

100182

3441 - 30/5.01 - 27

Landauernde Betriebsperioden durch kurzfristige
Belebung.

I.

Die Wiederbelebung der Benzin-Katalysatoren wurde von Anfang an zunächst so versucht, dass Katalysatoren bis zur völligen Erschöpfung benutzt wurden, wobei die Betriebstemperatur willkürlich immer mehr erhöht wurde, bis schliesslich, z.B. bei Kobalt-Thorium-Kontakten 220° bis 230° erreicht wurden. Derartig behandelte Katalysatoren liessen sich nicht wieder auf die alte Wirksamkeit bringen, weder durch Extraktion ~~oder~~ auf andere Weise.

Als Ursache hierfür ist die Abscheidung von elementarem Kohlenstoff anzusehen, welche oberhalb von 200° bereits eintritt, und welche schon durch ganz geringe Mengen Kohlenstoff eine bleibende Schädigung des Katalysators bewirkt.

Aus diesem Grunde haben wir neuerdings versucht die Regenerierung bereits vorzunehmen, bevor die Betriebstemperatur willkürlich, z.B. bis über 200° gesteigert wurde. Auf diese Weise wurde auch bereits eine erhebliche Verlängerung der Lebensdauer erreicht.

Immerhin gelang es auf diese Weise nicht die Ausbeute auf gleicher Höhe zu halten, ohne dass die Betriebstemperatur langsam gesteigert werden musste. Andererseits darf als sicher angenommen werden, dass die Lebensdauer eines Katalysators umsolänger ist, je mehr es gelingt bei gleichbleibender bzw. sehr niedriger Betriebstemperatur möglichst lange Zeit hindurch zu fahren.

Eine Möglichkeit hierzu besteht darin, die Regeneration noch früher vorzunehmen, als dieses bisher geschah. Bei der zur Zeit besten Betriebsweise erfolgt nämlich die Regeneration auch erst, nachdem der Katalysator bereits teilweise erschöpft ist.

II.

Manches spricht dafür die Regeneration in sehr kurzen Abständen, und gleich von Beginn der Inbetriebnahme an vorzunehmen) in Abständen von wenigen Tagen.

Danach ergeben sich also drei verschiedene Betriebsarten :

A) Wiederbelebung nach vollständiger Erschöpfung (alte Arbeitsweise).

Ausgleich der allmählich eintretenden Erlahmung durch fortgesetzte willkürliche Temperatursteigerung soweit, bis schliesslich auch eine weitere Temperatursteigerung keine weitere Erhöhung der Ausbeute mehr bringt. Danach liegen die Endtemperaturen bei ^{Wasser} 220° bis 230°. Dauer der Betriebsperioden im Bereiche brauchbarer Ausbeuten, etwa 1000 Stunden. Vollständige Wiederbelebung ist nicht möglich.

B) Wiederbelebung nach teilweiser Erschöpfung (derzeitige Arbeitsweise).

Sobald die Ausbeute bis zu einem gewissen Grad gesunken ist (z.B. 90 g/cbm), wird durch Entfernen der im Katalysator angesammelten Reaktionsprodukte regeneriert. Dieser Leistungsabfall erfolgt im Laufe von mehreren Wochen, sodass beispielsweise etwa alle vier Wochen einmal eine Regeneration erforderlich wird. Damit die Ausbeute immer wieder die anfängliche Höhe erreicht, muss auch hierbei die Temperatur willkürlich, allmählich gesteigert werden, allerdings erheblich langsamer als bei der alten Arbeitsweise.

C) Vorbeugende Belebung (neue Arbeitsweise).

Diejenigen Stoffe, welche sich im Katalysator ablagern und welche zunächst die alleinige Ursache für das Erlahmen sind, werden möglichst kurzfristig wieder aus dem Katalysator entfernt. Auf diese Weise wird im günstigsten Falle ein Dauerbetrieb mit fast unverändert wirksamen, frisch regenerierten Katalysatoren möglich sein.

III.

Die unter C) beschriebene neue Arbeitsweise erscheint deswegen aussichtsreich, weil hierbei die im Katalysator sich ansammelnden Nebenprodukte nicht durch längeres Verweilen an der aktiven Oberfläche langsam in solche Zersetzungsprodukte umgewandelt werden können, welche sich nachher schwer wieder entfernen lassen. Wir haben nämlich bei unseren Versuchen Anhaltspunkte darüber gewonnen, dass die Regeneration bzw. die Wiederentfernung der im Katalysator abgelagerten Stoffe sehr verschieden leicht oder schwer möglich ist, je nach der Behandlung des Katalysators während der Synthese.

Als besonderer Vorteil wird sich eine ausserordentlich stetige Arbeitsweise der Synthese-Oefen ergeben. Das periodische Abfallen und Ansteigen der Ausbeute, wie es zur Zeit noch der Fall ist, würde fortfallen.

Ein weiterer Vorteil ist darin zu erwarten, daß das Benzinöl-Verhältnis während der ganzen Betriebsdauer ebenso günstig bleibt wie zu Anfang. Bei normaler Syntheseführung beträgt nämlich das Verhältnis von Kondensat zum Gasbenzin, kurz nach der Inbetriebnahme eines frischen Katalysators etwa 72 Volumenteile Kondensat, zu 28 Volumenteile Gasbenzin, während es bei einem nahezu erschöpften Katalysator umgekehrt, etwa 45 Volumenteile Kondensat, zu 55 Volumenteile Gasbenzin beträgt. Durch kurzfristige Regenerationen lässt sich wahrscheinlich der Anteil der höhersiedenden Kohlenwasserstoffe in den flüssigen Produkten vermehren.

Dieser Anteil wird ausserdem deshalb noch höher werden, weil das Hochschmelzende Paraffin nach kurzer Zeit immer wieder aus dem Kontakt entfernt wird, und zwar annähernd in Form von Gasöl. Dabei ist zu bedenken, dass der frische Katalysator anteilmässig wesentlich mehr hochschmelzendes Paraffin bildet, als einer nach längerer Betriebsdauer bereits weitgehend mit Paraffin beladener Kontakt. Die kurzfristige Belegung ermöglicht also wahrscheinlich die Gewinnung eines grösseren Anteiles der hochmolekularen Primärprodukte.

IV.

Die Wiederbelebung selbst könnte grundsätzlich auf verschiedene Art und Weise erfolgen, z.B. durch Extraktion oder durch Wasserstoff-Behandlung. Wegen der grösseren Einfachheit werden die ersten Versuche durch kurzfristige Behandlung mit Wasserstoff ausgeführt. Folgende vier Versuche sind bereits im Laboratorium im Gange :

- | | | | | | |
|----|----------|-------------|---|---------|--------------|
| 1. | Kontakt: | jeden Tag | 1 | Stunde | Wasserstoff, |
| 2. | " | jeden 2 Tag | 2 | Stunden | " |
| 3. | " | " 3. " | 3 | " | " |
| 4. | " | " 4. " | 4 | " | " |

Hierbei werden also etwa 4 bis 5 % der gesamten Betriebszeit für die Regeneration vorgesehen, ebenso werden laufend etwa 5 % des Synthesegases als Wasserstoff verbraucht. Gleichzeitig wird der frisch angefahrne Ofen ^{4 Stunden} auf die gleiche Weise behandelt, d.h. täglich eine Stunde mit Wasserstoff gefahren.

V.

Die technische Durchführung einer derartigen regelmässigen Wasserstoffzufuhr zu den Syntheseöfen dürfte keine Schwierigkeiten bereiten; im Gegenteil dürfte es ein Vorteil sein, wenn durch kontinuierliche Umschaltung der einzelnen Öfen die Wasserstoffanlage ununterbrochen ganz gleichmässig belastet wird. Der Betrieb des Syntheseofens selbst erleidet auch deswegen keine Störung, weil die Wasserstoffbehandlung zu Anfang ebenfalls mit Reaktionswärme verbunden ist, also kein Zuheizen erfordert. Es wird durch Versuche zu klären sein, wieviel Prozent des Synthesegases laufend an Wasserstoff für die Regeneration benötigt wird, und in welchen Zeitabständen diese Menge am günstigsten angewendet wird. Es ist nicht anzunehmen, dass die oben angenommenen Bedingungen bereits die günstigsten sind (5 % der Synthesegasmenge an Wasserstoff, täglich eine Stunde Regenerierung). Es ist z.B. denkbar, dass es zur Vermeidung

der anfänglichen Methanbildung beim Wiederanfahren besser ist, wenn ein geringer Rest von hochschmelzendem Paraffin in Katalysator gelassen wird.

Weiterhin soll noch die Verwendbarkeit des Wasserstoffes festgestellt werden, wie er durch Konvertierung aus Wassergas erhalten wird, d.h. es soll geprüft werden, wieweit Kohlendioxyd bzw. Kohlenoxyd daraus entfernt werden müssen.

Ddr.: Hc.Prof.Dr.Kartin,
" Dir. Waibel,
" Dipl.Ing.Alberts,
" Dr. Feist,
" Dr. Klein,
" Dipl.Ing.Heweling.

Langdauernde Betriebsperioden durch
kurzfristige Belegung.

(Fortsetzung vom 22.11.35).

VI.

Mit der neuen Arbeitsweise liegen die ersten Versuchsergebnisse bereits vor, sowohl aus Laboratoriums-Versuchen, als auch von dem Betrieb großer Synthese-Oefen (Ofen 4). Die Wirkung war in jeder Hinsicht sehr günstig:

- a) Die Ausbeuten waren im Durchschnitt höher als sonst.
- b) Im Laboratoriums-Versuch wurde bis zu 400 Betriebsstunden bei der gleichen niedrigen Temperatur von 184° noch kein Anzeichen eines Nachlassens beobachtet (75-80 % Kontraktion).
- c) bis zu 400 Betriebsstunden war noch keine Temperatursteigerung erforderlich.
- d) das Öl - Benzin - Verhältnis war gleichbleibend günstig (viel Kondensat, wenig Gasbenzin).

VII.

Aus den bisherigen Ergebnissen scheint hervorzugehen, dass die Wirkung um so günstiger ist, je kürzer die Zeitabschnitte sind in welchen die Regenerierung vorgenommen wird. Bei den besten Versuchen wurde bisher täglich eine Stunde lang regeneriert (mit Wasserstoff).

Es scheint jedoch vorteilhaft zu sein zu versuchen, die Regeneration in noch kürzeren Zeitabständen vorzunehmen, z.B. in Abständen von einigen Stunden. Wird der Anteil der Regenerierungszeit wie bisher auf 4 - 5 % der Gesamtbetriebszeit festgelegt, so wird beispielsweise alle acht oder alle vier Stunden je 20 bzw. je 10 Minuten lang regeneriert werden müssen.

Als Vorteile würden sich möglicherweise ergeben:

- 1.) Der Katalysator arbeitet immer im allergünstigsten Zustande und liefert daher größten Umsatz und beste Ausbeute.

2.) Die Schwankungen im Ofengang werden unerwünscht gering, sodaß beim Umstellen und Wiederaufahren keine Schwierigkeiten mehr auftreten.

3.) Die Temperatur des Ofens kann nicht mehr eine lange Zeit hindurch absinken.

VIII.

Die Ausführung einer derartig kurzfristigen Umstellung von Hand ist unständlich und unzuverlässig. Selbsttätige Bedienung der Umstellgeräte erscheint erforderlich. Eine derartige automatische Umstellrichtung dürfte jedoch teurer sein als keine Schwierigkeiten bereiten, da in anderen Industrien derartige Geräte bereits in Benutzung sind.

Durch Verwendung einer selbsttätigen Umschalteneinrichtung für die Regeneration wird die Bedienung der Ofen dann denkbar einfach. Sie beschränkt sich auf ganz wenige Eingriffe im Laufe von Tagen oder Wochen, da die Temperatur, die Durchsätze und die Umstellungszeiten wochenlang unverändert bleiben.

Auch im Laboratorium läßt sich eine solche selbsttätige Umstellung mit einfachen Mitteln erreichen. Es ist vorgesehen, sie binnen kurzem unter Verwendung von selbsttätig ein- und ausschaltender Elektro-Weichen einzurichten.

IX.

Diese Arbeitsweise ist unabhängig davon, mit welchem gas- oder dampfförmigen Mitteln regeneriert wird. Man kann z.B. den Katalysator mit Wasserstoff allein, oder mit Dampf allein, oder auch mit einem Gemisch beider ausblasen. Möglicherweise ist es besonders vorteilhaft, zunächst mit Dampf den Rest des im Ofen befindlichen Mischgases sowie das Paraffin auszublasen und dann mit Wasserstoff den Katalysator wieder voll zu regenerieren. Derartige Versuche sollen baldigst ausgeführt werden.

Zur Vereinfachung der Ausdrucksweise ist es vielleicht zweckmäßig, ähnlich wie beim Wassergasprozessen von "Blasen" und von "Gasen" zu sprechen. Bei der jetzigen Arbeitsweise wird demnach 23 Stunden lang gegast und eine Stunde lang mit Wasserstoff geblasen.

Versucht werden müßte ^{z.F.} folgende Arbeitsweise :

7 Stunden, 40 Minuten	:	Gasen ,
5 - 15 "	:	Blasen mit Wasserdampf,
15 - 5 "	:	Blasen mit Wasserstoff.
Blase - Anteil : 4 - 5 % der Gesamt - Betriebszeit.		

Zoller

Ddr.: Hr. Prof. Dr. Martin,
 " Dir. Waibel,
 " Dipl. Ing. Alberts,
 " Dr. Feist,
 " Dipl. Ing. Neweling.