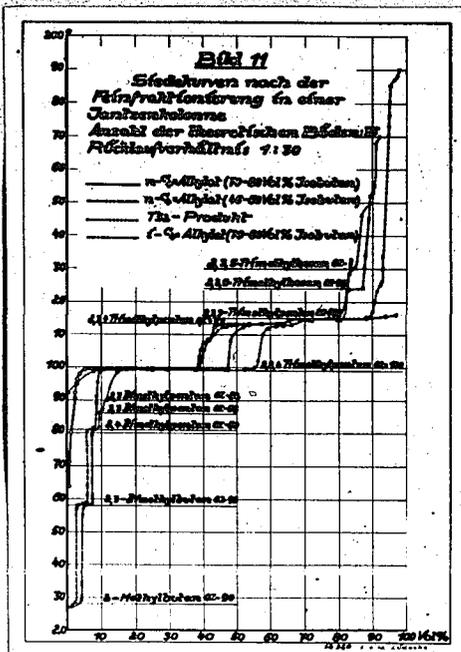


02231 - 19 -

	Alkylat aus Isobutankons. 70 - 80 Vol.-%	n-Butylen Isobutankons. 45 - 50 Vol.-%	Alkylat aus Isobutylen Isobutankons. 70 - 80 Vol.-%	T 52
1. Dichte bei 20°	0,705-0,715	0,7060	0,7060	0,7072
2. Bromzahl (Bromit-Bromatmethode)	0,0 - 1	0,0 - 1	0,5 - 1,5	0,0 - 1
3. Glasschalentest	1,5 - 3	2,0 - 4	2,0 - 4	2,0 - 4
4. Dampfdruck nach Reid bei 38,7° nach Abtrennen der Butane	0,150	0,150-0,200	0,195-0,250	0,150-0,200
5. Schwefelgehalt	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
6. Korrosionen gegenüber Kupferstreifen	-	-	-	-
7. Schmelzpunkt	unter -80°	unter -80°	unter -80°	unter -80°
8. Oktanzahl C.F.R.Motormethode	96,5 - 97	94,5 - 95,5	94,5 - 95,5	96,5 - 97,5
9. Siedeanalyse nach Engler	°C	°C	°C	°C
Siedebeginn	98	94	60	97
5 cm ³	100	100	85	101
15 "	103	102,5	95	102
25 "	104	105	100	103
35 "	106	107	104	104
45 "	107	108	107	105,5
55 "	109	109,5	109	106,5
65 "	110	111	113	109
75 "	111	113	117	114,5
85 "	115	117	131	135
95 "	120	137	185	182,5
98 "	135	170	195	197
Siedende	155	190	210	205
Nachlauf	0,4 cm ³	0,6 cm ³	0,6 cm ³	0,6 cm ³
Rückstand	0,8 cm ³	0,8 cm ³	1,0 cm ³	0,8 cm ³

10. Siedekurven durch Feinfraktionierung in der Jantsen-Kolonne erhalten.



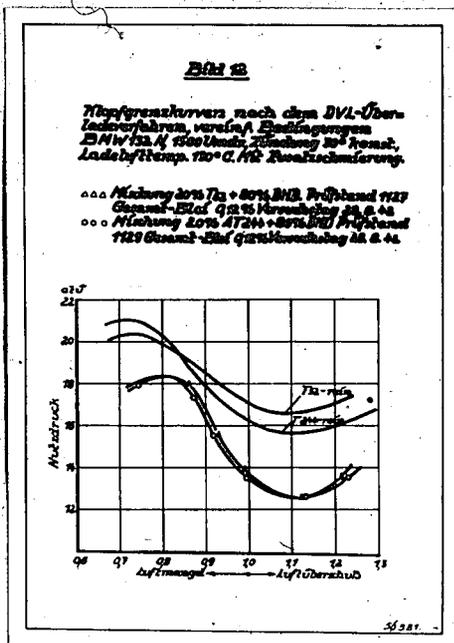
In der folgenden Tabelle sind die durch Feinfraktionierung qualitativ und quantitativ sicher nachweisbaren Kohlenwasserstoffindividuen der verschiedenen Alkylate, sowie des T 52-Produktes, aufgezeigt.

Kohlenwasserstoffe	Alkylat aus n-Butylen		Alkylat aus Isobutylen	T 52- Prod.	Siede- punkte der KW	Oktan- zahl der Kohlenwasser- stoffe (Motor- methode)
	70-80 Vol% Isobutan	45-50 Vol% Isobutan	70-80 Vol% Isobutan			
Anteile der nachgewiesenen KW						
2-Methylbutan	-	2,5	4	-	27,95°	90
2,3-Dimethylbutan	-	3,5	3	-	58 °	95
2,4-Dimethylpentan	-	2,0	2,0	-	80,7 °	80
3,3-Dimethylpentan	-	-	1,5	-	86 °	98
2,3-Dimethylpentan	-	-	0,5	-	89,8 °	
2,2,4-Trimethylpentan	35	30	35	55	99,3 °	100
2,3,4-Trimethylpentan	25	22	12	9	113,5 °	97
2,3,3-Trimethylpentan	32	25	15	15	115,5 °	99
Nicht sicher best. Kohlenwasserstoffe	5	5	2	3	99-113°	?
2,2,5-Trimethylhexan	-	-	5	-	124	91,2
C9 und höher	3	10	20	18	über 120	?

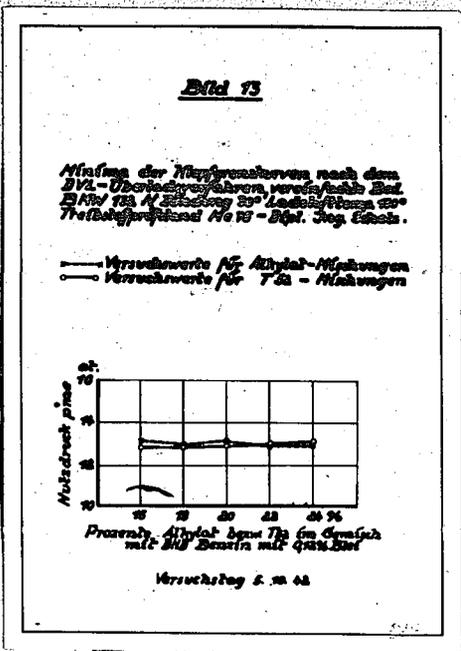
Erwähnt sei die recht gute Übereinstimmung dieser nur durch Destillation erzielten Ergebnisse mit denen von Herrn Dr. Blümel und Herrn Dr. Timm (Oppau) (19) durch Destillation und Raman-Spektralanalyse der erhaltenen Fraktion, gefundenen Alkylatbestandteile. Unterschiede in quantitativer anteilmäßiger Hinsicht dürften in erster Linie auf Unterschiede bei der Herstellung der untersuchten Alkylate zurückzuführen sein.

11. Überladbarkeit

Im Folgenden wird nur die Überladbarkeit des später in den AT-Anlagen herstellbaren Alkylates des sog. AT 244 berücksichtigt. AT 244 wird aus Isobutan und Normalbutylen bei 45 - 50 Vol% Isobutankonzentration hergestellt. Zum Vergleich ist die Überladbarkeit des T 52-Produktes mit angeführt. (Über die Überladbarkeit der bei verschiedenen Isobutankonzentrationen hergestellten Alkylate siehe Bild 5). Beide Produkte sind sowohl rein, als auch in Mischungen mit DHD, einem aromatenreichen Treibstoff - wie sie im Flugbetrieb praktisch nur in Anwendung kommen - untersucht worden.



In Bild 12 liegt das Minimum der Überladbarkeitskurve des unvermischten T 52-Produktes um 1 Atm. höher als das Minimum der mit reinem AT 244 erhaltenen Überladbarkeitskurve. Praktische Gleichwertigkeit findet man dagegen bei den Mischungen aus 20 % T 52 und 80 % DHD mit derjenigen aus 20 % AT 244 und 80 % DHD. Dieser Befund wird erhärtet durch die in Bild 13 aufgezeigten Überladbarkeiten. Hier sind jeweils die Minima der Überladbarkeitskurven verschiedener Mischungen aus AT 244 bzw. T 52 mit DHD einander gegenübergestellt.



Nach Bild 13 sind im Mischungsbereich von 16 - 24 % T 52 bzw. AT 244 mit DHD beide Kraftstoffe gleich überladbar. Interessant ist, daß trotz verschiedener Mischungsverhältnisse praktisch keine Unterschiede in der Höhe der Überladbarkeit festgestellt wurde. Der großen Bedeutung wegen, die der Gleichwertigkeit der Überladbarkeiten vor allem der schon angeführten Kraftstoffmischungen zukommt, wurde vom RLM ein Ringversuch bei verschiedenen Prüfstellen durchgeführt. Die Kraftstoffmischungen aus 20 Vol% AT 244, 20 Vol% T 52 und 20 Vol% ET 110 (ET 110 ist ebenfalls, wie T 52 durch Polymerisation von Isobutylen und Hydrierung des Diisobutylens hergestellt), mit jeweils 80 Vol% DHD wurden an folgenden Prüfstellen untersucht:

1. DVL Berlin-Adlershof
2. Technischer Prüfstand Oppau
3. Prüfstelle der Intava, Werk Wedel bei Holstein
4. Prüfstand Leuna

Alle Untersuchungsstellen finden übereinstimmend praktische Gleichwertigkeit der betreffenden Kraftstoffe. Das offizielle Urteil der DVL Berlin-Adlershof (20) auf Grund dieses Ringversuches soll wörtlich wiedergegeben werden:

"Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die beiden untersuchten Kraftstoffgemische, beurteilt nach der Lage des Kurventiefstpunktes, von allen Prüfständen praktisch gleich

bewertet werden, d.h. also, daß sich die AT 244- bzw. ET 110-Komponente in dem untersuchten Kraftstoffgemisch (20 % Zusatz zu DHD) überlademäßig gleich verhält.

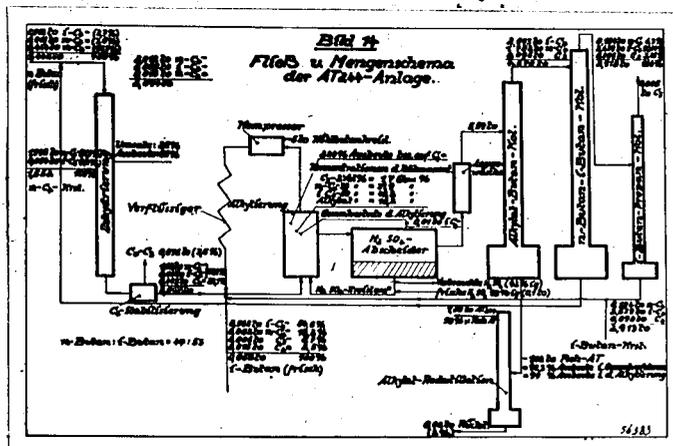
In der Schlussfolgerung heißt es weiter: "Die durchgeführten motorischen Versuche erbrachten zunächst den Nachweis, daß bei gleichem STA-Gehalt von 0,12 Vol% AT 244 unvermischt eine geringere Überladbarkeit besitzt als ET 110 bzw. T 52. Die geringere Überladbarkeit des reinen AT 244 kommt aber im Vergleich zu ET 110 bzw. T 52 in Beimischung bis zu 30 Vol% zu einem DHD-Benzin nicht mehr zum Ausdruck. Die Klopfgrenzkurven der Mischungen von DHD-Benzin und Zusätzen bis zu 30 Vol% AT 244, ET 110 oder T 52 liegen alle praktisch noch innerhalb des zulässigen Streubereiches des unvermischten DHD-Benzins. Es ist daher gleichgültig, welche der drei Zusatzkomponenten bei der Zumischung zum DHD-Benzin verwandt wird. Sämtliche geprüften Mischungen besitzen eine bessere Überladbarkeit als das Eich-C₃(II)d."

Erwähnt sei noch, daß die Überladbarkeit von Alkylaten aus Isobutan und Isobutylen, bei 70 - 80 Vol% Isobutankonzentration hergestellt, dem AT 244 vollkommen gleichwertig ist.

6. Einiges zur technischen Durchführung der Alkylierung in den AT 244-Anlagen

1. Besprechung eines Fließ- und Mengenschemas

(Siehe hierzu Fließ- und Mengenschema für 1 to AT 244)



Aus den Anlagen der Kohle- oder Teerhydrierung erhalten die AT 244-Anlagen, die schon in n- und i-Butan zerlegten Butananteile. Das n-Butan (ungefähre Zusammensetzung siehe Bild 14, ein noch nicht feststehender aber sehr geringer Isopentangehalt, ca 1 %, soll hier nicht berücksichtigt werden) vereinigt sich mit einem aus der n-Butan-i-Butan-Trennkolonne kommenden n-Butan-Kreislauf. Dieses ~~Butan~~ der katalytischen Dehydrierung der 1. Stufe der AT 244-Anlage zugeführt. Das die Dehydrierung verlassende Gasgemisch wird auf 10 ata komprimiert und bei 100° z.T. verflüssigt. Die nicht verflüssigten Anteile werden durch eine Ölwäsche in nicht absorbierten Wasserstoff, C₁- und C₂-Kohlenwasserstoffe und absorbierte C₂-C₄-Kohlenwasserstoffe getrennt. Letztere werden dem Dehydrierofenausgangsgas wieder zugesetzt. Der flüssige Anteil wird in einer Destillation stabilisiert, d.h. die C₄-Anteile werden von noch gelösten C₀-C₃-Bestandteilen getrennt. Dieser C₄-Anteil enthält 22,1 % Butylene und 77,9 % Butane, entsprechend einem Umsatz von 25 % bei einer Ausbeute von 85 % in der Dehydrierung. Das erhaltene Butylen besteht natürlich zum größten Teil aus Normalbutylen und dieses zu 40 % aus Butylen-2- und zu 60 % aus Butylen-1. Man vereinigt dieses Butylen-Butan-Gemisch 1. mit dem hauptsächlich Isobutan enthaltenden sog. Isobutankreislauf aus dem Sumpf der Isobutan-Propan-Trennkolonne, 2. mit dem frisch zugeführten Isobutan (Zusammensetzung siehe Bild 14) und 3. mit dem aus der Alkylieranlage stammenden sog. Kühlbutankreislauf. Die vereinigten Butane und Butylene gehen kontinuierlich durch einen Wärmeaustauscher (im Schema der Übersicht hier nicht eingezeichnet) in parallel geschaltete, in ihrer Ausgestaltung schon beschriebene Ruhrbehälter, die Reaktionsgefäße der Alkylierung. (2. Verfahrensstufe der AT 244-Anlage). Hier wird bei folgenden Reaktionsbedingungen, die nochmals aufgeführt werden sollen, gearbeitet: Temperatur 0°, Druck 1,2 - 1,5 ata, Schwefelsäure : Kohlenwasserstoffe = 1 : 1 (Volumenverhältnis), schönabare Säurekonzentration 91 - 92 %, Konzentration der Kohlenwasserstoffe: C₃ = 2 Vol%, NC₄ = 33 - 38 Vol%, iC₄ = 50 - 45 Vol%, Alkylat = 15 Vol%, Verweilzeit der Kohlenwasserstoffe 40 - 60 Min. Die Reaktionswärme wird durch aus dem Reaktionsgemisch verdampfende Kohlenwasserstoffe abgeführt, die nach Kompression und Kühlung als Kühlbutankreislauf flüssig in die Alkylierung zurückkehren. Die die Ruhrbehälter verlassende Schwefelsäure-Kohlenwasserstoff-Emulsion wird im Abscheider mit je 2 Stunden verfügbarer Abscheidezeit getrennt. Die Schwefelsäure kehrt nach Ablassen der verbrauchten Schwefelsäure und Zufuhr frischer 98 %iger Säure in die Ruhrbehälter zurück. (Über den Säureverbrauch siehe Bild 18). Die Kohlenwasserstoffe werden durch den oben schon angeführten Wärmeaustauscher über eine nochmalige Schwefelsäurefeinabscheidung (im Fließschema nicht aufgezeichnet) in eine Natronlaugewäsche geführt. Diese arbeitet diskontinuierlich bis auf eine Lauge von ca 1 % freier Natronlauge. Frisch in die Laugewäsche eingesetzt wird eine 15 %ige Natronlauge (über den Laugeverbrauch in den AT 244-Anlagen siehe Bild 19). In der Alkylat-Butan-Trennkolonne werden dann die Kohlenwasserstoffe bei einem Rücklaufverhältnis von 1 : 0,4 und bei 8 Atm. in Roh-Alkylat und in Butane getrennt. Das Roh-Alkylat wird in der Alkylatredestillation in 98 % fertiges AT244 und in 2 % Alkylatrückstand zerlegt. Das Kopfprodukt der Alkylat-Butan-Trennkolonne wird in der n-Butan-i-Butan-Trennkolonne bei einem Rücklaufverhältnis von 1 : 5 und bei

12 Atm. in ein ca 97 %iges n-Butan (n-Butan-Kreislauf) und in ca 90 %iges Isobutan zerlegt. In der Isobutan-Propan-Kolonne wird letzteres endlich von miteingeschlepptem Propan befreit (Rücklaufverhältnis 1 : 28, Druck 18 Atm.). Der Sumpf ist der Isobutankreislauf. Zur Vermeidung von Korrosionen, vor allem in der Alkylat-Butan-Trennkolonne, durch Schwefeldioxyd, welches durch thermische Zersetzung von im Alkylat gelösten Schwefelsäureestern frei wird, ist es zweckmäßig, geringe Mengen Natronlauge mit in die Alkylat-Butan-Trennkolonne einzuführen. Meist genügt die Menge Natronlauge, die im Butanalkylat-Gemisch hinter der Laugwäsche gelöst ist.

Hinsichtlich der Höhe der Isobutankonzentration in der Alkylierung sowie der Größe der beschriebenen Destillationsanlagen, vor allem der in Anlage und Betrieb besonders kostspieligen n-Butan-i-Butan-Trennkolonne wäre es von großem Vorteil, das in der Dehydrierung nicht umgesetzte n-Butan vor der Vereinigung des n-Butan-Butylen-Gemisches mit dem Isobutankreislauf, also vor der Alkylierung, vom Butylen zu trennen oder zumindest das Butylen weitgehend anzureichern. Da diese Aufgabe infolge der geringen Siedepunktsdifferenz von ca 10 - 20° durch einfache Destillation nicht gelöst werden kann, so kommt nur eine azeotrope Destillation oder eine Metallsalzwäsche in Betracht. Die letztere Art der Butylen-Butan-Trennung erschien uns bezüglich der Verwendung konzentrierter AgNO_3 -Lösung als Butylenabsorbens besonders vorteilhaft, wie eingehende Versuchsarbeiten auf diesem Gebiete zeigten. Da zur Zeit der Planung der AT 244-Anlagen keine technischen Erfahrungen zum Betrieb einer solchen Wäsche vorlagen, die besonders hinsichtlich der möglicherweise eintretenden Silberverluste sowie des zu verwendeten Aggregatmaterials unbedingt gefordert werden müssen, wurde von der Errichtung sog. Silberwäsche im Rahmen des AT 244-Verfahrens vorerst abgesehen.

Bei 99 % Ausbeute in der Alkylierstufe (im Fließschema ist mit 1 % Isobutanverlust gerechnet) beträgt die Ausbeute an Roh-Alkylat, bezogen auf die insgesamt eingesetzte Butanmenge, ca 92 % und die Ausbeute an Fertig-AT 244 ca 90 %.

Im Folgenden sollen einige Auswirkungen von Bedingungsänderungen an Hand graphischer Darstellungen aufgezeigt werden. Den Rechnungen zugrunde liegen die Frischbutanzusammensetzungen des Fließ- und Mengenschemas.

Bild 15

Abb. der Destillationsmenge der Alkylat-Butan-Trennkolonne von der Alkylatmenge in der Alkylierung.

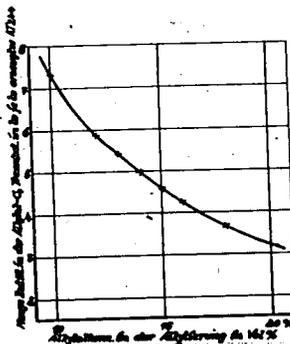
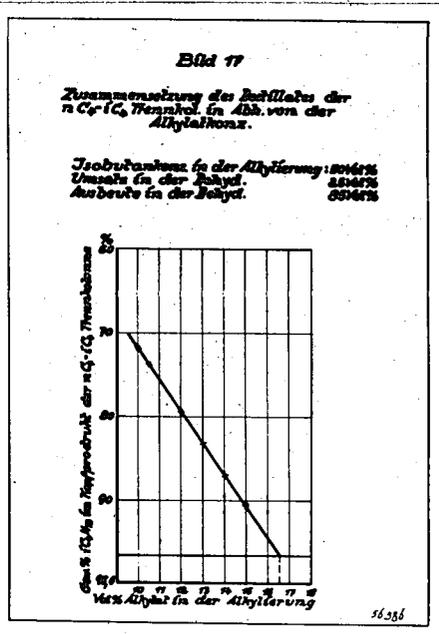
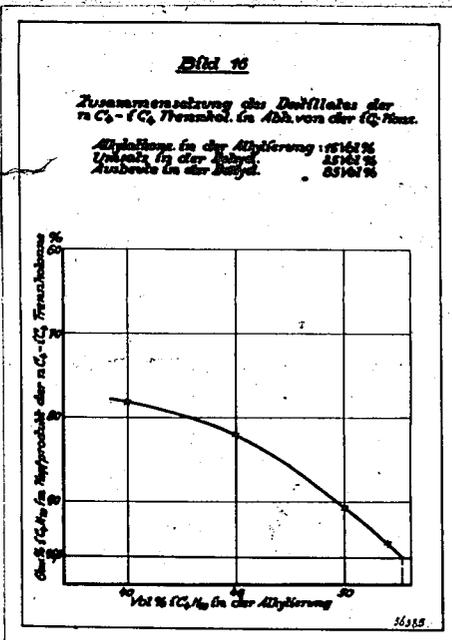
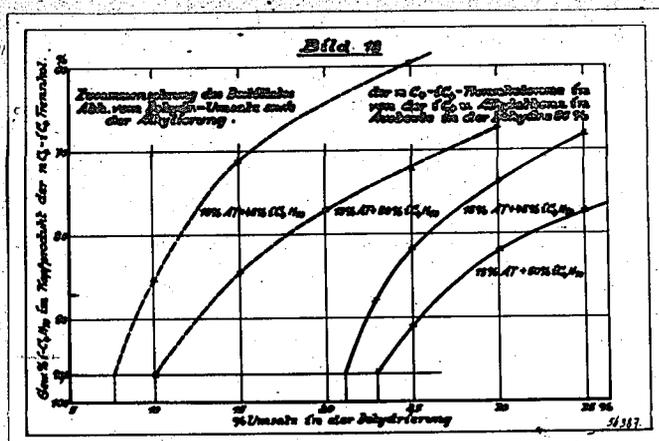


Bild 15 zeigt die bei Erniedrigung der Alkylatkonzentration im Reaktionsraum stark anwachsende Destillatmenge in der Alkylat-Butan-Trennkolonne. So steigt z.B. die Destillatmenge von ca 4,5 to auf ca 7,3 to Butan/to hergestelltes AT 244 bei Erniedrigung der Alkylatkonzentration von 15 Vol% auf 10 Vol%. Man beachte auch die mit fallender Alkylatkonzentration immer größer werdende Zunahme der Destillatmenge.

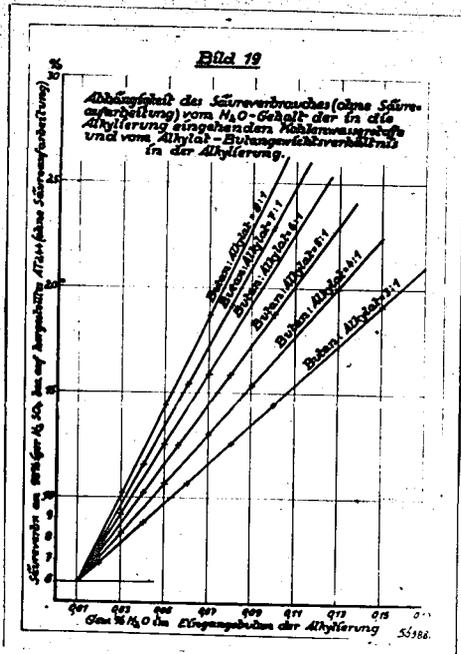




In den Bildern 16 - 18 ist die jeweils starke Zunahme der Isobutanreinheit des Kopfproduktes der n -Butan-1-Butan-Trennkolonne zu sehen, und zwar 1. im Bild 16 bei zunehmender Isobutankonzentration im Reaktionsraum, 2. im Bild 17 bei zunehmender Alkylatkonzentration im Reaktionsraum und 3. in Bild 18 bei fallendem Umsatz in der Dehydrierstufe. In Bild 18 sind die Verhältnisse der Abhängigkeit der Isobutanreinheit vom Dehydrierumsatz für verschiedene Alkylat- und Isobutankonzentrationen mit berücksichtigt. Je geringer die Alkylat- oder Isobutankonzentration, umso geringer kann bei gleicher Isobutanreinheit der Dehydrierumsatz sein. Während Bild 17 zeigt, daß die Abhängigkeit der Isobutanreinheit von der Alkylatkonzentration im Reaktionsraum in jedem Konzentrationsbereich konstant ist, also linear verläuft, ist die Abhängigkeit der Isobutanreinheit von der Isobutankonzentration und vom Dehydrierumsatz (Bild 16 und 18) nicht konstant. Die entsprechenden Kurven sind Parabeln, d.h. es gibt Bereiche, in denen sich Änderungen, sowohl der Isobutankonzentration als auch des Dehydrierumsatzes, besonders stark auf die zwangsläufig bedingte Isobutanreinheit des Kopfproduktes der n -Butan-1-Butan-Trennkolonne auswirken. Dieser Umstand ist für das Betreiben der AT 244-Anlagen besonders wichtig. Man denke z.B. an die bei gegebener Bodenzahl notwendige starke Änderung des Rücklaufverhältnisses bei Verschiebungen der Destillatzusammensetzung.

Die Schnittpunkte der Kurven in den Bildern 16 - 18 mit der Ordinate von 96,6 % Isobutanreinheit stellen auf der Abszisse - bei den

jeweiligen Kurvenbedingungen - in Bild 16 und 17 die theoretisch erreichbaren Konzentrationen und in Bild 18 die theoretisch einhaltenden Dehydrierumsätze dar.



Mit steigendem Wassergehalt, der in die Alkylierung eingehenden Kohlenwasserstoffe und größer werdendem Butan-Alkylat-Gewichtsverhältnis in der Alkylierung nimmt der Säureverbrauch (ohne Säureaufarbeitung), wie Bild 19 zeigt, stark zu. Folgende Voraussetzungen müssen bei der Berechnung der aufgezeigten Werte angenommen werden:

1. Eine 98 %ige Frischsäure
2. Eine 94 %ige Säure mit der Zusammensetzung 94 % H₂SO₄ und 6 % H₂O ist für die Alkylierung unbrauchbar. Die frische 98 %ige Säure vermag also nur 0,1 Gew.-% H₂O aufzunehmen. Diese Werte sind aus Versuchen mit niedriger und höher als 98 %iger Frischsäure als sehr wahrscheinlich anzunehmen. (Vergleiche hierzu die beschriebenen Versuche mit 95 %iger Säure).
3. Die Kohlenwasserstoffe verlassen die Alkylierung mit 0,1 % H₂O. Dieser Wert ist infolge des SO₂-Gehaltes der Butane nicht exakt bestimmbar, ist aber sehr wahrscheinlich aus Vergleichen des H₂O-Partialdruckes von 94 %iger H₂SO₄ bei 0° mit an-

deren Trocknungsmitteln und deren Butan Trocknungseffekten.

4. Legt man 1. - 3. fest, so ergibt sich unter Berücksichtigung der bei unseren Versuchen eingeführten Butanmenge, sowie des Wassergehaltes, ein Säureverbrauch von 6 %, wenn weder Wasseraufnahme noch -abgabe stattfindet. Dieser Wert ist durch Verwendung von auf 0,01 % vortrocknetem Butan-Butylen-Gemisch sichergestellt.

Sie aus Bild 19 zu ersehen, darf der Wassergehalt z.B. bei der Fahrweise von Bild 14 (Alkylat-Butan-Verhältnis 1 : 4,57) nicht über 0,035 Gew.-% liegen, wenn man einen Säureverbrauch von 10 % einhalten will. Ein Großteil des durch die Laugewäsche, sowie des durch einen im Nebenschluß hinter der Dehydrierung liegenden Gasometer eingebrachten Wassers entweicht in der Stabilisierung, sowie in der Isobutan-Propan-Kolonne beim Abdestillieren von Propan. (Versuche, in denen Propan von Butanen durch Destillieren getrennt wurde, zeigen nämlich, daß mit dem Propan ein Teil des im Propan-Butan-Gemisch gelösten Wassers mit übergeht. Wahrscheinlich bildet sich ein Propan-Wassereozotrop. Auf diese Weise konnten feuchte Butane mit ca 0,4 Gew.-% Wasser bis auf einen Wassergehalt von 0,015 - 0,02 Gew.-% getrocknet werden.) Ein anderer Teil des nur durch die Laugewäsche bedingten Wassers bleibt im Rohalkylat. Bisherige Versuche, unter Berücksichtigung obiger Verfahrensstufen, ergaben einen Wassergehalt des in die Alkylierung eingehenden Butan-Butylen-Gemisches von 0,02 - 0,03 %.

Bild 20

Laugenverbrauch bei der Alkylierung.

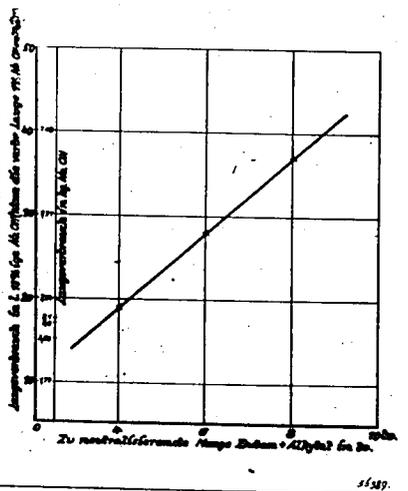


Bild 20 zeigt die Abhängigkeit des Laugeverbrauches von der zu neutralisierenden Menge Butan + Alkylat. Zur Neutralisation von 1 te Butan + Alkylat benötigt man 780 g NaOH. Berücksichtigt man, daß die Laugefische in diskontinuierlichen Betrieb mit frischer 15 %iger NaOH angesetzt, und bis auf eine Lauge von 1 % freier NaOH betrieben wird, so erhält man die in Bild 19 aufgezogenen Werte.

2. Die Mitverarbeitung von Propylen, insbesondere im technischen Betrieb

Frühere Versuche der Alkylierung von Isobutan mit Propylen ergaben stark komplex siedende Produkte mit den relativ niedrigen Oktanzahlen von 88 - 90. Der hohe Schwefelsäureverbrauch bei der Alkylierung mit Propylen, sowie die geringe Aussicht, bezüglich einer großtechnischen Produktion infolge der begrenzt zur Verfügung stehenden Propylenmenge veranlaßten uns, die Alkylierung mit Propylen zu Gunsten der Butylenalkylierung nicht weiter zu bearbeiten. Eingehende Versuche der Alkylierung von Isopentan mit Propylen in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure sind von Herrn Dr. Pohl I (Leuna) (21) durchgeführt und beschrieben worden. Seine Ergebnisse, mit den unsrigen weitgehend übereinstimmend, führten zum gleichen Schluß, daß die Schwefelsäurealkylierung von Isobutan oder Isopentan mit Propylen gegenüber derjenigen mit Butylen wesentlich unvorteilhafter durchzuführen ist.

Bestimmte Fälle der Praxis veranlaßten uns, erneut die Alkylierung von Isobutan mit propylenhaltigem Butylen zu untersuchen. Es wurden halbertechnische Versuche der Alkylierung von Isobutan mit Butylen-Propylen-Gemischen verschiedener Propylengehalte durchgeführt. Sie zeigten, daß Propylengehalte von 5 - 10 %, bezogen auf die Gesamtolefinmenge, zulässig sind, ohne die Alkylateigenschaften merklich zu verschlechtern. Die Unterschiede in Oktanzahl und Überladbarkeit solcher Alkylate im Vergleich zu reinen Butylen-Alkylaten, liegen innerhalb der Bestimmungsfehlergrenzen. Ähnlich verhalten sich die Veränderungen von Dampfdruck und Siedeanalysen, sowie anderer analytischer Kennzeichen. Der Schwefelsäureverbrauch dagegen steigt deutlich um 10 % an, also von 10 % auf ca 11 %, bezogen auf die hergestellte Alkylatmenge.

Die Möglichkeit der Mitverarbeitung von Propylen gab Anlaß, auch die bei der Dehydrierung entstehenden 1 - 2 Gew.% Propylen, bezogen auf die Gesamtbutylenmenge in der Alkylierung, mit zu verarbeiten. Diese Maßnahme ist neben der Mehrgewinnung von Alkylat besonders vorteilhaft durch den damit erzielten Fortfall der Destillation in der Stabilisierung, deren Aufgabe dann im wesentlichen durch die Isobutan-Propan-Kolonne der Alkylierung übernommen wird.

Ohne auf den quantitativen Verlauf näher einzugehen, soll die neue Fahrweise mit den notwendigen apparativen Änderungen besprochen werden. Die im Flüssiganteil bei der Kompression und Kühlung des Ofenausgangsgases der Dehydrierung gelbsten C₀ - C₃-Anteile werden ohne in der Stabilisierung getrennt zu werden, mit in die

Alkylierung gefahren. Propylen und Äthylen werden von der Schwefelsäure absorbiert. Während Propylen sich mit Isobutan umsetzt, bleibt Äthylen in der Schwefelsäure gelöst und wird mit dieser abgeführt. Da diese Kohlenwasserstoffe in den Ruhrbehältern siedend, wird der Kühlbutankreislauf, wie die Rechnung ergibt, allen mit eingeführten Wasserstoff und große Teile C₁ bis C₃-Kohlenwasserstoffe enthalten. Man unternimmt nun nach der Kompression des Kühlbutans eine fraktionierte Kühlung einmal bei 40° und dann mit dem noch gasförmigen Anteil eine solche bei ca 5° vor. Die jetzt nicht kondensierten Anteile enthalten neben allem mit in die Alkylierung eingeführten Wasserstoff noch Teile von C₁- bis C₄-Kohlenwasserstoffen. Zwecks Trennung und Wiedergewinnung der C₄-Bestandteile werden die nicht kondensierten Anteile über eine kleine Laugwäsche zur SO₂-Entfernung ins Ofenausgangsgas der Dehydrierung zurückgeführt. Sie gehen also wieder durch Kompression, Kühlung und Ölwäsche der Dehydrierstufe. Noch vorhandene C₁- bis C₃-Kohlenwasserstoffe in den die Alkylierung verlassenden flüssigen Kohlenwasserstoffen entweichen 1.) in den bei 40° arbeitenden Kondensatoren der Alkylat-Butan-Trennkolonne und der n-Butan-Isobutan-Trennkolonne als nicht kondensierbare Anteile und 2.) zum weitaus größten Teil in der Propan-Isobutan-Trennkolonne, die jetzt zweckmäßig - um mit gewöhnlich temperiertem Kühlwasser in den Kondensatoren arbeiten zu können - bei 25 at betrieben wird. Die nicht kondensierbaren Anteile der 3 Kolonnen gehen in die Ölwäsche der Dehydrierstufe zurück. Der kondensierbare Anteil des Destillates der Isobutan-Propan-Trennkolonne ist frei von Butanen und stellt das Ventil für die in die Alkylierung frisch eingeschleppten und nicht reagierten C₁- bis C₃-Kohlenwasserstoffe dar.

Der Material- und Energieverbrauch entstanden durch fraktionierte Kondensation des Kühlbutankreislaufes und zusätzliche, aber kleine Laugwäsche, sowie durch die Mehrbelastung der Isobutan-Propan-Trennkolonne und der Ölwäsche sind sehr viel geringer gegenüber den Ersparnissen durch Fortfall der Stabilisierkolonne und dem Gewinn an zusätzlichem Alkylat aus Propylen. Allerdings wird man ein mehr an Alkylierersäureverbrauch in Kauf nehmen müssen, der 1.) bedingt ist durch den Wegfall des Trocknungseffektes in den Stabilisierkolonnen und 2.) vor allem durch Absorption des in die Alkylierung eingeführten Äthylens. Unter Zugrundelegung dieser Äthylen- und Wassermengen errechnet sich eine Erhöhung des Schwefelsäureverbrauches von 10 bis 15 %, bezogen auf den Gesamtschwefelsäureverbrauch. Die bei der alten Fahrweise eingesetzten 10 % Säureverbrauch dürften trotzdem eingehalten werden.

3. Größtmögliche Menge Alkylat aus gegebener Butanmischung

Will man aus einer gegebenen Butanmenge die größtmögliche Menge an Alkylat gewinnen, wie es von den AT 244-Anlagen gefordert wird, so benötigt man ein Isobutan-n-Butanverhältnis von ca 1,15 : 1 (siehe Bild 14). In den meisten Fällen wird aber je nach den Fahrbedingungen der Hydrierungen in wechselnden Mengen mehr n-Butan als Isobutan geliefert werden. Man ist dann gezwungen, n-Butan in Isobutan zu isomerisieren. Eine Isomerisierung (die dritte Verfahrensstufe der AT 244-Anlage)^{x)} wird in den Weg des n-Butan-

^{x)} Die technische Isomerisierung (über AlCl₃) wurde ebenfalls im Rahmen der AT-Arbeiten bei uns ausgearbeitet. Hierüber wird gesondert berichtet werden.

Kreislaufes geschaltet und hat die Aufgabe, bei überschüssigen und wechselnden n-Butanmengen das richtige Isobutan-n-Butanverhältnis einzustellen. Dem praktisch geltender vorliegendem Fall eines Isobutanüberschusses begegnet man mit Dehydrierung einer entsprechenden Menge Isobutan. Die dann notwendige Mitverarbeitung von Isobutylm in der Alkylierung ist bis zu einem Isobutylgehalt von 25 %, bezogen auf die Gesamtterfins, ohne weiteres zulässig, zumal sich dann bei gleichen Destillationsleistungen wesentlich höhere Isobutankonzentrationen in der Alkylierung einstellen.

H. Zusammenfassung

Ein neuer Weg der Erzeugung von isopraffinischen Kohlenwasserstoffen bot sich nach Auffindung der sog. Alkylierung. Die Entwicklungsgeschichte der Alkylierung wird an Hand einer Patent- und Literaturübersicht betrachtet. Es wird gezeigt, daß die Alkylierung auch für deutsche Verhältnisse große Vorteile bietet, die uns im Oktober 1938 veranlaßten, eigene Arbeiten auf dem Gebiete der besonders zweckmäßig erscheinenden Alkylierung mit Schwefelsäure durchzuführen.

Die vor allem in halbertechnischen Anlagen gefundenen Reaktionsbedingungen werden besprochen und ihr Einfluß auf Alkylatschaffenheit und Säureverbrauch durch graphische Darstellung gezeigt. Der niedrige und breite Rührbehälter wird als geeignetster Reaktionsraum gefunden. Ein Großversuch für die Herstellung von 7 - 8 to Alkylat täglich zeigt, daß eine Übertragung ins Großtechnische ohne weiteres möglich ist.

Bilanzversuche ergaben eine Gesamtausbeute von 98 %, bezogen auf die eingesetzten Kohlenwasserstoffe. Die Ausbeute auf Butylen bezogen, wurde mit 210 bis 220 % bestimmt.

Anschließend wird über den Schwefelsäureverbrauch sowie über die Aufarbeitung der verbrauchten Alkyliersäure berichtet. Für die Herstellung von einer Tonne Alkylat werden unter Miteinrechnung der Säureaufarbeitung 11,8 - 15,7 kg 100 %ige H_2SO_4 verbraucht bei Einsatz von 98 %iger Frischsäure.

Weiterhin werden die analytischen und motorischen Kennzeichen einiger Alkylate ausführlich behandelt. Die besonders wichtige Frage der Überladbarkeit wird durch das wörtlich angeführte endgültige Urteil der DVL Berlin-Adlershof beantwortet.

Die technische Durchführung der Alkylierung in den AT 244-Anlagen wird an einem Fließ- und Mengenschema erläutert. Einige für das Betreiben der AT 244-Anlage besonders wichtige Auswirkungen von Bedingungsänderungen werden durch graphische Darstellung aufgezeigt.

Nach kurzer Beschreibung der Alkylierung von Propylen-Butylen-Gemischen werden die Vorteile sowie die notwendigen apparativen Änderungen der AT 244-Anlagen aufgezählt, die durch direkte Mitverarbeitung des bei der Dehydrierung gebildeten Propylens entstehen.

Zur Herstellung der größtmöglichen Menge Alkylat aus einer gegebenen n-Butan- und Isobutanmenge mit überschüssigem n-Butan-

02245

- 33 -

Anteil benötigt man eine Isomerisierung.

Die Ergebnisse unserer Arbeiten auf dem Gebiete der Schwefelwasserstoffalkylierung ermöglichen Produktionsanlagen in Leuna und an verschiedenen anderen Stellen zu planen und zu bauen, die zum Teil bereits in wenigen Monaten in Betrieb kommen.

Mit der Entwicklung der Alkylier-Apparatur in technischer Hinsicht war Herr D.I. Weidmann beauftragt.

Literaturverzeichnis

- 1.) Ruthruff, U.S. Patent 2 082 518, Standard Oil Company (Indiana)
- 2.) Parks u. Todd, Ind.Engug.Chem., 28, 419 (1936)
- 3.) Ipatieff und v.Grosse, J.A.C.S., 57, 1616 (1935)
- 4.) Universal Oil Prod. Franz.Pat. 823 594
- 5.) Ipatieff u. v.Grosse, Pines und Komarewsky, J.A.C.S. 58, 913 (1936)
- 6.) Ipatieff und Pines, U.S.Patent 2 112 846 Universal Oil Prod.
- 7.) Universal Oil Prod. Franz.Pat. 823 592
- 8.) Universal Oil Prod., Franz.Pat. 823 593
- 9.) Ipatieff, Catalytic Reactions at High Temperature and Pressure, MacMillan (1936)
- 10.) Anglo-Iranian Oil Co. Ltd., Dunstan u. Birch, British P.479 345
- 11.) Birch, Dunstan, Fidler, Pim und Tait, J.Inst.Pet.Tech., 24, 303 (1938)
- 12.) Birch, Dunstan, Fidler, Pim und Tait, Oil u. Gas Journal 37, No.6, 49 (1938)
- 13.) Birch, Dunstan, Fidler, Pim und Tait, Ind.Eng.Chem. Juli S.884 (1939)
- 14.) Birch, Dunstan, Fidler, Pim und Tait, Ind.Eng.Chem. Sept.(1939)
- 15.) Bataafsche Petroleum Maatschappij, Engl.Pat. 479 827
- 16.) Philipps Petroleum Co., A.P. 2 209 450, 19.10.36/30.7.40
- 17.) Oberfell u. Frey, Refiner Natur.Gasoline Manufacturer 18, 486 - 493, 503, 1939
- 18.) Philipps Petroleum Co., A.P. 2 233 363, 27.6.36/25.2.41
- 19.) Dr.Blümel und Dr.Timm (Oppau), Laborbericht Nr.1697
- 20.) Dr.Seeber (Berlin-Adlershof), Bericht BS 10/376 Überladbarkeit eines AT 244-Produktes im Vergleich mit ET-110 bzw. F 52 rein und in Mischungen mit DHD-Benzin
- 21.) Dr.Pohl I (Leuna) Laborbericht Nr.710

Verteiler siehe Rückseite!

18

- 34 -

02246

Verteiler:

Herren Dir. Dr. Schneider
Dir. Dr. Bütefisch
Dir. Dr. v. Staden
Dir. Dr. Schunck
Dir. Dr. Giesen
Dr. Ringer, Berlin
Ol. Keinke
Dr. Sackmann
Dr. Hanisch
Dr. Fischer
Dr. Strätz
DI. Weidmann
Hauptlabor. 4 x
A.W.P. 2 x

02247

I. G. Farbenindustrie A.G.
HOCHDRUCKVERSUCHS

Ludwigshafen/Rhein, 17.4.1939.

Katalysatoren für das katalytische Kracken.

Einleitung:

Der vorliegende Bericht umfaßt Versuche, die die Entwicklung und Verbesserung von Katalysatoren für das katalytische Kracken betreffen.

Die Prüfung der Katalysatoren erfolgte unter gleichbleibenden Bedingungen von Temperatur, Durchsatz und Zyklus-Länge. Als Testöl dient ein deutsches Gasöl.

Die Versuche behandeln:

- a) Natürliche Katalysatoren
- b) Vorbehandelte natürliche Katalysatoren
- c) Synthetische Katalysatoren
- d) Verhalten der Crack-Katalysatoren gegen Stickstoff und Stickstoff-Verbindungen.

Da es bei diesem Teil der Arbeiten darauf ankam, möglichst wirksame Katalysatoren herzustellen, wurde die Arbeitsweise nicht variiert, sondern stets unter genau vergleichbaren Bedingungen, ohne Berücksichtigung einer Verbesserung der Ausbeuten durch Änderung von Temperatur, Durchsatz oder Zyklus-Länge gekrackt.

-2-

Zusammenfassung:

Unter den natürlichen Crack-Katalysatoren nehmen einige Stoffe der Gruppe 23 und 24 eine Vorrangsstelle ein.

Von diesen besaßen 11, 24-30 000, 18 und 14 etwa die gleiche Spaltwirkung.

Da eine Reihe dieser Katalysatoren unter fremde Schutzrechte fällt, wurde versucht, durch geeignete Nachbehandlungs-Methoden die Zusammensetzung aktiver Naturkontakte zu verändern. Zusätze von AV und 43-AS wirkten sich günstig aus.

Auf 3-A-Basis wurden nach verschiedenen Herstellungsmethoden Katalysatoren entwickelt, die die natürlichen in der Wirksamkeit bedeutend übertreffen. Diese synthetischen Katalysatoren haben Gewichts-Verhältnisse unter 3 oder über 6. Ausschlaggebend für die Güte dieser Katalysatoren ist in erster Linie ihre Herstellungsweise. Synthetische Katalysatoren vertragen höhere Regenerationstemperaturen als natürliche und lassen in ihrer Wirksamkeit trotz wiederholter Regeneration nicht nach. Sie sind empfindlich gegen Wasserdampf und gegen O-haltige Öle, die beim Spalten Wasser bilden.

Synthetische 3-A-Katalysatoren, die mehr A als 3 enthalten (Gewichtsverhältnis unter 1), sind weniger wirksam als 11.

Katalysatoren 25-30 252, 25-30 380 bis 25-30 385, die nach einem nicht näher bekannten Spezialverfahren aktiviert wurden, zeigten schlechtere Wirksamkeit als 11.

02249

- 3 -

Versuche, in den synthetischen 3-A - Katalysatoren das 3 oder A durch andere Stoffe zu ersetzen, führten bisher noch nicht zu besseren Ergebnissen.

Während die Behandlung mit gasförmigem Stickstoff die Wirksamkeit der Crack-Katalysatoren nicht beeinträchtigt, wird diese durch Öle, die Anilin enthalten, in vielen Fällen verschlechtert. Am empfindlichsten gegen Anilin ist 14 AP. Die Anilin-Empfindlichkeit von 14 AP ist bei 14 AP 48 beim katalytischen Cracken nicht mehr vorhanden.

Synthetische 3A - Katalysatoren, die gleiche oder größere Gewichtsmengen A als 3 enthalten, spalten anilinhaltige Öle besser als anilinfrei. Die aktivierten Katalysatoren 25-30380 bis 25-30385 waren unempfindlich gegen Anilin.

-4-

Für die Prüfung von Stoffen auf ihre katalytische Wirksamkeit beim Cracken hat sich folgende Arbeitsweise herausgebildet:

Die Katalysatorprüfung wird in Aluminium-Blocköfen mit je 10 Crack-Röhren aus schwer schmelzbarem Gas vorgenommen. Jedes Crack-Rohr enthält 30 ccm Katalysator. Über dem Katalysator liegt eine als Verdampfer wirkende 10 cm lange Rolle aus V_2A -Drahtnetz.

Die flüssigen Crackprodukte werden in einer Glasvorlage mit anschließender Tiefkühlung (CO_2 -Methanol) gesammelt, das Trockengas wird in Gasflaschen aufgefangen.

Abbildung 1 zeigt die Aufsicht des Aluminium-Blockofens mit den Bohrungen für 10 Crack-Rohre und 2 Thermolemente (2 weitere Bohrungen für Thermolemente sind auf der Unterseite des Ofens, sodaß im ganzen 4 Meßstellen vorhanden sind).

Die Crackrohre sind an ihrem unteren Ende verjüngt und enden unmittelbar in der zum Sammeln des Kondensates bestimmten Glasvorlage, an die das Tiefkühlgefäß und Gas-Sammel flasche angeschlossen sind (Abbildung 2).

Fahrweise bei der Katalysator-Prüfung:

Die Katalysator-Prüfung soll nur vergleichbare Werte liefern. Es wird daher nicht auf Höchstausbeuten an Benzin gefahren. Zum Prüfen ist ein Erdöl-Mittelöl folgender Eigenschaften in Benützung:

02251

- 5 -

Spezifisches Gewicht	0,835
Anilinpunkt	+63,6°C
Siedebeginn	197°C
bis 225°C	11,0 %
" 250°C	33,0 %
" 275°C	63,0 %
" 300°C	89,5 %
" 324°C	98,8 %

<u>Fraktion:</u>	<u>Spez. Gewicht:</u>	<u>Anilinpunkt:</u>
180-210°C	-	59,2°C
210-230°C	0,810	59,7°C
240-270°C	0,832	63,9°C
280-310°C	0,854	66,3°C
Stockpunkt	-26°C	

Der Öldurchsatz beträgt je Rohr 30 ccm/Stunde, die Krackdauer 4 Stunden, die Kracktemperatur 460°C. Neue Katalysatoren werden gegebenenfalls mehrmals regeneriert, um feststellen zu können, ob durch die Regeneration ein starkes Nachlassen der Katalysatorwirkung eintritt.

Der flüssige Anfall aus der Glasvorlage wird durch Destillation in Benzin -190°C und Krackrückstand zerlegt. Der Anfall im Tiefkühlgefäß wird bei +10°C von der Hauptmenge der C₃C₄-Anteile befreit und der bei 10°C übrigbleibende Rest dem Benzin -190°C zugegeben.

Geprüft wurden vorbehandelte und nicht vorbehandelte Naturkontakte - vorzugsweise 23, 24, 25 - und synthetische Katalysatoren.

Es zeigte sich, daß unter diesen Stoffen 11 hervorragende Spaltwirkung besitzt. Es befinden sich im Handel noch eine Reihe von Katalysatoren der Gruppe 24, die 11 nahezu gleichwertig sind. Die

-6-

02252

- 6 -

weitaus größte Menge der Gruppen 23 und 24 war jedoch, soweit es sich um ihre Eignung für katalytisches Cracken handelt, schlechter als 11. Wir haben daher als Vergleichskontakt in allen Fällen 11 (frisch) verwendet und die Spaltwirkung desselben gegenüber unserem Testöl bei der angegebenen Arbeitsweise gemessen in Volum-% Benzin -190°C (bezogen auf Öldurchsatz) in der folgenden Zusammenstellung gleich 100 gesetzt.

Dieser Vergleichsmaßstab wird bei der Katalysator-Prüfung aus praktischen Gründen in diesen Berichten verwendet. Besitzt ein Katalysator eine höhere Kennzahl als 100, so weist er eine höhere Wirksamkeit als 11 auf.

Aus der sehr großen Anzahl der bisher durchgeprüften Kontakte konnte nur das Material in die vorliegende Zusammenstellung aufgenommen werden, das für die Weiterentwicklung der Crack-Katalysatoren ^{wichtig} erscheint.

Eine direkte Beziehung zwischen Entfärbungsvermögen und Spaltwirkung besteht bei den Gruppen 23 bis 25 nicht.

-7-

02253

- 7 -

a) Naturkontakte (normale Handelsware).

Die Katalysatoren sind nach der Spaltleistung geordnet.

Bezeichnung der Kontakte -----	Spaltleistung (11=100)
11 (I.G.)	100
11 (GOC 12x)	100
11 (GOC 12e)	100
24-30000 (XL)	100
18	100
14 (G 108)	98
24-30 001	98
24-30 002	98
24-30 003	98
25-30 384	96
24-30 004	85,5
24-30 005	83,5
12 (GOC 13x)	83,5
24-30 006	83,5
25-30 385	79
24-30 279	75
24-30 278	75
25-30 252	71
25-30383	67
25-30 380	61
23-30 007	56
24-30 008	54
24-30 300	54
24-30 247	54
25-30 382	50
23-30 284	48
24-30 304	41,5
24-30 009	39,5
1 (Brasilien)	39,5

-8-

02254

- 8 -

Bezeichnung der KontakteSpaltleistung
(11 = 100)

24-30 129	37,5
25-30 381	35,5
24-30 010	35,5
24-30 130	35,5
40-30 266	29
1 (Ungarn)	26,5
24 ("G 100")	21
24-30 011	19
10	19
1 (Frankreich)	15
40-30 013	15
40-30 014	15
23-30 015	12,5
24 ("FF")	10
40-30 223	8,5

Nahezu unwirksam waren:

40-30 016
 4-30 017
 40-30 018
 2-30 019
 40-30 020
 3 AG
 40-30 021 (bei 600°C hergestellt).

Die für katalytisches Kracken vorzugsweise geeigneten Naturkontakte der Zusammenstellung fallen unter die Gruppen 23 und 24 und unter die Patente A.P. 2 078 945; F.P. 750 443; E.P. 416 025.

-9-

02255

- 9 -

Nach den bisher vorliegenden Analysenzahlen haben die untersuchten Katalysatoren folgende Zusammensetzung:

Bezeichnung	11	14	18	24-30000	24-30003	24-30009	25-30252
% 3	53,58	60,24	65,22	60,05	58,01	56,03	71,13
% 5	11,6	13,25	13,57	14,91	12,48	20,16	10,62
% 52	2,20	2,85	2,58	3,39	2,21	3,70	1,16
% 36	0,33	-	0,66	0,24	0,50	2,66	0,06
% 33	0,04	-	0,010	0,008	0,084	0,093	0,02
% 64	2,80	0,28	0,57	0,36	0,49	0,80	0,70
% 43	2,68	2,08	1,39	2,33	2,69	0,80	2,35
% 35	0,43	Spur	0,28	0,24	0,34	0,21	0,05
% 60	0,0	0,17	0,86 1,81	0,12 0,31	0,10 0,15	0,98 0,62	0,18 1,11
Glühverlust	19,63	20,93	12,86	17,82	22,99	13,46	12,04
3:A(Gew.-Verhältnis)	4,61	4,55	4,82	4,04	4,65	2,78	6,71
H ₂ O -105°C	-	-	8,40	12,07	16,38	5,92	7,78

Außerhalb des Schutzbereichs von A.P. 2 078 945 befinden sich 24-30009 und 25-30 252. 24-30 009 besitzt nur ein Drittel der Spaltleistung von 11 und ist somit ein schlechter Crack-Katalysator.

Wie die Untersuchungen zeigen, ist die Spaltwirkung der natürlichen Katalysatoren 23 und 24 sehr verschieden. Zwischen schlechten Katalysatoren 23 und 24 und natürlichen Katalysatoren völlig anderer qualitativer Zusammensetzung ist kein ausgesprochener Sprung in der Spaltleistung vorhanden, vielmehr erfolgt der Übergang von den guten zu den schlechten Katalysatoren der Gruppen 23 und 24 und von diesen

-10-

02256

- 10 -

zu qualitativ anders zusammengesetzten natürlichen Katalysatoren allmählich.

Immerhin gehören alle Spitzenkontakte dieser Gruppe zur Klasse 23 und 24.

Es wurde versucht, durch verschiedene Zusätze und Vorbehandlungsmethoden zu aktiveren Katalysatoren zu gelangen. Einige Ergebnisse, die hierbei erhalten wurden, enthält die folgende Zusammenstellung:

Katalysator:	Spaltleistung
-----	11 = 100
14 + 10 % K	105
14 AP	84
14 elektro-dialysiert Nr. 1	84
14 " " " 2	80
11 AP	75
14 + 10% T	75
14 + 5% T	71
1 + 2 % K	30
1 + 5 % K	30
1 + 5 % T	20
1 (Ung.) + 5% AI	21
41-30 022, HCl-behandelt	25
14 mit 20% 40-30 012 bei 600°C	unter 10
14 AP + 1% 39 als Hydroxyd	12
14 AP + 1% 5 AS	85,5
14 AP + 3% 5 AS	94

Die Naturkontakte können durch geeignete Aktivierungsmethoden verbessert werden.

-11-

Synthetische Katalysatoren.

Für die Entwicklung synthetischer Katalysatoren waren folgende Gesichtspunkte maßgebend:

- 1) Die synthetischen Kontakte sollten die natürlichen an Wirksamkeit übertreffen.
- 2) Die synthetischen Katalysatoren mußten von Patenten unabhängig sein.

Nicht unter Schutz stehen:

A) in Amerika: (A.P. 2 078 945)

- 1) Ganz reine 3A-Katalysatoren, die keine anderen Metallverbindungen enthalten, wobei das Gewichts-Verhältnis von 3 : A
 kleiner als 3,5 : 1 oder
 größer als ca. 5 : 1 ist.
- 2) Solche 3A-Katalysatoren, die noch andere Metalloxyde enthalten und folgende Eigenschaften aufweisen:
 - a) 3 + A weniger als 90 %, oder
 - b) 3 : A kleiner als 3,5 : 1 "
 - c) mehr als 3% 52, wobei 3 : A Gewichtsverhältnis größer als etwa 5 : 1 ist.

B) in England: (E.P. 416 025)

- 1) Reine 3A-Katalysatoren in jedem Verhältnis.
- 2) 3A-Katalysatoren, die noch andere Metalloxyde enthalten und folgende Eigenschaften aufweisen:
 - a) mehr als 3% 52 oder
 - b) 3 : A kleiner als 3,5 : 1.

Der erste von uns entwickelte, von fremden Patenten unabhängige Katalysator, der besser als 11 war, hatte ein 3 : A Gewichtsverhältnis von 2 : 1. Die Herstellung erfolgte über das Gel von 3, das aus AM 35 mit NH_4Cl gefällt und Cl-frei gewaschen war. Dieses Gel wurde in

noch feuchtem Zustand mit der berechneten Menge A 54 in Form einer wässrigen Lösung imprägniert. Nach dem Imprägnieren wurde A mit Ammoniak niedergeschlagen, der Katalysator gut gewaschen, getrocknet und auf ca. 500°C erhitzt.

Die Fällung mit Ammoniak erübrigt sich, wenn ein durch bloßes Erhitzen zu A (Oxyd) zersetzbares A-Salz, zum Beispiel A 54 verwendet wird.

Anstatt ein Gel von 3 mit A-Salzlösung zu imprägnieren, kann man ein Sol von 3, das durch Ansäuern von AM 35 erhalten wird, mit der nötigen Menge A-Salzlösung mischen, ohne dabei eine Fällung herbeizuführen und den Katalysator entweder durch Fällungsmittel, wie Ammoniak, oder durch Stehenlassen oder Erwärmen (Gelatinieren) zur Abscheidung bringen. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Kontakte durch eine Nachbehandlung, z. B. längeres Auswaschen, möglichst weitgehend von Alkali zu befreien.

Eine andere Methode, die die Verwendung des alkalihaltigen AM 35 vermeidet, geht vom 3AO aus und bietet die Möglichkeit, zu absolut alkalifreien Katalysatoren zu gelangen. Um Hydrolyse des 3AO zu vermeiden, wird das 3AO in nicht hydrolysierende Flüssigkeiten, wie Methanol, eingebracht und zu einer A-Salzlösung, die mit Weinsäure und Ammoniak versetzt ist, zugegeben.

Es wurden ferner synthetische 3A-Katalysatoren, die ein 3 : A - Verhältnis haben, das unter 3 : 1 liegt, mit Säuren, z. B. Salzsäure, Essigsäure oder dergl., behandelt, wobei soviel A herausgelöst wird, daß das 3 : A - Verhältnis völlig anders wird (15:1).

Derartige, außerhalb von Schutzrechten liegende und nahezu aus 3 bestehende Kontakte besitzen hervorragende Spalteigenschaften.

Nach verschiedenen Methoden hergestellte synthetische 3A-Katalysatoren hatten folgende Spaltleistungen:

Katalysator -----	Spaltleistung (11-100)---
Nr. 1	115
" 2	127
" 3	125
" 4	125
" 5	135

Nr. 1 ist ein 3A-Katalysator (Gewichtsverhältnis = 2 Teile 3 : 1 Teil A), der durch Imprägnieren eines frisch gefällten 3-Gels mit A54-Lösung und Füllen des A mit NH_3 hergestellt wurde.

Nr. 2 hat die gleiche Zusammensetzung wie Nr. 1, ist aber über das 3-Sol durch NH_3 -Fällung hergestellt.

Nr. 3 und 4 sind hergestellt wie Nr. 2, aber nach dem Antrocknen auf 200°C mit Essigsäure (10%ig) bzw. Salzsäure (10%ig) extrahiert.

Nr. 5 Aus dem 3-Sol und A54 ohne NH_3 -Fällung durch Gelatinieren hergestellt. (2 Gewichtsteile 3 : 1 Gewichtsteil A)

Die synthetischen Katalysatoren bilden mehr C_3C_4 , als 11. Ihr Hauptmerkmal gegenüber Katalysatoren der Gruppen 23 und 24 besteht darin, daß sie selbst bei wiederholter Regeneration, bei der allerdings ohne Wasserdampf gearbeitet werden muß, kaum an Wirksamkeit verlieren (siehe besonderer Bericht).

02260

- 14 -

Die synthetischen Katalysatoren werden erheblich geschädigt, wenn sie zum Cracken von Ölen benutzt werden, die bei der Reaktion Wasser bilden (O-haltige Öle). Nach geeigneter Raffination sind derartige Öle für synthetische Katalysatoren unschädlich.

Es ist vorteilhaft, die synthetischen 3A-Katalysatoren vor der Verwendung zum Spalten auf Temperaturen zwischen 500-800°C zu erhitzen. Diese Katalysatoren vertragen Temperaturen bis maximal 800°C ohne Schädigung. Oberhalb 800°C wird der Katalysator zerstört.

Temperatur °C (im Luftstrom vorerhitzt)	Spaltleistung (gegenüber 11 = 100)	
	Katalysator A	Katalysator B
600°C	125	120
800°C	127	112
1000°C	33	28,5

Für die Herstellung wirksamer 3A-Krack-Katalysatoren ist es wichtig, die Fällung im schwach sauren Gebiet (p_H unter 7, am besten zwischen 4 und 5) vorzunehmen. Katalysatoren, die im alkalischen Gebiet ausfallen, sind schlechter. Es ist von Vorteil, die Fällung bei höheren Temperaturen, z. B. bei Wasserbad-Temperatur (ca. 90°C), auszuführen.

Ein Katalysator, der bei $p_H = 4$ gefällt war, wurde analysiert, um festzustellen, ob das für den Ansatz benutzte 3 : A - Verhältnis 2:1 durch die Fällung im sauren Gebiet nicht verändert wird.

Aus der Analyse des gebrauchsfertigen Katalysators ergab sich ein 3 : A - Verhältnis von 1,7 : 1.

-15-

Fällung eines 3A-Sol-Katalysators bei verschiedenem p_H und
verschiedenen Temperaturen.

<u>p_H</u>	<u>$^{\circ}C$</u>	<u>Spaltleistung</u> <u>gegenüber 11 = 100</u>
9 - 9,1	20	71
5 - 5,5	20	120
5 - 5,5	90	130

Krackversuche, die mit verschiedenen handelsüblichen 3-Gelen (I.G.) ausgeführt wurden, von denen der eine Teil im sauren, der andere Teil im alkalischen Gebiet gefällt war, haben gezeigt, daß die im sauren Gebiet gefällten Gele eine bessere Spaltwirkung aufweisen.

<u>3 - Gel - Fällung</u>	<u>Spaltleistung</u> <u>gegenüber 11 = 100</u>
sauer.	50 %
alkalisch	25 %

Das im sauren Gebiet gefällte Gel (engporig) ist doppelt so wirksam wie ^{das} im alkalischen gefällte (weitporig). Nach dem Ausbau (ohne vorhergegangene Regeneration) war das saure Gel gleichmäßig schwarz, während das alkalische ganz uneinheitlich in der Farbe und bedeutend heller war. Das über 3-Gel erhaltene Benzin war grün gefärbt und hatte Oktanzahl (Motor-Methode) von nur 70.

Zusätze von 52 oder 43 in Höhe von je 3 % beeinträchtigen die Spaltwirkung eines 3A-Katalysators nicht.

02262

- 16 -

<u>Katalysator</u>	<u>Spaltleistung gegenüber 11 = 100</u>
3A 400°C erhitzt	125
3A 600°C "	128
3A + 3 % 52	125
3A + 3 % 43	128
3A + 3 % 52 + 3 % 43	130

Geringe Zusätze von 52, 36 und 64 verursachen keine merkbare Verschlechterung der Spaltwirkung, dagegen macht freies 60, das infolge ungenügenden Auswaschens im Kontakt zurückbleiben kann, den Katalysator fast unwirksam.

<u>Katalysator</u>	<u>Spaltleistung gegenüber 11 = 100</u>
3A + 1 % 52 + 1 % 36	122
3A + 1 % 52 + 1 % 64	120
3A ungenügend gewaschen	29

3A - Katalysatoren mit einem 3 : A - Verhältnis kleiner als 2 : 1.

Während 3A - Katalysatoren, die nur sehr wenig A enthalten, z. B. Katalysatoren mit dem 3 : A - Verhältnis 15 : 1 gegenüber solchen mit dem Verhältnis 2 : 1 keine geringere Spaltleistung ergeben, geht bei wachsender A-Menge die Spaltleistung zurück.

-17-

02263

-17-

<u>Katalysator</u>	<u>3 : A</u>	<u>Spaltleistung gegenüber 11 = 100</u>
67 % 3 + 33 % A	2	130
50 % 3 + 50 % A	1	84
45 % 3 + 55 % A	0,82	75
35 % 3 + 65 % A	0,54	79
30 % 3 + 70 % A	0,43	81
25 % 3 + 75 % A	0,33	75

Wir haben versucht, in den 3A-Katalysatoren eine Komponente durch eine andere Verbindung zu ersetzen, wobei die ersten Versuche in dieser Richtung noch nicht die gewünschten Erfolge ergaben.

<u>Katalysator</u>	<u>Spaltleistung gegenüber 11 = 100</u>
5 - T - 35	86
Aktive 5 + 10 % T	38
27 - E - 35	34
1 Mol. 36 + 1 Mol. A + 1 Mol. 5	31
1 " 3 + 1 " T	35
2 " 5 + 1 " E	25
1 " 5 + 2 " E	27
2 " 5 + 1 " T	35
1 " 5 + 1 " R	17
5 - M 2 : 1 Mol	19
5 - T 2 : 1 "	25
36- Y 1 : 1 "	29
36- T 1 : 1 "	21
36- B 1 : 1 "	19

-18-

02264

- 18 -

<u>Katalysator</u>	<u>Spaltleistung gegenüber 11 = 100</u>
43 (Oxyd) Nr. 1	25
43 " " 2	23
43 " " 3	21
3 - Gel + 2 % AV	60
3 - Gel + 5 % AV	55
3 - Gel + 10 % AV	66

Empfindlichkeit der Crack-Katalysatoren gegen N₂ und N₂-Verbindungen

Zur Prüfung der N-Empfindlichkeit der 3A-Katalysatoren wurden regenerierte Kontakte einmal mit dem normalen, für Kontaktprüfungen stets benutzten Gasöl und anschließend mit N-haltigem Gasöl (durch Mischung bestimmter N-Verbindungen hergestellt) gefahren.

<u>Katalysator (regeneriert)</u>	<u>zugeetzte N-Verbindung (Gew. % a. Öl)</u>	<u>Spaltleistung gegenüber 11=100</u>	<u>Verschlechte- rung durch Anilin</u>
14 AP.	-	52	} 48%
	0,1% Anilin	27	
11 (GOC 12x)	-	94	} 22,5%
	0,1% Anilin	73	
14	-	75	} 10,7%
	0,1% Anilin	67	
3A-Katalysator	-	122	} 18%
	0,1% Anilin	100	

-19-

C2265

- 19 -

Geringe Zusätze von AV beseitigen beim katalytischen Cracken die Anilin-Empfindlichkeit von 14 AP.

Katalysator	zusetzte N-Verbindung (Gewichts-% a. Öl)	Spaltleistung gegenüber 11 = 100
14 AP + 2 % AV	-	83
14 AP + 2 % AV	0,1% Anilin	86
14 AP + 3% AV	-	79
14 AP + 3 % AV	0,1% Anilin	82

Behandlung von 14 AP mit elementarem N bei 420°C (8 Stunden) hatte auf die Spaltwirkung keinerlei Einfluß, sie betrug bei unbehandelter und bei N₂-behandelter frischer 14 AP übereinstimmend 82.

Es wurde versucht, die mit AV-Zusätzen beobachteten günstigen Ergebnisse hinsichtlich der Anilin-Empfindlichkeit bei 14 AP durch andere Zusätze ebenfalls zu erreichen. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse, die mit AC-Verbindungen erzielt wurden, wiedergegeben.

-20-

02266

- 20 -

<u>Katalysator</u>	<u>% Anilin (Gew.% a.0l)</u>	<u>Spaltleistung gegenüber 11=100</u>
14 AP + 1 % 64 - AC	-	73
14 AP + 1 % 64 - AC	0,1	35,5
14 AP + 3 % 64 - AC	-	75
14 AP + 3 % 64 - AC	0,1	39,5
14 AP + 5 % 64 - AC	-	75
14 AP + 5 % 64 - AC	0,1	35,5
14 AP + 1 % AC (Säure)	-	79
14 AP + 1 % AC (")	0,1	48
14 AP + 2 % AC (")	-	75
14 AP + 2 % AC (")	0,1	39,5
14 AP + 3 % AC (")	-	79
14 AP + 3 % AC (")	0,1	41,5
14 AP + 5 % AC (")	-	71
14 AP + 5 % AC (")	0,1	44
14 AP + 10% AC (")	-	81
14 AP + 10% AC (")	0,1	37,5
14 AP + 0,5% 60 - AC	-	73
14 AP + 0,5% 60 - AC	0,1	35,5
14 AP + 1 % 60 - AC	-	73
14 AP + 1 % 60 - AC	0,1	44
14 AP + 3 % 60 - AC	-	69
14 AP + 3 % 60 - AC	0,1	33,5
14 AP + 5 % 60 - AC	-	60
14 AP + 5 % 60 - AC	0,1	35,5
14 AP + 0,5% 43 - AC	-	71
14 AP + 0,5% 43 - AC	0,1	44
14 AP + 1 % 43 - AC	-	85,5
14 AP + 1 % 43 - AC	0,1	46
14 AP + 3 % 43 - AC	-	94
14 AP + 3 % 43 - AC	0,1	50

-21-

02267

- 21 -

Die bei den Versuchen verwendeten Zusätze AC (Säure), 64 -AC und 43-AC setzten die Anilin-Empfindlichkeit der 14 AP bisher nicht herab. Dagegen zeigt die Behandlung mit wachsenden Mengen 43 - AC ein deutliches Ansteigen der Spaltleistung.

Die von uns bereits auf Eignung für katalytisches Cracken geprüften japanischen 25-Katalysatoren Nr. 1 bis 6 zeigten folgendes Verhalten gegen Anilin:

Katalysator 25	% Anilin (Gew.% auf Öl)	Spaltleistung gegenüber 11-100
Nr. 1	-	54
" 1	0,1	54
" 2	-	35,5
" 2	0,1	37,5
" 3	-	48
" 3	0,1	50
" 4	-	60
" 4	0,1	50
" 5	-	86
" 5	0,1	88
" 6	-	75
" 6	0,1	77

Abgesehen von Nr. 4 hat sich der Anilin-Zusatz nicht ungünstig ausgewirkt.

Bei der Prüfung synthetischer 3A-Katalysatoren (3:A-Verhältnis 1 oder kleiner) hinsichtlich der N-Empfindlichkeit wurden folgende Zahlen erhalten:

-22-

02268

- 22 -

<u>Katalysator</u>	<u>3 : A</u>	<u>Gewichts-% Anilin</u>	<u>Spaltleistung gegenüber 11=100</u>
50 % 3 + 50 % 1	1	-	84
"	1	0,1	92
45 % 3 + 55 % A	0,9	-	70
"	0,9	0,1	70
35 % 3 + 65 % A	0,54	-	73
"	0,54	0,1	86
30 % 3 + 70 % A	0,43	-	84
"	0,43	0,1	90
25 % 3 + 75 % A	0,33	-	75
"	0,33	0,1	84

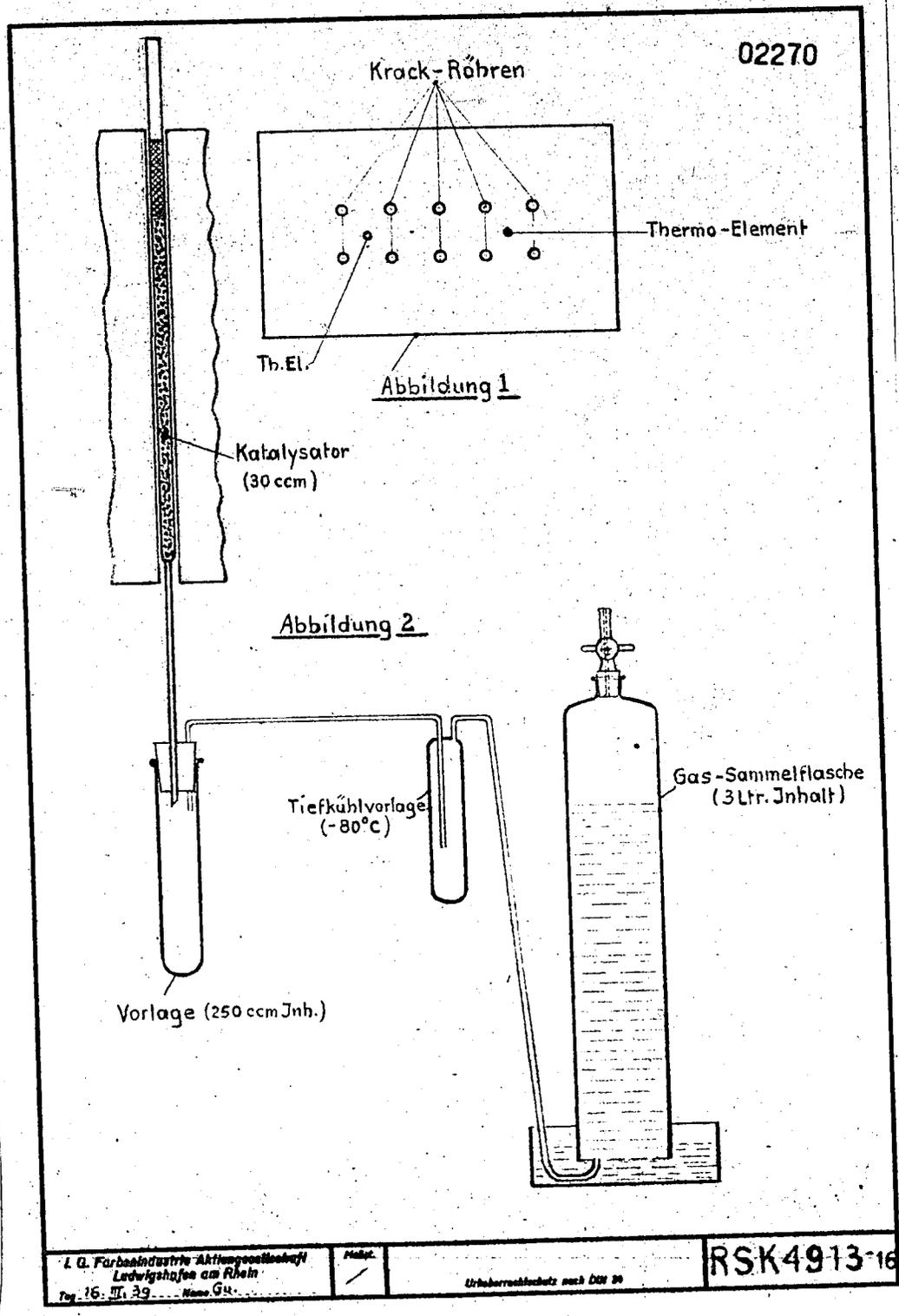
Innerhalb der angegebenen 3A-Verhältnisse wirkt sich ein Zusatz von 0,1 % Anilin zum Öl beim katalytischen Cracken nicht nur nicht ungünstig, sondern eher günstig aus.

-23-

02269

- 23 -

Ergebnisse, die beim katalytischen Kracken verschiedener Ausgangsöle unter wechselnden Bedingungen von Temperatur, Druck, Durchsatz und Cyklus-Dauer in größeren Apparaturen erhalten wurden, werden im nächsten Bericht ausführlich behandelt.



02271

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einführung	2
Die Versuchsanlage Me 56	3
1. Vorgeschichte und Aufgabe	3
2. Beschreibung der Anlage	4
Versuche	8
1. Kontakt	8
2. Eingangs- und Endprodukte	8
3. Kontaktwiederbelebung	8
a) Allgemeiner Überblick	8
b) Zur Klärung der Verbrennungsvorgänge	9
c) Kreislaufverfahren	10
d) Regeneration mit reiner Luft	12
e) Kritik der beiden Wiederbelebungs-Verfahren	15
4. Ofen-Spülungen	15
Ausblick	17
Zusammenfassung	17
Fahrschema, KK-Versuchsanlage Me 56 (Skizze 1)	18
Üldruck-Anlage Me 56 (Skizze 2)	19
Selbsttätiger Gasprobenehmer (Skizze 3)	19

02272

Einführung

Beim katalytischen Crack-Process zur Erzeugung von Kohlenwasserstoffen des Benzolbereiches aus Mittelöl, das in Gasphase über fest angeordneten Katalysator ("Festbett") geführt wird, verkokt der Kontakt sehr bald und muß periodisch mit sauerstoffhaltigen Gasen abgebrannt werden. Zwischen diesen zwei wesentlichen Arbeitstagen sind noch kurzzeitige Ölspülungen durchzuführen. Diese dickentimierliche Betriebsweise ist das Kennzeichen des katalytischen Crack-processes im Festbett.

Die Länge der reinen Crackperioden ist abhängig von der Größe des Durchsatzes und liegt etwa zwischen 20 und 100 Minuten bei Belastungen von 1,0 bis 0,4 Vol. Öl/Vol. Kontakt/h. Über die sich hierbei ergebenden je nach Betriebsbedingungen verschiedenen Ansichten, Qualitäten und Verteilung der Reaktionsprodukte bei Anwendung eines hoch aktiven Kontaktes gibt der Bericht von Dr. Kaufmann "Flughennis durch katalytisches Cracken" (Juli 1942) Auskunft.

Die Kontaktwiederbelebungszeiten (Kokoverbrennung und Spülvorgänge) brauchen im Mittel etwa das Dreifache an Zeit der Crackperiode. Da die unproduktive Zeit der Wiederbelebungen sich als besonders lang und technisch schwierig erweist, stellt sich damit der Gesamtprozess hauptsächlich als ein vürstetechnisches Problem dar. Während die rein chemische Seite, nämlich die Spaltung der Öle und die Kontaktentwicklung, sich in kleinen Maßstäben befriedigend bearbeiten läßt, mußte das Studium der Katalysator-Wiederbelebungen größeren Einheiten vorbehalten bleiben.

Der vorliegende Bericht gibt einen weiteren Überblick über die Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiete des katalytischen Crackens im Versuchslaboratorium Leuna. Zur weiteren Orientierung sei auf die früher erschienenen Berichte hingewiesen:

Dr. Kaufmann, Dr. Weerner, "Über das katalytische Cracken von Kohlenwasserstoffölen". (März 1939)

Dr. Kaufmann, Dr. Vels, "Katalytisches Cracken mit staubförmigen Katalysator in flüssiger Phase". (Juli 1939)

Obering. Keinke, "Wirtschaftlichster Regenerationsdruck beim katalytischen Cracken mit Festbett-Kontakt". (Oktober 1941)

Dr. Kaufmann, "Flughennis durch katalytisches Cracken". (Juli 1942)

Dipl.-Ing. Otto, "Versuche und Theorie über die Kontaktwiederbelebungen beim katalytischen Crack-Schleusverfahren". (August 1943)

POOR
COPY 20

PTSSO

02273

Die Versuchsanlage Nr 36

1. Vorgeschichte und Aufbau

In Ansehuß an den Erfahrungsaustausch mit der Standard Oil war schon Ende 1939 geplant, die Größenordnung der Versuche, die bis dahin maximal 4 l Kontaktraum betragen, auf halotechnischen Maßstab zu erweitern, um beschleunigt bessere Unterlagen für die konstruktive Gestaltung einer technischen Crackanlage zu erhalten.

Als geeignete Größenordnung hierfür war eine Anlage für einen stündlichen Durchsatz von 1 t Öl vorgesehen. Das hätte etwa 4 bis 6 Öfen von je 1 m Kontaktraum erfordert, von denen jeweils einer sich im Zustand der Crackreaktion befindet. Weiterhin sollte die Anlage - schnell als möglich in Betrieb kommen.

Diese beiden Momente führten zunächst neben anderen Gesichtspunkten dazu, als Versuchsort die Apollo-Raffinerie in Preßburg zu wählen, da hier einerseits genügend Erdöl vorhanden war und unter den damaligen Verhältnissen eine besonders schnelle Anlieferung der benötigten Apparateile und Maschinen (Export Protektorat an Slowakei) zu erwarten war. Es zeigte sich jedoch nach einiger Zeit, daß der oben genannte zweite Gesichtspunkt völlig in das Gegenteil umschlug. Aus diesen und noch anderen Gründen (Mangel bedingte erschwerte Versuchsführungs- und Auswertungsmöglichkeiten) wurde von dem gefaßten Plan, in Preßburg zu bauen, abgegangen, und die Anlage in Leuna Nr 56 errichtet.

Es wurde zunächst nur ein Ofen mit 1 m Kontaktraum erstellt, um den erforderlichen Ölbedarf und die notwendige Kontaktmenge wesentlich zu verringern, ohne jedoch den einmal für wünschenswert gehaltenen Ofendurchsatz je Crackperiode ändern zu müssen. Dabei mußte jedoch auf eine fortlaufende Crackbenzinerzeugung verzichtet werden.

Die Apparatur wurde infolge kriegsbedingter Liefereschwierigkeiten erst im September 1942 fertig. Inzwischen konnte durch Freiwerden geeigneter Apparaturen eine 100 l-Crackanlage mit Regenerationskreislauf in Nr 499 in Betrieb genommen werden. Die hier erworbenen Kenntnisse, hauptsächlich für die Wiederbelebung des Kontaktes, ließen sich noch für die endgültige Gestaltung der 1 t-Anlage verwenden. Sie führten dazu, daß diese mit einem 2-Schichtenofen ausgerüstet wurde.

Bis Juli 1943 konnten diejenigen Erfahrungen gesammelt werden, die mit den gegebenen Mitteln (Kontakt und Öl) überhaupt erzielt werden konnten.

Wie schon vorher erwähnt, stellt sich als besondere Aufgabe für die 1 t-Anlage das Studium der Wiederbelebung des Kontaktes dar. Von der Produktseite her konnte eine Bestätigung der bisherigen gesammelten Erfahrungen und Ergebnisse erwartet werden.

Weiterhin sollten die zwischen den Hauptperioden liegenden Spülvorgänge untersucht und seitlich festgelegt werden.

Im Hinblick auf neuere Versuche, die seit einiger Zeit zur Entwicklung des Schlenzverfahrens unternommen wurden, sollten Unterlagen zu einem Vergleich der beiden Verfahren (Festbett oder Schlenzen) geschaffen werden.

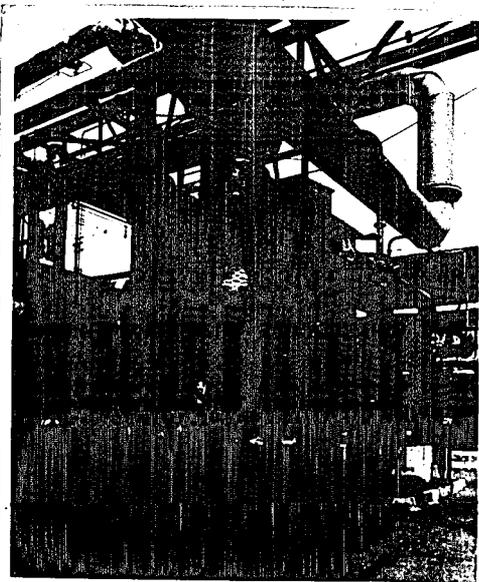
Schließlich galt es, die gesamten Arbeitsgänge eines Arbeitszyklus reibungslos und in kürzester Zeit abzuwickeln.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die mit der Diskontinuität verbundenen verschiedenen Schaltvorgänge bei dieser Anlage bereits automatisch geregelt werden sollten.

POOR COPY 20

RS. 02274

Bild 1



Reaktionsofen

POOR
COPY

20

2. Beschreibung der Anlage

a) Reaktionsofen

Als Reaktionsraum diente ein innen ausgemauertes, außen isoliertes, unbeheizter Schachtofen, den die zu Reaktion notwendige ($\sim 20 - 30$ kcal/kg Sl) und die durch Abstrahlung verlustig gehende Wärmemenge durch Überhitzung des Einsatzflusses über die zur Reaktion erforderliche Temperatur angeführt wurde. (Schema des Ofens siehe Skizze 1, Ansicht zeigt nebenstehendes Bild 1)

Der Kontakt war in zwei Schichten angeordnet, von der jede $0,5$ m fests. Die Schichthöhe betrug 350 mm, der ϕ 1960 mm. Beim Kracken wanderte der Öldampf von oben nach unten nacheinander über die zwei Schichten. Das Regenerationsgas trat in der Mitte zwischen den beiden Kontaktschichten in den Ofen und verteilte sich gleichmäßig über beiden Schichten. Bei langen Krackperioden (> 60 Min.) lag die Temperatur der unteren Schicht infolge Wärmeverlustes (endothermer Prozess und Abstrahlung) im Mittel 10 bis 20° tiefer als in der oberen Schicht (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1

Krackperiodenlänge in Minuten	Durchsatz $1,0$ v/v/h obere/untere Schicht	Durchsatz $0,6$ v/v/h obere/untere Schicht	Durchsatz $0,5$ v/v/h obere/untere Schicht	Durchsatz $0,4$ v/v/h obere/untere Schicht	Mittlere Ofentemp.
0	420° 420°	420° 420°	420° 420°	420° 420°	
20	422° 418°	422° 418°	422° 419°	425° 419°	
60		428° 411°	426° 417°	428° 418°	420°
120			430° 414°	429° 415°	
180				430° 414°	

Die Verteilung der Koksablagerung auf den zwei Kontaktschichten war verschieden. Im Sinne des Öldampfweges nahmen die Koksungen auf dem Kontakt gleichmäßig von oben nach unten ab. Von Gesamtkoks waren auf der oberen 60% , auf der unteren Schicht 40% vorhanden. Da über beide Schichten gleiche Regenerationsgasströme gingen, war ein gleichmäßiges Abbrennen beider Schichten meist nicht zu erreichen, was sich besonders beim Regenerieren mit reiner Luft störend bemerkbar machte.

Die sehr wichtige Temperaturüberwachung geschah mit Thermoelementen (Eisenkonstanten), die in einer zentralen und in einer seitlichen Nische angebracht waren. Außerdem erwies es sich als notwendig, besonders bei der Versuchen zur Wiederbelegung des Kontaktes mit reiner Luft, die Kontakttemperatur mit Thermoelementen zu überprüfen, deren Meßstelle frei (ohne Hülse) im Kontakt lag.

b) Vorheizofen (erbaut von der Firma Karl Still, Recklinghausen)

Ölvorheizofen (Röhrenheizofen mit Konvektions- und Strahlungszone)

Das GasSl ($d = \text{ca. } 0,850$) wird von 20° auf ca. 470° erhitzt.

Maximaler Durchsatz: 2 m³/h

Kleinster Durchsatz: $0,4$ m³/h

Die Verweilzeit in den Röhren beträgt:

bei Volldurchsatz ca. 3 Sekunden

bei 500 kg/h ca. 5 "

Wärmeverbrauchsahl ca. $450\ 000$ kcal/m³ GasSl.

POOR
COPY 20

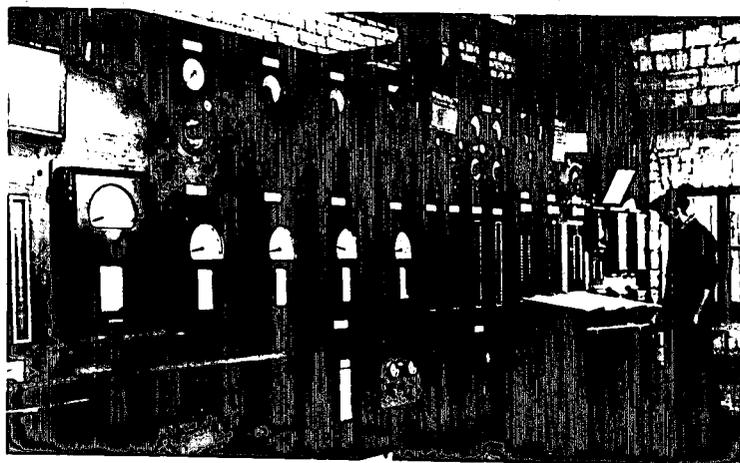
B i l d 2

02276



links Regenerationsgasvorheizer, rechts Ölvorheizer, mitte Reaktions-
ofen

B i l d 3



Bedienungsstand

POOR
COPY

20

Krackgasvorheizer (ursprünglich als Dampferhitzer ausgelegt)

Das Krackgas ($\lambda = 1,6$) wird von 20° auf ca. 470° erhitzt.
Wärmeverbrauchszzahl ca. 2500 kcal/d Gas*)
Maximaler Durchsatz: 100 g/h

Regenerationsgasvorheizer (Röhrenhitzer mit Konvektions- und Strahlungszone)

Das Regenerationgas (Luft-Stickstoff-Gemisch bzw. reine Luft) war von 20° auf ca. 900° zu erhitzen.
Maximaler Durchsatz: ca. 7000 m³/h
Kleinster Durchsatz: ca. 1000 " "
Höchstdruck der zu erhitzenen Gase: 7 ata
Mindestdruck der zu erhitzenen Gase: 1 ata
Wärmeverbrauch bei Volldurchsatz: ca. 1 200 000 kcal/h

c) Regenerationsgasrohlinge

Druckloses Rohlinge (Dewar Aersener Maschinenfabrik)

Ansaugmenge bei 1 ata Ansaugdruck und 20° Ansaugtemperatur: ca. 7 200 m³/h
Drehzahl: 950 U/min
Motorleistung: 140 PS
Erreichte maximale Druckdifferenz: 250 mm Hg

Druckrohlinge (Dewar Aersener Maschinenfabrik)

Ansaugmenge bei 7 ata Ansaugdruck und 20° Ansaugtemperatur: ca. 6 800 m³/h
Drehzahl: 575 U/min
Motorleistung: 14 PS
Erreichte maximale Druckdifferenz: 125 mm Hg

d) Behälter

Tanklager Inhalt: 100 m³
5 Messbehälter: (2 Einspritz-, 2 Anfall-, 1 Ölkreislauf-Behälter)
Inhalt je 2 m³
Gasometer: 25 m³

e) Mechanische Schiebersteuerung (Skizze 2)

Der gesamte periodische Ablauf der einzelnen Arbeitsgänge war, um Störungen und Unfälle (Zusammenfahren von Öldämpfen und sauerstoffhaltigen Gasen) zu vermeiden und um einen reibungslosen Ablauf der einzelnen Arbeitsgänge zu haben, auf einer Schaltwalse festgelegt, von der aus elektrisch die entsprechenden Schieber durch eine Öldruckanlage geöffnet bzw. geschlossen wurden. Der Schaltvorgang war so eingerichtet, daß nach einer Arbeitsperiode die Walse einmal um 360° über 20 Stellungen gedreht worden war. Für die Wiederbelebung des Kontaktes war es notwendig, die Möglichkeit für drei verschiedene Arbeitsweisen vorzusehen (s. Skizze I, II und III), worauf weiter unten noch eingehend zu berichten ist. In einzelnen war der Schaltmechanismus folgender:

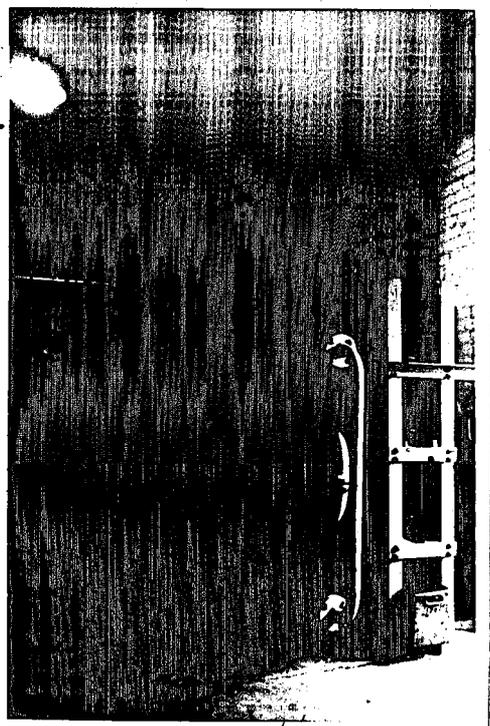
In Druckbehälter der Öldruckanlage wird während des Betriebes stets ein bestimmter Ölstand unter 16 atü gehalten. Eine Pumpe fördert dauernd Öl vom Saug- in den Druckbehälter. Durch ein Überströmventil (Regler a) wird der Ölstand reguliert. Regler a hält den Druck von 16 atü konstant.

Wird nun durch Drehung der Schaltwalse, was elektrisch oder mechanisch erfolgt, eine neue Schaltwalzenstellung eingenommen, so gehen Impulse zu entsprechenden elektrischen Schaltventilen, die nun ihrerseits dem Ölstrom aus dem Druck-

*) Die Wärmehaltung im Krackgasvorheizer wurde vom Ölvorheizer stark beeinflusst, da beide Vorheizer nur durch eine Feuerbrücke getrennt waren.

02278

Bild 4



Schaltwalze, Gruppe der elektrischen Schaltventile und elektrische Schaltanzeige

POOR
COPY

20

behälter den Weg zu den Sera-K-Öldruckschiebern freigeben und auch die entsprechende Menge Öl vom Schieber zum Saugbehälter strömen lassen. Als Sicherung für den geordneten Ablauf des Schaltmechanismus dient eine elektrische Schaltanzeige, auf der elektrisch durch Leuchtbild die Stellung eines jeden Öldruckschiebers angezeigt und bei Störungen durch Alarm gemeldet wird. Außerdem verhindert eine Arratierung an der Schaltwalze eine weitere Betätigung, bevor nicht die Arbeitszeit eines Schiebers (ca. 20 sec.) verstrichen ist. Als Steueröl kann ein Mineralöl mit folgenden Eigenschaften zur Verwendung:

Stockpunkt -68° , Viskosität bei $+50^{\circ}$ 2,5 cP .

2) Schaltvorgänge (s. Skizze 1)

Kracken (Stellung u und a) (a Reservestellung)

Vom Tanklager wird das Einspritzöl über einen Maßbehälter durch eine Pumpe in den Vorheizer gedrückt, wo es verdunstet wird. Der Öldampf gelangt über Schieber 1 in den Ofen. Hier erfolgt in Gegenwart des Katalysators die Krackung. Über Schieber 4 verlassen die Reaktionsprodukte den Ofen, werden gekühlt und gelangen in den Anfallmaßbehälter, wo die Trennung in flüssige und gasförmige Anteile erfolgt. Das Krackgas wird zum Teil im Gasmeter gespeichert, zum Teil im Kreislauf über den Krackgasvorheizer und Schieber 6 geführt, zur Hauptmenge jedoch abgegeben in die Hy-Rückgasleitung (zur Verfügung der Hydrierung Leuna).

Krackenspülen (Stellung e)

Nachdem durch die Schaltung von b nach e der Weg des Öles über den Ofenausgang (Schieber 2) im Kreislauf geführt wird, geht die Spülung des Ofens mit Krackgas aus dem Gasmeter über Schieber 3 nach 5 vor sich. Schieber 6 ist geschlossen. Die im Kühler kondensierten Öle werden im Abscheider abgestreift.

Kracken H₂-Spülen (Stellung i)

f bis i Krackgaskreislauf über Schieber 6, Ofenschieber 3 und 5 schließen, 7, 8, 9 öffnen. Stickstoff wird vom Schieber 15 über das drucklose Regenerationsgebläse durch den Regenerationsvorheizer über Schieber 9 zwischen die beiden Kontaktschichten in den Ofen gebracht. Über 7 und 8 verläßt das Spülgas den Ofen, wird gekühlt und gelangt über einen Zentrifugalabscheider zum Teil über Dach (Schieber 13), zum anderen Teil über Schieber 11 wieder zum Gebläse. Da der Leistung des Gebläses entsprechende Mengen Stickstoff in No 36 nicht zur Verfügung standen, mußte ein Teil der Spülgase dem Gebläse wieder zugeführt werden.

Kontaktwiederbelegung (Weg I, II oder III)

I. Im Kreislauf unter erhöhtem Druck (Stellung k, l, m)

- k: der Regenerationskreislauf (Druckgebläse) wird mit Stickstoff (Schieber 15) auf Druck gebracht (bis 6 atü).
- l: Durch Schieber 14 wird Luft dem Kreislaufgas zugeführt, und zwar in Maße der Verbrennung des Kokes. Der Druck in dem Bereich von 3 - 6 atü wird durch das Regelventil a an der Überdachsleitung konstant gehalten.
- m: Entspannen durch Öffnen des Schiebers 12 nach beendeter Regeneration.

II. Im Kreislauf drucklos (Stellung 1)

Wie unter I, jedoch druckloses Gebläse und Regelventil a geöffnet.

III. Regeneration im geraden Durchgang mit reiner Luft (Stellung n bis p)

- n: Schieber 11 schließt. Durch das Luftfilter wird Luft vom drucklosen Gebläse angesaugt und über den Vorheizer dem Ofen zugeführt und dann bei Schieber 12 und 13 über Dach geblasen. Zeitweise wird über das Druckgebläse (arbeitet hier drucklos!) Kaltluft über die Regelventile b und c den Ofen zugesetzt.

POOR
COPY 20

Stellungen n und p sind als Sicherung (Gehäusezugang Schieber 16) für die Gehäuse gedacht. Die über den Ofen strömenden Gasströme werden durch den Regler d eingestellt.

Erstes He-Strömen (Stellung e)

Entspricht dem ersten He-Strömen.
Bei Stellung e ist der Ofen geschlossen, der Gasstrom geht über den Ofen-
zugang (Schieber 16). Bei n beginnt die neue Krockperiode.

POOR
COPY

20

Versuche

1. Kontakt

Der Krackkatalysator ist ein synthetisches Aluminium-Silikat, etwa von der Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 9 SiO_2$, der in der Art seiner Herstellung besonders gekennzeichnet ist. Für die KK-Versuchsanlage wurden zweimal je 1 t Kontakt von der Katalysatorgruppe des Hauptlaboratoriums hergestellt. Die zuerst gelieferte Kontaktmasse hatte eine gänzlich ungenügende Aktivität (20 % Bi < 165°), wurde aber aus Einfahren der Anlage und Einzerieren des Bedienungspersonals verwendet. Die zweite Charge Krackkontakt war von besserer Qualität (29 % Bi < 165°). Von großer Wichtigkeit für das Aktivitätsverhalten des Kontaktes ist seine Korngröße. Der in Würfel geformte Katalysator hatte eine Kantenlänge zwischen 6 bis 10 mm. Der Umsatz an gespaltenem Mittelöl betrug 47 % (28 % Bi < 165°). Wie jedoch Kleinversuche (1 und 4 l-Ofen) zeigten, steigt der Umsatz bei einer Korngröße von 4 bis 6 mm auf 60 % (32 % Bi < 165°). Da keine Kontaktreserven vorhanden waren, mußte von einer Zerkleinerung, die nicht ohne Verluste vor sich gegangen wäre, abgesehen werden.

2. Eingangs- und Endprodukte

Es konnte für die große Versuchsanlage nicht eigentliche Aufgabe sein, eingehende Produktstudien zu betreiben, da, wie oben erwähnt, der Kontakt Mangel hatte, und ein hochaktiver Kontakt von günstiger Korngröße in der erforderlichen Menge nicht zur Verfügung stand. Weiterhin wurde die Anlage sumeist mit einem Vorhydrierungs-Abstreifer-Mittelöl aus der Hydrierung Leuna betrieben. Nur eine beschränkte Menge von 25 to ostmärkischen Erdöles konnte eingesetzt werden. Letzteres hatte außerdem nicht das gewünschte Siedende von 400°, sondern ein solches von 360°.

Die erzielten Spaltergebnisse können daher keineswegs als Unterlagen für technische Planungen dienen. Aus diesem Grunde wird auf eine eingehende Berichterstattung verzichtet. Es sei aber darauf hingewiesen, daß zu diesem Zwecke weitgehend die Ergebnisse der systematischen Versuche im kleineren Maßstab herangezogen werden können.

Die Probenahme für Bilanzen wurde so vorgenommen, daß von den flüssigen und gasförmigen Reaktionsprodukten im Verhältnis der anfallenden Mengen ein aliquoter Teil zur Destillation und Stabilisation angesetzt wurde. Ein selbsttätiger Gasprobennehmer (Skizze 3) sorgte für ein gleichbleibendes Abnahmeverhältnis zum anfallenden Krackgas. Der gesamte Umsatz (Krackgas, Bensen und Restöl) wurde zur weiteren Verwendung der Hydrierung Leuna durchgeführt.

3. Kontakt-Wiederbelebung

a) Allgemeiner Überblick

Die Wiederbelebung des mit Koks beladenen Kontaktes, die unter starker positiver Wärmetönung verläuft und bei der eine Höchsttemperatur von 550° nicht überschritten werden darf, um den Kontakt nicht zu schädigen, ist technisch am schwierigsten durchzuführen. Das Problem besteht darin, die frei werdende Wärme in möglichst kurzer Zeit unter Einhaltung der obigen Bedingung abzuführen, um die unproduktive Zeit auf ein Mindestmaß herabzudrücken. Ganz allgemein bieten sich zu ihrer Durchführung folgende Wege:

POOR
COPY 20

Die Verbrennung des Kokes geschieht mit sauerstoffhaltigen Gasen, wobei diese Gase gleichzeitig den Wärmetransport übernehmen. Je schneller die Verbrennung verlaufen soll, um so größer muß die Sauerstoffkonzentration, damit aber auch die Gasmenge zur Wärmeabführung sein. Reine Luft erfordert daher theoretisch die größte Gasmenge. Wird also die Reaktionswärme unmittelbar nur mit diesem Gas abgeführt, dann wird die Gasmenge wirtschaftlich begrenzt durch den Widerstand im Kontaktbett und durch die manuelle Überwindung aufzuwendende Energie. Um den Widerstand wirtschaftlich tragbar zu machen, kann man den Kontakt im Ofen in mehreren Schichten anordnen, die bei der Reaktion hintereinander, bei der Regeneration parallel geschaltet werden. Auf Kosten der Ofenkonstruktion sind hierbei die Gebläseleistungen geringer.

Selange die Sauerstoffkonzentration im Gas diejenige der Luft noch nicht erreicht hat, braucht man auch noch viel Inertgas. Wirtschaftlich muß diese Inertgasmenge möglichst klein gehalten werden, wodurch eine Kreislaufführung der Regenerationsgase bedingt wird.

Beim Houdry-Verfahren kann die Verbrennung des Kokes mit reiner Luft durchgeführt werden, ohne eine extrem große Luftmenge über den Kontakt zu schicken, weil zusätzlich im Ofen durch besondere Einbauten, die durch eine umlaufende Salzsäure gekühlt werden, für eine genügende Wärmeabfuhr gesorgt wird. Hierdurch wird aber die Anlagekonstruktion besonders kompliziert und teuer.

Für die 1-H-Anlage kam eine Regeneration im Kreislauf mit direkter Wärmeabführung durch das Verbrennungsgas in Frage, wobei noch dieser Prozeß unter normalem oder erhöhtem Druck (bis 6 atü) durchgeführt werden konnte. Es war bisher bekannt, daß sich die Wiederbelegung des Kontaktes sicher durchführen läßt, wenn man die Gase etwa mit 400° in den Ofen eintreten läßt. Da aber die Höchsttemperatur im Kontaktbett 550° nicht übersteigen darf, steht zur Wärmeabführung nur eine Temperaturdifferenz von ungefähr 150° zur Verfügung. Schon die Kleinversuche wiesen darauf hin, daß bei einer Eingangstemperatur von 400° nicht aller Koks verbrennt, sondern eine Temperatursteigerung des eintretenden Gases auf ungefähr 460° nötig war, um den Koks restlos zu entfernen. Über die gesamte Regenerationszeit ergibt sich somit, wenn der Koks völlig abgebrannt werden soll, daß die Temperaturdifferenz (Δt) nicht immer 150° betragen kann. Die Versuche im 100 l-Ofen zeigten schon die Größenordnung, in der sich die mittlere Temperaturdifferenz (Δt_m) über die gesamte Regenerationszeit bewegt, d.h. nicht bis zum Ende der Verbrennung des Kokes, sondern bis zu derjenigen Zeit, bei der die Ausgangstemperatur des Kontaktes (Kraektemperatur) wieder erreicht ist. Danach lag das erreichbare Δt_m nur bei etwa 55°. Das bedeutet aber, daß sich in der Praxis die zur Verfügung stehende Temperaturspanne von 150° nur ungefähr zu einem Drittel ausnutzen läßt.

Daher war es im Rahmen der Kontakt-Wiederbelegungsversuche die Hauptaufgabe, nach denjenigen Faktoren zu suchen, die das Δt_m maßgeblich beeinflussen. Versuche im 100 l-Ofen hatten ergeben, daß eine Erhöhung des Δt_m durch Anwendung eines Mehrschichtenofens zu erwarten war. Durch intensive Abkühlung des heißen Kontaktes mußte das Δt_m weiter zu verbessern sein. Weiterhin sollte versucht werden, ob die Temperaturdifferenz von 150° sich dadurch erweitern läßt, daß die Gaseintrittstemperatur unter 400° gesenkt wird. Um dieses festzustellen, wurden Zündversuche bei verschiedenen Gaseingangstemperaturen durchgeführt.

b) Zur Klärung der Verbrennungsvorgänge

Zur Kenntnis der Eigenschaften der Ablagerung auf dem Kontakt wurden Untersuchungen angestellt, die die Zusammensetzung und im besonderen die Zündfähigkeit des Kokes klären sollten. Mehrere quantitative Analysen des mit Koks beladenen Kontaktes auf C und H, wobei besonders darauf geachtet wurde, daß der Kontakt ohne Luftberührung erkaltet war, zeigten im Mittel, wie auch schon früher festgestellt worden war, ein CH-Verhältnis, das der Bruttoformel C_2H_2 nahe kommt. Weiterhin wurde festgestellt, daß im Mittel etwa ein Drittel des Kohlenstoffs

POOR
COPY

20

zu CO und $\frac{2}{3}$ zu CO₂ verbrennen. Unter diesen Bedingungen errechnet sich eine Verbrennungswärme für den Koks auf etwa 8000 kcal. Die Menge der Koksablagerung auf dem Kontakt ist abhängig von der gewählten Betriebsweise (Durchsatz, Krackzeit, Temperatur) und besonders von dem eingesetzten Öl. Bei einem gemischt-basischen Erdöl (Siedende bei 400°), auf dessen Verhältnisse wir alle mitgeteilten Ergebnisse beziehen, liegen die abzubrennenden Koks mengen ungefähr zwischen 2 bis 4 % Koks/kg Kontakt.

Bei Beginn der Wiederbelebung hat der Kontakt noch die Temperatur, die beim Kracken herrschte, nämlich 400 bis 420°. Bei den Versuchen zur Ermittlung des Zündpunktes des Kokes wurde daher nur die Temperatur der Regenerationsluft variiert. Bei diesen Untersuchungen wurde die bedeutsame Erkenntnis gewonnen, daß der Koks grundsätzlich aus einem leicht und einem schwer entzündlichen Anteil besteht. Während die erste Koksart schon mit Luft von 250° sündet, liegt die Entzündungslufttemperatur des schwer entzündlichen Kokes erst um 435°. Läßt man Luft unter 420° auf den verkockten Kontakt einwirken und sorgt man für eine genügende Wärmeabfuhr, damit der Kontakt nicht eine höhere Temperatur erreicht, so sündet der Koks. Die Verbrennung reißt jedoch ab, nachdem die leicht entzündlichen kohligen Ablagerungen verbrannt sind. Steigert man die Lufttemperatur auf 435°, so entzündet sich der schwer verbrennliche Koks. Bei 520° sündet schließlich eine kleine Menge Restkoks (ungefähr 5 % vom Gesamtkoks). Bisher konnte nicht erwiesen werden, daß ein Nichtabbrennen des Restkokes die Aktivität des Kontaktes beeinträchtigt. In einer besonderen Laborapparatur wurden diese Ergebnisse der verschiedenen Zündtemperaturen des Kokes bestätigt. In der ersten Brennzeit ist im Regenerationsgas die Hauptmenge des bei der Verbrennung entstehenden Wassers zu finden. Es kann somit angenommen werden, daß zuerst wasserstoffreiche, kohlige Ablagerungen bzw. Ölreste, die vom Kontakt adsorptiv festgehalten werden, brennen und ein wasserstoffarmer bzw. freier Koks übrig bleibt.

Während die zweite Brennperiode wenig abhängig von der Konzentration an Sauerstoff im Regenerationsgas verläuft, ist die Verbrennung des leicht entzündlichen Kokes außerordentlich abhängig vom Sauerstoffgehalt der Regenerationsgase.

Die Menge der vorhandenen leicht entzündlichen Anteile steht im unmittelbaren Zusammenhang mit der Spülung des Kontaktes nach dem Kracken, doch ist auch bei sehr langen und intensiven Spülen noch leicht entzündlicher Koks vorhanden. Bei normalen Spülzeiten kann das Verhältnis der beiden Koksbestandteile mit $\frac{1}{3}$ leicht und $\frac{2}{3}$ schwer entzündlichem Koks angegeben werden. Die Menge des schwer entzündlichen Kokes ist von den im Ofen herrschenden Bedingungen (erreichte Temperatur des Kontaktes beim Abbrennen des leicht entzündlichen Kokes, Wärmeabfuhr durch Regenerationsgasmengen und deren Temperatur) abhängig.

e) Kreislaufverfahren

Die Abfuhrung der Verbrennungswärme des Kokes braucht Gasmengen von 2 000 bis 5 000 l/l Kontakt, diese hohen Gasmengen erfordern für eine Kontakt-Wiederbelebung mit einem Inertgas-Luftgemisch ein Kreislaufverfahren. Nach der Zusammensetzung der koksartigen Abscheidungen (C₂H₄) entsteht bei der Regeneration Wasserdampf, dessen Konzentration im Kreislaufgas 15 % erreichen kann, wie errechnet worden ist. Da der synthetische Kontakt wasserempfindlich ist, war aus diesem Grunde eine Abscheidung des Wassers durch Kondensation in Kühlern erforderlich, was bei dieser Art der Wiederbelebung sich als besonders teuer erweist.

Wärmetechnische Überlegungen ließen erwarten, daß für die Verbrennung und Wärmeabfuhr ein erhöhter Druck der Regenerationsgase (bis 6 atü) von Vorteil sein könnten. Aus diesem Grunde wurden die folgenden Untersuchungen über Kreislaufregeneration unter verschiedenen Drucken mit variierten Gasmengen und außerdem bei verschiedenen Koksgehalten des Kontaktes durchgeführt:

POOR
COPY 20

Drucklos

Bei der Kontaktwiederbelebung im Kreislauf ist es vorteilhaft, die Regenerationsgase gleich bei der Zündtemperatur des schwer verbrennlichen Kokes einwirken zu lassen, weil dann ein Abreißen der Verbrennung nicht eintreten kann. Daß in anderen Falle eine Unterbrechung der Verbrennung des Kokes auch bei genügend Sauerstoff im Kreislaufgas, das eine tiefere Temperatur als 420° hat, stattfindet, konnte einwandfrei erwiesen werden. Die Wiederbelebenszeit ist abhängig von der Höhe der Koksabscheidungen auf dem Kontakt und den für die Regeneration selbst gewählten Bedingungen.

- Diese Bedingungen sind:
1. Regenerationsgasmenge
 2. Gastemperatur
 3. Höchstsulässige Kontakttemperatur
 4. Das Δt_m

Da zur Krackung kein Erdöl (Siedende bei 400°) zur Verfügung stand, wurde mit Mittelöl aus der Braunkohlenhydrierung Louisa durch entsprechend längere Reaktionszeiten auf Koks gefahren. Aus der Wärmetönung wurde die abgebrannte Koks menge unter Zugrundelegung eines Heizwertes von 8 000 kcal errechnet. Die Koks mengen, die den Angaben auf Tabelle 2 zu Grunde liegen, entsprechen bestimmten Betriebsweisen mit gemischt-basischem Erdöl (165 bis 400°). In den Zeitangaben sind die Zeiten, die für Krackgas- und erstes H₂-Spülen noch zur Regenerationszeit rechnen müssen, nicht berücksichtigt, da die Versuchsanlage für diese Spülzeiten keine genauen Ergebnisse bot. Bei einer technischen Anlage werden für die beiden Spülprozesse nur Zeitsparungen nötig sein, welche die gesamte Regenerationszeit nur wenig verlängern. Die Wiederbelebungen wurden mit Gas mengen von 3 000 bzw. 5 000 m³/h vorgenommen, die mit 435° in den Ofen geschickt wurden. Sobald die Verbrennung des Kokes beendet war, wurde die Temperatur des eingehenden Gases auf 420° erniedrigt, um die Temperaturen im Kontaktbett auf Krackbedingungen zu bringen. Anschließend wurde dann der Sauerstoff im Kreislauf durch Stickstoff ersetzt (zweites H₂-Spülen).

Tabelle Nr. 2 zeigt die Ergebnisse von Kreislaufregenerationen unter normalen Druck.

Tabelle 2

Krackbedingungen für Erdöl(165-400°C) v/v/h Öl- durchsatz	Krackzeit in Min.	Gewicht % Koks/ Kontakt	Regenerations- Gasmenge m ³ /h	Δt_m in °C	Regenera- tionsdauer in Min.	Verhältnis von Reaktions- zur Regenerationszeit
1,0	20	2,2	3 000	64	90	1 : 4,5
			5 000	60	65	1 : 3,3
0,6	60	3,0	3 000	66	160	1 : 2,6
			5 000	62	110	1 : 1,7
0,5	120	3,8	3 000	68	200	1 : 1,7
			5 000	65	135	1 : 1,1
0,4	180	4,1	3 000	70	210	1 : 1,2
			5 000	67	140	1 : 0,8

Die Ergebnisse lassen sich am besten übersehen, wenn man das Verhältnis von Reaktions- zur Regenerationszeit betrachtet. Bei Gasmenge unter 3 000 m³/h wird das Verhältnis untragbar. Mit steigenden Koks mengen zeigt sich deutlich, daß das Verhältnis günstiger wird. Bei höheren Gas mengen (5000) ist das Δt_m niedriger als bei kleineren Gas mengen (3000), weil die reine Verbrennungszeit kürzer wird.

Welche Fahrweise (Koks- und Gasmenge) und auch welche Ofenzahl wirtschaftlich am günstigsten liegt, können erst genauere Rechnungen unter Berücksichtigung vieler weiterer Faktoren, wie benötigte Apparaturen und deren Energiebedarf, Produktqualitäten usw., ergeben.

Bei einer totalen Entfernung des Kokes vom Kontakt im Kreislauf-Verfahren, bei der auch der Restkoks (ungefähr 5 % vom gesamten Koks) abgebrannt wird, verrin-

gert sich der Wert des Δt_m durch das Nachheizen und durch die geringe Wärmetönung des Restkokes beträchtlich.

Tabelle 3

Krackbedingungen für Erdöl (165-400°C) v/v/h Öl- Anfahrzeit in Min.	Gewicht β Koks Kontakt	Regenerations-Gasmenge M^3/h	Δt_m in °C	Regenerationsdauer in Min.	Verhältnis von Reaktions- zur Regenerationszeit	
1,0	20	3,2	3 000	55-40	220	1 : 11

Man wird deshalb in einer technischen Anlage auf eine restlose Entfernung des Kokes durch ein Abbrennen des sogenannten Restkokes verzichten, zumal keine Hinweise vorliegen, daß die Aktivität des Kontaktes hierdurch merklich beeinflußt wird.

Erhöhter Druck

Die Kreislaufregenerationen unter erhöhtem Druck (3 000 M^3/h bei 3,2 atü und 5 000 M^3/h bei 5 atü) brachten in bezug auf reine Brennzeit keinen Vorteil gegenüber der Kreislaufregeneration unter normalem Druck. Lediglich lag das Δt_m um 1 bis 2° höher, weil der Beginn des Abbrennens durch den erhöhten Partialdruck des Sauerstoffs in Regenerationsgas schneller einsetzte und die Temperaturen in Kontakt steiler anstiegen als beim drucklosen Regenerieren. Das bringt aber gerade Schwierigkeiten bei der Bedienung der Luftmenge von Regenerationsgas mit sich, weil durch die größere Verbrennungsgeschwindigkeit ein Überschreiten der geforderten Höchsttemperatur eintreten kann. Mitunter werden sprunghaft steigende Spitzentemperaturen beobachtet. Da der Crackprozeß drucklos vorgenommen wird, muß vor Beginn der Druckregeneration der Ofen auf den entsprechenden Druck gebracht werden, und nach beendeter Regeneration muß für eine Druckentspannung gesorgt werden. Das erfordert aber gegenüber der drucklosen Kreislaufregeneration einen größeren Zeitbedarf, einen komplizierteren Schaltmechanismus und einen druckfesten Ofen.

d) Regeneration mit reiner Luft

Das Ergebnis der Sündversuche legte wiederum den Gedanken nahe, die Regeneration nur mit Luft durchzuführen, ohne daß ihre Menge (wie auf Seite 9 erwähnt) einen extremen hohen Wert annehmen braucht. Es ergibt sich infolge der verschiedenen Sündtemperaturen der beiden Koksbestandteile die Möglichkeit, die Verbrennung mit reiner Luft folgendermaßen durchzuführen: Zunächst wird mit Luft von ungefähr 350° gesündet und das erste Drittel des Kokes bei besonders raschem Temperaturanstieg und einem Δt von ca. 200° (350° - 550°) verbrannt. Die frei werdende Wärme erhitzt den Kontakt und die Luft auf dem Sündpunkt des schwer verbrennlichen Kokes, der nun wenig abhängig von der Sauerstoffkonzentration abgebrannt werden kann. Die Schwierigkeit liegt hier besonders beim Übergang von der ersten auf die zweite Brennzeit, weil bei zu seitig erfolgter Lufttemperatursteigerung der schwer entzündliche Koks schon sündet, während der erste Koks noch brennt. Ein Überschreiten der Höchsttemperatur ist dann unvermeidlich. Erfolgt die Lufttemperaturerhöhung zu spät, so reißt die Verbrennung ab.

Wiederbelebungsstudien mit reiner Luft wurden auf 3 Arten vorgenommen:

1. Wärmeabfuhr im Ofen durch Änderung der Regenerationsluftmenge,
2. Steuerung der Regenerationslufttemperatur durch einen Vorheizerungang,
3. Steuerung der Regenerationslufttemperatur durch Kaltluftzusatz.

Zu 1. Um die erste Temperaturspitze abzufangen (nur bei Koks mengen < als 1 % Koks/Kontakt möglich) und um ein Abreißen der Verbrennung beim Übergang zur zweiten Brennperiode zu unterbinden, wurde durch Änderung der Luft-

menge, d.h. Vergrößerung oder Verminderung der Wärmehaube im Ofen, die notwendige Abbrandtemperatur im Kontakt aufrecht erhalten.

Zu 2 Durch einen Verheiserengang wurde die Temperatur der Luft vor dem Eingang in den Ofen auf die erforderliche Höhe gebracht, indem die Luftmengen, die einmal über den Verheiser und zum anderen durch den Umgang strömten, wechselseitig durch Ventile gesteuert wurden.

Diese beiden vorgenannten Methoden der Kontakt-Wiederbelegung mit reiner Luft sind für eine technische Betriebsweise nicht brauchbar, da der Verheiser für eine dauernde Belastungsänderung mit verschiedenen Luftmengen und in kurzen Zeitabständen viel zu träge ist. Außerdem erfordern diese Maßnahmen eine besonders zuverlässige Bedienung. Nach kurzen Versuchen wurden diese Regenerationen nicht weiter durchgeführt.

Zu 3 Vor dem Ofen wurde der im Verheiser erhitzten Regenerationsluft eine Menge kalter Luft über eine besondere Leitung zugeführt, mit der die in den Ofen gelangende Luft auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde. Über die gesamte Regenerationszeit wurde eine konstante Menge Luft auf gleicher Temperatur gehalten. Nur zu Beginn der Wiederbelegung und nach Beendigung der Brennzeit erfolgte einmal, um die Zündung der beiden Koksarten zu steuern, und zum anderen um nach beendeter Regeneration den Ofen wieder auf Kontakttemperatur zu bringen, ein Zusatz von Kaltluft. Durch die Zuführung der Kaltluft war gleichzeitig eine Vergrößerung der über den Kontakt ziehenden Luftmenge verbunden, die gerade in dem Zeitpunkt erfolgte, wo Wärme in erhöhtem Maße aus dem Ofen abzuführen war. Die Kaltluftdosierung erfolgte vom Bedienungstisch aus durch luftgesteuerte Ventile.

Es wurde nun versucht, die gesamte Wiederbelegung so zu leiten, daß die Luft dem Verheiser mit 420° verließ und durch Zusatz von Kaltluft bei Beginn und am Ende der Regeneration auf die nötige tiefere Temperatur gebracht wurde. 420° schien aus vier Gründen vorteilhaft zu sein:

1. muß nach jeder Regeneration der gesamte Kontakt möglichst gleichmäßig auf 420° gebracht werden.
2. erwärmt sich die Luft im Ofen schnell am heißen Kontakt auf 435°, so daß die Zündung des schwer verbrennlichen Kokes erfolgt.
3. läßt sich mit Luft von 420° gut der Übergang von der ersten zur zweiten Brennperiode durchführen.
4. muß versucht werden, mit einer möglichst tiefen Lufteingangstemperatur die Wiederbelegung durchzuführen, um das Δt_m groß zu machen.

Bei dieser Art der Regeneration mit reiner Luft wurden im Gegensatz zur Kreislaufregeneration, bei der lediglich der Restkoks nicht entfernt wurde, auch noch Teile des schwer entzündlichen Kokes nicht vollständig abgebrannt, da im Kontaktbett (2 Schichten) die von der Luft zuerst berührten Kontaktmassen nur wenig heißer als 420° wurden. Der Kaltluftzusatz wurde so gewählt, daß die von der Regenerationsluft, welche auf ihrem Wege durch den Kontakt immer heißer wurde, zuletzt berührten Kontaktschichten eine Temperatur von 550° nicht überschritten. So wurden bei der Regeneration die Kontaktschichten verschieden heiß: Von 420° beim Lufttritt bis 550° an der letzten Kontaktschicht.

In einem Dauerversuch von 98 Chargen wurde der mit 2,2 % Koks beladene Kontakt mit Luft von 420° regeneriert. Über den Verheiser wurden auf 420° erhitzt: 3 000 Nm³/h. Kaltluft bei Beginn der Regeneration: erste bis vierte Minute 800 bis 0 Nm³/h. Reine Brennzeit: 36 Minuten. Kaltluft zum Temperatureinfahren: 36. bis 50. Minute 800 Nm³/h. Dauer der Regeneration einschließlich zweites H₂-Spülen und Temperatureinfahren: 70 Minuten.

POOR
COPY

20

Tabella 4

Krackbedingungen für Erdöl (165-400°C) v/v/h Öl- durchsatz		Krackzeit in Min.	Gewicht % Koks Kontakt	Regenerations- Gasmenge M ³ /h	Δt_m in °C	Regenera- tionsdauer in Min.	Verhältnis von Reaktions- zur Regenerations- zeit
1,0		20	2,2	3 300	83,3	70	1 : 3,3

Durch das hohe Δt_m verkürzt sich die Regenerationszeit erheblich, so daß ein Verhältnis der Reaktions- zur Regenerationszeit von 1 : 3,3 erreicht wurde. Von Charge zu Charge ging die Ausbeute an ungesetzten Öl zurück.

Tabella 5

Chargen	Umsatz Gew. %	B1 Gew. %	C3 und C4 Gew. %	B - Öl Gew. %
1	46,0	28,5	10,5	54,0
11	45,5	28,0	10,2	54,5
30	45,0	27,5	10,0	55,0
50	43,0	27,0	9,8	57,0
75	42,0	26,0	9,7	58,0
95	40,5	25,5	9,5	59,5

Damit war erwiesen, daß bei dieser Art der Regeneration die Aktivität des Kontaktes abnimmt.

Um den Koks restlos zu entfernen, war es nötig, alle Kontaktschichten einmal auf 520° zu bringen. Das bedingte eine laufende Temperaturerhöhung der Regenerationsluft. Zweckmäßig würde man den Vorheizer bei 520° arbeiten lassen und nur die Temperatur der erhitzten Luft bei Beginn der Kontakt-Wiederbelegung und beim Temperatureinfahren aus Kracken mit Kaltluft entsprechend herunterdrücken. Für die Zuführung von Kaltluft stand jedoch in der Versuchsanlage ein Gebläse mit einer maximalen Leistung von nur 600 M³/h zur Verfügung. So mußte die Temperatur der heißen Luft entsprechend niedrig gehalten werden, um dann nach Abklingen der ersten Brennszeit laufend im Vorheizer bis auf 520° erhitzen zu werden. Das Temperatureinfahren wurde durch Kaltluftzusatz und Herunterheizen des Regenerationslufterhitzers geregelt.

Tabella 6

Krackbedingungen für Erdöl (165-400°C) v/v/h Öl- durchsatz		Krackzeit in Min.	Gewicht % Koks Kontakt	Regenerations- Gasmenge M ³ /h	Δt_m in °C	Regenera- tionsdauer in Min.	Verhältnis von Reaktions- zur Regenerations- zeit
1,0		20	2,2	3 000	67	120	1 : 6

Wie schon erwähnt, erfolgte die Temperaturüberwachung im Ofen mit Thermoelementen, die in eisernen Hülzen im Kontaktbett steckten. Der auf diese Art gemessene Temperaturverlauf bei einer Regeneration mit reiner Luft zeigte wohl gegenüber einer Kreislauf-Regeneration ein steileres Ansehen der Temperaturen, jedoch bei normaler Durchführung (insbesondere Übergang zur zweiten Brennsperiode) kein Überschreiten der Höchsttemperatur von 550°. Verwendete man jedoch zur Messung der im Kontakt herrschenden Temperatur Thermoelemente, deren Meßstelle frei (ohne Hülse) im Kontakt lag, so war ein deutlicher Unterschied im Temperaturverlauf der beiden Wiederbelegungsverfahren zu bemerken. Beim Sünden des Kontaktes (beider Koksarten) traten häufig sprunghaft Spitzentemperaturen auf, die bis 100° höher lagen als das Hülselement anzeigte. Bei der Regeneration im Kreislauf unter Druck waren auch Temperaturspitzen mit freien Elementen

ten festzustellen, jedoch lagen diese Temperaturen nicht so hoch. Außerdem sind solche Temperaturspitzen bei richtiger Dosierung der Luftmenge zum Regenerationsgas zu vermeiden, während bei der Kontaktwiederbelegung mit reiner Luft Temperaturspitzen unvermittelt auftreten. Es ist also zu erwarten, daß das Auftreten dieser Temperaturspitzen den Kontakt schädigen und zu einem vorzeitigen Abklingen seiner Aktivität führen, was bei den oben erwähnten Versuchen wahrscheinlich der Fall gewesen ist.

Sind mehr als 2 % Koks/Kontakt abzubrennen, so wird die Wiederbelegung mit reiner Luft immer schwieriger, da ein so seitig erfolgter Übergang zur zweiten Brennperiode unvermeidlich zu hohen Temperaturen im Kontaktbett erzeugt. 3 % Koks/Kontakt erfordern schon Luftmengen von 4 - 5 000 m³/h Kontakt und Stunde.

e) Kritik der beiden Wiederbelegungsverfahren

Beim Vergleich der beiden Verfahren ist folgende Entscheidung zu treffen: Apparativ sicher und ohne Schädigung des Kontaktes arbeitet nur eine Kreislaufregeneration, die unter gewöhnlichen Druck durchzuführen ist. Dabei müssen hinter dem Ofen die Gase gekühlt werden, um den für den Kontakt schädlichen Wasserdampf zu kondensieren und abzuscheiden. Anschließend müssen die Gase in Vorheizer wieder auf die nötige Temperatur gebracht werden.

Lediglich bei Koksgehalten bis zu 1 % ist eine Regeneration mit reiner Luft verteilhaft. Da die Regeneration im geraden Durchgang erfolgt, entfällt ein Kühlen der Verbrennungsgase zur Abscheidung des Wasserdampfes.

Während die Kreislaufregeneration für das Inertgas-Spülen sauerstofffreie Regenerationsabgase zur Verfügung hat, muß bei einer Crackanlage, bei der die Wiederbelegung des Kontaktes im geraden Durchgang mit reiner Luft erfolgt, eine gesonderte Inertgas-Erzeugung für die Spülvorgänge vorhanden sein.

4. Ofen-Spülungen

Bevor der verkockte Kontakt zur Wiederbelegung mit sauerstoffhaltigen Gasen behandelt wird, muß der Ofen weitgehend frei sein von Öldämpfen, weil sonst möglicherweise eine Explosion des Öldampf-Regenerationsgas-Gemisches im Ofen zu erwarten wäre. So erfolgt zuerst nach dem Cracken vor der Kontakt-Wiederbelegung eine Ofenspülung mit Gasen, die beim Crackprozeß als Nebenprodukte anfallen. Diese sogenannte Crackgas-Spülung dient zur Entfernung der im Ofen verbliebenen Öldämpfe. Diese werden vom Crackgas mitgerissen, in Kühlern kondensiert und dann abgeschieden. Anschließend wird der Ofen mit einem inerten Gas gespült, um das Crackgas durch ein nichtbrennbares Gas zu ersetzen (erstes H₂-Spülen). Nach der Kontaktwiederbelegung muß weiterhin der Ofen von Sauerstoff enthaltenden Regenerationsgasen freigemacht werden. Das geschieht wiederum durch Spülen mit einem inerten Gas (zweites H₂-Spülen). Diese Spülzeiten rechnen noch zur unproduktiven Zeit der Wiederbelegung des Katalysators und dürfen daher nur eine möglichst kurze Zeit beanspruchen.

Crackgas-Spülung

Die Spülung des Ofens mit Crackgas erfolgte in einem gesonderten Kreislauf (siehe Skizze 1). Ein Gebläse sorgte für den Umlauf des Gases über Vorheizer, Ofen (bzw. Ofenungang über Schieber 6), Kühler und Zentrifugalabscheider. Der Gasometer lag in Nebenschluß und diente als Vorratsraum.

POOR
COPY

20

Tabelle 7

Spülzeit Min.	Spülgasmenge Nm ³ /h	Abgesch. Ölmenge kg	Strömungs- geschw. in Abscheider m/sec.	Bemerkungen
5 10 15 20	100	5,5 7,7 8,7 9,2	1,0	
5 10 15	250	10,2 11,7 12,0	2,4	
5 10 15	300	9,6 10,3 10,5	2,9	Nebelbildung
5 10 15	400	9,6 10,5 10,7	3,8	Starke Nebelbildung

Der Spüleffekt verläuft asymptotisch, d.h. bei einer gegebenen Menge Spülgas wird nach einer gewissen Zeit ein Maximum an abgeschiedenen Öl erreicht. (Tabelle 7). Je größer die Spülgasmenge war, um so schneller gelangte man in die Nähe des Maximums. Jedoch wirkte der Steigerung der Gasmenge eine Erscheinung entgegen, daß nämlich durch die erhöhte Strömungsgeschwindigkeit des Spülgases die Öltropfen in den Zentrifugalabscheidern zu Öl-Nebeln zerstäubt werden. Wurde über die vorhandenen Abscheider (ϕ 200 mm) eine größere Spülgasmenge als 250 Nm³/h geschickt (Strömungsgeschwindigkeit der Gase in Abscheider $> 2,4$ m/sec.), so traten Nebel auf (deutlich erkennbar im Standglas der Abscheider). Diese Öl-Nebel ließen sich nicht abscheiden und gelangten somit wieder in den Kreislauf. Auch bei nebelfreien Spülen war es notwendig, um das Öl befriedigend abzuscheiden, mindestens drei Zentrifugalabscheider hintereinander aufzustellen.

Mit den vorhandenen Abscheidern wurde somit eine Spülgasmenge von 250 Nm³/h und eine Spülzeit von 10 Minuten als beste Bedingung für das Krackgas-Spülen gefunden. Es ist allerdings zu erwarten, daß bei geeigneten Abscheidern von größerem Durchmesser durch Anwendung größerer Spülgasmengen eine kürzere Zeit für das Krackgas-Spülen zu erreichen ist.

Inertgas-Spülung

Das erste und zweite H₂-Spülen des Ofens konnte in der Versuchsanlage nur über den Regenerationskreislauf vorgenommen werden. Da aus der Netzleitung nur begrenzte Mengen Stickstoff zur Verfügung standen, konnte eine direkte Ofenspülung im geraden Durchgang aus Mangel an inertem Gas nicht vorgenommen werden. Die Spülversuche innerhalb des Regenerationskreislaufes wiesen jedoch daraufhin, daß nur Spülung im Kreislauf eine zweifache Menge des Kreislaufvolumens an Stickstoff genügt. Das ließ darauf schließen, daß in einer technischen Anlage man mit einer zwei- bis dreifachen Menge Inertgas, die dem Ofenvolumen entspricht, zu rechnen hat.

POOR
COPY 20

Anblick

Wir betrachten die Versuche des katalytischen Crackens in Festbett außer der Kontaktentwicklung als abgeschlossen, da wir glauben, durch die Versuchsergebnisse der 1.2-Anlage genügend Unterlagen für technische Planungen in der Hand zu haben.

Die vor einem Jahr aufgenommenen Versuche über ein anderes Verfahrensprinzip beim katalytischen Cracken, nämlich das Schloosverfahren, lassen erwarten, daß sich das letztere dem Festbettcracken als überlegen erweisen wird.

Aus diesem Grunde wird zur Zeit in der Versuchsanlage No 56 an Stelle des Festbettofens unter Beibehaltung fast aller Apparaturen ein Schloosofen von etwa gleichem Reaktionsraum errichtet, um auch dieses Verfahren in halbertechnischen Maßstabe bearbeiten zu können.

Zusammenfassung

Das katalytische Crackverfahren mit fest angeordneten Katalysator "Festbett-Verfahren" wurde in der halbertechnischen Versuchsanlage No 56 durchgeführt. Die einzelnen Arbeitstage wurden bereits durch eine Automatik abgewickelt.

Der reinen Crackung von Mittelölen wurden nur wenige Versuche gewidmet, da Öle und Kontakt nicht den Anforderungen entsprechen.

Ausgiebig wurde die Wiederbelebung des Kontaktes studiert und dabei die Vorgänge an verkockten Kontakt geklärt.

Die Regenerationsversuche ergaben, daß technisch sicher ohne Schädigung des Kontaktes allein eine drucklose Kreislaufregeneration arbeitet, wenn größere Koksmengen als 1 Gew.-% bezogen auf den Kontakt abzubrennen sind, dabei muß für eine Abscheidung des entstehenden Wasserdampfes gesorgt werden.

Bei Koksmengen kleiner als 1 % ist eine Kontakt-Wiederbelebung mit reiner Luft im geraden Durchgang vorteilhafter. Jedoch ist zur Zeit bei unserer Betriebsweise für eine technische Anlage eine Kontaktverkockung von > 2 % zu erwarten.

Die zur Regeneration benötigten Gasmengen und erforderlichen Zeiten wurden bestimmt.

Schließlich waren die Ofenspülungen Gegenstand der Versuche.

Agw *Schulz*

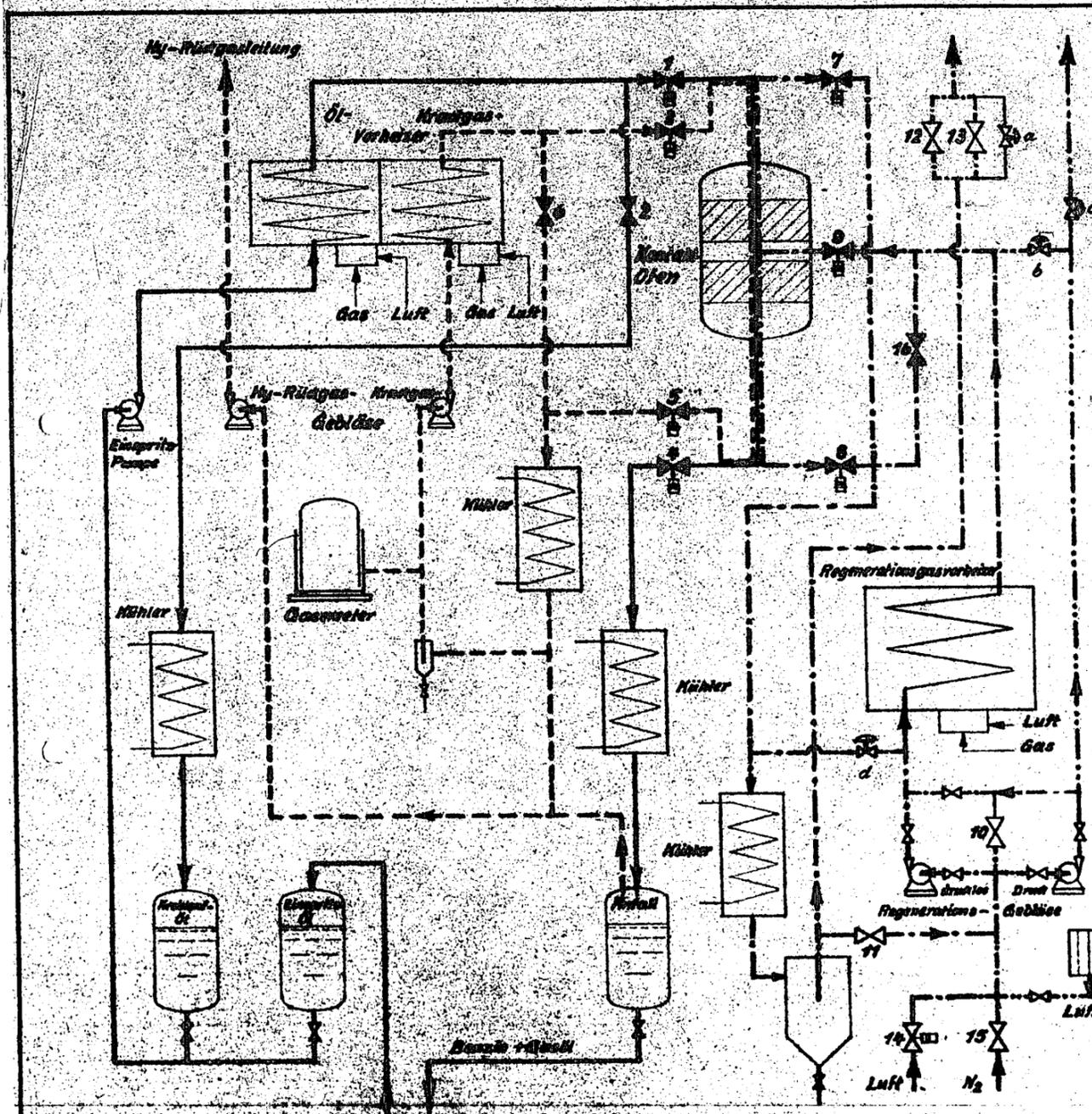
Verteiler:

Herrn Dir. Dr. Bützfisch
" Dir. Dr. v. Staden
" Dir. Dr. Stronbeck
" O. I. Keinke
Herren O. I. Dr. Sackmann/D. I. Otto
Herrn Dr. Langheinrich
Versuchslabor. 4 x
Verfasser 2 x
Reserve

POOR
COPY

20

Skizze 1
02291



Schaltwalzen-Stellungen

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
a																
b																
c	X			X												
d																
e																
f																
g																
h																
i																
k																
l																
m																
n																
o																
p																
q																
r																
s																
t																
u																

Schieber
Kraften
Kraftgas-Spülen
1. N₂-Spülen
auf Druck fahren
Kreislaufregeneration
Entspannen
Regeneration m. reiner Luft
2. N₂-Spülen
Kraften

- I Regeneration unter Druck
- II Regeneration drucklos
- III Regeneration mit reiner Luft

- ☐ Schieber auf
- ☒ Schieber öffnet
- ☑ Schieber schließt
- ☐ Schieber zu

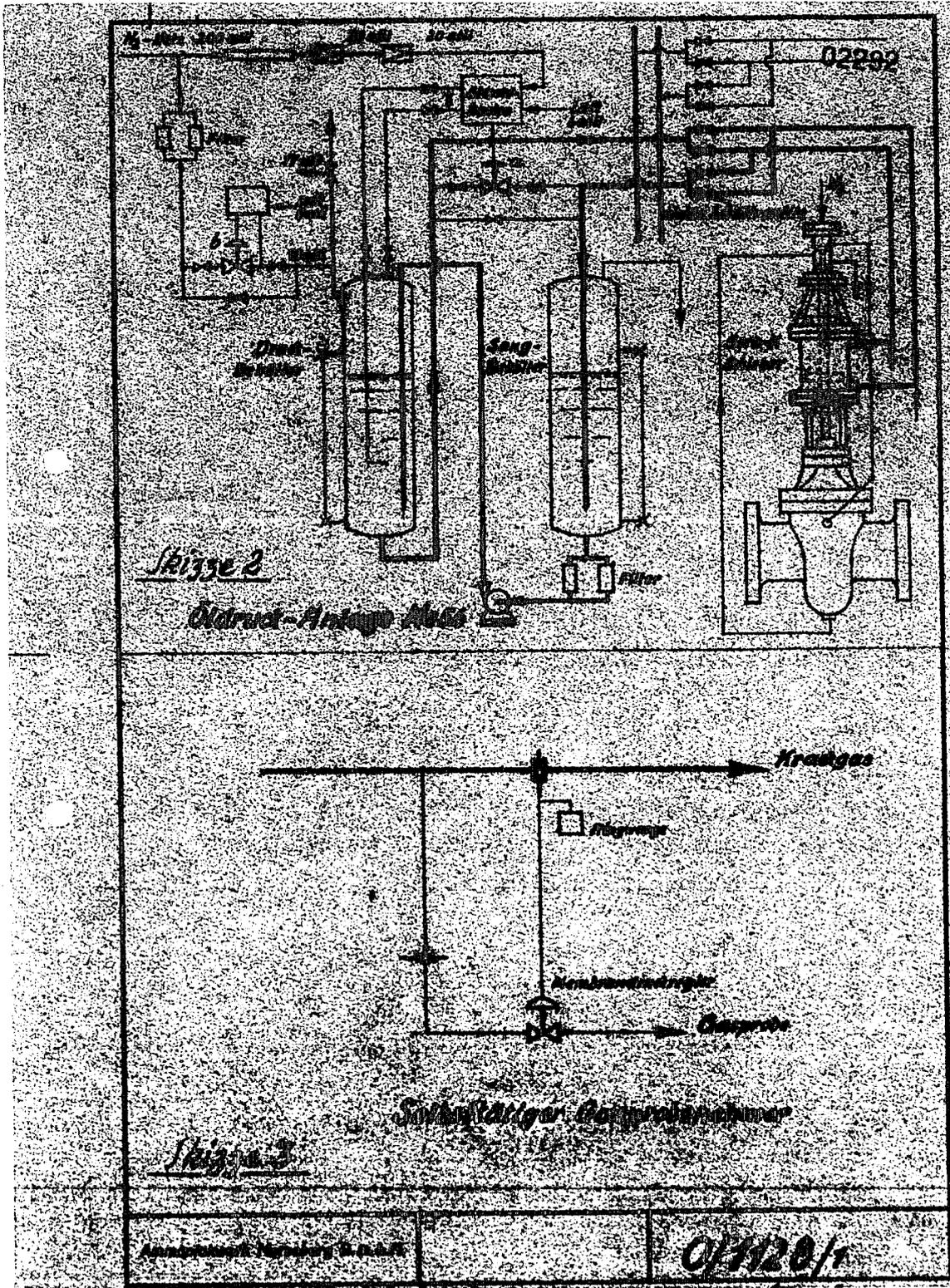
- Öl
- - - Kraftgas
- · · · · Regenerationsgase
- ⋯ Kaltluft

- 1 x 16 Ölgesteuerte Schieber
- ☒ Heiße Schieber
- ☒ Schieber mit Sperr-N₂
- ☒ Regelventile ferngesteuert

Fahrschema, KK-Versuchsanlage Me 56

15.7.1943
Dr. [Signature]
O/1128 b

POOR COPY 20



POOR
COPY

20

02293

Gheim!

Dipl.-Ing. E. O t t o

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 RStGB.
2. Weitergabe nur rechtfertigt, bei Postbeförderung als „Einschreiben“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

Versuche und Theorie über die Kontaktwiederbelebung beim katalytischen
Krack-Schleusenverfahren.

Leuna-Werke, den 1. August 1943 R

POOR
COPY

21

02294

Versuche und Theorie über die Kontaktwiederbelebung beim katalytischen
Krack-Schleusverfahren.

Inhaltsverzeichnis.

I. Einleitung.

II. Versuche zur Entwicklung der Regenerationsweise am Krack-Schleusofen.

1. Beschreibung der Apparatur.
2. Wiederbelebung mit Wälgas in Teilströmen und Sauerstoffabstufung.
3. Kreislaufwiederbelebung mit Inertgas und Luft.
4. Regeneration mit Luft im Gegenstrom zum Kontakt und kombinierter direkter und indirekter Wärmeabführung.
5. Regeneration mit Luft im Gleichstrom zum Kontakt und kombinierter direkter und indirekter Wärmeabführung.
6. Regeneration mit Luft im Gleichstrom zum Kontakt und direkter Wärmeabführung.
7. Entwicklung des Kontaktventiles.

III. Theoretische Untersuchung der Regenerationsweise mit reiner Luft im Gleichstrom.

1. Heizwert der koksartigen Ablagerungen.
2. Spezifische Wärme des Kontaktes.
3. Wärmebilanz des Regenerationsprozesses.
4. Die Regenerationsluftmengen für eine bestimmte Koksbeladung.
5. Die Wärmeaustauscherflächen für Aufheizung der Regenerations-Frischlufte an der Regenerations-Ablufte.
6. Die Regenerationsendtemperaturen.
7. Berechnung über den Wasserdampfgehalt im Regenerationsgas.
8. Das Anfahren einer Großanlage.
9. Kurzer Vergleich mit dem Festbettverfahren in Bezug auf Wärmeaustauscherflächen für die Regenerationsluft.

IV. Schlußbetrachtung.

POOR
COPY

21

I. Einleitung.

Im Krackschleusofen werden im Gegensatz zum Crack-Festbettofen die einzelnen Prozesse wie Cracken, Spülen und Wiederbeleben des Katalysators gleichzeitig in einem Schachtofen durchgeführt und zwar in verschiedenen Zonen oder in durch Schleusen getrennten Räumen, die übereinander angeordnet sind, um den kugelförmigen Katalysator (beispielsweise 6 mm Kugeldurchmesser) von einer Zone nach der anderen rutschen zu lassen. Im Festbettofen werden durch Umsteuerung die einzelnen Prozesse nacheinander gefahren. Baulich ergibt dies beim Schleusverfahren eine größere Bauhöhe des Ofens, beim Festbettverfahren dagegen eine größere Anzahl der Kontaktöfen, verbunden durch ein kompliziertes Rohrleitungsnetz mit bei hoher Temperatur arbeitenden Absperrorganen.

Beim katalytischen Cracken ist ingenieurmäßig dem Regenerationsverfahren die größte Aufmerksamkeit zu widmen. Es ergab sich daher bei der Erprobung des Schleusofens, daß die gesamte Entwicklungsarbeit praktisch angewendet wurde, um die Regeneration des Kontaktes so zu entwickeln, daß sie

- 1.) auf den Katalysator infolge zu hohen Wasserdampfgehaltes keinen schädigenden Einfluß ausübt,
- 2.) bedienungsmäßig so einfach ist, daß schädliche Überhitzungen des Katalysators beim Verbrennen der rußartigen Ablagerungen vermieden werden und daß sie
- 3.) baulich ein Minimum an Aufwand erfordert.

Die Vordringlichkeit der Entwicklung des Regenerationsverfahrens unterstreichen an besten folgende Zahlen:

Bei dem Festbettverfahren werden, um 1 m³ Kontakt, mit welchem 0,3 m³ Erdöl gekrackt werden, etwa 6600 Nm³ Luft benötigt (die ausführlichen Rechnungen dazu folgen im 2. Teil), um den Kontakt wieder zu beleben. Beim Schleusverfahren gelang es im Laufe der Entwicklung, die große Luftmenge auf etwa 1500 Nm³ Luft/m³ Kontakt zu senken. Es müssen also immer noch 1500 Nm³ Luft durch den Kontakt geblasen werden, um 100 Ltr. Fliegerbenzin zu erhalten.

Der erste halbtechnische Versuchsofen hat einen Crackraum von 20 Ltr. Kontaktinhalt. Zunächst wurde der Ofen so geplant, daß die Reaktionszone über der Regenerationszone angeordnet ist. Nach grundsätzlichen Erwägungen jedoch wurde die Regenerationszone über der Crackzone angeordnet. Maßgebend war dafür die zunächst verfahrensmäßig leichtere Durchführung der Aufheizung des nach dem Transport um etwa 150-200° erkalteten Kontaktes.

POOR
COPY

21

Bereits während der Konstruktion wurde das Verfahren zur Regeneration des Kontaktes mit reiner Luft im Gleichstrom für geringe Koksablagerungen ohne Kühlung des Kontaktes und für größere Koksablagerungen mit Kontaktkühlung vorgeschlagen, jedoch nicht angeregt, da es nach den damals vorherrschenden Ansichten über die Regeneration ansich nicht für möglich gehalten wurde, dies ohne Kontaktschädigung durch zu große Überhitzung durchzuführen, zumal die Amerikaner, um ihren Kontakt nach dem Houdry-Krackverfahren mit reiner Luft zu regenerieren, sehr komplizierte Anlagen gebaut haben.

II. Versuche zur Entwicklung der Regenerationsweise an Crack-Schleusofen.

1.5) Beschreibung der Apparatur.

In Abb. 1 ist der Aufbau der halbtechnischen Versuchsapparatur dargestellt. Im Oberteil wird der Kontakt regeneriert und im Unterteil das Öl gekrackt. Oberteil und Unterteil sind durch eine Schleuse voneinander getrennt. Unterhalb des Regenerationsraumes wird noch in einer Spülzone Sperrstickstoff durch den langsam kontinuierlich von oben nach unten rutschenden Kontakt geblasen, um ihn von Sauerstoff freizuspülen. Unter dem Crackraum, der 20 Ltr. Kontakt faßt, befindet sich wieder eine Spülzone, in welcher die restlichen Öldämpfe aus dem inzwischen verkrusteten Kontakt herausgespült werden. Nach dieser Spülzone wird der Kontakt mit der unteren Schleuse aus der Apparatur ausgetragen und fällt in einen Kontaktbehälter. Letzterer dient zugleich in dieser kleinen Apparatur als Transportbehälter und wird, wenn er gefüllt ist, hochgehoben und über den Regenerationsteil aufgesetzt und so der verkrustete Kontakt dem Regenerationsraum zugeführt.

Die untere und obere Schleuse müssen immer gleiche Mengen fördern. Über dem Crackraum befindet sich zwecks Kontrolle der durchgeschleusten Kontaktmenge ein Fühler für die Kontaktstammessung. Im Bedarfsfall kann eine Schleuse etwas schneller oder langsamer angetrieben werden. Die obere Schleuse wurde vor allem aus Sicherheitsgründen vorgesehen, um durch ihre große Drosselung des Querschnittes verhindern zu können, daß Öldämpfe vom Crackraum über die Sperr- und Spülstickstoffzone in den mit Luft befahrenen Regenerationsraum gelangen können und umgekehrt. Durch die infolge der Kleinheit der Apparatur einerseits und die hohen Temperaturen (420° im Crackraum, $400-575^{\circ}$ im Regenerationsraum) andererseits bedingten ungünstigen Abstrahlungsverhältnisse war es erforderlich, auch für den Kontakt, das Regenerationswälagas bzw. die Luft, den Sperrstickstoff und das Spülgas, Vorheizer bzw. Bleibadvorheizer so dicht als möglich neben die Apparatur zu stellen, sowie den Crackraum mittels elektrischer Schutzheizung und später auch den Regenerationsraum mittels Gasschutzheizung vor Abstrahlung zu schützen.

In einer Großanlage kommen diese jedoch in Fortfall; dort ist nur für das zu crackende Mittelöl ein Röhrenvorheizer und ein Brenner für die Aufheizung des

POOR
COPY

21

Ofens vor dem Anfahren erforderlich.

Alle während der Versuche aufgetretenen Störungen konnten mit geringem, technischen Aufwand beseitigt werden. Die zahlreichen Umbauten, die im Verlauf der Erprobung vorgenommen wurden, hatten zum Ziel, die Kontaktregeneration eingehend zu erproben.

2.) Wiederbelebung mit Wälgas in Teilströmen und Sauerstoffabstufung.

Es wurde die Anlage nach einem 1939 bereits vorgeschlagenen Verfahren gebaut, welches eine kontinuierliche Wiederbelebung mit Wälgas gestattet. Der Vorteil dieses Verfahrens sollte darin liegen:

- 1.) von selbst eine Abstufung der Sauerstoffkonzentration, gemäß der Abnahme des Kohlenstoffgehalts auf dem Kontakt zu erhalten,
- 2.) infolge einer Teilung des Regenerationsgases in drei Einzelströme eine Verminderung des Druckverlustes zu erreichen. Der Kontakt wird, nachdem er aus dem Krackraum ausgetreten ist und mittels Behälter in den darüber angeordneten Regenerationsraum gelangt, in einem Kontaktaufheizer mit Werkstattgas indirekt wieder auf Regenerationstemperatur gebracht. Der Kontakt rutscht während der Aufheizung durch Rohre (56 μ innen).

Das Schaltschema dieses Regenerationsverfahrens ist in Abb. 2 wiedergegeben.

Bei der Erprobung wurde jedoch gefunden, daß es nicht gelingt, die Koksablagerungen in allen Teilströmen gleichzeitig zum Verbrennen zu bringen. Da infolge der gemeinsamen Aufheizung der drei Wälgasteilströme die Temperatur beim Eintritt in den Kontaktraum überall gleich ist, zeigt es sich, daß entweder bei höherer Wälgaseintrittstemperatur der Kontakt in den oberen Schichten weitgehend abbrannte, soweit Sauerstoff vorhanden, dann jedoch in den nächsten beiden Zonen mit beispielsweise 2 und 5 % O_2 -Gehalt überhaupt nicht brannte und erst wieder in der unteren Zone, wo reine Luft zwecks Nachregeneration im geraden Durchgang eingeblasen wird, restlos verbrannte, wobei die Gefahr der Überhitzung jedoch zu groß wurde, da für die noch vorhandenen Ablagerungen die vorgesehene Luftmenge nicht genügte, um die entstehende Wärme abzuführen. Die Ursache des Versagens dieses Verfahrens lag darin, daß die Ablagerungen sich aus leicht- und schwerverbrennlichen Bestandteilen zusammensetzen. Die leichtverbrennlichen Teile verbrannten in der ersten Zone, während in den beiden weiteren dagegen fast nichts verbrannte. In der letzten Zone, die mit reiner Luft und zwecks guter Nachregeneration mit etwas höherer Temperatur gefahren werden sollte, verbrannte unter Überschreitung der vorgesehenen Höchsttemperatur von 550-600° der restliche Koks.

POOR
COPY

21

3.) Kreislaufregenerierung mit Inertgas und Luft.

Es wurde daraufhin das zuerst beschriebene Verfahren, nachdem es nicht gelang wirklich stationäre Temperaturen zu erreichen, aufgegeben und die Verbrennung des Koks in dem als Kontaktheizer vorgesehenen Röhrenaggregat vorgenommen. Der Kontakt wurde weiterhin in Röhrenaggregat mit Werkstoffungen abgeheizt und durch die Rohre in Gegenstrom zum von oben nach unten rutschenden Kontakt ein Stickstoffluftgemisch gefahren. Dieses Regenerationsgasgemisch wurde weiterhin ungewälzt und die nur zur Verbrennung erforderliche Frischluftmenge laufend zugeführt. Diese Kreislaufregenerierung (s. Abb. 3) ging ansich einwandfrei, es wurden damit stationäre Verhältnisse bei den Kontakttemperaturen, die auch in erträglichen Grenzen gehalten werden konnten, bei einem Koksgehalt von etwa 1,5 Gew.-% auf den Kontakt bezogen, erreicht.

Die Zuführung des Regenerationsgases erfolgte bisher bei beiden Verfahren ähnlich wie bei der T 52-Kontaktregeneration durch Streckmetallfenster (vergl. Abb. 4). Hierbei zeigte sich zunächst, daß infolge zu großer Strömungsgeschwindigkeiten in den Streckmetallquerschnitten sich kleine Kontaktteilchen vor die schlitzartigen Öffnungen des Streckmetalls legten und den Querschnitt so allmählich verengten, so daß der Druck im Ofen immer höher anstieg.

Weiterhin hatte sich beim Versuch, die Regeneration nach dem am Anfang beschriebenen Verfahren einzufahren, am oberen Ausgang infolge Überhitzung das Streckmetall gedehnt, so daß Kontaktkugeln durchgingen und in die Wälgasleitung geblasen wurden. Das Streckmetall wurde entfernt und an allen Öl- und Gas-Ein- und Austrittsstellen durch unten offene \cap -förmige tunnelartige Kanäle (vergl. Abb. 4) ersetzt, die sich seither gut bewährt haben. Nachdem durch eingehende Kontaktuntersuchungen inzwischen geklärt worden war, daß die Aktivität bei einem Wasserdampfgehalt von 9 % in relativ kurzer Zeit absinkt, wurde mit den Versuchen begonnen, mit reiner Luft im geraden Durchgang zu regenerieren. Die Kreislaufregeneration wurde verlassen, da infolge des Wasserstoffgehaltes der Ablagerungen (ungefähre Zusammensetzung C_2H_4) sich das unzuwärsende Gas mit Wasserdampf bis zu 9 Vol.-% anreichert. (Berechnungen dazu folgen im 2. Teil). Bei Regeneration mit reiner Luft im geraden Durchgang kann der Wasserdampf auf eine dem Kontakt als unschädlich ansiehende Höhe von etwa 2 Vol.-% ansteigen.

4.) Regeneration mit Luft im Gegenstrom zum Kontakt und kombinierter direkter und indirekter Wärmeabführung.

Der Regeneration mit reiner Luft ging ein Versuch voraus. Es wurde im Gegenstrom und Kreislauf zunächst der Sauerstoffgehalt des Gases allmählich bis

POOR
COPY

21

auf 16 % gesteigert und durch Messen der Temperaturen in sehr kleinen Abständen genau kontrolliert, daß keine Zonen mit zu hohen Temperaturen vorhanden sind. Zunächst wurde nur ein Kontakt mit 1,3 bis 1,5 Gew.-% Koks pro Kontakt wieder im vorhandenen ehemaligen Röhrenaufweiser regeneriert. Hierbei zeigte sich grundsätzlich, daß ein hoher Sauerstoffgehalt zu keinen Überhitzungen des Kontaktes führt, wenn nur dafür gesorgt ist, daß die Wärme entweder von der Luft selbst oder von Rauchgas um die Kontaktrohre oder von Kontakt, der möglichst bald der Verbrennung zugeführt wird, aufgenommen bzw. abgeführt wird.

Daraufhin wurde wieder mit 1,3 bis 1,5 Gew.-% Koks und diesmal mit reiner Luft im Gegenstrom und geradem Durchgang regeneriert (Abb.5). Auch hierbei konnte festgestellt werden, daß bei kleinen Koksmengen, wie zu erwarten, die Regeneration mit stationären Temperaturen durchzuführen ist. Daraufhin wurde der Röhrenaufweiser rauchgasseitig umgebaut (Abb.6). Bisher wurden, wie bereits erwähnt, die Rauchgase dem durch die Rohre nach unten rutschenden Kontakt um die Rohre von unten nach oben entgegengeleitet. Jetzt wurde eine Kontaktaufweisszone, in welcher der Kontakt von etwa 100° auf etwa 250° erwärmt werden soll, im oberen Drittel eingerichtet, in welcher die Rauchgase im Gegenstrom zum Kontakt an den Kontaktrohren entlangströmen. In doppelt so großen unteren Verbrennungsteil wurden die Rauchgase im Gleichstrom entzogen, um hier einen großen Teil der Verbrennungswärme durch die Rohre abzuführen. Diese Anordnung war im Hinblick auf eine Weiterentwicklung des Verfahrens gewählt worden, um bei einer Großanlage, in welcher der Kontakt mit einer Koksladung von etwa 4-5 Gew.-% Kontakt regeneriert werden sollte, Aufweissung und Kühlung in der Verbrennungzone mit der gleichen Luft durchzuführen, wie das schematisch in Abb.7 dargestellt ist. Es ist beabsichtigt, die Luft mittels Gebläse aus der Atmosphäre anzusaugen, an der Abluft auf etwa 250°C aufzuheizen, dann in die Kühlzone zu leiten und hier etwa 50 % der freiwerdenden Koksverbrennungswärme indirekt durch die Rohre abzuweichen, wobei sich die Kühlluft von 250° auf etwa 400°C aufheizt. Diese Luft soll dann im Gleichstrom mit dem Kontakt durch die Rohre geblasen werden, wobei sie sich auf etwa 550°C gemeinsam mit dem Kontakt erwärmt. Alsdann gelangt diese Luft in die obere Aufweisszone, wo sie den aus einem Becherwerk kommenden abgekühlten Katalysator, soweit noch erforderlich, indirekt aufheizt. In der kleinen Versuchsanlage wurde, wie schon erwähnt, die Kühlung und Aufheizung nicht mit Luft, sondern mit Rauchgasen vorgenommen. Dies ist infolge der großen Abstrahlung erforderlich. In dieser Apparatur wurde jetzt mit einem Koksgehalt von 2-2,5 Gew.-%, auf den Kontakt bezogen, nochmals ein Versuch, die Verbrennungsluft mit dem Kontakt im Gegenstrom zu fahren, durchgeführt. Es zeigte sich, wie zu erwarten war, daß eine gleichmäßige Verbrennung mit feststehenden Temperaturen bei diesem Koksgehalt nicht mehr durchzuführen ist. Ein sta-

POOR
COPY

21

tionärer Temperaturverlauf ist nicht zu erreichen, da durch die den Kontakt entgegenströmende Luft dieser bereits von der Luft vorgewärmt wird und die Verbrennungszone den Kontakt nach oben entgegenvandert. Wird die Luft als Gegenmaßnahme daraufhin mit tieferer Temperatur dem Regenerationsteil zugeführt, so wandert die Brennszone nach der Einströmstelle der Luft, da unregenerierter Kontakt dahin inzwischen nachgerutscht ist. Dies geht solange, bis sich plötzlich wieder an der heißeren Abluft, die noch starken Sauerstoffüberschuß hat, oben der Kontakt entzündet. Wird als Gegenmaßnahme die Luft noch kälter zugeführt, so geht die Verbrennung ganz aus.

5.) Regeneration mit Luft im Gleichstrom zum Kontakt und kombinierter direkter und indirekter Wärmeabführung.

Nachdem auf diese Art experimentell der Beweis geführt wurde, daß sich bereits die Regeneration von Koksablagerungen bei etwa 2 Gew.-% und mehr im Gegenstrom nicht durchführen läßt, wurde die Apparatur auf Gleichstrom umgebaut, d.h. die Luft wird oben zugegeben und unterhalb des Röhrenaggregates abgezogen. Mit sehr kleinen Koksablagerungen von 1,3 - 1,5 Gew.-% ließ sich die Verbrennung nur deshalb mit im Gegenstrom geführter Luft durchführen, weil diese kleinen Wärmemengen im Röhrenaggregat durchweg abgeführt werden und sich dadurch die noch nicht der Regeneration zugeführten noch mit Koks beladenen Kontaktteile an der Verbrennungsluft auch nicht aufheizen konnten. Der Versuch zeigte bei Verbrennung im Gleichstrom, daß eine stationäre Temperaturverteilung, d.h. ein Abbrand mit feststehenden Temperaturzonen möglich ist. Die Verbrennung wird bei diesem Verfahren kontinuierlich an jeder Kontaktkugel neu eingeleitet, sobald sie unter die Lufteinlasskanäle rutscht. Die Brennszone wandert nicht, die Verbrennung läßt sich in ihren Temperaturen einwandfrei beherrschen, eine schädliche Kontaktüberhitzung tritt auch nicht auf. Es könnte mit dieser Fahrweise auch der Beweis geführt werden, daß sich Dehydrierkontakt der T 52-Anlage mit etwa 4,0 Gew.-% Koks ebenfalls mit reiner Luft im geraden Durchgang ohne schädliche Überhitzung regenerieren läßt. Es wurde jedoch festgestellt, daß eine allmähliche Aufheizung und Entzündung des Kontaktes im Vorratsbehälter über dem Röhrenaggregat eintrat. Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich in einer Aufheizung des Kontaktes an den Einlasskanälen der Luft und in einer gewissen Diffusion der Luft in den oberen Vorratsbehälter. Als Gegenmaßnahme wurden die Einlasskanäle mit Schamottaörtel isoliert (s. Abb. 8), um den Wärmeübergang von den Kanälen, durch welche die Luft mit etwa 400° in den Regenerationsofen geleitet wird, an den Kontakt, der mit etwa 250°C ankommen soll, zu verringern. Gleichzeitig wurde durch Anbringung des Mauerwerks der Querschnitt zwischen den Kanälen, wo der Kontakt durchrutscht, verengt, so daß eine Diffusion oder Zirkulation der Luft nach oben verringert wird. Weiterhin wandert der Kontakt schneller an den Kanälen entlang,

POOR
COPY

21

so daß seine Verweilzeit an den heißen Wänden auch geringer wird. Die Ergebnisse dieser Umänderung konnten mit F 52-Kontakt infolge dringender weiterer Arbeiten nicht mehr untersucht werden. Eine Aufheizung des Kontaktes oder eine Verbrennung im oberen Topf wurde jedoch später nicht wieder beobachtet.

6.) Regeneration mit Luft im Gleichstrom zum Kontakt und direkter Wärmeabführung.

Da aus der Überlegung heraus, ein möglichst einfaches Regenerationsaggregat zu erhalten, die Rohre, durch welche der Kontakt zwecks indirekter Luftkühlung geleitet wird, bei kleinen Koksmengen weggelassen werden können, ist beabsichtigt, den Prozeß im Reaktionsteil so zu fahren, daß nur kleine Koksablagerungen auftreten. Der Kontakt ist dann nur schneller zu schleusen.

In der Patentanmeldung dieses Verfahrens wurde bereits darauf hingewiesen, daß für kleinere Koksablagerungen auf dem Kontakt ohne Rohreinbauten im Katalysatorraum wirtschaftlich regeneriert werden kann. Es ist dann nötig, die zur Wärmeabführung erforderliche volle Luftmenge durch den Kontakt zu leiten. Bei größeren Koksmengen über etwa 2,5 Gew.-% scheint es jedoch erforderlich, auch aus verfahrensmäßigen Gründen eine Kühlzone, wie früher beschrieben, einzubauen. Versuchsmäßig mußte zunächst der sichere Weg beschritten werden und die Regeneration, wie bereits beschrieben, mit Kühlrohren für Kontakte mit verschiedenem Koksgehalt erprobt werden, um mit Sicherheit schädliche Überhitzungen des Kontaktes zu vermeiden. Nachdem jedoch ein Entwurf für eine Großanlage mit Einbauten ausgeführt worden war, kam die Erkenntnis, aus konstruktiven und wirtschaftlichen Gründen ein möglichst einfaches Regenerationsaggregat zu bauen. Es ist dabei erforderlich, die Verweilzeit des Kontaktes im Krackraum so klein zu halten, daß die Koksablagerungen gering bleiben, d.h. der Kontakt ist entsprechend schneller durch den Ofen zu schleusen. Es wurde ein Koksgehalt von etwa 2,2 Gew.-% auf den Kontakt als Basis für den Entwurf einer Großanlage nach wirtschaftlichen Überlegungen festgelegt und in der Versuchsapparatur daraufhin das Röhrenaggregat durch ein anderes ohne Kühlrohre ersetzt. Die Vorversuche bestätigten bereits die Annahme, daß auch hier eine Regeneration ohne schädliche Überhitzung möglich ist.

Da bei dieser kleinen Apparatur (Abb.9) jedoch die Abstrahlung trotz bester Isolation etwa so groß ist, wie die Verbrennungswärme der Ablagerungen, ist es weiterhin erforderlich, sie mit einer Schutzheizung zu umgeben, um jede Abstrahlung zu verhindern. Es wurde aus baulichen Gründen eine Gasheizung gewählt, um jedoch die bestimmte Gewähr zu haben, daß eine Wärmeab- und -einstrahlung möglichst nicht stattfindet, wird zwischen Regenerationsraum

POOR
COPY

21

und Rauchgasraum eine etwa 225 cm dicke Isoliermauerung gelegt und in zwei Querschnitten dieser Isoliermauerung die Temperatur je einmal in der Höhe des Ofens und einmal in der Höhe der Rauchgase übermocht und die Rauchgase in Menge und Temperatur so gefahren, daß in den je zwei in einer Horizontalebene liegenden Thermocouplanten Temperaturgleichheit besteht, so daß ein Wärmefluß in dieser Richtung nicht stattfinden kann.

Die Gasheizung wurde dann so gefahren, daß durch Mengen- und Gemischregelung der Temperaturabfall in Rauchgas weitgehend gleich dem Temperaturanstieg im Kontakt ist.

Auch hierbei konnte festgestellt werden, daß sich diese Wiederbelebung ohne schädliche Kontaktüberhitzung durchführen läßt. Es wurde dabei beobachtet, daß die Abbrengeschwindigkeit der Ablagerungen sich in einem gewissen Rhythmus von etwa 1-2 Std. ein klein wenig vergrößert und dann wieder verringert, d.h. die Horizontalebenen konstanter Temperatur wandern rhythmisch etwa 20-40 cm höher und dann wieder tiefer. Auf dem Multithermografenstreifen ist dies dadurch erkenntlich, daß die Elemente im Regenerationstraum leichte sinusartige Schwingungen beschreiben. Die Ursache ist nicht einwandfrei geklärt. Es wird angenommen, daß infolge der Gasschutzheizung gleichzeitig in verschiedenen Höhen des Regenerationsteiles kleine Wärmemengen ein- oder abgestrahlt werden und sich dadurch die sehr stark temperaturabhängige Verbrennungsgeschwindigkeit ändert. Bei der Regeneration im Röhrenaggregat (Abb.6) wurde diese Erscheinung nicht beobachtet, sie trat dagegen erstmalig beim hierzu gemachten Vorversuch ohne Gasschutzheizung auf. Weiterhin wurde beobachtet, daß die Verbrennungsgeschwindigkeit stark zunimmt, wenn der Kontakt infolge des Behälterwechsels plötzlich heißer zur Regeneration kommt. Auf diese Beobachtung wird im III. Teil (Abschnitt 6) genauer eingegangen.

Ferner konnte, wie in Abb.9 eingezeichnet, an drei Stellen in verschiedenen Höhen eine Kontaktprobe durch je ein Rohr während der Regeneration aus dem Ofen entnommen werden, um die Zeit ermitteln zu können, die erforderlich ist, um den Koks von Kontakt abzubrennen. Diese Zeit ist wichtig, da sich hiernach die Größe des Regenerationstraumes und der Energieverbrauch für das Durchblasen der Luft richtet. Es konnte hier infolge der durch die geringe Größe der Anlage verursachten Schwierigkeiten vor allem in der Messung und Konstanthaltung der Luft- und Kontakttemperaturen beim Beginn der Siederteilung nur ein ungefähres Wert ermittelt werden, welcher mit entsprechenden Sicherheiten der z.St. in Planung befindlichen technischen Versuchsanlage zugrunde gelegt wird. Die genauen Werte und Abhängigkeiten können erst in der technischen Anlage (mit 650 Ltr. Krackraum) ermittelt und ihre Abhängigkeit von der Höhe und der Breite des Regenerationstemperaturbereichs geklärt werden.

POOR
COPY

21

7.) Entwicklung des Kontaktventiles.

Da der Crack- und auch der Regenerationsprozess mit einem Überdruck von 0,1-0,2 atü gegenüber der Atmosphäre durchgeführt wird, muß durch besondere Ein- bzw. Austragvorrichtungen der Kontakt oben hinein- und unten hinausgebracht werden, um zu verhindern, daß Gase den Ofen verlassen können. An der bisher erstellten kleinen Versuchsanlage geschieht dies mit Hilfe der in Abb. 1 dargestellten Kontaktbehälter. Ein solcher Kontaktbehälter hat einen Inhalt von etwa 150 ltr. Bei der gewählten Fahrweise müssen diese Behälter in etwa 2 1/2-5 Stunden ausgewechselt werden, d.h. die Behälter werden von der Apparatur abgeschraubt, der untere volle oben aufgesetzt, der oben leergefahren unten wieder angeschraubt. Danach werden die vorher zwischen den Behältern und Apparaturen angeordneten vorher geschlossenen Flachschieber (je einer an der Apparatur und am Behälter) wieder geöffnet, so daß in keinem Falle Spülgas oder Regenerationsluft ins Freie treten kann. Da bei einer 50 000 t/ato Einsatz-Produktionsanlage stündlich etwa 25 m³ Kontakt durchgeschleust werden müssen, war von Anfang an ein Becher- bzw. Kübelförderorgan vorgesehen.

Um das Einschleusen nun weitgehend kontinuierlich zu gestalten, wurde ein Kontaktventil (s. Abb. 10) entwickelt, mit welchem dies, wenn es über bzw. unter dem Ofen je zweimal angeordnet ist, gelingt:

1.) den Kontakt weitgehend kontinuierlich in den Regenerationsteil einzuschleusen bzw. aus dem Crackteil auszuschleusen, indem jeweils beide Ventile abwechselnd periodisch sich öffnen und schließen, so daß keine Regenerationsluft oben oder Spülgas unten in die Atmosphäre treten kann dadurch, daß zwischen je zwei Kontaktventilen in einem kleinen etwa einige hundert Liter (entspricht der Menge, die in einer Periode eingeschleust wird) fassenden Zwischenbehälter mittels Inertgas der Druck gehalten wird, der in der Apparatur besteht,

2.) hinreichend guter Gasabschluß erreicht werden kann,

3.) keine Kontaktkugeln beim gasdichten Abschluß zermahlen oder zerquetscht werden können.

Die letzte Bedingung ist besonders wichtig, da der Kontakt

1.) infolge seines hohen Preises nicht mechanisch zerstört werden darf und

2.) als Splitt aus dem übrigen Kontakt laufend abgesondert werden müßte, da er andernfalls durch Herbeiführung einer ungleichmäßigen Gasverteilung einen geordneten Ablauf der Reaktionen nicht gestatten würde und außerdem bereits während seiner Entstehung infolge seiner Härte die Dichtflächen des Ventiles zerstören würde, so daß sie in kurzer Zeit unbrauchbar würden.

Das Ventil kann hydraulisch, pneumatisch oder elektrisch betätigt werden. Es ist gekennzeichnet durch einen Kontaktverabschluß, der swangaläufig vor dem gasdichten Abschluß, der von einem Ventilkegel bewirkt wird, stattfindet. Ein Vorabschlußschieber, der fest mit der Ventilschnecke verbunden ist und durch den in geöffneten Stellung der Kontakt durchfließen muß, unterbricht den Kontaktstrom, bevor der Ventilkegel den gasdichten Abschluß hergestellt hat, so daß sich kein Kontakt mehr während des gasdichten Abschlusses zwischen dem Ventilkegel und der Dichtfläche am Ventilgehäuse befinden kann. Der Vorabschlußschieber tritt durch den radial und von oben kommenden Kontaktstrom durch, indem er ihn an seiner freien Oberfläche durchschneidet. Er bewegt sich dann noch in einen glockenartigen Aufsatz hinein, durch welchen andererseits zugleich die radiale Einströmung des Kontaktes erreicht wird.

Bei sehr kurzen Schließzeiten, die dann erforderlich sind, wenn möglichst wenig Inertgas aus dem Zwischenbehälter in den Reaktionsraum oder ins Freie strömen soll, ist es erforderlich, wie in der linken Abbildung dargestellt, noch teleskopartige Fallringe anzuordnen, die denjenigen Kontakt, der gerade noch in den Vorabschlußschieber gefallen ist, aber infolge des raschen Schließens noch nicht über den Ventilkegel das Ventil verlassen konnte, zurückhalten. Kurz vor dem Abschließen setzen sich diese Ringe, die bei geöffnetem Zustand auf kleinen Nocken für den äußeren Ring am Gehäuse und für den inneren in äußeren Ring ruhen und freihängen, nacheinander auf den Ventilkegel und halten diese letzten Kontaktsegmente von der Dichtfläche zurück. Dadurch werden Abschlußzeiten erreicht, die nur etwa $\frac{1}{4}$ der Zeit gegenüber dem Ventil ohne Ringe betragen. Soll weiterhin das Ventil gegen hohe Drücke dicht schließen, so kann die Dichtfläche des Ventilkegels außerdem, mittels Inertgas beispielsweise, mit einer um das Gehäuse angeordneten Blasleitung vor dem Abschluß staubfrei geblasen werden und dadurch auch vor kleinsten Beschädigungen geschützt werden.

POOR
COPY

21

III. Theoretische Untersuchungen der Regenerationsweise mit reiner Luft in Gleichstrom.

1.) Heizwert der kohlenartigen Ablagerungen.

Nach amerikanischen und eigenen Feststellungen haben die kohlenartigen Ablagerungen etwa den Aufbau C_nH_n , d.h. sie bestehen nicht nur aus Kohlenstoff, sondern auch aus Kohlenwasserstoffen, die sich nicht von Kontakt abspülen ließen. Eine besondere Beachtung verdient somit ihr Heizwert, der infolge des Wasserstoffanteiles höher als der des Kohlenstoffes sein muß.

$$1 \text{ kg } C_nH_n \text{ setzt sich aus } 1/(12 + 1) = 0,077 \text{ kg } H_2 \text{ und } 12/(12 + 1) = 0,923 \text{ kg } C \text{ zusammen.}$$

Der Heizwert der Ablagerung beträgt somit

$$H_u = 0,077 \cdot 28570 + 0,923 \cdot 8050 = 2200 + 7440 = 9640 \text{ kcal/kg, d.h. } \approx 10 \text{ 000 kcal/kg.}$$

Der Anteil der Verbrennungswärme des Wasserstoffes an der Gesamtverbrennungswärme beträgt somit

$$\frac{2200 \cdot 100}{9640} = 22,9 \%$$

Da die Verbrennung des C nach Feststellungen in einer Großversuchsanlage nach dem Festbettverfahren bei Regeneration des Kontaktes mit reiner Luft und etwa 20-fachem Luftüberschuß nicht 100 % CO_2 , sondern nur etwa 70 % CO_2 und 30 % CO ergibt, was dadurch erklärt werden kann, daß die an der Oberfläche und in den Randzonen des Kontaktkornes sich befindenden Ablagerungen zu CO_2 und diejenigen Ablagerungen, die im Inneren des Kontaktkornes (Korngröße betrug 6-8 mm stückig) abgelagert sind, infolge Sauerstoffmangel, da letzterer nicht genügend rasch durch die feinen Poren des Kontaktes in das Innere diffundieren kann, zu CO verbrennen, wird die tatsächlich freiwerdende und abzuführende Wärmemenge pro kg Ablagerungen verringert.

Sie beträgt nur noch etwa 8000 kcal/kg. Die weiteren Rechnungen sind mit diesem Wert durchgeführt worden. Der Anteil der Verbrennungswärme des Wasserstoffes steigt dadurch auf 25,2 %. Die Menge des Verbrennungswassers, die beim Verbrennen von 1 kg C_nH_n entsteht, beträgt 16,6 kg = 0,692 kg H_2O /kg C_nH_n , d.h. das Gewicht des Verbrennungswassers beträgt etwa 70 % des verbrannten Kokes. Als überhitzter Dampf wird das entstandene Wasser von Regenerationsgas bzw. von der Regenerationsluft mitgeführt. Bei diesen Rechnungen wurde die Spaltwärme der Kohlenwasserstoffe vernachlässigt.

2.) Spezifische Wärme des Kontaktes.

Da bei der kontinuierlichen Kontaktregeneration mit reiner Luft ein beträchtlicher Teil der freiwerdenden Verbrennungswärme der Kontakt selbst aufnimmt, wurde die spezifische Wärme des Kontaktes von der Betriebskontrolle ermittelt. Es wurde die mittlere spezifische Wärme

zwischen 200 und 400°C 0,202 kcal/kg °C
 200 und 600°C 0,223 kcal/kg °C festgestellt u. zwischen
 400 und 600°C 0,244 kcal/kg °C daraus errechnet.

Den folgenden Rechnungen ist allgemein der Wert von 0,25 kcal/kg °C zugrunde gelegt worden, da die obigen Werte erst während der Fertigstellung des Berichtes eintrafen.

3.) Wärmebilanz des Regenerationsprozesses.

Um ohne schädliche Kontaktüberhitzung mit Sauerstoffüberschuß oder mit reiner Luft regenerieren zu können, muß inner die durch die Koksverbrennung freiwerdende Wärme (Q_{Koks}) gleich derjenigen Wärme sein, die der Kontakt selbst bei seiner Aufwärmung während der Verbrennung (Q_{Kont}) und die Verbrennungsluft (Q_L) aufnimmt. Die Wärmebilanz lautet somit in der einfachsten Form:

$$Q_{\text{Koks}} = Q_{\text{Kont}} + Q_L$$

Da die Kokswärme und die Kontaktwärme als gegebene Größen angenommen werden müssen, muß die Wärme, die die Verbrennungsluft aufnimmt, durch Vergrößerung oder Verkleinerung der Luftmenge dem Regenerationsprozeß angepaßt werden. Daher ergibt sich, daß in den meisten Fällen mit einem 8-15fachen Luftüberschuß regeneriert werden muß, je nach Wahl der Kontakt-, Luftanfangs- und Endtemperaturen. Für die einzelnen Wärmemengen kann geschrieben werden:

$$Q_{\text{Koks}} = G_{\text{Koks}} \cdot H = Q_{\text{Kont}} \cdot K_0 \cdot H/100$$

$$Q_{\text{Kont}} = G_{\text{Kont}} \cdot c_{\text{Kont}} \cdot (t_E - t_K)$$

$$Q_L = V_L \cdot c_L \cdot (t_E - t_L)$$

Hierbei bedeuten:

G_{Koks} = Gewicht der abzubrennenden Koksmenge in kg/m³ Kontakt

K_0 = Koksbeladung des Kontaktes in Gew.%

H = Heizwert des abzubrennenden Kokses = 8000 kcal/kg = const.

G_{Kont} = Schnittgewicht des Kontaktes = 720 kg/m³ Kontakt = const.

c_{Kont} = Spez. Wärme des Kontaktes = 0,25 kcal/kg °C = const.

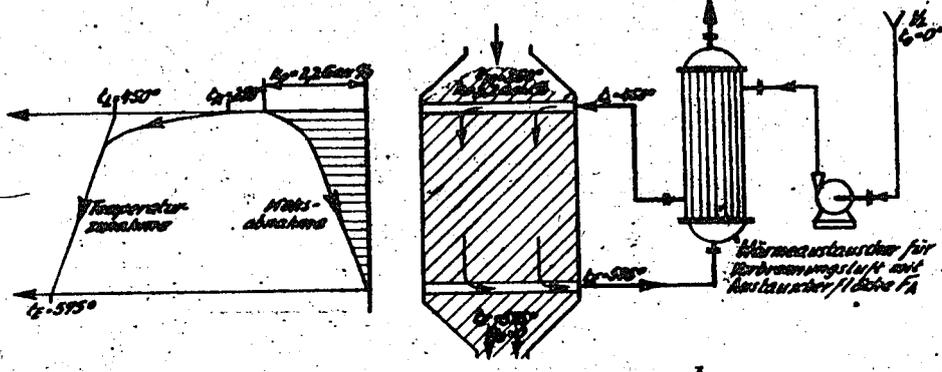
c_L = Spez. Wärme der Luft = 0,32 kcal/m³ °C = const

POOR
COPY

21

- t_K = Temperatur des Kontaktes beim Beginn der Regeneration in °C.
- t_L = Temperatur der Luft beim Beginn der Regeneration in °C.
- t_E = Regenerationsendtemperatur in °C ist für Luft und Kontakt immer gleich.

In der folgenden Skizze ist schematisch das Regenerationsteil mit dem Wärmeaustauscher und Gebläse für die Luft dargestellt. Die Temperaturen sind für einen angenommenen Fall eingetragen. Im Diagramm links ist die Temperaturzunahme einerseits, sowie die Koksabnahme andererseits über den Regenerationsweg dargestellt. Mit zunehmender Temperatur nimmt der Koks ab. Die leichtverbrennlichen Teile verbrennen somit immer mit der tiefsten Temperatur und die schwerverbrennlichen Teile mit der höchsten Temperatur.



Im Diagramm 1 ist die Wärmemenge dargestellt, die 1 m³ Kontakt aufnehmen kann. Sie ist um so größer je kleiner die Kontakttemperatur und je größer die Endtemperatur ist.

Im Diagramm 2 ist die Koks menge je m³ Kontakt dargestellt für verschiedene Koksbeledungen.

Im Diagramm 3 ist für verschiedene Kontaktenfangstemperaturen in Abhängigkeit vom Koksgehalt des Kontaktes, der in Gew. % vom Kontaktgewicht dargestellt ist, der prozentuale Anteil der gesamten Koksverbrennungswärme aufgezeichnet, der vom Kontakt selbst aufgenommen wird. Da für eine bestimmte Anfangs- und Endtemperatur des Kontaktes die vom Kontakt aufgenommene Wärme immer konstant ist, muß bei größer werdender Koks wärme der prozentuale Anteil immer kleiner werden. Bei einer entsprechend geringen Koksbeledung (etwa 1,2 Gew. % Koks/Kontakt) kann hingegen der Kontakt die gesamte Verbrennungswärme aufnehmen, so daß in diesem unteren Bereich mit der theoretisch erforderlichen Luftmenge regeneriert werden könnte.

POOR
COPY

21

Man erreicht, daß bei 2,2 Gew.-% Koksbeladung etwa 30 % der Verbrennungsluft nicht mit der Verbrennungsluft abgeführt zu werden braucht. Die Wiederbelebungsapparatur wird somit um so kleiner und einfacher, je kleiner die Koksbeladung des Kontaktes ist.

In Diagramm 4 ist die zur Wärmehaushalt erforderliche Regenerationsluftmenge (V_L in $\text{m}^3/\text{m}^3\text{Kont.}$) wieder abhängig von der Koksbeladung des Kontaktes dargestellt und zwar für verschiedene Kontakt- und Luftanfangstemperaturen und für verschiedene Regenerationsendtemperaturen. Bei konstanten Anfangs- und Endtemperaturen nimmt V_L mit steigender Koksbeladung des Kontaktes linear, jedoch nicht proportional, zu. Die Geraden schneiden die Abszisse bei der Koksbeladung, deren gesamte Verbrennungswärme von Kontakt aufgenommen wird, so daß in dem Bereich zwischen Schnittpunkt und Ursprung mit der zur Verbrennung theoretisch erforderlichen Luftmenge die Regeneration durchgeführt werden kann.

Bei einer Koksbeladung von 2,2 Gew.-%/Kont. beträgt die erforderliche Regenerationsluftmenge für die Anfangstemperaturen $t_K = 250^\circ$ und $t_L = 400^\circ$ und die Endtemperatur $t_E = 600^\circ$ $1000 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{Kont.}$ Wird t_E auf 550° verringert, so steigt V_L auf $1920 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{Kont.}$ infolge der um 50° kleineren Temperaturdifferenzen für den Kontakt $t_E - t_K$ und für die Luft $t_E - t_L$. Wird andererseits die Kontakthanfangstemperatur t_K von 250 auf 200° erniedrigt und dafür die Luftanfangstemperatur t_L von 400 auf 450° erhöht, so beträgt V_L wieder bei 2,2 Gew.-% Koks/Kont. bei einer Endtemperatur von 600° $1145 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{Kont.}$, bei einer Endtemperatur von 550° dagegen $2000 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{Kont.}$ Eine Erhöhung der Luftanfangstemperatur t_L um einen gewissen Betrag kann keinesfalls ausgeglichen werden durch eine entsprechend gleiche Erniedrigung der Kontakthanfangstemperatur t_K . Um möglichst kleine Luftmengen zu erhalten, muß vor allem die Luftanfangstemperatur möglichst niedrig gehalten werden. Da für einen bestimmten Koksgehalt bei verschiedenen gewählten Regenerationsanfangs- und endtemperaturen die Luftmengen, wie aus obigen Beispielen ersichtlich, sehr stark schwanken, werden in Folgenden diese Abhängigkeiten genauer untersucht.

4.) Die Regenerationsluftmengen für eine bestimmte Koksbeladung.

In Diagramm 5 ist für konstante Luftanfangstemperatur $t_L = 450^\circ$ die erforderliche Luftmenge V_L in Abhängigkeit von der Kontakthanfangstemperatur t_K dargestellt, und zwar für die Endtemperaturen $t_E = 550^\circ$, 575° und 600° . Es ist selbstverständlich, daß mit steigendem t_K einerseits und mit fallendem t_E andererseits die Regenerationsluftmenge zunimmt.

In Diagramm 6 ist für konstante Kontakthanfangstemperatur $t_K = 200^\circ$ die erforderliche Luftmenge V_L in Abhängigkeit von der Luftanfangstemperatur t_L dargestellt wieder für die Endtemperaturen $t_E = 550^\circ$, 575° und 600° . Auch hier ist es selbst-

POOR
COPY

21

verständlich, daß die Luftmengen mit zunehmenden t_L und fallenden t_B zunehmen müssen. Für V_L kann geschrieben werden:

$$V_L = \frac{c_{\text{Kont}} [E_0 \cdot H/100 - c_{\text{Kont}} (t_B - t_L)]}{c_L (t_B - t_L)} = \frac{K_1}{K_2 - t_L}$$

Die Zunahme der Luftmenge mit steigendem t_L verläuft nicht linear. Die analytische Untersuchung der Funktion $V_L = f(t_L)$ ergibt, daß diese Kurven Hyperbeln sind. Die konstanten Glieder für eine Kurve können in den Konstanten K_1 und K_2 zusammengefaßt werden.

$$K_1 = \frac{c_{\text{Kont}} [E_0 \cdot H/100 - c_{\text{Kont}} (t_B - t_L)]}{c_L}$$

$$K_2 = t_B$$

Für den Fall $t_L = t_B$ wird $V_L = \infty$, d.h. bei $t_L = t_B$ hat die Hyperbel eine Asymptote, die zweite auf der ersten senkrecht stehenden Asymptote ist die Abszisse selbst. Die Änderung der Luftmenge beispielsweise für eine bestimmte Steigerung von t_L muß um so größer sein, je größer t_L selbst ist.

In den Diagrammen 7, 8 und 9 ist für Koksbeladungen des Kontaktes von 1,7; 2,2 und 2,7 Gew.-% die erforderliche Regenerationsluftmenge V_L für die Regenerationsendtemperaturen $t_B = 600^\circ$ und $t_B = 550^\circ$

- 1.) abhängig von der Kontakthanfangstemperatur t_K und
- 2.) abhängig von der Luftanfangstemperatur t_L

in dreidimensionaler Darstellung aufgetragen, um für jeden möglichen Betriebszustand die Regenerationsluftmenge ohne Rechnung herausgreifen zu können.

	t_K	= 400	= 450	
$t_K = 200$		1335	2000	$t_B = 550$
		860	1145	= 600
$t_K = 250$		1520	2280	= 550
		1000	1335	= 600

V_L in $\text{Nm}^3/\text{m}^3 \text{Kont.}$

Die für die Temperatursprünge von 50° bei einer konstanten Koksbeladung von 2,2 Gew.-%/Kont. hier zusammengestellten Werte zeigen am einfachsten

POOR COPY

21

- 1.) wie stark V_L mit steigendem t_L sinkt,
- 2.) wie stark V_L mit steigendem t_L sinkt und
- 3.) wie V_L ebenfalls mit steigendem t_L sinkt.

Es wird eine wichtige Aufgabe für die technische Versuchsanlage sein, die optimalen Temperaturen, bei welchen noch eine einwandfreie Regenerationsdurchführung ist, zu ermitteln und die erforderlichen Luftmengen nachzuprüfen.

5.) Die ~~Wärmeaustauscherflächen für Aufheizung der Regenerationsfrischluft im Hot-Regenerationsabflus~~

Die ausgetauschte Wärmemenge Q_A (kcal/a²kont.) der Regenerationsluft, die erforderlich ist, um 1 m³ Kontakt, der mit K_0 (Gew.-% H₂O/kont.) beladen ist, zu regenerieren, wird

$$Q_A = V_L \cdot c_L \cdot (t_L - t_A),$$

wobei t_A die Temperatur der Ansaugluft ist; t_A wird in allen Rechnungen mit 0°C angenommen. Es ist dann

$$Q_A = V_L \cdot c_L \cdot t_L$$

Für die erforderliche Austauschfläche kann dann geschrieben werden:

$$F_A = \frac{Q_A}{K \cdot \Delta t_A} \quad \text{wobei}$$

Δt_A die mittlere Temperaturdifferenz zwischen Regenerationsfrischluft und Regenerationsabluft im Austauscher und K die Wärmedurchgangszahl ist. Für Δt_A kann gesetzt werden, da Frisch- und Abluft immer die gleiche Menge haben,

$$\Delta t_A = t_L - t_L$$

Die Austauschfläche ergibt sich dann zu

$$F_A = \frac{V_L \cdot c_L \cdot t_L}{K \cdot (t_L - t_L)} = \frac{t_L \cdot c_{\text{Kont}} \cdot [K_0 \cdot H / 100 - c_{\text{Kont}} (t_H - t_L)]}{K \cdot (t_H - t_L)^2} \quad \left[\frac{\text{m}^2}{\text{m}^3 \text{Kont. und Std.}} \right]$$

Die Wärmedurchgangszahl K wird in allen Rechnungen konstant mit 15 kcal/h m² und °C eingesetzt. Die errechnete Austauschfläche ist dann jeweils so groß, daß die Wärmemenge Q_A in einer Stunde ausgetauscht werden kann.

Im Diagramm 2 (gestrichelte Kurven, zugehörige Ordinate rechts) ist für die Kontaktbeladung von 2,2 Gew.-%/Kont. untersucht, wie sich die erforderliche Austauschfläche bei zunehmender Kontaktanfangstemperatur vergrößert, wenn $t_L = 430^\circ = \text{const.}$ ist.

POOR COPY 21

Da außer t_K auf der rechten Seite der Gleichung für F_A alle Werte in diesem Fall konstant sind, ist leicht zu ersehen, daß F_A linear, jedoch nicht proportional zu t_L zunehmen muß. Die Kurven sind für die Endtemperaturen $t_E = 600^\circ$, 575° und 550° berechnet. Mit steigender Endtemperatur muß F_A kleiner werden (jedoch nicht linear).

In Diagramm 6 ist für die gleiche Kokseladung, jedoch für steigende Luftanfangstemperaturen wieder für die gleichen Werte von t_E , F_A eingetragen, wobei $t_K = 200^\circ = \text{const.}$ angenommen ist. Die Zunahme von F_A mit steigender Luftanfangstemperatur ist hier sehr groß und es ist ihre Dimensionierung in einer Großanlage besonders zu beachten. Es ist wichtig, ob die Luftanfangstemperatur 400° oder beispielsweise 425°C betragen muß.

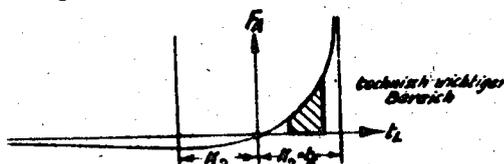
Da in diesem Fall alle Glieder der rechten Seite der Gleichung für F_A außer t_L konstant sind, kann sie zwecks einfacher analytischer Betrachtung durch Einsetzen der Konstanten

$$F_A = \frac{K_1 \cdot t_L}{(K_2 - t_L)^2}$$

geschrieben werden. Die Konstanten K_1 und K_2 haben folgenden Wert:

$$K_1 = \frac{G_{\text{Kont}}}{K} \left[K_0 \cdot H/100 - G_{\text{Kont}} (t_E - t_K) \right]; \quad K_2 = t_E$$

F_A wird also durch eine gebrochene rationale Funktion dargestellt. Für den Fall $t_L = t_E$ wird $F_A = \infty$. Bei $K_2 = t_E = t_L$ befindet sich eine vertikale Asymptote. Die Kurve geht durch den Koordinatenursprung und bei $K_2 = -t_L$ ist ein Minimum; weiterhin verläuft die Kurve asymptotisch zur Temperaturachse. Der ungefähre Verlauf ist folgender:



In den Diagrammen 10-12 ist wieder für die Kokseladungen 1,7; 2,2 und 2,7 Gew.-%/Kont. die Austauschfläche in dreidimensionaler Darstellung über t_L und t_K für $t_E = 550$ und 600° dargestellt, um die Abhängigkeit von F_A für möglichst viele Fahrweisen anschaulich darzustellen, da die Austauschfläche wesentlich stärker von t_L und t_E abhängig ist, als die Regenerationsluftmenge. Um möglichst leicht einen Überblick über diese Abhängigkeiten zu erhalten, werden wieder für Temperatursprünge von 50° für t_K , t_L und t_E und eine konstante Kokseladung von 2,2 Gew.-% die Werte für F_A zusammengestellt:

	$t_L = 400$	$t_L = 450$	
$t_K = 200$	76,1	192	$t_E = 550$
	36,7	73,3	$t_E = 600$
$t_K = 250$	86,3	219	$t_E = 550$
	42,6	83,6	$t_E = 600$

F_A in $\text{m}^2/\text{m}^3 \text{Kont. und Std.}$

POOR
COPY

21

Infolge dieser großen Abhängigkeit von V_A wird beabsichtigt, in der technischen Versuchsanlage (Nr 56) die Wärmeaustauscher erst dann aufzustellen, wenn die ersten Versuchsergebnisse vorliegen, um sie genau abzugleichen zu können. In der vorhandenen einzigen beschriebenen halbttechnischen Versuchsanlage ist es infolge ihrer Kleinheit nicht möglich, diese Fragen eindeutig zu klären, da durch Abstrahlungen und Temperaturerhöhungen die Werte noch so sehr verfälscht werden.

6.) Die Regenerationsendtemperaturen.

Im praktischen Betrieb einer Großanlage werden normalerweise die zu regenerierende Kontaktmenge, die Kokobeladung des Kontaktes, die Kontaktanfangstemperatur, die Luftanfangstemperatur und die Luftmenge immer weitgehend konstant sein, somit wird auch die Regenerationsendtemperatur konstant und der Temperaturverlauf in Regenerationsteil stationär sein. Es können aber Fälle eintreten, beispielsweise durch Betriebsstörung an einem Kontakt-Kühl- und -Spülkreislauf usw., wo dieser Zustand plötzlich gestört wird.

Die folgende rechnerische Untersuchung zeigt, welchen Einfluß Schwankungen

- 1.) der Kontaktanfangstemperatur t_K ,
- 2.) der Luftanfangstemperatur t_L und
- 3.) der Kokobeladung K_0

bei einer konstanten Regenerationsluftmenge V_L auf die Regenerationsendtemperatur ausüben.

Für die Wärmebilanzgleichung bei der Regeneration

$$Q_{\text{Koks}} = Q_{\text{Kont}} + Q_L \text{ kann geschrieben werden:}$$

$$K_0 \cdot c_{\text{Kont}} \cdot H/100 = c_{\text{Kont}} \cdot c_{\text{Kont}} (t_K - t_R) + V_L \cdot c_L (t_K - t_L)$$

Daraus ergibt sich für die Regenerationsendtemperatur:

$$t_R = \frac{c_{\text{Kont}} \cdot c_{\text{Kont}}}{c_{\text{Kont}} \cdot c_{\text{Kont}} + V_L \cdot c_L} \cdot t_K + \frac{V_L \cdot c_L}{c_{\text{Kont}} \cdot c_{\text{Kont}} + V_L \cdot c_L} \cdot t_L + \frac{c_{\text{Kont}} \cdot H/100}{c_{\text{Kont}} \cdot c_{\text{Kont}} + V_L \cdot c_L} \cdot K_0$$

$$\text{oder } t_R = K_1 \cdot t_K + K_2 \cdot t_L + K_3 \cdot K_0$$

worin die Konstanten K_1 , K_2 und K_3 folgende Werte haben:

$$K_1 = \frac{c_{\text{Kont}} \cdot c_{\text{Kont}}}{c_{\text{Kont}} \cdot c_{\text{Kont}} + V_L \cdot c_L}; \quad K_2 = \frac{V_L \cdot c_L}{c_{\text{Kont}} \cdot c_{\text{Kont}} + V_L \cdot c_L}; \quad K_3 = \frac{c_{\text{Kont}} \cdot H/100}{c_{\text{Kont}} \cdot c_{\text{Kont}} + V_L \cdot c_L}$$

POOR
COPY

21

Von der Regenerationsluftmenge V_L sind die Konstanten noch abhängig. Für die verschiedenen Regenerationsluftmengen haben sie beispielsweise folgende Werte:

$V_L =$	1000	1500	2000 $\text{m}^3/\text{m}^3\text{Kont.}$
E_1	0,360	0,273	0,220
E_2	0,640	0,727	0,780
E_3	115,1	87,2	70,2

In Diagramm 11 ist für die konstante Koksablagerung von 2,2 Gew.-%/Kont. und für die Regenerationsluftmengen von 1000, 1500 und 2000 $\text{m}^3/\text{m}^3\text{Kont.}$ die Regenerationsendtemperatur aufgetragen, abhängig wieder von t_K und t_L . Für die einzelnen Regenerationsluftmengen sind die t_E -Ebenen eingeseichnet; die t_E -Werte müssen um so kleiner sein, je größer V_L ist, außerdem werden sie um so kleiner, je kleiner die Kontaktanfangstemperatur t_K ist. Der Einfluß der Kontaktanfangstemperatur ist jedoch nicht so groß wie der Einfluß der Luftanfangstemperatur t_L . Mit steigendem t_L nimmt t_E stärker zu. Beachtenswert ist jedoch, daß die Zunahme um so größer ist, je größer V_L ist. Die einzelnen t_E -Ebenen für $V_L = \text{const.}$ schneiden sich in einer Geraden.

Für den Fall, der allerdings keine praktische Bedeutung hat, $t_L = 976^\circ$ bei $t_K = 275^\circ = \text{const.}$, ist $t_E = t_L = 976^\circ$ ganz gleich wie groß V_L ist, da in diesem Fall der Kontakt die gesamte Verbrennungswärme aufnimmt, eine gleiche Koksbeladung von 2,2 Gew.-%/Kont. vorausgesetzt.

Um leicht einen Überblick zu erhalten, in welchem Maß t_E abhängig ist bei Änderungen der Regenerationsbedingungen, wird für einen Bereich, welcher aller Voraussicht nach den optimalen Bereich einschließt, für zwei Regenerationsluftmengen, zwei Kontaktanfangs-, zwei Luftanfangstemperaturen und zwei Koksbeladungen die erreichbare Regenerationsendtemperatur angegeben.

I.) $V_L = 1000 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{Kont.}$

	$t_L = 400$	$t_L = 450$	
$t_K = 200$	558,2	590,2	2,0 Gew.-%
	581,5	613,5	2,2 " "
$t_K = 250$	576,2	608,2	2,0 " "
	599,5	631,5	2,2 " "
	t_E		

II.) $V_L = 1500 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{Kont.}$

	$t_L = 400$	$t_L = 450$	
$t_K = 200$	519,5	556,0	2,0 %
	536,8	573,3	2,2 %
$t_K = 250$	533,1	569,6	2,0 %
	550,4	586,9	2,2 %
	t_E		

POOR
COPY

21

In Diagramm 14, 15 und 16 wird für die Regenerationsluftmengen $V_L = 1000, 1400$ und $2000 \text{ m}^3/\text{m Kohle}$ und jeweils für Koksheladungen 2,0, 2,2 und 2,4 Gew.-%/Kont. t_E in Ordinate in der Darstellung wieder für veränderlichen t_L und veränderliche t_R als Ordinate die sich ergebende Regenerationsendtemperatur t_E angegeben.

Aus den Diagrammen 15 bis 16 und vorstehenden Zahlenfolgen entsprechenden Werten für t_E ist ersichtlich, daß sich t_E bei einer Änderung von

	$V_L = 1000 - 1400$
t_E um 50° um	16 - 14°
t_L um 50° um	32 - 36°
K_0 um 0,2 Gew.-% um	23 - 17°

bei sonst jeweils konstanten Betriebsbedingungen vergrößert.

So große Änderungen in der Koksheladung, sowie Temperaturschwankungen von 50° , werden bei einem gut geregelten Betrieb nicht vorkommen, so daß normalerweise auch eine Kontaktgefährdung durch schädliche Überhitzung infolge Überschreitung der obersten 600° -Grenze für t_E in Anbetracht der kontinuierlichen Fahrweise nicht eintreten kann.

Es sei aber auf eine Beobachtung am 20 Ltn-Ofen hingewiesen. Es wurde festgestellt, daß Schwankungen der Kontaktanfangstemperatur, die durch den Wechsel des Kontaktbehälters in den oberen Vorkontaktbehälter (s. Abb. 1) hervorgerufen werden dadurch, daß der Kontakt des neuen Behälters etwa 50° heißer war als der letzte Rest des vorhergehenden Behälters, der sich in etwa der 3-5 stundenlangen Zwischenzeit abgekühlt hatte trotz guter Isolation, die Regenerationsendtemperatur t_E nicht etwa nur um $14-16^\circ$ anstieg, sondern um etwa 100° .

Dieser Widerspruch zu den vorstehenden Rechnungen kann nur dadurch erklärt werden, daß infolge der höheren Kontaktanfangstemperatur die Verbrennungsgeschwindigkeit, die vorher in einer Art Gleichgewicht mit der tieferen Kontaktanfangs- und Luftanfangstemperatur, sowie vor allem auch mit der Regenerationsluftmenge stand, sich ziemlich rasch infolge der größeren Kontaktanfangstemperatur erhöhte, so daß die zunächst weiterhin konstant gehaltene Regenerationsluftmenge nicht ausreichte, um die infolge der wesentlich größeren Verbrennungsgeschwindigkeit freiwerdende Wärmemenge abzuführen. Somit steigern sich Luft- und Kontakttemperatur. Diese Zunahme führt wiederum zu einer weiteren Steigerung der Verbrennungsgeschwindigkeit. Es tritt also, wenn das Gleichgewicht einmal merklich gestört ist, eine Aufschaukelung ein, die zu Kontaktschädigungen führen kann.

POOR COPY

21

Der geschilderte Vorgang möge eine Aufschaukelung sein, die, falls vorüber-
 lich kann man sich diesen Vorgang auch ungefähr bei beliebiger Temperatur
 der Kontakt- oder Luftanfangstemperatur vorstellen. Es kann dann ein sehr
 rasches Abklingen des Verbrennungsvorganges eintreten, so daß der Kontakt
 schlecht regeneriert nach dem Erbrechen rutscht.

Es der Verbrennungsvorgang infolge der ungenügenden Kenntnis der chemi-
 schen Konstitution der koksartigen Ablagerungen, die etwa 8,5 Gew.-%
 Wasserstoff enthalten, nicht bekannt ist, kann hier vielleicht als Brand
 eine Untersuchung von Rosin und Fehling (Rosin, Kayser und Fehling:
 Die Zündung fester Brennstoffe auf dem Rost, Untersuchungen über das
 Zündverhalten. Bericht D 51 des Reichskohlenrates weiterhin geführt in
 Guss: Harses Handbuch der Feuerungstechnik, Springer 1942) über die Zündung
 fester Brennstoffe herangezogen werden. Sie stellen fest, daß auch
 Kohle in dem Temperaturbereich von 200-1400° durch das Gesetz von van't
 Hoff-Arrhenius, worin K die Geschwindigkeitskonstante ist, dargestellt
 werden kann.

$$K = e^B - \frac{A}{T} = e^{15,7 - \frac{6220}{T}} \quad [\text{Kcal/m}^2 \text{ h}]$$

Es ist $e = 2,718$, Basis der nat. Logarithmen und T die Reaktionstempera-
 tur in K. Rosin und Fehling erhalten danach für

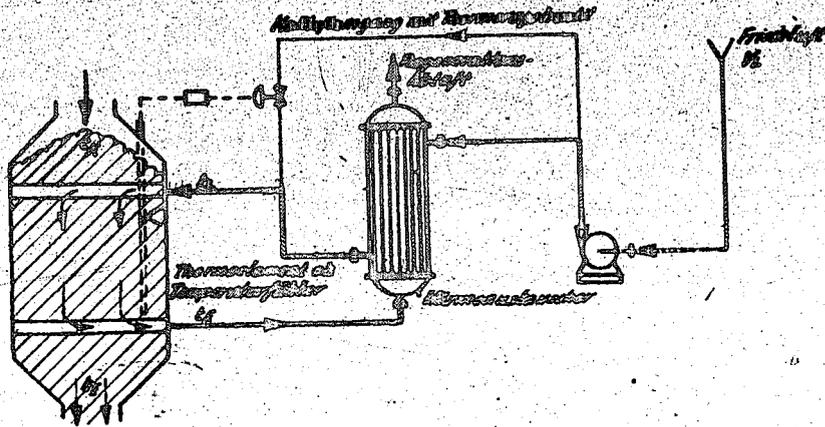
t = 200°C	K = 13 kcal/m ² h
400°C	638 kcal/m ² h
800°C	19988 kcal/m ² h
1200°C	96460 kcal/m ² h

Diese Werte gelten für eine Eskohle, die einen Wasserstoffgehalt von etwa
 6-7 Gew.-% auf C + H₂ bezogen hat. Die koksartigen Ablagerungen haben
 größenordnungsmäßig etwa den gleichen Wasserstoffgehalt (8-9 Gew.-%). Es
 ist deshalb der Schluß berechtigt, daß die Temperaturabhängigkeit ihrer
 Verbrennungsgeschwindigkeit weitgehend ähnlich der Geschwindigkeit der ver-
 suchten Kohle ist.

Da in der technischen Versuchsanlage, aber auch an einer Großanlage, ähnliche
 Aufschaukelungen beispielsweise durch nicht sofort erkennbare Störungen in der
 Kontaktabkühlung eintreten können, ist es ratsam, die Regenerationsluftmenge
 oder besser die Regenerationslufttemperatur t_1 mit Hilfe eines von der Regene-
 rationstemperatur automatisch gesteuerten Ventils, welches in einer Wärmeau-
 tauscher- bzw. Luftvorheizungangeleitung sich befindet, durch Kaltluftzu-
 mischung die Lufttemperatur t_1 jeweils soweit herabzudrücken, daß die Verbren-
 nungsgeschwindigkeit und somit auch die Regenerationsendtemperatur t_2 in dem
 erlaubten, dem Kontakt nicht schädigenden, Grenzen bleibt. Ähnliche Temperat-
 regelvorrichtungen werden auch in den Kühl- bzw. Spülkreisläufen vorteilhaft
 sein. Diese Regelung der Regenerationsendtemperatur mit Hilfe eines Temperat-
 fühlens wird auch bei Regeneration mit fest angeordneten Kontakt möglich sein.

POOR
 COPY

21



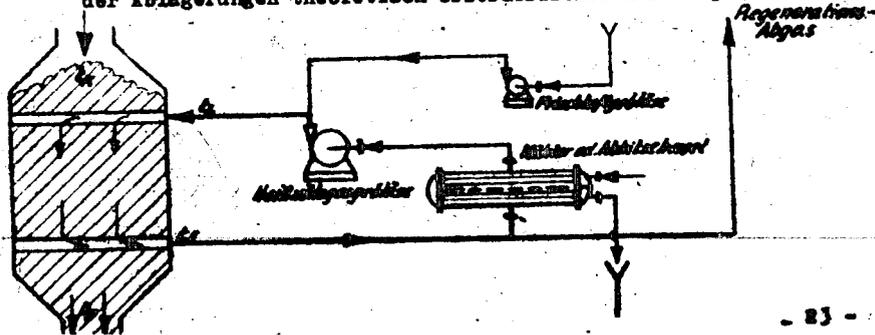
Wird die Regenerationsluftmenge bei sonst gleichen Regenerationsbedingungen verändert, so erhöht sich t_g mit fallendem V_L . Arbeiten in einer Großanlage beispielsweise drei Gebläse auf einen Ofen, so wird der Ofen durchgehen, wenn ein Gebläse davon infolge Betriebsstörung plötzlich ausfällt. Auch für diesen Fall sind entsprechende Maßnahmen vorzusehen um eine Kontaktschädigung zu verhindern.

7.) Berechnung über den Wasserdampfgehalt im Regenerationsgas.

Der zur Verwendung kommende Krackkontakt ist bekanntlich wasserdampfeempfindlich. Da beim Abbrennen von 1 kg Koks der Zusammensetzung $C_{80}H_{20}$ 0,692 kg H_2O (entspricht bei 500° und 0. atü $3,6 \cdot 0,692 = 2,5 \text{ m}^3$ Dampf) entstehen, tritt eine Anreicherung der Regenerationsluft mit Wasserdampf ein. Diese Wasserdampfanreicherung soll so niedrig als möglich sein, deshalb kommen z.Zt. Regenerationsverfahren mit Umwälzung von Heißgas (vor allem beim Festbettverfahren), aus welchem nur die im Kontaktofen jeweils zugeführte Koksverbrennungswärme abgeführt wird, nicht in Betracht.

Es soll zunächst für zwei verschiedene Arten von Heißgasumwälzung für bestimmte Annahmen der Wasserdampfgehalt im Regenerationsgas berechnet werden.

Fall 1) Die dem Kreislauf zugeleitete Luft entspricht der zur Verbrennung der Ablagerungen theoretisch erforderlichen Luftmenge.



POOR COPY

21

Anahten; Koksbeladung $G_K = 2,2 \text{ Gew.}/\text{Kont.}$
 $G_{\text{Koks}} = 15,6 \text{ kg}/\text{m}^3 \text{ Kont.}$

Entstehender Wasserdampf: Bei Verbrennung von 1 kg Koks werden 0,692 kg H_2O gebildet, ^{+) dieser hat bei 500° die Volumina von $3,6 \cdot 0,692 = 2,5 \text{ m}^3/\text{kg Koks}$.}
 Die bei der Regeneration von 1 $\text{m}^3 \text{ Kont.}$ entstehende Dampfmenge ist:

$$V_{\text{Da}} = 2,5 \cdot 15,6 = 39,4 \text{ m}^3 \text{ Dampf (500°)}/\text{m}^3 \text{ Kont.}$$

Die zur Verbrennung von 15,6 kg Koks theoretisch erforderliche Luftmenge ist:

$$V_{\text{L th}} = 15,6 \cdot 10 = 156 \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ Kont.}$$

Da bei kontinuierlichem Betrieb in Beharrungszustand die gesamte pro Zeiteinheit gebildete H_2O -Da.-Menge in der gleichen Zeiteinheit in Abgas enthalten sein muß, läßt sich der Da.-Gehalt aus der Zusammensetzung des Abgases zugleich am Kontaktofenaustritt bzw. -eintritt berechnen. Damit der Frischluft auch, je nach Wetterlage, Wasserdampf zugeführt wird, wie aus dem Diagramm 19 zu entnehmen ist, tritt eine Überlagerung des Verbrennungswasserdampfs und des Frischluftwasserdampfs dann ein, wenn die Regeneration praktisch drucklos erfolgt. ⁺⁺⁾ Für den Frischluftwasserdampf wird ein Jahresmittel von etwa 1 Vol.-% angenommen.

$w_{\text{A ges.}}$ und $w_{\text{E ges.}}$ seien der Wasserdampfgehalt in Vol.-% am Austritt und Eintritt des Ofens.

w_{L} sei der Wasserdampfgehalt in Vol.-% der Frischluft (nach Diagramm 19).

$w_{\text{A verb.}}$ und $w_{\text{E verb.}}$ seien der Verbrennungswasserdampf in Vol.-% am Austritt und Eintritt des Ofens.

Es gilt dann:

$$w_{\text{A ges.}} = w_{\text{A verb.}} + w_{\text{L}}$$

$$w_{\text{E ges.}} = w_{\text{E verb.}} + w_{\text{L}}$$

Für den Wasserdampfgehalt des Abgases bzw. am Ofenausritt kann demnach geschrieben werden:

$$w_{\text{A ges.}} = \frac{V_{\text{Da}} \cdot 100}{V_{\text{L th}} + V_{\text{Da}}} + w_{\text{L}}$$

Zu beachten ist nur, daß die Volumina von $V_{\text{L th}}$ und V_{Da} bei gleicher Temperatur, beispielsweise 500°C, einzusetzen sind.

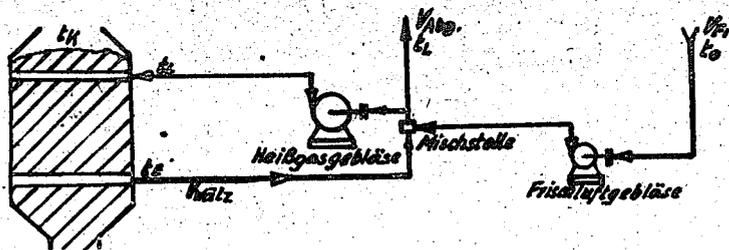
$$w_{\text{A ges.}} = \frac{39,4 \cdot 100}{156 \frac{273+500}{273} + 39,4} + 1 = 8,1 + 1 \approx 9 \text{ Vol.-%}$$

^{+) vergl. Seite 11}

^{++) bei Regeneration unter Druck wird hinter den Kompressoren das meiste Wasser abgeschieden.}

POOR
 COPY 21

Fall 2) Wird diese Fahrweise soweit abgeändert, daß die Verbrennungswärme nicht in einen Kühler oder Abhitzeessel abgeführt wird, sondern führt man jeweils dem ausströmenden Heißgas so viel kalte Frischluft zu, daß die Mischtemperatur der heißen Wälgase, welche mit der Regenerationsendtemperatur des Ofen vorläßt und der Frischluft (die die Temperatur t_0 °C haben soll) gleich der gewünschten Wälgaseanfangstemperatur t_L ist, so erhält man bei der Praxis entlehnten Regenerationsbedingungen einen überraschend niedrigen Wasserdampfgehalt.



- Annahmen: K_0 = Koksbeladung = 2,2 Gew.-%/Kont.
 t_K = Kontaktanfangstemperatur = 300°C
 t_L = Wälgaseanfangstemperatur = 450°C
 t_E = Regenerationsendtemperatur = 550°C
 t_0 = Frischlufttemperatur = 0°C

Wärmebilanz für 1 m³ Kont.

$$Q_{\text{Koks}} = G_{\text{Kont}} \cdot K_0 \cdot H/100 = 720 \cdot 2,2 \cdot 8000/100 = 127000 \text{ kcal/m}^3 \text{ Kont.}$$

$$Q_{\text{Kont}} = G_{\text{Kont}} \cdot c_{\text{Kont}} \cdot (t_E - t_K) = 720 \cdot 0,25 \cdot (550 - 300) = 45000 \text{ kcal/m}^3 \text{ Kont.}$$

$$Q_{\text{Wälg}} = Q_{\text{Koks}} - Q_{\text{Kont}} = 82000 \text{ kcal/m}^3 \text{ Kont.}$$

Die Regenerationsabgasmenge $V_{\text{Abg.}}$ muß, da der Druck im Ofen über die Zeit konstant bleiben soll, gleich der Frischluftmenge $V_{\text{Fr.}}$ sein. Der beim kontinuierlichen Regenerieren pro Zeiteinheit entstehende Wasserdampf muß, nachdem sich der Kreislauf mit H₂O-De. angereichert hat und Beharrungszustand eingetreten ist, in der gleichen Zeiteinheit mit dem Abgas $V_{\text{Abg.}}$ abgeführt werden. Der für das Abgas zu errechnende Wasserdampfgehalt muß gleich dem Wasserdampfgehalt des Wälgases hinter der Mischstelle oder am Ofeneingang sein.

Das Abgas wird mit der Temperatur t_L abgeführt gemäß Annahme. Die Abgasmenge muß, da die zugeführte Wärme der abgeführten Wärme gleich sein muß, so groß sein, daß die gesamte Koksverbrennungswärme weniger der Wärmemenge, die der Kontakt aufnimmt, mit abgeführt werden kann.

Es kann demnach geschrieben werden:

$$V_{\text{Abg.}} = V_{\text{Fr.}} = \frac{Q_{\text{Wass.}}}{c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (t_{\text{H}_2\text{O}} - t_{\text{Luft}})} = \frac{Q_{\text{Wass.}}}{c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta t} = 82000 / 0,32 \cdot 450 = 570 \text{ m}^3/\text{h}$$

Das Wasserdampfvolumen entspricht demjenigen von Fall 1). Der Gehalt an Wasserdampf hinter der Mischstelle im Abgas, also auch am Ofenausgang, ist demnach

$$w_{\text{H}_2\text{O}} \text{ verb.} = \frac{39,4 \cdot 100}{570 + 39,4} = 2,39 \text{ Vol.}\% \text{ H}_2\text{O}$$

Die Wälgasmenge V_{L} ist:

$$V_{\text{Wälgas}} = \frac{Q_{\text{Wälgas}}}{c_{\text{O}_2} \cdot (t_{\text{O}_2} - t_{\text{Luft}})} = 82000 / 0,32 \cdot (550 - 450) = 2560 \text{ m}^3/\text{h}$$

Zu diesem Wälgas werden an der Mischstelle 570 m³ Frischluft zugeführt (der Wasserdampfgehalt der Frischluft bleibt zunächst noch unberücksichtigt).

$V_{\text{Wälgas}} + V_{\text{Fr.}}$ haben somit den Wasserdampfgehalt $w_{\text{H}_2\text{O}} \text{ verb.}$

Der Wasserdampfgehalt am Ofenaustritt ist demnach:

$$w_{\text{H}_2\text{O}} \text{ ges.} = \frac{(V_{\text{Wälgas}} + V_{\text{Fr.}}) \cdot w_{\text{H}_2\text{O}} \text{ verb.}}{V_{\text{Wälgas}}} = (2560 + 570) \cdot 2,39 / 2560 = 2,92 \text{ Vol.}\%$$

Bei Berücksichtigung des Wasserdampfgehaltes der aus der Atmosphäre angesaugten Frischluft (wieder etwa 1 Vol.-% als Jahresmittel) ergibt sich

$$\text{am Ofeneingang } w_{\text{H}_2\text{O}} \text{ ges.} = 2,39 + 1 = 3,4 \text{ Vol.}\%$$

$$\text{am Ofenausgang } w_{\text{H}_2\text{O}} \text{ ges.} = 2,92 + 1 = 3,9 \text{ Vol.}\%$$

Der Sauerstoffgehalt im Wälgas am Ofeneingang wird noch errechnet:

Es wird wieder, wie bei der Wasserdampfberechnung, davon ausgegangen, dass der gesamte mit der Frischluft zugeführte Sauerstoff, der in Überschuß vorhanden ist, nach Erreichung des Beharrungszustandes mit dem Abgas wieder abgeführt werden muß. Es kann daher geschrieben werden:

$$\text{O}_2 \text{ im Abgas} = (V_{\text{Fr.}} - V_{\text{L}}) \cdot 0,21 = (570 - 158) \cdot 0,21 = 86,5 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$\text{O}_2\text{-Gehalt im Abgas} = 86,5 \cdot 100 / 570 = 15,2 \text{ Vol.}\%$$

Da das Abgas ein Teilstrom des auf den Ofen gehenden Wälgases ist, muß letzteres die gleiche Sauerstoffkonzentration haben.

POOR
COPY

21

Wenn man die Annahmen für die Verfahren im Fall 2) bei gleicher Beladung des Kontaktes und gleicher Frischlufttemperatur im praktisch möglichen Bereich etwas variiert, so gelangt man zu den nachstehenden Werten:

	I	II	III
t_2 °C	300	250	350
Annahmen: t_3 °C	450	425	400
t_4 °C	550	575	600
$V_{W\ddot{a}lge}$ m ³ /m ² Kont.	2560	1450	1000
$V_{Fr.}$ m ³ /m ² Kont.	570	504	500
Ergebnisse: - w_g verb. %	2,39	2,77	2,71
w_A verb. %	2,92	3,75	4,06
w_E ges. %	3,4	3,8	3,7
w_A ges. %	4,0	4,8	5,1

Die praktische Anwendung dieses Verfahrens ist jedoch nicht so groß, selbst unter der Voraussetzung, daß ein Betrieb mit einem bei 400-450° arbeitenden Wälzgasgebläse keine Schwierigkeiten macht. Die umzuwälzende Heißgasmenge entspricht in diesem Fall, wenn die übrigen Regenerationsbedingungen (t_0 , t_{20} , t_{21} , t_{22}), der Wasserdampfgehalt ausgenommen, gleich sind, der anzusaugenden Luftmenge beim Betrieb mit Wärmeaustauschern, also bei Regeneration im geraden Durchgang. Der Hauptnachteil der Heißgasumwälzung liegt darin, daß die Verdichtungsenergie für das gleiche Wälzgas- bzw. Luftgewicht bei gleichem Verdichtungsverhältnis proportional mit dem Volumen, also auch linear, mit steigender Temperatur zunimmt. Infolge der größeren Verdichtungsenergie bei Heißgasumwälzung wird, wenn nur überschlägig der Stromverbrauch mit 1 Kpf/kWh und für 5-jährigen Betrieb in Rechnung gesetzt wird, die Heißgasumwälzung trotz der Einsparung der Wärmeaustauscher teurer. Folgende Kostenverhältnisse können nach dem jetzigen Stand angegeben werden:

I		II	
Betrieb mit Wärmeaustauschern:		Kosten für Heißgasumwälzung:	
Elektrische Energie für Regenerationsluft (5 Jahre) und Kosten für Wärmeaustauscher (Anschaffungspreis).		Elektrische Energie für Wälzgas und Frischluft (5 Jahre) Mehrpreis für Heißgasgebläse.	
1 Kpf/kWh	1	1,25	
2 Kpf/kWh	1	1,55	

POOR
COPY

21

Im Diagramm 17 ist der Wasserdampf der Frischluft in Gramm/m^3 für verschiedene Sättigungsgrade abhängig von der Außentemperatur aufgetragen.

Im Diagramm 18 ist der Wasserdampfgehalt der Frischluft in Vol.-% wieder für verschiedene Sättigungsgrade abhängig von der Außentemperatur dargestellt. Diese Werte können im Verlaufe eines Jahres etwa zwischen 0,2 und 3 Vol.-% schwanken. Als Jahresmittel wird 1 Vol.-% geschätzt, dies entspricht etwa einer 70%-Sättigung der Luft mit Wasserdampf, bei einer Außentemperatur von 12°C . Dieser Wert wurde auch den bisherigen Betrachtungen bereits zugrunde gelegt.

Im Diagramm 19 ist für Regeneration im geraden Durchgang der Wasserdampfgehalt der den Kontaktofen verlassenden Regenerationsluft abhängig, von der Koksbeladung des Kontaktes für bestimmte Regenerationsanfangs- und -endbedingungen aufgetragen. Mit kleiner werdender Koksbeladung nimmt der Verbrennungswasserdampfgehalt in der Regenerationsabluft zu, denn nach Diagramm 3 nimmt der Anteil der Wärmemenge, die der Kontakt während der Verbrennung aufnimmt, sehr stark zu, so daß als Folge die Regenerationsluftmenge stärker abnimmt, als es der Abnahme der Ablagerungen entsprechen müßte. Infolge der erheblich kleineren Luftmengen bei niedrigeren Koksbeladungen muß also der Wasserdampfgehalt höher sein.

Im Diagramm 20 ist wieder für Regeneration im geraden Durchgang, jedoch für den konstanten Koksgehalt von $2,2 \text{ Gew.}\%/\text{Kont.}$, der Wasserdampfgehalt der Regenerationsabluft in dreidimensionaler Darstellung abhängig von der Kontakthanfangstemperatur t_K und der Luftanfangstemperatur t_L für die Regenerationsendtemperaturen $t_E = 550^\circ$ und 600° aufgetragen. Vergleicht man Diagramm 20 mit Diagramm 8, in welchem für die gleiche Koksbeladung auch wieder t_K und t_L die erforderliche Regenerationsluftmenge für $t_E = 550^\circ$ und 600° aufgetragen ist, so ist wieder zu sehen, daß der Wasserdampfgehalt um so niedriger ist, je größer die Regenerationsluftmenge ist, da die Verdünnung dann am stärksten ist.

Es werden demnach im Jahresmittel etwa 2 Vol.-% Wasserdampf in Regenerationsabgasen enthalten sein, wovon etwa 1 % bereits mit der Frischluft auf den Kontakt kommt, woraus ersichtlich ist, daß der Gehalt der Frischluft etwa so viel beträgt, wie der durch die Verbrennung gebildete Wasserdampfgehalt.

8.) Das Anfahren einer Großanlage.

Beim Anfahren der halbertechnischen Versuchsanlage mußte einige Male Stickstoff zur Verdünnung der Luft beim Regenerieren herangesogen werden, um ein Durchgehen der Temperaturen zu vermeiden vermutlich, weil mehr Koks als vorgesehen auf dem Kontakt abgelagert war oder eine Aufschaukelung der Verbrennungsgeschwindigkeit eintrat. Da bei einer Großanlage Stickstoff in diesen Mengen nicht zur Verfügung steht, wird hier auf das Anfahren besonders eingegangen.

POOR
COPY

21

Ist die gesamte Anlage heiß, so muß die mit Kontaktfüllung auf Erhitztemperatur gebracht werden. Mit der Einspritzung kann erst begonnen werden, wenn im Kontakt ein Temperatur von 420° , gleichmäßige Temperaturverteilung vorangeht, hat. Dann ist es erforderlich, daß der Kontakt in Regenerationsraum 420° hat. Es läßt sich erreichen, daß mit dem Kühl- bzw. Spül- bzw. Abgasen hinter der Kontakt- und der Regenerationszone zunächst noch keine Wärme abgeführt werden, vielmehr mit der Abkühlung sofort zu beginnen ist. Mit der Abkühlung hinter der Kontaktzone wird schließlich mit der Einspritzung begonnen.

Die Einspritzung kann anfangs sofort so hoch gehalten werden, daß die Kontaktkühlung $0,8-1,0$ bzw. $1,0$ auf den Kontakt bezogen beträgt, da bei dieser Kohlenmenge der Kontakt, wenn er sich vorbeschriebener Anfangstemperatur zur Regeneration kommt, nicht durchgehen kann (wie aus Diagramm 3 und 4 ersichtlich, denn hierbei nimmt der Kontakt bei seiner Erwärmung von t_1 auf t_2 die gesamte Verbrennungswärme auf), außerdem wird dadurch die Anfahrzeit verkürzt. Die Kontaktkühlung hinter der Regenerationszone ist in dem Maße langsam anzufahren, wie der Kontakt heißer als mit 420° aus der Regenerationszone kommt.

Die während der Aufheizung einer Großanlage zuzuführende Wärmemenge wird hier überschläglich ermittelt:

Eine 50 000 tate Anlage habe einen Kontaktinhalt (Gesamtfüllung) nach dem jetzigen Stand von etwa 200 m^3 ⁺), dieser ist auf 420° aufzuheizen. Die erforderliche Wärmemenge beträgt rund 15 000 000 kcal. Wird die gesamte für Mauerwerk, Leitungen, Austausch und Abstrahlung erforderliche Wärmemenge ebenso groß angenommen, so sind während des Anfahrens bis zum Beginn des Einspritzens der Anlage etwa 30 000 000 kcal zuzuführen. Soll das Anfahren etwa drei Tage in Anspruch nehmen, so ergibt dies stündlich etwa 450 000 kcal.

Infolge der Wasserdampfempfindlichkeit des Kontaktes ist es nicht möglich, den einfachsten Weg zu beschreiten und beim Hochfahren die Rauchgase eines speziellen Gasbrenners direkt in die Regenerationsfrischluftleitung hineinzublasen. Andererseits ist ein Frischluftaufheizer, der nur während des Hochfahrens in Betrieb genommen wird, um dann abgeschaltet zu werden, auch nicht erforderlich.

Es genügt, wenn nur ein Brenner für etwa 550-600 000 kcal/h in die Regenerationsabluftleitung hineinhrennt. Die wasserdampfenthaltenden Rauchgase vermischen sich dann mit der anfangs noch kalt aus dem Regenerationsteil kommenden Luft. Die Rauchgase des Brenners sind dann jeweils nur so heiß zu fahren, daß sie, nachdem sie sich mit der aus dem Ofen kommenden Luft, die anfangs kalt,

*) nach Entwurf Nbb.

POOR
COPY

21

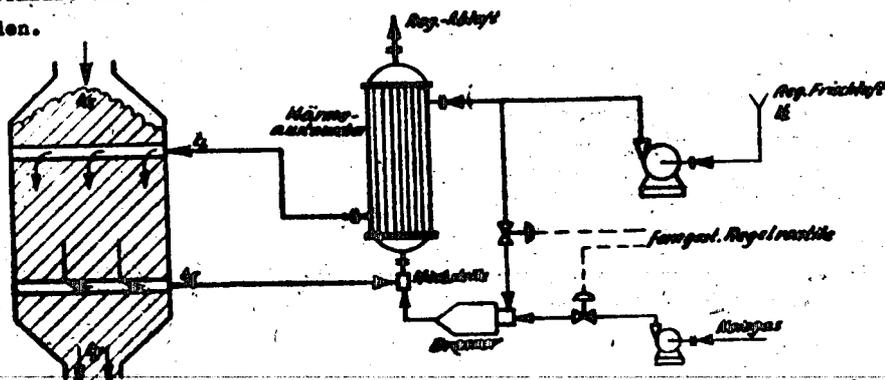
Jedoch später immer heißer wird bis sie zuletzt 420° hat, vernichtet haben, eine Mischungstemperatur von etwa 550° bis 600° haben, d.h. der Brenner ist gegen Ende des Hochfahrens immer weiter zurückzufahren, bis er, nachdem durch Koksverbrennung genügend Wärme frei wird, ganz abgeschaltet werden kann, so daß der Regenerationebeginn ohne irgendwelche Temperatursprünge vor sich gehen kann, damit auch hierbei eine Kontaktgeföhrdung durch eine plötzliche Aufschaukelung der Verbrennungsgeschwindigkeit ausgeschlossen ist. Die Einspritzung ist allmählich möglichst kontinuierlich, keinesfalls sprunghaft, so weit zu steigern, bis sie den normalen Wert erreicht. *) Eine sprunghafte Steigerung der Einspritzung kann wieder zur Aufschaukelung der Verbrennungsgeschwindigkeit, also zum Durchgehen der Temperatur im Regenerationsraum föhren.

Der Einbau des Brenners ist einfach dadurch, daß die erforderliche Verbrennungsluft direkt vom Frischluftgebläse abgezweigt wird. Diese Luft hat den erforderlichen Druck von etwa 0,2-0,3 atü, so daß durch Drosselung

- 1.) eine gute Regelung vor dem Brenner erreicht wird und
- 2.) eine gute Durchmischung der ziemlich heißen Brennerrauchgase mit der Regenerationsabluft leicht erreicht werden kann.

Das Regenerationsluftgebläse ist deshalb nicht größer ausulegen. Ein weiterer Vorteil des Brenners ist noch folgender:

Würde die Einspritzung infolge Störung kurzzeitig unterbrochen, so besteht die Möglichkeit, daß die Anlage dadurch, daß der Kontakt vorübergehend mit sehr wenig oder ohne Koks in den Regenerationsraum kommt, die Temperatur rasch so weit sinkt, daß der später wieder mit normaler Koks menge beladene Kontakt sich infolge zu tiefer Temperatur der Frischluft, die dann in den Wärmeaustauschern infolge Wegfall der erforderlichen Temperaturdifferenz nicht mehr genügend aufgeheizt wird, nicht entsündet. Wird jetzt vorübergehend der Brenner in Betrieb genommen, so kann ein teilweises Kaltblasen verhütet und die Frischluft auf die erforderliche Temperatur im Wärmeaustauscher aufgeheizt werden.



*) Hierfür soll eine genau arbeitende besondere Regelungsvorrichtung vorgesehen werden. - 30 -

POOR COPY 21

Der Brenner ist nicht groß, er hat bei den gemachten Annahmen nur die halbe Wärmemenge des Regenerationsverweilers der 1 m³-Kochanlage (No 56) nach dem Festbettverfahren zu leisten. Eine Reduzierung im Brenner ist nicht erforderlich, da diese in die verarbeitete Wärmemengeoberfläche für die Aufheizung der Strömungsluft an der Abkühlung verliert wird. Die Brennergröße beträgt je nach den Ges 1-3 m³.

9.) Kurzer Vergleich mit dem Festbettverfahren in Bezug auf Wärmemengeoberflächen für die Regenerationsluft.

Es wird berechnet bei gleichen Bedingungen für beide Verfahren die Größe und der Preis der Wärmemengeoberflächen für die Regenerationsluft.

Gemeinsame Bedingungen: Einspritzung 0,9 m³ Bisteroxidler Mittelöl/m³ Kont. und Stk. Bei einer Kreislaufzeitlänge von 20 Min., d.h. dreifachem Kontaktwechsel beim Schmelzverfahren/h. Dies ergibt eine Kohlablagerung von 2,2 Gew.-% auf dem Kontakt bezogen. Diese Bedingungen werden außerdem bei der Projektierung einer Großanlage zugrunde gelegt.

I. Schmelzverfahren.

Regenerationsbedingungen: $t_H = 200$, $t_L = 430$, $t_D = 575^\circ$

$$V_L = \frac{c_{\text{Kont}} [K_0 \cdot H/100 - c_{\text{Kont}} (t_H - t_L)]}{c_L (t_H - t_L)} \quad (\text{s. Seite 35})$$

$$= \frac{720 \sqrt{2,2 \cdot 80 - 0,25 (575 - 200)}}{0,32 (575 - 430)} = 1485 \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ Kont.}$$

Diese Fahrweise setzt voraus, daß bei einer angemessenen Erwärmung des Kontaktes und der Luft auf 435° 27,6 % der gesamten Verbrennungswärme freigesetzt sein müssen, denn es ist:

$$Q_{\text{Kont}} = 720 \cdot 0,25 (435 - 200) = 42 400 \text{ kcal/m}^3 \text{ Kont.}$$

$$Q_L = 1485 \cdot 0,32 (430 - 435) = 7 100 \text{ kcal/m}^3 \text{ Kont.}$$

Die Wärmetönung der bis zu 435° verbrennlichen Ablagerungen muß betragen:

$$Q_{\text{Kont}} - Q_L = 42 400 - 7 100 = 35 300 \text{ kcal/m}^3 \text{ Kont.}$$

Prozentualer Anteil der Wärmetönung des leichtverbrennlichen Kokes an der Gesamtwärmetönung:

$$c_{\text{Koks}} = c_{\text{Kont}} \cdot K_0 \cdot H/100 = 720 \cdot 2,2 \cdot 80/100 = 127 000 \text{ kcal/m}^3 \text{ Kont.}$$

$$\text{leichtverbrennlicher Anteil: } 35300 \cdot 100 / 127000 = 27,8 \%$$

Der Anteil der Wasserstoffverbrennungswärme beträgt bei Berücksichtigung der CO-Verbrennung (s. Seite 11) 25,2 %. Man ersieht, daß der H₂-Anteil der Ablagerungen, der mit großer Wahrscheinlichkeit zuerst verbrennt, allein schon fast so viel Wärme abgibt, die erforderlich ist, um mit dem Kontakt die 435°-Grenze zu erreichen. Diese Temperatur ist nötig nach Feststellungen in einer kleinen Apparatur, um auch den schwerverbrennlichen Koks zu verbrennen.

POOR
COPY

21

Die Austauschfläche ist:

$$F_A = \frac{V_L \cdot c_L \cdot t_L}{K(t_E - t_L)} \quad (\text{a. Seite 16})$$

$$= \frac{1005 \cdot 0,32 \cdot 450}{19 \cdot (375 - 450)} = 114 \text{ m}^2/\text{m}^3 \text{ Kont. und Std.}$$

Die Kühlflächen für die Abkühlung der gesamten Wärme, die der Kontakt aufnimmt, sind unbedeutend; zwischen Regenerations- und Krackzone ist abzuführen:

$$Q_{\text{Kont.I}} = G_{\text{Kont}} \cdot c_{\text{Kont}} \cdot (t_E - t_{\text{Kr}}) \quad t_{\text{Kr}} = \text{Kracktemperatur}$$

Unterhalb der Krackzone ist abzuführen:

$$Q_{\text{Kont.II}} = G_{\text{Kont}} \cdot c_{\text{Kont}} \cdot (t_{\text{Kr}} - t_K)$$

Wird hier ausnahmsweise angenommen, daß in beiden Fällen das Kühl- bzw. Spülgas mit 100° in den Ofen eintritt und ihn mit 420° verläßt (diese Annahme ist bei der vergleichenden Rechnung berechtigt, obwohl in der unteren Spülzone das Spülgas, zwecks Kondensation der ausgespülten (reste tiefer gekühlt werden muß - die entsprechend, jedoch infolge stoßweiser Spülung beim Festbettverfahren erheblich größere Kühlfläche wird bei der Festbettvergleichsrechnung überhaupt nicht berücksichtigt), so ergibt sich bei einer Erwärmung des Kühlwassers von 25 auf 40°C die mittlere Temperaturdifferenz des Kühlers zu:

$$\Delta t_{\text{Kühl}} = (380 - 75) / \ln \frac{380}{75} = 188^\circ \quad \frac{420 - 100}{40 - 25}$$

Bei Berechnung der abzuführenden Wärmemenge ist ansich noch zu berücksichtigen, daß der Krackprozeß eine negative Wärmetönung hat. Sie ist nicht genau bekannt und wird hier mit 25 kcal/kg Einspritzprodukt angenommen. Auf $1 \text{ m}^3 \text{ Kont.}$ werden $0,975 = 0,5 \text{ m}^3 \text{ Öl} = 258 \text{ kg Öl}$ eingespritzt. Dies gibt auf den Kontakt umgerechnet $258 \cdot 25 = 6450 \text{ kcal/m}^3 \text{ Kont.}$ Wird das Öl zwecks schonender Aufheizung mit 420° eingespritzt und dafür die gesamte Reaktionswärme nur aus der Kontaktwärme gedeckt, so müßte der Kontakt sich um die Temperaturdifferenz Δt abkühlen: $\Delta t = 6450/720 = 0,25 = 36^\circ\text{C}$. Diese Wärmemenge soll jedoch hier nicht mit abgezogen werden.

Die Kühlerfläche für beide Kühlzonen ergibt sich dann zu:

$$F_{\text{Kühl}} = \frac{Q_{\text{Kont.I}} + Q_{\text{Kont.II}}}{K \cdot \Delta t_{\text{Kühl}}}$$

$$Q_{\text{Kont.I}} + Q_{\text{Kont.II}} = G_{\text{Kont}} \cdot c_{\text{Kont}} \cdot (t_E - t_K)$$

$$= 720 \cdot 0,25 \cdot (575 - 200) = 67500 \text{ kcal/m}^3 \text{ Kont.}$$

$$F_{\text{Kühl}} = 67500 / 25 \cdot 188 = 14,4 \text{ m}^2/\text{m}^3 \text{ Kont. und Std.}$$

$$K = 25 \text{ kcal/m}^2, \text{ Std. und } ^\circ\text{C für Luft/Wasser.}$$

Die Austauschfläche für $1 \text{ m}^3 \text{ Kont.}$ beim Schleusverfahren wird dann

$$F_A \text{ Schl.} = F_A + F_{\text{Kühl}} = 114 + 14,4 = 128,4 \text{ m}^2/\text{m}^3 \text{ Kont. und Std.}$$

POOR
COPY

21

28850

II. Festbettverfahren

Beim Festbettverfahren ist die gesamte Verbrennungswärme mit dem Wälgas bzw. der Luft abzuführen. Es konnte aus Versuchen ermittelt werden, daß die mittlere Temperaturdifferenz zwischen den ein- und austretenden Regenerationsgasen, über den Verlauf der gesamten Regeneration berechnet (einbechl. Einfahren des Festbettes auf Kracktemperatur), nur etwa $\Delta t_m = 60^\circ$ beträgt.

Es wird der Einfachheit halber angenommen, daß mit Luft in gerader Durch-
nung regeneriert wird, obwohl dies leicht zu zu hohen Temperaturspitzen in
Kontakt führt. Bei Regeneration im Kreislauf werden außerdem die Vorhält-
nisse für den Festbettofen noch ungünstiger, da dann das gesamte Wälgas
auf etwa $30-35^\circ$ abgekühlt werden muß, zwecks Wasserschutz und außer-
dem ein Spitzenvorheiser für das Wälgas und für jeden Ofen im getrennten
Kreislauf mit Gebläse infolge der seitlich verschiedenen Sauerstoffgehalte
im Wälgas erforderlich ist.

Der Luftbedarf beträgt demnach:

$$V_L = Q_{Koks} / c_L \cdot \Delta t_m = 127\ 000 / 0,32 \cdot 60 = 6600\ m^3/m^3\text{Kont.}$$

Weiterhin wird für den Festbettofen die vereinfachende Annahme gemacht, daß
sich die Regenerationsabluft mehrerer gleichzeitig in Regeneration befindli-
cher Öfen gerade so mischt, daß die Mischtemperatur auch jeweils um $t_m = 60^\circ$
höher ist. Man erhält dann für die Wärmeaustauscher ebenfalls als mittlere Tem-
peraturdifferenz, da auf beiden Seiten der Austauscherflächen die gleiche
Luftmenge ist:

$$\Delta t_A = \Delta t_m = 60^\circ$$

In Wirklichkeit ist dies nicht der Fall, sondern ungünstiger, d.h. $\Delta t_A < 60^\circ$.
Im Mittel ist die Regenerationsluft hier auf $t_{Kr.} = 420^\circ$ aufzuheizen. Die aus-
zutauschende Wärmemenge ist:

$$Q_A = V_L \cdot c_L \cdot \Delta t = 6600 \cdot 0,32 \cdot (420-0) = 890\ 000\ kcal/m^3\text{Kont.}$$

Die Austauschfläche ist:

$$F_A = Q_A / k \cdot \Delta t_A = 890\ 000 / 15 \cdot 60 = 990\ m^2/m^3\text{Kont. und Std.}$$

Für eine 100 000 tate Einsatzanlage sind erforderlich:

100 000 tate = 116 000 m^3 /Jahr = 14,5 m^3 Öl/h Einspritzung.

Dafür zu erstellender Krackraum 14,5/0,9 = 16 m^3 . Da bei 20 Min. Perioden-
länge jeweils die dreifache Kontaktmenge des Crackraumes zu regenerieren ist,
erhält man für beide Anlagen $3 \times 16 = 48\ m^3\text{Kont./h}$ (in Regeneration befindlich).

Vergleich: I. Schlensofen: $F_A\ Schl. = 128,4 \cdot 48 = 6150\ m^2$

1 m^2 Austauschfläche soll RM 40.-- kosten.

Gesamtpreis: 6150 \cdot 40 = RM 250 000.--

II. Festbettofen: $F_A\ Fest = 48 \cdot 990 = 47\ 500\ m^2$

Gesamtpreis: 47500 \cdot 40 = RM 1 900 000.--

Die Ersparnis beim Schlensofen (nur in Bezug auf die Wärmeaustauscher berechnet)
beträgt somit: RM 1 650 000.--

POOR
COPY

21

IV. Reaktionsbedingungen

Es wird die Entwicklung der Regenerationsanlage zu ersten Versuchsbedingungen für katalytischen Kontakt in einem einstufigen System dargestellt und auf die Reaktionsbedingungen eingegangen. Ferner werden für die geprüften Regenerationsanlagen, die Regeneration mit Luft im geschlossenen System, die Hauptreaktionen angegeben für verschiedene Kontaktbedingungen und dem für eine Großanlage vorzuziehenden Fall mit einer bestimmten Kontaktzeit angegeben.

Die Kontaktzeit wird nicht, wie sonst üblich, auf das Blasprinzipprodukt bezogen, sondern darauf auf das Wirkgasgewicht.

Die erforderliche Regenerationsluftmenge sowie die dafür erforderliche Austauschfläche wird immer auf 1 m³ an regenerierendem Kontakt bezogen.

Da die vielen Abhängigkeiten ansehnlich möglichst zugleich darstellen zu können, wird oft die dreidimensionale Darstellung gewählt. Es soll es erleichtert werden, in der zu erstellenden technischen 650 ltr.-Kontaktversuchsanlage aus der Vielzahl der Abhängigkeiten den optimalen Betriebszustand, der an der vorhandenen halotechnischen Anlage nicht ermittelt werden kann, aufzufinden, um bei der Erstellung einer Großanlage mit dem Hinblick an Bauvolumen, Eisenkontingent und Energie auszukommen.

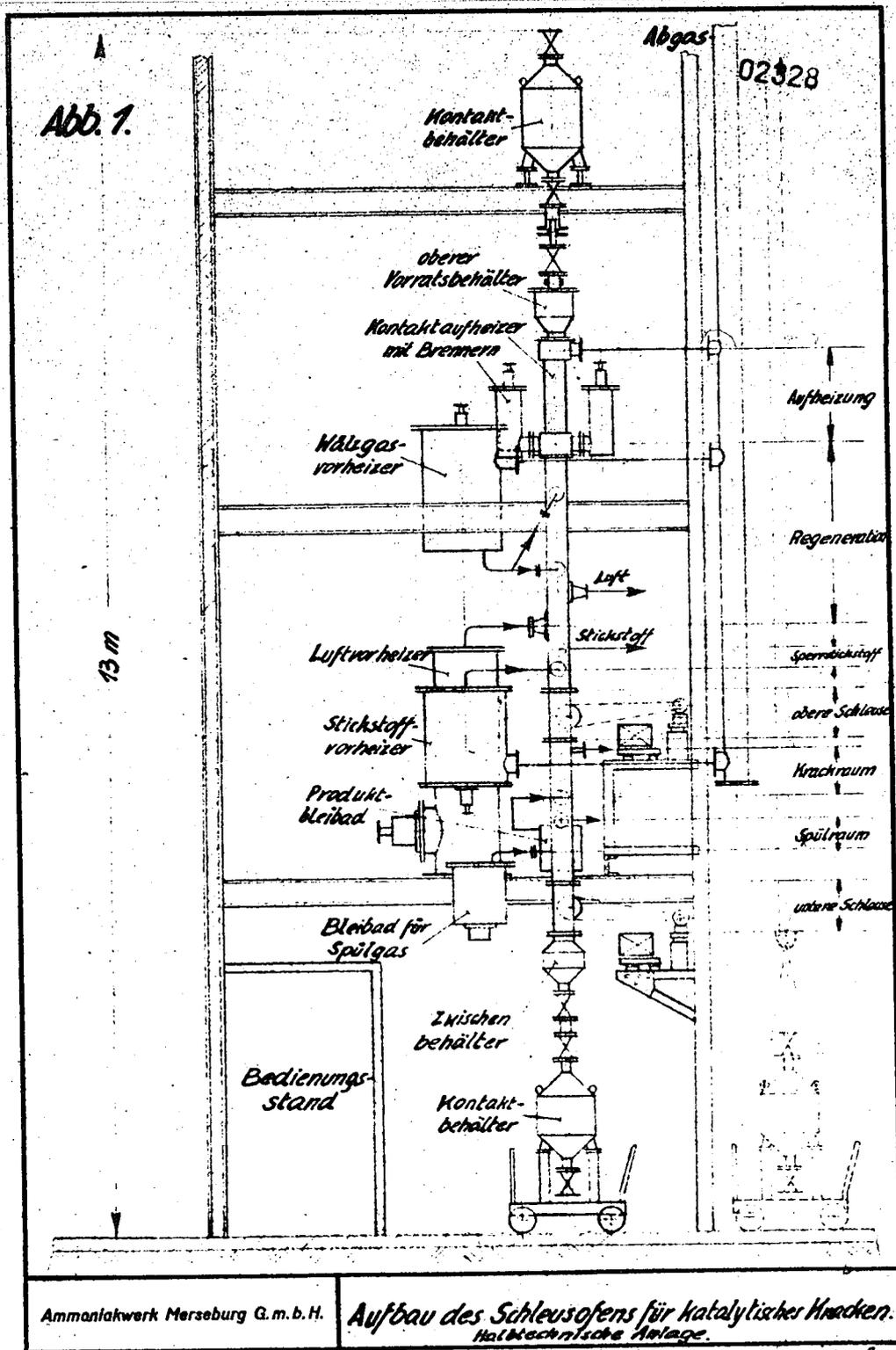
Weiterhin wird der Wasserdampfgehalt in Regenerationsgas und seine Abhängigkeit von den einzelnen Faktoren angegeben. Schließlich wird noch in einer einfachen Überschlagsrechnung die grundsätzliche Überlegenheit einer kontinuierlichen Kontaktwiederbelegung mit Luft, die in Gleichstrom mit dem Kontakt gefahren wird und beim Beginn der Wiederbelegung etwa 200° heißer als der Kontakt ist, nach dem jetzigen Stand der Erkenntnisse beim Vergleich mit einer gleichen Anlage, jedoch mit festangeordneten Kontakt, gezeigt.

Ja

EHO

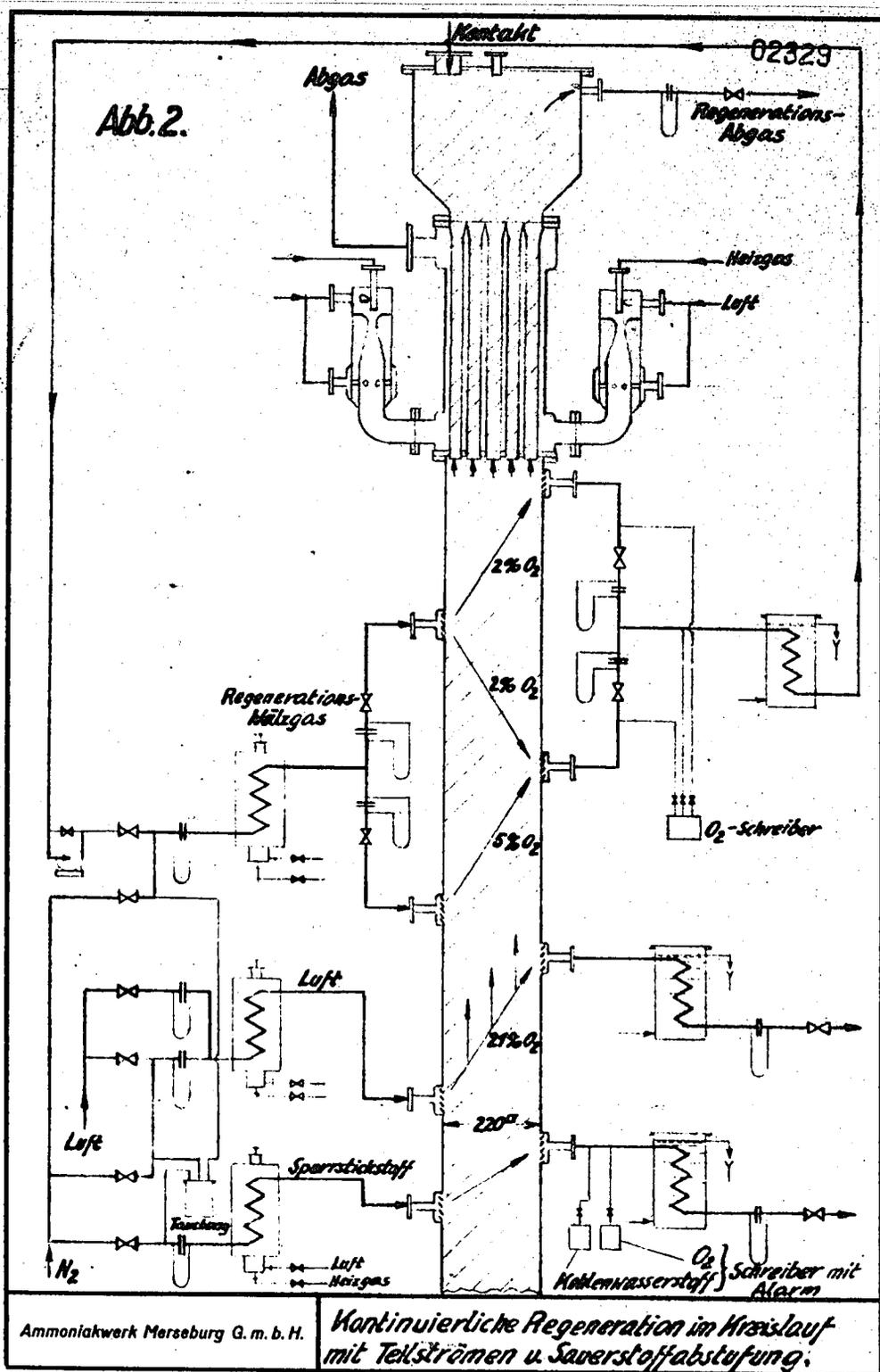
POOR
COPY

21



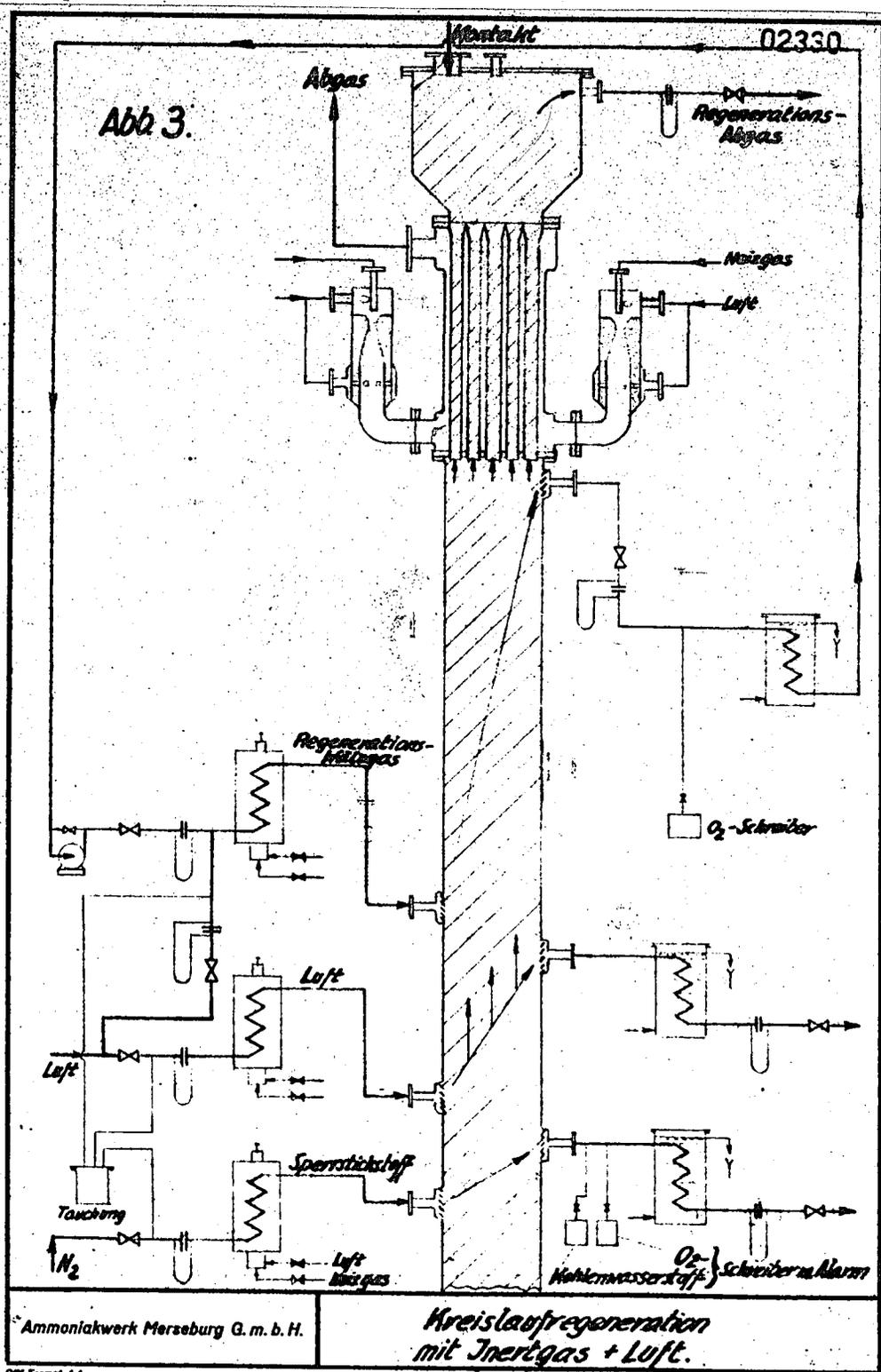
POOR
COPY

21



POOR
COPY

21



POOR
COPY

21