

**Aktienvermerk**

**HYDROGEN**

**REVIVIFICATION**

Verfasser: r. eingetragener

3441 - 30/5.01 - 86

Durchschlag an:
Erkennung ? x
Dr. Tager ? x
Dr. Hochschuler
Wille - Lucas
<del>.....</del>
<del>.....</del>
<del>.....</del>

Betrifft: ~~Zusatz über Hydrierungen und ihre betriebliche Verwertung~~

1.) Zweck einer Hydrierung.

Mit der Hydrierung soll die Wiederbelebung eines in der Aktivität abge-  
sunkenen Katalysators erreicht werden mit dem Ziel, die Aktivität des Katalysators  
möglichst über die vorherige Aktivität zu steigern und diese Stei-  
gerung möglichst lange beizubehalten.

Ohne auf die chemischen Vorgänge bei der Hydrierung zunächst einzugehen,  
kann aus den bisherigen Betriebsverfahren gesagt werden, daß unter nor-  
malen Bedingungen bei der Durchführung von Hydrierungen in den meisten  
Fällen der erstgenannte Zweck erreicht wird. Lagern ist es in der Mehr-  
zahl der Fälle nur selten möglich, diese erhöhte Aktivität wünschens-  
wert lange aufrecht zu erhalten.

2.) Chemische und physikalische Vorgänge während einer Hydrierung.

Auf Grund von Laboratoriumsuntersuchungen und Betriebsbeobachtungen las-  
sen sich die chemischen und physikalischen Vorgänge bei einer Hydrierung  
in folgender Weise erklären:

- a) Wasserstoff wirkt einmal als inertes Gas, sodaß bei höherer Tem-  
peratur infolge Dampfdruckerniedrigung in Kontakt haftendes Oel  
und Paraffin herausgetragen werden.

.....umt eine rein mechanische Austragung von tropfenförmigen

31 und Paraffin bei erhöhtem Gasdruck ... Strömungsgeschwindigkeit.

- c) Ein Teil der hochsiedenden, im Kontakt verbleibenden und diesen verklebenden Paraffine, - wahrscheinlich ausschließlich die Isoparaffine, - werden in Gegenwart von Kobaltkontakt 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 olefinischen 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 Kobaltkontaktes durch ein allmähliches Versetzen mit bei der Synthese gebildetem Paraffin hervorgerufen wird. Durch die Hydrierung wird mittels der obengenannten Vorgänge diese Paraffinversetzung 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 Paraffinversetzung zu einer baldigen Schädigung des Kontaktes führen, so daß weitere Hydrierungen in immer kürzeren Abständen und längerer Hydrierdauer notwendig werden. Es wird des weiteren vermutet, ohne daß zunächst der Nachweis hierfür vorliegt, 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 raschere Schädigung erfolgen kann.

### 3.) Betriebliche Hydrierungsbedingungen.

Die sich aus diesem Bilde ergebenden betrieblichen Hydrierbedingungen müssen demnach fol

- a) Alle möglichen Vorgänge werden durch Temperaturerhöhung begünstigt. Die Hydriertemperatur muß demnach möglichst hoch gewählt werden, jedoch nicht so hoch, daß eine Temperaturrechthung des Kontaktes selbst auftreten kann. In 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 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 Katal ECI 3 vom 30. 9. 1937

Schüttgewicht der ausgebrauchten Masse vor der

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

Paraffingehalt der ausgebrauchten Masse vor der

Hydrierung: 48,3

Versuchstemp. eratur	Durchschn. Gasmenge l/h	Dauer d. Hydrierung h	Paraffingehalt nach Hydrierung %	Durch Hydrierung entferntes Paraffin	Gewichtsverlust je 100 cm <sup>3</sup> Kontakt g	Bemerkungen
200°	18,85	14	49,3	0	0,58	Der Kontakt war nach dem Hydrieren verklebt, ließ sich schlecht entleeren.
225°	18,85	14	42,2	6,1	5,76	Der Kontakt ließ sich gut entleeren.
300°	13,3	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 Zwecke einer besseren Entleerung auszunutzen.

b) Die Hydrier-Gasmenge muß möglichst hoch gewählt werden, um einen günstigen Austrageffekt 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 Ofen aufrecht erhalten werden.

Es besteht jedoch die andere Möglichkeit, die notwendige Temperatur durch Ablaufenlassen einer Methanisierungsreaktion im Kontakt aktiv 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 am Kontaktkorn eine Temperaturschädigung des Co bzw. eine Schädigung durch Abscheiden 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 1000 m<sup>3</sup> 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 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 fröhzeitig vorgenommenen 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

~~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.- 5. Hydrierung, also nach rund 1500 bis 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. Hierzu seien folgende Beispiele gebracht:

1. Beispiel Ofen 13:

1.	Hydrierung nach 750 Std.	von 57,2 auf 57,8	Kontraktion =738 auf 741	$m^3/h$	} verar- beite- tes Sy- Gas
2.	" " 1050 "	" 53,8 " 51,5	" -671 "	666	
3.	" " 1340 "	" 45,5 " 46,0	" -530 "	535	
4.	" " 1620 "	" 33,0 " 40,0	" -406 "	425	
5.	" " 2120 "	" 38,0 " 43,0	" -376 "	430	
6.	" " 2570 "	" 43,0 " 45,0	" -308 "	420	
7.	" " 2700 "	" 47,0 " 38,0	" -416 "	386	

2. Beispiel Ofen 21:

1.	Hydrierung nach 250 Std.	v. 49,8 auf 60,8	Kontraktion =499 auf 623	$m^3/h$	} verar- beite- tes Sy- G "
2.	" " 570 "	v. 43,0 " 52,8	" -338 "	526	
3.	" " 840 "	v. 52,3 " 53,5	" -435 "	534	
4.	" " 1030 "	v. 51,8 " 55,5	" -515 "	550	
5.	" " 1130 "	v. — " —	" — " —	—	
6.	" " 1480 "	v. 50,5 " 51,0	" -495 "	510	
7.	" " 2090 "	v. 55,2 " 53,5	" -408 "	441	

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 oben erwähnten Folgerungen sind aus den beiden vorgezeigten Schaubildern zu entnehmen.

Es muß hierzu bemerkt werden, daß mit der hier gewählten Bewertungsmethode auch bei dem Vergleichsergebnis von z.B.  $\frac{1}{2} O$  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 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<sup>3</sup> pro Hydrierung betragen. Bei erstmaligen Hydrierungen werden große Mengen Methan, ca. 2000 m<sup>3</sup>/Kontakt, in einzelnen Fällen bis zu 4000 m<sup>3</sup> gleich ca. 3000 kg, gebildet. Mit steigender Zahl der Hydrierungen, d.h. mit wachsendem Ofenalter gehen die ausgetragenen Öl mengen rasch zurück bis auf einige hundert Liter. In weiterer erheblicher Minderungsfall tritt bei der auf die Hydrierung folgende Wiederanfuhr des Ofens auf. Auch dieses Öl stammt noch aus der Hydrierung, wird aber erst durch die am Kontaktkorn bei der Anfuhr auftretenden Temperaturen wahrscheinlich destillativ ausgetrieben.

Die bei der Hydrierung auftretende Methanbildung wird zurzeit als ein Maß für die fortschreitende Spaltung der Isop raffine angesehen worden, da das Methan offenbar selbst ein Reaktionsprodukt dieser Isop raffinspaltung ist.

Um die nach einer Hydrierung wieder vorhandene hohe Reaktionsaktivität 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 Reibtemperatur 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 schlechter 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 verhin-

derade 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.) Widerstandsänderung 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 Paraffinentlastung des Kontaktes angesehen werden.

#### Z u s a m m e n f a s s u n g:

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 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.

B.- Anlage .

Holtzen, den 22. 11. 1935.

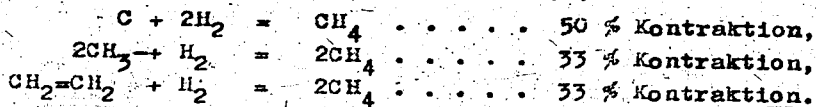
Abt. BVA Dr. Krüger, Dr. Feist/ed.

Betr.: Versuchsanlage Ranzel.

Wasserstoffbehandlung des Benzinkontaktes.

Auf Grund der Analysen von der Reduktion des Ranzeler Ofens (siehe Bericht Dr. Jung vom 21.11.35) wurden folgende Überlegungen angestellt :

Der Stickstoffgehalt des für die Behandlung benutzten Wasserstoffes von 25,4 % bleibt bei sämtlichen gegangenen Dauerproben gleich, während der Wasserstoffgehalt proportional dem Steigen des Methangehaltes anfangs stark, später weniger stark abnimmt. Eine Kontraktion ist also während der ganzen Behandlung nicht zu beobachten. Eine Methanbildung ohne Kontraktion ist aber nur möglich, wenn bei gesättigten Kohlenwasserstoffen an den Enden  $\text{CH}_3$ -Gruppen abgespalten und zu Methan hydriert werden. Eine Methanbildung aus Kohlenstoff, Methyl-, Aethylen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen zieht immer eine Kontraktion nach sich. Z.B.



Aus den Analysen und der Dauer der Wasserstoffbehandlung läßt sich folgende Berechnung durchführung

Tabelle:

Dauer der $\text{H}_2$ -Behandlung	$\text{m}^3 \text{H}_2/\text{h}$	% $\text{CH}_4$ im Mittel	Gesamtmenge $\text{CH}_4$ in $\text{m}^3$
6	650	31	1.200
14	750	10	1.050
4	850	2	70
		Summe	2.320 $\text{m}^3 \text{CH}_4$



Bei Annahme einer Durchschnittsmolgrösse des Kohlenwasserstoffes von 14, 3 ( $C_{14}H_{29}$ ) müssen diese 2,320 m<sup>3</sup> Methan aus 1.470 kg Kohlenwasserstoffen entstanden sein.

Bei der Wasserstoffbehandlung; fielen an : 2.080 Liter = 1.640 kg hochsiedendes Öl.

In diesem Falle ist also die eine Hälfte des hochsiedenden Paraffins im Kontakt in Öl und die andere in Methan übergeführt worden.

Ddr.: Ho. Prof. Dr. Martin,  
" Dir. Kelting,  
" Dipl. Ing. Alberts,  
" Dr. Roelen,  
" Dipl. Ing. Neweling.

Betr. Versuchsanlage, Raaxel -  
Series 1 über Hydrieren und Gasreinigung.

Am 18. November 35. wurde der Kontaktofen in Raaxel nach 1440 Betriebsstunden und einer Petroltemperatur von  $197^{\circ}$  mit Wasserstoff reduziert. Die Gesamtproduktionsdauer betrug 24 Stunden. Belastet wurde der Ofen:

6 Stunden	mit	650 atm
14 "	"	760 "
4 "	"	850 "

In den ersten 6 Stunden erhielt die Reaktionswärme zur Erhaltung der Ofentemperatur von  $197^{\circ}$  ab. In den folgenden 16 Stunden musste Dampf zur Erhaltung der Ofentemperatur von  $197^{\circ}$  zugesetzt werden.

Insgesamt fielen 2080 l hydriertes Öl an. Die Abnahme des Ölansalles war linear. Anfangs fielen etwa 160-180 l Öl an, in den letzten Stunden nur noch 20-30 l.

In der Anlage 1) sind 6 Gasanalysen und die Wasserstoffgasanalyse zusammengestellt. Bemerkenswert ist, dass in den ersten Stunden Methan, bis zu 35% im Endgas auftraten. Weiterhin zeigen die Analysen, dass die Crackung anfangs gross war und dann entsprechend dem geringeren Ölansatz abnahm.

Die Zusammensetzung des Öles ist aus Anlage 2) zu ersehen.

Nach Beendigung der Reduktion wurde die Temperatur auf  $160^{\circ}$  gesenkt und  $200 \text{ m}^3$  Synthesegas zum Einführen beigegeben. In den ersten beiden Stunden schwankte der Wasserstoffgehalt im Synthesegas, sodass vorübergehend eine Aufarbeitung des CO auf 0.9% eintrat. Bei  $160^{\circ}$  sprang der Ofen auf die vollständige Aufarbeitung des CO im Laufe der nächsten Stunden konnte durch allmähliche Erhöhung der Gasmenge auf 1000 atm im Zeitraum von 7 Stunden erreicht werden. Der Ofen wurde anschliessend auf  $182^{\circ}$  angeheizt.

Nach den ersten Analysen beträgt die Kontraktion 70-72%. Die Ausbeute liegt rüschnormgemäss nach den ersten

Destillationen etwa 15 % höher als vor der Wasserstoffbehandlung.  
Genaue Angaben über den effektiven Ertrag der Hydrierung können  
erst nach mehreren Betriebsstagen gemacht werden.

Zu dem Einführen des Ofens ist zu bemerken, dass der Kontakt empfindlicher war als bei dem ersten Einführen, was darauf zurückzuführen ist, dass der Kontakt nach der Wasserstoffbehandlung nicht mehr so viel Öl enthält als der getränkte neue Kontakt. Insgesamt dauerte die Einfuhrzeit bei sehr vorsichtigem Einführen 10 Stunden. Zurzeit ist der Ofen mit 1000 atm/h belastet, sodass zu dem in den Tagesberichten angegebenen Ausbeuten etwa 10-12 % zu errechnet werden können, wenn man das Arbeiten des Ofens vor und nach der Wasserstoffbehandlung vergleichen will.

Unter Berücksichtigung dieser Voraussetzungen liegen die ersten Ausbeutenahlen bei ungefähr 95 g/Neim Synthesegas.

Co. Martin  
Keltling  
Alberts  
Neweling  
Roelen

Detr. Hydrogen. und die einföhrren  
von Wasserstoffgas

1) Wasserstoffgas aus:

$CO_2$	$NH_3$	$O_2$	$CO$	$H_2$	$CH_4$	$H_2$	$C_2H_6$
0.5	-	0.3	0.9	74.6	-	25.4	-

2) Dauerproben:

12 - 15 Uhr

0.8	0.4	0.3	0.8	37.3	34.9	25.5	1.19
-----	-----	-----	-----	------	------	------	------

15 - 18 Uhr

0.4	0.2	0.5	0.3	47.5	25.3	25.8	1.17
-----	-----	-----	-----	------	------	------	------

18 - 22 Uhr

0.4	0.4	0.2	0.5	58.2	14.4	25.9	1.16
-----	-----	-----	-----	------	------	------	------

22 - 2 Uhr

0.4	0.2	0.3	0.2	67.0	6.8	25.1	1.16
-----	-----	-----	-----	------	-----	------	------

2 - 10 Uhr

0.4	0.4	0.8	0.3	70.0	3.3	25.1	1.3
-----	-----	-----	-----	------	-----	------	-----

10 - 13 Uhr

0.7	0.2	0.5	0.4	69.9	2.3	26.0	1.48
-----	-----	-----	-----	------	-----	------	------

etr. Hydratierung und -esterifizierung  
an Kohlenstoff

Quadratmeter des Lehrs

10000 Liter 140°

150°	1.5
160	2.5
170	4.0
180	6.5
190	10.0
200	14.5
210	19.0
220	23.5
230	28.5
240	34.5
250	40.0
260	45.0
270	54.5
280	62.0
290	67.5
300	74.0
310	81.0
320	87.0
330	92.0
340	94.0
350	95.5