(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 054 657 A1** 2006.05.18

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 054 657.6**
(22) Anmeldetag: **11.11.2004**
(43) Offenlegungstag: **18.05.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C07C 5/333*** (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01)
C07C 7/148 (2006.01)

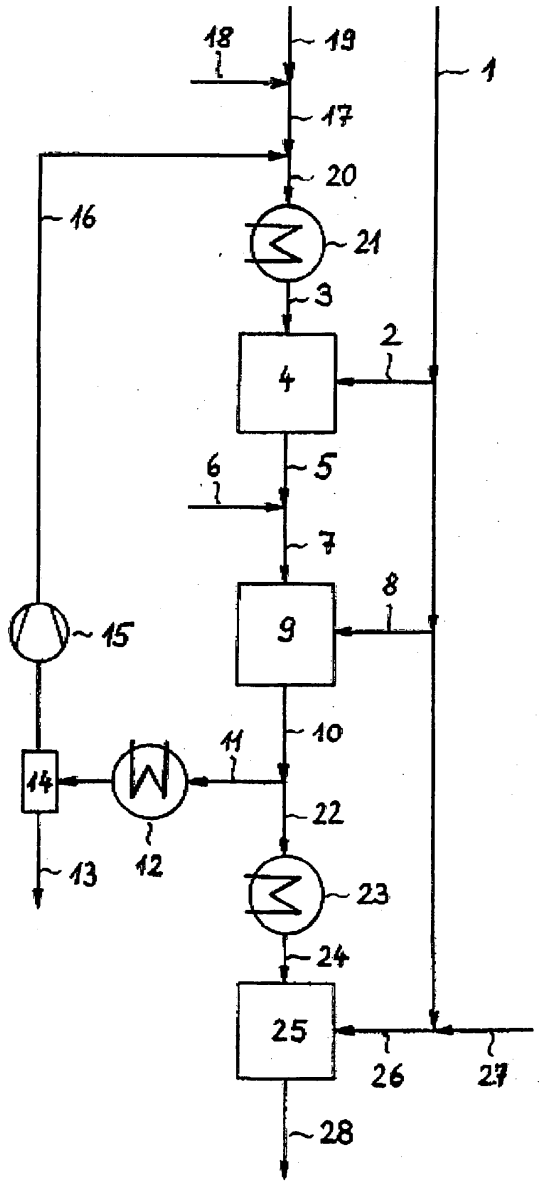
(71) Anmelder:
Uhde GmbH, 44141 Dortmund, DE

(72) Erfinder:
Heinritz-Adrian, Max, 48145 Münster, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur katalytischen Dehydrierung von Propan zu Propylen**

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Propylen, wobei in einer ersten Stufe mindestens ein propanhaltiges Gasgemisch, welches auch Sauerstoff und Wasserdampf enthält, in kontinuierlicher Fahrweise durch ein erstes Katalysatorbett als erster Stufe geleitet wird, welches übliche Dehydrierungsbedingungen aufweist, nachfolgend dem aus der ersten Stufe erhaltenen Reaktionsgemisch sowohl H_2O als auch ein weiteres propan- und sauerstoffhaltiges Gasgemisch beigemischt werden, nachfolgend das erhaltene Reaktionsgemisch in kontinuierlicher Fahrweise durch ein weiteres Katalysatorbett als zweiter Stufe geleitet wird, welches übliche Dehydrierungsbedingungen aufweist, nachfolgend dem aus der zweiten Stufe erhaltenen Reaktionsgemisch ein Teilstrom abgezweigt wird, der zum Katalysatorbett der ersten Stufe zurückgeführt wird, das übrige, aus der zweiten Stufe erhaltene Reaktionsgemisch gekühlt und ihm ein weiteres propan- und sauerstoffhaltiges Gasgemisch beigemischt wird und nachfolgend in einem dritten Katalysatorbett eine Oxidation von Wasserstoff ohne weitere Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen durchgeführt wird.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Dehydrierung von Propan zu Propylen nach der folgenden Formel:

$$C_3H_8 \leftrightarrow C_3H_6 + H_2 \quad (1)$$

aus verschiedenen Propanquellen, welche auch andere Gasbestandteile mitenthalten können. 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 stark endotherme Gleichgewichtsreaktion, deren Umsätze thermodynamisch begrenzt sind und von den jeweiligen Partialdrücken und der Temperatur abhängen. Die Dehydrierungsreaktion wird durch geringe Partialdrücke der Kohlenwasserstoffe und durch hohe Temperaturen begünstigt. In Nebenreaktionen bilden sich Crackprodukte, welche sich als Kohlenstoffablagerungen auf dem Katalysator ablagern und zur Deaktivierung des Katalysators führen, so dass der Katalysator im technischen Betrieb zyklisch regeneriert werden muss.

[0002] Wird die Dehydrierung in einem adiabat betriebenen Katalysatorbett durchgeführt, dann nimmt durch die endotherme Reaktion die Temperatur über die Länge des Katalysatorbettes ab. Der Umsatz im Katalysatorbett ist somit beschränkt, so dass für die gewünschten hohen Umsätze mehrere Katalysatorbetten notwendig sind und hinter jedem Katalysatorbett eine erneute Aufheizung stattfinden muss.

Stand der Technik

[0003] Die katalytische Dehydrierung von Paraffinen zu Olefinen kann aber auch in einem beheizten, bzw. isothermen Katalysatorbett durchgeführt werden. So wird z.B. in der US 5,235,121 ein Verfahren beschrieben, in dem ein Einsatzgemisch, welches aus leichten Paraffinen und Wasserdampf besteht, in einen Rohrreaktor gegeben wird, welcher von außen befeuert wird, d.h. das Katalysatorbett ist ein beheiztes Festbett. Der verwendete Katalysator ist derart beschaffen, dass sich in Gegenwart des Wasserdampfes kein Dampfreformierprozess, d.h. eine Reaktion der Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf unter Bildung von CO, CO_2 und H_2, einstellen kann. Der Katalysator wird zyklisch regeneriert. Ein ähnliches Verfahren wird auch in der DE 198 58 747 A1 beschrieben.

[0004] Durch die Beheizung des Katalysatorbettes bzw. die isotherme Fahrweise können in einer Katalysatorschüttung sehr hohe Umsätze erreicht werden. Nachteilig ist jedoch, dass solche sehr hohen Umsätze bedingt durch die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts nur bei hohen Temperaturen erreicht werden können, wodurch die Selektivität verringert wird.

[0005] Vorteilhaft an der beschriebenen Fahrweise in Gegenwart von Wasserdampf ist, dass dadurch der Partialdruck der Kohlenwasserstoffe reduziert und somit der Umsatz erhöht wird. Weiterhin wird durch den Dampfeinsatz ein Teil der Kohlenstoffablagerungen auf dem Katalysator zu CO_2 umgesetzt und die Zykluszeiten zwischen den Regenerierungen können verlängert werden. Allerdings ist die Zugabe zu großer Mengen an Dampf nachteilig, da es zu einer großen Volumenzunahme des Gasstromes kommt, was zu zusätzlichen Investitionskosten führt und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens belastet. Weiterhin nimmt dann auch die Gefahr der Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen zu, was Produktverlust bzw. Ausbeuteverringerung zur Folge hat. Die Menge an Dampf, die zugegeben werden kann, ohne dass die beschriebenen Probleme auftauchen, ist von dem absoluten Druck, bei dem die Reaktion gefahren wird, sowie vom verwendeten Dehydrierungskatalysator abhängig.

[0006] Eine weitere Möglichkeit, die thermodynamische Limitierung des Gleichgewichtsumsatzes zu überwinden, besteht darin, dass durch die Zufuhr von Sauerstoff ein Teil des in der Dehydrierung entstehenden Wasserstoffs selektiv verbrannt – als Bezeichnung hierfür wird auch das Kürzel „SHC" für „Selective Hydrogen Combustion" verwendet – und damit das Gleichgewicht der Dehydrierung in Richtung höherer Umsätze verschoben wird. Beispielsweise beschreibt die EP 0 799 169 B1 einen Reaktor für ein solches Dehydrier-Verfahren mit SHC, 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 der EP 0 799 169 B1 wird autotherm geführt, die stark exotherme Reaktion des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff liefert die Energie zur Durchführung der endothermen Dehydrierungs-Reaktion (1).

[0007] Weiterhin beschreibt z.B. die WO 96/33150 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.

[0008] Nachteilig ist bei diesen beiden Verfahren, dass durch die Zugabe des Sauerstoffs und die exotherme selektive Wasserstoff-Oxidation sehr hohe Temperaturen entstehen können, durch die die Selektivität der katalytischen Dehydrierung verringert wird.

[0009] Das Problem der Überhitzung der Wasserstoff-Oxidation selbst und der der weiteren Dehydrierung kann dadurch gelöst werden, dass durch eine Zwischenkühlung vor der selektiven Wasserstoff-Oxidation die Eingangstemperatur zum zweiten Katalysatorbett abgesenkt wird. In der US 4,599,471 wird z.B. eine solche Zwischenkühlung vorgeschlagen, die entweder indirekt oder direkt ausgeführt werden kann. Die direkte Kühlung kann durch Inertgase wie Stickstoff, Helium etc. oder durch Dampf durchgeführt werden.

[0010] Die Temperatureinstellung durch indirekte Kühlung ist jedoch nachteilig, weil sie feste Wärmetauscher-Installationen erfordert, was keine gezielte Temperaturführung bei der Regeneration des Katalysatorbettes ermöglicht, oder aber eine Installation für eine zeitweilige Auskopplung des Wärmetauschers erforderlich macht, etwa einen durch zusätzliche Armaturen wie Ventile abgesperrbaren Bypass. Letzteres wäre angesichts der großen Rohrquerschnitte und der hohen Betriebstemperaturen von ca. 500–650 °C, die die Dehydrierung mit sich bringt, mit extrem hohem Aufwand verbunden. Die direkte Kühlung durch Inertgase ist nachteilig, da diese in der späteren Produktaufbereitung durch aufwendige Prozessstufen vom Produkt abgetrennt werden müssen. Die direkte Kühlung mit Dampf ist nachteilig, da Dampf in der Reaktion, wie oben beschrieben, nicht inert ist und sich durch die Kühlung ein bestimmtes Dampf-zu-Kohlenwasserstoff-Verhältnis in Abhängigkeit der Kühlung einstellt. Dadurch erhöht sich bei starker Kühlung die Dampfmenge erheblich, was sich nachteilig auf den Prozess auswirkt.

[0011] Die WO 2004/039920 beschreibt weiterhin ein Verfahren, bei dem aus diesem Grund sowohl Wasser als auch Wasserdampf zugegeben werden. Alle genannten Verfahren sind jedoch nicht in der Lage, auch solche Propanquellen zu nutzen, die durch Sauerstoff oder weiteren Gaskomponenten verunreinigt sind, ohne dass eine vorherige Aufbereitung des Propanstromes aus einer solchen Propanquelle durchgeführt wird.

[0012] Ein weiterer Nachteil aller beschriebenen Verfahren besteht darin, dass im Produktstrom des Verfahrens Wasserstoff vorhanden ist. Dieser muss für eine spätere Nutzung des Olefin-Produktes in einer relativ aufwendigen und teuren Gastrennung abgetrennt werden. Dies ist insbesondere dann von Nachteil, wenn das Olefin-Produkt ansonsten in einer vergleichsweise geringen Reinheit genutzt werden kann, d.h. wenn die sonstige Gasaufbereitung ansonsten sehr einfach gestaltet werden könnte.

Aufgabenstellung

[0013] Die Aufgabe der Erfindung ist es daher, eine Verfahrensführung zur Dehydrierung mit anschließender Wasserstoff-Oxidation zur Verfügung zu stellen, welche es erlaubt, eine Propanquelle zu verwenden, welche mit Sauerstoff verunreinigt ist und auch weitere Gaskomponenten enthalten kann. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, den Wasserstoff, der durch die Dehydrierung erzeugt wird, weitgehend oder sogar vollständig durch Oxidation aus dem Produkt zu entfernen, ohne dass dadurch die Propylenselektivität verringert wird. Dadurch kann eine aufwändige Abtrennung von Wasserstoff vermieden werden.

[0014] Die Erfindung löst die Aufgabe gemäß dem Hauptanspruch, indem

- in einer ersten Stufe mindestens ein propanhaltiges Gasgemisch, welches auch Sauerstoff und Wasserdampf enthält, in kontinuierlicher Fahrweise durch ein erstes Katalysatorbett als erster Stufe geleitet wird, welches übliche Dehydrierungsbedingungen aufweist,
- nachfolgend dem aus der ersten Stufe erhaltenen Reaktionsgemisch sowohl H_2O als auch ein weiteres propan- und sauerstoffhaltiges Gasgemisch beigemischt werden,
- nachfolgend das erhaltene Reaktionsgemisch in kontinuierlicher Fahrweise durch ein weiteres Katalysatorbett als zweiter Stufe geleitet wird, welches übliche Dehydrierungsbedingungen aufweist,
- nachfolgend dem aus der zweiten Stufe erhaltenen Reaktionsgemisch ein Teilstrom abgezweigt wird, der zum Katalysatorbett der ersten Stufe zurückgeführt wird,
- das übrige, aus der zweiten Stufe erhaltene Reaktionsgemisch gekühlt und ihm ein weiteres propan- und

sauerstoffhaltiges Gasgemisch beigemischt wird, und
• nachfolgend in einem dritten Katalysatorbett eine Oxidation von Wasserstoff ohne weitere Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen durchgeführt wird.

[0015] Die Zumischung des H_2O kann dabei als Wasser, Wasserdampf oder als Wasser-Wasserdampf-Gemisch erfolgen. Hierbei wird üblicherweise ein definiertes Verhältnis von H_2O zu Kohlenwasserstofffen vorgegeben, durch diese gezielte Einstellung des Verhältnisses von H_2O zu Kohlenwasserstoffen in der Gasphase wird eine prozessbenachteiligende Dampfmenge vermieden, insbesondere eine Dampfreformierung oder ein zu großer Gasvolumenstrom durch zuviel Dampf oder zu hohe Kohlenstoffablagerung auf dem Katalysator durch zu wenig Dampf.

[0016] Bei der Rückführung des aus der zweiten Stufe erhaltenen Reaktionsgemisches kann Wasserdampf durch Kondensation leicht abgetrennt werden. Vor Eintritt in das dritte Katalysatorbett muss das Reaktionsgemisch durch direkten oder indirekten Wärmeaustausch abgekühlt werden, um die Temperatur, bei der die Oxidation von Wasserstoff durchgeführt wird, zu reduzieren. Dadurch wird die Gefahr einer unselektiven Wasserstoffoxidation, durch die die Propylenausbeute verringert wird, vermieden.

[0017] Als Katalysatoren werden in Ausgestaltung der Erfindung für alle Katalysatorbetten übliche Dehydrierungskatalysatoren verwendet. Hierzu gehören z.B. Pt und Sn enthaltende Katalysatoren, geträgert auf Zn-, Ca-Aluminat oder Hydrotalcit. Auch kann als Katalysator in den Katalysatorbetten jeder Stufe ein üblicher Dehydrierungskatalysator alleine oder ein spezieller Katalysator zur Wasserstoff-Oxidation zum Einsatz kommen, der eine bessere Selektivität als übliche Dehydrierungskatalysatoren bei der Wasserstoff-Oxidation aufweist, zusammen mit einem üblichen Dehydrierungskatalysator.

Ausführungsbeispiel

[0018] Die Erfindung wird im Folgenden anhand eines Beispiels näher erläutert. Fig. 1 zeigt das erfindungsgemäße Verfahren mit **2** Oxydationsreaktoren für Propylen und einem Oxydationsreaktor für Wasserstoff.

[0019] Fig. 1: Vom Einsatzgemisch **1**, bestehend aus Propan und kleinere Anteilen von Sauerstoff, Kohlendioxid, Methan, Ethan sowie Spuren weiterer Kohlenwasserstoffe, wird ein erster Teilstrom **2** abgezweigt und zusammen mit dem Kreislaufgas **3** in den ersten Oxidehydrierungsreaktor **4** geleitet, wo ein Teil des Gemisches bei einer Temperatur von 500 bis 600 °C reagiert.

[0020] Dem aus dem ersten Oxidehydrierungsreaktor **4** abgezogenen Reaktionsgas **5** wird ein Dampf-Wasser-Gemisch **6** zugeführt, wobei sich die Gas-Mischung **7** bildet. Zusammen mit einem zweiten, aus dem Einsatzgas **1** abgezweigten Teilstrom **8**, wird die Gas-Mischung **7** in den zweiten Oxidehydrierungsreaktor **9** geleitet, wo eine weitere Reaktion bei einer Temperatur von 500 bis 600 °C stattfindet.

[0021] Dem erhaltenen propylen- und wasserstoffreichen Gas **10** wird ein Anteil Rückgas **11** abgezweigt, welches im Rückgaskühler **12** gekühlt wird und nach Abscheidung des dabei entstehenden wässrigen Kondensats **13** im Kondensatabscheider **14** mittels des Kreisgasverdichters **15** wieder zum ersten Oxidehydrierungsreaktor **4** gefördert wird. Auf diesem Weg wird dem Kreisgas **16** eine Mischung **17** aus Dampf **18** und Propan **19** zugegeben, wonach das Kreisgas **20** im Aufheizer **21** auf ca. 400 °C erwärmt wird, bevor es als Kreisgas **3** dem ersten Oxidehydrierungsreaktor **4** zugeführt wird.

[0022] Das aus dem zweiten Oxidehydrierungsreaktor erhaltene, übrige propylenreiche Gas **22** wird im Gaskühler **23** auf ca. 300 °C abgekühlt und das abgekühlte Gas **24** in den Wasserstoff-Verbrennungsreaktor **25** gegeben. Dort verbrennt der enthaltene Wasserstoff selektiv mit dem ebenfalls in den Wasserstoff-Verbrennungsreaktor **25** gegebenen, mit Sauerstoff **26** angereichertem restlichen Teilstrom **27** des Einsatzgases **1** bei 300 bis 400 °C. Das Produktgas **28** aus dem Wasserstoff-Verbrennungsreaktor **25** kann danach einer Wärmerückgewinnung und Gastrennung unterzogen oder auch als Einsatzstoff für Synthesen verwendet werden.

[0023] Als Katalysator wird in allen Oxidehydrierungsreaktoren bzw. Dehydrierstufen üblicher Dehydrierungskatalysator verwendet.

[0024] Zur weiteren Veranschaulichung des Verfahrens in der Ausgestaltung von Fig. 1 dient folgendes Rechenbeispiel, wobei die Gasbestandteile in kmol/h angegeben werden und auf die Darstellung von Gasbestandteilen mit weniger als 0,1 kmol/h verzichtet wird. Die Stromnummern entsprechen denen in Fig. 1.

Rechenbeispiel

Strom Nr.		2	7	8	16
Temperatur	[°C]	200	400	200	40
Wasserstoff H_2	[kmol/h]	0,0	15,0	0,0	8,1
Propan C_3H_8	[kmol/h]	15,3	50,3	29,1	23,9
Propylen C_3H_6	[kmol/h]	0,0	18,4	0,0	10,0
Sauerstoff O_2	[kmol/h]	1,9	0,0	3,7	0,0
Methan CH_4	[kmol/h]	0,4	2,1	0,7	1,3
Ethan C_2H_6	[kmol/h]	0,1	0,3	0,1	0,2
Kohlendioxid CO_2	[kmol/h]	0,9	4,4	1,7	2,8
Dampf/Wasser H_2O	[kmol/h]	0,0	341,6	0,0	0,0

Strom Nr.		17	24	27	28
Temperatur	[°C]	200	300	200	400
Wasserstoff H_2	[kmol/h]	0,0	15,0	0,0	0,0
Propan C_3H_8	[kmol/h]	20,0	44,4	32,1	76,5
Propylen C_3H_6	[kmol/h]	0,0	18,6	0,0	18,6
Sauerstoff O_2	[kmol/h]	0,0	0,0	7,5	0,0
Methan CH_4	[kmol/h]	0,0	2,5	0,8	3,3
Ethan C_2H_6	[kmol/h]	0,0	0,4	0,1	0,5
Kohlendioxid CO_2	[kmol/h]	0,0	5,2	1,8	7,0
Dampf/Wasser H_2O	[kmol/h]	241,4	219,7	0,0	234,7

Bezugszeichenliste

1 Einsatzgemisch
2 erster Teilstrom
3 Kreislaufgas
4 erster Oxidehydrierungsreaktor
5 Reaktionsgas
6 Wasser-Dampf-Gemisch
7 Gas-Mischung
8 zweiter Teilstrom
9 zweiter Oxidehydrierungsreaktor
10 propylen- und wasserstoffreiches Gas
11 Rückgas
12 Rückgaskühler
13 wässriges Kondensat
14 Kondensatabscheider
15 Kreisgasverdichter
16 Kreisgas
17 Mischung
18 Dampf
19 Propan
20 Kreisgas

21 Aufheizer
22 propylenreiches Gas
23 Gaskühler
24 abgekühltes Gas
25 Wasserstoff-Verbrennungsreaktor
26 Sauerstoff
27 restlicher Teilstrom
28 Produktgas

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Propylen, wobei

• in einer ersten Stufe mindestens ein propanhaltiges Gasgemisch, welches auch Sauerstoff und Wasserdampf enthält, in kontinuierlicher Fahrweise durch ein erstes Katalysatorbett als erster Stufe geleitet wird, welches übliche Dehydrierungsbedingungen aufweist,
• nachfolgend dem aus der ersten Stufe erhaltenen Reaktionsgemisch sowohl H_2O als auch ein weiteres propan- und sauerstoffhaltiges Gasgemisch beigemischt werden,
• nachfolgend das erhaltene Reaktionsgemisch in kontinuierlicher Fahrweise durch ein weiteres Katalysatorbett als zweiter Stufe geleitet wird, welches übliche Dehydrierungsbedingungen aufweist,
• nachfolgend dem aus der zweiten Stufe erhaltenen Reaktionsgemisch ein Teilstrom abgezweigt wird, der zum Katalysatorbett der ersten Stufe zurückgeführt wird,
• das übrige, aus der zweiten Stufe erhaltene Reaktionsgemisch gekühlt und ihm ein weiteres propan- und sauerstoffhaltiges Gasgemisch beigemischt wird, und
• nachfolgend in einem dritten Katalysatorbett eine Oxidation von Wasserstoff ohne weitere Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen durchgeführt wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

