

Oberhausen-Holteln, 29. März 1944

B II a
B II c

Verfahren zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen
unter Aromatenbildung

Für die technische Durchführung der katalytischen Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen paraffinischer und naphthenischer Natur ist eine außerordentliche Zahl von Vorschlägen gemacht worden, um der Schwierigkeiten Herr zu werden, die sich aus der Abscheidung von Kohlenstoff bei der Reaktion ergaben, der die Aktivität des Kontakts wesentlich herabsetzt. Gleichzeitig besteht für die technische Durchführung der Aromatisierung das Problem der einfachen Zuführung der notwendigen Wärme für die stark wärmeverbrauchende Reaktion. Die Anwendung der in derartigen Fällen in der Technik meist angewandten Maßnahme, die Wärmeregulierung durch in Rohren geführte wärmeabgebende Medien zu bewirken, ist im vorliegenden Fall wenig ratsam, da fast alle bekannten Metalllegierungen gewisse störende Einflüsse auf die Reaktion haben, indem sie entweder bei den verhältnismäßig hohen Temperaturen, die diese Reaktion erfordert, zur Bildung von Nebenprodukten Anlaß geben oder indem sie durch den Wechsel von reduzierender und oxydierender Atmosphäre selbst zerstört werden. Es war daher erstrebenswert, die technische Durchführung in einer Weise zu gestalten, bei der der Kontakt selbst als Speicher für die Reaktionswärme benutzt und in großen und vollkommen leeren Räumen gelagert wird, wobei die Wärmeübertragung an die Reaktionsgase unmittelbar im Austausch zwischen Reaktionsgas und Kontakt erfolgt.

Nun war die Durchführung der Aromatisierung bisher durchweg auf Kontakte mit so starker Neigung zur Kohlenstoffabscheidung angewiesen, daß sowohl nach kurzer wie nach langer Beaufschlagung des Kontakts mit Benzindämpfen eine Kohlenstoffbildung in solcher Höhe eintritt, daß bei der Ausbrennung mehr Wärme entsteht, als in der Reaktion abgeführt zu werden vermag. Das bedeutet, daß der Kontakt sich von Reaktion zu Reaktion aufwärmt. Die heißeren Kontakte aber ergeben höhere Aromatengehalte. Da die Kohlenstoffablagerung auf den Kontakten etwa quadratisch von der Aromatenkonzentration abhängt, so schaukelt sich in kurzer Zeit die Temperatur im Reaktionsgefäß so hoch, daß man gezwungen

wird, auf eine die technische Durchführung außerordentlich belastende Weise abzukühlen.

Es wird im allgemeinen vorgeschlagen, diese Abkühlung durch Ueberleitung von Luft herbeizuführen. Da die Luft ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, so werden hierfür extrem große Luftmengen nötig, die zudem vorher stark angewärmt werden müssen. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß hohe Widerstände auftreten, so daß auch ein hoher Energieverbrauch für die Kontaktregeneration erforderlich ist. Weiter wurde vorgeschlagen, die Schwierigkeiten aus der hohen Wärmeentwicklung bei der Verbrennung des abgeschiedenen Kohlenstoffs dadurch zu überwinden, daß nicht reine Luft, sondern mit inerten Bestandteilen, z.B. Verbrennungsgasen, in großen Mengen gemischte Luft mit einem Wassergehalt von unterhalb 10 % verwandt wird, wobei Temperaturen von 650 bis 850° benutzt werden. Bei Durchführung des Vorschlages sind naturgemäß zusätzliche Ueberwachungsmaßnahmen zu beobachten. Außerdem ist durch seine Anwendung die Sicherheit für einen technisch befriedigenden Ablauf der Wärmeregulierung gleichfalls nicht gegeben. Versucht man, die vorstehend geschilderten Schwierigkeiten durch Vermischung des Kontakts mit inerten feuerfesten Stoffen zu vermindern, so tritt die Schwierigkeit auf, daß das inerte Material zusätzlich zu Kohlenstoffabscheidungen und auch immer zu Nebenreaktionen Anlaß gibt.

Die genaue Analyse der Wärmeentwicklung und der Wärmeabfuhr zeigt, daß im Ganzen drei Komponenten zu berücksichtigen sind:

- 1) Die Wärmebildung durch Verbrennung des Kohlenstoffs, der sich auf dem Kontakt abgelagert hat,
- 2) die Wärmebildung durch Reduktion des mit sauerstoffhaltigen Gasen von seinem Kohlenstoff befreiten Kontakts mit Wasserstoff,
- 3) der Wärmeverbrauch durch die Reaktion.

Die Kohlenstoffbildung hängt 1. von der Dauer der Reaktion, 2. von der Belastung bzw. als Funktion beider von der Beaufschlagung mit Gesamtbenzin pro Reaktion ab. Außerdem hängt sie von der Konzentration der gebildeten Aromaten ab, d.h. bei gleicher Beaufschlagung von der Temperatur, bei der die Reaktion stattfindet. Die Wärmebildung durch die Reduktion mit Wasserstoff ist praktisch nur abhängig von der Menge des Kontaktes. Sie ist somit pro kg

Kontakt als konstante Größe anzusehen, die sich lediglich etwas mit dem Alter des Kontaktes ändert. Die verbrauchte Wärme ist im wesentlichen den pro Zeiteinheit gebildeten Aromaten und sonstigen Reaktionsprodukten proportional. Der Wärmeverbrauch pro Zeiteinheit ändert sich mit der Dauer der Beaufschlagung, da der Kontakt allmählich kälter und wegen des abgeschiedenen Kohlenstoffs weniger aktiv wird und demnach bei gleichbleibender Beaufschlagung pro Zeiteinheit weniger Aromaten gebildet werden.

Es wurde gefunden, daß sehr wohl ein technisches Verfahren der Durchführung der Aromatisierung unter Ausgleich der bei der Regeneration frei werdenden Wärmemengen und des bei der Reaktion benötigten Wärmebedarfs aufgebaut werden kann. Voraussetzung hierfür war die Verfügungsmöglichkeit über Kontakte, die die Eigenschaften haben, nur so wenig Kohlenstoff abzuscheiden und andererseits nur so wenig Reduktionswärme zu liefern, daß die Summe der beiden Wärmetönungen bei genügender Ausdehnung der Reaktion von dem Wärmeverbrauch übertroffen wird. Solche Kontakte werden z.B. aus geeignetem Aluminiumoxyd von hoher Reinheit durch Verketten mit Chromnitrat, Verformung, Zersetzung unter bestimmten Temperaturen und Brennen nach den Verfahren nach DRFP (Patentmeldungen R 114 653 IVd/23b, R 114 654 IVd/23b, R 116 956 IVd/23b) der Anmelderin erhalten. Wichtig für die Erzielung einer gemäßigten Kohlenstoffabscheidung ist die Zufügung von Alkali in engen Grenzen, die sich zweckmäßig innerhalb 1 bis 2 % halten. Unterhalb dieser Mengen wird die Kohlenstoffabscheidung zu groß, während bei Anwendung von mehr Alkali die Wärmetönung bei der Reduktion mit Wasserstoff zu hoch wird.

Abbildung 1 zeigt die bei diesen Kontakten vorliegenden Verhältnisse. Die hier dargestellten Ergebnisse wurden in einem Reaktor von 1 m Durchmesser und 2 m Höhe, der mit 1000 kg Kontakt gefüllt war, bei einer Kontaktbelastung von 12 %, d.h. mit einer Beaufschlagung mit 120 l flüssigem Benzin je obm Kontakt und Stunde Reaktionszeit, erhalten. Die Durchschnitts-Reaktionstemperatur betrug dabei je nach der Länge der gewählten Reaktionszeit 455 bis 485°. Der Aromatengehalt des anfallenden Flüssigproduktes lag zwischen 30 und 60 %. Bei der Regenerierung wurde auf etwa 450° vorgewärmte Luft bzw. H₂ mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 Norm/h durch den Reaktor geleitet. Aufgetragen sind die Wärmebewegungen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer. Die Kurve a

gibt die Wärmebildung bei der Reduktion der Kontakte mit Wasserstoff an. Sie ist von der Dauer der Reaktion unabhängig. Die Kurve b zeigt die Wärme, die bei der Verbrennung der kohlenstoffhaltigen Produkte auftritt. Diese Kurve wird mit dem Verlauf der Reaktion immer flacher. Die Kurve c ergibt sich als Summe der Kurven a und b. Die Kurve d schließlich zeigt die verbrauchte Wärme. Man sieht, daß ein Ueberschneiden, d.h. ein Ausgleich zwischen entstehender und benötigter Wärme, bei einer Reaktionsdauer von etwa 30 bis 35 Minuten eintritt. Unberücksichtigt geblieben sind bei dieser Kurvendarstellung die Wärmemengen, die beim Durchgang von Benzin und Luft durch den Kontakt infolge Steigerung der Temperatur dieser Medien beim Durchtritt durch den Reaktor aus dem Ofen hinausgetragen werden. Je nach Höhe dieses Temperaturgefälles, das normalerweise zwischen 50 und 100° liegt, ergibt sich ein Ausgleich zwischen entstehender und benötigter Wärme bei einer Reaktionsdauer von 20 bis 30 Minuten.

Die Abbildung 1 vermittelt somit ein klares Bild über den erfindungsgemäß erzielten technischen Fortschritt. Sie zeigt, daß es sehr wohl möglich ist, die technische Durchführung der Aromatisierung unter Ausgleich der während der Kohlenstoffverbrennung und Reduktion erzeugten Wärme mit dem in der exothermen Reaktion benötigten Wärmebedarf zu ermöglichen. Im Gegensatz dazu verlaufen die Kurven bei den bisher verwandten Kontakten so, daß die Wärmeerzeugungskurve dauernd über der Wärmeverbrauchskurve liegt, so daß die technische Durchführung ohne zusätzliche Kühlmaßnahmen bisher nicht möglich war.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Kontakte haben den weiteren Vorzug, daß bei ihnen die bei normalen Aromatisierungskontakten beobachtete, schon oben erwähnte quadratische Abhängigkeit der Kohlenstoffbildung von der Konzentration der gebildeten Aromaten nicht mehr eintritt, so daß die Gefahr des schnellen Hochschaukelns der Temperatur nicht gegeben ist. Es gelingt jetzt, den Prozeß der Aromatisierung in einfachen großen Reaktoren ohne wärmeabführende Einbauten durchzuführen. Die Regenerierung des Kontaktes erfordert, wenn die Reaktion bei einer Temperatur von 450 bis 550° durchgeführt wird und ein Endgehalt von etwa 30 bis 60 % Aromaten erhalten wird, lediglich die Menge Luft, die für die weitgehende Ausbrennung des Kohlenstoffs erforderlich ist. Man erhält im allgemeinen eine vollständige Ausbrennung, wenn man mit einer auf ca. 400 bis 500° vorgewärmten Luft 10 Minuten lang bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 20 cm/Sek., gerechnet auf

den leeren Reaktorraum und auf die tatsächliche Gasmenge, durchbläst. Hierbei steigt die Temperatur um etwa 30° an.

Bei 20 cm/Sek. Luftgeschwindigkeit sind die Strömungswiderstände im Kontaktmaterial noch sehr klein, so daß keine besonderen Energien für die Kompression der Durchblaseluft aufzuwenden sind. Bei der dann folgenden Reduktion mit reinem Wasserstoff steigt die Temperatur des Kontaktes wiederum um ca. 30 bis 40° an, so daß insgesamt eine Temperaturerhöhung von 60 bis 70° bei der Regenerierung eintritt. Der Wasserstoff wird dabei mit etwa der gleichen Geschwindigkeit geblasen wie die Luft. Da die spezifische Wärme des Kontaktes bei etwa $0,25$ liegt, werden bei 60 bis 70° Temperatursteigerung 15 bis 18 WE/kg Kontakt gespeichert. Hierzu müssen ca. $0,9$ g Kohlenstoff/kg Kontakt ausgebrannt werden. Bei der anschließenden Reduktion werden pro kg Kontakt etwa $2,2$ g Sauerstoff durch den übergeleiteten Wasserstoff zu Wasser reduziert. Die Reaktion verbraucht unter Berücksichtigung der Kohlenstoffabscheidung und der Cracking bei Bildung von 40% Toluol aus Heptan ca. 260 WE je kg Einsatz. Demnach kann bis zum Gleichgewicht der Wärmemengen ca. $0,065$ kg Einsatz pro kg angewendeter Kontaktmasse in den Apparat gegeben werden. Dabei hat man es in der Hand, je nach den besonderen Anforderungen diese Menge in mehr oder weniger langer Zeit über den Kontakt zu leiten. Normalerweise wählt man etwa eine halbe Stunde. Die Regulierung geschieht einfach dadurch, daß die Einsatzbenzinmengen variiert werden, indem man entweder pro Zeiteinheit bei gleicher Reaktionszeit mehr Benzin aufgibt oder bei gleichbleibendem Einsatz die Reaktionszeit verlängert bzw. verkürzt. Man hat es so in der Hand, die Temperatur im Kontaktraum genau einzustellen. Auf dem beigefügten Temperaturdiagramm (Abb. 2), das einer normalen Produktionsreihe entnommen ist, sieht man die Vorgänge sehr gut verdeutlicht. Von diesen geben die beiden auf der rechten Seite geschriebenen Bänder die Temperaturverhältnisse im unteren Teil des Reaktors wieder, wobei das äußere Band die Temperatur in der Nähe der Achse des Reaktors und das innere Band die Temperatur in der Nähe der Reaktorwand darstellt. Das auf der linken Seite des Diagramms geschriebene Band zeigt die Wärmeverhältnisse im oberen Teil der Kontaktfüllung in der Nähe der Achse des Reaktors. Man sieht jeweils den scharfen Abfall der Temperaturen an allen Stellen des Reaktors bei einsetzender Reaktion, weiterhin den Anstieg bei der Kohlenstoffausbrennung und den Anstieg bei der Wasserstoffbehandlung. Die Abbildung, die einen Ausschnitt aus einer normalen Produktionsreihe darstellt, zeigt vor allem die völlige Gleichmäßigkeit des

Reaktionsablaufs und erläutert besonders deutlich den mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen wesentlichen technischen Fortschritt.

Das vorliegende Verfahren besteht somit in der Kombination der Anwendung eines Aromatisierungskontaktes mit bestimmten Eigenschaften hinsichtlich Kohlenstoffabscheidung einerseits und Oxydier- bzw. Reduzierbarkeit andererseits mit einer besonderen Durchführungsform des Aromatisierungsverfahrens, nämlich der Anwendung des Kontaktes als Wärmespeicher, wobei die Wärme aus dem Kontakt direkt ohne verfahrensfremde Wärmeübergangsflächen an die Reaktionsgase abgegeben wird. Damit ist ein ungewöhnlich einfacher Aufbau derartiger Anlagen gesichert. Für die Lagerung des Kontaktes werden im Großbetrieb ca. 15 cbm Kontaktmasse fassende, leere Töpfe benutzt, denen das Reaktionsgas von oben zugeführt wird, während durch ein zentrales Rohr die Reaktionsgase den Kontaktraum wieder verlassen. Ein derartiger einfacher Reaktor ist in Abb. 3 gezeichnet. Der topfartig ausgebildete Reaktor 1 enthält in dem genügend langen Hals 2 die Einführungsstellen 3 und 4, von denen 3 für die umzusetzenden Benzindämpfe und 4 für das sauerstoffhaltige Gas und den Wasserstoff bestimmt sind. Auf dem von dem feinmaschigen Drahtnetz 6 überdeckten gelochten Blech 5 ruht die Kontaktmasse, wobei zweckmäßig sowohl über ihr wie unter dem gelochten Blech zum Zwecke einer gleichmäßigen Gasverteilung nicht mit Masse beschickte Räume von genügender Größe frei gelassen werden. Die Fortführung der Dämpfe bzw. Gase erfolgt durch das zentral gelegene Abführungsrohr 7, das zweckmäßig in gleicher Höhe wie die untere Fläche des gelochten Bleches endet. Es kann zur leichteren Verteilung der eintretenden Gase und Dämpfe mit einer kragenähnlichen Ummantelung 8 oder auch mit einer anderen gleichartig wirkenden Einrichtung versehen sein. Zur Erleichterung der Beschickung und Entleerung ist das Mannloch 9 vorgesehen.

Die durch den Reaktor zu blasenden Luftmengen brauchen durch ein Gebläse auf nur etwa 1 bis 1,5 m Wassersäule gebracht zu werden, da der Druckverlust im Reaktor wenige 100 mm Wassersäule beträgt. Die Regenerierzeit beträgt mit Luft- und Wasserdurchblasung sowie den zwischen den einzelnen Vorgängen notwendigen Inertgasspülungen knapp eine halbe Stunde, so daß im allgemeinen mit einem Verhältnis Regenerier- : Reaktionszeit von 1 : 1 gearbeitet werden kann.

Durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird es erstmalig möglich, die technische Durchführung der Aromatisierung in einfachster Weise in großen Reaktoren ohne zusätzliche Maßnahmen und Vorrichtungen zur Wärmeregulierung zu bewirken. Der erhaltene Fortschritt wird besonders deutlich, wenn man an die komplizierten Vorschläge denkt, den Kontakt aus dem Reaktionsgefäß auszuschleusen, ihn in einem anderen besonderen Behälter zu regenerieren und ihn dann wieder bei hohen Temperaturen in das Reaktionsgefäß einzuschleusen, oder an die Vorschläge, mit ungewöhnlich großen Luftmengen zu arbeiten. Als besonders fortschrittlich ist dabei zu bezeichnen, daß die technisch außerordentlich belastende Aufteilung des Reaktionsraumes in viele Einzelrohre in Fortfall kommt, wodurch ein wesentlich einfacheres Fahren sowie Beschießen und Leeren möglich ist. Gleichzeitig sind bedeutende Einsparungen gegenüber der Verwendung von Einzelrohren gegeben, da diese in jedem Falle aus wertvollen Metalllegierungen erstellt werden müssen, die zudem bei der Eigenart der Reaktion einem großen Verschleiß unterliegen.

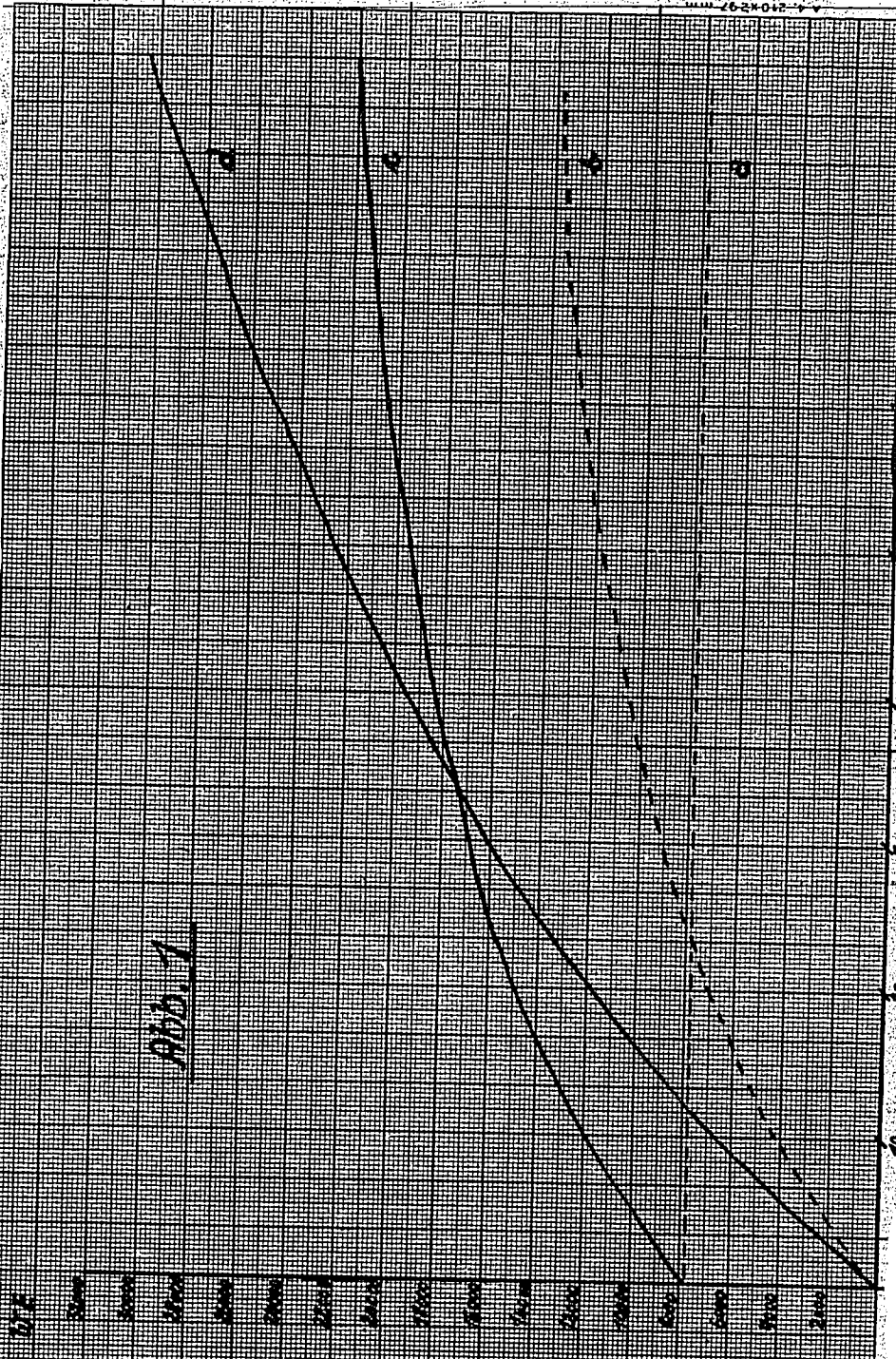
Patentanspruch

Verfahren zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen unter Aromatenbildung, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Verfahren unter Anwendung von Kontakten ausgeführt wird, die die Eigenschaft haben, bei der Reaktion nur so wenig Kohlenstoff abzuscheiden und andererseits bei der Regeneration nur so wenig Reduktionswärme zu liefern, daß die Summe der Wärmetönungen aus der Kohlenstoffverbrennung und der Reduktion durch Ueberleiten einer entsprechenden Menge an Einsatzprodukt über den Kontakt während der Reaktion durch die endothermen Vorgänge der Reaktion wieder aufgebraucht wird, wobei die Kontakte gleichzeitig ohne Anwendung von reaktionsfremden Wärmeübergangsflächen als unmittelbar mit dem Reaktionsgas im Wärmeaustausch stehende Wärmespeicher dienen.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

to Min.
Reaction

Abb. 1



100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0

10 20 30 40 50 60 70 80 90

