

R 104 9-98

P 446

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtten.

Ham/Hmn.

Oberhausen-Holtten, den 14.4.1939.

Verfahren zur katalytischen Durchführung endotherm
verlaufender Kohlenwasserstoffumwandlungen.

Die bei erhöhter Temperatur durchgeführten Umwandlungen von Kohlenwasserstoffen, wie sie z.B. bei der katalytischen Aromatisierung, Dehydrierung oder Spaltung vor sich gehen, sind je nach dem Umsetzungsverhältnis mit einer mehr oder weniger weitgehenden Kohlenstoffabscheidung verbunden. Der gebildete Koks schlägt sich auf den zur Anwendung kommenden Kontaksubstanzen nieder und macht sie unbrauchbar. Von Zeit zu Zeit muss daher eine Ausbrennung der Kohlenstoffabscheidungen vorgenommen werden.

Zu diesem Zweck leitet man sauerstoffhaltige Gase, z.B. Luft, durch die Umsetzungsapparate (Kontaktöfen). Die Ausbrennung der Koks-niederschläge geht unter erheblicher Wärmeentwicklung und Temperatursteigerung vor sich. Die Abführung der entstehenden Ausbrennwärme bereitet grosse technische Schwierigkeiten, insbesondere, weil darauf zu achten ist, dass die Temperatur des Katalysators nicht zu hoch ansteigt, da andernfalls die Lebensdauer der Kontakte erheblich verkürzt wird.

~~Man kann die Koks-Ausbrennwärme durch die Appa-~~
rateausenwände abführen. Eine derartige Arbeitsweise führt jedoch nur bei sehr engen Katalysatorrohren zum Ziel. Für Kontaktöfen grösseren Umfanges ist sie unbrauchbar. Ferner besteht die Möglichkeit, die Ausbrennung mit grossen Mengen von nur wenig Sauerstoff enthaltenden Gasen durchzuführen, um auf diese Weise die entstehenden Wärmemengen abzuführen. Wegen der hierzu erforderlichen grossen Gasmengen, welche dauernd umzuwälzen sind, gelingt auch auf diese Weise keine technisch befriedigende Abführung der Ausbrennwärme.

Es wurde gefunden, dass diese Schwierigkeiten vermieden werden, wenn man die bei der Koksverbrennung entstehende Wärme im Innern des Reaktionsapparates regenerativ aufspeichert. Hierbei ergibt sich betriebstechnisch ein erheblicher Vorteil, weil die aufgespeicherte Verbrennungswärme bei der endotherm verlaufenden Kohlenwasserstoffumwandlung zur Wärmelieferung herangezogen werden kann. Bei geeignetem Verhältnis zwischen dem die Wärme regenerativ speichernden Material und der Kontaktfüllung kann eine übermässig hohe Temperatursteigerung des Katalysators während der Verbrennung leicht vermieden werden.

Das Prinzip der regenerativen Aufspeicherung von Wärmemengen ist bei der Aufheizung von Gasen an sich allgemein bekannt. Hierbei hat man auch bereits Koks-mengen mit verbrannt, die auf der wärmespeichernden Ausmauerung zur Abscheidung kamen. Im vorliegenden Fall wird diese an sich bekannte Massnahme in neuartiger Weise auf Verfahren zur Anwendung gebracht, bei denen die Koks-ausscheidungen im wesentlichen auf den eingefüllten Kontaktsubstanzen entstehen. Es stellte sich überraschen-derweise heraus, dass die Verbrennungswärme genügend schnell vom Katalysator auf die wärmespeichernde Ausmauerung übergeht, von wo sie im nachfolgenden Reaktions-abschnitt auf den dann wärmeverbrauchenden Katalysator zurückstrahlt. Durch geeigneten Wechsel zwischen Reaktions- und Verbrennungsperiode kann man die Katalysatortemperaturen innerhalb verhältnismässig enger Temperaturgrenzen (z.B. 470 - 490°C) halten, sodass eine Schädigung des Kontaktmaterials nicht zu befürchten ist.

Auf der beiliegenden Zeichnung ist ein Ausführungsbeispiel der zur Durchführung der Erfindung erforderlichen Apparatur dargestellt.

Figur 1 zeigt einen Querschnitt durch den erfindungsgemäss ausgebildeten Kontaktofen in Richtung der Linie x - y (Fig. 2), während in

Figur 2 ein Längsschnitt in Richtung der Linie a - b (Fig. 1) dargestellt ist.

Es ist 1 der Mantel eines beispielsweise rund ausgeführten Kontaktovens. Dieser Ofen ist durch kreuzweise übereinandergesetzte keramische Platten 2, 3 ausgefüllt. Aus Figur 2 ersieht man, dass auf eine in Richtung der Zeichenebene verlegte Plattenlage 3 eine senkrecht dazu verlaufende Plattenschicht 2 folgt. Die Platten 2, 3 bestehen aus feuerfestem, keramischem Material, beispielsweise Schamotte, Sillimanit, Porzellan, Sinterkorund, Magnesiastein oder dergleichen. Anstelle von keramischem Baumaterial können auch andere Stoffe, z.B. nicht oxydierende Metalle (Chromnickelstahl u.dgl.), Verwendung finden. Die Einbauplatten 2, 3 haben eine Höhe (h) von etwa 100 mm, eine Länge (l) von etwa 150 mm und eine Dicke (d) von etwa 8 mm (vergl. Fig. 2). Es können aber auch beliebige andere Abmessungen verwendet werden. Der Abstand zwischen den einzelnen Platten wird möglichst gering gehalten. In dem aus der Zeichnung ersichtlichen Ausführungsbeispiel beträgt er beispielsweise 8 mm.

Die zwischen den kreuzweise übereinanderliegenden Platten 2 und 3 entstehenden Zwischenräume werden mit dem Katalysator 4 ausgefüllt. Er kommt in entsprechend zubereiteter Form, d.h. in kugelförmiger, stückiger oder fadenförmiger Gestalt zur Anwendung. Als besonders zweckmässig hat sich ein stückiger Katalysator von etwa 1 - 3 mm Korngrösse erwiesen.

Die zur Umsetzung kommenden Kohlenwasserstoffe werden in gasförmiger Form von oben oder unten her durch den aus Figur 1 und 2 ersichtlichen Kontaktoven geleitet. Sobald die entsprechende Kohlenstoffabscheidung einen unzulässig hohen Umfang erreicht hat, wird die Kohlenwasserstoffzufuhr abgestellt und der Kontaktoven mit einem inerten Gas (z.B. Verbrennungsgas) ausgeblasen. Darauf werden sauerstoffhaltige Gase, z.B. Luft,

durchgeleitet. Unter ihrem Einfluss setzt eine leb-
hafte Verbrennung der Koksbestandteile ein. Die frei-
werdenden Wärmemengen werden sofort von dem wärme-
speichernden Füllmaterial aufgenommen. In der anschlies-
senden Reaktionsperiode gehen die gespeicherten Wärme-
mengen wieder an den sich infolge der endothermen Re-
aktion abkühlenden Katalysator über.

Bei der Kohlenwasserstoff-Aromatisierung liegen
die Verhältnisse derart, dass die infolge der Koks-
ausbrennung entstehenden Wärmemengen gerade zur Deckung
des durch die Umsetzung und Wärmeabstrahlung entstehen-
den Wärmebedarfs ausreichen. Die Temperatur einer der-
artigen Kontaktkammer kann daher bei geeignetem Wechsel
zwischen Reaktions- und Ausbrennperiode und bei richtig
bemessenem Verhältnis von Kontaktfüllung und Wärmespei-
chermaterial (etwa 60-65% keramisches Material und
40-35% Katalysator) in engen Grenzen konstant gehalten
werden (beispielsweise zwischen 470-490°C).

Wenn bei anderen Prozessen (z.B. Dehydrierung)
durch die Koks-
ausbrennung zu viel oder zu wenig Wärme
entsteht, so lässt sich im Innern des Kontaktofens kein
selbsttätiges Temperaturgleichgewicht aufrecht erhalten.
Es muss vielmehr durch äussere Mittel eine Temperatur-
korrektur vorgenommen werden. Sie kann in an sich be-
kannter Weise derart erfolgen, dass der Reaktionsraum
vor Beginn der Reaktionsperiode kurzzeitig mit wärme-
abgebenden bzw. wärmeaufnehmenden Gasen (z.B. Rauch-
gase) durchspült wird.

Ob nun mit oder ohne Temperaturkorrektur gear-
beitet wird, die Kohlenwasserstoffumsetzung und Koks-
ausbrennung müssen zeitlich stets derart aufeinander
folgen, dass der Kontaktofen nur geringe Temperat-
urschwankungen erleidet. Man beginnt die endotherm ver-
laufende katalytische Umsetzung beispielsweise bei 490°C
und bricht sie ab, wenn der Kontakt sich auf 470°C
abgekühlt hat. Danach wird die Ausbrennung,

gegebenenfalls unter nachfolgender Temperaturkorrektur, derart vorgenommen, dass die Ofentemperatur wieder auf 490° ansteigt.

Die beiliegende Zeichnung veranschaulicht einen Kontaktofen, dessen wärmespeichernde Füllung plattenförmig ausgestaltet ist. An seiner Stelle können mit Röhren- oder Faconsteinen ausgesetzte Reaktionsöfen derwendet werden. Die vom wärmespeichernden Material freigelassenen (kanalförmigen) Hohlräume werden mit dem geformten Kontaktmaterial ausgefüllt.

Man kann auch mit regellos eingefülltem Wärmespeichermaterial arbeiten. Es kommt beispielsweise in Form von (dickwandigen) Raschigringen oder einzelnen Füllkörpern zur Anwendung. Derartige Füllkörper werden mit dem Katalysator absatzweise in die Öfen eingebracht, wobei das körnige Kontaktmaterial die vom Füllkörpermaterial freigelassenen Zwischenräume einnimmt.

Auch bei regelloser Ausgestaltung des Wärmespeichermaterials lässt sich das Verhältnis einerseits zwischen Speichermaterial und Katalysator und andererseits zwischen Reaktionsperiode und Ausbrennperiode leicht derart wählen, dass im Inneren des Kontaktofens nur geringe Temperaturschwankungen auftreten (z.B. 470-490°).

P ä t e n t a n s p r u c h .

Verfahren zur katalytischen Durchführung endotherm verlaufender Kohlenwasserstoffumwandlungen, insbesondere zur Ausführung der Kohlenwasserstoff-Aromatisierung, da durch gekennzeichnet ist, dass die Umsetzung in einem mit keramischem oder anderem wärmeleitendem Material (2,3) ausgesetzten und mit geeignet geformten Kontaktsubstanzen (4) ausgefüllten Reaktionsraum vorgenommen wird.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.