

Verfahren zur Ausführung der katalytischen
Kohlenwasserstoff-Spaltung.

(Text für Auslandsanmeldungen.)

R 109 295 IVd/23b vom 7. Februar 1941 (R 551)

Bei der katalytischen Spaltung von Kohlenwasserstoffen, die beispielsweise unter Benutzung von aktivierten Bleicherden, Aluminiumhydrosilikaten u.dgl. durchgeführt wird, lagern sich auf der Kontaktmasse Kohlenstoff bzw. hochkohlenstoffhaltige Verbindungen ab, welche die Kontaktaktivität soweit vermindern, dass diese Ablagerungen von Zeit zu Zeit entfernt werden müssen. Es ist bekannt, die erwähnten unerwünschten Ablagerungen unter Verwendung von Luft oder sauerstoffhaltigen Gasen auszubrennen. Hierbei treten gewisse Betriebsschwierigkeiten auf, welche von der bei der Ausbrennung entstehenden Wärme verursacht werden. Zur Abführung dieser Wärmemengen hat man bereits vorgeschlagen, die Kontaktmasse mit sehr großen Gasmengen zu durchblasen, um dabei die Ausbrennung so zu leiten, dass keine Kontaktschädigungen auftreten. Auch ausgedehnte Kühlsysteme sind bereits in der Kontaktmasse angeordnet worden, um mit ihrer Hilfe die überschüssige Wärme abzuführen.

Es wurde nun gefunden, dass man durch eine zweckmäßige Abstimmung zwischen Spaltperioden-Dauer und Ausbrennzeit diese Verbrennungswärme vollständig beherrschen und für die Spaltreaktion restlos nutzbar machen kann.

Man mußte von vorneherein annehmen, dass die Abscheidung des Kohlenstoffes auf dem Kontakt eine lineare Funktion der Zeit ist, derart, dass die im Kontakt niedergeschlagene Kohlenstoffmenge pro Zeiteinheit praktisch konstant bleibt oder eine nur unwesentliche Abweichung von dieser Gesetzmässigkeit aufweist. Es wurde jedoch beobachtet, dass die Kohlenstoff-Abscheidung tatsächlich in ganz anderer Weise verläuft. Wesentliche Mengen von Kohlenstoff bzw. hochkohlenstoffhaltigen Verbindungen scheiden sich schon in ausserordentlich kurzer Zeit auf dem Kontakt ab.

Meist ist schon nach etwa 2 Minuten eine Kohlenstoffmenge abgeschieden, die annähernd halb so groß ist als die nach

vier Stunden niedergeschlagene Menge. Im weiteren Verlauf der Spaltperiode erhält dann das erwartete Zeitgesetz Geltung, d.h. die Kohlenstoffabscheidung verläuft nunmehr proportional der Zeitdauer. Hierbei wurde beobachtet, dass der Anstieg der Kohlenstoffmenge sehr klein ist, sodass man, wenn Kohlenstoffmenge und Spaltperiodendauer graphisch aufgetragen werden, eine sehr flach verlaufende Kurve erhält.

Im Gegensatz zur Kohlenstoffabscheidung wurde für die Kohlenwasserstoff-Aufspaltung an einem von aussen nicht beheizten Kontakt, bei dem die Spaltwärme nur von der fühlbaren Wärme des Kontaktes geliefert wird, ein völlig anderer Verlauf beobachtet. Hier erfolgt in erster Annäherung die Spaltung und gleichlaufend damit die Wärmeabgabe des Kontaktes der Zeitdauer vollständig proportional. Der Proportionalitätsfaktor ist eine einfache Funktion der aufgespaltenen Kohlenwasserstoffmenge. Eine kleine Abweichung von der völlig geradlinigen Proportionalität tritt allerdings auf, weil anfangs eine etwas stärkere Aufspaltung zu beobachten ist, die im Verlauf von etwa einer Stunde langsam abklingt.

In einem Wärmemengen-Zeit-Diagramm gibt der Verbrauch an Spaltwärme ein vollkommen anderes Bild als die bei der Ausbrennung der Kohlenstoff-haltigen Niederschläge entstehenden Wärmemengen. Der erstere lässt sich durch eine gerade Linie veranschaulichen, während die letztere im wesentlichen nach Art einer logarithmischen oder auch parabolischen Kurve verläuft. Da nun die Kohlenstoffabscheidung anfangs sehr schnell und später ausserordentlich langsam verläuft, während der Wärmeverbrauch proportional der Zeitdauer vor sich geht, schneiden sich die erwähnten beiden Kurven. Ihr Schnittpunkt kennzeichnet die Stelle, an der der Wärmeverbrauch der durch die Kohlenstoffausbrennung gelieferten Verbrennungswärme gleich ist.

Erfindungsgemäß wird nun die Spaltperiode gerade im Schnittpunkt der beiden Kurven, d.h. dort abgebrochen, wo der Spaltwärmebedarf der Ausbrennungswärme-Liefermöglichkeit entspricht und damit das thermische Gleichgewicht der Anlage erreicht ist. Hierbei müssen natürlich auch die unvermeidlichen Wärmeverluste des Systems durch Strahlung u. dergl. berücksichtigt werden.

Auf der beliegenden Zeichnung ist für bestimmte Betriebsverhältnisse das zeitliche Verhältnis zwischen Spaltwärmebedarf und Ausbrennwärme-Liefermöglichkeit graphisch dargestellt. Als Abzisse ist die Spaltperioden-Dauer benutzt, während als Ordinate einerseits der Spaltwärmebedarf und andererseits die durch entstandene Kohlenstoffabscheidungen gegebene Wärmemengen-Liefermöglichkeit aufgetragen ist.

Für fünf verschiedene mit a) bis e) bezeichnete Spaltungen, bei denen die Spaltzeit fünf Minuten bzw. fünfzehn Minuten bzw. dreissig bzw. fünfundvierzig bzw. sechzig Minuten betrug, sind die jeweils nötigen Spaltwärmemengen und die Wärmemengen-Liefermöglichkeit der bis dahin entstandenen ausbrennbaren Kohlenstoffabscheidungen dargestellt. Hierbei ist die Spaltwärme durch eine schräg nach links und die Wärme-Liefermöglichkeit der Kohlenstoffausbrennung durch eine schräg nach rechts liegende Schraffierung gekennzeichnet. Die Versuche wurden in einem Kontaktapparat durchgeführt, der 100 cm Durchmesser und 200 cm Höhe aufwies und mit 1400 Ltr. aktivierter Bleicherde gefüllt war, welche deutschen Bleichtonen entstammte. Zur Spaltung kam eine zwischen 180 bis 350°C siedende Fraktion der katalytischen Kohlenoxydhydrierung. Stündlich wurden 200 Ltr. dieser Fraktion gleichzeitig mit 210 kg Wasser verdampft. Das aus Kohlenwasserstoffdampf und Wasserdampf bestehende Gemisch wurde auf 440°C erhitzt und durch den Reaktionsapparat geleitet. Die mittlere Temperatur der Kontaktfüllung belief sich auf 440°C.

Bei a) bis c) überwog die Wärme-Liefermöglichkeit der entstandenen Kohlenstoffabscheidungen den für die Spaltung jeweils benötigten Wärmebedarf. Bei d) ist die erforderliche Spaltwärme der erzielbaren Ausbrennwärme annähernd gleich, während bei e) die Ausbrennwärme zur Deckung der Spaltwärme nicht mehr ausreicht.

In der graphischen Darstellung ist der fehlende Wärmeanteil durch eine kreuzweise Schraffierung kenntlich gemacht. Durch angemessene Überhitzung der Ausgangsstoffe, d.h. dass Kohlenwasserstoffdampf-Wasserdampf-Gemisches lässt sich die fehlende Wärmemenge ausgleichen. Hierzu wird die Mischung vorher beispielsweise um etwa 20°C über die Kontakttemperatur erwärmt. Unterbleibt eine derartige Wärmezufuhr, so würde die Spaltgeschwindigkeit in

unzulässiger Weise abnehmen.

Bei a) bis c) verbleibt im Kontaktofen ein Wärmeüberschuss. Diese Überschusswärme muss aus dem Reaktionsapparat entfernt werden, da die Kontaktfüllung andernfalls in kurzer Zeit unzulässige Temperaturen annimmt. Die Überschusswärme kann z.B. mit Hilfe durchgeblasener grosser Gasmengen angeführt werden. In diesem Falle sind für a) bis c) nach der Ausbrennung zur Beseitigung der entstandenen Überschusswärmen zusätzliche Luft-Wasserdampf-Mengen von etwa 620 Ncbm/Std. Luft und 180 kg/Std. Dampf während einer Zeitdauer von etwa 10 bis 20 Minuten erforderlich. Im Fall d) dient das verwandete Wasserdampf-Luft-Gemisch nur zur Verbrennung der entstandenen Kohlenstoffabscheidungen. Die hierbei entstehende Wärme verbleibt im Kontaktofen und wird vom Katalysator aufgenommen. Eine besondere Wärmeabführende Durchblasung des Reaktionsofens erübrigt sich.

Zur reinen Ausbrennung kann man in diesem Fall mit einer geringen auf etwa 150 Ncbm/Std. abgestellten Wasserdampf-Luft-Menge arbeiten, was einer Gasgeschwindigkeit von etwa 14 cm/Sec. entspricht (gerechnet auf d. freien Apparatquerschnitt). Infolge dieser geringen Gasgeschwindigkeit entstehen nur unbedeutende Widerstände, sodass man mit verhältnismässig kleinen Gebläseleistungen auskommt. In den Fällen a) bis d) sind derartige geringe Gasgeschwindigkeiten nicht anwendbar, da die Regenerierungsperioden dann zu lange Zeit in Anspruch nehmen würden.

Die beschriebene neue Arbeitsweise, die vorstehend beispielsweise an einem aus Bleicherde bestehenden Katalysator erläutert wurde, ist für fast alle Spaltkatalysatoren geeignet, wie z.B. für synthetisch hergestellte Aluminiumhydrosilikate mit wechselndem Siliciumoxyd-Aluminiumoxyd-Verhältnis mit oder ohne Zusatz von Aktivatoren oder auch für Kontakte, die aus natürlichen aktivierten Bleicherden mit Zusätzen von Phosphorsäure, Borsäure und Kobalt bestehen.

Das zeitliche Abhängigkeitsverhältnis zwischen Spaltwärmebedarf und Ausbrennwärme-Liefermöglichkeit ändert sich mit der Kontaktdauer, dem Ausgangsmaterial und den Betriebsbedingungen (z.B. Gasdruck, Spalttemperatur, Kontaktbelastung). Erfindungsgemäss ist die Spaltperiode stets dann abubrechen, wenn unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Wärmeverluste zwischen Spaltwärme-Bedarf und Ausbrennwärme-Liefermöglichkeit

annäherndes Gleichgewicht besteht.

Besonders vorteilhaft ist die beschriebene Arbeitsweise bei der Verarbeitung von Produkten der katalytischen Kohlenoxydhydrierung, die zwischen etwa 160 bis 600°C liegen.

Patentanspruch.

Verfahren zur katalytischen Kohlenwasserstoffspaltung, dadurch gekennzeichnet, dass man die Länge der mit der Ausbrennung abwechselnden Spaltperioden derart bemisst, dass zwischen Spaltwärmebedarf und Verbrennungswärme-Liefermöglichkeit der im Kontakt zurückbleibenden kohlenstoffhaltigen Stoffe annäherndes Gleichgewicht besteht.

RUHRCHEMIE AKTIENGESellschaft.