

TITLE PAGE

77. Kat. Kreckversuche in 50 Liter-Schleusofen (701 S)
Catalytic cracking experiments in the 50 Ltr.
sluice retort (701 S).

Frage Nos. 438 - 443

Katalytische Crackversuche im 50 Ltr.-Schleusenofen (701 G).

Der im Dezember vorigen Jahres in Lu 498 fertiggestellte Schleusenofen von 50 Ltr. Inhalt für katalyt. Crackversuche, s. Ber. v. 11.12.42 Dr. Fraas 20904i ist in der Folgezeit unter verschiedenen Bedingungen gefahren worden.

Durch den Mangel an geeigneten Heizmänneln waren in der ersten Zeit wiederholte Stilllegungen nötig, wodurch erhebliche Verzögerungen in der dauernden Inbetriebnahme eintraten. Ausserdem zeigten sich beim Fahren einige unvorhergesehene Schwierigkeiten, die Änderungen des Ofens nötig machten.

Die Verwendung von T-Fillen (statt Kugeln), die sich beim probeweisen Schliessen des Kontakts ohne Oleinspritzung gut bewährt hatte, war auch beim Übergang auf Oleinspritzung ohne jede Komplikation möglich. Verstopfungen oder Stauungen im Katalysatorbett wurden in keinem Fall beobachtet. Erhöhter Abrieb bei Oleinspritzung konnte auch nicht beobachtet werden, allerdings fehlen noch genaue quantitative Ermittlungen.

Für die ersten Crackversuche wurde Terrana (K 6108) als Katalysator benutzt, da von dem synthetischen Si-Al-Katalysator (K 6752) genügende Mengen (der Ofen benötigt für kontinuierliches Fahren ca. 1 cbm Katalysator) noch nicht verfügbar waren. Inzwischen ist die halbtechnische Herstellung des K 6752 erfolgreich aufgenommen und der K 6108 gegen K 6752 ausgewechselt worden.

Bei K 6108 wurde in der Regel mit einem Katalysator-Durchsatz von 50 Ltr. pro Stunde (Du = 1 Vol. Kat/Vol. Ofenraum) und einem Öldurchsatz von 25 Ltr. pro Stunde (Du = 0,5 Vol. Öl/Vol. Ofenraum) gefahren.

Die Beheizung des Ofens erfolgte bis vor kurzem mit alten, im Betrieb vorhanden gewesenen Heizmänneln, die knapp eine Höchsttemperatur von 420°C zu erreichen gestatteten. Diese für K 6108 sehr niedrige Cracktemperatur konnte meistens nur 1 bis 2 Stunden gehalten werden infolge Überbeanspruchung der Heizwickelungen war nach dieser kurzen Zeit an irgendeiner Stelle die Wickelung durchgebrannt. Mittlerweile sind die alten unzureichenden Heizmännel durch neue ersetzt worden, die die einwandfreie Einhaltung von Temperatur, auch oberhalb 420°C ermöglichen.

Eine andere Schwierigkeit zeigte sich bei der Aufheizung des aus dem Vorratsbunker in die Ofenzona rutschenden Katalysators. Diese Aufheizung erfolgt in einem Zwischenbunker durch Aussen- und Innenbeheizung. Das Heizelement für die Innenbeheizung ist stabförmig und in einem zylindrischen Mantel aus V₂A-Blech untergebracht. Beim Cracken steigen Öldämpfe bis in den Zwischenbunker herauf und gelangten dabei durch undichte Stellen (Schweissanföhte) des V₂A-Mantels an den Innen-

212137

heizer, auf dem sie zu Koks verkrackten. Hierdurch bildeten sich Brücken über der Heizwicklung die zu Kurzschluss und Durchschmelzen der Heizwicklung führten. Durch Auswechslung des undichten Blechmantels ist dieser Überstand jetzt auch beseitigt.

Die Abführung der Crackprodukte geschah über eine im Wärmeaustausch mit dem Einspritzöl stehende Leitung. Der sehr klein bemessene eigentliche Wärmeaustauscher ist für Hochdruckapparaturen geschaffen worden und hatte engen Rohrquerschnitt. Der Katalysator hat trotz sorgfältigen Absiehens immer etwas Staubgehalt und dieser Staub wird von den Oldämpfen mitgerissen. Er setzt sich an engen Stellen der Ausgangsleitung ab. Dies geschah vornehmlich in dem erwähnten Wärmeaustauscher, der deswegen entfernt werden mußte. Weitere Stellen, an denen Stanbablagerungen festgestellt wurden, waren Engpässe in Ventilen, sowie die ringförmige Ableitung für die Crackprodukte im Katalysatorraum des Ofens. An letzterer Stelle wurden die Ablagerungen besonders unangenehm, weil hier durch das mit ziemlicher Geschwindigkeit abziehende Crackprodukt auch Katalysatorpillen abgelagert wurden, die den Leitungsquerschnitt gleich so stark verengten, daß in kurzer Zeit durch ganz geringe Staubbengen völlige Verstopfung eintrat. Diese Schwierigkeit konnte dadurch behoben werden, daß die Ringleitung mit einem Schutzblech abgedeckt wurde. Die gesamte Ableitung der Crackprodukte wurde auf einen Durchmesser von 1 Zoll gebracht.

Durch Verstopfung der Abgangseite des Ofens entstand naturgemäß sofort mehr oder weniger starker Druck, der ein Durchschlagen der Oldämpfe in die Ausschleusvorrichtung zur Folge hatte. Dadurch kam der Katalysator bei solchen Störungen vollkommen öldurchtränkt aus dem Ofen und die Verluste an Produkt wurden erheblich. Es wird zwar, um ein Durchschlagen der Dämpfe in die Ausschleusvorrichtung zu vermeiden, dauernd mit Stickstoff, entgegen der Bewegungsrichtung des Katalysators, gespült, doch reicht bei nur geringen Verstopfungen der für das abschliessende Druckfass zulässige Druck nicht mehr aus, um ein Durchtreten von Oldampf nach unten zu verhindern. Bei der durch vorhandenes Material weitgehend gegebenen Bauart des Ofens, der sehr hoch und schmal ist, ergibt sich zwangsläufig bereits ein grosser Widerstand für die Crackprodukte durch die hohe Katalysatorschicht, die durchströmt werden muss. An der Einspritzpumpe stellt sich beim Fahren ein Druck von 2 atm ein. Der Druck des Spül-N₂ wird auf 0,1 bis 0,5 atm eingestellt, was meistens genügt, um Oldurchtritt zu verhindern.

Bei Neukonstruktion eines Schleusofens für katalytisches Cracken sollte unbedingt ein kurze, breite Crackzone mit langem und vergleichsweise engem Katalysator-ein- und -austritt gewählt werden, um möglichst geringen Widerstand für die Oldämpfe im Ofen zu bekommen. Zweckmässig wäre auch ein Zufahren von Katalysatorstaub an der Austrittsstelle des Katalysators aus der Reaktionszone. Hierdurch würde ein Durchschlagen von Öl nach unten hin auch ohne Verwendung von Spülnickstoff vermieden (s. Zeichnung). Die Abtrennung des Staube von den Pillen ist durch Einbau einer einfachen Siebvorrichtung ohne jede Schwierigkeit vor der Regeneration der Pillen möglich.

Für die Crackversuche wurde bisher nur ein Reitbrook-Mittel (P 1338) benutzt.

Tabelle 1 enth. ist die Daten des Einspritzöls und die Ergebnisse der ersten 13 Versuche.

Bei den Versuchen 1 mit 6, die mit einem Katalysatordurchsatz von 1 Vol./1 Vol. Ofenraum und Stunde und einem Öldurchsatz von 0,5 Vol./Vol. Ofenraum und Stunde gefahren wurden trat nach längerer und kürzerer Betriebszeit Verstopfung ein. Es traten Öldämpfe am Kontaktauslass aus, wodurch mehr oder minder große Verluste an Produkt sowie eine Beeinflussung der Zusammensetzung des Anfallproduktes verursacht wurde. Zwischen den einzelnen Versuchen wurden Änderungen am Ofen vorgenommen, um die Ursachen der Störungen zu beseitigen.

Nach Vers. 2 wurde die Wasserkühlung des den Reaktionsraum verlassenden Katalysators abgestellt.

Nach Vers. 4 wurde statt der Kühlstrecke eine Beheizung eingebaut. Von Vers. 6 an wurde im Raum der jetzt beheizten früheren Kühlstrecke ans 2 Ringleitungen H₂, der auf 420° erhitzt war, eingeblasen und der Wärmetauscher ausgebaut.

Vers. 7 verlief ohne Störungen und dürfte die beim Schließen erzielbaren Versuchsergebnisse für K 6108 richtig wiedergeben.

Bei Vers. 8 mit 10 wurde der Katalysatordurchsatz verdoppelt. Hierbei trat wieder Öl mit dem verbrauchten Katalysator aus. Die Ringleitung für den Produkt-austritt wurde mit einem Schutzblech verkleidet.

Ab Vers. 11 wurde K 6752 statt K 6108 gefahren.

Bei Versuch 11 bis 12 wurde der Öldurchsatz verdoppelt, was besonders starken Öldurchtritt am unteren Ofenteil zur Folge hatte, der bei Vers. 12 durch eine Verstopfung des Produktausganges noch erheblich grösser wurde.

Bei Versuch 15 war ebenfalls Verstopfung eingetreten.

Die in Tabelle 1 angegebenen Versuchsergebnisse und Produkteigenschaften sind daher - mit Ausnahme von Vers. 7 - als nicht einwandfrei anzusehen.

Der für die Versuche verwendete K 6108, der teilweise stark ölhaltig war, wurde in der Weiserdofabrik Bau 35 in einem dort vorhandenen Schlenksofen von 60 Liter Inhalt regeneriert. Es stellte sich nach der Regeneration heraus, daß dieser Ofen nicht aus sauerfreiem Material bestand. Die Folge war, daß der Kontakt bei der Regeneration stark mit Fe₂O₃ verunreinigt wurde und rotbraune Farbe bekam. Eine Aktivitätsprüfung des regenerierten Katalysators in 3 Liter-Ofen zeigte demgemäß einen katastrophalen Rückgang der Spaltleistung.

Die Prüfung hatte in 2 Versuchen folgendes Ergebnis bei P 1330 Gasöl:

Katalysator	K 6108 in Bau 35 regeneriert		K 6108 normal regeneriert	
	420°	420°	420°	420°
Temp.	420°	420°	420°	420°
Du (V/V/Std.)	1	1	1	1
Dauer, Std.	1	1	1	1
% Bi - 1800	13,7	9,3	21,0	21,5
% Ni	81,0	85,8	73,1	69,0
% C ₂ C	0,6	0,6	3,1	5,2
% Gasf.Koks+Verl.	4,7	4,3	5,8	6,3
Spez.Gew.Anfall	0,832	0,834	0,822	0,824
Bi-Konz.	14,5%	9,7%	22,6%	23,7%
Vers. Nr.	4619	4620	2708	2717

Erläuterung:

a ist der untere Teil des Schloosofens der mit Katalysatorpillen gefüllt ist und in dem sich die Ringleistung d für den Öleintritt befindet. Dieser Teil mündet in einen engeren oben erweiterten Teil b in dem feiner Kontakstaub oder anderes inertes Material gefördert wird. Das staubförmige Gut mischt sich mit den Pillen beim Austritt nach unten und es so eine Art von Pillen. Von dem rotierenden Teller c wird durch den Abstreiffingew eine bestimmte Menge in der Zeiteinheit abgenommen die auf eine nicht gezeichnete Sieborrichtung fällt.

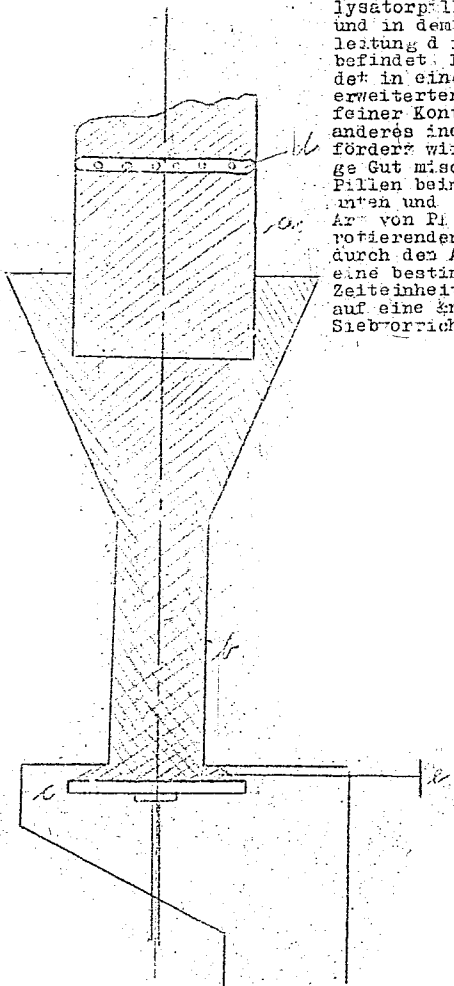


Tabelle 1.

Schleusenofen 701 B P 1338 Reitbrook Gasöl

Katalysator Temp.	K 6108 T-Fillen 420°										K 6752 T-Fillen 420°						
	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	1	1,5	1
Du. (01)V/Std.	0,5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1,5	1
Du (Kat) "	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1,5	1
Dauer (Std)	5	3	2	1,5	2	3	2	2	2	3	2	4	1	1	1	1,5	1
Vers. Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	13	13	13	13
Einspr. kg.	134	84,5	51,5	36,0	34,5	48,0	75,5	48,0	99,72	22,5	42,8	54,4	17,5				
Anfall kg	92,6 ohne Gasöl	53,65	46,21	27,0 ohne Gasöl	28,8	40,8	70,9	41,65	83,09	19,0	33,5	26,4	8,9				
Spez.Gew.Auf.	0,828	0,822	0,830	0,820	0,808	0,813	0,818	0,832	0,834	0,826	0,826	0,824	0,790				
Gas (Liter)	7000	7425	6000	2500	1800	—	8000	10380	22500	6450	3800	6700	1350				
Gew.-% Ausb.(Fl)	69	63,3	89,9	75,0	83,4	85,0	93,8	87,0	83,5	84,5	78,2	48,4	50,9				
% BI -180°	13,7	18,2	18,6	20,1	30,0	28,9	29,5	15,6	20,6		22,3	16,8					
% NI bez. a.	55,1	45,0	70,9	54,4	53,0	55,8	64,0	71,1	63,0		56,0	31,6					
%Gas+Koks spr. + Verl.	31,2	36,8	10,5	25,5	17,0	15,3	6,5	13,3	16,4		21,7	51,6					
BI-Konz. G+K+Verl.	19,6	28,6	20,7	26,9	36,0	34,0	31,5	18,0	24,6		28,5	34,8					
BI+G+K+Verl.	69,7	67,0	36,0	56,0	36,2	34,6	18,1	46,1	44,4		49,4	75,2					
BI -180°																	
Spez.Gew.	0,746	0,750	0,758	0,742	0,723	0,730	0,732	0,746	0,760		0,754	0,778					
A.F. °	36	33	37	36,5	37	36,5	35	36,5	32,5		35,5	15					
Beginn	32	32	44	31	30	32	36	43	52		43	51					
% - 70°	14,0	15,0	8,0	16,5	25,5	20,5	17,5	16,5	9,0		11,5	6,5					
-100°	29,0	30,5	27,0	35,5	45,0	39,5	38,5	41,0	26,0		34,0	20,5					
-120°	41,5	42,5	42,0	50,5	55,0	52,5	52,0	51,0	40,0		48,5	35,5					
-150°	65,0	65,5	73,0	81,0	80,0	76,5	75,5	85,0	68,0		75,2	52,0					

Ein- spr.	29,1	45,0	70,9	54,4	55,0	55,8	64,0	71,1	63,0	56,0	31,6
0+K+Verl./ Bl+0+K+Verl.	31	33	37	36,5	37	36,5	35	36,5	32,5	35,5	51,6
0-700	32	32	44	31	30	32	36	43	52	43	34,8
-100	14,0	15,0	8,0	16,5	25,5	20,5	17,5	16,5	9,0	11,5	6,5
-120	29,0	30,5	27,0	35,5	45,0	39,5	38,5	41,0	26,0	34,0	20,5
-150	41,5	42,5	42,0	50,5	55,0	52,5	52,0	56,0	40,0	48,5	35,5
-180	55,0	55,5	73,0	81,0	80,0	76,5	75,5	85,0	68,0	75,5	70,0
E 0	95,0	92,5	96,5	97,0	97,5	97,5	97,5	—	95,0	95,5	97,5
Jod-Zahl	192	194	188	186	186	186	186	178	190	190	184
0. Z. (M)	64,8	52,8	50,9	43,1	57,2	61,7	58,7	—	—	37,0	—
+0,12% Pb	73,5	74,3	69,5	72,3	78,6	79,5	77,5	—	—	—	—
M181	80,0	83,0	76,0	85,2	87,5	87,5	86,5	—	—	—	—
Spes.Gew.	0,854	0,856	0,852	0,850	0,860	0,857	0,855	0,856	0,860	0,860	0,848
A.P. 0	52,5	48,5	52,5	50,5	43,5	44	48	48	46	48,5	56
-2250	19,0	15,0	16,0	22,0	24,0	21,0	26,0	—	—	—	11,0
-2500	43,5	46,5	45,0	49,0	52,0	51,0	50,0	—	—	—	33,5
-3000	84,0	87,0	84,0	89,0	88,0	87,0	90,0	—	—	—	74,0
-3250	94,0	95,5	94,0	96,0	96,5	96,0	97,0	—	—	—	87,0
-3500	97,5	—	—	—	98,0	—	99,0	—	—	—	96,5
E 0	360	347	350	345	354	348	350	—	—	—	350

Elaspr.-Prod.
(P. 1338)

0,890
zu
dunkel

44 -

gegenüber einem in normalen Betrieb regenerierten Katalysator hat der Katalysator nur noch ca. 65 % bzw. 43 % seiner Spaltaktivität.

Für die Regeneration der Katalysatoren aus dem Schmelzofen wird z. Zt. ein Ofen aus unzerstörtem Material in der Kaiserdefabrik eingerichtet.

gez. Free.