

02889

BRAUNKOHLE-BENZIN AKTIENGESellschaft

BAU- UND MONTAGELEITUNG RUHLAND O.S.

Gewerkschaft Victor,

Gew. Victor	
Castrop - Rauxel	Eng.: 23. MRZ 38 7-8 -
Baumw.	
Erlebe	

Castrop - Rauxel

Eng.: 23. MRZ 38 7-8 -

Bauw.

Erlebe

DRABTWOHT: BRAUNKOHLE-BENZIN A.-G.
 Drahtwort: Braunkohle-Benzin A.-G.
 Fernsprecher: Braunkohle-Benzin A.-G.

SCHWARZHEIDE
 OBER RUHLAND O.S.

DEN 21. März 1938.

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Betrifft: Erfahrungsaustauschitzung.

Ihre Zeichen (bei Antwort anzugeben)

I/jg./Fe.

In der Anlage überreichen wir Ihnen eine vorläufige
 Stellungnahme zu der Frage der Einwirkung der Hydrie-
 rung im Synthesebetrieb. Auf der letzten Erfahrungs-
 austauschitzung wurde festgelegt, daß kurze Referate
 ausgetauscht würden, um auf der Sitzung selbst in
 eine Diskussion einzutreten.

Heil Hitler !

Braunkohle-Benzin A.-G.

W. K. Schwarzheide

VORSITZER DES AUFSICHTSRATS: WILHELM KEPPLER
 VORSTAND:

GENERAL ALFRED VON VOLLARD ROCKELBERG, DR. HEINRICH BÜTEFISCH, DR. HEINRICH KOPPENBERG, FRITZ KRANEFUSS
 STELLV. MITGLIED DES VORSTANDES: DR. ERNST HOCHSCHWENDER

Aktenvermerk

Verfasser: Dr. Weingarten

21. März
Durchg. an
Verwaltung 2 x
Dr. Wagner 2 x
Dr. Buchschneider
Hilfsm. Lagers
Prof. Martin
Ruhland
Rheinpreussen

Betrifft: Referat über Hydrierungen und ihre betriebliche Verwertung.

1.) Zweck einer Hydrierung.

Mit der Hydrierung soll die Wiederbelebung eines in der Aktivität abgenommenen Katalysators erreicht werden mit dem Ziel, die Aktivität des Katalysators möglichst über die vorherige Aktivität zu steigern und diese Steigerung möglichst lange beizubehalten.

Ohne auf die chemischen Vorgänge bei der Hydrierung zunächst einzugehen, kann aus den bisherigen Betriebserfahrungen gesagt werden, daß unter normalen Bedingungen bei der Durchführung von Hydrierungen in den meisten Fällen der erstgenannte Zweck erreicht wird. Dagegen ist es in der Mehrzahl der Fälle nur selten möglich, diese erhöhte Aktivität wirtschaftswert lange aufrecht zu erhalten.

2.) Chemische und physikalische Vorgänge während einer Hydrierung.

Auf Grund von Laboratoriumsuntersuchungen und Betriebsbeobachtungen lassen sich die chemischen und physikalischen Vorgänge bei einer Hydrierung in folgender Weise schildern:

- a) Wasserstoff wirkt einmal als inertes Gas, sodaß bei höherer Temperatur infolge Dampfdruckerniedrigung in Kontakt haftendes Öl und Paraffin herausgetrieben werden.
- b) Hinzu kommt eine rein mechanische Anstragung von tropfenförmigen

Öl und Paraffin bei erhöhtem Gasdurchsatz und Strömungsgeschwindigkeit.

- c) Ein Teil der hochsiedenden, im Kontakt verbleibenden und diesen verbleibenden Paraffine, - wahrscheinlich ausschließlich die Isoparaffine, - werden in Gegenwart von Katalysatorkontakt katalytisch und hydrierend gespalten.
Hierdurch entstehen neben Methan niedriger siedende Paraffine, welche dann destillativ aus dem Kontakt ausgetragen werden.
- d) Die bei der Synthese gebildeten und die bei der Hydrierung sich durch Spaltung bildenden elementaren Kohlenwasserstoffe werden hydriert. Die hierbei entstehenden niedriger siedenden gesättigten Produkte werden ebenfalls leichter aus dem Kontakt ausgetragen.
- e) Weiterhin dürfte bei der Hydrierung der Kontakt einen Vorrat an aktiviertem Wasserstoff sammeln, der bei der folgenden Synthese allmählich wieder verbraucht wird.

Es konnte mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden, daß die sogenannte temporäre Schädigung des Katalysatorkontaktes durch ein allmähliches Verstopfen mit bei der Synthese gebildeten Paraffin hervorgerufen wird. Durch die Hydrierung wird mittels der obengenannten Vorgänge diese Paraffinverstopfung zum Teil beseitigt und damit eine Wiederherstellung der Aktivität in gewissen Umfang erreicht. Da aber eine weitgehende Entfernung des Kontaktparaffins allein durch Hydrieren nicht möglich ist, wird die bei der folgenden Synthese wieder auftretende Paraffinverstopfung zu einer baldigen Schädigung des Kontaktes führen, sodaß weitere Hydrierungen in immer kürzeren Abständen und längerer Hydrierdauer notwendig werden. Es wird das weitere vermutet, ohne daß zunächst der Nachweis hierfür gelungen ist, daß, etwa infolge Disproportionierung, auch höher siedende Paraffine entstehen, die sich unter den Hydrierbedingungen aus dem Kontakt nicht austreiben lassen und daß so mit der Zahl der Hydrierungen selbst eine zunehmende Schädigung erfolgen kann.

3.) Betriebliche Hydrierungsbedingungen.

Die sich aus diesen Bildern ergebenden betrieblichen Hydrierbedingungen müssen demnach folgende sein:

a)

- a) Stetliche möglichen Vorgänge werden durch Temperaturerhöhung begünstigt. Die Hydriertemperatur muß demnach möglichst hoch gewählt werden, jedoch nicht so hoch, daß eine Temperaturerhöhung des Kontaktes selbst auftreten kann. Im Betrieb wurde bisher mit Temperaturen von 200° gearbeitet. Neuerdings sind Versuche im Gange, mit Temperaturen von 220 - 230° zu hydrieren, die sich auf Untersuchungen des Versuchsgleiters (Dr. Sauter) beziehen. Hierbei wurde, wie aus folgender Tabelle hervorgeht, gefunden, daß die Paraffinentfernung mit höherer Temperatur gesteigert werden kann.

Hydrierung bei verschiedenen Temperaturen.

Kontaktmasse aus Kugel RCH 8 vom 30. 9. 1937

Schüttgewicht der ausgebrauchten Masse vor der
Hydrierung: 64,4 g/100 cm³

Paraffingehalt der ausgebrauchten Masse vor der
Hydrierung: 48,3 %

Versuchs- temperatur	Durchschn. Gangzeit 1/h	Dauer d. Hydrie- rung h	Paraffin- gehalt nach Hy- drierung %	Durch Hydrie- rung ent- ferntes Paraffin %	Gewichts- verlust je 100 cm ³ Kontakt g	Bemerkungen
200°	18,63	14	48,3	0	0,58	Der Kontakt war nach dem Hydrieren verklebt, ließ sich schlecht entleeren.
225°	18,63	14	42,2	6,1	5,76	Der Kontakt ließ sich gut entleeren.
300°	13,32	14	38,1	10,1		Der Kontakt war nach dem Hydrieren schwarz und gut zu entleeren.

Ergebnisse mit höheren Hydriertemperaturen aus dem Betrieb liegen bei uns bisher noch nicht vor.

Zur Zeit sind Versuche im Gange, diese bessere Entparaffinierung des Kontaktes bei höheren Hydriertemperaturen zum Zweck einer besseren Entleerung auszunutzen.

b) Die Hydrier- Gasmenge muß möglichst hoch gewühlt werden, um einen günstigen Austrageffekt zu erreichen. Um gleichzeitig zu einer weitgehenden Inaktivierung des Wasserstoffes zu gelangen, wird im Kreislauf hydriert.

c) Die Reaktionen bei der Hydrierung sind zumeist endotherm. Die Hydriertemperatur muß daher durch Beheizung der Ofen aufrecht erhalten werden.

Es besteht jedoch die andere Möglichkeit, die notwendige Temperatur durch Mitlaufenlassen einer Methanisierungsreaktion in Kontakt ständig zu erzeugen. Dies kann geschehen durch Arbeiten mit einem Wasserstoff, der kleine Mengen (bis zu 2 %) CO enthält. Diese Arbeitsweise bringt andererseits die Gefahr mit sich, daß leicht durch Übertemperaturen im Kontaktbereich eine Temperaturschädigung des Co bzw. eine Schädigung durch Abscheiden von Kohlenstoff eintreten kann. Sie wird daher nur bei gleichzeitiger hoher Gasbeaufschlagung empfohlen sein.

d) Die Dauer einer Hydrierung muß mit steigender Zahl der Hydrierungen möglichst gesteigert werden. Sie beträgt bei Kreislaufhydrierung mit 1000 m^3 Kreislaufwasserstoff pro Stunde 16 bis 24 Stunden. Eine gleichzeitige Steigerung der Hydriertemperatur mit der Zahl der Hydrierungen ist ebenfalls von Nutzen.

Die erste Hydrierung soll zweckmäßig erst dann erfolgen, wenn sich tatsächlich ein durch weitere Temperatursteigerung nicht mehr aufhaltender Aktivitätsabfall bemerkbar macht, d.h. bei normalen Kontakten nach 600 bis 800 Stunden Betriebszeit. Bei nach kürzerer Laufzeit durchgeführten Hydrierungen unter sonst normalen Verhalten der Kontakte ist gewöhnlich eine Steigerung der Aktivität gegenüber der an sich noch hohen Aktivität vor der Hydrierung selten zu erreichen. Es kann sogar eine raschere Schädigung herbeigeführt werden, da die nach der ersten frühzeitig vorgenommene Hydrierung notwendig gewordenen öfteren Hydrierungen ihrerseits den Kontakt schädigend beeinflussen können.

4.) Über den Erfolg einer Hydrierung.

Führt man folgende Bewertung der Hydrierungen durch, indem man das

5.) Über die Hydrierprodukte und deren Austragung.

Während einer Hydrierung wird in der Hauptsache ein Öl, das praktisch den Olefingehalt gleich Null aufweist, ausgetragen. Die ausgetragene Menge Benzol ist demgegenüber nur gering und beträgt ca. 20 - 30 % des ausgetragenen Oels. Die Menge des ausgetragenen Öls ist bei den ersten Hydrierungen am größten und kann bis zu 4 m^3 pro Hydrierung betragen. Bei erstmaligen Hydrierungen werden große Mengen Methan, ca. 2000 m^3 /Kontakt, in einzelnen Fällen bis zu 4000 m^3 gleich ca. 3000 kg, gebildet. Mit steigender Zahl der Hydrierungen, d.h. mit wachsendem Ofenalter gehen die ausgetragenen Ölmengen rasch zurück bis auf einige hundert Liter. Ein weiterer erheblicher Ölauflauf tritt bei der auf die Hydrierung folgenden Wiederaufahrt des Ofens auf. Auch dieses Öl stammt noch aus der Hydrierung, wird aber erst durch die am Kontaktkern bei der Anfahrt auftretenden Übertemperaturen wahrscheinlich destillativ ausgetrieben.

Die bei der Hydrierung auftretende Methanbildung wird zumeist als ein Maß für die fortschreitende Spaltung der Isoparaffine angesehen werden, da das Methan offenbar selbst ein Reaktionsprodukt dieser Isoparaffinspaltung ist.

Um die nach einer Hydrierung wieder vorhandene hohe Anfangsaktivität des Kontaktes besser zu beherrschen, wurde bisher der Kontakt am Ende der Hydrierung auf eine niedrigere Temperatur - 150 bis 180° - heruntergefahren, um hierbei erneut angefahren zu werden, gegebenenfalls unter Erhöhung der Gasbeaufschlagung. In Übereinstimmung mit dem rascheren Nachlassen der durch die Hydrierung wiedergewonnenen Aktivität muß die Arbeitstemperatur im allgemeinen verhältnismäßig rasch wieder auf den Stand vor der Hydrierung gebracht werden.

6.) Hydrierung aus Zwecke der besseren Kontaktentleerung.

Auf Grund der Erkenntnis, daß es sich bei der Hydrierung um eine katalytische Spaltung von Kontaktparaffin handelt und daß andererseits ein durch Kontaktparaffin verklebtes Kern schlechter aus dem Kontaktforn zu entleeren ist, hat sich die Hydrierung als wirksame Vorbehandlung bei der Entleerung von Kontakten erwiesen. Das am Kontakt Klebende und die gute Entleerung verhin-

demals Paraffin kann durch eine Hydrierung beseitigt und das Kontaktparaffin getrocknet werden, sodaß es sich wesentlich besser entleeren läßt. Natargemäß führt diese Vorbehandlung zu Paraffinverlusten.

7.) Widerstandshinderung bei einer Hydrierung.

Der während der Synthese langsam infolge Paraffinversetzung ansteigende Widerstand in Kontaktfen wird durch die Hydrierung, - mitunter erheblich, - erniedrigt. Diese Widerstandserniedrigung kann ebenfalls als ein allerdings grobes Maß für die Paraffinentlastung des Kontaktes angesehen werden.

Zusammenfassung:

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Hydrierung unter den gegebenen Bedingungen einer Hydriertemperatur von 239 bis 225° und einem Wasserstoffdurchgang von 1000 m³/h und Ofen eine wirksame Wiederbelebung und Verlängerung der Lebensdauer des durch Paraffinversetzung geschädigten Kontaktes bringt. Verglichen mit der Produktion von Ofen ohne Hydrierung über 2000 Stunden Betriebszeit kann eine Produktionssteigerung von ca. 25 % erreicht werden.

Die Hydrieremethode besitzt andererseits den Nachteil, daß sie

- 1.) das Kontaktparaffin nicht vollständig beseitigt,
- 2.) einen Teil des Kontaktparaffins infolge katalytischer Spaltung zerstört und
- 3.) wahrscheinlich neues besonders hochmolekulares Paraffin (Wachs) bildet.

Wingau