

Ruhrchemie A.-G.

Oberhausen-Holteln. den 20.11.1939

Ham/Am

Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere zur Kohlenwasserstoffdehydrierung oder Aromatisierung.

Bei endothermen, d.h. wärmeverbrauchenden Kohlenwasserstoffreaktionen ist es bekannt, den erforderlichen Wärmebedarf nach dem Regenerativprinzip zur Verfügung zu stellen. Die Umsetzung erfolgt hierbei in periodisch aufgeheizten Öfen, die einerseits mit katalytisch wirksamen und andererseits mit wärmespeicherfähigem Material angefüllt sind. Der Katalysator wird entweder in die Zwischenräume der wärmespeichernden Ausmauerung eingefüllt oder legenweise abwechselnd mit stückigem Wärmeaustauschmaterial verwendet.

Eine derartige Arbeitsweise benutzt man besonders dann mit Vorteil, wenn bei der infrage kommenden thermischen Kohlenwasserstoffumwandlung auf dem Kontakt eine Kohlenstoffabscheidung stattfindet. In diesen Fällen ist eine absatzweise Ausbrennung der Katalysatorräume erforderlich, wobei die entstehende Wärme mit Hilfe des vorhandenen Wärmespeichermaterials für den Wärmebedarf der Umsetzung nutzbar gemacht werden kann.

Vornehmlich bei der Dehydrierung und Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen ist in der vorstehend beschriebenen Weise gearbeitet worden. Es wurde gefunden, dass mit diesem an sich bekannten Verfahren besonders hohe Erfolge erzielbar sind, wenn abweichend von der bisherigen Arbeitsweise Kontaktmaterial und Wärmespeichermaterial möglichst innig miteinander vermischt werden. Die erforderliche Mischung wird dadurch erzielt, dass sowohl der Katalysator als auch das wärmespeichernde Material in ähnlicher Korngrösse zur Anwendung kommen. Es können beliebig geformte Kontaktkörner von beispielsweise 2-5 mm  $\varnothing$  und hochfeuerfeste Schamottestückchen von etwa 3-4 mm  $\varnothing$  Verwendung finden. Besonders geeignet ist eine Mischung von 40 Raumteilen Kontaktmaterial (2-3 mm Körnung) mit 60 Raumteilen eisenfreier hoch-

feuerfester Schamotte ( 3-4 mm Körnung). Der mit Hilfe des neuen Verfahrens erzielbare Vorteil möge anhand der nachfolgenden Angaben und Ausführungsbeispiele näher erläutert werden.

Die Vergleichsversuche wurden in einem elektrisch beheiztem Rohr aus Duranglas ausgeführt. Das Reaktionsrohr hatte eine Länge von 150 cm und eine Lichtweite von 16 mm. Sein Rauminhalt belief sich auf ca. 300 ccm. In das Rohr wurde die jeweils zur Anwendung kommende Kontaktmischung eingebracht. Danach heizte man elektrisch auf ca. 480°C auf und leitete stündlich 60 ccm flüssiges, zwischen 100- 200° C siedendes synthetisches Schwerbenzin durch das Reaktionsrohr.

Im ersten Versuch füllte man das Rohr mit 300 ccm eines Katalysators, der aus ca. 30% Chromoxyd und 70% Aluminiumoxyd bestand und durch Zersetzung von mit Chromnitrat getränktem kalziniertem Aluminiumoxyd hergestellt war. Der Kontakt fand in einer Korngröße von 2-3 mm Anwendung.

Von dem eingeleiteten Schwerbenzin wurden 87 Gew.-% als normalflüssige Kohlenwasserstoffe zurückgewonnen, welche 38 Vol.-% Aromaten enthielten. Die gleichzeitig entstehenden Reaktionsgase bestanden zu 90% aus Wasserstoff.

In einem zweiten Versuch wurde das gleiche Reaktionsrohr statt mit reinem Kontakt mit einer Mischung gefüllt, welche aus 60 Raumteilen hochfeuerfester Schamotte von 3-4 mm Korngröße und 40 Raumteilen des im ersten Versuche verwendeten Katalysators bestand.

Bei gleichem Durchsatz ( 60 ccm Schwerbenzin/Std.) wurden mit dieser Füllung überraschenderweise die gleichen und teilweise noch bessere Ergebnisse als mit reiner Katalysatorfüllung erreicht. Man erhielt beispielsweise 87-90 Gew.-% flüssige Kohlenwasserstoffe, welche 44 Vol.-% Aromaten enthielten. Die abfallenden Gase bestanden zu 91 Vol.-% aus Wasserstoff.

Bei einem dritten Versuch wurde das erwähnte Reaktionsrohr lagenweise mit feuerfestem Material und Katalysator gefüllt. Die einzelnen Schichten hatten eine Höhe von beispiels-

weise je 5 cm. Bei dieser Anordnung bestanden die gewonnenen flüssigen Kohlenwasserstoffe nur noch zu 20 Vol.-% aus Aromaten

Ein derartiges Ergebnis war zu erwarten. Durch die absatzweise Zumischung von feuerfestem Material wird die Menge des verwendeten Kontaktes auf 40% des ursprünglichen Volumens verringert. Beim Durchleiten der zu aromatisierenden Benzine wird infolgedessen der Kontakt wesentlich höher beaufschlagt, sodass er nur soviel leisten kann, wie 40% des Kontaktes zu leisten vermögen.

Ein gleicher Leistungsabfall tritt auch ein, wenn man die Schichthöhen wesentlich verkleinert oder wenn man Öfen mit geformten feuerfesten Einbauten (Platten, Formsteine usw) verwendet. In allen diesen Fällen verringert sich die Ausbeute nach Massgabe der verminderten Kontaktmenge.

Überraschend und vollkommen abweichend von den theoretisch zu erwartenden Ergebnissen ist die Wirkung des zuge-mischten Wärmespeichermaterials, wenn die Mischung in der erfindungsgemässen Form vorgenommen wird, d.h. wenn man dem Kontaktkorn und den feuerfesten Materialstücken annähernd gleiche Grösse gibt und die gleichgrossen Massekörner sorgfältig miteinander vermischt. Nur in diesem Fall wirken die nicht reaktionsfähigen und katalytisch ganz unwirksamen feuerfesten Materialstücke genau wie das Kontaktmaterial.

Diese überraschende Erkenntnis ist für den technischen Grossbetrieb von ausserordentlichem Vorteil.

Bei Aromatisierungs- und Dehydrierungsreaktionen ist aus wärmetechnischen Gründen das eben erwähnte Mischungsverhältnis von Kontakt und feuerfestem Material erforderlich (40:60). Hierdurch wird eine zwei- bis dreifache Vergrösserung der an sich teuren Kontaktkammern erforderlich. Bei Anwendung des neuen Zumischungsverfahrens wird eine derartige Vermehrung der Reaktionsräume vollkommen vermieden.

Die Benutzung des wärmespeichernden Materials in

Form der üblichen feuerfesten Regenerator-Ausmauerung besitzt jedoch noch andere wesentliche Nachteile.

Der Kontaktkammer-Durchsatz hängt von der Zeit, welche für die Ausbrennung des Katalysators mit Luft- oder Sauerstoff-haltigen Gasen nötig ist, ab. Die bei der Ausbrennung entstehende Wärme wird für die nachfolgende Umsetzung in den meisten Fällen nur teilweise benötigt. Während der Ausbrennung ist daher soviel Wärme abzuführen, dass kein Wärmeüberschuss entsteht. Ein solcher würde unzulässig hohe Reaktionstemperaturen zur Folge haben, welche den Ablauf der Reaktion in sehr unerwünschter Weise beeinflusst.

Zur Abführung der überschüssigen Wärme pflegt man die Ofen mit geeigneten Gasen durchzublasen. Hierbei kann man nur geringe Temperaturdifferenzen ausnutzen, sodass ziemlich erhebliche Gasmengen umzuwälzen sind. Wird das feuerfeste, regenerativ wirkende Material in Form normaler Ausmauerungen angewendet, so können die Gase nur durch den vom Kontakt belegten Querschnitt strömen. Der übrige Teil des Kammerquerschnittes (ca. 66%) ist durch das Wärmespeichermaterial versperret. Auf diese Weise entstehen ziemlich hohe Gasgeschwindigkeiten, welche das Kontaktbett in Bewegung bringen. Derartige Kontaktbewegungen sind unerwünscht, weil sie zur Zerstörung des Katalysatorkornes führen.

Wenn der Kontakt erfindungsgemäss kleinkörnig und in inniger Mischung mit dem ähnlich geformten Wärmespeichermaterial verwendet wird, steht der gesamte Kammerquerschnitt für den Gasdurchgang zur Verfügung. Die gleichen Luft- bzw. Gasmengen können auf diese Weise in wesentlich kürzerer Zeit, etwa im dritten Teil der sonst nötigen Dauer durch den Kontakt geblasen werden.

Erst mit Hilfe der neuen Erkenntnis, dass eine innige Mischung von feuerfestem Material und Katalysatormasse dieselbe katalytische Wirkung besitzt, wie eine Füllung, die nur aus Katalysatorkörnern besteht, ist die Möglichkeit gegeben, bei der endothermen Kohlenwasserstoffumwandlung, insbesondere bei der

Dehydrierung und Aromatisierung, das Regenerativprinzip erfolgreich anzuwenden.

Patentanspruch

Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere zu ihrer Dehydrierung und Aromatisierung unter Verwendung an sich bekannter Katalysatoren und unter regenerativer Ausnutzung der durch die Ausbrennung der entstandenen Kohlenstoffabscheidungen entwickelten Wärme, mit Hilfe einer aus Kontakt- und feuerfestem Wärmespeichermaterial bestehenden Ofenfüllung, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass das feuerfeste Wärmespeichermaterial in gleicher oder fast gleicher Körnung wie der Katalysator und in inniger Mischung mit demselben als Ofenfüllung Anwendung findet.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT