

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943

(RGBl. II S. 150)

DEUTSCHES REICH

AUSGEGEBEN AM  
25. OKTOBER 1944



REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

№ 740 535

KLASSE 23 b GRUPPE 1 04

R 108779 IV d/23 b

3752

Dr. Heinrich Tramm in Mülheim, Ruhr-Speldorf  
und Dr. Helmut Kolling in Duisburg-Hamborn  
sind als Erfinder genannt worden

Ruhrchemie AG. in Oberhausen-Holtien

Verfahren zur katalytischen Spaltung, Dehydrierung oder Aromatisierung  
von Kohlenwasserstoffölen

Patentiert im Deutschen Reich vom 21. November 1940 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 2. September 1943

Bei der katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen, nämlich bei ihrer Dehydrierung, Aromatisierung oder Spaltung, die im allgemeinen bei etwa 0,05 bis 20 kg/qcm im Temperaturbereich von 400 bis 650° erfolgt, belegen sich die Kontakte mit Kohlenstoff oder hochmolekularen Polymerisaten. Die Entfernung dieser kontaktschädigenden Abscheidungen erfolgt durch Ausbrennung mit Luft oder sauerstoffhaltigen Gasen. Eine katalytische Kohlenwasserstoffumwandlungsanlage arbeitet daher stets in zwei verschiedenen Arbeitsperioden, von denen eine der eigentlichen Kohlenwasserstoffumwandlung und die andere der Kontaktregenerierung dient. Zwischen diesen Perioden werden die Reaktionsbehälter kurzzeitig mit Inertgasen ausgeblasen, um ein Zusammenreffen brennbarer Kohlenwasserstoffdämpfe mit sauerstoffhaltigen Gasresten zu vermeiden.

Bei der Ausbrennung der abgeschiedenen Kohlenstoffniederschläge entstehen erhebliche Wärmemengen, welche auf Grund übermäßiger Temperatursteigerung zu gefährlichen Kontaktschädigungen führen können. Neben Kühlsystemen, die unmittelbar innerhalb des Kontaktmaterials liegen und beispielsweise mit Druckwasser oder Salzschnmelzen betrieben werden, hat man die Kontaktapparate zur Abführung der Ausbrennwärme auch bereits mit sehr großen Gasmengen durchgeblasen. So sind beispielsweise je Raumteil Kontakt stündlich 3000 bis 30000 Raumteile Luft durch die Reaktionsapparate geleitet worden. Die Beförderung derart großer Luftmengen bedingt einen außerordentlich hohen Kraftverbrauch. Außerdem besteht hierbei die Gefahr, daß das Kontaktbett in Bewegung gerät, was einen erheblichen Abrieb der einzelnen Kontaktkörper zur Folge hat. Der dadurch entstehende Staub verlegt die Durchgangs-

querschnitte so weitgehend, daß sich eine wesentliche Steigerung des Gasdurchgangswiderstandes bemerkbar macht.

Es wurde gefunden, daß man zu einer einwandfreien Kontaktregenerierung gelangt, wenn man einerseits die eigentliche Kontaktperiode höchstens so lange ausdehnt, daß die abgeschiedene Kohlenstoffmenge bei der Regenerierung eine nur geringe und nicht über 60 bis 80° hinausgehende mittlere Kontakt-erhitzung bewirken kann, und andererseits bei der Regenerierung je Raunteil Kontakt stündlich nur etwa 285 bis 855 Raunteile Luft, gemessen unter Normalbedingungen, durch die Kontaktapparatur leitet. Bei einem Reaktionsgefäß von 1 m Durchmesser und 2 m Höhe entsprechen diese Gasmengen einer Strömungsgeschwindigkeit, welche, auf den freien Querschnitt des Reaktionsgefäßes berechnet, zwischen 0,4 und 1,2 m je Minute liegt. Bei Anwendung überatmosphärischer Drucke können die Geschwindigkeiten beibehalten oder etwas verkleinert werden. Unter vermindertem Druck arbeitet man zweckmäßig mit etwas höheren Strömungsgeschwindigkeiten, bleibt jedoch innerhalb der obengenannten Grenzen.

Die Ausbrennung der abgelagerten Kohlenstoffmengen wird mit Luft oder anderen sauerstoffhaltigen Gasen vorgenommen. Nach der Ausbrennung leitet man die angegebenen, annähernd auf die spätere Reaktionstemperatur vorerhitzten Luftmengen über den Kontakt. Die Gase strömen von oben nach unten durch die Kontaktmasse, eine Gasbewegungsrichtung, die zweckmäßig auch bei der Kohlenwasserstoffumwandlung Anwendung findet. Bei umgekehrter Strömungsrichtung oder auch bei horizontaler Gasführung mit Hilfe von im Kontakt liegenden Verteilungsrohren setzt die auftretende Kontaktbewegung der erforderlichen Luftgeschwindigkeit sehr bald eine Grenze.

Es ist zweckmäßig, die Luft möglichst genau mit derjenigen Temperatur auf den Kontakt auftreffen zu lassen, die das Kontaktbett an der Eintrittsstelle der umzusetzenden Kohlenwasserstoffe aufweisen soll. Durch die aufgeblasene Luft entsteht zuerst eine Verbrennungswärme, die das Kontaktbett über die für die Reaktion notwendige Temperatur hinaus erhitzt. Beim Durchblasen mit Luft stellt sich dann von selbst ein von der Gaseintritts- nach der Austrittsseite gerichtetes Temperaturgefälle 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 Aromatisierung gezeigt hat, daß diese Reaktionen am günstigsten verlaufen, wenn die Temperatur des Kon-

taktes auf dem Reaktionswege allmählich ansteigt. Durch geeignete Bestimmung von Luftmenge, Luftgeschwindigkeit und Blasezeit läßt sich die Form dieser Temperaturkurve in weiten Grenzen auf die jeweils erforderlichen Betriebsverhältnisse einstellen.

Mit der beanspruchten Maßnahme können auch andere während der Kontaktregenerierung auftretende Wärmestörungen, wie Hydratisationswärme oder Reduktionswärme, ausgeglichen werden.

Weitere Einzelheiten sind aus den nachstehenden Ausführungsbeispielen ersichtlich.

#### Ausführungsbeispiel 1

Durch ein Reaktionsgefäß von 1 m Durchmesser und 2 m Höhe, das mit einer Mischung von 490 Liter eines aus Aluminiumoxyd und Chromoxyd bestehenden und mit Nickel und Mangan aktivierten Aromatisierungskontaktes von 3 bis 4 mm Korngröße und außerdem mit 910 Liter Schamotte material von gleicher, zweckmäßig aber etwas größerer Körnung gefüllt war, leitete man unter normalem Druck je Reaktionsperiode 49 Liter auf Reaktionstemperatur vorgewärmtes Schwebbenzin, das einen zwischen 100 und 200° liegenden Siedepunkt aufwies. Die Temperaturen im Reaktionsgefäß lagen zu Beginn der Reaktion oben bei etwa 450° und unten bei etwa 300°, so daß die Temperatur in Richtung des Gasdurchflusses anstieg. Nach 30 Minuten wurde die Reaktion unterbrochen. Infolge der verbrauchten Reaktionswärme waren die Temperaturen im oberen Teil des Apparates auf etwa 430° und unten auf etwa 480° gefallen. Das anfallende Flüssigkeitsprodukt wies einen Aromatengehalt von 46 Volumprozent auf.

Statt bei normalem Druck konnte die Reaktion auch bei höherem oder vermindertem Druck durchgeführt werden.

Nach Beendigung der Reaktionsperiode wurde zur Ausspülung von Reaktionsresten zunächst 3 Minuten lang Rauchgas mit einer stündlichen Strömungsgeschwindigkeit von 200 cbm durchgeblasen. Zur Ausbrennung des abgelagerten Kohlenstoffs leitete man sodann stündlich 620 cbm Luft durch das Kontaktbett, was einer Strömungsgeschwindigkeit von annähernd 285 cbm Luft je Kubikmeter Kontaktfüllung entsprach. Da infolge des obenerwähnten Temperaturgefälles die in den verschiedenen Lagen des Kontaktes während der Reaktion abgeschiedenen Kohlenstoffmengen praktisch gleich groß waren, erhöhten sich dabei alle Temperaturen im Reaktionsgefäß gleichmäßig um etwa 30°, und zwar so, daß innerhalb kurzer Zeit zunächst die oberste und dann die darunterliegenden Meßstellen höhere Temperaturen anzeigten.

Die Luft wurde mit einer Temperatur von 450° auf den Kontakt gegeben. Nach 15 Minuten Luftblasezeit hatten sich die Temperaturen wieder auf die alten Werte von 450 bis 500° eingestellt. Nach einer weiteren Rauchgasspülung von 2 Minuten wurde zur Reduktion des Kontaktes Wasserstoff mit derselben Strömungsgeschwindigkeit durchgeleitet. Infolge Wasserstoffverbrennung trat wiederum eine Kontakttemperaturerhöhung von etwa 5 bis 7° ein, die aber durch die etwa 10 Minuten lang dauernde Wasserstoffblasezeit wieder ausgeglichen wurde, so daß zu Beginn der Reaktion die Kontakttemperaturen in Richtung der Benzinbeaufschlagung wieder zwischen 450 und 500° lagen. Die Kontaktregenerierung einschließlich der Temperaturausgleichung beanspruchte ebenso wie die Reaktion eine Zeit von etwa 30 Minuten.

Auch bei der Regenerierung konnte 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 Liter eines aus Aluminiumhydroxidsilikat bzw. aktivierter Bleicherde von beispielsweise 2 bis 3 mm Korngröße bestehenden Spaltkatalysators gefüllt war, leitete man in der Reaktionsperiode 90 Liter einer auf Reaktionstemperatur vorgewärmten Dieselölfraktion, deren Siedepunkt zwischen 180 und 220° lag. Gleichzeitig wurden 90 kg Dampf bei annähernd atmosphärischem Druck durchgeleitet. Die Temperaturen im Reaktionsgefäß lagen bei Beginn der Reaktion oben bei etwa 450° und unten im Apparat bei etwa 500°, sie stiegen also in Richtung des Gasdurchflusses an. Nach 30 Minuten wurde die Reaktion unterbrochen. Die Temperaturen waren in Richtung des Benzindurchflusses infolge der verbrauchten Reaktionswärme auf etwa 410 bis 460° gesunken. Die Aufspaltung belief sich auf etwa 50 Gewichtsprozent.

Zur Ausspülung der Reaktionsprodukte wurde etwa 2 Minuten lang nur mit Dampf durchgeblasen. Anschließend erfolgte die Ausbrennung des auf dem Kontakt abgeschiedenen Kohlenstoffs. Hierzu wurde Luft mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 620 cbm/h zusammen mit Dampf, der in einer Menge von 180 kg/h beigegeben war, über den Kontakt geleitet. Auch hier stiegen alle Temperaturmeßstellen gleichmäßig an, und zwar um den Betrag von etwa 60 bis 65°. Zur Wiederherstellung der zu Beginn der Reaktion erforderlichen Temperatureinstellung von 450 bis 500° mußte insgesamt etwa 25 Minuten lang mit Luftdampfgemisch gefahren werden. Nach abermaliger kurzer Dampfzwischenblasezeit war nach einer insgesamt 30 Minuten dauernden Regenerierung der Kontakt für den Reaktionsbeginn wieder fertig.

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

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur katalytischen Spaltung, Dhydrierung oder Aromatisierung von Kohlenwasserstoffölen, wobei der in der Reaktionsperiode auf den Kontakt abgeschiedene Kohlenstoff in einer nachfolgenden Regenerierungsperiode ausgebrannt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Regenerierung mit annähernd auf Reaktionstemperatur erhitzter Luft, die von oben nach unten durch die Kontaktkammern geblasen wird, bei einem Durchsatz von 285 bis 855 cbm Luft je Kubikmeter Kontaktfüllung und Stunde vorgenommen wird und die Reaktionsperiode nur so lang bemessen wird, daß die abgeschiedene Kohlenstoffmenge bei der Regenerierung nur eine geringe, nicht über 60 bis 80° hinausgehende mittlere Kontakterhitzung bewirkt.