des Partikeltyps A aufweist. Ferner ein Verfahren zur Dehydrierung von Alkanen mit den erfindungsgemäßen Schüttungspartikeln.



## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Schüttungspartikel für die katalytische Dehydrierung von Alkanen sowie ein Dehydrierungsverfahren mit den Schüttungspartikeln im Katalysatorbett. Die Schüttungspartikel umfassen zwei unterschiedliche Partikeltypen, nämlich einen Katalysator und einen Sauerstoffspender.

**[0002]** Die Dehydrierung von Alkanen nach der folgenden Formel



ist eine endotherme Reaktion, die normalerweise zwischen 400°C und 800°C, bevorzugt zwischen 500°C und 650°C, abläuft. Dabei wird die benötigte Wärme beim Steamreformer durch die äußere Beheizung des Reaktors zugeführt, und beim oxidativen Dehydrierungsreaktor wird ein Teil der erforderlichen Wärme durch die selektive Wasserstoffverbrennung mittels Zugabe von Sauerstoff gewonnen. Um hohen Umsatz bei der Dehydrierung zu erzielen, wird meistens ein Katalysator, der die Reaktion beschleunigt, eingesetzt.

**[0003]** Der Katalysator für die Dehydrierung von Alkanen kann durch unterschiedliche Verfahren hergestellt werden. Generell wird zuerst der Träger angefertigt, wobei die gewählten Feststoffe für den Träger nach dem Mahlen und Mischen einen Formgebungsprozess wie beispielsweise Sintern, Pelletieren, Tablettieren, Prillen oder Extrudieren durchlaufen. Abhängig vom Verfahren der Formgebung können weitere Prozessschritte wie Trocknung und Kalzinierung angewandt werden. Auf dem Träger können katalytische Materialien enthaltende Lösungen, beispielsweise durch Imprägnierung oder Tränken, aufgetragen werden, dieser Prozessschritt kann auf Wunsch wiederholt werden. Nach dem Imprägnierungsschritt folgen in der Regel noch weitere Schritte wie eventuell Trocknen, Kalzinieren, Waschen und nochmaliges Trocknen, bis der Katalysator den gewünschten Gehalt an Inhaltsstoffe erreicht hat. Die US 5,151,401 A beschreibt zum Beispiel die Herstellung eines Katalysators.

**[0004]** Die Schrift CN 101411978 A offenbart eine Katalysatorzusammensetzung zur Propandehydrierung, wobei der Katalysator aus einem Aluminiumoxid-Träger mit Lösungen von Platin, Zinn, Zink und Metalloxiden der seltenen Erden getränkt ist. Der Propan-Umsatz mit dem beanspruchten Katalysator ist anfangs hoch, sinkt jedoch bereits nach einer Stunde.

**[0005]** In der Offenlegungsschrift DE 1 442 850 A1 ist ein zweiteiliger Katalysator zur Umwandlung von flüssigen Kohlenwasserstoffen beschrieben. Hierzu werden verschiedene Herstellungsmethoden des Ka-

talysators sowie die Verwendung des Katalysators unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen vorgestellt. Der Durchmesser des Teilchens des Katalysators beträgt weniger als 0,1 mm. Nach einer bestimmten Betriebsdauer werden die Katalysatorpartikel aus dem Reaktor herausgenommen und getrennt regeneriert. Zur Umwandlung der flüssigen Kohlenwasserstoffe wird Wasserstoff dem zu dehydrierenden Kohlenwasserstoff beigemischt.

**[0006]** Auch ein zweiteiliger Katalysator ist in US 6,110,861 A offenbart, wobei ein Teil des Katalysators aus Elementen der Gruppe VIII des Periodensystems, und ein anderer Teil aus mit Metall der seltenen Erden angereicherten keramischen Oxiden besteht. Diese Zusammensetzung des Katalysators wird für die partielle Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen in einem Reaktor zwischen 400°C bis 900°C eingesetzt, zu den Kohlenwasserstoffen werden Wasser und Sauerstoff dem Reaktor zugeführt.

**[0007]** Selektive Oxidation des Wasserstoffs während der Dehydrierung mittels eines Sauerstoffspenders ist ein weiterentwickeltes Verfahren zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen. In einem Artikel "Selective Hydrogen Oxidation in the Presence of C3 Hydrocarbons Using Perovskite Oxygen Reservoirs" von Jurriaan Beckers, Ruben Drost, Ilona van Zandvoort, Paul F. Collignon und Gadi Rothenberg, aus ChemPhysChem 2008, 9, 1062–1068, ist ein Verfahren zur Propandehydrierung mit Katalysator und Sauerstoffspender beschrieben. Der durch die Dehydrierung gebildete Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff, der aus dem Sauerstoffspender stammt, zu Wasser. Dadurch verschiebt sich die chemische Reaktion in die Produktseite. Hierbei sind eine Reihe von Sauerstoffspendern aus den Perovskit-Oxiden, vor allem La-Verbindungen, auf ihre Aktivität und die Umsätze sowie die Selektivität der Propandehydrierung untersucht worden.

**[0008]** Die Dehydrierung der Alkane ist eine reversible Reaktion, die nach einer gewissen Betriebsdauer das Gleichgewicht einstellt. Die Lage eines Gleichgewichts ist durch die Reaktionsbedingungen Temperatur, Druck und Stoffmengenkonzentration festgelegt. Wird ein chemisches Gleichgewicht gestört, dann läuft diejenige Reaktion beschleunigt ab, die diese Störung wieder rückgängig macht. Ausgehend von diesem Prinzip können Temperatur, Druck und Stoffmengenkonzentration einzeln oder in Kombination so eingestellt werden, dass die Reaktion der Dehydrierung stets in die gewünschte Richtung verläuft. Aus der DE 102 29 661 A1 ist ein Verfahren zur Dehydrierung von Alkanen mit Temperaturkontrolle bekannt. In der US 5,243,122 A ist ebenfalls ein Verfahren zur Dehydrierung von Alkanen mit Temperaturregelung offenbart. In DE 10 2009 034 464 A1 werden sogar die Reaktionsbedingungen kombiniert be-

einflusst, damit die Dehydrierung zum erwünschten Erfolg führt.

**[0009]** Der Erfindung liegt daher das Problem zugrunde, Schüttungspartikel aus zwei unterschiedlichen Partikeltypen zur Verfügung zu stellen, womit höherer und andauernd stabiler Umsatz und bessere Selektivität bei der katalytischen Dehydrierung von Alkanen gegenüber dem Stand der Technik erzielt werden, ferner ein verbessertes Verfahren mit den erfindungsgemäßen Schüttungspartikeln zum kostensparenden wirtschaftlichen Betreiben einer Dehydrierungsanlage zur Verfügung zu stellen.

**[0010]** Die Aufgabe wird durch Schüttungspartikel für die katalytische Dehydrierung von Alkanen in einem Dehydrierungsreaktor gelöst, die Schüttungspartikel bestehend aus einer Mischung von zwei unterschiedlichen Partikeltypen A und B, wobei ein Partikeltyp eine Einheit von gleichen Partikeln umfasst und der Partikeltyp A ein Katalysator ist, der einen porösen Träger und mindestens ein aktives Oberflächenelement enthält, wobei der Träger Elemente der Haupt- oder Nebengruppen II bis IV des Periodensystems umfasst, und mindestens ein oder mehrere aktive Oberflächenelemente aus der Hauptgruppe IV des Periodensystems aufweist, gekennzeichnet dadurch, dass

- der Partikeltyp B ein poröser Körper ist, der Sauerstoff spendet, und mindestens ein Oxid oder eine Mischung von Oxiden aus NiO, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> und CSZ, CeSZ, MSZ und YSZ, enthält, und
- der Partikeltyp B ein 0,1- bis 10-faches Volumen des Partikeltyps A aufweist.

**[0011]** Die Schüttungspartikel bestehen aus einer Mischung von zwei unterschiedlichen Partikeltypen A und B. Ein Partikeltyp umfasst eine Einheit von gleichen Partikeln. Der Partikeltyp A ist ein allgemeiner Dehydrierungskatalysator, vorwiegend wird ein Zinkaluminat- oder Calciumaluminat-Träger mit Platin- und Zinn-Imprägnierung bevorzugt.

**[0012]** Der Partikeltyp B ist ein poröser Körper, der Sauerstoff spendet. Es gibt viele unterschiedliche Sauerstoffspender von Metalloxiden. Aber unter den vorgegebenen Dehydrierungsbedingungen wird mindestens ein Oxid oder eine Mischung von Oxiden aus NiO, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> und CSZ, CeSZ, MSZ und YSZ bevorzugt, wobei CSZ, CeSZ, MSZ und YSZ sind die verschiedenen Formen der Zirkoniumoxiden mit CaO. CeO, MgO und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Stabilisatoren.

**[0013]** In CN 101411978 A ist der Katalysator mit Metalloxiden der seltenen Erden getränkt, und bereits nach einer Stunde ist der Sauerstoff verbraucht. Der Partikeltyp B soll ein 0,1- bis 10-faches Volumen des Partikeltyps A aufweisen, damit die oben aufgelisteten

ten Metalloxide langsam und lange ihren Sauerstoff frei geben, dies ermöglicht eine lang anhaltende Betriebszeit, bis die Schüttungspartikel regeneriert werden.

**[0014]** Der während der Dehydrierung der Alkane gebildete Wasserstoff reagiert in situ mit dem Sauerstoff von den Sauerstoffspendern – Partikeltyp B – zu Wasserdampf. Um dies zu gewährleisten, sind die Partikel A und B entweder schichtweise in der Schüttung positioniert oder miteinander vermischt und gleichmäßig in der Schüttung verteilt.

**[0015]** Der Partikeltyp B weist einen Durchmesser von 2 bis zu 20 mm auf, und bei dem Partikeltyp A wird ein Durchmesser von 1 bis 10 mm bevorzugt. Der Partikeltyp A und B sollen unterschiedliche Größen haben, um einen Austausch und das Sortieren der Schüttungspartikeln zu erleichtern.

**[0016]** Ein Oxid oder eine Mischung von Oxiden der Metalle der seltenen Erden wie Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu spenden Sauerstoff bei den oben erwähnten Dehydrierungsbedingungen, somit sind diese Metalloxide auch als Partikeltyp B geeignet, darunter sind Ce, Pr, Hf und Nd besonders bevorzugt.

**[0017]** Bei der Dehydrierung von Alkanen kommen viele Metalloxide als Sauerstoffspender in Frage. Im bisherigen Stand der Technik wurden viele Versuche mit einer Vielzahl Sauerstoffspendern durchgeführt. Die Metalloxide von seltenen Erden sind zum Beispiel gut geeignet für die Dehydrierung von Alkanen, allerdings sind sie im Vergleich zu den herkömmlichen Metalloxiden wesentlich teurer.

**[0018]** Die oben ausgewählten Metalloxide aus NiO, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> und CSZ, CeSZ, MSZ und YSZ sind kostengünstiger als die Metalloxide aus seltenen Erden, und haben hohe Selektivität. Durch die besonderen Strukturen dieser Metalloxide können sie viel Sauerstoff aufnehmen, besitzen hohe Aktivität bei der Reduktion und Oxidation, sind formstabil und abriebfest. Durch diese Eigenschaften sind sie ideale Sauerstoffspender für die Dehydrierung von Alkanen.

**[0019]** Darüber hinaus wird die Aufgabe auch dadurch gelöst, dass ein Verfahren zur kontinuierliche Dehydrierung von Alkanen in einem Dehydrierungsreaktor zur Verfügung gestellt wird, bei dem die Alkane unter Zumischung vom Wasserdampf bei einem Alkan-Wasserdampf-Molverhältnis von 1 zu 10, bei einer Temperatur zwischen 450°C und 650°C, mit äußerer Wärmezufuhr, über ein Katalysatorbett mit der erfindungsgemäßen Schüttungspartikeln geleitet werden, dass der Partikeltyp A – ein Katalysator – die Dehydrierungsreaktion katalysiert, und der Partikeltyp B Sauerstoff abgibt, der sich mit Wasser-

stoff, der in der Dehydrierungsreaktion gebildet wird, zu Wasserdampf verbindet, wobei sich die Dehydrierungsreaktion in die Produktseite verschiebt. Dabei wird die äußere Wärmezufuhr so variiert, dass die zur Aufrechthaltung der Alkan-Umwandlung erforderliche Temperatur eingestellt wird, und die Dehydrierungsumsätze bleiben nach dem Starten der Reaktion so lange konstant, bis die Schüttungspartikel regeneriert werden.

**[0020]** Soll eine Gleichgewichtsreaktion vollständig zugunsten eines Produkts ablaufen, genügt es, eines der Edukte aus dem Reaktionsgemisch zu vervielfachen oder eines der Produkte aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Die Rückreaktion wird dadurch solange unterbunden, bis das ursprüngliche Gleichgewicht wieder hergestellt ist. Nach der Formel (a) wird die Reaktion der Dehydrierung in Zunahme der Produkte durch Entzug von Produkt (Alkene) und/oder Wasserstoff ( $H_2$ ) solange verlaufen, bis die erforderlichen Mengen vom Produkt für das Gleichgewicht wieder verfügbar sind.

**[0021]** Die Alkane werden mit Wasserdampf über das Katalysatorbett mit den Schüttungspartikeln im Dehydrierungsreaktor geleitet, dabei wird die Dehydrierungsreaktion durch den Partikeltyp A beschleunigt. Durch die Dehydrierungsreaktion nach der Formel (a) entstehen gewünschte Alkene und Wasserstoff. Der Wasserstoff entzieht den Partikel B den Sauerstoff, und wird dabei zu Wasserdampf. Durch diese sofort an der Stelle ablaufende Reaktion wird die Rückreaktion der Dehydrierung permanent unterdrückt. Dies führt zu einem hohen stabilen Umsatz der Dehydrierung.

**[0022]** Die chemische Reaktion



ist exotherm, gibt dabei 572 kJ pro Mol Wärme frei. Die Temperatur im Reaktor steigt an, mittels eines Temperaturmessgerätes wird die erforderliche Temperatur zur Aufrechthaltung der Alkan-Umwandlung eingestellt, denn die äußere Wärmezufuhr kann variiert werden. Dadurch werden die Energiekosten der Dehydrierungsanlage reduziert.

**[0023]** Außerdem begünstigt Wasserdampf die Vergasung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf dem Partikeltyp A nach der untenstehenden Formel.



**[0024]** Der hier entstandene Wasserstoff verbindet sich wiederum mit dem Sauerstoff aus dem Sauerstoffspender, und wird zu Wasserdampf. Dadurch bleiben die Partikel A – der Katalysator – viel länger aktiv als bisher. Folglich ist ein länger anhaltender Umsatz der Dehydrierung nach dem Starten der Re-

aktion zu erwarten. Dies ist der beste Beweis für die Wirtschaftlichkeit einer Dehydrierungsanlage.

**[0025]** Nach einer gewissen Betriebsdauer lässt die Aktivität der Partikeltyp A durch die darauf abgelagerten Kohlenstoffabscheidungen langsam nach, und der Vorrat an Sauerstoffen aus dem Sauerstoffspender – dem Partikeltyp B – neigt sich zum Ende. Der Umsatz der Dehydrierung sinkt. Dann ist es Zeit, die Schüttungspartikel zu regenerieren.

**[0026]** Die Schüttungspartikel werden im Dehydrierungsreaktor regeneriert, in dem jeweils während einer Spülzeit vor und nach der Regenerationsphase das Katalysatorbett mit Spülmedium durchströmt wird, und während der Regenerationsphase die Schüttungspartikel mit einem sauerstoffhaltigen und Wasserdampf- oder Inertgas-haltigen Gas so lange behandelt werden, dass Kohlenstoffabscheidungen auf den Partikeln A zu Kohlendioxid umgesetzt und der Sauerstoff von den Partikeln B aufgenommen sind.

**[0027]** Die Schüttungspartikel werden zum Regenerieren nicht aus dem Reaktor heraus geholt, wie in DE 1 442 850 A1 beschrieben, sie bleiben im Dehydrierungsreaktor. Das Regenerieren umfasst drei Phasen: Spülphase, Regenerationsphase, Spülphase. Während der Spülphase, das heißt, vor und nach der Regenerationsphase wird die Schüttungspartikel auf dem Katalysatorbett mit Spülmedium wie Wasserdampf- oder Inertgas-haltigen Gas gespült. Während der Regenerationsphase wird das Katalysatorbett mit einem sauerstoffhaltigen und Wasserdampf- oder Inertgas-haltigen Gas so lange durchströmt, bis die Kohlenstoffabscheidungen auf den Partikeln A zu Kohlendioxid umgesetzt und der Sauerstoff von den Partikeln B aufgenommen sind.

**[0028]** Die Schüttungspartikel können idealerweise in einem Steamreformer eingesetzt werden.

**[0029]** In einem oxidativen Dehydrierungsreaktor wird zusätzlich ein sauerstoffhaltiges Gas den Alkanen und Wasserdampf zugeführt, um den während der Dehydrierung gebildeten Wasserstoff zur Oxidation zu bringen, und die Reaktion der Dehydrierung in die gewünschte Richtung zu verschieben. Im unteren Bereich des Katalysatorbetts des Dehydrierungsreaktors kommt der nötige Sauerstoff nicht wie gewünscht an, andererseits führt zu viel Sauerstoff zur Beschädigung des Katalysators im oberen Bereich. Dem zur Folge ist es vorteilhaft, die untere Schicht des Katalysatorbetts in einem oxidativen Dehydrierungsreaktor mit den erfindungsgemäßen Schüttungspartikeln zu belegen.

**[0030]** Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Beispiels in [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) näher erläutert. In [Fig. 1](#) werden die Unterschiede der Umsätze der

Dehydrierung nur mit einem Katalysator im Vergleich mit den erfindungsgemäßen Schüttungspartikeln gezeigt. Die Selektivitäten der beiden werden in [Fig. 2](#) dargestellt.

**[0031]** Das nachfolgende Beispiel basiert darauf, dass das Alkan-Wasserdampf-Molverhältnis 1 zu 5 ist, der Partikeltyp A ein Zinkaluminat mit Platin- und Zinn-Lösung imprägnierter Katalysator ist, und der Partikeltyp B eine Mischung der Oxide NiO und CuO umfasst.

**[0032]** Aus der [Fig. 1](#) ist ein deutlicher Unterschied zwischen dem Umsatz nur mit dem Katalysator aus Partikeltyp A und dem Umsatz mit den erfindungsgemäßen Schüttungspartikeln zu sehen. Die Umsätze der Dehydrierung mit den Partikeln A und B sind nicht nur höher als die mit den Partikeln A, sondern auch lang anhaltend und stabil. Die Umsätze nur mit den Partikeln A sinken nach spätestens 7-stündiger Betriebsdauer. Mit den erfindungsgemäßen Schüttungspartikeln beträgt die Betriebsdauer deutlich länger als 7 Stunden.

**[0033]** Natürlich macht der Unterschied bei der Selektivität der Dehydrierung mit verschiedenen Partikeln sich auch bemerkbar. Die Selektivität mit den erfindungsgemäßen Partikeln setzt bereits am Anfang höher an, und steigt kontinuierlich stabil weiter. Nach einer bestimmten Betriebsdauer werden die Partikel A und B regeneriert. Vor und nach der Regenerationsphase werden die Partikel im Katalysatorbett mit wasserdampfhaltigem Gas als Spülmedium 5 Minuten lang gespült, während der Regenerationsphase wird das Katalysatorbett mit einem sauerstoffhaltigen und wasserdampfhaltigen Gas 50 Minuten lang durchströmt, so dass die Kohlenstoffabscheidungen auf den Partikeln A zu Kohlenstoffdioxid umgesetzt und der Sauerstoffspender – Partikeltyp B – wieder Sauerstoff aufgenommen hat.

**[0034]** Die erfindungsgemäßen Schüttungspartikel können selbstverständlich in Reaktoren – Steamreformer oder oxidativen Dehydrierungsreaktor –, die hintereinander geschaltet, parallel angeordnet oder kombiniert sind, sinngemäß eingesetzt werden.

## ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

### Zitierte Patentliteratur

- US 5151401 A [0003]
- CN 101411978 A [0004, 0013]
- DE 1442850 A1 [0005, 0027]
- US 6110861 A [0006]
- DE 10229661 A1 [0008]
- US 5243122 A [0008]
- DE 102009034464 A1 [0008]

### Zitierte Nicht-Patentliteratur

- "Selective Hydrogen Oxidation in the Presence of C3 Hydrocarbons Using Perovskite Oxygen Reservoirs" von Jurriaan Beckers, Ruben Drost, Ilona van Zandvoort, Paul F. Collignon und Gadi Rothenberg, aus ChemPhysChem 2008, 9, 1062–1068 [0007]

## Patentansprüche

1. Schüttungspartikel für die katalytische Dehydrierung von Alkanen in einem Dehydrierungsreaktor, die Schüttungspartikel bestehend aus einer Mischung von zwei unterschiedlichen Partikeltypen A und B, wobei ein Partikeltyp eine Einheit von gleichen Partikeln umfasst, und

- der Partikeltyp A ein Katalysator ist, der einen porösen Träger und mindestens ein aktives Oberflächenelement enthält, wobei der Träger Elemente der Haupt- oder Nebengruppen II bis IV des Periodensystems umfasst, und mindestens ein oder mehrere aktive Oberflächenelemente aus der Hauptgruppe IV des Periodensystems aufweist,

**dadurch gekennzeichnet**, dass

- der Partikeltyp B ein poröser Körper ist, der Sauerstoff spendet, und mindestens ein Oxid oder eine Mischung von Oxiden aus NiO, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> und CSZ, CeSZ, MSZ und YSZ, enthält, und

- der Partikeltyp B ein 0,1- bis 10-faches Volumen des Partikeltyps A aufweist.

2. Schüttungspartikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel A und B schichtweise in der Schüttung positioniert sind.

3. Schüttungspartikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel A und B in der Schüttung gleichmäßig vermischt sind.

4. Schüttungspartikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Partikeltyp B einen Durchmesser von 2 bis zu 20 mm aufweist.

5. Schüttungspartikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Oxid oder eine Mischung von Oxiden der Metalle der seltenen Erden Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu als Partikeltyp B geeignet ist.

6. Schüttungspartikel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass bei dem Metall der seltenen Erden vor allem Ce, Pr, Hf und Nd bevorzugt sind.

7. Schüttungspartikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Partikeltyp A ein Zinkaluminat- oder Calciumaluminat-Träger mit Platin- und Zinn-Imprägnierung bevorzugt.

8. Verfahren zur kontinuierliche katalytische Dehydrierung von Alkanen in einem Dehydrierungsreaktor, bei dem die Alkane unter Zumischung von Wasserdampf bei einem Alkan-Wasserdampf-Molverhältnis von 1 zu 10, bei einer Temperatur zwischen 450°C und 650°C, mit äußerer Wärmezufuhr, über ein Katalysatorbett mit den Schüttungspartikeln gemäß Anspruch 1 geleitet werden,

- der Partikeltyp A die Dehydrierungsreaktion katalysiert,
- der Partikeltyp B Sauerstoff abgibt, der sich mit Wasserstoff, der in der Dehydrierungsreaktion gebildet wird, zu Wasserdampf verbindet, dadurch gekennzeichnet, dass
- der äußere Wärmezufuhr so variiert wird, dass die zur Aufrechthaltung der Alkan-Umwandlung erforderliche Temperatur eingestellt wird, und
- Dehydrierungsumsätze nach dem Starten der Reaktion so lange konstant bleiben, bis die Schüttungspartikel regeneriert werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Schüttungspartikel im Dehydrierungsreaktor regeneriert werden, in dem jeweils während einer Spülzeit vor und nach der Regenerationsphase das Katalysatorbett mit Spülmedium durchströmt wird, und während der Regenerationsphase die Schüttungspartikel mit einem sauerstoffhaltigen und Wasserdampf- oder Inertgas-haltigen Gas so lange behandelt werden, dass Kohlenstoffabscheidungen auf den Partikeln A zu Kohlendioxid umgesetzt und der Sauerstoff von den Partikeln B aufgenommen sind.

10. Verwendung der Schüttungspartikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in einem Steamreformer.

11. Verwendung der Schüttungspartikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als untere Schicht der Belegung der Schüttung in einem oxidativen Dehydrierungsreaktor.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

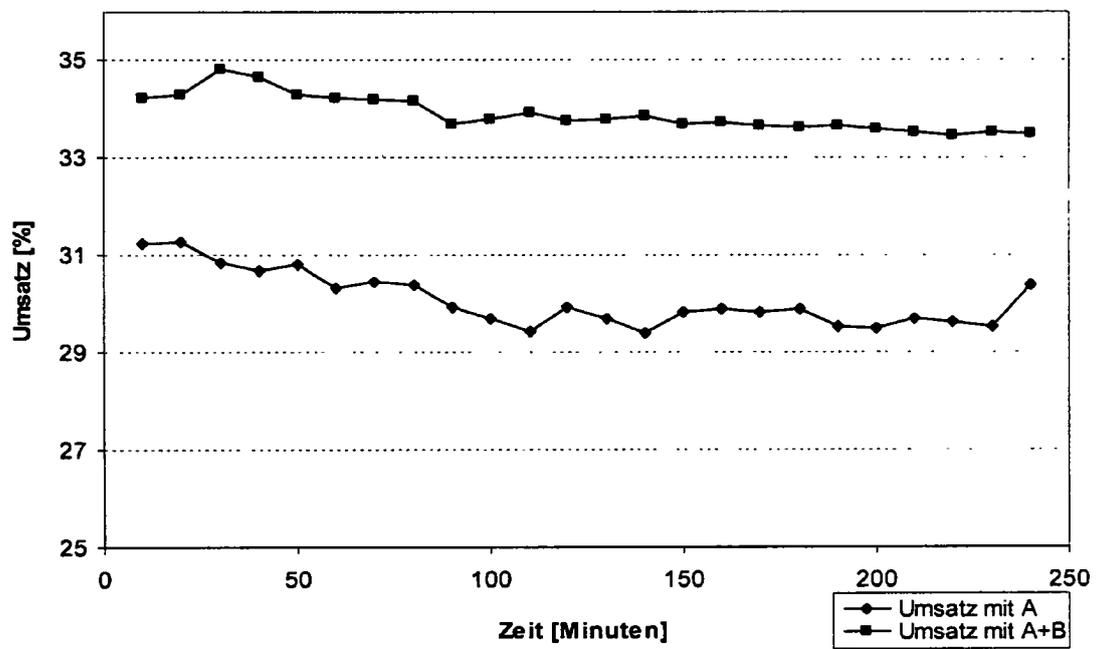


Fig. 2

