

Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffgemischen, insbesondere zu ihrer Spaltung, Dehydrierung oder Aromatisierung.

(Text für Auslandsanmeldungen)

R 108 779 IVd/23b vom 20. November 1940.

Bei der katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise bei der Dehydrierung, Aromatisierung oder katalytischen Spaltung bei Drücken von etwa 0,05 - 20 kg/qcm Temperaturen in der Grössenordnung von 400 - 650°C, wobei die umzuwandelnden Kohlenwasserstoffe eine Kettenlänge von mindestens 3 C-Atomen haben, aber auch beispielsweise erst im Paraffinbereich siedeln können, tritt allgemein eine bei sonstigen katalytischen Verfahren nicht übliche Schwierigkeit auf. Diese besteht in der Abscheidung von Kohlenstoff auf den Kontaktflächen. Hierbei ist zu bemerken, dass Kohlenstoff als vereinfachter Ausdruck eingesetzt ist, in Wirklichkeit handelt es sich nicht um Kohlenstoff, sondern fast immer um kohlenstoffhaltige Verbindungen mit allerdings hohem Kohlenstoffgehalt, die durch Polymerisation und Harzbildung auf den Kontaktflächen sich ablagern. Wie schon bekannt und in der Literatur vielfach beschrieben, werden diese Ablagerungen nach einer gewissen Reaktionsperiode durch Ausbrennen entfernt. Diese Ausbrennung erfordert verhältnismässig komplizierte technische Apparaturen.

So sind beispielsweise in bisher in der Literatur beschriebenen Verfahren im Kontaktbett Kühlflächen, insbesondere Kühlrohre, angebracht worden, die mit Hochdruckwasser bzw. mit Salzschnmelzen gekühlt wurden. Abgesehen von der technischen Schwierigkeit derartiger Massnahmen, bei denen es sich darum handelt, grosse Salzmenngen umzupumpen, hat dieses Verfahren auch temperaturverteilungsmässig Nachteile, da um die Kühlflächen herum immer gewisse Kontaktzonen von tiefere Temperaturen liegen, die weniger Reaktion ergeben, sodass trotz des technischen Aufwandes keine ideale Lösung möglich war.

Man hat auch die übliche Aufteilung der Kontakte in Röhrenbündel benutzt, die durch entsprechenden Rauchgasumlauf von aussen auf der Reaktionstemperatur von z.B. 500° gehalten werden, wobei das Rauchgas während der Reaktionsperiode die Spältwärme liefert und während der Ausbrennperiode die Ausbrennwärme abführt. Hier treten besondere Schwierigkeiten auf, da das Wandmaterial der Rohre in verhältnismässig starker Masse seinerseits die Reaktion katalytisch in unerwünschter Richtung beeinflusst, d.h. unter Bildung leichter, gasförmiger Kohlenwasserstoffe wie hauptsächlich Methan. Dieser Einfluß ist umso stärker, als man zwecks Erzielung eines guten Wärmeüberganges nur mit verhältnismässig kleinen Rohrdurchmessern arbeiten kann.

Alle diese Schwierigkeiten werden durch die vorliegende Erfindung behoben, die ausserdem noch zusätzliche Vorteile bietet. Nach der Erfindung wird die Ausbrennung der abgelagerten Kohlenstoffmengen mit Luft oder anderen geeigneten Gasen vorgenommen und nach der Ausbrennung noch längere Zeit grössere Luftmengen über den Kontakt geleitet, welche annähernd auf die spätere Reaktionstemperatur vorerhitzt sind. Diese Gase werden von oben nach unten durch die Kontaktmasse geleitet, eine Gas-Bewegungsrichtung, die zweckmässig auch bei der Kohlenwasserstoff-Umwandlung Anwendung findet. Nur hierdurch gelingt es, die notwendigen grossen Luftmengen zur Anwendung zu bringen, da bei umgekehrter Strömungsrichtung oder auch bei horizontaler Gasführung mit Hilfe von im Kontakt stehenden Verteilungsrohren eine unerwünschte Bewegung des Kontaktes (Tanzen) sehr bald der weiteren Heraufsetzung der Luftgeschwindigkeit eine Grenze setzt. Es wurde von uns festgestellt, dass man mit der vielfachen, beispielsweise 6- bis 8-fachen Strömungsgeschwindigkeit von oben nach unten durch den Kontakt gehen kann im Vergleich zu anderen Strömungsrichtungen.

Um diese Gasgeschwindigkeiten etwas näher zu definieren, wurde festgestellt, dass es beim Arbeiten unter Normaldruck zweckmässig ist, mit Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 40 und 120 cm, gerechnet auf den freien Querschnitt des Reaktionsgefässes, zu arbeiten. Bei Anwendung höherer Drucke können die Geschwindigkeiten beibehalten oder auch verkleinert werden. Das Arbeiten bei niedrigen Drucken bedingt im allge-

meinen eine Erhöhung dieser Strömungsgeschwindigkeiten.

Weiterhin hat es sich als zweckmäßig herausgestellt, die Luft möglichst genau mit derjenigen Temperatur auf den Kontakt auftreffen zu lassen, die das Kontaktbett an der Eintrittsstelle der umzusetzenden Kohlenwasserstoffe haben soll. Durch die auftreffende Luft entsteht zuerst eine Verbrennungswärme, die das Kontaktbett über die für die Reaktion notwendige Temperatur hinaus erhitzt. Beim Durchblasen mit Luft stellt sich von selbst ein Temperaturgefälle von der Eintritts- nach der Austrittsseite hin ein. Dieses Temperaturgefälle ist für die Durchführung der Reaktion sehr erwünscht, da es sich sowohl bei der Dehydrierung als auch bei der katalytischen Spaltung und der Aromatisierung gezeigt hat, dass diese Reaktionen am günstigsten verlaufen, wenn die Temperatur des Kontaktes auf dem Reaktionswege allmählich ansteigt. Durch Bemessung der Luftmenge und der Luftgeschwindigkeit sowie der Blassezeit gelingt es nun, in weiten Grenzen die Form dieser Temperaturkurve für den speziellen Fall einzustellen.

Eine Abwandlung des Verfahrens besteht darin, dass man die Luft durch andere Gase ersetzt, beispielsweise solche Gase, die im Laufe der Kontaktregenerierung gebraucht werden. So kann man beispielsweise diese Temperatureinstellung durch Durchblasen großer Gasmengen auch dadurch erzielen, dass man den für die Reduktion des Kontaktes nach der Luftausbrennung beispielsweise benötigten Wasserstoff entsprechend umwälzt. Die Anwendung hoher Wasserstoffströmungsgeschwindigkeiten von 30 cm/sec oder mehr zeigt besondere Vorteile bei der Aktivierung von Aromatisierungs- oder Dehydrierungskontakten. Auch Dampf oder Rauchgas usw. können als Umwälzmedien genommen werden. Es sei noch erwähnt, dass anstelle von Luft auch Gase mit niedrigem Sauerstoffgehalt für die Regenerierung verwendet werden können.

Es können mit der beanspruchten Massnahme selbstverständlich auch andere während der Regenerierung auftretende Effekte wie Hydratisationswärme oder Reduktionswärme ausgeglichen werden.

Neben dem schon erwähnten Vorteil der Einstellung eines bestimmten Temperaturgefälles treten auch weiterhin Vorteile durch Vermeidung schlecht temperierter Kontaktzonen und durch Fortfall von fremden, in falscher katalytischer Richtung wirkenden Flächen ein, sodass neben einer weitgehenden Vereinfachung der Apparatur auch ein besonders günstiger Einfluß auf die in der Apparatur verlaufenden Reaktionen erreicht wird.

Ausführungsbeispiel 1:

Durch ein Reaktionsgefäß von 1 m Durchmesser und 2 m Höhe, das mit einer Mischung von 490 Ltr. eines aus Aluminiumoxyd und Chromoxyd bestehenden und mit Nickel und Mangan aktivierten Aromatisierungskontaktes von feiner Körnung, z.B. von 3 - 4 mm Korngröße und 910 Ltr. Schamotte-Material von gleicher zweckmäßig-aber-etwas-größerer-Körnung gefüllt ist, werden in der Reaktionsperiode bei normalem Druck 49 Ltr. auf Reaktionstemperatur vorgewärmtes Schwerbenzin, das zwischen 100- und 200° seidet, geleitet. Die Temperaturen im Reaktionsgefäß liegen bei Beginn der Reaktion oben bei etwa 450°C und unten im Apparat bei etwa 500°C, sie steigen also in Richtung des Gasdurchflusses an. Nach 30 Minuten wird die Reaktion unterbrochen. Die Temperaturen sind infolge der verbrauchten Reaktionswärme im oberen Teil des Apparates auf etwa 430 und unten auf etwa 480° gefallen. Das anfallende Flüssigprodukt hat einen Aromatengehalt von 46 Vol. %.

Statt bei normalem Druck kann die Reaktion auch bei höherem oder vermindertem Druck durchgeführt werden. Dann wird zunächst 3 Minuten lang Rauchgas mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 cbm pro Stunde zur Ausseilung der Reaktionsprodukte und darauf zur Ausbrennung des abgesetzten Kohlenstoffs Luft mit einer Menge von 620 cbm/h durchgeleitet. Da infolge des obenerwähnten Temperaturgefälles im Reaktionsgefäß während der Reaktion die in den verschiedenen Lagen des Kontaktes abgesetzten Kohlenstoffmengen praktisch gleichgroß sind, erhöhen sich dabei alle

Temperaturen im Reaktor gleichmäßig um etwa 30° , und zwar so, dass in kurzer zeitlicher Folge zunächst die zuoberst angeordneten Meßstellen und dann die darunter liegenden Meßstellen ansteigen.

Die Luft wird mit einer Temperatur von 450° auf den Kontakt gegeben. Nach 15 Minuten Luftblasezeit haben sich die Temperaturen wieder auf die alten Werte von $450 - 500^{\circ}$ eingestellt. Nach einer weiteren Rauchgaspülung von 2 Minuten wird nun zur Reduktion des Kontaktes Wasserstoff mit derselben Strömungsgeschwindigkeit wie die Luft durch das Reaktionsgefäß geleitet. Hierbei tritt durch die Wasserstoffverbrennung wiederum eine Temperaturerhöhung des Kontaktes von ca. $5 - 7^{\circ}$ ein, die aber durch die etwa 10 Minuten lang dauernde Wasserstoffblasung wieder ausgeglichen wird, sodass also zu Beginn der Reaktion die Temperaturen im Kontakt in Richtung der Benzinbeaufschlagung zwischen 450 und 500° liegen. Die Gesamtregenerierung einschließlich der Temperaturengleichung beansprucht also ebenso wie die Reaktion eine Zeit von 30 Minuten.

Auch bei der Regenerierung kann mit vom normalen Druck abweichendem, zweckmäßig mit höherem Gasdruck gearbeitet werden.

Ausführungsbeispiel 2:

Durch ein Reaktionsgefäß von 1 m Durchmesser und 2 m Höhe, das mit 1400 ltr. eines aus Aluminithydrosilikat, bzw. aktivierter Bleicherde von beispielsweise 2 - 3 mm Korngröße bestehenden Spaltkatalysator gefüllt ist, werden in der Reaktionsperiode 90 ltr. einer auf Reaktionstemperatur vorgewärmten Dieselölfraktion, die zwischen 180 und 220° sieden, und gleichzeitig 90 kg Dampf bei annähernd atmosphärischem Druck durchgeleitet. Die Temperaturen im Reaktionsgefäß liegen bei Beginn der Reaktion oben bei etwa 450°C und unten im Apparat bei etwa 500°C , sie steigen also in Richtung des Gasdurchflusses an. Nach 30 Minuten wird die Reaktion unterbrochen. Die Temperaturen sind in Richtung des Benzindurchflusses infolge der verbrauchten Reaktionswärme auf etwa $410 - 460^{\circ}$ gesunken. Die Aufspaltung beträgt etwa 50 Gew.-%.

Dann wird zur Ausspülung der Reaktionsprodukte etwa 2 Minuten lang nur mit Dampf geblasen und anschliessend zur Ausbrennung des auf dem Kontakt abgeschiedenen Kohlenstoffs Luft mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 620 cbm/ h zusammen mit Dampf, der in einer Menge von 180 kg/ h beigegeben wird, über den Kontakt ^{ge}leitet. Auch hier steigen wieder alle Temperaturmessstellen gleichmässig an, und zwar um den Betrag von ca. 60 bis 65°. Zur Wiederherstellung der zu Beginn der Reaktion erforderlichen Temperatureinstellung im Reaktionsapparat von 450 - 500 muss insgesamt etwa 25 Minuten lang mit Luftdampfgemisch gefahren werden. Nach abermaliger kurzer Dampfzwischenblasung ist in insgesamt 30 Minuten dauernder Regenerierung der Reaktor für den Reaktionsbeginn wieder fertig.

Auch hier kann, ähnlich wie im ersten Ausführungsbeispiel, sowohl bei der Reaktion als auch bei der Regenerierung mit vom normalen Druck abweichenden, zweckmässig mit höherem Gasdruck gearbeitet werden.

Patentanspruch

Verfahren zur katalytischen-Umwandlung-von-Kohlenwasserstoffgemischeⁿ, insbesondere zu ihrer Spaltung, Dehydrierung oder Aromatisierung, bei welchem der in der Reaktionsperiode auf dem Kontakt abgeschiedene Kohlenstoff in einer nachfolgenden Regenerierperiode ausgebrannt wird, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass nach Beendigung der Kohlenstoffausbrennung durch die Kontaktmasse grosse Mengen von annähernd auf Reaktionstemperatur vorerhitzter Luft oder andere Gase von oben nach unten geblasen werden.