

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Januar 2019 (31.01.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/020655 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 8/18 (2006.01) *G01N 31/10* (2006.01)
B01J 8/24 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/070090

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Juli 2018 (25.07.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
17183734.7 28. Juli 2017 (28.07.2017) EP

(71) Anmelder: HTE GMBH THE HIGH THROUGHPUT EXPERIMENTATION COMPANY [DE/DE]; Kurpfalzring 104, 69123 Heidelberg (DE).

(72) Erfinder: FIND, Josef; Waldheimer Str. 1, 83052 Bruckmühl (DE). FINGER, Kurt-Erich; Kurpfalzring 104, 69123 Heidelberg (DE). FRIESS, Markus; Kurpfalzring 104, 69123 Heidelberg (DE).

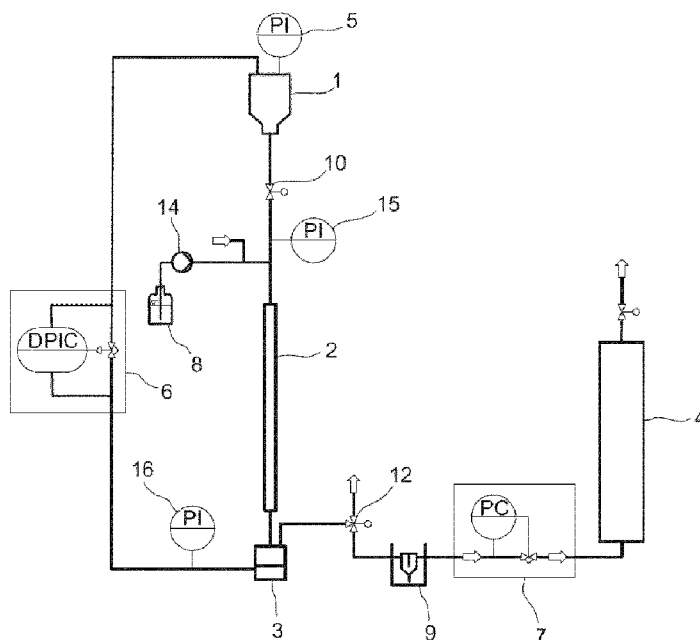
(74) Anwalt: BASF IP ASSOCIATION; BASF SE, G-FLP - C006, 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR CATALYTICALLY CONVERTING CHEMICAL SUBSTANCES AT DWELL TIMES IN THE RANGE OF 0.1-10 SECONDS

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN UMSETZUNG VON CHEMISCHEN STOFFEN BEI VERWEILZEITEN IM BEREICH VON 0,1 - 10 SEKUNDEN

Figur 1



(57) Abstract: The invention relates to a device and to a method for catalytically converting chemical substances in the presence of pulverous catalysts in a trickle-bed reactor at dwell times in the range of 0.1-10 seconds, the device comprising at least one trickle-bed reactor (2), the inlet side of which is operatively connected to at least one catalyst storage container (1) and to at least one reactant feed and the outlet side of which is operatively connected to at least one separator (3). The at least one separator (3) has at least one outlet line for leading away a product flow. The device is characterized in that the outlet line arranged on the separator (3) for leading away



WO 2019/020655 A1

SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

the product flow has a continuous valve, which is connected to a pressure-measuring sensor by means of a controller, the continuous valve and the pressure-measuring sensor forming a pressure control circuit together with a controller. The examinations performed by means of the device according to the invention and by means of the method according to the invention have higher accuracy than the devices and methods known in the prior art.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich sowohl auf eine Vorrichtung als auch auf ein Verfahren zur katalytischen Umsetzung von chemischen Stoffen in Gegenwart pulverförmiger Katalysatoren in einem Rieselbettreaktor bei Verweilzeiten im Bereich von 0,1 -10 Sekunden, wobei die Vorrichtung zu- mindest einen Rieselbettreaktor (2) umfasst, dessen Eingangsseite mit zumindest einem Katalysatorvorlagebehälter (1) sowie zumindest einer Eduktzufuhr in Wirkverbindung steht und dessen Ausgangsseite mit zumindest einem Separator (3) in Wirkverbindung steht. Derzumindest eine Separator (3) weist zumindest eine Ausgangsleitung zur Ableitung von Produktstrom auf,wobei die Vorrichtung dadurch gekennzeichnet ist, dass die an dem Separator (3) angeordnete Ausgangsleitung zur Produktstromableitung ein kontinuierlich wirkendes Ventil aufweist,welches über einen Regler mit einem Druckmesssensor verbunden ist, wobei das kontinuierlich wirkende Ventil und der Druckmesssensor mit einem Regler einen Druckregelkreis bilden.Die mittels der erfindungsgemäßen Vorrichtung und dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführten Untersuchungen weisen eine höhere Genauigkeit auf als die im Stand der Technik bekannten Vorrichtungen und Verfahren.

Vorrichtung und Verfahren zur katalytischen Umsetzung von chemischen Stoffen bei Verweilzeiten im Bereich von 0,1 - 10 Sekunden

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft den Bereich der Katalysatorforschung und Katalysatorteststände im Laborbereich, in welchem flüssige oder auch gasförmige Edukte mit pulverförmigen Feststoffkatalysatoren bei kurzen Kontaktzeiten zur Reaktion gebracht werden. Kurze Kontaktzeiten bedeutet, dass die Verweilzeit des Katalysators oder der Edukte respektive Produkte im Reaktor im Bereich von 10 0,1 bis 10 Sekunden liegt. Die Verbesserung der bestehenden Labormethoden ist von großer wirtschaftlicher und technischer Bedeutung, da die Untersuchungen mittels der Labormethoden schneller und kostengünstiger durchführbar sind als die Untersuchungen mittels Pilotanlagen. Auf der Basis der erfindungsgemäßen Vorrichtung und des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, das Prozessfenster von großtechnischen Fließbett-Reaktoren (d.h. Riser- oder Downer- 15 Reaktoren) in einer verbesserten Art und Weise zu simulieren. Der Einsatz der Erfindung ermöglicht es, bei der Entwicklung von neuen Katalysatoren und bei der Optimierung von Verfahren Zeit und Kosten zu sparen, die ansonsten für den Betrieb von größeren Pilotanlagen aufgewendet werden müssen.

20

Insbesondere bezieht sich die vorliegende Erfindung auf die Simulation des FCC-Prozesses, der großtechnisch in Riser-Reaktoren durchgeführt wird. Die mittleren großtechnischen Anlagen sind mit einer Katalysatormenge von 100 - 200 Tonnen bestückt. Eine gute Abbildung beziehungsweise Simulation des großtechnischen FCC-Prozesses lässt sich mit Pilotanlagen erzielen, die mit Riser-Reaktoren ausgestattet sind und mit Katalysatormengen von circa zwei bis zehn Kilo- 25 gramm oder mehr betrieben werden. Die Pilotanlagentests zeigen bezüglich der katalytischen Umsetzungen eine gute Übereinstimmung im Vergleich zu den großtechnisch betriebenen Anlagen, sind jedoch aufwendiger im Betrieb als Laborvorrichtungen, die mit Katalysatormengen im Bereich von 1 - 50 Gramm betrieben werden können. Zur Abbildung der großtechnischen Anlage sollte ein Verfahren im Labormaßstab mit möglichst geringen Mengen an Katalysator durchführ- 30 bar sein. Gleichzeitig sollten bei dem Laborverfahren die technischen Betriebsparameter mit möglichst hoher Genauigkeit den technischen Betriebsparametern der großtechnischen Anlage übereinstimmen. Zu den technischen Betriebsparametern zählen beispielsweise Temperatur, Kontaktzeit, WHSV (d.h. die Weight Hourly Space Velocity), Katalysator-zu-Feed-Verhältnis und der Druck.

35

Die im großtechnischen Maßstab eingesetzten FCC-Anlagen haben Riser-Reaktoren mit einer Länge von 20 - 40 Meter. Die mittleren Strömungsgeschwindigkeiten, die am Ausgang des großtechnischen Riser-Reaktors vorliegenden, liegen bei 10 - 20 Meter pro Sekunde. In Bezug auf die Laborreaktoren ist zu sagen, dass diese nur eine Länge im Bereich von 0,5 - 3 Meter aufweisen. 40 Um beim Betrieb des Laborreaktors eine Kontaktzeit einzustellen, die der Kontaktzeit in der FCC-Anlage vergleichbar ist, muss die Strömungsgeschwindigkeit des Katalysators innerhalb des La-

borreaktors viel niedriger sein als die Strömungsgeschwindigkeit des Katalysators in der FCC-Anlage. Die Strömungsgeschwindigkeit des Katalysators in der Laborapparatur liegt im Bereich von 0,5 bis 1 Meter pro Sekunde und beträgt somit nur 1/20 der Strömungsgeschwindigkeit, die in den Riser-Reaktoren von FCC-Anlagen auftritt, die großtechnisch betrieben werden.

5

Im Stand der Technik sind unterschiedliche Vorrichtungen und Verfahren bekannt, die zur Krackung von Ölen und der damit verbundenen Untersuchung von FCC-Katalysatoren eingesetzt werden. Bei den Verfahren ist zwischen denjenigen Verfahren zu differenzieren, die auf der Testung der Katalysatoren in Festbetschüttungen basieren, und denjenigen Verfahren, die auf der
10 Testung der Katalysatoren in fluidisierten Betten basieren. Ausführungen zur Untersuchung von Katalysatoren in Festbetten sind in der ASTM-Methode Nr. ASTM D-3907 aus dem Jahr 1987 zu finden. Darüber hinaus lässt sich die Testung in fluidisierten Betten in die Gruppen unterteilen, bei denen die Katalysatoren in statisch fluidisierten Betten und bei denen die Katalysatoren in dynamisch fluidisierten Betten getestet werden. Als Beispiel für die Untersuchung von FCC-Katalysatoren in statisch fluidisierten Katalysatorbetten ist die Katalysator-testungsapparatur zu nennen, die
15 von John Kayser in der US 6,069,012 beschrieben wird. Prominente Beispiele für die Testung von Katalysatoren in dynamisch fluidisierten Betten sind die Testung in Riser-Reaktoren (Steigrohr-Reaktoren) und die Testung in Downer-Reaktoren (Rieselbett-Reaktoren gemäß der Beschreibung des US-Patents US 7,378,059 B1). Darüber hinaus gibt es auch andere Reaktortypen, bei
20 denen die Katalysatoren in zirkulierenden Reaktorbetten untersucht werden.

Weiterhin ist anzumerken, dass im Stand der Technik unterschiedliche Vorrichtungen zur Testung von Feststoffkatalysatoren im Labor- und Pilotmaßstab bekannt sind. Eine Vielzahl dieser Vorrichtungen bezieht sich auf die Testung der Katalysatoren in einer statischen Anordnung, bei denen
25 die Katalysatoren zur Untersuchung in der Form von Pulvern oder Extrudaten in Festbett-packungen in einem oder mehreren Reaktionsräumen angeordnet werden. Beispielsweise wird in der WO 2012/052149 A2 eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Untersuchung von Katalysatoren mit variabler Prozessdruckeinstellung beschrieben, bei der die Feststoffkatalysatoren in einem Reaktionsraum angeordnet sind. Die reaktionsraumausgangsseitige Leistung steht mit einer Hauptleitung
30 (411) und eine Nebenleitung (311) in Wirkverbindung. Die Hauptleitung (411) steht mit einem Regelventil (61) und einer Abgasleitung (62) in Wirkverbindung und die Nebenleitung (311) steht mit einem Restriktorelement (331) und einer Analyseneinheit (34) in Wirkverbindung.

Die US 2003/0040116 A1 von Avelino Corma et al. beschreibt eine automatische Vorrichtung und ein Verfahren zur Testung von Katalysatoren, die einen Reaktionsblock (5) umfassen, der einen Satz mit Reaktionskammern (4) umfasst. Die Innenräume der Reaktionskammern sind zur Aufnahme von Katalysatoren (4) geeignet. Die Katalysatoren werden in Festbett-packungen untersucht. Die Zuführungsfluide werden unter kontrollierten Bedingungen zu den Reaktionskammern geführt. Die Reaktionskammern weisen Ableitungen auf, die mit einer Fluiddurchführung versehen
35 sind, die wiederum mit Mitteln zur Analyse (8) verbunden sind.

Die US 2010/0187158 A1 von UOP beschreibt eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Krackung von schweren Kohlenwasserstoffen im fluidisierten Zustand im Reaktor einer FCC-Anlage. Bei der

Krackung, die in einem Riser-Reaktor erfolgt, wird ein Strom aus gekracktem Produkt und Deaktiviertem-Katalysator erzeugt. Um den Deaktivierten-Katalysator von dem gekrackten Produktstrom abzutrennen, wird der Strom zunächst über eine Hauptbaugruppe zur Abtrennung und anschließend über eine nachgeschaltete Baugruppe geleitet. Bei der nachgeschalteten Baugruppe wird
5 der Strom aus gekracktem Produkt und Deaktiviertem-Katalysator durch eine Durchführung zu einer Multi-Zyklon-Abtrennvorrichtung geleitet. Die Multi-Zyklon-Abtrennvorrichtung umfasst viele Zykclone, die sich durch eine Rohrschicht erstrecken. In der US 2010/0187158 A1 werden eine Anordnung und ein Verfahren beschrieben, mit denen FCC-Anlagen gegenüber denjenigen FCC-Anlagen, die aus dem Stand der Technik bekannt sind, verbessert werden. Die Verbesserung
10 führt dazu, dass die FCC-Anlagen mit einem geringeren Inventar an Katalysatormaterial betrieben werden können. Gemäß des neuen Designs, das in der US 2010/0187158 A1 beschrieben wird, kann das Katalysatorinventar in FCC-Anlagen um 10 bis 20% reduziert werden. Somit liefert die US 2010/0187158 A1 einen Beitrag zur Verbesserung von kommerziellen FCC-Anlagen.

15 Die PCT-Anmeldung WO 01/70906 A1 von Ho-jun Kwak beschreibt ein mehrstufiges Verfahren zur Herstellung von Benzin, Kerosin und Dieselöl aus Plastikmüll. Das Verfahren erfolgt in einem kontinuierlichen Betrieb und im Produktionsmaßstab. Der Hauptteil der Reaktion erfolgt im katalytischen Cracker, wobei das Reaktionsgut über einen Rohr zum katalytischen Cracker transportiert wird. Somit handelt es sich um eine spezifische Vorrichtung, die für einen speziellen Zweck
20 vorgesehen ist. Bei dem Verfahren wird Plastikmüll zunächst geschreddert und in Form von einer Schmelze einer ersten katalytischen Reaktion unterzogen, bei der die Schmelze mit einem nickelhaltigen Katalysator oder einem Katalysator, der eine Nickellegierung enthält, um eine Dehydrogenierung und Zersetzung vorzunehmen. Die resultierende Schmelze wird zur Krackung einer zweiten katalytischen Stufe unterzogen, um dabei auch benzinhaltigen Fraktionen in mehreren
25 Fraktionen herzustellen. Anschließend erfolgt eine Fraktionierung des gekrackten Materials, in eine benzinhaltige, eine kerosinhaltige und eine Dieselfraktion.

Das Gebiet der vorliegenden Erfindung betrifft die Testung von Katalysatoren in dynamisch fluidisierten Katalysatorbetten, um die Kontaktzeiten zwischen dem Katalysator und dem Feed dem
30 großtechnischen Verfahren möglichst ähnlich zu gestalten. Ein Vorteil bei der Testung in dynamisch fluidisierten Katalysatorbetten gegenüber der Testung in Festbetten ist dadurch gegeben, dass das Öl im Eingangsbereich des Reaktors stets mit frischem Katalysator in Kontakt gebracht werden kann. Innerhalb des Festbettreaktors ist die Katalysatoroberfläche nach einer Startzeit von einigen wenigen Sekunden mit Koks belegt und daher deaktiviert. Das nach der Startzeit in
35 den Festbettreaktor eingeführte Öl wird mit einem Katalysator kontaktiert, dessen Oberfläche mit Koks belegt ist.

In der US 7,378,059 B1 beschreiben Corma et al. eine Vorrichtung, die einen Rieselbettreaktor umfasst. Mittels der Vorrichtung lassen sich Experimente durchführen, bei denen kurze Kontaktzeiten zwischen Feed und Katalysator realisiert werden. Die in der US 7,378,059 B1 offenbarte
40 Vorrichtung eignet sich zur Untersuchung von schnell deaktivierenden Katalysatoren. Der Kataly-

sator befindet sich in einem temperierten Vorlagegefäß, das an den Eingang des Rieselbettreaktors angeschlossen ist. In der US 7,378,059 B1 wird der Begriff Rieselbettreaktor als down transported flow reactor und in der deutschen Übersetzung – d.h. der DE 60 210 665 T2 - als ein abwärts transportierender Strömungsreaktor bezeichnet. Gleichzeitig ist auch eine Feedzuführung an den Reaktoreingang angeschlossen. Bei der Durchführung des Verfahrens werden der erhitzte Katalysator und der Feed in Gegenwart eines Trägergases in den Eingangsbereich des Reaktors eingeführt und anschließend stromabwärts nach unten durch den Reaktionsraum zum Reaktorausgang geleitet. Der Ausgang des Reaktors ist an einen Katalysatorabscheider angeschlossen und der durch den Reaktor geleitete Katalysator wird von vom Ausgang des Reaktors in den Katalysatorabscheider überführt. In dem Katalysatorabscheider wird der Katalysator im fluidisierten Zustand gehalten, wobei die Fluidisierung durch die Zufuhr von einem Inertgas (beispielsweise Stickstoff) erfolgt, dass durch einen porösen Zwischenboden in den Innenraum des Katalysatorabscheiders eingeführt wird. Der Katalysatorabscheider ist an eine Ausgangsleitung angeschlossen, die eine Ableitung der Produkte beziehungsweise des Gemisches aus Produkten, Trägergas und Spülgas sowie der flüchtigen Feedkomponenten ermöglicht. Die aus dem Katalysatorabscheider austretenden Produktfluide werden zunächst zum Flüssigkeitsabscheider und weiter zu einem Gassammelbehälter geführt. Zur Auswertung des Versuchs werden die im Flüssigkeitsabscheider und die im Gasabscheider aufgenommenen Produkte quantitativ bestimmt. Darüber hinaus wird der Restgehalt an Koks auf dem Katalysator bestimmt, der noch nach dem Austreiben der flüchtigen Produktkomponenten auf der Katalysatoroberfläche haften geblieben sind.

Eine der erfindungsgemäßen Aufgaben ist es, eine Vorrichtung und ein Verfahren bereitzustellen, mit dem die Untersuchung von FCC-Katalysatoren im Labor verbessert wird. Eine Anforderung ist es auch, dass sich die Vorrichtung und das Verfahren für Durchführung von Untersuchungen bei kurzen Kontaktzeiten geeignet sein sollten. Die für die Durchführung des Verfahrens verwendete Vorrichtung sollte die Dimension von bisher eingesetzten Vorrichtungen und Verfahren nicht wesentlich überschreiten. Darüber hinaus sollte ein vielseitiges Testverfahren bereitgestellt werden, dass in unterschiedlichen Bereichen der technischen Katalysatorforschung zum Einsatz gebracht werden kann.

Die vorliegend genannten Aufgaben konnten dadurch gelöst werden, dass eine Vorrichtung zur katalytischen Umsetzungen von chemischen Stoffen in Gegenwart pulverförmigen Katalysatoren in einem Rieselbettreaktor bei Verweilzeiten im Bereich von 0,1 - 10 Sekunden bereitgestellt wird, wobei die Vorrichtung zumindest einen Rieselbettreaktor (2) umfasst, dessen Eingangsseite mit zumindest einem Katalysatorvorlagebehälter (1) sowie zumindest einer Eduktzufuhr in Wirkverbindung steht und dessen Ausgangsseite mit zumindest einem Separator (3) in Wirkverbindung steht; der zumindest eine Separator (3) weist zumindest eine Ausgangsleitung zur Ableitung von Produktstrom auf, wobei die Vorrichtung dadurch gekennzeichnet ist, dass die an dem Separator (3) angeordnete Ausgangsleitung zur Produktstromableitung ein kontinuierlich wirkendes Ventil aufweist, welches über einen Regler mit einem Druckmesssensoren verbunden ist, wobei das kontinuierlich wirkende Ventil und der Druckmesssensor mit einem Regler einen Druckregelkreis bildet.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Vorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysatorvorlagebehälter (1) und der Separator (3) eine Wirkverbindung aufweisen, die mit einem Differenzdruckregler (6) ausgestattet ist, der ein kontinuierlich wirkendes Ventil ansteuert, wobei die Ausgangsseite des Ventils entweder eine Verbindungsleitung zum Separator (3) oder eine Abluftleitung (19) aufweist; im Fall, dass die Ausgangsseite des Ventils eine Abluftleitung (19) aufweist, so ist der Separator (3) mit einer Gaszufuhr (18) ausgestattet und der Teil der Wirkverbindung von dem Differenzdruckregler (6) und dem Separator (3) ist an den Druckmesssensor des Differenzdruckreglers (6) angeschlossen.

Der Differenzdruckregler (6) ermöglicht es, dass ein definiertes Druckgefälle zwischen dem Katalysatorvorlagegefäß (1) und dem Rieselbettreaktor (2) besteht. In dieser bevorzugten Ausführungsform dient das Druckgefälle als Triebkraft, um den Katalysator aus dem Katalysatorvorlagegefäß (1) in den Rieselbettreaktor (2) zu überführen. Der Druckregelkreis umfasst ein kontinuierlich wirkendes Ventil mit einem Eingang und einem Ausgang, wobei der Eingang mit dem Katalysatorvorlagebehälter (1) in Wirkverbindung steht und der Ausgang mit dem Separator (3) oder dessen Gaszufuhr (18). In einer alternativen Ausgestaltungsform der Vorrichtung ist es möglich, dass der Ausgang des kontinuierlich wirkenden Ventils des Differenzdruckreglers (6) mit einer Abluftleitung (19) in Wirkverbindung steht. Diese Ausgestaltungsform wird in der Figur 2.d gezeigt. Das kontinuierlich wirkende Ventil wird von einem Differenzdruckregler (6) angesteuert, wobei der Differenzdruckregler (6) seine Istwerte aus dem Innenbereich des Katalysatorvorlagegefäßes (1) und aus einem Bereich bezieht, der in direkter Verbindung mit dem Rieselbettreaktor (2) steht.

In der Ausgangsleitung, die den Separator (3) mit dem Gassammelbehälter (4) verbindet, befindet sich ein Druckregler (7), dessen kontinuierlich wirkendes Ventil von einem Regler angesteuert wird. Vorzugsweise wird der Istwert des Regelkreises aus der Leitung zwischen dem Separator (3) und dem kontinuierlich wirkenden Ventil bezogen.

Gemäß den Darstellungen, die in Figur 1 und Figur 2.a gezeigt sind, ist die Druckregelung jeweils als Hauptstromregelung ausgestattet.

In einer anderen Ausführung kann die Vorrichtung mit einer Nebenstromregelung ausgestattet sein, wobei das druckregelnde Element der Nebenstromregelung in der Figur 2.b gezeigt ist. In derjenigen Ausführungsform der Vorrichtung, die mit Nebenstromregelung ausgestattet ist, wäre bei der in Figur 2.a dargestellten Vorrichtung an Stelle des Druckreglers (7) das in der Figur 2.b gezeigte Bauelement angeordnet. Bezüglich der Nebenstromdruckregelung ist festzustellen, dass die Istwerte für die Regelung in analoger Weise bezogen werden können, wie dies für die Hauptstromregelung erfolgt.

Der Begriff Regelkreis umfasst auch Überströmventil oder Membranüberströmventil.

Weiter bevorzugt ist es, dass die erfindungsgemäße Vorrichtung Mittel zur Temperierung der einzelnen Vorrichtungselemente aufweist, mit denen zumindest die Vorrichtungselemente aus der

Gruppe Katalysatorvorlagebehälter (1), Rieselbettreaktor (2) und Separator (3) unabhängig beheizbar sind. Darüber hinaus ist es bevorzugt, dass die Beheizungsanordnung des Rieselbettreaktors (2) mit mehreren Heizzonen ausgestattet ist und diese Heizzonen separat beheizt und temperiert werden können.

5

Bevorzugt ist auch, dass die Überführung des Katalysators vom Katalysatorvorlagenbehälter (1) in den Rieselbettreaktor (2) so durchgeführt wird, wie dies im US-Patent US 7,378,059 B2 beschrieben wird. Das untere Ende des Katalysatorvorlagenbehälters (1) ist trichterförmig ausgestaltet. Das Ende des Trichters ist mit einer Auslassleitung verbunden, die nur einen geringen Durchmesser aufweist. Beispielsweise ist der Durchmesser der Auslassleitung < 2 mm. Die Auslassleitung ist mit einer Gasleitungszufuhr (17) verbunden. Die permanente Zufuhr von Gas dient dazu, den Katalysator in der Auslassleitung im fluidisierten Zustand zu halten und so Verstopfungen zu vermeiden. Vom Verbindungspunkt der Auslassleitung und der Gasleitungszufuhr (17) führt eine gemeinsame Leitung zum Eingang des Rieselbettreaktors (2). In der gemeinsamen Leitung ist das Ventil (10) angeordnet. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Ventil (10) um ein Hochtemperaturventil. Durch die Betätigung des Ventils (10) kann die Katalysatorzuführung in den Rieselbettreaktor (2) gestartet und beendet werden. Der Durchmesser der Auslassleitung hat einen Einfluss auf die Dosiergeschwindigkeit an Katalysator. Weitere Parameter, durch die die Katalysatordosiergeschwindigkeit beeinflusst wird, sind durch die Höhe des Differenzdrucks, durch die Gasströmungsgeschwindigkeit und durch die Katalysatorbeschaffenheit gegeben.

20

Es sind jedoch auch weitere Ausgestaltungen der Vorrichtung denkbar, die einen kontrollierten Transfer von Katalysator aus dem Katalysatorvorlagenbehälter (1) in den Rieselbettreaktor (2) aufweisen. Beispielsweise eine Förderschnecke, die Katalysatorpulver in kontrollierter Weise aus dem Katalysatorvorlagenbehälter (1) in den Rieselbettreaktor (2) befördert. Von Bedeutung ist, dass der Katalysatorvorlagenbehälter (1) mit einer ausreichenden Menge an Katalysator befüllt wird, so dass der Behälter während der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht völlig entleert wird. In einer bevorzugten Ausführungsform der Vorrichtung ist der Katalysatorvorlagenbehälter (1) mit einer Vibrationsvorrichtung verbunden, die es ermöglicht, dass das Katalysatorpulver innerhalb des Katalysatorvorlagenbehälters (1) eine ebene Fläche bildet. In Abwesenheit der Vibrationsvorrichtung sind Störungen nicht ausgeschlossen, die daraus resultieren, dass das Katalysatorpulver aus dem Mittelbereich des Trichters schneller abfließt und dadurch zu einer kegelförmigen Mulde in der Pulverschüttung führt. Die Mulde in der Pulverschüttung kann zu einem unkontrollierten Gasdurchbruch führen, der eine gleichmäßige Katalysatordosierung verhindert.

35

Einzelne Elemente der Vorrichtung können mit Überdruckventilen ausgestattet sein. Falls innerhalb der Vorrichtung ein Überdruck auftritt, so kann durch die Überdruckventile eine Schädigung der Vorrichtung verhindert werden. In einer bevorzugten Ausführungsform sind der Katalysatorvorlagenbehälter (1) und der Separator (3) mit einem Überdruckventil versehen.

40

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das kontinuierlich wirkende Ventil im Druckregler (7) eine Wirkverbindung zu einem Druckmesssensor auf, wobei diese Wirkverbindung (21) zum Eingangsbereich des Rieselbettreaktors (2), zum Ausgangsbereich des Rieselbettreaktors (2) oder zur Ausgangsleitung zur Produktstromableitung führt. Weiterhin ist es bevorzugt, dass das kontinuierlich wirkende Ventil im Druckregler (7) mit der Ausgangsleitung zur Produktstromableitung in Wirkverbindung steht, weiter vorzugsweise ist das kontinuierliche wirkende Ventil Bestandteil von Druckregler (7).

Zusammenfassend ist zu sagen, dass das kontinuierlich wirkende Ventil, das in der Ausgangsleitung angeordnet ist, über einen Regler mit einem Druckmesssensor verbunden sein muss, um einen Regler zu bilden. Bezüglich der Verbindung mit Druckmesssensoren sind in der Figur 2.a unterschiedliche Ausführungsformen dargestellt. Bei der Wirkverbindung (2) wird der Druck-Istwert aus dem Bereich der Gaszufuhr (18) zum Separator bezogen. Bei der Wirkverbindung (21) wird der Druck-Istwert aus dem Bereich des Reaktoreingangs bezogen. Bei der Wirkverbindung (22) wird der Druck-Istwert aus dem Bereich der Ausgangsleitung bezogen, die dem Separator nachgeschaltet ist. Es sind auch Ausführungsformen möglich, die von der Darstellung in Figur 2.a abweichen. Beispielsweise kann eine Wirkverbindung (20'), die in der Figur 2.a nicht eingezeichnet ist, den Druck-Istwert aus dem Leitungsbereich beziehen, der zwischen dem Ausgang des Rieselbettreaktors und dem Separator (3) liegt.

In Bezug auf den Rieselbettreaktor (2) ist zu sagen, dass es sich hierbei vorzugsweise um einen Rohrreaktor handelt. Vorzugsweise ist der Rieselbettreaktor (2) vertikal angeordnet, wobei die Längsachse des Reaktionsrohrs senkrecht in Bezug auf horizontale Ebene steht. Die senkrechte Anordnung bedeutet, dass die Ausführbarkeit der Erfindung in keiner Weise dadurch eingeschränkt wird, dass die Längsachse des Reaktors in einem bestimmten Winkel von der vertikalen Orientierung abweicht. Denkbar ist, dass die Längsachse des Reaktors Abweichungen gegenüber der vertikalen Orientierung aufweisen kann, die 45 Grad betragen. Vorzugsweise ist die Abweichung jedoch kleiner als 30 Grad, weiter vorzugsweise kleiner als 10 Grad und insbesondere kleiner als 5 Grad. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Rieselbettreaktor (2) um einen zylinderförmigen Rohrreaktor, der eine Länge im Bereich von 0,3 – 3 m, weiter vorzugsweise von 0,5 – 2,5 m, aufweist. Vorzugsweise liegt der Durchmesser des Reaktors im Bereich von 0,3 – 10 cm, weiter vorzugsweise im Bereich von 0,5 – 5 cm und insbesondere vorzugsweise im Bereich von 0,6 – 2 cm. In weiteren Ausführungsformen ist auch eine schraubenförmig absteigend gewundene Ausbildung des Reaktionsrohrs zu nennen.

Der für die Lagerung eingesetzte Katalysatorvorlagebehälter (1) weist vorzugsweise ein Fassungsvermögen an Katalysator im Bereich von 0,1 bis 5 Liter auf, weiter vorzugsweise ist das Fassungsvermögen an Katalysator im Bereich von 0,2 bis 3,5 Liter. Im Fall von FCC-Katalysator liegt die Schüttdichte im Bereich von ca. 0,9 g/cm³. Daher können vom Katalysatorvorlagebehälter (1) – je nach der Auslegung des Behälters – etwa 0,9 – 4,5 kg aufgenommen werden. Die Dauer der Katalysatorzuführung liegt im Bereich von etwa 60 Sekunden, wobei die Katalysatordosierrate vorzugsweise im Bereich von 30 – 150 g/min liegt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren so durchgeführt, dass das Katalysatorzu-Öl-Verhältnis (Kat/Öl-Verhältnis) im Bereich von 1 – 100 liegt, weiter vorzugsweise ist das Kat/Öl-Verhältnis im Bereich von 2 – 30, darüber hinaus bevorzugt ist das Kat/Öl-Verhältnis im Bereich von 5 – 25. Bevorzugt ist es, dass jeweils mit einer Befüllung des Katalysatorvorlagebehälter (1) und einer Befüllung des Vorlagebehälters für flüssige Feeds eine Serie von Versuchen vorgenommen werden kann, die alle gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführt werden. Die technische Grundlage ist dadurch gegeben, dass die Flüssigkeitsdosierung über die Programmsteuerung vorgenommen wird und dabei gleichzeitig die Menge an dosierter Flüssigkeit erfasst wird. Die Menge an zugeführtem Katalysator lässt sich anhand einer Kalibrierung der Feststoffdosiervorrichtung oder anhand einer Auswaage des aufgefangenen Katalysators bestimmen. Weiterhin ist eine Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet ist, dass der Separator (3) eine Gaszufuhr (18) aufweist.

Darüber hinaus ist eine Ausführungsform bevorzugt, die durch eine Gaszufuhr (18) zum Separator (3) gekennzeichnet ist und bei der das vom Differenzdruckregler (6) angesteuerte Ventil mit einer Gasausgangsleitung (19) verbunden ist, wobei es sich hierbei um eine besondere Ausführungsform handelt, was die Verbindung von dem zumindest einem Katalysatorvorlagebehälter (1) und dem Separator (3) betrifft.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Vorrichtung mit zwei oder mehr Katalysatorvorlagebehältern (1) ausgestattet. Die Ausführungsform mit der Mehrzahl von Katalysatorvorlagebehältern (1) hat beispielsweise den Vorteil, dass die einzelnen Behälter während des Betriebs der Vorrichtung mit Katalysator befüllt werden können. Hierbei werden diejenigen Katalysatorvorlagebehälter (1) mit Katalysator befüllt, die in diesem Zeitpunkt nicht für die Dosierung eingesetzt werden. Bezüglich des Hochtemperaturbetriebs der Vorrichtung ist anzumerken, dass ein Austausch der Ventile mit einem erheblichen technischen Aufwand verbunden sein kann. Der Grund ist, dass die Metallverbindungen von Ventilen und Rohrleitungen aufgrund der hohen Temperaturen sehr fest zusammenhaften. Die Verbindung weist Ähnlichkeit mit einer Schweißverbindung auf. Der Rieselbettreaktor (2) ist über das Hochtemperaturventil (10) mit Katalysatorvorlagebehälter (1) verbunden. Der Begriff Hochtemperatur bedeutet, dass die einzelnen Komponenten der Vorrichtung bei Temperaturen von $> 600^{\circ}\text{C}$ vorzugsweise bei Temperaturen $> 700^{\circ}\text{C}$ betrieben werden. Die Ausführungsform der Vorrichtung mit zwei oder mehreren Katalysatorvorlagebehältern (1) und zwei oder mehreren Ventilen (10) ermöglicht es, dass eine größere Menge an Katalysator in den Rieselbettreaktor (2) eingeführt werden kann, da die Zuführung des Katalysators gleichzeitig aus zwei oder mehr Katalysatorvorlagebehältern (1) vorgenommen werden kann.

Vorzugsweise wird der Rieselbettreaktor (2) bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 1000°C betrieben, weiter vorzugsweise wird der Rieselbettreaktor (2) bei Temperaturen im Bereich von 250 bis 800°C betrieben.

Darüber hinaus können die einzelnen Baugruppen der Vorrichtung, d.h. der Katalysatorvorlagebehälter (1) einschließlich der Katalysatorzuführung, der Rieselbettreaktor (2), die Flüssigkeitszufuhr

(8), der Separator (3), Flüssigkeitsabscheider (9), der Gassammelbehälter (4) sowie die Leitungen, die Katalysator oder Flüssigkeit transportieren, temperiert werden.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung und das erfindungsgemäße Verfahren können für die Umsetzung von flüssigen oder gasförmigen Edukten eingesetzt werden. In Abhängigkeit des jeweiligen Anwendungsgebietes kann die erfindungsgemäße Vorrichtung in unterschiedlichen Ausgestaltungsformen vorliegen.

Vorzugsweise ist die erfindungsgemäße Vorrichtung dadurch gekennzeichnet ist, dass es sich bei der Dosiereinheit um eine Dosiereinheit für Flüssigkeiten handelt, welche im Temperaturbereich von 25 – 250 °C als Flüssigkeiten vorliegen. Bei den Flüssigkeiten handelt es sich um flüssige Reaktanden. Vorzugsweise handelt es sich bei den Flüssigkeiten um ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe Öle, Schweröle, VGO, Rückstandsöle, Bioöl, Pyrolyseöl, Torföl, Lignin, Benzin, Diesel, Naphtha. Natürlich ist es in keiner Weise ausgeschlossen, das erfindungsgemäße Verfahren in Verbindung mit gasförmigen Reaktanden durchzuführen.

Bei der Zuführung von flüssigen Reaktanden werden in der Regel Reaktionsprodukte gebildet, die sowohl gasförmige als auch flüssige Komponenten aufweisen oder die neben gasförmigen Komponenten auch Edukt aufweisen, die nicht bei der Reaktion umgesetzt wurde. Bei der Aufarbeitung des Produktstroms ist eine Separation der im Produktstrom enthaltenen Komponenten gewünscht und vorteilhaft. Die Anordnung des Druckreglers (7) an einer Stelle, die dem Flüssigkeitsabscheider (9) nachgeschaltet ist, hat den Vorteil, dass nur der gasförmige Teil Produktfluidstromes durch das Ventil des Druckreglers (7) geführt wird. Dadurch, dass keine flüssigen Komponenten durch das Ventil des Druckreglers geführt werden, kann die Störanfälligkeit der Vorrichtung verringert werden. Eine Störung durch Kontamination des Ventils des Druckreglers könnte ansonsten durch die Abscheidung von Ölen und Flüssigkeiten mit geringer Flüchtigkeit gegeben sein.

Vorzugsweise sind einzelne Elemente der Vorrichtung mit geeigneten Analyseneinheiten verbunden, die es ermöglichen, die bei der Reaktion gebildeten Produkte zu charakterisieren. Vorzugsweise sind zumindest der Abscheider (9) und/oder der Gassammelbehälter (4) mit einer Analyseneinheit verbunden. Darüber hinaus ist es auch bevorzugt, dass der Separator (3) mit einer Oxidationsgaszufuhr in Wirkverbindung steht, die es ermöglicht, dass der Kohlenstoff auf dem Katalysator im Separator (3) durch Verbrennen bestimmt werden kann. In dieser Ausführungsform ist es dann ebenso bevorzugt, dass die Ausgangsleitung mit einer Analyseneinheit für gasförmige Verbindungen in Wirkverbindung steht, wobei die Analyseneinheit vorzugsweise an das Ventil (12) angeschlossen ist.

In einer möglichen Ausführungsform ist in der Verbindungsleitung vom Ventil (12) zur Analyseneinheit ein Reaktor mit einem Oxidationskatalysator eingebaut ist. Das beim Abbrennen freigesetzte Gas wird zunächst mittels des Oxidationskatalysators vollständig oxidiert und anschließend der Analyseneinheit zugeführt. Bei der Analyseneinheit kann es sich beispielsweise um eine IR-

Messzelle oder ein Massenspektrometer handeln. Als Analyseneinheit können sämtliche analytischen Messgeräte verwendet werden, die dem Fachmann zur Analyse der jeweils vorliegenden Produkte bekannt sind.

- 5 In einer anderen Ausführungsform weist die Verbindungsleitung vom Ventil (12) zur Analyseneinheit keinen zusätzlichen Reaktor mit Oxidationskatalysator mehr auf, da mittels der in dieser Ausführungsform verwendeten Analysenmesszelle sowohl CO als auch CO₂ bestimmt werden können.
- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Vorrichtung mit einer Steuerung ausgestattet, die es ermöglicht, dass zumindest Teile der Vorrichtung automatisch betrieben werden können. Weiter bevorzugt ist, dass die gesamte Vorrichtung vollautomatisch betrieben werden kann.
- 15 In einer weiter bevorzugten Ausführungsform ist der Separator (3) mit einem Sammelbehälter verbunden. Der in dem Separator (3) aufgenommene Katalysator kann nach der Beendigung des Abstreippens der schweren Kohlenwasserstoffe vom Separator (3) durch eine Verbindungsleitung in den Sammelbehälter überführt werden. Die Verbindungsleitung von Separator (3) und Sammelbehälter ist mit einem Ventil ausgestattet, das vor der Entleerung des Separators (3) geöffnet wird.
- 20 Die Überführung des Katalysators erfolgt entweder mittels Einstellung eines entsprechenden Trägergasstroms, der ausreichend stark ist, um den Katalysator vom Separator (3) in den Sammelbehälter zu überführen, oder dadurch, dass die Vorrichtung mehrfach unter Druck gesetzt wird und der Katalysator dann jeweils nach Öffnen des Ventils zwischen dem Separator (3) und dem Sammelbehälter in den Sammelbehälter getrieben wird.
- 25 In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Vorrichtung dadurch gekennzeichnet ist, dass der Druckregler (7) in der Ausgangsleitung zur Ableitung von Produktstrom eine Regeldynamik aufweist, die im Bereich von 1 : 100 liegt, vorzugsweise im Bereich von 1 : 1.000, weiter vorzugsweise im Bereich von 1 : 10.000. Die Regeldynamik ergibt sich aus dem Verhältnis des kleinsten und größten Leitwerts des Ventils.
- 30 Insbesondere ist eine Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung dadurch gekennzeichnet ist, dass der Druckregler (7) in der Ausgangsleitung zur Ableitung von Produktstrom eine Regelgüte aufweist, deren Abweichung in Bezug auf den Sollwert < 10 % ist, vorzugsweise ist die
- 35 Abweichung in Bezug auf den Sollwert < 5 % und weiter vorzugsweise ist die Abweichung in Bezug auf den Sollwert < 1 %, und/oder die Einschwingzeit des Reglers im Bereich von 0,1 – 30 Sekunden liegt, vorzugsweise liegt die Einschwingzeit < 10 Sekunden, weiter vorzugsweise < 5 Sekunden, und insbesondere vorzugsweise < 2 Sekunden.
- 40 Weiter vorzugsweise ist die erfindungsgemäße Vorrichtung dadurch gekennzeichnet ist, dass der Druckregler (7) in der Ausgangsleitung zur Ableitung von Produktstrom und der damit verbundene Druckmesssensor und eines Reglers einen Druckregelkreis bilden, der aus der Gruppe analoger

oder digitalen Rückdruckregler ausgewählt, vorzugsweise handelt es sich um ein Element aus der Gruppe aktiv geregelter Rückdruckregler mit proportionaler (p), integraler (i), proportional-integraler (pi), proportional-differentieller (pd), integral-differentieller (id) oder proportional-integral-differentieller (pid) Zeitcharakteristik, die Nennung der Zeitcharakteristiken ist hinsichtlich der Regelverfahren nicht ausschließend. Die Regelung kann dabei sowohl als Hauptstromregelung als auch als Nebenstromregelung ausgestaltet sein. Vorzugsweise ist die Regelung als Hauptstromregelung ausgestaltet.

Darüber hinaus ist die erfindungsgemäße Vorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass die Dosiereinheit für die Zuführung von flüssigem Eduktfluid einen Doppelnadelinjektor aufweist und/oder dass die Dosiereinheit eine Hochdruckpumpe aufweist. Vorzugsweise wird ein Doppelnadelinjektor eingesetzt, der in der PCT-Anmeldung WO 2016/166153 A1 im Detail beschrieben wird. Mittels des Doppelnadelinjektors gemäß der WO 2016/166153 A1 können Flüssigkeiten in Form von sehr kleinen Tröpfchen beziehungsweise eine von Flüssigkeitsnebel mit sehr kleinen Tropfen in den Rieselbettreaktor eingeführt werden. Bei dem Doppelnadelinjektor gemäß der PCT-Anmeldung WO 2016/166153 A1 handelt es sich um eine Vorrichtung zum Versprühen von Flüssigkeiten, die einen Nadelinjektor, eine Flüssigkeitszufuhr und eine Gaszufuhr umfassen, wobei der Nadelinjektor zumindest eine Kapillarleitung und zumindest ein Außenrohr umfasst und der Nadelinjektor dadurch gekennzeichnet ist, dass der Innendurchmesser jeder Kapillarleitung im Bereich von 2 - 400 μm liegt, vorzugsweise liegt der Innendurchmesser jeder Kapillarleitung im Bereich von 4 - 300 μm , weiter vorzugsweise im Bereich von 5 - 250 μm , und die Kapillarleitung koaxial im Innenraum des jeweiligen Außenrohrs angeordnet ist, die Kapillarleitung in Wirkverbindung mit der Gaszufuhr und das Außenrohr in Wirkverbindung mit der Flüssigkeitszufuhr steht. Vorzugsweise ist die Spitze der Vorrichtung so ausgestaltet, dass die Kapillarleitung und dem Außenrohr eine Längendifferenz im Bereich von 0 - 10 mm aufweisen, vorzugsweise liegt die Längendifferenz im Bereich von 2 - 7 mm, wobei es bevorzugt ist, dass die Kapillarleitung länger ist als das Außenrohr. Weiter bevorzugt ist es, dass der Doppelnadelinjektor mittels einer Beheizungs Vorrichtung beheizt wird. Die Dosiereinheit für die Zuführung von flüssigem Eduktfluid, die mit zumindest einem Doppelnadelinjektor ausgestattet ist, ermöglicht eine sehr gut kontrollierte Zuführung von Flüssigkeit in die Vorrichtung. Das Trägergas, welches die zur Zerstäubung erforderliche Strömungsenergie in das System einträgt, wird durch die Kapillarleitung geführt und die Flüssigkeit wird durch die Außenleitung geführt. An der Spitze des Doppelnadelinjektors werden Gas und Flüssigkeit in Kontakt gebracht und ein sehr feinteiliger Flüssigkeitsnebel erzeugt. Der Flüssigkeitsvolumenstrom kann sehr genau kontrolliert werden und liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0,1 - 20 mL/min (beziehungsweise Milliliter pro Minute). Der Gasvolumenstrom liegt vorzugsweise im Bereich von 10 - 300 NmL/min. Die Temperatur der Gaszufuhr liegt vorzugsweise im Bereich von 20 - 300 °C, weiter vorzugsweise im Bereich von 80 - 250 °C. Die Temperatur der Flüssigkeitszufuhr liegt vorzugsweise im Bereich von 50 - 300 °C, weiter vorzugsweise im Bereich von 100 - 250 °C. Die Temperatur des Gehäuses liegt vorzugsweise im Bereich von 80 - 700 °C, weiter vorzugsweise im Bereich von 100 - 650 °C, darüber hinaus bevorzugt im Bereich von 150 - 550 °C. Mittels der Dosiereinheit für die Zuführung von flüssigem Eduktfluid, die mit dem Dop-

pelnadelinjektor ausgestattet ist, ist es möglich, eine kontinuierliche Dosierung oder eine Dosierung in Pulsform vorzunehmen. Die Pulse liegen vorzugsweise im Bereich von 1 – 300 Sekunden. Vorzugsweise ist der Doppelnadelinjektor vertikal angeordnet. Dies bedeutet, dass die Achse der Nadelrohrs vorzugsweise parallel in Bezug auf die Längsachse des Rieselbettreaktors (2) ausgerichtet ist. Bei der Dosierung von Flüssigkeiten in Gegenwart von Gasen mittels des Doppelnadelinjektors ist das Verhältnis von Gasvolumenstrom zu Flüssigkeitsvolumenstrom vorzugsweise im Bereich 10 – 200, weiter vorzugsweise im Bereich von 12 – 100. In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung die Kombination von Vorrichtung mit Rieselbettreaktor (2), die einen speziellen Flüssigkeitsinjektor aufweist, und die Vorrichtung mit Rieselbettreaktor (2), die eine verbesserte Druckregelung aufweist.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Vorrichtung dadurch gekennzeichnet ist, dass die Ausgangsleitung zur Ableitung von Produktstrom mit einem Gassammelbehälter (4) in Verbindung steht.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Umsetzung von chemischen Stoffen in Gegenwart pulverförmiger Katalysatoren bei Verweilzeiten im Bereich von 0,1 - 10 Sekunden welches die nachfolgend genannten Schritte umfasst:

- (i) Temperierung von zumindest einem Katalysator, der in zumindest einem Katalysatorvorlagebehälter (1) gelagert wird,
- (ii) kontrollierte Zufuhr des Katalysators aus dem zumindest einen Katalysatorvorlagebehälter (1) in den Eingang eines Rieselbettreaktors (2), wobei zumindest die Zufuhr des Katalysators in Gegenwart von Trägergas erfolgt,
- (iii) Kontaktieren des pulverförmigen Katalysators mit einem Feed und Durchleitung des Gemisches aus Katalysator, Feed und Trägergas durch den Reaktionsraum des Rieselbettreaktors (2),
- (iv) Überführung des Gemisches aus Katalysator, Feed, Trägergas und Produkten und durch den Reaktorausgang in einen Separator (3);
- (v) im Separator (3) erfolgt eine Abtrennung des Feeds und der Produkte von Katalysator, die über die Ausgangsleitung abgeführt werden,

während der Ableitung von Feed, Trägergas und Produkten aus der mit dem Separator (3) verbundenen Ausgangsleitung erfolgt eine Regelung des Rückdrucks mittels eines kontinuierlich wirkenden Ventils, vorzugsweise des Regelventils (7), wobei der Rückdruck im Bereich von 0,01 barg - 15 barg liegt, vorzugsweise liegt der Rückdruck im Bereich von 0,05 barg - 10 barg, weiter vorzugsweise liegt der Rückdruck im Bereich 0,1 barg - 7 barg.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die Zeitdauer bei der Durchführung der Verfahrensschritte (ii) - (iii), bei dem pulverförmiger Katalysator durch den Rieselreaktor befördert wird, insgesamt in Bereich von 10 - 300 Sekunden liegt und die Druckänderungen an der Ausgangsseite des Reaktors während der Durchführung der Verfahrens < 200 mbarg beträgt, vorzugsweise sind die Druckänderungen an der Ausgangsseite des Reaktors < 100 mbarg, weiter vorzugsweise sind die Druckänderungen an der Ausgangsseite des Reaktors < 50 mbarg.

Weiter bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem unter Schritt (i) zugeführten Katalysator um FCC-Katalysator handelt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mittels der Kontrolle des Drucks unter Verwendung des Druckreglers (7), der in der Ausgangsleitung nach dem Separator (3) angeordnet ist, war es in unerwarteter Weise möglich, die Differenzierung des Verfahrens in Bezug auf die Propenselektivität zu verbessern. Die Differenzierbarkeit in Bezug auf die Propenselektivität ist ein bedeutender Parameter, der Rückschlüsse über die Vergleichbarkeit von katalytischen Testdaten ermöglicht.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Vorrichtung und die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer der Ausführungsformen, die im Rahmen der vorliegenden Beschreibung dargestellt sind. Die Verwendung der Vorrichtung und das damit durchgeführte Verfahren ermöglichen eine verbesserte Untersuchung von katalytischen Prozessen bei Verweilzeiten des Katalysators im Reaktor im Bereich von 0,1 - 10 Sekunden, da die Druckkontrolle und Regelung verbessert wurden, wobei die Druckkontrolle durch ein in der Ausgangsleitung angeordnetes Regelventil (7) und der damit verbundenen Einbindung des Regelventil (7) in die Prozesskontrolle bewerkstelligt wird.

In Bezug auf die Durchführung des Verfahrens ist festzustellen, dass die Zufuhr des Katalysators durch Öffnen des Ventils (10) eingeleitet wird, wobei der Katalysatorvorlagenbehälter (1) mit einem definierten, kontrollierten Überdruck beaufschlagt wird. Mittels einer Differenzdruckmessung beziehungsweise einer Differenzdruckregelung (6), die in der Verbindungsleitung zwischen dem Katalysatorvorlagenbehälter (1) und dem Separator (3) vorgenommen wird, wird im Innenraum des Katalysatorvorlagenbehälters (1) ein definierter Überdruck bezüglich des Rieselbettreaktors (2) eingestellt. Durch den Überdruck wird der Katalysator aus dem Katalysatorvorlagenbehälter (1) in den Eingangsbereich des Rieselbettreaktors (2) überführt. Die Verbindungsleitung vom Katalysatorvorlagenbehälter (1) zum Ventil (10) kann eine Fluidisierungsgaszufuhr aufweisen. Bei der Fluidisierungsgaszufuhr handelt es sich um die Gasleitungszufuhr (17). In den Figuren 1 und 2 ist der Kontaktpunkt zwischen der Katalysatorzufuhr und der Flüssigkeits-Gaszufuhr etwas oberhalb des Rieselbettreaktors (2) eingezeichnet, da die beiden zugeführten Stoffströme eine kurze Mischstrecke durchlaufen, die oberhalb des Rieselbettreaktors (2) angeordnet ist. Die Mischstrecke kann jedoch auch im Eingangsbereich des Rieselbettreaktors (2) angeordnet sein und wird daher auch als Bestandteil des Rieselbettreaktors (2) betrachtet. Die Reaktion beginnt in der Regel zu dem Zeitpunkt, bei dem das Eduktfluid mit dem Katalysator in Kontakt kommt. Vorzugsweise werden Vorrichtung und Verfahren zur Umsetzung von Öl oder Vakuumgasöl eingesetzt. Die Hauptreaktion ist die katalytische Krackung der kohlenwasserstoffhaltigen Komponenten in kleinere Moleküle. Nicht ausgeschlossen ist, dass neben katalytischen Krackreaktionen auch thermisch ausgelöste Krackreaktionen ablaufen.

Die Verweilzeiten des Katalysators im Rieselbettreaktor (2), die relativ kurz sind und im Bereich von 0,1 bis 10 Sekunden liegen, hängen von der Länge des Reaktors und den Verfahrensparametern ab. Die erfindungsgemäße Vorrichtung und das erfindungsgemäße Verfahren werden zur

Untersuchung von Reaktionen eingesetzt, die schnell ablaufen sowie von einer raschen Desaktivierung des Katalysators begleitet werden und bei denen sich bereits im Zeitbereich von einigen Millisekunden bis ein oder zwei Sekunden ein stationärer Zustand einstellt. Vorzugsweise liegt der Zeitraum für die Durchführung des Verfahrens in einem Bereich von 10 – 500 Sekunden, weiter
5 bevorzugt in einem Bereich von 15 – 300 Sekunden und insbesondere bevorzugt in einem Bereich von 20 – 80 Sekunden. Innerhalb des betrachteten Zeitraums kann eine repräsentative Menge an Produktkomponenten aufgefangen werden, die für einen gegebenen Satz von Verfahrensparametern charakteristisch ist. Am Ende eines vorgegebenen Zeitraums wird die Zufuhr des Katalysators und die Zuführung der Eduktkomponenten in den Rieselbettreaktor (2) abgebrochen.
10 Somit wird der Verfahrensschritt (ii) beendet, wobei in diesem Zeitpunkt noch gemäß des Verfahrensschritts (iii) restliche Mengen an Katalysator und Edukt durch den Rieselbettreaktor (2) und gemäß des Verfahrensschritts (iv) in den Separator (3) geführt werden. Nachdem die Zufuhr von Produkt und Katalysator in den Separator (3) abgeschlossen ist, wird der in dem Separator (3) gelagerte Katalysator noch für einige Zeit mit einem Stripppgas umspült, um flüchtige Produktkomponenten zu entfernen, die von der Oberfläche des Katalysators adsorbiert wurden. Die Zeitdauer
15 für die Behandlung des Katalysators im Separator (3) nach Abschluss der Katalysatorzufuhr liegt im Zeitbereich von 0 – 600 Sekunden, vorzugsweise im Zeitbereich von 30 – 300 Sekunden.

Alle bei der Reaktion entstandenen Produkte werden einer qualitativen und einer quantitativen Bestimmung unterzogen, wobei auch die Menge an nicht umgesetzten Eduktkomponenten ermittelt wird. Bei der Umsetzung von Ölen wird die Menge an Kohlenstoff auf dem Katalysator bestimmt, die Mengen an gasförmigen und flüssigen Komponenten sowie deren Zusammensetzung. Anhand der Analyseergebnisse werden Umsätze und Selektivitäten für die einzelnen Produktkomponenten bestimmt und diese in Bezug zu dem jeweils gewählten Satz von experimentellen
20 Verfahrenparametern gesetzt, der für die Krackung gewählt wurde.
25

Natürlich ist es auch denkbar, dass Verfahren in einer Weise durchzuführen, dass während der Durchführung des Verfahrens mehrere unterschiedliche Verfahrensparameter hintereinander eingestellt werden. Bei der bisherigen Ausgestaltung des Verfahrens wird das Verfahren in der
30 Weise durchgeführt, dass die Menge an flüssigem Produkt durch eine Wägung bestimmt wird. Dazu muss der Flüssigkeitsabscheider derzeit ausgebaut werden. Prinzipiell existieren Möglichkeiten, wie das Verfahren durch eine Umgestaltung und Automatisierung weiter verbessert werden kann, sodass beispielsweise eine kontinuierliche Verfolgung des Umsatzes ermöglicht wird.

Als weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist auch zu nennen, dass das erfindungsgemäße Verfahren eine hohe Flexibilität, bezüglich des Werts des Überdrucks bietet, bei dem das Verfahren durchgeführt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich bei jedem Druck durchführen, für den die drucktragenden Komponenten ausgelegt sind. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren bei einem Druck durchgeführt, der im Bereich von 0,1 – 10 barg
35 liegt, vorzugsweise im Bereich von 0,3 bis 5 barg. Ein Aspekt des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gegeben, dass das Verfahren im Hochdruckbereich durchgeführt werden kann, wobei der Hochdruckbereich durch einen Druck im Bereich von 1,5 bis 10 barg, vorzugsweise ein Druck
40

im Bereich von 2 bis 8 barg gegeben ist. Von zentraler Bedeutung für die Erfindung ist es in diesem Zusammenhang, dass es die Druckregelung über das Ventil des Druckreglers (7) ermöglicht, dass an dieser Position in der Ausgangsleitung ein weiter Stellbereich realisiert werden kann. Weiter vorzugsweise weist das Ventil des Druckreglers (7) bei der Regelung Einschwingzeiten auf, bei dem (bei denen) sich der Druckregelkreis innerhalb einer Zeit von < 100 ms, vorzugsweise einer Zeit von < 70 ms und weiter vorzugsweise in einer Zeit von < 50 ms einschwingt. Die schnellen Einschwingzeiten der Druckregelstrecke sind insbesondere bei Krackreaktionen von Bedeutung, da die Krackreaktionen mit einer großen Volumenzunahme verbunden sind. Bei Krackreaktionen ist es in Abhängigkeit der jeweiligen Krackaktivität möglich, dass der Volumenstrom um die fünffache Menge gegenüber dem Volumenstrom des im Trägergas zugeführten Öls zunimmt.

Der Gassammelbehälter (4) kann wahlweise aus Glas oder aus Metall gefertigt sein. Ein Aspekt der erfindungsgemäßen Vorrichtung und des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass der Innenbereich des Gassammelbehälters (4) nur einem geringfügigen Überdruck ausgesetzt wird, der beispielsweise 300 – 400 mbarg nicht überschreitet. Das kontinuierlich wirkende Ventil, das in der Ausgangsleitung angeordnet ist, dient als Druckreduktion. Durch diesen drosselnden Effekt wird verhindert, dass der Bereich stromabwärts des Ventils einem hohen Überdruck ausgesetzt wird, was auch einen Vorteil der vorliegenden Erfindung darstellt.

In Bezug auf das Gehäuse des Separators (3) ist festzustellen, dass dieser vorzugsweise ein Volumen im Bereich von 0,1 bis 2 Liter aufweist, weiter vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 1 Liter. Ein vorteilhafter Aspekt der vorliegenden Erfindung ist es auch, dass die Vorrichtung in einem großen Druckbereich betrieben werden kann, der im Bereich von 0,01 bis 15 barg liegt. Sofern Teile der Vorrichtung aus Glas bestehen, kann eine Limitierung im Hinblick auf deren Druckfestigkeit vorliegen. Das Gleiche gilt prinzipiell auch für die Beschaffenheit des Flüssigkeitsabscheiders (9). Somit ist es bevorzugt, dass der Flüssigkeitsabscheider (9) aus einem Metall gefertigt ist.

Ein zentraler Aspekt der erfindungsgemäßen Vorrichtung und des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass das Verfahren bei sehr konstanten Druckbedingungen durchgeführt werden kann und die Druckschwankungen ≤ 200 mbarg sind, vorzugsweise ≤ 100 mbarg, weiter vorzugsweise ≤ 50 mbarg.

Es sind folgende zwei Ausgestaltungsformen des Verfahrens möglich, um den Gesamtdruck während der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens konstant zu halten: A. Führen des Flusses der zugeführten Inertgase und B. Führen der abströmenden Gase in Abhängigkeit des einströmenden Flusses und der durch die Reaktion zusätzlich entstehenden Gase.

Die Führung der eingehenden Inertgasflüsse entsprechend der Ausgestaltungsform A. führt zu einer Veränderung der Partialdrücke, da die Ströme geändert werden. Wenn große Mengen an gasförmigen Produkten gebildet werden, dann kann die Menge an Inertgas stark reduziert werden. Als Folge dessen würden sich der Umsatz, die Ausbeuten und die Selektivitäten während

der Reaktion verändern. Zusätzlich ändert sich der Katalysatorfluss in den Reaktor hinein, da die Inertgasströme zusätzlich die Funktion haben, den Druckabfall zwischen Katalysatorreservoir und Reaktor aufrechtzuerhalten und sind somit für die kontinuierliche und konstante Dosierung des Katalysators verantwortlich. Würden die eingehenden Inertgasströme entsprechend den Änderungen des Drucks des Systems geregelt, wäre eine kontinuierliche und konstante Dosierung nicht mehr möglich. Somit ist die Ausführungsform des Verfahrens gemäß der Ausgestaltungsform (A) eine weniger bevorzugte Ausführung.

Für die Ausgestaltungsform B., die auch gemäß der vorliegenden Beschreibung erläutert wird, konnte eine besonders bevorzugte Ausgestaltungsform aufgefunden werden. Der Druckregelkreis wird dabei entweder einzeln aus den Komponenten Druckmesssensor als Istwertgeber, Regler und Stellglied realisiert. Als Istwertgeber ist jeder Druckmesssensor geeignet, der in direkter Wirkverbindung mit dem Rieselbettreaktor (2), Separator (3), Flüssigkeitsabscheider (9), respektive den verbindenden Leitungen dieser Komponenten steht. Bei dem Druckregler (7) handelt es sich vorzugsweise um einen Regler aus der Gruppe pneumatischer Regler, elektrischer oder digitaler Regler. Weiter vorzugsweise wird in der Ausgangsleitung ein Druckregler (7) eingesetzt, der als Überströmventil, weiter vorzugsweise als Membranüberströmventil, ausgestaltet ist. Das Überströmventil bildet einen Regelkreis, wobei das Stellelement zugleich der Istwertgeber ist. Bei dem Membranüberströmventil erfolgt die Übertragung des Sollwerts durch Auflasten der Membran mit einem Gasdruck von der Reaktionsraum abgewandten Seite. In der Figur 1 und den Figuren 2.a bis 2.d sind unterschiedliche Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Vorrichtung dargestellt.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass der Istwert für den Druckregler durch Kombination des Signals von mindestens zwei unterschiedlichen Drucksensoren gewonnen wird, wobei die Signale kombiniert werden. Als Verfahren zur Kombination der Signale der Drucksensoren wird eine Mittelwertbildung bevorzugt, weiterhin wird eine gewichtete Mittelwertbildung bevorzugt.

30 Beispiel

Zur Illustration der erfindungsgemäßen Vorrichtung und des erfindungsgemäßen Verfahrens wurde beispielhaft die katalytische Umsetzung von Erdöl in Gegenwart eines zeolithhaltigen FCC-Katalysators untersucht - und zwar mittels der in Figur 2.a gezeigten Vorrichtung sowie für Vergleichszwecke mittels der in der Figur 1 gezeigten Vorrichtung. Es ist darauf hinzuweisen, dass die in den Figuren 1 und 2.a dargestellten Vorrichtungen mit den baugleichen Grundkomponenten ausgestattet waren. Die Grundkomponenten umfassten eine Feedzuführung mit einem Doppelnadelinjektor, einen Katalysatorvorlagebehälter, einem Reaktorrohr, einen Aufnahmebehälter für Katalysator, einen Flüssigkeitsabscheider und einen Gassammelbehälter sowie Analyseneinheiten. Das hier eingesetzte Reaktionsrohr wies eine Länge von 1,5 Meter und einen Innendurchmesser von 9 Millimeter auf. Der Aufnahmebehälter für den Katalysator wies ein Fassungsvermögen von

700 g Katalysator auf. Bei der in der Figur 2.a dargestellten Vorrichtung handelt es sich um Weiterentwicklung der Vorrichtung, die in der Figur 1 dargestellt ist.

Bei der Vorrichtung, die in der Figur 2.a dargestellt ist, ist in der Leitung zwischen dem Flüssigkeitsabscheider (9) und dem Gassammelbehälter (4) ein Equilibarventil (Vordruckregler) angeordnet, das durch einen dynamischen Bereich von 1 : 250 aufweist und das eine Einschwingzeit im Bereich von 0,5 Sekunden aufweist.

Bei den Untersuchungen wurde ein zeolithhaltiger FCC-Katalysator eingesetzt, der einen mittleren Partikeldurchmesser von etwa 70 μm und eine BET-Oberfläche im Bereich von 120 m^2/g aufwies. Die Bestimmung des mittleren Partikeldurchmessers basierte auf der Laserstreuungsmessung mittels eines Beckman Coulter Laserstreuungsmessgerätes und die Bestimmung der BET-Oberfläche erfolgte auf der Basis einer Stickstoffadsorptionsmessung mit einer Tristar-Einheit von der Firma Micromeritics. Bei dem für die Untersuchungen eingesetzten Feed handelte es sich um ein VGO (Vacuum Gas Oil) mit einem Conradson Carbon-Gehalt von 0,3 Gew.-%.

Ein Katalysator wurde in fünf Messreihen bei vier unterschiedlichen Drücken untersucht. Eine zusammenfassende Darstellung zu den beispielhaft durchgeführten Experimenten ist in der Tabelle 1 gegeben. Die Experimente wurden bei den Drücken 0,5, 1,2, 1,5 und 2,5 barg durchgeführt. Die Experimente, die in Anlehnung an den Stand der Technik durchgeführt wurden, sind mit VS1 und VS2 gekennzeichnet. Die Vergleichsserie VS1 wurde bei 1,2 bar und die Vergleichsserie VS2 wurde bei 0,5 bar durchgeführt. Die Experimente gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens, die in der Tabelle 1 als Serien S1, S2 und S2 gekennzeichnet sind, wurden bei 0,5, 1,5 und 2,5 barg durchgeführt. Darüber hinaus wurde das Verhältnis von Katalysator zu umzusetzendem Öl variiert, um verschiedene Umsatzgrade bzw. Ausbeuten zu erhalten. Die Experimente gemäß des Stands der Technik wurden bei 3 - 4 unterschiedlichen Kat-zu-Öl-Verhältnissen durchgeführt. Die erfindungsgemäßen Experimente wurden bei etwa 5 - 9 unterschiedlichen Katalysator-zu-Öl-Verhältnissen durchgeführt. In der Tabelle 1 eingetragenen Kat/Öl-Verhältnisse lagen im Bereich von 5 - 15.

Mittels der erfindungsgemäßen Vorrichtungen wurden zwei unterschiedliche Arten von Krackexperimenten zur Umsetzung von Vakuumgasöl durchgeführt, bei denen jeweils der Druck mittels des reaktorausgangsseitigen Druckmessensors aufgezeichnet wurde.

Bei der ersten Art der Experimente wurden diese gemäß des Verfahrens durchgeführt, das aus dem Stand der Technik bekannt ist, d.h. ausgangsseitig befindet sich ein Leitungs- und Ventilsystem, das einen konstanten Strömungswiderstand aufweist. Bei der zweiten Art der Krackungsexperimente wurden diese unter Verwendung der in Figur 2.a gezeigten Vorrichtung gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführt, d.h. ausgangsseitig befindet sich ein Druckregler mit schneller Einschwingcharakteristik. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Figur 3 gezeigt.

Bei der Durchführung eines Krackexperiments im Rahmen von einem Vergleichsbeispiel VB1 ist zu erkennen, dass der Druck über die Experimentzeit nicht konstant bleibt, sondern zunächst ansteigt und am Ende des Experiments abfällt. Figur 3 zeigt den (Reaktor-)Druckverlauf über die Dauer eines Experiments an. Die Dauer der Eduktfluidzufuhr und der Krackung, die in der Figur 3 mit Start und Stop gekennzeichnet wurde, lag im vorliegenden Fall bei 60 Sekunden. Im gezeigten Experiment, welches gemäß dem aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren (d.h. die Kurve VB1 in Figur 3) durchgeführt wurde, wurde mittels des Druckmessensors ein Druckanstieg aufgezeichnet, der einen Wert von 600 mbarg aufwies. Die Abkürzung PA kennzeichnet den Ausgangsdruck zu Beginn des Experiments. Die Durchführung des gleichen Krackungsexperimentes gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren, die in der Kurve EB1 in Figur 3 gezeigt ist, führte zu einer Konstanthaltung des Drucks über den Zeitraum der Eduktfluidzufuhr und auch im Zeitraum danach, d.h. während der Durchleitung von Inertgas durch den Auffangbehälter. Die Druckänderung im erfindungsgemäßen Experiment (d.h. EB1 in Figur 3) war nicht höher als 20 mbarg.

In der Regel sind die Krackungsexperimente auch immer mit einem Anstieg des Volumens innerhalb des Reaktors verbunden. Dies gilt im Besonderen für das Cracken von Vakuumgasölen, da bei der Reaktion zahlreiche gasförmige Produkte entstehen. Somit ist ein Druckanstieg während der einzelnen Krackungsexperimente auch zu erwarten und ein Hinweis, dass das Experiment störungsfrei abläuft.

Eine wesentliche Verbesserung konnte mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens dadurch erreicht werden, dass eine Vorrichtung bereitgestellt wurde, die eine reaktionsraumausgangsseitige Druckregelung aufweist. Das erfindungsgemäße Verfahren basiert auf der verbesserten Prozesskontrolle, die die Druckdaten des reaktionsraumausgangsseitig ermittelten Druckmessensors dazu verwendet, die Druckbedingungen in einer Weise zu ändern, dass diese über die Dauer des Verfahrens nahezu konstant sind. Dadurch können die Druckbedingungen während der Durchführung des Verfahrens noch weiter verbessert werden, als dies nach dem Verfahren gemäß dem Stand der Technik bisher möglich ist. Das erfindungsgemäße Verfahren hat eine höhere Genauigkeit hinsichtlich der Propenselektivität als im Stand der Technik bekannte Verfahren. Somit ist die Sensitivität des Verfahrens insgesamt vorteilhaft gegenüber dem Verfahren, das aus dem Stand der Technik bekannt ist.

Als Beispiel ist in Figur 4 das Ergebnis mehrerer Serien von Experimenten zur Bildung von Propen gezeigt, die bei unterschiedlichen Reaktordrücken durchgeführt wurden, die ausgefüllten Symbole zeigen die Ergebnisse für offenbarten Originalaufbau, die keine Anhängigkeit im Druck aufweisen. Der angegebene Druck stellt den Druckwert zu Beginn des Experimentes dar. Dagegen zeigen die nicht ausgefüllten Symbole die Ergebnisse, die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens bei den Überdrücken 0,5 barg (Raute), 1,5 barg (Kreis) und 2,5 barg (Quadrat) erzielt wurden. Mit zunehmendem Druck nimmt die Entstehung von Propen ab, da z.B. die Hydrierung zu Propan bevorzugt wird. Außerdem wird ersichtlich, dass durch den Einbau von höherwertigen Komponenten, die für einen höheren Reaktionsdruck ausgelegt sind, ein erweiterter Bereich der

Prozessparameter zur Bestimmung von Umsatz, Ausbeuten und Selektivitäten zur Verfügung steht.

5 Durch die Möglichkeit, die Drücke während der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer verbesserten Weise einzustellen und zu kontrollieren, ist es möglich, den Betrieb von großtechnischen FCC-Anlagen in einer besseren Weise nachzustellen. Aufgrund der verbesserten Nachstellung, die im Wesentlichen auf der verbesserten Möglichkeit der Druckwerte und der verbesserten Druckregelung basiert, ist es mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich, Ausbeuten an Reaktionsprodukten zu erzielen, die den Ausbeuten in großtechnisch betriebenen Anlagen besser entsprechen.

10 Tabelle 1 zeigt eine Übersicht zu den durchgeführten katalytischen Crackexperimenten, die in fünf Messserien eingeteilt wurden. Die drei Messreihen S1, S2 und S3 wurden in Verbindung mit der Druckregelung durchgeführt. Die zwei Vergleichsserien VS1 und VS2 wurden ohne die erfindungsgemäße Druckregelung durchgeführt.

15

Serien	Krackung	Druck [barg]	Konversion [%]	Propenausbeute [Gew.-%]
S1	C1	0,5	71,8	5,00
S1	C2	0,5	72,8	5,00
S1	C3	0,5	73,0	5,56
S1	C4	0,5	76,0	5,35
S1	C5	0,5	75,9	7,05
S1	C6	0,5	76,0	6,29
S1	C7	0,5	77,2	6,22
S1	C8	0,5	78,0	6,76
S2	C9	1,5	66,1	4,00
S2	C10	1,5	69,7	4,60
S2	C11	1,5	72,8	5,00
S2	C12	1,5	78,0	6,47
S2	C13	1,5	78,0	7,00
S2	C14	1,5	80,6	7,74
S3	C15	2,5	67,2	3,75
S3	C16	2,5	69,0	4,00
S3	C17	2,5	70,0	4,36
S3	C18	2,5	71,0	4,39
S3	C19	2,5	74,0	5,00
S3	C20	2,5	74,5	4,92
S3	C21	2,5	77,0	5,48
S3	C22	2,5	78,9	5,89
S3	C23	2,5	81,0	7,00
VS1	C24	1,2	67,0	3,74
VS1	C25	1,2	70,9	4,29
VS1	C26	1,2	72,75	4,76
VS1	C27	1,2	73,30	4,75
VS2	C28	0,5	66,5	3,67
VS2	C29	0,5	70,1	4,10
VS2	C30	0,5	72,3	4,53

In Bezug auf die Druckangabe ist festzustellen, dass innerhalb der vorliegenden Beschreibung bei relativen Druckangaben barg als Einheit gewählt wird.

- 5 Ergebnisse, die unter Verwendung der Vorrichtung erzielt wurden, die im Stand der Technik bekannt ist und die nicht in den Figuren dargestellt ist, zeigten bei unterschiedlichen Experimenten, bei denen der Reaktordruck variiert wurde, keine druckabhängigen Unterschiede der Propenselektivität im Produktstrom (Figur 4, ausgefüllte Symbole). Dagegen ist war es mittels den Experimenten, die mittels erfindungsgemäßer Vorrichtung und erfindungsgemäßem Verfahren (siehe

Figur 2) durchgeführt wurden, möglich eine sehr deutliche Abhängigkeit der Propenausbeute vom Druck zu erkennen (Symbole, die keine Füllung aufweisen).

Kurze Beschreibung der Figuren:

- 5
- Figur 1 zeigt die schematische Darstellung einer Vorrichtung mit einem Rieselbettreaktor (2), und zwar mit einer reaktionsraumausgangsseitigen Anordnung von Separator (3) der über die Ausgangsleitung mit Flüssigkeitsabscheider (9) und Gassammelbehälter (4) in Wirkverbindung steht. In der Ausgangsleitung ist zwischen dem
- 10 Separator (3) und dem Flüssigkeitsabscheider (9) das Stellventil (12) und zwischen dem Flüssigkeitsabscheider (9) und dem Gassammelbehälter (4) ist das Druckregelventil (7) angeordnet.
- Figur 2.a zeigt die schematische Darstellung einer Vorrichtung in einer erfindungsgemäßen Ausgestaltung mit einem Rieselbettreaktor (2), wobei in dieser Ausführungsform in der Ausgangsleitung, die vom Flüssigkeitsabscheider (9) zum Gassammelbehälter (4) führt, ein Druckregler (7) angeordnet ist, der seinen Istwert aus unterschiedlichen Punkten der Vorrichtung beziehen kann. Der Druckistwert kann im Bereich des
- 15 des Eingangs des Rieselbettreaktors (2), im Bereich des Ausgangs des Rieselbettreaktors (2) oder im Bereich der Gasausgangsleitung liegen. Die Wirkverbindung (21) führt zum Eingang des Rieselbettreaktors (2), die Wirkverbindung (20) führt zum Eingang des Separators (3) und befindet sich in der Nähe des Ausgangs des Rieselbettreaktors (2). Die Wirkverbindung (22) zeigt die Ausführungsform, mit Ent-
- 20 nahme des Druckistwerts in der Nähe des kontinuierlich wirkenden Ventils vom Druckregler (7).
- Figur 2.b zeigt eine schematische Darstellung der Ausführungsform des Druckreglers (7) als Nebenstromdruckregelung.
- Figur 2.c zeigt eine schematische Darstellung der Ausführungsform eines Druckreglers (7) mittels Überströmventil. Hierbei handelt es sich um eine spezielle Ausführungsform mit Membranüberströmventil, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die Abnahme des Druckistwerts im Ventil selbst erfolgt.
- 25
- Figur 2.d zeigt eine schematische Darstellung der erfindungsgemäßen Vorrichtung, die mit einer separaten Gaszufuhr (18) ausgestattet ist. Der Separator (3) steht mit dem negativ gewertetem Sollwerteingang des Differenzdruckreglers (6) in Wirkverbindung, während der positiv gewertete Istwerteingang des Differenzdruckreglers (6) mit dem Katalysatorvorlagebehälter (1) in einer Wirkverbindung steht. Eine weitere
- 35 Wirkverbindung besteht zwischen dem Vorlagebehälter (1) und der Eingangsstelle eines Ventils, welches von dem Druckregler (6) angesteuert wird. Die Ausgangsstelle des Ventils ist als Abluftleitung (19) ausgestattet. Über die Leitung (17) wird
- 40

ebenfalls ein Hilfsgas zugeführt, das insbesondere bei geschlossenem Ventil (10), dafür sorgt, dass oberhalb des Ventils liegende Katalysatorpulver aufgelockert wird und damit rieselfähig bleibt.

- 5 Figur 3 zeigen Druckverläufe bei der Durchführung der katalytischen Untersuchung gemäß
des erfindungsgemäßen Verfahrens (siehe experimentelles Beispiel EB1 mit gestri-
chelter Linie) und gemäß des Verfahrens, das dem Stand der Technik entspricht
10 (siehe Vergleichsbeispiel VB1 mit durchgezogener Linie). Der Anfangsdruck, der
jeweils zu Beginn der Untersuchung, wurde in Figur mit PA bezeichnet. Die Zeit-
dauer der Krackexperimente beträgt jeweils etwa 60 Sekunden, wobei der Beginn
mit Start und das Ende mit Stop gekennzeichnet wurden.
- 15 Figur 4 zeigt Bildung von Propen als Funktion der Konversion, die durch das Verhältnis von
Katalysator zu Öl eingestellt wird (d.h. das C/O-Verhältnis beziehungsweise das
Kat/Öl-Verhältnis). Die Angabe der Propenausbeute und die Konversion sind in
Gew.-% angegeben. Die Messreihen S1, S3 und S3 zeigen die Daten, die bei den
20 Drücken von 0,5 bar, 1,5 bar und 2,5 bar gemäß des erfindungsgemäßen Verfah-
rens erzielt wurden. Die Messreihen VS1 und VS2 zeigen die Daten, die gemäß
der Vergleichsexperimente durchgeführt wurden, wobei die Anfangsdrücke (im Fall
von VS2) bei 0,5 bar und (im Fall von VS1) 1,2 bar lagen.

Bezugszeichenliste

- 1 - Katalysatorvorlagebehälter
- 2 - Rieselbettreaktor
- 3 - Separator mit einem durch eine poröse Platte geteilten Innenbereich zur Lagerung des Katalysators in fluidisiertem Zustand
- 4 - Gassammelbehälter
- 5 - Druckmesssensor am Katalysatorvorlagebehälter oder in der Gaszuführungsleitung zum Katalysatorvorlagebehälter
- 6 - Differenzdruckregler in Wirkverbindung zwischen Katalysatorvorlagebehälter (1) und Rieselbettreaktor (2)
- 7 - Druckregler in der Ausgangsleitung mit Wirkverbindung zum Separator (3)
- 8 - Flüssigkeitsvorlagebehälter
- 9 - Flüssigkeitsabscheider
- 10 - Ventil zur Freigabe des Katalysatorstroms
- 12 - Ventil in der Ausgangsleitung zwischen dem Separator (3) und dem Flüssigkeitsabscheider (9)
- 14 - Pumpe, vorzugsweise eine Hochdruckpumpe
- 15 - Druckmesssensor in Verbindung mit der Flüssigkeitszufuhr oder dem Reaktoreingang
- 16 - Druckmesssensor in Verbindung mit der Leitung zwischen Differenzdruckregler (6) und Separator (3)
- 17 - Gasleitungszufuhr
- 18 - Gaszufuhr
- 19 - Abluftleitung
- 20 - Druck-Istwert in der Gaszufuhr des Separators (3) und damit in Wirkverbindung mit dem Rieselbettreaktor (2)
- 21 - Druck-Istwert am Eingang des Reaktors
- 22 - Druck-Istwert in der Leitung nach dem Flüssigkeitsabscheider (9) und damit ebenfalls kennzeichnend für den Druck im Bereich des Reaktorausgangs

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur katalytischen Umsetzung von chemischen Stoffen in Gegenwart pulverförmiger Katalysatoren in einem Rieselbettreaktor bei Verweilzeiten im Bereich von 0,1 - 10 Sekunden, wobei die Vorrichtung zumindest einen Rieselbettreaktor (2), einen Katalysatorvorlagebehälter (1) und einen Separator (3) umfasst, wobei es sich um einen Rohrreaktor handelt, der eine Länge im Bereich von 0,3 – 3 m und einen Durchmesser im Bereich von 0,3 – 10 cm aufweist, und wobei dessen Eingangsseite mit zumindest einem Katalysatorvorlagebehälter (1) sowie zumindest einer Eduktzufuhr in Wirkverbindung steht und dessen Ausgangsseite mit dem zumindest einen Separator (3) in Wirkverbindung steht; der zumindest eine Separator (3) weist zumindest eine Ausgangsleitung zur Ableitung von Produktstrom auf, wobei die Vorrichtung dadurch gekennzeichnet ist, dass die an dem Separator (3) angeordnete Ausgangsleitung zur Produktstromableitung ein kontinuierlich wirkendes Ventil aufweist, welches über einen Regler mit einem Druckmesssensor verbunden ist, wobei das kontinuierlich wirkende Ventil und der Druckmesssensor mit einem Regler einen Druckregelkreis bilden.
2. Vorrichtung zur katalytischen Umsetzung von chemischen Stoffen in Gegenwart pulverförmiger Katalysatoren bei Verweilzeiten im Bereich von 0,1 - 10 Sekunden nach Anspruch 1, die dadurch gekennzeichnet ist, dass der Katalysatorvorlagebehälter (1) und der Separator (3) eine Wirkverbindung aufweisen, die mit einem Differenzdruckregler (6) ausgestattet ist, der ein kontinuierlich wirkendes Ventil ansteuert, wobei die Ausgangsseite des Ventils entweder eine Verbindungsleitung zum Separator (3) oder eine Abluftleitung (19) aufweist; im Fall, dass die Ausgangsseite des Ventils eine Abluftleitung (19) aufweist, so ist der Separator (3) mit einer Gaszufuhr (18) ausgestattet und der Teil der Wirkverbindung von dem Differenzdruckregler (6) und dem Separator (3) ist an den Druckmesssensor des Differenzdruckreglers (6) angeschlossen.
3. Vorrichtung zur katalytischen Umsetzung von chemischen Stoffen in Gegenwart pulverförmiger Katalysatoren bei Verweilzeiten im Bereich von 0,1 - 10 Sekunden nach Anspruch 1, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die Vorrichtung Mittel zur Temperierung der einzelnen Vorrichtungselemente aufweist, mit denen zumindest die Vorrichtungselemente aus der Gruppe Katalysatorvorlagebehälter (1), Reaktor (2) und Separator (3) unabhängig beheizbar sind.
4. Vorrichtung zur katalytischen Umsetzung von chemischen Stoffen in Gegenwart pulverförmiger Katalysatoren bei Verweilzeiten im Bereich von 0,1 - 10 Sekunden nach Anspruch 1, die dadurch gekennzeichnet ist, dass das kontinuierlich wirkende Ventil eine Wirkverbindung zu einem Druckmesssensor aufweist, die zum Eingangsbereich des Rieselbettreaktors (2), zum Ausgangsbereich des Rieselbettreaktors (2) oder zur Ausgangsleitung zur Produkt-

stromableitung führt, vorzugsweise ist das kontinuierlich wirkende Ventil mit Ausgangsleitung zur Produktstromableitung in Wirkverbindung, weiter vorzugsweise umfasst das kontinuierlich wirkende Ventil einen Druckregler (7).

- 5 5. Vorrichtung zur katalytischen Umsetzung von chemischen Stoffen in Gegenwart pulverförmiger Katalysatoren bei Verweilzeiten im Bereich von 0,1 - 10 Sekunden nach einem der Ansprüche 1 – 4 wobei die Vorrichtung dadurch gekennzeichnet ist, dass es sich bei der Dosiereinheit um eine Dosiereinheit zur Zuführung von flüssigen Fluiden handelt, die ausgewählt sind aus der Gruppe Öle, Schweröle, VGO, Rückstandsöle, Bioöl, Biomasse, Pyrolyseöl, Torföl Lignin Benzin, Diesel, Naphtha und/oder die an den Separator angeschlossene Ausgangsleitung zur Ableitung von Produktstrom einen Flüssigkeitsabscheider (9) aufweist, wobei der Flüssigkeitsabscheider (9) vor dem kontinuierlich wirkenden Ventil angeordnet ist.
- 10
- 15 6. Vorrichtung zur katalytischen Umsetzung von chemischen Stoffen in Gegenwart pulverförmiger Katalysatoren bei Verweilzeiten im Bereich von 0,1 - 10 Sekunden nach einem der Ansprüche 1 – 5, wobei die Vorrichtung dadurch gekennzeichnet ist, dass das kontinuierlich wirkend Ventil in der Ausgangsleitung zur Produktstromableitung eine Regeldynamik aufweist, die im Bereich von 1 : 100 liegt, vorzugsweise im Bereich von 1 : 1.000, weiter vorzugsweise im Bereich von 1 : 10.000.
- 20
- 25 7. Vorrichtung zur katalytischen Umsetzung von chemischen Stoffen in Gegenwart pulverförmiger Katalysatoren bei Verweilzeiten im Bereich von 0,1 - 10 Sekunden nach einem der Ansprüche 1 – 6, wobei die Vorrichtung dadurch gekennzeichnet ist, dass das kontinuierlich wirkende Ventil in der Ausgangsleitung zur Ableitung von Produktstrom eine Regelgüte aufweist, deren Abweichung in Bezug auf den Sollwert $\leq 10\%$ ist, vorzugsweise ist die Abweichung in Bezug auf den Sollwert $\leq 5\%$ und weiter vorzugsweise ist die Abweichung in Bezug auf den Sollwert $\leq 1\%$, und/oder die Einschwingzeit des Reglers im Bereich von 0,1 – 30 Sekunden liegt, vorzugsweise liegt die Einschwingzeit < 10 Sekunden, weiter vorzugsweise < 5 Sekunden, und insbesondere vorzugsweise < 2 Sekunden.
- 30
- 35 8. Vorrichtung zur katalytischen Umsetzung von chemischen Stoffen in Gegenwart pulverförmiger Katalysatoren bei Verweilzeiten im Bereich von 0,1 - 10 Sekunden nach einem der Ansprüche 1 – 7, wobei die Vorrichtung dadurch gekennzeichnet ist, dass das kontinuierlich wirkende Ventil in der Ausgangsleitung zur Ableitung von Produktstrom und der damit verbundene Druckmesssensor einen Druckregler bilden, der aus der Gruppe analoger oder digitaler Rückdruckregler ausgewählt, vorzugsweise handelt es sich um ein Element aus der Gruppe aktiv geregelter Rückdruckregler, wobei die Regler folgendes Zeitverhalten aufweisen können: p, pi, pd, pid, i oder id.
- 40 9. Vorrichtung zur katalytischen Umsetzung von chemischen Stoffen in Gegenwart pulverförmiger Katalysatoren bei Verweilzeiten im Bereich von 0,1 - 10 Sekunden nach einem der Ansprüche 4 – 8, wobei die Vorrichtung dadurch gekennzeichnet ist, dass die Dosiereinheit

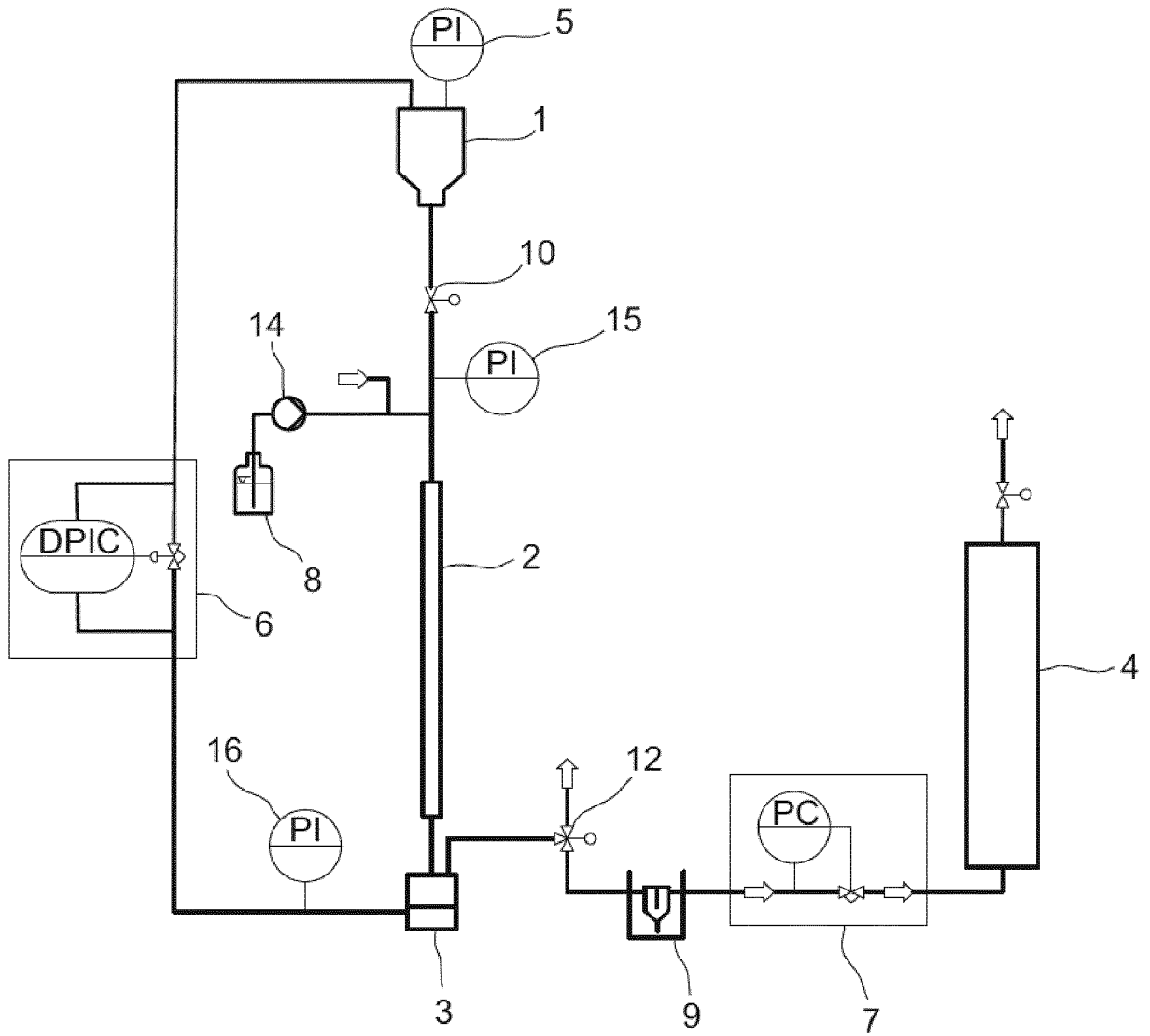
einen Doppelnadelinjektor aufweist und/oder dass die Dosiereinheit eine Hochdruckpumpe aufweist.

- 5 10. Vorrichtung zur katalytischen Umsetzung von chemischen Stoffen in Gegenwart pulverförmiger Katalysatoren bei Verweilzeiten im Bereich von 0,1 - 10 Sekunden nach einem der Ansprüche 4 - 9, wobei die Vorrichtung dadurch gekennzeichnet ist, dass die Ausgangsleitung zur Produktstromableitung mit einem Gassammelbehälter (4) in Verbindung steht.
- 10 11. Verfahren zur katalytischen Umsetzung von chemischen Stoffen in Gegenwart pulverförmiger Katalysatoren bei Verweilzeiten im Bereich von 0,1 - 10 Sekunden welches die nachfolgend genannten Schritte umfasst:
- 15 (i) Temperierung von zumindest einem Katalysator, der in zumindest einem Katalysatorvorlagebehälter (1) gelagert wird,
- (ii) kontrollierte Zufuhr des Katalysators aus dem zumindest einen Katalysatorvorlagebehälter (1) in den Eingang eines Rieselbettreaktors (2), wobei zumindest die Zufuhr des Katalysators in Gegenwart von einem Trägergas erfolgt,
- 20 (iii) Kontaktieren des pulverförmigen Katalysators mit zumindest einem Feed und Durchleitung des Gemisches aus Katalysator, Feed und Trägergas durch den Reaktionsraum des Rieselbettreaktors (2),
- (iv) Überführung des Gemisches aus Katalysator, Feed, Trägergas und Produkten durch den Reaktorausgang in einen Separator (3),
- 25 (v) im Separator (3) erfolgt eine Abtrennung von Feed und Reaktionsprodukten von Katalysator, die über eine Ausgangsleitung abgeführt werden, während der Ableitung von Feed, Trägergas und Produkten aus der mit dem Separator (3) verbundenen Ausgangsleitung erfolgt eine Regelung des Rückdrucks mittels eines kontinuierlich wirkenden Ventils, wobei der Rückdruck im Bereich von 0,01 barg - 15 barg liegt, vorzugsweise liegt der Rückdruck im Bereich von 0,05 barg - 10 barg, weiter vorzugsweise liegt der Rückdruck im Bereich 0,1 barg - 7 barg.
- 30 12. Verfahren zur Untersuchung von katalytischen Prozessen bei Verweilzeiten des Katalysators im Reaktor im Bereich von 0,1 - 10 Sekunden nach Anspruch 11, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Zeitdauer bei der Durchführung der Verfahrensschritte (ii) - (iii), bei dem pulverförmiger Katalysator durch den Rieselreaktor befördert wird, insgesamt eine Zeitdauer von 10 - 300 Sekunden beträgt und die Druckänderungen an der Ausgangsseite des Reaktors während der Durchführung der Verfahrens ≤ 200 mbarg sind, vorzugsweise sind die Druckänderungen an der Ausgangsseite des Reaktors ≤ 100 mbarg, weiter vorzugsweise sind die Druckänderungen an der Ausgangsseite des Reaktors ≤ 50 mbarg.
- 35 13. Verfahren zur Untersuchung von katalytischen Prozessen bei Verweilzeiten des Katalysators im Reaktor im Bereich von 0,1 - 10 Sekunden nach Anspruch 11 oder Anspruch 12, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Tastzeit der Druckkontrolle pulsweise oder kontinuierlich erfolgt und die Tastzeit eine Zeit im Bereich von 0,0001 - 300 Sekunden aufweist,
- 40

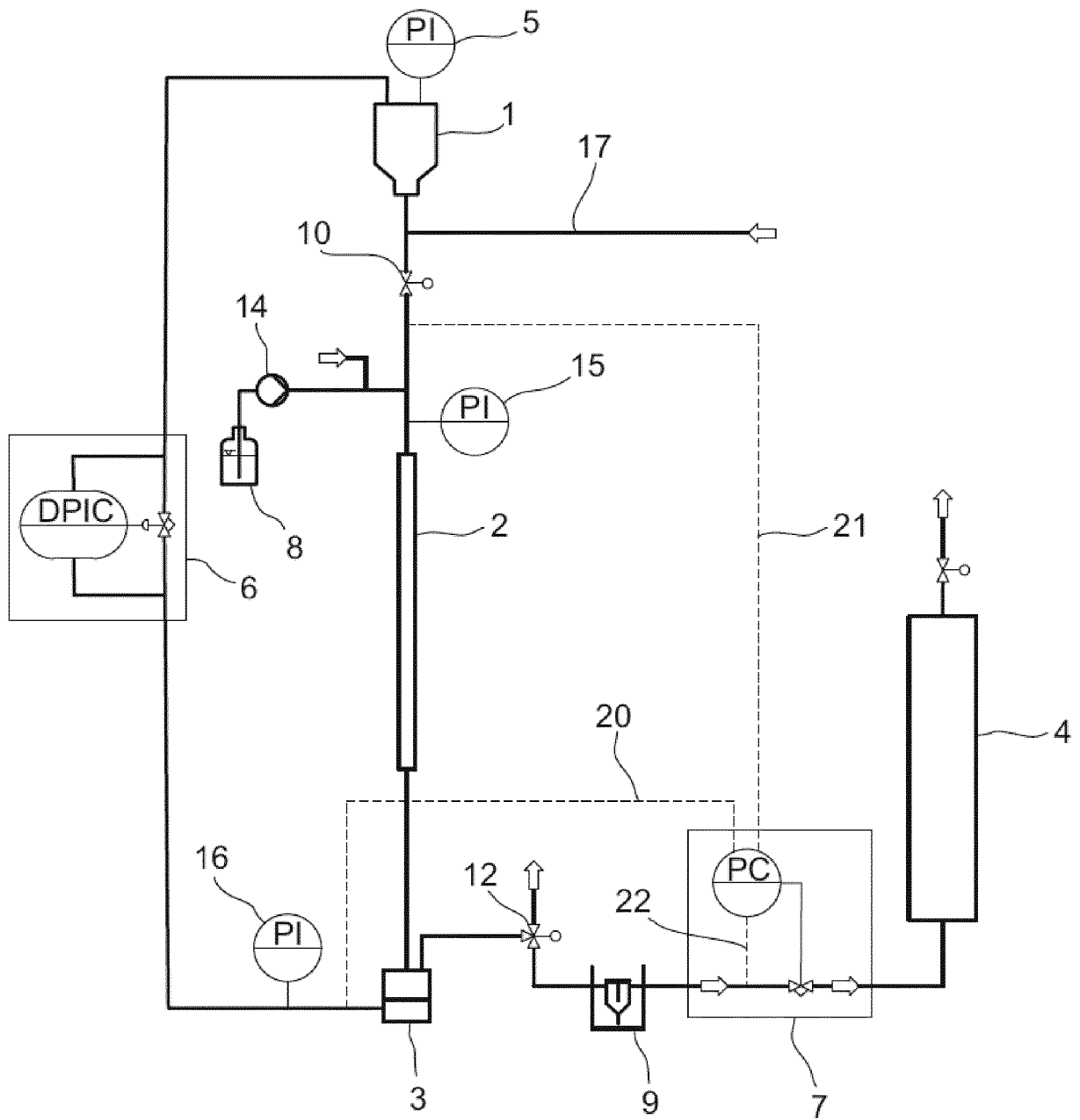
vorzugsweise weist die Tastzeit eine Zeit im Bereich von 0,001 - 150 Sekunden auf, weiter vorzugsweise weist die Tastzeit eine Zeit im Bereich von 0,01 - 40 Sekunden auf.

- 5 14. Verwendung einer Vorrichtung gemäß der Ansprüche 1 – 10 zur Durchführung eines Verfahrens gemäß der Ansprüche 11 - 13 zur Untersuchung von katalytischen Prozessen bei Verweilzeiten des Katalysators im Reaktor im Bereich von 0,1 - 10 Sekunden.

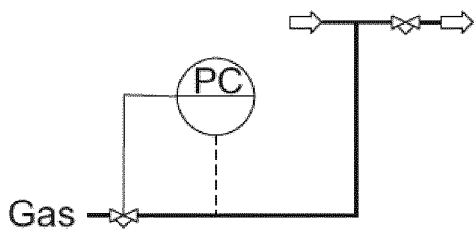
Figur 1



Figur 2.a



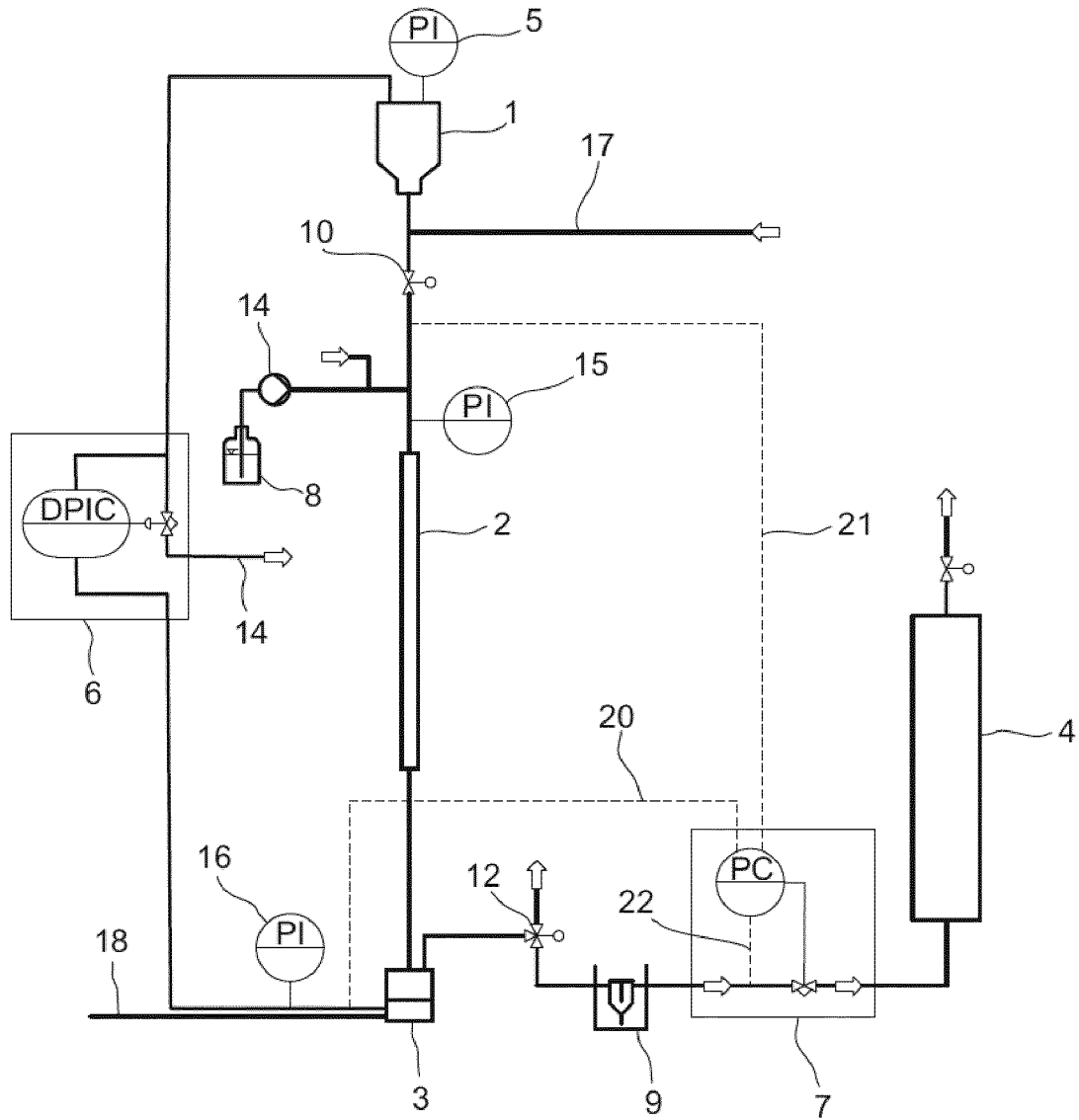
Figur 2.b



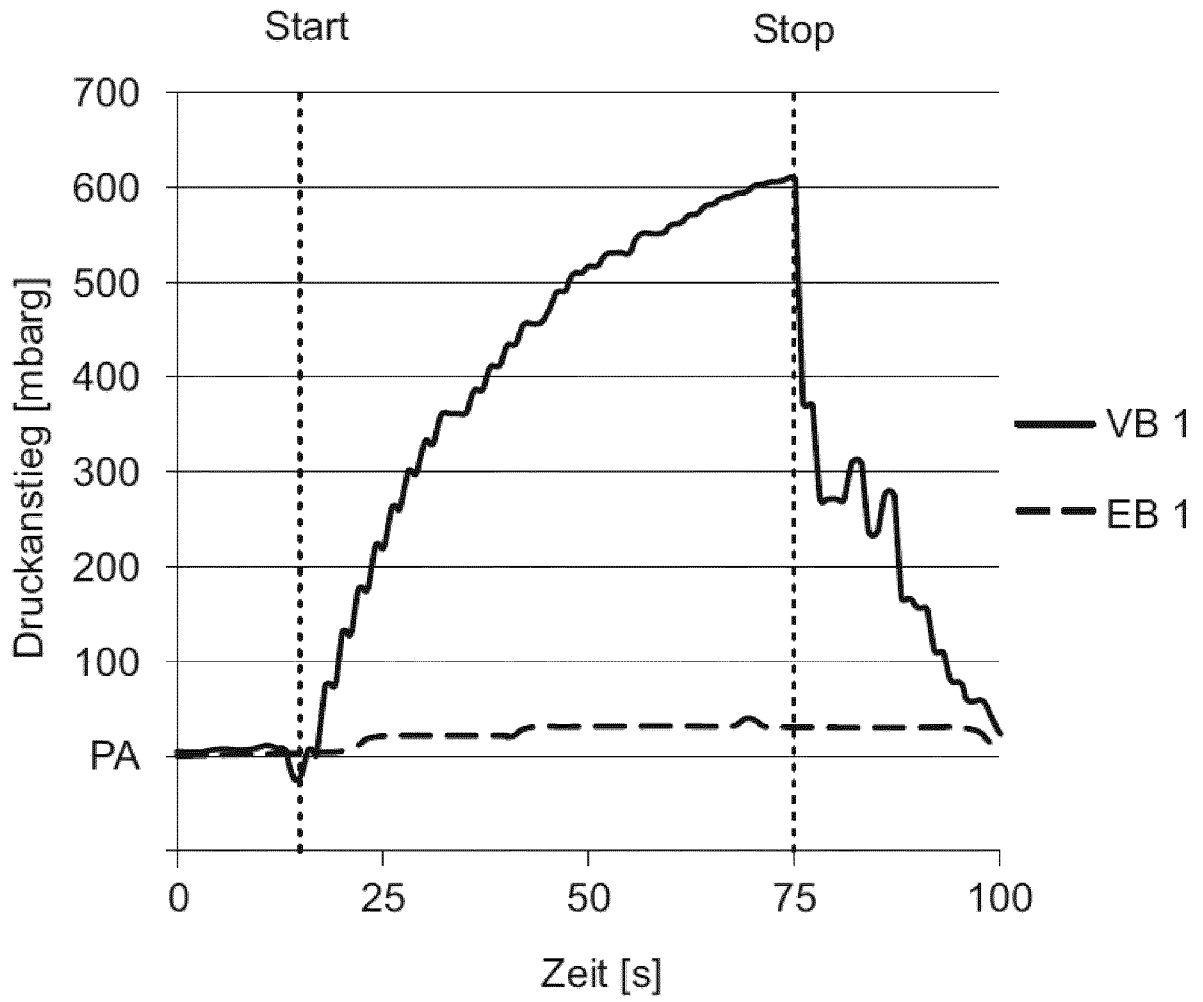
Figur 2.c



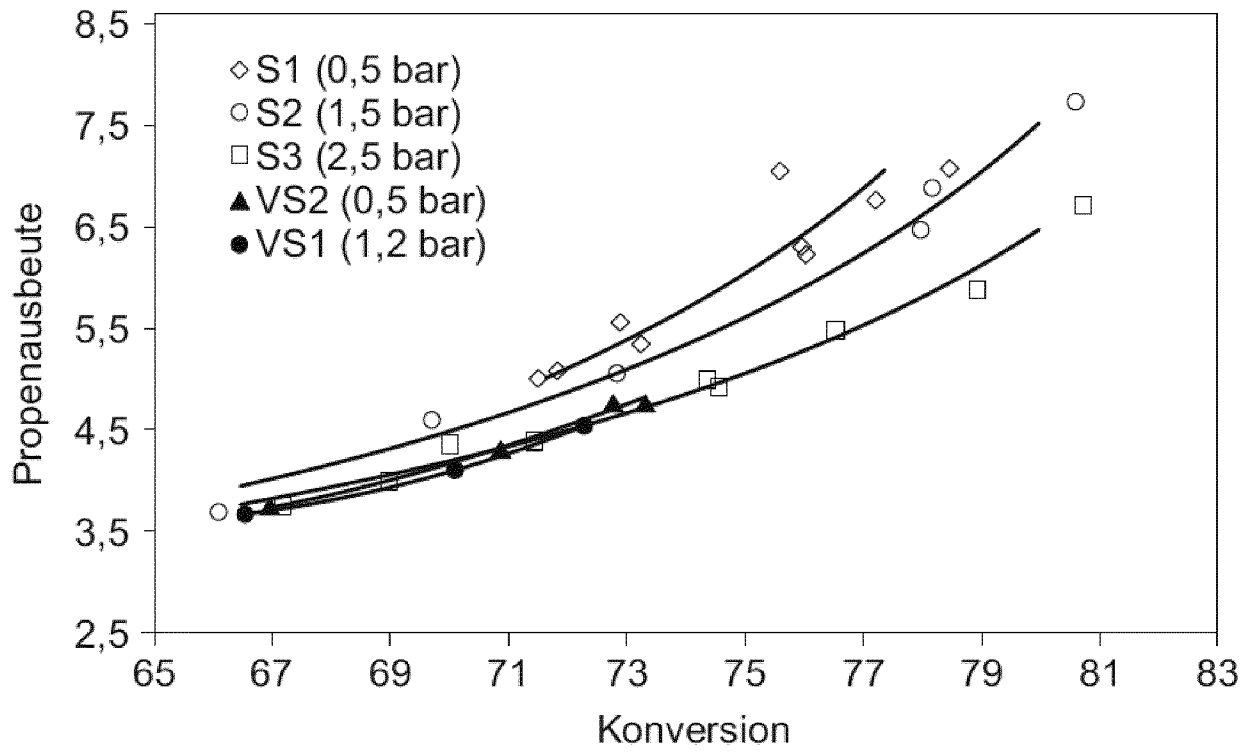
Figur 2.d



Figur 3



Figur 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/070090

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B01J8/18 B01J8/24 G01N31/10
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 B01J G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/052149 A2 (HTE AG [DE]; LANGE DE OLIVEIRA ARMIN [DE]; DEJMEK MICHAEL [DE]; KOECHE) 26 April 2012 (2012-04-26) page 11, line 23 - page 12, line 5; claim 1; figure 5 -----	1-14
X	US 2010/187158 A1 (SEIBERT KELLY D [US] ET AL) 29 July 2010 (2010-07-29) paragraph [0018]; claim 1; figure 1 -----	1-14
X	US 2003/040116 A1 (CANOS AVELINO CORMA [ES] ET AL) 27 February 2003 (2003-02-27) paragraphs [0039], [0098], [0108] - [0110]; claim 1; figure 1 -----	1-14
X	WO 01/70906 A1 (KWAK HO JUN [KR]) 27 September 2001 (2001-09-27) page 10, line 27 - page 11, line 8; figure 2 -----	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 October 2018

Date of mailing of the international search report

09/11/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Borello, Ettore

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2018/070090

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012052149	A2	26-04-2012	EP 2629886 A2 28-08-2013 US 2013273662 A1 17-10-2013 WO 2012052149 A2 26-04-2012

US 2010187158	A1	29-07-2010	US 7718140 B1 18-05-2010 US 2010187158 A1 29-07-2010

US 2003040116	A1	27-02-2003	AT 402416 T 15-08-2008 DK 1273919 T3 24-11-2008 EP 1273919 A1 08-01-2003 ES 2166310 A1 01-04-2002 ES 2311506 T3 16-02-2009 JP 4773025 B2 14-09-2011 JP 2003522949 A 29-07-2003 US 2003040116 A1 27-02-2003 WO 0159463 A1 16-08-2001

WO 0170906	A1	27-09-2001	AU 4616600 A 03-10-2001 CA 2402767 A1 27-09-2001 CN 1451034 A 22-10-2003 DE 60023040 D1 10-11-2005 DE 60023040 T2 20-07-2006 EP 1268708 A1 02-01-2003 JP 4597461 B2 15-12-2010 JP 2003528206 A 24-09-2003 KR 20010092096 A 24-10-2001 PL 358679 A1 09-08-2004 US 2003019789 A1 30-01-2003 WO 0170906 A1 27-09-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/070090

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. B01J8/18 B01J8/24 G01N31/10
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTER GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 B01J G01N

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2012/052149 A2 (HTE AG [DE]; LANGE DE OLIVEIRA ARMIN [DE]; DEJMEK MICHAEL [DE]; KOECHE) 26. April 2012 (2012-04-26) Seite 11, Zeile 23 - Seite 12, Zeile 5; Anspruch 1; Abbildung 5 -----	1-14
X	US 2010/187158 A1 (SEIBERT KELLY D [US] ET AL) 29. Juli 2010 (2010-07-29) Absatz [0018]; Anspruch 1; Abbildung 1 -----	1-14
X	US 2003/040116 A1 (CANOS AVELINO CORMA [ES] ET AL) 27. Februar 2003 (2003-02-27) Absätze [0039], [0098], [0108] - [0110]; Anspruch 1; Abbildung 1 -----	1-14
X	WO 01/70906 A1 (KWAK HO JUN [KR]) 27. September 2001 (2001-09-27) Seite 10, Zeile 27 - Seite 11, Zeile 8; Abbildung 2 -----	1-14

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
29. Oktober 2018	09/11/2018

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Borello, Ettore
--	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/070090

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2012052149 A2	26-04-2012	EP 2629886 A2	28-08-2013
		US 2013273662 A1	17-10-2013
		WO 2012052149 A2	26-04-2012

US 2010187158 A1	29-07-2010	US 7718140 B1	18-05-2010
		US 2010187158 A1	29-07-2010

US 2003040116 A1	27-02-2003	AT 402416 T	15-08-2008
		DK 1273919 T3	24-11-2008
		EP 1273919 A1	08-01-2003
		ES 2166310 A1	01-04-2002
		ES 2311506 T3	16-02-2009
		JP 4773025 B2	14-09-2011
		JP 2003522949 A	29-07-2003
		US 2003040116 A1	27-02-2003
		WO 0159463 A1	16-08-2001

WO 0170906 A1	27-09-2001	AU 4616600 A	03-10-2001
		CA 2402767 A1	27-09-2001
		CN 1451034 A	22-10-2003
		DE 60023040 D1	10-11-2005
		DE 60023040 T2	20-07-2006
		EP 1268708 A1	02-01-2003
		JP 4597461 B2	15-12-2010
		JP 2003528206 A	24-09-2003
		KR 20010092096 A	24-10-2001
		PL 358679 A1	09-08-2004
		US 2003019789 A1	30-01-2003
		WO 0170906 A1	27-09-2001
