

den 25. April 1939.

Herrn Prof. Martin  
 " Dr. Hagemann.

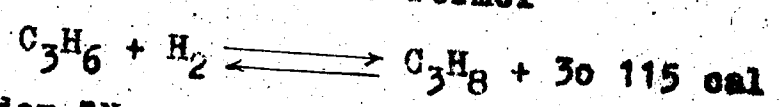
Sekretariat I. G.	
Eingang:	13.5.1939
Lfd. Nr.:	1860
Beantw.:	✓

Katalytische Dehydrierung von Propan.  
 (Versuchsausführung: 14.10.1937 - 3.8.1938)

Die Umwandlung von Propan in Propylen und Wasserstoff beansprucht auf Grund thermodynamischer Berechnungen Temperaturen über 475 °, soweit eine praktische Olefinerzeugung ins Auge gefaßt ist. In diesem Temp.-Gebiet ist aber die Methan/Athylen-spaltende Parallelreaktion wegen ihres geringen Energiebedarfs bereits erheblich begünstigt, sodaß ein selektiver Ablauf der Dehydrierung nur auf katalytischen Wege zu erzielen ist. Als erschwerende Bedingung tritt bei diesem Prozess hinzu, daß die Neigung der entstehenden Olefine, destruktive Sekundärvorgänge einzuleiten, mögl. vollkommen ausgeschaltet bleibt.

Zu Versuchszwecken dient das handelsübliche Deurag-Propan mit einem Reinheitsgrad von 98 - 99 %. Die restlichen Beimengungen bestehen aus Stickstoff, Propylen und Athylen.

Die Gleichgewichtslage des Systems  $C_3H_6/H_2/C_3H_8$  läßt sich auf Grund nachstehender Formel



mit Hilfe der "Nernst'schen Gleichung" berechnen.  
 Es ist:

$$\log K_p = \frac{U_p}{4,57 T} + \sum \nu \cdot 1,75 \cdot \log T + \sum \nu \cdot \gamma$$

- $K_p$  = Gleichgewichts-konstante für Partialdrucke
- $U_p$  = Wärmetönung der Reaktion
- $T$  = absolute Temperatur
- $\sum \nu$  = Summe der gasförmigen Reaktionsteilnehmer (linke Seite positiv, rechte Seite negativ)
- $\gamma$  = Summe der "konventionellen Konstanten" (linke Seite positiv, rechte Seite negativ)

$$\log K_p = \frac{30115}{4,57 \cdot T} + 1,75 \log T + 1,6$$

Als Funktion der Temp. berechnet sich dann Kp:

Tab. 1)

Temp. °C.	log Kp.	Kp	Temp. °C.	log Kp	Kp.
0	-18,25	$\frac{0,65}{10^{18}}$	600	-0,78	0,166
50	-14,41	$\frac{0,33}{10^{14}}$	650	-0,34	0,456
100	-11,67	$\frac{0,214}{10^{11}}$	700	+0,05	1,122
150	-9,39	$\frac{0,41}{10^9}$	750	+0,42	2,63
200	-7,66	$\frac{0,22}{10^7}$	800	+0,76	5,75
250	-6,24	$\frac{0,575}{10^6}$	850	+1,08	12,02
300	-5,08	$\frac{0,836}{10^5}$	900	+1,35	22,39
350	-4,09	$\frac{0,815}{10^4}$	950	+1,61	40,74
400	-3,24	0,000575	1000	+1,84	69,19
450	-2,52	0,003020	1100	+2,29	195
500	-1,85	0,014100	1200	+2,67	467
550	-1,30	0,0502	1500	+3,57	3715

Nach dem Massenwirkungsgesetz ist:

$$K_p = \frac{P_{C_3H_6} \cdot P_{H_2}}{P_{C_3H_8}} = \frac{1/2 (1-x)P \cdot 1/2 (1-x)P}{x \cdot P} = \frac{(1-x)^2}{4x} \cdot P$$

P Index = Partialdruck des betr. Stoffes

P = Gesamt-Druck des Systems

x = Partial-Druck des Propans

Unter Berücksichtigung der früher ermittelten Kp-Werte ergeben sich für die verschiedenen Temperaturen folgende Bedingungen:

6825

Tab. 2)

Temp. °C.	Partialdruck Propan	Partialdr. Propylen	Partialdr. Wasserstoff	% Umwandlg. $i/C_3H_6$	% Umwandlg. $i/C_3H_6$ n/Burgin u. a./Refiner 38
350	98,2 %	0,9 %		0,91	1,0
400	95,3 %	2,3 %		2,35	3,0
450	89,4 %	5,2 %		5,8	7,5
500	78,9 %	10,5 %		11,8	15,0
550	64,1 %	18,0 %		22	27,0
600	45,2 %	27,4 %		37,8	45,0
650	28,2 %	35,9 %		56,0	62,5
700	15,8 %	42,1 %		72,5	78,0
750	9,5 %	45,2 %		82,5	-
800	4,0 %	48,0 %		92	-

(s. graph. Bild I u. IV)

Bei Abnahme des Druckes von n-Atmosphäre auf 100 bzw. 10 mm Hg verändert sich bei konstanter Temp. das chem. Gleichgewicht stark zugunsten der Propylenbildung.

In der Gleichung des Massenwirkungsgesetzes erscheint dann der Druck als Quotient aus Reaktionsdruck und Normaldruck.

$$K_p = \frac{(1-x)^2 \cdot P_{\text{Reaktion}}}{4x \cdot P_{\text{Normal}}}$$

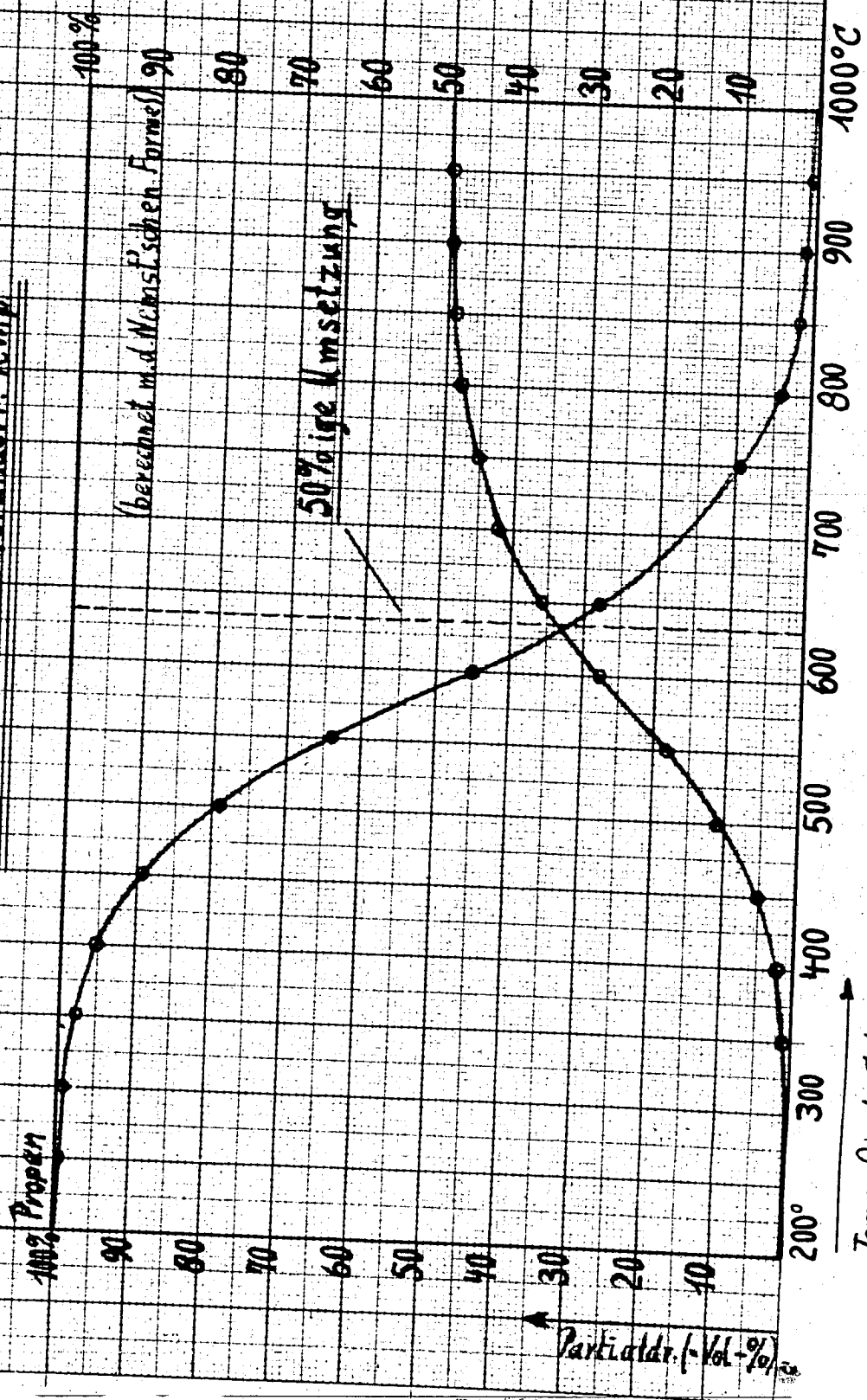
s. Tab. 3

I

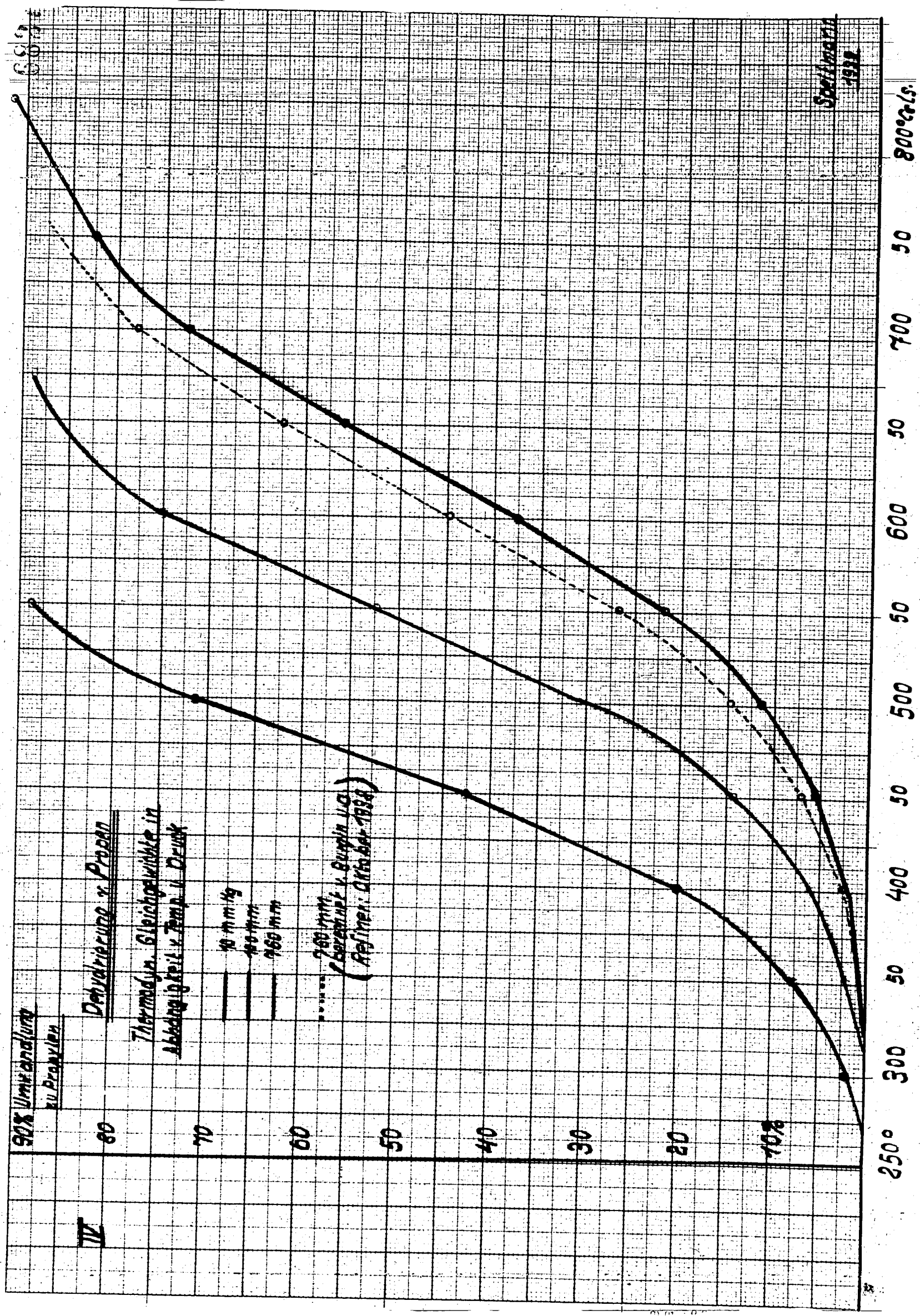
Partiellrücke d. Gleichgew.-Reaktion:



bei Normal-Druck u. veränderl. Temp.



bei steigender Temp.  
steigende Dehydrierung m/max  
Expansion von 100%



II

Partialdrücke d. Gleichgew. Reaktion:



b/const. Druck u. konstante u. verändert Temp.

(bei steigender Temp.  $\rightarrow$  steigende Denhydrierung min. Expansion von 100%

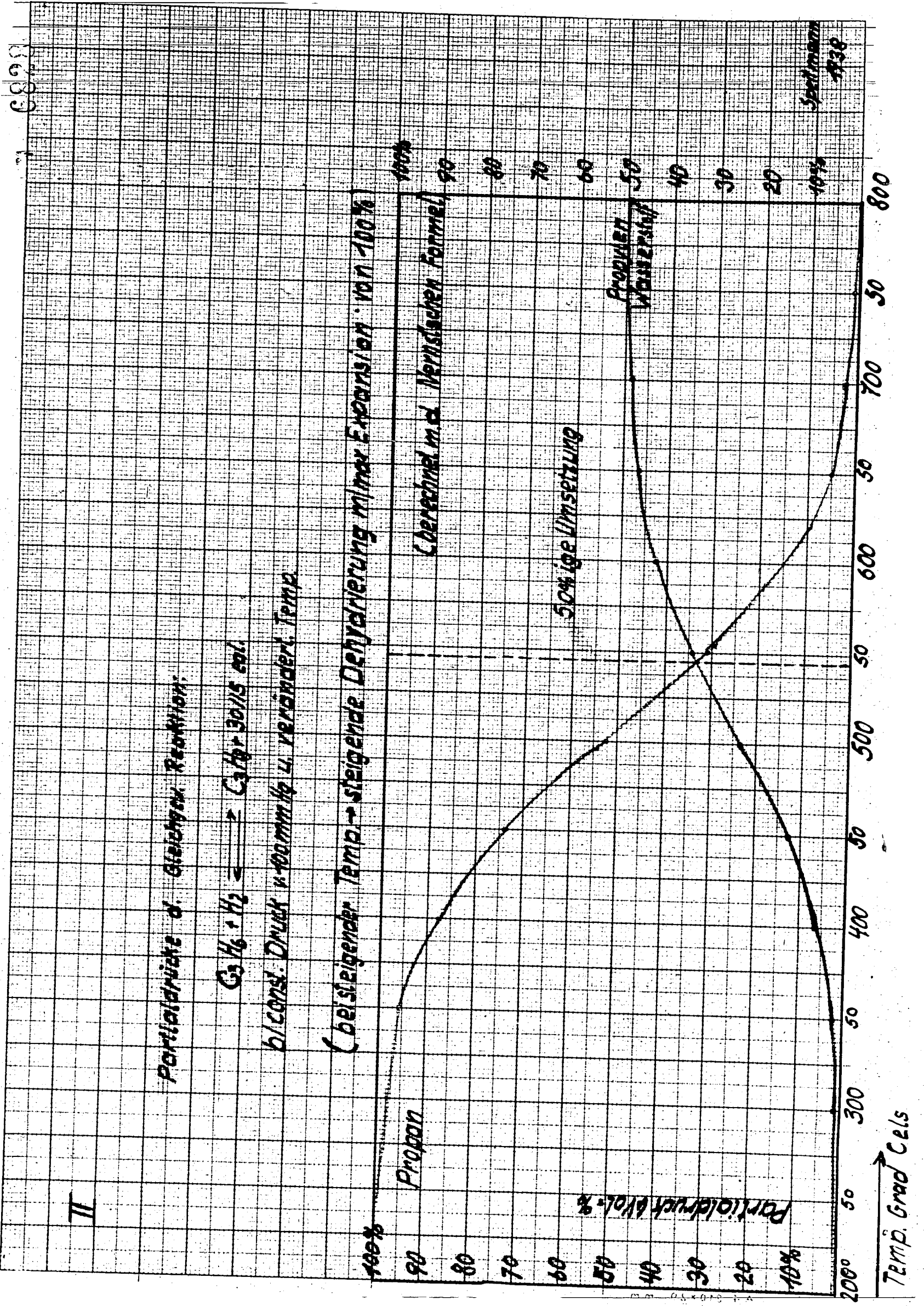
Propan

(berechnet m.d. Nernst'schen Formel)

50%ige Umsetzung

Propan  
Wasserdampf

Spitzenwert  
1738



Seidmann  
1938

Partialdrücke d. Gleichgew.-Reaktion:

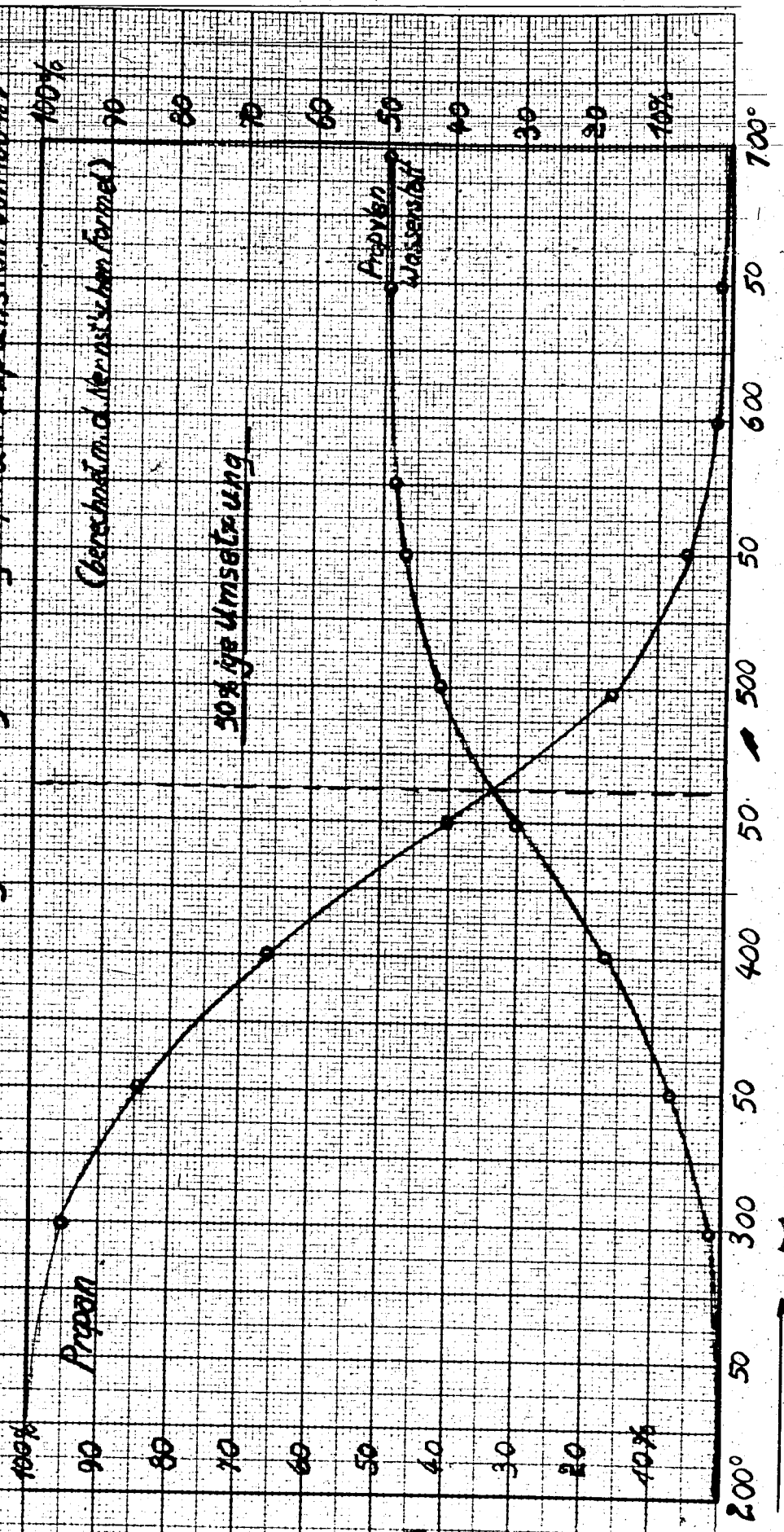


bei const. Druck r. 10 mm Hg u. veränderl. Temp.

(bei steigender Temp. → steigende Dehydrierung / max. Expansion von 100%)

(Berechnung m. d. Nernst'schen Formel)

50%ige Umsetzung



Temp Grad Cels.

Tab. 3)

Gleichgewichtsbedingungen b/ vermindertem Druck.

Reaktionsdruck 100 mm Hg			Reaktionsdruck 10 mm Hg		
Temp. °Cels.	Partialdruck d. Propylens	% Umwandlg. i/Propylen	Temp. °Cels.	Partialdruck d. Propylens	% Umwandlung i/Propylen
350	2,4 %	2,46 %	250	0,65 %	0,65 %
400	6,1	6,5	300	2,5	2,57
450	12,8	14,7	350	7,7	8,3
500	23,7	31,1	400	16,9	20,3
550	34,4	52,5	450	30,0	42,8
600	42,8	75,0	500	41,7	71,5
650	47,0	88,7	550	47,0	88,8
700	48,5	94,3	600	49,0	96,0

(s. graph. Bild II, III u. IV)

Versuche mit mineral. Kontakten ohne Träger.

Als Reaktionszone dient ein vertikal verlaufendes Pythagorasrohr, das von außen mit Hilfe eines elektrischen Ofens beheizt wird.

Die Temp.-Messung erfolgt mittels Thermo-Element in der Kontaktzone. Der Kontakt selbst ruht auf einer eingeführten Bodensiebplatte. Das durch Ström-Messer und Gasuhr austretende Propan passiert nach dem Trocknen über  $\text{CaCl}_2$  von oben nach unten den Kontakt und wird anschliessend sofort analysiert.

Als einleitende Versuche werden solche mit Chromoxyd als Kontakt, gemäß den Veröffentlichungen amerikanischer Autoren durchgeführt.

Dehydr.-Kontakt: n/ F.E. Frey & W. Huppke. Ind. eng. chem. 1933 S. 54.

Chromnitratlösung wird in Gegenwart von viel Ammonacetat mit der äquivalenten Menge  $\text{NH}_3$  versetzt zwecks Bildung eines hochkolloiden  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -Sols. Nach 2 Stunden ausgeliertes Gel wird elektro<sup>lyt</sup>frei gewaschen, langsam getrocknet, auf 1 - 3 mm Korn geformt und 30 Minuten bei 450 ° mit Elektrolytwasserstoff reduziert.

s. Tabelle 4.



Tab. 4) Pythag. Rohr:  $\varnothing = 20$  mm, Kontaktstr.: 140 mm, Einsatz: 25 l/h  
Druck: 760 cm.

Temp. °Cel.	Verweilz. 1/sek.	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	theoret. Werte für C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
460	2,8	7,6	1,0	-	0,3	3,6	5,8
475	"	8,7	2,4	9,3	0,0	-	7,5
485	"	10,0	1,3	10,6	0,0	1,2	8,5
495	"	11,2	3,7	-	0,0	0,4	9,9
510	"	13,5	1,6	15,7	0,1	0,5	11,9
540	"	13,5	-	-	0,1	-	16,5

Das obige Ergebnis bestätigt die Temp.-Abhängigkeit der Propan - Dehydrierung. Die angegebenen C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> Ausbeuten sind Spitzenwerte während 1-2stündiger Versuchsdauer und stimmen mit den theoretisch berechneten Werten gut überein, d.h. bis zur Temp. von etwa 510 - 520 °.

Von dieser Grenze ab treten Sinterungserscheinungen am Kontakt auf, die seine Aktivität drosseln. Die Zeit in der der Kontakt seine volle Aktivität behält, kurz als Stabilität bezeichnet, beträgt bei den bis 500 ° eingefahrenen Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontakten etwa 2 Stunden. Eine Reaktivierung durch Luftoxydation ist möglich. Dabei wird aber durch <sup>die</sup> Temp. des Verbrennungsvorgangs eine partielle Sinterung des Kontaktes verursacht, sodaß nach 4 - 5maliger Auffrischung die Aktivität desselben schon längst nicht mehr den ursprünglichen Wert erreicht. Physik.-chem. gesehen, wird diese Passivierung durch den Übergang des wirksamen ~~am~~ amorphen Chromoxyds in eine stabile kristallinische Modifikation hervorgerufen.

Ein Arbeiten bei schonenden Temp., etwa unter 450 ° ist absolut unrentabel, da schon bei 500 ° keine genügend hohen Spausbeuten erzielt werden.

Kleine Zusätze an ThO<sub>2</sub> bzw. ZnO verringern bekanntlich das Kristallisationsbestreben des Chromkontaktes. Bei der Dehydrierung des Propans wird auf diese Weise eine Steigerung der Stabilität um 50 % erzielt, allerdings auf Kosten eines geringen Aktivitätsverlustes. Die allmähliche Sinterung des Katalysators führt aber auch hier zu einem irreversiblen Zustand, in dem jegliche katalytischen Eigenschaften für immer erloschen sind.

Durchschnitt

Reines Chromoxyd ist demnach als Kontakt ungeeignet und in Bezug auf die Kostenfrage gegenüber Kontakten mit Trägersubstanz zu teuer.

Analoge Versuche mit den Oxyden des Mo, W und V scheitern teilweise an der Möglichkeit, ein physikal. haltbares Korn herzustellen, andererseits an den viel zu geringen Ausbeuten.

#### Dehydrierung von Propan mit A-Kohle.

Während der vorher geschilderten Versuche ist zufällig beobachtet worden, daß in dem mit Al-Ringen gefüllten Vorwärmer eine Dehydrierung eintritt, sobald sich eine gewisse Menge Russ auf den Al-Ringen abgeschieden hat. Da auch die Literatur A-Kohle zumindest als Trägermaterial für Wasserstoff abspaltende Katalysatoren beschreibt, (s. I.G., USA-Patent 1 913 941), ist die Dehydrierung mit A-Kohle als Katalysator näher untersucht worden. Für die praktische Ausführung wird ein horizontal gelagerter Silnitstabofen gewählt. In einer ersten Versuchsreihe, deren Ergebnisse in Tabelle 5 dargestellt sind, wird eine Reihe verschiedener A-Kohlen bei konstanter Temperatur in ihren Katalysatoreigenschaften vergleichend studiert. Die Versuche erfolgen bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten, die aber in verhältnismäßig kleinen Grenzen variiert sind.

Es zeigt sich kein wesentlicher Unterschied in der katalytischen Aktivität der verschiedenen Kohlen. Dagegen fällt durch Vergleiche mit den über Chromkontakten durchgeführten Versuchen auf, daß die Verweilzeiten zwecks Erreichung einer bestimmten Abspaltung, im Falle der Verwendung von A-Kohle als Katalysator, wesentlich verändert werden müssen.

s. Tabelle 5

Tab. 5) Pythag.-Rohr:  $\varnothing$  14 mm, Kontaktstr.: 600-700 mm, Temp. 570-580 °C, Druck: 760.

Kontakt	Propan-Eins. l/h	Verweilt. 1/sek.	Vol - % C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Vol - % C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
	4,0	33	10,8	1,1
	5,0	26,5	11,2	1,2
A-Kohle	6,5	20,5	11,3	1,0
"solvorbon"	7,0	19,5	11,8	1,2
normal	8,0	16,5	12,2	1,2
	9,0	14,8	11,5	1,1
	10,0	13,3	11,7	1,3
A-Kohle	6,5	20,5	10,0	1,1
"solvorbon"	3,2	41,5	9,4	1,1
Nr. IV	4,0	33	10,2	1,2
	5,0	26,5	10,3	1,2
A-Kohle	6,5	20,5	10,8	1,1
"supersor-	7,0	19,5	11,4	1,3
bon"	8,0	16,5	11,0	1,2
	9,0	14,8	10,7	1,1
	10,0	13,3	10,2	1,1
A-Kohle	6,5	20,5	8,8	1,2
"supersorbon"	3,0	44,5	12,7	1,8
a/ 1/3 Korn	4,0	33,0	13,3	1,7
gestückt.	6,0	22,2	13,2	1,7
A-Kohle "sol-	6,5	20,5	11,5	1,7
vorbon" ge-	8,0	16,5	12,5	1,7
mahlen +20 %	9,0	14,8	8,0	1,6
Kieselgur	2,0	66,5	12,4	1,4
mittels org.	3,2	41,5	12,3	1,5
Bindemittel	6,5	20,5	11,1	1,4
gepastete u.				
gekörnt.				
A-Kohle "sol-				
vorbon" +10 %				
Kieselgur m.				
org. Bindemit-				
tel.				

Da das beobachtete Propylen-Athylen-Verhältnis bei diesen Versuchen günstig ist und auch die Dehydrierung in recht befriedigendem Umfange stattfindet, wird in einer weiteren Versuchsreihe mit normaler Solvorbon-Kohle, der Einfluß verschiedener Temperaturen auf die Dehydrierung näher untersucht. Es werden bei jeder Temperatur wieder verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten angewandt.

Tabelle 6, zu Seite 7.

Pyhtag.-Rohr,  $\phi = 14$  mm; Kontaktstr. = 700 mm; Druck = 760 Hg.

Temp. °C.	Propan Einsatz l/h	Verweil zeit 1/sec.	Expansion 1/ Vol-%	Gasanalysen						Verlust pro 100 Mol Propan,	
				C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	Cn H <sub>2n</sub> + 2	C-sahl	Mol C	Mol H	
510	5,9	25	9,5	9,2	0,5	13,3	74,7	2,74	21	19	
540	6,0	23,4	29,4	9,8	0,7	18,9	68,4	2,62	14	9	
"	9,0	15,5	14,3	10,2	0,8	15,9	72,0	2,60	12	9	
"	10,0	14,0	11,6	10,1	0,8	14,4	73,9	2,78	11,5	9	
"	14,6	9,6	6,0	9,1	0,5	10,7	78,7	2,88	14,5	13,5	
560	8,1	16,8	14,8	10,5	0,8	15,5	71,9	2,68	13,5	10,2	
"	10,8	12,7	16,0	10,3	0,7	15,1	72,5	2,64	13,5	10,0	
"	13,8	9,9	10,1	10,5	0,8	13,3	74,4	2,80	11,5	9,2	
580	6,2	21,5	47,4	8,4	1,2	28,2	61,3	2,1	22	9,2	
"	8,8	15,1	29,6	13,0	1,3	21,0	63,7	2,48	13,8	8,0	
"	10,6	12,6	22,9	13,2	1,2	19,0	65,4	2,58	13,8	9,3	
"	14,4	9,3	17,2	12,7	1,2	15,3	69,5	2,70	10,8	8,1	
"	21,2	6,3	8,9	11,2	1,0	11,7	74,7	2,81	10,8	9,6	
600	6,7	19,5	58,6	8,1	1,3	31,0	58,5	1,92	26,4	9,3	
"	9,4	13,9	40,4	11,2	1,5	26,5	59,2	2,23	20,2	13,5	
"	11,9	11,0	30,1	13,9	1,6	21,8	61,4	2,37	17,2	14,7	
"	14,4	9,1	25,7	14,3	1,5	20,2	62,8	2,55	12,7	9,2	
"	21,0	6,2	16,5	13,4	1,6	16,3	67,7	2,71	11,8	8,9	

6834

Die Expansion steigt in allen Fällen mit der Verweilzeit an. Dagegen ändert sich der Propylengehalt der Endgase nicht sehr wesentlich. Die Propylenausbeute steigt dagegen wie sich rechnerisch aus Expansion und Propylengehalt ergibt, mit steigender Verweilzeit. Besonders hingewiesen werden muß auf den Verlauf der C-Zahl und auf die Verluste bei den Temperaturen 580 und 600 °. Es zeigt sich hier deutlich, daß ausser der Dehydrierungsreaktion mit steigender Verweilzeit wahrscheinlich polymerisierende Nebenreaktionen, die zu C-Abscheidung führen, einsetzen. Auch bei den tieferen Temperaturen tritt ein Verlust an C und Wasserstoff auf, der jedoch etwa in dem Verhältnis 10 : 1H steht d.h. es dürfte sich hier um harzartige Kohlenwasserstoffe handeln, die sich auf der A-Kohle niederschlagen. Bei höheren Temperaturen und höheren Verweilzeiten steigt der Kohlenstoffverlust, d.h. es bleibt mehr C als H auf dem Kontakt, mit anderen Worten, die auf dem Kontakt primär abgeschiedenen Produkte spalten mehr Wasserstoff ab.

Die Gasanalyse soll theoretisch für 600 ° einen Propylengehalt von 27 % aufweisen, der Versuch zeigt aber <sup>nur</sup> etwas mehr als die Hälfte an. Dagegen stimmt der H<sub>2</sub> in einigen Fällen nahezu ideal, was aber noch kein Beweis dafür ist, daß die Dehydrierung primär bis zum Gleichgewicht vorstatten gegangen ist.

Ausser der Verweilzeit ist die Aktivität der Kontakt-Oberfläche entscheidend für die Menge abgeschiedenen Kohlenstoffs. Frische A-Kohle begünstigt am Anfang die Zerfallsreaktion sehr stark. Mit fortschreitender Zeit senkt sich bei gleichbleibendem Durchsatz die C-Bildung.

Tabelle 7)

Liter Propan	Gesamt-Einsatz		C-Abscheidung	
	Gramm C		Gramm C	Prozent C
13	20,9		2,30	11,0
30	48,2		7,35	15,25
60	96,5		18,40	19,10
95	152,7		22,25	14,65
212	341		27,45	8,1

Im Hinblick auf das vorstehende Resultat bleibt die Frage eines eventl. Einflusses des Rohrquerschnittes auf die G-Abscheidung offen. Darüber gibt die folgende Zusammenstellung Auskunft.

s. Tabelle 8.

Es erweist sich somit, daß der Verkohlungs-Effekt für für Rohrweiten zwischen 20 und 30 mm nahezu constant ist, wohingegen unter 20 mm, etwa beim 14 mm Rohr, bereits stärkere Zerfalls-Tendenz besteht. Gleichzeitig wird die Verwendbarkeit von verschiedenen dimensionierten Rohren innerhalb der Grenzen 20 - 30 mm ohne wesentliche Verringerung des Propylen - Gehaltes ersichtlich.

Obwohl also die A-Kohle für die Propan-Dehydrierung nur eine beschränkte Eignung besitzt, ist das Arbeiten mit diesen Kontakten fortgesetzt worden, einmal weil die Stabilität gegenüber den Metalloxyd-Kontakten ein Vielfaches erreicht und so die bequeme Ausführung seitlich aufeinander folgender Versuche unter gleichen Bedingungen erlaubt, andererseits um ganz allgemein an einem Beispiel die Methodik der katalytischen KW-Dehydrierung kennenzulernen.

Die folgenden Untersuchungen beziehen sich auf die Ermittlung der gegenseitigen Abhängigkeit zwischen Propylenausbeute und Aufenthaltsdauer bei const. Temp. und const. Druck. Zur Kontrolle der oben gemachten Feststellung über eine gewisse Freiheit in der Wahl des Rohrquerschnittes, ist die Reaktion in Rohren mit verschiedenen Weiten ausgeführt worden.

s. Tabelle 9.

Die zu dieser Aufstellung zugehörigen graph. Bilder V u. VI zeigen deutlich ausgeprägte Maxima in der Propylenausbeute (bezogen auf je 100 l Propan-Einsatz) und zwar mit parabolischem An- und Abstieg. Bei zu großer Verweilzeit steigt die Olefinmenge, da bei der größeren Geschwindigkeit der Dehydratierungsreaktion mehr Propylen entsteht, wie die langsamere<sup>V<sup>0</sup></sup> laufende Polymerisation umwandelt.

**Tabelle 8. zu Seite 9.**

Kontakt: Solvornon-Kohle, Kontaktstr.: 700 mm, Temp. 600 °C,  
 Druck: 760 mm Hg. Pythag.-Rohr.

Rohrquer- schnitt 1/mm.	Propan Einsetz l/h	Verweil zeit 1/sec.	Expansion %/Vol-%	Gasanalysen					Verlust pro 100 Mol Propan	
				C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> + 2 CO	C-zahl	Mol C	Mol H
20,0	23,5	11,3	34,1	14,7	2,0	23,0	59,2	2,47	13,2	7,5
22,6	34,6	9,8	40,0	14,5	1,9	24,3	58,7	2,41	13,3	6,3
24,8	37,9	10,8	38,3	14,5	2,0	23,0	57,4	2,43	13,0	6,2
29,3	56,0	10,2	33,9	13,0	1,7	22,9	61,4	2,50	12,4	6,1
34,0	72,5	10,6	30,8	9,5	1,2	22,1	67,4	2,50	12,9	5,8

Tabelle 9, zu Seite 9.

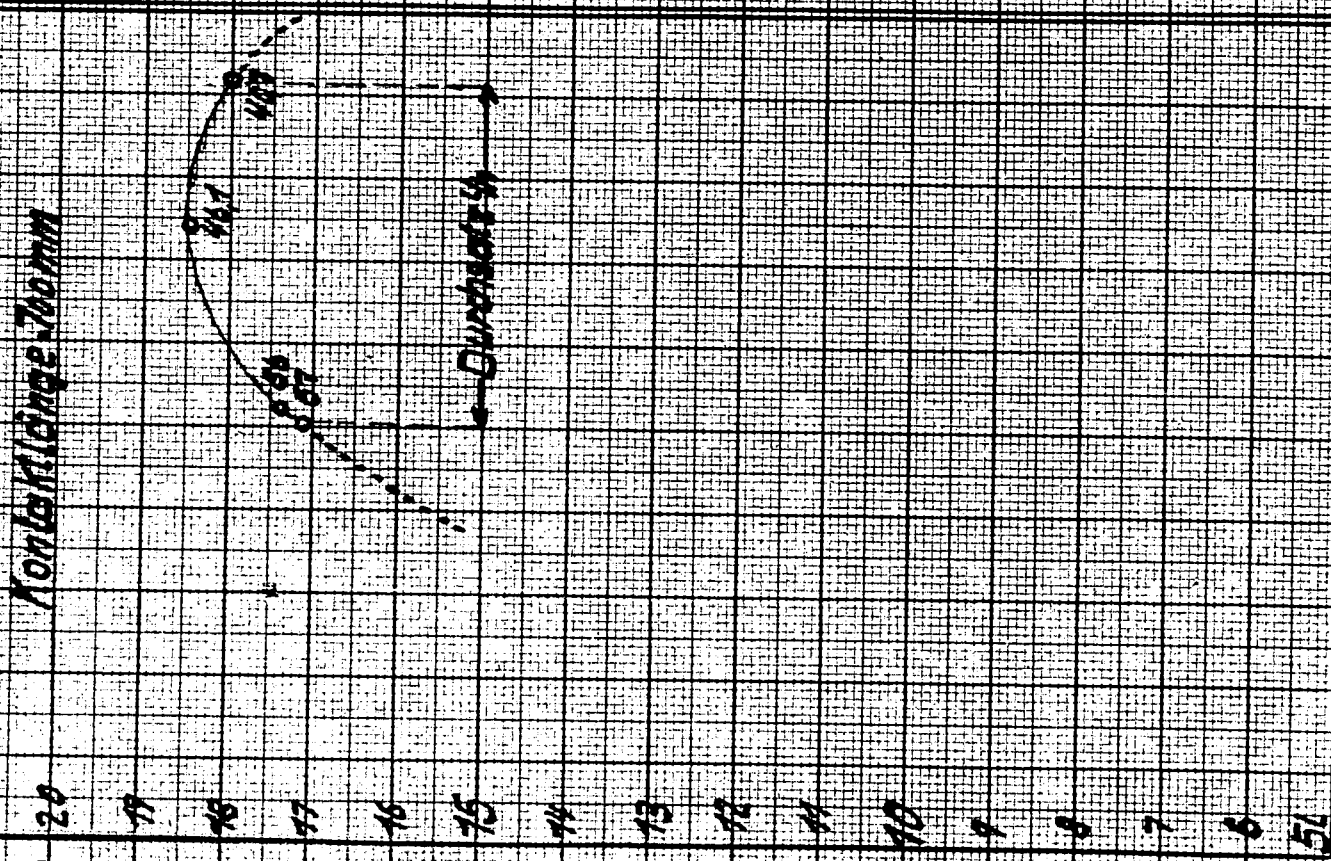
Kontakt: Solvbon-Kohle; Kontaktstr. 700 mm; Temp. 600°C; Pythag.-Rohr  $\varnothing$  34 mm.

Durchsatz %	Verweilzeit	Expansion	Gas-Analyse				C-zahl	Spaltprodpro 100 Propan	
			C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CnH <sub>2n+2</sub>		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CnH <sub>2n+2</sub>
52,8	14,6	55,3	8,5	1,2	28,2	61,3	2,24	12,8	95,2
55,4	13,9	38,7	11,7	1,3	24,3	61,8	2,40	16,2	85,6
61,4	12,5	35,4	11,9	1,5	22,8	62,8	2,51	16,1	85,0
66,5	11,6	38,8	11,1	1,4	24,2	61,4	2,47	15,4	85,0
70,8	10,9	31,5	11,6	1,4	20,4	65,4	2,54	15,2	86,0
75,6	10,2	24,8	10,9	1,2	18,6	68,3	2,63	14,0	85,2
81,6	9,4	22,4	10,8	1,4	17,0	69,7	2,60	13,2	85,4
Pythag.-Rohr: $\varnothing$ 29,3 mm									
40,7	14,1	45	12,4	1,5	27,2	58,0	2,29	18,0	84,1
46,1	12,3	40,9	13,1	1,6	25,3	58,9	2,39	18,5	83,0
56,0	10,2	33,9	13,0	1,7	22,9	61,4	2,50	17,4	82,2
57,0	10,0	28,7	13,6	1,8	19,8	63,7	2,57	17,1	82,0
Pythag.-Rohr: $\varnothing$ 24,8 mm									
25,9	15,8	40,0	11,7	1,9	24,7	60,7	2,38	16,4	85,0
30,6	13,4	41,2	13,6	1,6	26,3	57,9	2,34	19,2	81,0
35,5	11,6	36,4	14,3	1,7	24,6	58,4	2,42	19,5	79,7
41,8	9,8	27,7	14,4	1,7	21,1	61,8	2,58	18,4	79,0
47,0	8,7	25,0	14,3	1,6	19,0	64,2	2,66	17,9	80,2
84,4	4,9	10,0	9,0	1,5	10,2	78,4	2,77	9,9	86,2
Pythag.-Rohr: $\varnothing$ 22,6 mm									
26,3	12,8	45,9	13,3	2,2	27,4	56,5	2,25	19,4	82,4
30,7	11,2	37,0	14,3	1,9	22,5	59,8	2,50	19,6	82,0
34,6	9,8	40,0	14,5	1,9	24,3	58,7	2,41	20,0	81,0
38,1	8,9	23,6	13,6	2,0	18,4	65,0	2,63	16,8	80,3
Pythag.-Rohr: $\varnothing$ 20 mm									
17,7	15,0	41,3	13,5	1,9	25,2	57,9	2,34	19,1	81,9
23,4	11,3	34,1	14,7	2,0	23,0	59,2	2,47	19,7	71,4
25,5	10,4	26,9	13,7	2,0	19,3	63,9	2,59	17,4	81
30,1	8,8	20,4	13,1	1,7	16,0	68,1	2,69	15,8	82



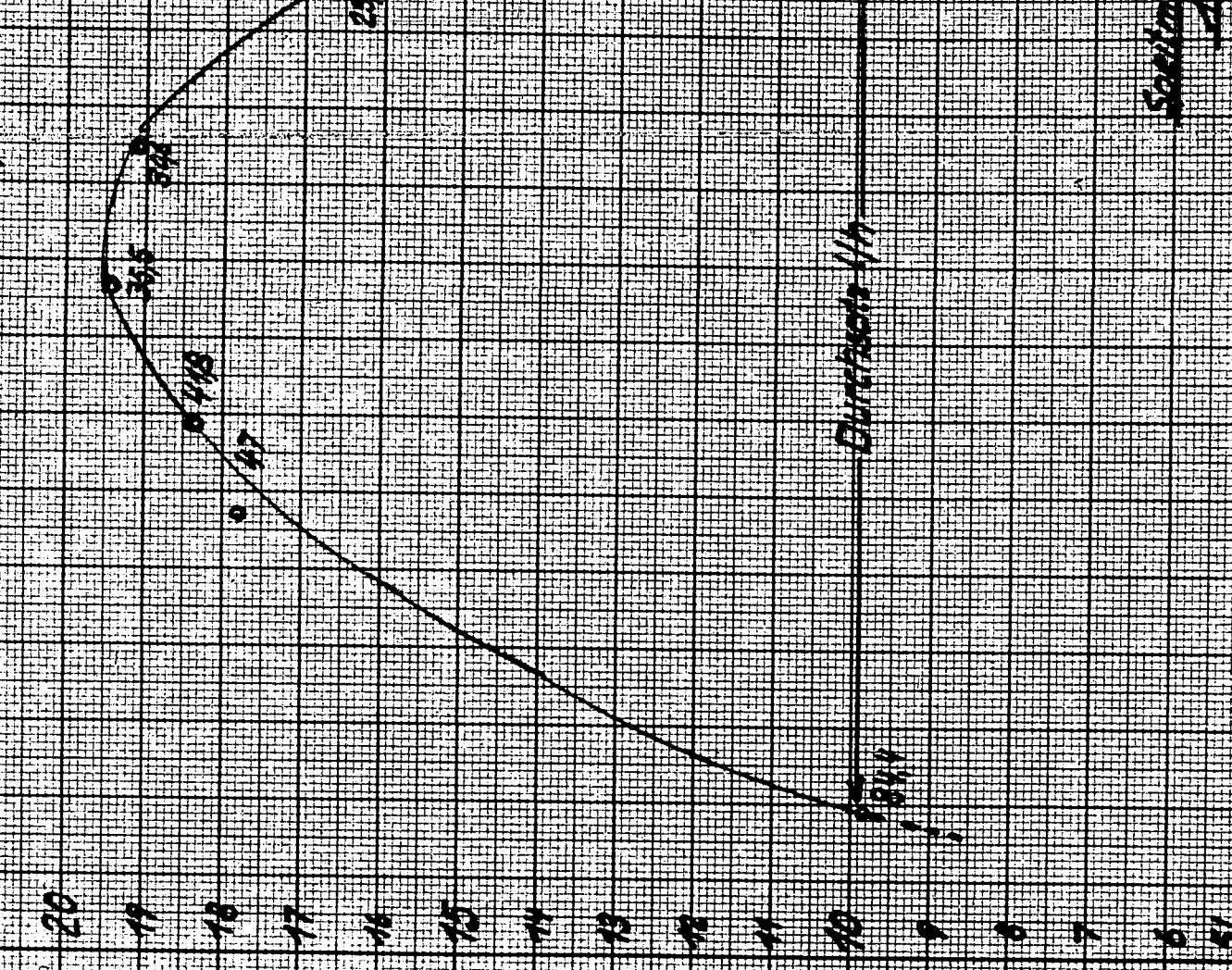
V Katalytische Oxidation von Propen (mit H<sub>2</sub>O)

21 Pythagorasstr. 233m Temp: 600°C, Druck: 700mm, Kontaktlänge: 700mm



Kat. Dehydrot. v. Propen (m.P. ohne Temperatur)

21 Pythagorasstr. 65 248 mm, Druck: 700mm, H<sub>2</sub>O: 700mm



Spitzenwert  
18.5

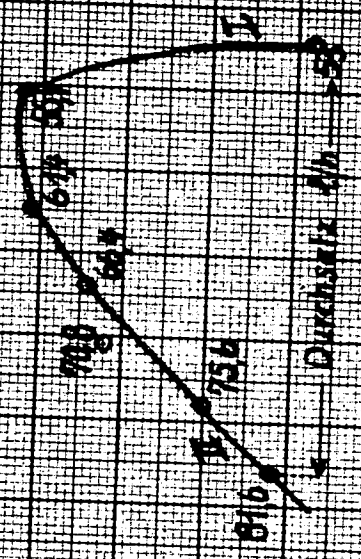
Verweilzeit i. sec

100 l C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + 100 l H<sub>2</sub>O

Katal. Dehydrierung v. Propen (m. A-Kobalt), Poldog. Rohr,  $\phi = 34 \text{ mm}$

Temp. =  $600^\circ$ , Druck =  $100 \text{ mm Hg}$ , Kontaktlänge =  $70 \text{ cm}$

( ——— ) - 2. Versuch (Kontrolle)



VI

1000 g/h → 2 g/h

Verweilzeit in sec.

Werden die Aufenthaltsdauern zu kurz gewählt, fällt die Ausbeute wieder, da der Kontakt infolge Überlastung die Gleichgewichte nicht mehr einstellen kann.

Bezüglich des Rohrquerschnittes verändert sich die  $C_3H_6$ -Ausbeute von 16,5 auf 20 l beim Übergang von 34 mm auf 20 mm Rohr. Die jeweils zugehörigen optimalen Verweilzeiten sind nicht übereinstimmend, sondern fallen linear von 13,5 auf 10,5 sec im entsprechenden Sinne der Rohrverengung.

#### Dehydrierung im Vakuum.

Es ist eingangs bereits rechnerisch festgestellt, in welchem Maße das chem. Gleichgewicht durch die Anwendung von Unterdruck verändert wird. Durch Umstellung des Systems von Normal<sup>druck</sup> auf 100 mm Hg, kann beispielsweise bei einer Temp. von 620 - 650 °C die 50 %ige Umsetzung der Reaktion in eine 86%ige verwandelt werden. (Mittelwert aus den Angaben von Burgin u.a., Refiner Okt. 1938 und eigenen Berechnungen). Bei 700° entspricht einer 75 %igen Umwandlung eine solche von 95 %.

Die praktische Durchführung einer derart günstigen Gleichgewichtseinstellung ist an dem Vorhandensein eines guten Kontaktes gebunden., der jegliche Nebenreaktion ausschließt. Aus den bereits früher angeführten Gründen ist es aber unmöglich, mit Hilfe von A-Kohle einen derart günstigen Effekt zu erzielen.

Unter diesen Umständen erscheint es von vornherein ratsam, auf eine nur 50 %ige Umsetzung hinzuarbeiten und dafür den Vorteil einer Temp.-Herabsetzung auf etwa 540° wahrzunehmen, oder bei höheren Temperaturen und größeren Durchsätzen auf die volle Gleichgewichts-Einstellung zu verzichten.

s. Tabelle 10.

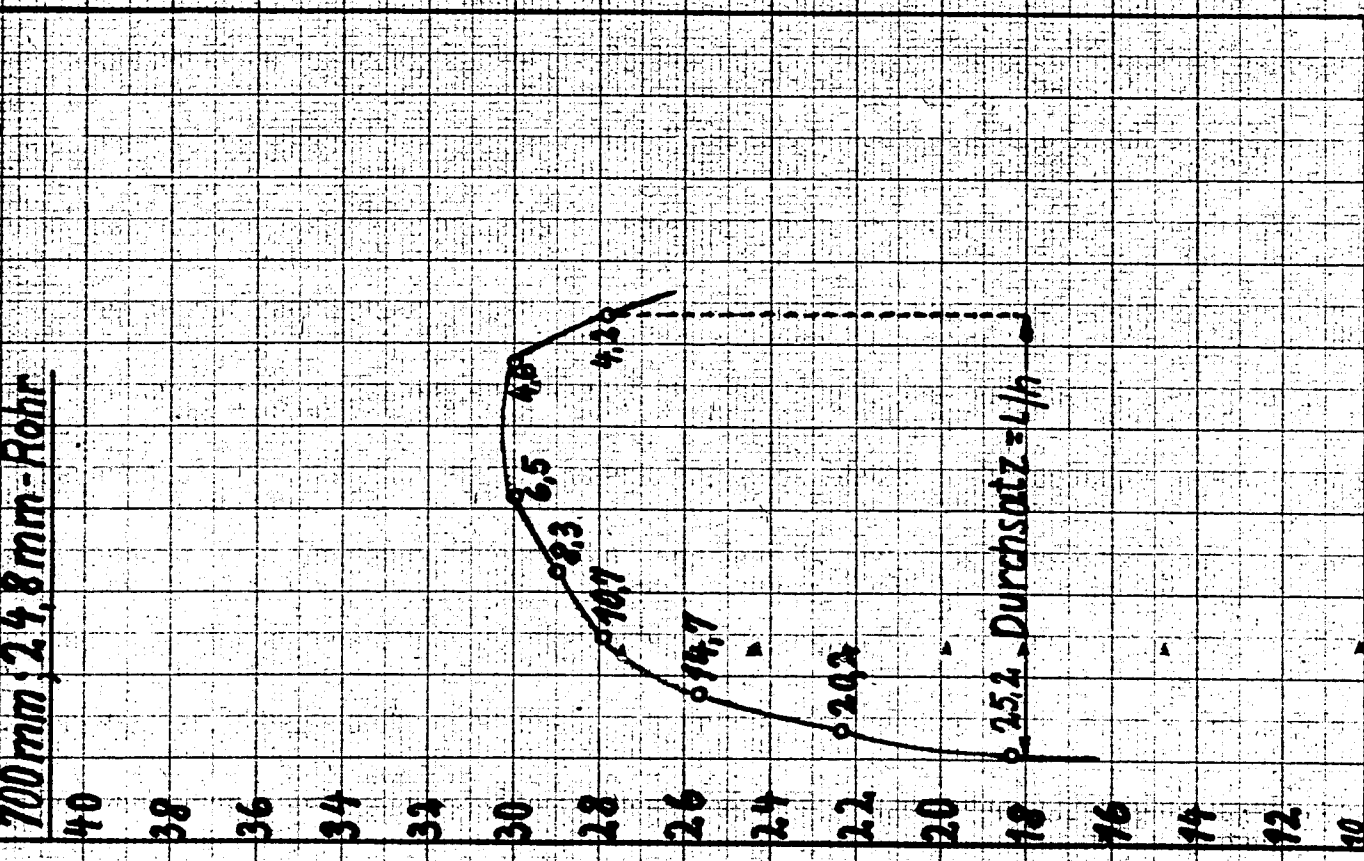
Die optimalen Durchsatzmengen sind an Hand der Statistik bzw. des graph. Bildes VII leicht zu ermitteln, und zwar entspricht einer Aufenthaltsdauer von ungefähr 6 - 8 sec eine 30 - 32 %ige Umwandlung.

Gegenüber Normaldruck-Verhältnissen ist aber eine Steigerung der Umsetze von 19-20 % auf 30-32 % eingetreten. Diesem

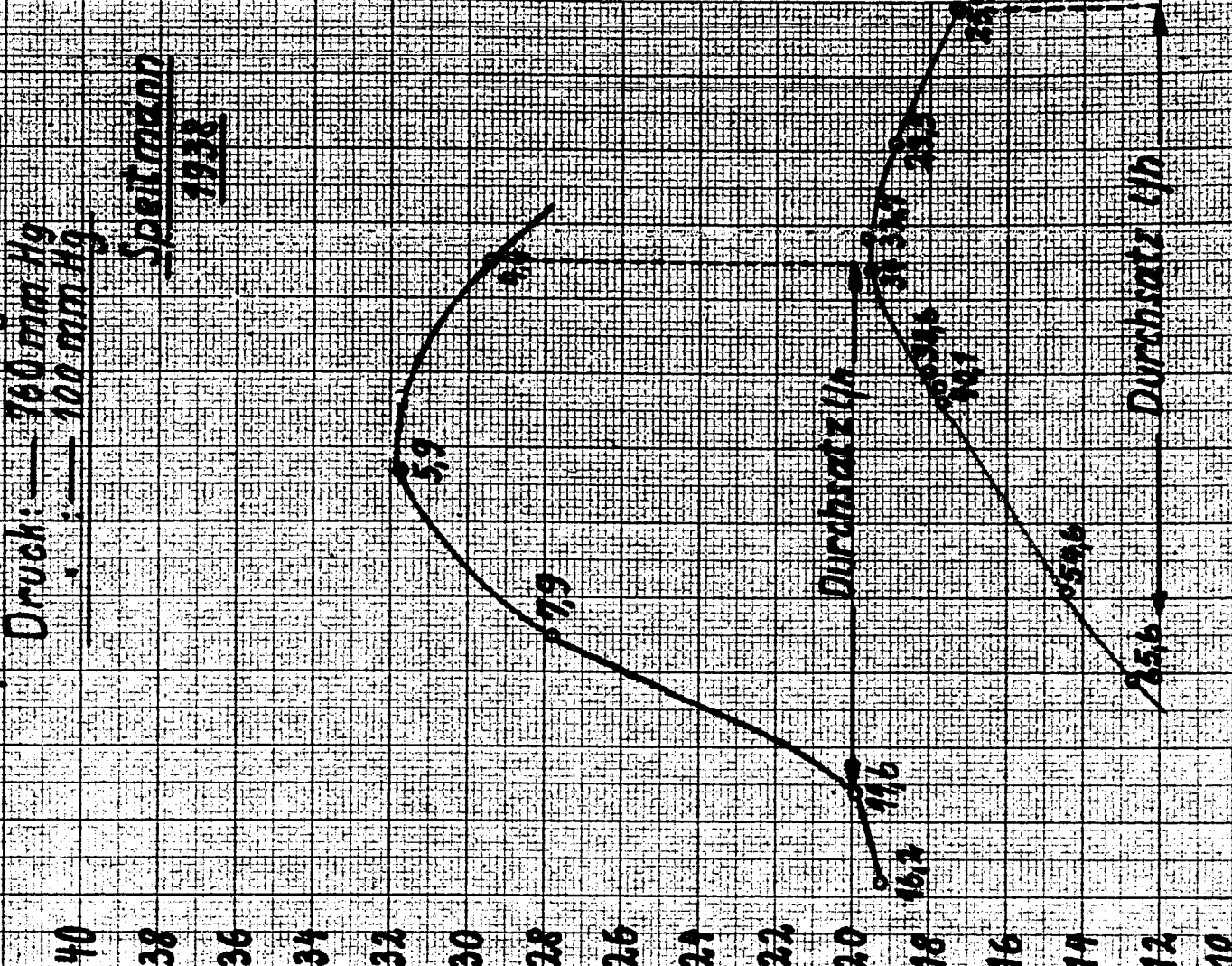
Tabelle 10. zu Seite 10. Kontakt: A-Kohle "Solvorbon"; Pythag.-Rohr  $\varnothing$  24,8 mm; Kontaktstr.: 700 mm; Druck: 100 mm Hg.

Temp. °C.	Durchs. l/h	Verweil zeit 1/ sec.	Expans. Vol-%	Gasanalyse			C-zahl		I Spaltprod. pro 100L Prop. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Verlust pro 100 Mol Propan. MOL C	MOL H	
				C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>				
600	3,4	15,1	229	2,0	1,1	46,7	23,1	1,87	6,6	76	61	13,4
"	4,2	12,7	103	13,7	2,2	44,5	32,1	1,91	27,8	65,2	27,6	6,8
"	4,6	11,6	83	16,5	2,4	41,1	36	2,12	30,2	65,8	20,4	5,1
"	5,8	9,3	67	16,8	2,4	39,2	37,4	2,16	28	62,4	24,5	11,4
"	6,5	8,3	78,5	16,8	2,2	40,3	37,4	2,42	30	66,7	13,6	0,6
"	8,3	6,5	64	17,7	2,3	36,1	39,3	2,38	29	64,5	17,2	6,7
"	8,9	6,1	73	17,5	2,5	39,1	38,0	2,24	30,3	65,8	17,7	5,0
"	10,7	5,0	53	18,3	2,0	29,6	46,5	2,56	28	71,2	9,3	2,8
"	14,7	3,7	41	18,2	2,1	28,9	47,2	2,64	25,7	66,6	13,7	8,4
"	15,7	3,5	108	14,0	2,9	45,5	33,3	1,85	21,1	69,2	24,2	2,3
"	20,2	2,7	29	17,3	2,0	24,7	53,5	2,73	22,4	69,1	13,1	9,5
"	25,2	2,1	26	14,6	1,6	18,2	60,3	2,80	18,4	76,0	9,3	7,3
610	5,9	9,0	118	15,7	2,8	42,1	32,7	2,05	34,2	71,3	13	-6
650	4,4	11,5	81	16,2	4,6	34,6	35,3	2,22	29,4	64	17,4	6,4
"	5,6	9,0	86	16,5	3,1	35,1	35,4	2,30	30,7	66	14,8	3,7
"	5,8	8,6	84	17,3	3,1	34,7	35,4	2,42	31,8	65	12,1	1,9
"	6,9	7,4	53	16,5	3,2	26,9	47,5	2,59	25,3	72,8	8,8	3,2
"	7,9	6,5	59	17,6	2,7	29,1	44,1	2,56	27,9	70	9,6	3,2
"	9,4	5,4	31	15,2	4,3	20,7	53,2	2,66	20,0	61,9	14,2	11,4
"	11,6	4,4	31	15,3	2,2	20,4	55,6	2,76	20,0	72,8	11,1	8,5
"	16,2	3,2	30	15,0	2,1	20,1	58,1	2,80	19,6	75,8	8,0	5,4

Katal. Dehydrierung v. Propan (ml. Kohle)  
 $t = 600^{\circ}\text{C}$ ;  $p = 100 \text{ mmHg}$ ; Kontaktlänge =  
 700 mm; 2,4,8 mm - Rohr



Katal. Dehydr. von Propan (m. Kohle), Pythong-Rohr  
 $\phi = 2,48 \text{ mm}$ ; Temp. =  $650^{\circ}\text{C}$ ; Kontaktlänge = 700 mm  
 Druck: — 160 mm Hg  
 — 100 mm Hg



Spritzman  
 1938

100 l  $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6$

Verweilzeit i/sec

Fortschritt steht aber der fast gleichgebliebene C/H Verlust gegenüber, was bei der vorgenommenen Verweilzeit-Kürzung um 6 sec nur durch die infolge höherer Olefinkonzentration schneller verlaufende Polymerisation verständlich wird.

Im Übrigen sind die Erscheinungen an der A-Kohle die selben geblieben. Zu Beginn der Reaktion wird an frischen Kontakt Kohlenstoff bzw. fest verkoktes Material abgesetzt und zwar je nach Verweilzeit in einem Maße, daß u.U. die Dehydrierungs-Reaktion vollkommen ausgeschaltet erscheint. Erst wenn eine gewisse Unempfindlichkeit der Kontakt-Oberfläche eingetreten ist, senkt sich die Reaktionsgeschwindigkeit der destruktiven Polymerisation und die Dehydrierung wird bemerkbar. Es ist noch hinzuzufügen, daß Verkohlungsverluste an Kontakt auch dann noch eintreten, wenn z.B. bei einer Temp. von 600° die Verweilzeit bereits auf 2 sec gesenkt wird.

Somit erfüllt also die A-Kohle nur in beschränkter Weise die Bedingungen eines Dehydrierkontaktes, abgesehen davon, daß die Regeneration mit Luft stets erhebliche Kontakteinbußen infolge Verbrennung verursacht. Die Heißdampfbehandlung ist zur Regeneration nicht recht geeignet, da diese zu lang dauer und auch nicht wirkungsvoll genug ist.

#### A-Kohle = Mischkontakte.

Einige durch Vermengen von angepastetem A-Kohlebrei mit Al-hydroxyd und Chromhydroxyd hergestellte Kontakte, in denen das Verhältnis Cr: Trägersubstanz zwischen 1/5 - 1/3 schwankt, sind bei Versuchstemp. um 600° durch eine schnell abfallende Aktivität gekennzeichnet.

Die Körnung des Materials ist schwierig <sup>und</sup> infolge der zu geringen spezif. Wirksamkeit werden bei diesen Kontakten die Gleichgewichtsausbeuten nicht erzielt. Bei 600° z.B. werden in einem Falle bei einer Verweilzeit von 4,5 sec nur 10 % Propylen im Endgas gefunden und nach 20 Min. ist der Olefinwert bereits auf 5,5 % gefallen.

Anorganische Kontakte.

- I Mit konz. HCl einmal abgerauchte Kieselgur säurefrei gewaschen, mit heißer konz. Chromnitratlösung getränkt, mit  $\text{NH}_3$  neutralisiert, gepastet, auf 1 - 2 mm Korn geformt und  $\frac{1}{2}$  Stunde bei  $450^\circ$  mit Elektrolyt- $\text{H}_2$  reduziert. Verhältnis Chrom/Trägersubstanz: 20 : 100
- II Kleingestückte ungebrannte Tonscherben (2 - 3 mm) mit konz. Chromnitratlösung getränkt, vorsichtig im Vakuum getrocknet und zersetzt,  $\frac{1}{2}$  Stunde bei  $450^\circ$  mit Elektrolyt- $\text{H}_2$  reduziert. Verhältnis Chrom/Trägersubstanz: 15 : 100.

s. Tabelle 11.

Als wesentlicher Fortschritt ist hier zu verzeichnen (namentlich Vers. Nr. I), daß durch Regeneration mit Luft selbst bei einer Temp. zwischen  $500$  und  $600^\circ$  die volle Kontakt-Aktivität des vorhergehenden Versuches wiederhergestellt und manchmal sogar übertroffen wird. Weiterhin hat sich die Tendenz zur Polymerisation bedeutend verringert. Die Mol-Verluste sind nur noch halb so groß wie bei den analogen A-Kohle Versuchen. Mangelhaft ist noch die Umsetzung mit nur 50 % der Theorie, weiterhin der relativ hohe Prozentsatz an Äthylen.

Im übrigen stellen die Kontakte I und II vorerst noch die Verkoppelung einer willkürlich gewählten Menge eines katalysierenden Stoffes mit einem anderen dar. Eine eingehende Untersuchung der Einzelkomponenten in Zwei- und Mehrstoffkontakten ist in den folgenden Einzel- bzw. Serienversuchen zusammengestellt.

Es ist bekannt das Aluminiumoxyd oder dieses in Mischung mit den Oxyden des Mg, Ba, Sr, Ca, Si u.a. die Propan-Dehydrierung in begrenztem Maße katalytisch beschleunigt. Dieser Vorgang ist abhängig von einer fein verteilten Oberfläche, die in allen Fällen dieser oxydischen Kombinationen dann besonders ausgeprägt ist, wenn eine amorphe Modifikation vorliegt oder ein amorph-kristallinischer Zwischenzustand sich eingestellt hat.

6846

Tabelle 11, zu Seite 12. Pythag.-Rohr  $\phi$  24,8 mm; Temp. 600 °C; Kontaktlänge 700 mm; Druck: 760 mm Hg

Vers.	Durchs. l/h	Verweilt. 1/seo.	Expansion %	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CnH <sub>2n+2</sub>	C-sahl	I Spaltprod. pro 100 l Prop. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> CnH <sub>2n+2</sub>	Verlust pro 100 Mol Prop. Mol O <sub>2</sub> Mol H <sub>2</sub>	Regenera-tion m/luft
I	49,6	9,9	17,6	10,2	5,3	11,7	70,2	2,80	12,0	6,7	6,2
	22,4	18,5	20,8	12,6	4,3	17,0	65,0	2,82	15,2	7,7	5,8
	9,2	25,0	44,4	14,1	3,3	20,4	60,1	2,87	17,6	7,7	5,8
II	44,4	9,2	25,0	14,1	3,3	20,4	60,1	2,87	17,6	7,7	5,8
	46,7	8,8	19,2	13,1	1,4	18,3	65,9	2,83	15,6	12,7	6,7

6846

Tabelle 12, zu Seite 13. Pythag.-Rohr  $\phi$  14 mm; Temp. 600 °C; Kontaktstr. 350 mm; Druck 760 mm Hg

Calc. Dauer Min.	l/h	V.Z.	Expansion	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CnH <sub>2n+2</sub>	C-sahl	I Spaltprod. pro 100 l Prop. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> CnH <sub>2n+2</sub>	Verlust pro 100 Mol Prop. Mol O <sub>2</sub> Mol H <sub>2</sub>	Regeneration m/luft. Temp. Anstieg 8000 (reproduzierbare Werte)
15	65	1,0	29,2	18,8	2,1	-	-	-	-	-	-
30	61,8	1,05	29,2	16,4	1,9	20,4	60,0	2,83	21,2	3,8	3,3
45	68,7	0,95	28,0	18,5	2,4	21,0	56,6	2,76	23,7	6,6	8,0
60	68	0,96	30,1	17,5	2,6	23,0	55,8	2,74	22,7	9,8	8,4
90	65	1,0	30,2	16,1	1,7	-	-	-	-	-	-
120	65	1,0	30,2	17,8	2,4	-	-	-	-	-	-
150	59,2	1,1	30,2	18,0	2,3	0	-	-	23,4	-	-
nicht	31,5	2,05	28,2	11,1	10,8	-	-	-	-	-	oxydation - 750 °C
calo.	31,5	2,05	28,2	12,6	6,0	-	-	-	-	-	Reduktion b/600 °C
31,5	31,5	2,05	28,2	16,7	3,0	sehr langsame Wortentw. + 25 Min calo.	-	-	-	-	-



Als bevorzugt in diesem Sinne gelten alle Al-Oxyd-Hydrate, (ausgenommen Diaspor) sowie alle schwer reduzierbaren zur Spinellgruppe gehörenden Oxyd-Gemische, die durch rein thermische Behandlung ihres Wassergehaltes fast vollständig beraubt sind. Dieser Vorgang der Entwässerung, der notwendigerweise zwischen 700 und 900° erfolgen muß, wird als therm. Aktivierung oder als Calciniierung bezeichnet und bedeutet nichts weiter, als die Überführung des oxydischen Stoffes in einen porösen, sinterungs-stabilen Zustand. Die restliche, verbleibende Wassermenge in Höhe von etwa 1 % scheint wesentlich für die Erhaltung einer aktiven Oberfläche, denn ein über 1100° geglühtes wasserfreies Material geht in den inaktiven Komädtypus über.

Ausser der thermischen Behandlung hat sich in manchen Fällen eine Säurebehandlung als erfolgreich erwiesen, vor allem da, wo der die C-C Spaltung begünstigende Eisen- bzw. Alkaligehalt stört.

Eine äusserst wirkungsvolle Steigerung der Kontakteigenschaften macht sich an den in obigem Sinne vorbereiteten oxydischen Kombinationen des Al bemerkbar, wenn bestimmte Aktivatoren in geringer Konzentration in ihre Oberfläche eindringen und sich dort ablagern. Von diesen Aktivatoren sind u.a. die Oxyde des Chroms und Vanadiums besonders <sup>geeignet</sup> wirksam und in einem mengenmäßigen Zusatz bis zu 10 % durch mehrere Patente der U.O.P.C. Chicago USA., geschützt.

Obwohl die katalytische Aktivität dieser Zei-Stoff-Kontakte die der einzelnen Komponenten weit übertrifft, und somit eine Grenzflächenwirkung sehr wahrscheinlich ist, werden Al-oxyd und seine Varianten schlechtweg als Träger bzw. Kontaktträger bezeichnet.

Serienversuche mit verschieden lang calcinierten Träger.  
(Granusil)

Kontakt: Granusil (1,5 - 2 mm Korn) mit abgestufter Calciniierung bei 720° und je 4,5 % Kahlbaum'sche Vanadinsäure in Form konz. NH<sub>4</sub> Vanadat-Lösung angetränkt, getrocknet versetzt während 2-3 Stunden auf 600° geheizt, 90 Min bei 600° mit H<sub>2</sub> reduziert.

s. Tabelle 12.

Als wesentlicher Vorteil tritt bei den Granasil-Vanadin-Katalysatoren die enorme Verkürzung der Verweilzeiten auf 1-2 sec in Erscheinung und im Zusammenhang damit auch die verringerten Bilanz-Verluste (4 - 10 %).

Der Unterschied zwischen Kontakten mit calcinierten und nichtcalcinierten Träger ist offensichtlich. Der Wasserhaltige Kontakt fördert während der Reaktion die Äthylen/Methanbildung in auffallend störendem Maße. Nach einmaliger Regeneration ist durch den dabei auftretenden Temp-Anstieg auf 750 ° ein Calciniereffekt am Kontakt wirksam geworden, sichtbar an der Senkung des  $C_2H_4$  von 10,8 auf 6 %, bei gleichzeitiger Steigerung der  $C_3H_6$ -Ausbeute um 1,5 %.

Die übrigen verschieden lang calcinierten Träger liefern als Kontakte eine gleiche <sup>bleibende</sup> Propylmenge von etwa 18 %. Demnach muß die Entwässerung während der Calcinierung seitlich sehr schnell von statten gehen. Langsames Trocknen der Substanz vor der Calcinierung ist ohne Bedeutung für die Kontakteigenschaften.

#### Serienversuch mit $Al_2O_3$ -haltigen und anderen Trägern.

Bimsstein, über 700° calcinierter Diaspor, Beryll und Magnesit besitzen nach dem Eintränken von 4,5 % Kahlbaum'scher Vanadinsäure nur eine geringfügige Aktivität, die bei 600° für Diaspor mit 13 % Propylen das Maximum erreicht. Die übrigen Kontakte verursachen starke Crakung, die sich in gleicher Ausbeute an Propylen und Äthylen äußert. Magnesit erreicht maximal 12 %  $C_3H_6$ , Beryll und Bimsstein etwa 5-6 %. Der verwandte Diaspor enthält gewisse andere oxydische Bestandteile, denn streng genommen gehört er mit dem Bimsstein zum vollkommen inaktiven  $\alpha$ - $Al_2O_3$  des Korundtypus.

s. Tabelle 13.

Von den angeführten Träger-Substanzen also in besonderer Weise geeignet:

$Al_2O_3$ rein	
$Al_2O_3$ /MgO	
$Al_2O_3$ /0,25 BeO	bezw. Kombinationen
$Al_2O_3$ / (0,035 - 0,001) $Li_2O$	

Durchschrift

Tabelle 13, zu Seite 14.

Kontakte	l/n	V.Z.	Es- pans.	Gasanalyse						C-sahl	1. Spaltprod. p. 100 L Prop. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Verlust p. 100 Mol Prop. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Reaktionsperiode Stabilität Regeneration usw.		
				Gesamtlänge 20 cm; Druck: 700 mm Hg.											
				C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	OH <sub>2</sub> n+2	OH <sub>2</sub> n+2	OH <sub>2</sub> n+2						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aus Nitr. m/NH <sub>3</sub> gefällt, 1. St. b. 720° cal. + 4,5% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20	1,9	-	20,2	2,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6849
gef. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mit gef. MgO im Gel- zustand gem. (1:1) 8-10 St. b. 750° calo. 1-2 mm Korn mit NH <sub>3</sub> gef.	18	2,0	40,7	20,6	1,3	-	-	-	29,0	-	-	-	-	-	Oxyd. Temp. 1000° Red. b. 600° Oxyd. Temp. 850° Red. b. 600° Stabilitäten: 60 Min.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> u. BeO im Gelzustand (4:1) gem. 28 St. b. 750° calo. 1-2 mm Korn	19	1,95	55	23,4	2,5	-	-	-	36,3	-	-	-	-	-	Oxyd. Temp. 870° Red. Temp. 600° Oxyd. Temp. 950° Red. Temp. 600° Stabilitäten: 60 Min.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mit NH <sub>3</sub> gef. + 3,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3 Stund. b. 900° calo. + 4,5% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	21	1,85	28,5	21,6	1,1	-	-	-	27,8	-	-	-	-	-	Durchschn. Stabilitäten: 60 Min.
Techn. AlCl <sub>3</sub> hydrolysiert calo. + 4,5% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Fe-haltig)	20	1,9	40,3	22,1	0,9	-	-	-	31,0	-	-	-	-	-	Oxyd. Temp. 900° Red. Temp. 600° Oxyd. Temp. 840° Red. Temp. 600° Stabilitäten: 40 Min.
15	20	1,9	52,6	22,4	1,2	-	-	-	34,2	-	-	-	-	-	

Kriegeseisen-Industrie

Die Spitzenausbeuten an  $C_3H_6$  überschreiten in allen Fällen 20 % (Max. = 23,4 %  $C_3H_6$ ), und die Stabilität beträgt bei einem durchschnittlichen Abfall von 3-4 % etwa 45 Min. Die Regeneration mit Luft bei vorsichtiger Regulierung verhindert dabei einen Temp.-Anstieg über  $950^\circ$  hinaus und reproduziert nach kurzdauernder Reduktion bei  $600^\circ$  mit  $H_2$  die volle Kontakt-Aktivität. Der unausgewiesene Materialverlust mit dem Träger  $Al_2O_3/MgO$  beziffert sich für Kohlenstoff auf 3,6 % bei 34,4 % Propylen-Umwandlung.

Weitere Träger-Kombinationen die in der selben Weise wie oben calciniert und mit 4,5 %  $V_2O_5$  in Form von  $NH_4VO_3$ -Lösung angetränkt sind, erreichen nicht das günstige Ergebnis der vorherigen Serie.

s. Tabelle 14.

#### Veränderte Bedingungen i.d. Aktivator-Komponente.

##### a) Quantitative Versuche m/Vanadinsäure.

Es hat sich am Beispiel "Vanadinsäure a/ aluminiumoxydhaltigen Trägern" gezeigt, daß eine bestimmte Menge Vanadinsäure nur die maximale Kontakt-Aktivität hervorruft. Die Versuche sind teils an, mit Säure behandeltem bei  $720^\circ$  calciniertem Granusil, teils an reinem gefällttem  $Al_2O_3$  ausgeführt.

s. Tabelle 15.

Die optimale Menge an Aktivator scheint je nach Art des Trägers voneinander abweichend zu sein (allerdings innerhalb geringer Grenzen).

Für Granusil ergibt sich diese zu 4,75 % für Al-Oxyd eine solche zu 4,2 % bzw. etwas unterhalb dieses Wertes. Als Mittelwert wird 4,5 % festgelegt.

~~Für weitere Versuche ist daher ein Mittelwert von 4,5 % Vanadinsäure herangezogen.~~

##### b) Qualitativ verschiedene Methoden der Aktivator-Ablagerung.

Mengenmäßig ist in den folgenden Versuchen stets 4,5 % Kahlbaumsche Vanadinsäure auf dem Träger abgesetzt. Die Träger sind bei Temp. zwischen  $750$  und  $800^\circ$  vorcalciniert.

1 - 2 mm Korn.

Tabelle 14. zu Seite 15.

Pythag.-Rohr  $\varnothing$  14 mm; Temp. 600 °; Kontaktstrecke: 20 cm; Druck: 760 mm Hg.

Chem. Komponenten	Mol.-Verhältn. der Oxyde.	Calcin.-Dauer b. 750 ° 1. Min.	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Abfall →	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> → Anstieg	Beobachtungen bei Regenerationen.
Cr/Al	1 : 5	200 $\phi$	18,6-14,4	2,1-9,9	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -Anstieg während des Pfassens auf - 10% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Anstieg wird geringer
Cr/Al	1 : 1	200	19,5-15,4	1,9-4,2	
Cr/Al	5 : 1	200	träger vollkommen unporös		nicht regenerierbar
Al/Zr	4 : 3	720	17,5-13,4	5,4-8,4	schlecht regenerierbar (ZnO = Hebel)
Al/Mg/Zn	1:1/2 : 1/2	720	18,9-12,8	3,0-3,4	

Tabelle 15, su Seite 15.

Aktivator: Kahlbaum'sche Vanadinsäure; Pythag.-Rohr:  $\varnothing$  14 mm; Temp.: 600 °; Kontaktstr. 20 cm;  
 Druck: 760 mm Hg.

Trägersub- stanz	%Aktivator a) Träger	l/h	V.zt.	Expen- sion	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	C-sahl	i Spaltprod. pro 100 l Propan.		
										C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
Granusil	3,5	21,7	1,8→	45,3	16,7	5,6	-	-	-	24,2	8,2	0-
	3,75	21,3	2,0	21,6	15,9	3,1	-	-	-	19,9	3,8	-
	4,0	21,3	sec.	23,5	16,6	2,3	-	-	-	20,5	2,8	-
	4,25	18,5	"	30,6	16,3	1,5	-	-	-	21,3	2,0	4
	4,5	19,2	"	32	18,2	3,5	-	-	-	24,0	4,6	-
	4,75	18,5	"	31,7	18,2	2,5	-	-	-	24,0	3,3	-
	5,0	19,5	"	28,7	17,2	4,2	19,6	58	2,61	22,2	5,4	70,8
	5,25	19	"	25,4	18,9	2,3	-	-	-	23,7	2,9	-
	5,50	19	"	-	16,5	5,5	-	-	-	-	-	-
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> rein calciniert b. 720 °C.	4,2	16,4	2,3	64,6	18,1	1,8	-	-	-	29,8	3,0
	4,3	18,3	2,05	55,3	17,7	2,7	-	-	-	27,5	4,2	-
	4,4	18,5	2,0	57,3	17,3	2,2	-	-	-	27,2	3,5	-

Tabelle 16, zu Seite 16. Pythag.-Rohr:  $\varnothing$  14 mm; Kontaktstr.: 20 cm; Temp.: 600 °.

Kontakt - Herstellung	Durchs. l/h	Verweil- zeit/Sec.	Expan- sion.	Analyse		l Spaltprod. pro 100 l. Propan. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Verlust pro 100 Mol Propan. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
				C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		
Granusil m. wässriger NH <sub>4</sub> -Vana- datlösung angetränkt.	19	1,97	23,8	16,9	3,0	21	3,8
Granusil mit wässriger Na- Vanadatlösung angetränkt	18	2,07	-	10,0	8,9	-	-
Granusil m/wässriger Vanadyl- oxalat-Lösung behandelt	20	1,85	-	18,8	2,0	-	-
Granusil m/methylalkohol. Vana- dyloxalat-Lösung behandelt.	18,5	2,0	24	16,8	2,3	21	2,5
Al-Be-Oxyd(10:1) mit methylal- kohol. Vandyloxalat-Lösung beh.	20,1	1,85	36,3	19,3	2,2	26	3,0
							9,35 %

Tabelle 17, zu Seite 16. Pythag.-Rohr  $\varnothing$  14 mm; Temp. 600 °; Kontaktstr. 20 cm; Druck 760 mm Hg

Granusil m/ BeO	19	2,0	-	10,0	9,8	-	-
Granusil m/ Te <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	19	2,0	6,5	3,9	3,7	4,2	3,9
Granusil m/ WO <sub>3</sub>	18	2,07	-	2,4	3,5	-	-
Granusil m/ UO <sub>2</sub>	19	2,0	-	8,2	5,6	-	-
Granusil	19	2,0	-	10,0	3,5	-	-
m/ MoO <sub>3</sub>	19	2,0	-	11,2	7,0	-	-

{ 4,5 %  
{ 5,5 %

0853

6854

s. Tabelle 16.

Alkaligehalt im Kontakt begünstigt in starker Weise die Crackung, wirkt sich also in schädlicher Weise für die Dehydrierung aus. Die Verwendung von Vanadyloxalat führt bei der therm. Zersetzung zu einem Gemisch von Vanadin-Oxyden, wodurch zwar keine Erhöhung der Maximal-Ausbeute erzielt wird, wohl aber eine Verdoppelung der Stabilitätsdauer gegenüber solchen Kontakten, die mit Ammonvanadat-Lösung angetränkt sind. Methylalkohol als wasserfreies Lösungsmittel hat keinerlei Wirkung.

c) Anwendung verschiedener Einzel-Aktivatoren.

An Stelle des Vanadinoxyds haben andere Metalloxyde, in entsprechender oder ähnlicher Weise auf den Träger gebracht, nicht annähernd das gleiche günstige Dehydrierungs-Resultat erzielt. Als Träger dient wieder ein zwischen 700 und 800 ° vorcalciniertes Granusil von 1 - 2 mm Korn, das mit 4,5 % des betreffenden Oxydes durch Eintränken oder nur äusseres Anhaften beladen ist.

Es kommen folgende Oxyde zur Anwendung:

$\text{BeO}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{UO}_2$  und  $\text{MoO}_3$ .

s. Tabelle 17.

d) Gemischte Aktivatoren a/ Träger-Substanz.

In dieser Versuchsserie wird das an und für sich gut aktivierende  $\text{V}_2\text{O}_5$  in Mischung mit einem andern Metalloxyd auf den Träger gebracht, der wiederum aus einem bei 700 - 800 ° calcinierten Granusil besteht. Zur Anwendung gelangen folgende Aktivator-Kombinationen:  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{BeO}$ ;  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ ;  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{NiO}$ ;  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CuO}$ ;  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{UO}_2$ .

s. Tabelle 18.

Im Vergleich mit anderen Mehrstoffkatalysatoren ist es auffallend, daß schon ein Zusatz von 0,3 % Cu zum Vanadin-Kontakt genügt, um die crackende Nebenreaktion stark zu begünstigen, sichtbar an dem anormal hohen Wert von 7,1 % Äthylen.



Tabelle 18, zu Seite 16.

Pythag.-Rohr:  $\phi$  14 mm; Temp. 600°; Kontaktstr. 20 cm; Druck: 760 mm Hg.

Kontakt Granusil + % Akti- vator.	Durchs. l/h	V. Z. sec.	Expans. %	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CnH <sub>2n+2</sub>	C-Zahl	1 Spaltprod. pro 100 l. Propan. C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Verl. pro 100 Mol. Propan. C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Regene- rierbar.	
4,5% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +4,5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21	1,8	24	17,9	1,8	-	-	-	22,2	-	-	regene- rierbar.
4,5% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +4,5% BeO	19	2,0	-	17,2	3,8	-	-	-	-	-	-	regene- rierbar.
4,5% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +0,5% WO <sub>3</sub>	22	1,7	30	16,1	1,7	19,5	61,5	2,89	21	80	1,6	nicht kontrol.
4,5% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +4,5% NiO	19	2,0	21,5	10,1	2,2	-	-	-	12,4	-	-	regene- rierbar.
4,5% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +0,3% CuO	19	2,0	-	16,2	7,1	-	-	-	-	-	-	regene- rierbar.
2,25% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +2,25% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	5,4	26,2	15,6	1,9	23,6	58	2,88	19,7	73,1	3,7	5,9 stabil. 45- 60 Min.
"	9	4,2	27,6	17,8	1,8	-	-	-	22,7	-	-	nicht kontrol.
"	14,5	2,6	13,2	17,6	1,8	-	-	-	19,9	-	-	nicht kontrol.
4,25% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +0,25% UO <sub>2</sub>	19	2,0	<del>19,6</del>	19,6	1,7	-	-	-	-	-	-	nicht kontrol.

685

$Al_2O_3$ , BeO und  $WO_3$  wirken weder beschleunigend noch verzögernd auf die Reaktion, Ni dagegen reduziert die Ausbeute um 6 - 8 Vol %. Chromoxyd verhält sich so, daß es die Vanadinsäure bis zu einem bestimmten Grade zu ersetzen vermag, ohne jedoch eine Veränderung der Aktivität hervorzurufen. Erfolgreich hat sich dagegen die Anwendung geringer Mengen Uran erwiesen. Der Propylenwert erreicht beinahe die Grenze von 20 %.

#### Regeneration.

Je nach Höhe der Versuchstemp. muß die Zufuhr an Verbrennungsluft genau reguliert werden, damit die einmal eingeleitete Oxydation, die in Form eines fortschreitenden Glühringes von außen sichtbar zu verfolgen ist, nicht zu stürmisch verläuft. Das im Kontaktträger vorliegende  $Al_2O_3$  neigt in seiner Kristallisationstendenz zur Bildung der  $\gamma$ -Form (unter Beibehaltung eines gestörten Gitterbaues). Über  $1000^\circ$  geprühte Kontakte gehen irreversibel i. d. oberflächenarme  $\alpha$ -Oxyd (Korrand) über. Aber auch nach unten sind die Regen.-Temp. vorgeschrieben. Ein bis nur  $750^\circ$  erfolgter Anstieg ist nur beschränkt wirksam, da die Verbrennung des auf der Oberfläche sitzenden Kohlenstoffs nur unvollständig vonstatten geht. Im 14 mm Rohr hat sich ausgehend von einer Reaktions-Temp. von  $600^\circ$  die Luftströmungsgeschwindigkeit bewährt, die einem Durchsatz von 70 - 90 l/h entspricht.

#### Stabilität.

Im Folgenden ist eine Übersicht der brauchbaren Katalysatoren nebst ihrer prozentualen Zusammensetzung gegeben, bei gleichzeitiger Angabe der optimalen Verweilzeit des Propans und der Konzentrationsabnahme des entstehenden Propylens während der "Stabilitäts-Zeit". Reaktr-Temp.  $600^\circ C$ ; Pythag.-Rohr:  $\phi = 14$  mm.

Tabelle 19, zu Seite 17

Kontakt-Zusammensetzung	Verweillzeit 1. sec	Propylen-Analyse Anfang	Propylen-Analyse Ende	Stabilität 1. Min.
Calc. Granusil/2,25% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2,25% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,4	18,6	16,8	40
" /4,5 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,0	18,7	16,9	90
" /4,5 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,8	18,2	16,5	65
" /4,5%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /4,5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8	17,9	14,3	60
" /4,5%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /4,5% BeO	2,0	17,0	14,8	110
" /4,25%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /0,25% UO <sub>2</sub>	2,0	19,8	16	80
" /4,5%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Vanadyloxalat)	1,8	16,5	16,5	90
Calc. Al-oxyd /4,5% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (NH <sub>4</sub> -vanadat)	2,0	20,2	17,3	90
Calc. Al-Mg-oxyd(1:1)/4,5% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> "	2,1	22,7	19,2	60
Calc. Al-Be-oxyd(4:1)/4,5%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> "	2,0	23,0	21,1	76
Calc. Al-Be-Oxyd(10:1)/4,5%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Vanadyloxalat)1,9		20,0	20	100
Calc. Al-Li-oxyd(100:3,5)/4,5 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,0	22,4	12,8	80

--- Binzelvers. 1.20mm Rohr  
6857