

Ruhrland, den 21. März 1938

Aktenvermerk

Durchschlag an:

003918

Verfasser: Dr. Weingaertner

Werksleitung 2 x

Dr. Wagner 2 x

Dr. Hochschwander

Müller-Lucanus

Prof. Dr. Martin

Ruhrbenzin

Rammel

Rheinpreußen

Betrifft: Referat über Hydrierungen und ihre betriebliche Verwertung.

1.) Zweck einer Hydrierung.

Mit der Hydrierung soll die Wiederbelebung eines in der Aktivität abgesunkenen Kontaktes erreicht werden mit dem Ziel, die Aktivität des Kontaktes 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 wünschenswert 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 erklären:

- a) Wasserstoff wirkt einmal als inertes Gas, sodaß bei höherer Temperatur infolge Dampfdruckerniedrigung im Kontakt haftendes Öl und Paraffin herausgetragen werden.
- b) Hinzukommt eine rein mechanische Austragung von

Durchschrift

Ü tropfenförmigem Öl und Paraffin bei erhöhtem Gasdurchsatz und Strömungsgeschwindigkeit.

- 211
- c) Ein Teil der hochsiedenden, im Kontakt verbleibenden und diesen verklebenden Paraffine, - ahrscheinlich ausschließlich die Iso-paraffine, - werden in Gegenwart von Kobaltkontakt katalytisch und hydrierend gespalten.

Hierdurch entstehen neben Methan niedriger siedende Paraffine, welche dann destillativ aus dem Kontakt angetragen werden.

- d) Die bei der Synthese gebildeten und die bei der Hydrierung sich durch Spaltung bildenden olefinischen Kohlenwasserstoffe werden hydriert. Dagegen entstehenden niedriger siedenden gesättigten Produkte werden ebenfalls leichter aus dem Kontakt angetragen.

- 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 Kobaltkontaktes durch ein allmähliches Versetzen mit bei der Synthese gebildeten Paraffin hervorgerufen wird. Durch die Hydrierung wird mittels der ebengenannten Vorgänge diese Paraffinversetzung zum Teil beseitigt und damit eine Wiederherstellung der Aktivität in gewissen Umfange erreicht. Da aber eine weitgehende Entfernung des Kontaktparaffins allein durch Hydrierung nicht möglich ist, wird die bei der folgenden Synthese wieder auftretende Paraffinversetzung zu einer baldigen Schädigung des Kontaktes führen, so daß weitere Hydrierungen in immer kürzeren Abständen und längerer Hydrieredauer notwendig werden. Es wird des weiteren 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 (weit) mit der Zahl der Hydrierungen selbst eine raschere Schädigung erfolgen kann.

### 3.) Betriebliche Hydrierungsbedingungen.

Die sich aus diesem Bilde ergebende betrieblichen Hydrierbedingungen müssen demnach folgende sein:

- a) Sämtliche möglichen Vorgänge werden durch Temperaturerhöhung begünstigt. Die Hydriertemperatur muß demnach möglichst hoch gewählt werden, jedoch nicht so hoch, daß eine Temperaturschädigung des Kontaktes selbst auftreten kann. Im Betrieb wurde bisher mit Temperaturen von 200° gearbeitet. Neuardings sind Versuche im Gange, mit Temperaturen von 220 - 230° zu hydrieren, die sich auf Untersuchungen des Forschungslabors ( 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 Killeß RGH 8 vom 30. 9. 1937

Schüttgewicht der ausgebrauchten Masse vor der

Hydrierung: 64,4 g/100cm<sup>3</sup>

Paraffingehalt der ausgebrauchten Masse vor der

Hydrierung: 48,3 %

Versuchs- Temperatur	Durchschn. Gasmenge l/h	Dauer d. Hydrie- rung	Paraffin- gehalt nach Hy- drierung	Durch Hydrie- rung ent- ferntes Paraffin %	Gewichts- verlust je 100 cm Kontakt g
1.) 200°	18,85	14	48,3	0	0,53
2.) 225°	18,85	14	42,2	6,1	5,76
3.) 300°	19,32	14	38,1	10,1	

Bemerkungen:

- 1.) Der Kontakt war nach dem Hydrieren verklebt, ließ sich schlecht entleeren.
- 2.) Der Kontakt ließ sich gut entleeren.
- 3.) 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 Zwecke einer besseren Entleerung auszunutzen.

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

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

Es besteht jedoch die andere Möglichkeit, die notwendige Temperatur durch Mitlaufenlassen einer Methanisierungsreaktion im 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 Übertemperatur an am Kontakthorn eine Temperaturschädigung des Co bzw. eine Schädigung durch Abschneiden von Kohlenstoff eintreten kann. Sie wird daher nur bei gleichzeitiger hoher Gasbeaufschlagung zu empfehlen sein.

d.) Die Dauer einer Hydrierung muß mit steigender Zahl der Hydrierungen möglichst gesteigert werden. Sie beträgt bei Kreislaufhydrierung mit  $1200 \text{ m}^3$  Kreislaufwasserstoff pro Stunde 15 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 aufzuhaltender 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 vorgenommenen Hydrierung notwendig gewordenen St-

teren Hydrierungen ihrerseits den Kontakt schädigend beeinflussen können.

4.) Über den Erfolg einer Hydrierung .

Führt man folgende Bewertung der Hydrierung durch, indem man das Produkt aus Kontraktion und Gasbeaufschlagung von je 4 Tagen vor und 4 Tagen nach einer Hydrierung einander gegenüberstellt, so zeigt sich, daß in Abhängigkeit vom Kontaktalter bei später hydrierten Kontakten, d.h. bei solchen, die nach ca. 500 - 700 h hydriert sind, der Erfolg einer Hydrierung im allgemeinen bei der 3.-6. Hydrierung, also nach rund 1500-2000 h ein Maximum aufweist. Bei frühzeitig durchgeführten Hydrierungen wird meistens eine erhebliche Aktivitätsverbesserung bei der 1.-3. Hydrierung erreicht, während die weiteren Hydrierungen nur noch einen geringeren Zuwachs bringen. Hiersu seien folgende Beispiele gebracht:

1. Beispiel Ofen 13:

	1.	Hydrierung nach	750	Std.	von	57,2	auf	57,8	%	Kontraktion	=738	auf	741m <sup>3</sup>
	2.	"	1050	"	"	53,8	"	51,5	%	"	=674	"	666"
	3.	"	1340	"	"	45,5	"	46,0	%	"	=580	"	585"
I	4.	"	1620	"	"	33,0	"	40,0	%	"	=406	"	425"
	5.	"	2120	"	"	38,0	"	43,0	%	"	=576	"	430"
	6.	"	2570	"	"	43,0	"	45,0	%	"	=508	"	420"
	7.	"	2700	"	"	47,0	"	38,0	%	"	=416	"	386"

2. Beispiel Ofen 21:

	1.	Hydrierung nach	250	Std.	von	49,8	auf	60,8	%	Kontrakt.	=499	auf	625m <sup>3</sup> /h
	2.	"	670	"	"	43,0	"	52,8	%	"	=388	"	526m <sup>3</sup> /h
	3.	"	840	"	"	52,3	"	53,5	%	"	=485	"	544m <sup>3</sup> /h
II	4.	"	1030	"	"	51,8	"	55,5	%	"	=515	"	550m <sup>3</sup> /h
	5.	"	1130	"	"	---	"	---	%	"	-	"	-
	6.	"	1480	"	"	50,5	"	51,0	%	"	=495	"	510m <sup>3</sup> /h
	7.	"	2080	"	"	56,2	"	53,5	%	"	=408	"	444m <sup>3</sup> /h

I) Verarbeitetes Sygas. II) Verarbeitetes Sygas.

Die Auswertung nach diesem Verfahren zeigt andererseits, daß Ergebnisse der Hydrierungen in hohem Maße von der Kontaktqualität abhängig sind. Weiterhin hat man den Eindruck, daß noch eine Reihe unbekannter Faktoren diese Ergebnisse beeinflussen. Die eben erwähnten Folgerungen sind aus den vorgezeigten Schaubildern zu entnehmen.

Es muß hierzu bemerkt werden, daß mit der hier gewählten Bewertungsmethode auch bei dem Vergleichsergebnis von z.B. 0 durch die Hydrierung ein positiver Effekt insofern erzielt worden ist, als das Halten der Aktivität über weitere 4 Tage einen Erfolg darstellt.

#### 5.) Über die Hydrierprodukte und deren Anstragung.

Während einer Hydrierung wird in der Hauptsache ein Öl, das praktisch den Olefingehalt gleich Null aufweist, ausgetragen. Die ausgetragene Menge Benzin ist demgegenüber nur gering und beträgt ca. 20 - 30 % des ausgetragenen Öles. Die Menge des ausgetragenen Öles ist bei den ersten Hydrierungen am größten und kann bis zu  $4m^3$  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 Ölmenge rasch zurück bis auf einige hundert Liter. Ein weiterer erheblicher Ölverlust tritt bei der auf die Hydrierung folgenden Wiederanfahrt des Ofens auf. Auch dieses Öl stammt noch aus der Hydrierung, wird aber erst durch die am Kontaktkorn bei der Anfahrt auftretenden Übertemperaturen wahrscheinlich destillativ angetrieben.

Die bei der Hydrierung auftretende Methanbildung wird zurzeit als ein Maß für die fortschreitende Spaltung der Isoparaffine angesehen, 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 -  $160$  bis  $180^\circ$  - 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 Arbeits-

Durchschrift

temperatur im allgemeinen verhältnismäßig rasch wieder auf den Stand vor der Hydrierung gebracht werden.

6.) Hydrierung zum 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 Korn schichtweise aus dem Kontaktofen zu entleeren ist, hat sich die Hydrierung als wirksame Vorbehandlung bei der Entleerung von Kontakten erwiesen. Das am Kontakt klebende und die gute Entleerung verhindernde Paraffin kann durch eine Hydrierung beseitigt und das Kontaktkorn getrocknet werden, sodaß es sich wesentlich besser entleeren läßt. Naturgemäß führt diese Vorbehandlung zu Paraffinverlusten.

7.) Widerstandänderungen bei einer Hydrierung.

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

Zusammenfassung:

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Hydrierung unter den gegebenen Bedingungen einer Hydriertemperatur von 200 bis 225 ° und einem Wasserstoffdurchgang von 1000 m<sup>3</sup>/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 Hydrierungsmethode 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 besonderes hochmolekulares Paraffin (Wachs) bildet.