

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM  
22. JUNI 1943

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

Nr 736528

KLASSE 12g GRUPPE 401

I 65213 IVb/12g

2676

\* Dr. Mathias Pier in Heidelberg, Dr. Ernst Donath in Mannheim  
und Dr. Wilhelm Michael in Ludwigshafen, Rhein, \*

sind als Erfinder genannt worden.

I. G. Farbenindustrie AG. in Frankfurt, Main

Verfahren zur Wiederbelebung von Katalysatoren durch Behandlung  
mit sauerstoffhaltigen Gasen bei erhöhter Temperatur

Patentiert im Deutschen Reich vom 21. Juli 1939 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 13. Mai 1943

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden,  
daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll.

Bei der Wiederbelebung gebrauchter Katalysatoren mit sauerstoffhaltigen Gasen treten durch die Umsetzung der auf den Katalysatoren abgeschiedenen Stoffe, insbesondere Kohlenstoff oder kohlenstoffhaltiger Stoffe, leicht unerwünscht hohe Temperaturen auf, die für die Wirksamkeit des Katalysators sehr schädlich sein können. Man hat schon vorgeschlagen, die wiederzubelebenden Katalysatoren mit nur wenig Sauerstoff enthaltenden Gasen, insbesondere verdünnter Luft, zu behandeln. Die in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben aber meist eine beträchtliche Verzögerung der Wiederbelebung, die für eine fortlaufende Durchführung der gewünschten Umsetzung unter Wiederverwendung der Katalysatoren sehr hinderlich sein kann. Dies gilt auch für diejenigen Versuche,

bei denen man zu Beginn der Wiederbelebung mit sehr sauerstoffarmen Gasen (von etwa nur 2 bis 5% Sauerstoffgehalt) gearbeitet hat und erst nachträglich, wenn der größte Teil der kohlenstoffhaltigen Reste im Katalysator verbrannt war und damit die Gefahr der Überhitzung nicht mehr bestand, den Sauerstoffgehalt erhöht hat. Auch bei dieser Arbeitsweise, bei der der Sauerstoffgehalt nie so hoch ist, daß unter den sonst üblicherweise eingehaltenen Bedingungen eine unerwünschte Temperaturerhöhung eintritt, wird die Wiederbelebung wegen der anfänglichen Anwendung eines sehr sauerstoffarmen Gases sehr verzögert.

Es wurde nun gefunden, daß man die Wiederbelebung gebrauchter Katalysatoren mit sauerstoffhaltigen Gasen bei erhöhter Tempe-

Lage

ratur in einfacher Weise unter Vermeidung unerwünschter Temperaturerhöhungen und ohne wesentliche Verzögerung, viel schneller als mit Luft allein, durchführen kann, wenn man ein vorerhitztes Gas mit einem begrenzten, aber so hohen Gehalt an Sauerstoff, daß unter gewöhnlichen Bedingungen der Katalysator unerwünscht hochehitzt würde, mit einer derartig hohen Geschwindigkeit durch den Katalysatorraum leitet, daß die entstandene Wärme ohne unerwünschte Erhöhung der Temperatur durch das Gas selbst aus dem Katalysatorraum herausgetragen wird und den Hauptteil des austretenden Gases nach Kühlen bis etwa auf die am Eintritt in den Katalysatorraum herrschende Temperatur in diesen wieder zurückleitet, während man fortlaufend oder in zeitlichen Abständen ein sauerstoffhaltiges Frischgas zuführt und entsprechende Mengen von den aus dem Katalysatorraum austretenden Gasen abtrennt.

Zweckmäßig hat das Gas, namentlich im ersten Teil des Wiederbehebungsvorgangs, einen geringeren Sauerstoffgehalt als Luft, da es sonst auch bei hoher Geschwindigkeit zu einer zu starken Verbrennung und damit zu einer unerwünschten Temperatursteigerung Anlaß geben könnte. Hat das Umwälzgas nur einen geringen Sauerstoffgehalt, so kann ihm vor Eintritt in die Katalysatorschicht verhältnismäßig sauerstoffreiches Gas, z. B. Luft oder sauerstoffreicherer Gas als Luft, zugeführt werden, wobei das Verhältnis der je Zeiteinheit zurückgeführten Mengen der Abgase zu der Menge des neu zugeführten Gases derartig sein muß, daß der Sauerstoffgehalt des Gemisches nicht so groß ist, daß die gewünschte Temperatur überschritten wird.

Wenn die Katalysatoren im Umsetzungsraum fest angeordnet sind, so beläßt man sie in diesem und schiebt nach einem gewissen Rückgang ihrer Wirksamkeit die sauerstoffhaltigen Gase in der beschriebenen Weise durch diesen Raum. Arbeitet man dagegen mit einem bewegten Katalysator, z. B. einem in den umzusetzenden Stoffen suspendierten Katalysator, so bringt man ihn zur Wiederbehebung in ein besonderes Gefäß. Ebenso kann man einen lose in den Umsetzungsraum eingefüllten Katalysator behandeln. Die Zuführung des gebrauchten Katalysators zu diesem Gefäß kann ebenso wie das Ausbringen nach zeitlichen Abständen oder fortlaufend, z. B. durch Schleusen, erfolgen.

Das Verfahren ist für die Regenerierung der verschiedensten Katalysatoren nach deren Verwendung bei den verschiedensten Umsetzungen anwendbar. Insbesondere kommt es für die Wiederbehebung von Katalysatoren in Betracht, die für Umsetzungen kohlenstoffhaltiger Stoffe, wie z. B. die Spaltung höher-

siedender Kohlenwasserstoffe, die Druckhydrierung, die raffinierende Hydrierung von Ölen, die Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe und die Herstellung von Kohlenwasserstoffen oder ihrer Derivate durch Umwandlung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff, verwendet wurden. Für die beschriebene Wiederbehebung sind Katalysatoren sehr geeignet, die Träger, wie Bleicherde, Bauxit, Tonerde, Magnesit, Kieselgur, aktive Kieselsäure oder künstlich hergestellte Silikate, z. B. Aluminiumsilikat, enthalten oder aus diesen Stoffen bestehen.

Als Wiederbehebungsgase verwendet man am besten Luft, die zu Beginn der Behandlung vorteilhaft mit inerten Gasen, wie Stickstoff, Wasserdampf oder Kohlensäure, verdünnt wird.

Die Behandlung wird im allgemeinen bei Temperaturen unter  $650^{\circ}\text{C}$ , vorteilhaft bei  $400$  bis  $550^{\circ}\text{C}$ , und bei gewöhnlichem oder auch leicht erhöhtem Druck durchgeführt.

Die Geschwindigkeit, mit der die sauerstoffhaltigen Gase durch die Katalysatorschicht geführt werden, wird so eingestellt, daß in der Schicht eine Temperaturerhöhung von höchstens  $50^{\circ}\text{C}$ , zweckmäßig von  $15$  bis  $30^{\circ}\text{C}$  oder weniger als  $15^{\circ}\text{C}$ , auftritt. Die Menge des in der Zeiteinheit ungewälzten Gases beträgt im allgemeinen mehr als das zofache, vorzugsweise das  $30$ - bis  $200$ fache oder auch mehr der in der gleichen Zeit zugeführten Luftmenge.

Die Abkühlung der austretenden Abgase bis auf eine Temperatur, die etwa der am Eintritt in die Katalysatorschicht herrschenden Temperatur entspricht, wird am einfachsten durch Leiten der Abgase durch einen Kühler erreicht, der z. B. so eingerichtet sein kann, daß gleichzeitig Hochdruckdampf erzeugt wird. Die aus dem Kreislaufgas fortlaufend oder nach zeitlichen Abständen abgetrennten Mengen Gas können einer beliebigen Verwendung, insbesondere zur Nutzbarmachung der in ihnen enthaltenen Wärme, zugeführt werden. Bei dem Verfahren wird somit die durch die Verbrennung kohlenstoffhaltiger oder anderer verbrennbarer Abscheidungen auf dem Katalysator entstehende Wärme praktisch vollständig durch das Gas selbst aus dem Regenerationsraum herausgetragen und außerhalb desselben abgegeben.

Infolge der durch das Umwälzen hervorgerufenen starken Durchmischung kann die Temperatur des Gases über den ganzen Querschnitt des Regenerationsgefäßes vollkommen gleichmäßig gehalten werden, und lediglich in der Strömungsrichtung des Gases tritt eine durch die fortschreitende Umsetzung erzeugte Temperatursteigerung ein, deren Größe man aber durch Wahl des Sauerstoffgehalts und

der Verweilzeit im Regenerationsraum, also durch Einstellung der Umwälzgeschwindigkeit, und auch durch Bemessen der Höhe der Katalysatorschicht, den Erfordernissen anpassen kann.

Um die Umwälzarbeit klein zu halten, ist es im allgemeinen zweckmäßig, die Katalysatorschicht niedrig zu wählen und ihr dafür eine größere Ausdehnung in der Breite zu geben. Man kann zur Verringerung der Umwälzarbeit den Regenerationsofen durch Zwischenwände in mehrere Kammern unterteilen, deren jede mit Katalysator beschickt ist, und die Zufuhr des Gases auf die einzelnen Kammern verteilen und die Abgase aus jeder Kammer unmittelbar abziehen. Es kann auch vorteilhaft sein, das Umwälzen der Gase mit der Zugabe von Frischgas in den Regenerationsofen an ihrer Stelle hinter dem Eintritt der Umwälgase in den Ofen und vor ihrem Austritt aus diesem, z. B. zwischen zwei Katalysatorschichten, zu verbinden; in diesem Falle wird das in einer Katalysatorschicht erwärmte Umwälgas durch das zugemischte Gas, z. B. einen stärker als das Umwälgas abgekühlten Teil der austretenden Gase, auf die ursprüngliche Eingangstemperatur gekühlt, worauf der Gasstrom in die nächste Katalysatorschicht eintritt. Diese Maßnahme kann wiederholt werden.

Im Laufe der Wiederbelebung nimmt die Reaktionsfähigkeit und Menge des zu verbrennenden Kohlenstoffs ab. Um trotzdem je Zeiteinheit möglichst viel Kohlenstoff zu verbrennen, ist es vorteilhaft, mit dem Fortschreiten der Wiederbelebung den Sauerstoffgehalt des Umwälgases zu erhöhen. Im gleichen Sinn wirkt eine Erhöhung der Wiederbelebungstemperatur oder eine Kombination dieser beiden Maßnahmen. Nach Beendigung der Wiederbelebung kann der Katalysator durch das Umwälgas sehr schnell wieder auf Reaktionstemperatur gebracht werden. Durch Absperrn der Frischgaszufuhr erhält man ein für den Beginn der nächsten Wiederbelebung geeignetes sauerstoffarmes Gas.

Durch engen Zusammenbau von Katalysatorraum, Gasumwälzgebläse und Umwälgaskühlung kann man die für die Umwälzung nötige Druckdifferenz und den Energieverbrauch klein halten. Vorteilhaft schließt man ein Umwälzgebläse an mindestens zwei Katalysatorräumen, von denen stets mindestens eine in Betrieb ist, während in mindestens einer der Katalysator wiederbelebt wird.

Es wurde zwar auch schon ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem Kohlenwasserstofföle in der Weise gespalten werden, daß man ihre Dämpfe mit solcher Geschwindigkeit durch eine Schicht eines gekörnten Katalysators leitet, daß die Katalysatorkörner in schnell

vibrierende Bewegung kommen und auch die anschließende Wiederbelebung des Katalysators mit Sauerstoffverbindungen enthaltenden Gasen in entsprechender Weise geschieht. Die aus diesem Vorschlag ableitbaren Werte für die Durchsatzgeschwindigkeit sind aber um ein Vielfaches kleiner als die im vorliegenden Fall bei der Wiederbelebung eingehaltenen Durchsatzgeschwindigkeiten. Außerdem ist von einem Zurückbleiben der austretenden Gase nach Köhlen bis auf die am Eintritt in den Katalysatorraum herrschende Temperatur, was in Verbindung mit dem schnellen Durchleiten das Herausragen der im Katalysatorraum entstandenen Wärme ohne unerwünschte Temperaturerhöhung unter Beibehaltung einer leicht überwachbaren Oxydationswirkung der Gase ermöglicht, nichts gesagt.

### Beispiel

Ein schweres, über 300° siedendes Gasöl vom spezifischen Gewicht 0,922 wird verdampft und mit einem aktivierten Bleicherdekatalysator bei 470° gespalten. Nach 1/2 Stunde läßt die Wirksamkeit des Katalysators nach; in dieser Zeit hat der Katalysator je Liter Katalysatorraum 84 g Kohlenstoff aufgenommen. Die Ölzufuhr wird dann abgestellt, und die Öldämpfe werden mit Stickstoff aus dem Katalysatorraum ausgeblasen. Hierauf setzt man das Gasumwälzgebläse in Gang, leitet im Kreislauf etwa 600 Liter Gas je Minute und Liter Katalysator durch den Katalysatorraum und führt gleichzeitig je Minute und Liter Katalysatorraum 20 Liter Luft als Frischgas zu. Die Kühlung des Umwälgases in dem Abhitzekessel wird durch Wasserzufuhr so geregelt, daß die nach sehr kurzer Zeit erreichte Temperatur von 520° beim Austritt des Gases aus dem Katalysatorraum auf 495° beim Eintritt des Gases in diesen Raum herabgesetzt wird. Nach 5 Minuten wird die Luftzufuhr auf 30 Liter je Minute und Liter Katalysatorraum erhöht und eine entsprechende Menge Umwälgas entfernt. Im Laufe der Wiederbelebung wird mit dem Nachlassen der Gefahr unerwünschter Temperaturerhöhung durch zu starke Verbrennung die Luftwege auf 40 Liter je Minute und Liter Katalysator erhöht. Die Temperatur beim Eintritt des Gases kann dabei durch weniger starke Kühlung auf 515° erhöht werden, ohne daß die Temperatur beim Austritt des Gases auf über 540° steigt. Nach 28 Minuten ist die Wiederbelebung fast beendet, der Katalysator kühlt schnell auf 470° ab, worauf die Gasumwälzung abgestellt wird. Im Katalysatorraum noch vorhandene Mengen Sauerstoff werden durch Spülen mit Stickstoff entfernt. Der Katalysator kann

dann erneut zur Umsetzung von Öl verwendet werden.

Auf diese Weise ist durch die einfache Regelung der geringen Frischluftmenge und der Kühlung im Abhitzekessel eine sichere Temperaturerregung und eine schnelle Wiederbelebung möglich, ohne daß große Gasmengen auf einen geeigneten Sauerstoffgehalt und eine geeignete Temperatur eingestellt werden müssen.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Wiederbelebung von Katalysatoren durch Behandlung mit sauerstoffhaltigen Gasen bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß man ein solches Gas mit einem begrenzten, aber so hohen Gehalt an Sauerstoff, daß unter gewöhnlichen Bedingungen der

Katalysator unerwünscht hoch erhitzt würde, mit einer derartig hohen Geschwindigkeit durch den Katalysatorraum leitet, daß die entstandene Wärme ohne unerwünschte Erhöhung der Temperatur durch das Gas selbst aus dem Katalysatorraum herausgetragen wird, und daß man den Hauptanteil des austretenden Gases nach Kühlen bis etwa auf die am Eintritt in den Katalysatorraum herrschende Temperatur in diesen wieder zurückleitet, während fortlaufend oder in zeitlichen Abständen ein sauerstoffhaltiges Frischgas zugeführt wird und entsprechende Mengen von dem aus dem Katalysatorraum austretenden Gas abgetrennt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man während des Umpumpens der Gase deren Sauerstoffgehalt erhöht.