

BRAUNKOHLE-BENZIN AKTIENGESELLSCHAFT

BAU- UND MONTAGELEITUNG RUHLAND

Unser
 BRAUNKOHLE-BENZIN A.-G.
 WERK SCHWARZHEIDE
 Schwarzheide über Ruhland (Lausitz)
 Betriebsamt
 FRIEDRICH-SCHUBERT-STRASSE
 RUHLAND

Posteingang
 23. MRZ 1938
 Fries.
 VERSENDER: RUHLAND 04100

Gewerkschaft Rheinpreußen,

STEINKOHLE-WERK
 RHEINPREUSSEN
 23. MRZ 1938 Vor.

Homberg b. Moers
 Niederrhein.

SCHWARZHEIDE
 GEN. RUHLAND O.-L.
 DEN 21. März 1938.

Das Zeichen

Das Merkmal von

Unser Zeichen (bei Antwort anzuzeigen)

Betrifft: Erfahrungsaustauschung.

I/g./Po.

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

dr. Gwinner
 dr. Kiebel K. 24. 10. 38.
 Kinnen K. 25. 10. 38.

Heil Hitler!
 Braunkohle-Benzin A.-G.
 Werk Schwarzheide

[Handwritten signature]

30. 2. 38. Dr. Gwinner
 dr. Kiebel K. 24. 10. 38.
 Kinnen K. 25. 10. 38.

[Handwritten signature]

VORSTAND DES AUFSICHTSRATS: WILHELM KEFFLER
 VORSTAND:

GENERAL ALFRED VON VOLLAND BOCKELBERG, DR. HEINRICH BÜTEFISCHE, DR. HEINRICH KOPFENBERG, FRITZ KRANFUSS
 STELLV. MITGLIED DES VORSTANDES: DR. HERST HOCHSCHWEDER

Aktenvermerk

Datum/Ort/
Verkehrsleitung ? z
Dr. Pagen ? z
Dr. Buchschneider
Miller-Instanz
Prof. Machi
Dachbrenner
Kunst
Heimann

Verfasser: Dr. Seidengarten

Betreff: Referat über Hydrierungen und ihre betriebliche Verwertung.

1.) Zweck einer Hydrierung.

Mit der Hydrierung soll die Wiederbelebung eines in der Aktivität abgenutzten 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 näher einzugehen, kann aus den bisherigen Betriebserfahrungen gesagt werden, daß unter normalen Bedingungen bei der Durchführung von Hydrierungen in dem meisten Fällen der erwünschte Zweck erreicht wird. Inwiefern es in der Mehrzahl der Fälle nur selten möglich, diese erhöhte Aktivität unerschütterlich lange aufrecht zu erhalten.

2.) Chemische und physikalische Vorgänge während einer Hydrierung.

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

- a) Wasserstoff wirkt einmal als inertes Gas, sobald bei höherer Temperatur infolge Dampfdruckerniedrigung in Kontakt haftendes Öl und Rußpartikel herangezogen werden.
- b) Hinzukommt eine rein mechanische Anlagerung von tropfenförmigen

Öl und Paraffin bei erhöhtem Druckverhältnis und Strömungsgeschwindigkeit.

- e) Ein Teil der hochsiedenden, im Kontakt verbleibenden und diesen verbleibenden Paraffine, - wahrscheinlich ausschließlich die Isoparaffine, - werden in Gegenwart von Ethylsulfid katalytisch und hydrierend gespalten.

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

- f) 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 ausgezogen.

- g) Weiterhin dürfte bei der Hydrierung der Kontakt einem Verfall an aktivierten Wasserstoff ausbleiben, der bei der folgenden Synthese alkoholisch wieder verbraucht wird.

Es konnte mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden, daß die sogenannte temporäre Schädigung des Kontaktsulfides durch ein alkoholisches Verunreinigen mit bei der Synthese gebildeten Paraffin hervorgerufen wird. Durch die Hydrierung wird mittels der oben genannten Vorgänge diese Paraffinverunreinigung aus dem Kontakt beseitigt und damit eine Wiederherstellung der Aktivität in gewissem Umfang erreicht. Da aber eine weitgehende Entfernung des Kontaktsulfides allein durch Hydrieren nicht möglich ist, wird die bei der folgenden Synthese wieder auftretende Paraffinverunreinigung zu einer baldigen Schädigung des Kontaktes führen, so daß 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, ohne infolge Disproportionierung, noch höher siedende Paraffine entstehen, die sich unter den Hydrierbedingungen aus dem Kontakt nicht austreiben lassen und daß so mit der Zeit der Hydrierungen selbst eine schwere Schädigung erfolgen kann.

3.) Betriebliche Hydrierbedingungen.

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

a)

a) Ähnliche möglichen Vorgänge werden durch Temperaturerhöhung begünstigt. Die Hydriertemperatur soll demnach möglichst hoch gewählt werden, jedoch nicht so hoch, daß eine Temperaturerhöhung des Katalysators selbst auftreten kann. Im Betrieb wurde bisher mit Temperaturen von 200° gearbeitet. Erwartung sind Versuche in 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 Paraffinabfuhrung mit höherer Temperatur gesteigert werden kann.

Hydrierung bei verschiedenen Temperaturen

Kontaktmasse aus Katal ME 8 von 30. 9. 1937

Schüttgewicht der angebrachten Masse vor der Hydrierung: 66,4 g/100 cm³

Paraffingehalt der angebrachten Masse vor der Hydrierung: 49,3 %

Versuchs-temperatur	Durchsatz-Geschwindigkeit 1/h	Dauer d. Hydrierung h	Paraffin-gehalt nach Hydrierung %	Nach Hydrierung ent-ferrtes Paraffin %	Gewichtsvorzug 100 cm ³ Kontakt g	Bemerkungen
200°	18,95	14	49,3	0	0,58	Der Kontakt war nach dem Hydrieren verflüssigt, ließ sich schlecht entleeren.
225°	18,95	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 sehr gut zu entleeren.

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

Zur Zeit sind Versuche in Gange, diese bessere Entparaffinierung des Katalysators bei höheren Hydriertemperaturen aus Zweck einer besseren Entleerung zu untersuchen.

b) Die Hydrier-Gasmenge muß möglichst hoch gewählt werden, um einen günstigen Austragsseffekt 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 Hitzelaufenlassen einer Methanisierungsreaktion im Kontakt ständig zu erzeugen. Dies kann geschehen durch Erhitzen mit einem Wasserstoff, der kleine Mengen (bis zu 2 %) CO enthält. Diese stufenweise bringt andererseits die Gefahr mit sich, daß leicht durch Übertemperaturen an Kontaktkörnern eine Temperaturerhöhung des Gases bzw. eine Schädigung durch Beschleichen 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^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 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 rasche Schädigung herbeigeführt werden, da die nach der ersten fruchtbar verlaufenen Hydrierung notwendig gewordene öfteren Hydrierungen ihrerseits den Kontakt schädigen beeinflussen können.

4.) Über den Erfolg einer Hydrierung.

Führt man folgende Bewertung der Hydrierungen durch, indem man das

Beachtet man Kontraktion und Gasbeaufschlagung von je 4 Tagen vor und 4 Tagen nach einer Hydratierung einander gegenüberstellt, so zeigt sich, daß in Abhängigkeit vom Kontakalter bei später hydratisierten Kontakten, d. h. bei solchen, die noch ca. 500 - 700 h hydratisiert sind, der Erfolg einer Hydratierung im allgemeinen bei der 3.- 6. Hydratierung, also nach rund 1500 bis 2000 h ein Maximum aufweist. Bei frühzeitig durchgeführten Hydratierungen wird meistens eine erhebliche Aktivitätsverbesserung bei der 1.- 3. Hydratierung erreicht, während die weiteren Hydratierungen nur noch einen geringen Zuwachs bringen. Hierzu seien folgende Beispiele gebracht:

1. Beispiel Offen 13:

1.	Hydratierung nach 790 Std.	von 57,2 auf 57,8 %	Kontraktion	-730 auf 742 m ³ /h	} vom- bede- ten St- aus
2.	" " 1090 "	" 53,8 " 51,5 %	"	-672 " 646 m ³ /h	
3.	" " 1340 "	" 45,5 " 46,0 %	"	-590 " 505 m ³ /h	
4.	" " 1620 "	" 33,0 " 40,0 %	"	-406 " 425 m ³ /h	
5.	" " 2120 "	" 30,0 " 43,0 %	"	-376 " 430 m ³ /h	
6.	" " 2570 "	" 43,0 " 43,0 %	"	-308 " 420 m ³ /h	
7.	" " 2700 "	" 47,0 " 38,0 %	"	-416 " 386 m ³ /h	

2. Beispiel Offen 21:

1.	Hydratierung nach 290 Std.	v. 49,8 auf 60,8 %	Kontraktion	-699 auf 625 m ³ /h	} vom- bede- ten St- aus
2.	" " 670 "	v. 43,0 " 52,8 %	"	-588 " 526 m ³ /h	
3.	" " 840 "	v. 52,3 " 53,5 %	"	-485 " 534 m ³ /h	
4.	" " 1090 "	v. 51,8 " 55,5 %	"	-515 " 550 m ³ /h	
5.	" " 1130 "	v. — " —	"	— " —	
6.	" " 1480 "	v. 30,5 " 31,0 %	"	-605 " 510 m ³ /h	
7.	" " 2080 "	v. 36,2 " 53,5 %	"	-408 " 444 m ³ /h	

Die Auswertung nach diesem Verfahren zeigt andererseits, daß Ergebnisse der Hydratierungen 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 vorgenannten Schaubildern zu entnehmen.

Es muß hierin bemerkt werden, daß mit der hier genannten Bewertungsmethode auch bei dem Vergleichsergebnis von ca. 2 % durch die Hydratierung ein positiver Effekt ausgemessen werden hat, als dashalten der Aktivität über weitere 4 Tage einer Leistung konstant.

5.) Über die Hydrierprodukte und deren Austragung.

Während einer Hydrierung wird in der Hauptmasse ein Öl, das praktisch den Olefingehalt gleich Null aufweist, ausgebracht. Die ausgebrachte Menge Benzol ist demgegenüber nur gering und beträgt ca. 20 - 30 % des ausgebrachten Oils. Die Menge des ausgebrachten Oils ist bei den ersten Hydrierungen am größten und kann bis zu 4 m^3 pro Hydrierung betragen. Bei erstmaligen Hydrierungen werden große Mengen Naph., 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 ausgebrachten Ölmengen nach und nach auf einige hundert Liter. Ein weiterer schädlicher Umstand tritt bei der auf die Hydrierung folgenden Wiederaufahrt des Ofens auf. Auch dieses Öl stammt noch aus der Hydrierung, wird aber erst durch die an Kontaktpunkten bei der Anfahrt auftretenden Übertemperaturen wahrscheinlich destillativ ausgebraten.

Die bei der Hydrierung auftretende Naphthenbildung wird bereits als ein Maß für die fortschreitende Spaltung der Isoparaffine angesehen worden, da das Naphthen offenbar selbst ein Reaktionsprodukt dieser Isoparaffinspaltung ist.

Da die nach einer Hydrierung wieder verbrauchte hohe Reaktionsaktivität des Kontaktes besser zu beherrschen, wurde bisher der Kontakt am Ende der Hydrierung auf eine niedrigere Temperatur - 160 bis 180° - herabgeführt, um hierbei erneut ausgebraten zu werden, gegebenenfalls unter Erhöhung der Gasstromführung. In Übereinstimmung mit den meisten anderen Beobachtungen der durch die Hydrierung wiedergewonnenen Aktivität und die Reistemperatur in allgemeinen verhältnismäßig nach wieder auf den Stand vor der Hydrierung gebracht werden.

6.) Hydrierung aus Zweck 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 verletztes Netz schlechter aus dem Kontaktturm zu entleeren ist, hat sich die Hydrierung als wirksame Vorbehandlung bei der Entleerung von Kontakten erwiesen, das am Kontakt lebende und die gute Entleerung verleiht

desweil Paraffin kann durch eine Hydrierung beseitigt und das Kontaktparaffin getrocknet werden, selbst es sich wesentlich besser entlasten läßt. Naturgemäß führt diese Vorkbehandlung zu Paraffinverlusten.

7.) Widerstandshöherung bei einer Hydrierung.

Der während der Synthese langsam infolge Paraffinveresterung ansteigende Widerstand in Kontakttoren wird durch die Hydrierung, - mitunter erheblich, - erniedrigt. Diese Widerstands Erniedrigung kann ebenfalls als ein allseitig großes Maß für die Paraffinablastung des Kontaktes angesehen werden.

ZUSAMMENFASSUNG:

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Hydrierung unter den gegebenen Bedingungen einer Hydriertemperatur von 210 bis 225° und einer Wasserstoffdurchgang von 1000 m³/h und offen eine wirksame Wiederholung und Verlängerung der Lebensdauer des durch Paraffinveresterung geschädigten Kontaktes bringt. Verglichen mit der Produktion von Öfen ohne Hydrierung über 2000 Stunden Betriebszeit kann eine Produktionssteigerung von ca. 25 % erreicht werden.

Die Hydriermethode besitzt andererseits den Nachteil, daß sie

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

Wingarten