

Dr. Pöbloth

Katalytisches Cracken im Festbett
Bericht über die K.K.-Versuchsanlage
Me 56 in Leuna

4

HAUPTLABORATORIUM
Abt. Versuchslabor.
Ber. 414/43 e

23597

Uy. 15.11.43

Dr. Pöbloth

Katalytisches Cracken in Festbett

Bericht über die K.K.-Versuchsanlage Me 56 in Leuna

September 1943

Ra.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einführung	2
Die Versuchsanlage Me 56	3
1. Vorgeschichte und Aufgabe	3
2. Beschreibung der Anlage	4
Versuche	8
1. Kontakt	8
2. Eingangs- und Endprodukte	8
3. Kontaktwiederbelebung	8
a) Allgemeiner Überblick	8
b) Zur Klärung der Verbrennungsvorgänge	9
c) Kreislaufverfahren	10
d) Regeneration mit reiner Luft	12
e) Kritik der beiden Wiederbelebungs-Verfahren	15
4. Ofen-Spülungen	15
Ausblick	17
Zusammenfassung	17
Fahrschema, KK-Versuchsanlage Me 56 (Skizze 1)	18
Öldruck-Anlage Me 56 (Skizze 2)	19
Selbsttätiger Gasprobenehmer (Skizze 3)	19

Einführung

Beim katalytischen Crack-Prozess zur Erzeugung von Kohlenwasserstoffen des Benzinbereiches aus Mittelöl, das in Gasphase über fest angeordneten Katalysator ("Festbett") geführt wird, verkohlt der Kontakt sehr bald und muß periodisch mit sauerstoffhaltigen Gasen abgebrannt werden. Zwischen diesen zwei wesentlichen Arbeitsgängen sind noch krassseitige Ofenspülungen durchzuführen. Diese diskontinuierliche Betriebsweise ist das Kennzeichen des katalytischen Crackprozesses im Festbett.

Die Länge der reinen Crackperioden ist abhängig von der Größe des Durchsatzes und liegt etwa zwischen 20 und 180 Minuten bei Belastungen von 1,0 bis 0,4 Vol. Öl/Vol. Kontakt/h. Über die sich hierbei ergebenden je nach Betriebsbedingungen verschiedenen Ausbeuten, Qualitäten und Verteilung der Reaktionsprodukte bei Anwendung eines hoch aktiven Kontaktes gibt der Bericht von Dr. Kaufmann "Flugbenzin durch katalytisches Cracken" (Juli 1942) Auskunft.

Die Kontaktwiederbelebungszeiten (Koksverbrennung und Spülvorgänge) brauchen im Mittel etwa das Dreifache an Zeit der Crackperiode. Da die unproduktive Zeit der Wiederbelebungszeit sich als besonders lang und technisch schwierig erweist, stellt sich damit der Gesamtprozess hauptsächlich als ein wärmetechnisches Problem dar. Während die rein chemische Seite, nämlich die Spaltung der Öle und die Kontaktentwicklung, sich im kleinen Maßstabe befriedigend bearbeiten läßt, mußte im Studium der Katalysator-Wiederbelebungs größeren Einheiten vorbehalten bleiben.

Der vorliegende Bericht gibt einen weiteren Überblick über die Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiete des katalytischen Crackens im Versuchslaboratorium Leuna. Zur weiteren Orientierung sei auf die früher erschienenen Berichte hingewiesen:

Dr. Kaufmann, Dr. Woerner, "Über das katalytische Cracken von Kohlenwasserstoffölen". (März 1939)

Dr. Kaufmann, Dr. Wels, "Katalytisches Cracken mit staubförmigem Katalysator in flüssiger Phase". (Juli 1939)

Obering. Keinke, "Wirtschaftlichster Regenerationsdruck beim katalytischen Cracken mit Festbett-Kontakt". (Oktober 1941)

Dr. Kaufmann, "Flugbenzin durch katalytisches Cracken". (Juli 1942)

Dipl. Ing. Otto, "Versuche und Theorie über die Kontaktwiederbelebungszeit beim katalytischen Crack-Schleusverfahren". (August 1943)

Die Versuchsanlage No 56

1. Vorgeschichte und Aufgabe

Im Anschluß an den Erfahrungsaustausch mit der Standard Oil war schon Ende 1939 geplant, die Größenordnung der Versuche, die bis dahin maximal 4 l Kontaktraum betrug, auf halbertechnischen Maßstab zu erweitern, um beschleunigt bessere Unterlagen für die konstruktive Gestaltung einer technischen Crackanlage zu erhalten.

Als geeignete Größenordnung hierfür war eine Anlage für einen stündlichen Durchsatz von 1 m³ Öl vorgesehen. Das hätte etwa 4 bis 6 Öfen von je 1 m³ Kontaktraum erfordert, von denen jeweils einer sich in Zustand der Crackreaktion befindet. Weiterhin sollte die Anlage so schnell als möglich in Betrieb kommen.

Diese beiden Momente führten zunächst neben anderen Gesichtspunkten dazu, als Versuchsort die Apollo-Raffinerie in Preßburg zu wählen, da hier einerseits genügend Erdöl vorhanden war und unter den damaligen Verhältnissen eine besonders schnelle Anlieferung der benötigten Apparate- und Maschinenteile (Export Protektorat an Slowakei) zu erwarten war. Es zeigte sich jedoch nach einiger Zeit, daß der eben genannte zweite Gesichtspunkt völlig in das Gegenteil umschlug. Aus diesen und noch anderen Gründen (insbesondere bedingte erschwerte Versuchsführungs- und Auswertungsmöglichkeiten) wurde von dem gefaßten Plan, in Preßburg zu bauen, abgegangen, und die Anlage in Leuna No 56 errichtet.

Es wurde zunächst nur ein Ofen mit 1 m³ Kontaktraum erstellt, um den erforderlichen Ölbedarf und die notwendige Kontaktmenge wesentlich zu verringern, ohne jedoch den einmal für wünschenswert gehaltenen Ofendurchsatz je Crackperiode ändern zu müssen. Dabei mußte jedoch auf eine fortlaufende Crackbensinerzeugung verzichtet werden.

Die Apparatur wurde infolge kriegsbedingter Lieferschwierigkeiten erst im September 1942 fertig. Inzwischen konnte durch Freiwerden geeigneter Apparaturen eine 100 l-Crackanlage mit Regenerationskreislauf in No 499 in Betrieb genommen werden. Die hier erworbenen Kenntnisse, hauptsächlich für die Wiederbelebung des Kontaktes, ließen sich noch für die endgültige Gestaltung der 1 m³-Anlage verwenden. Sie führten dazu, daß diese mit einem 2-Schichtenofen ausgerüstet wurde.

Bis Juli 1943 konnten diejenigen Erfahrungen gesammelt werden, die mit den gegebenen Mitteln (Kontakt und Öl) überhaupt erzielt werden konnten.

Wie schon vorher erwähnt, stellt sich als besondere Aufgabe für die 1 m³-Anlage das Studium der Wiederbelebung des Kontaktes dar. Von der Produktseite her konnte eine Bestätigung der bisherigen gesammelten Erfahrungen und Ergebnisse erwartet werden.

Weiterhin sollten die zwischen den Hauptperioden liegenden Spülvorgänge untersucht und zeitlich festgelegt werden.

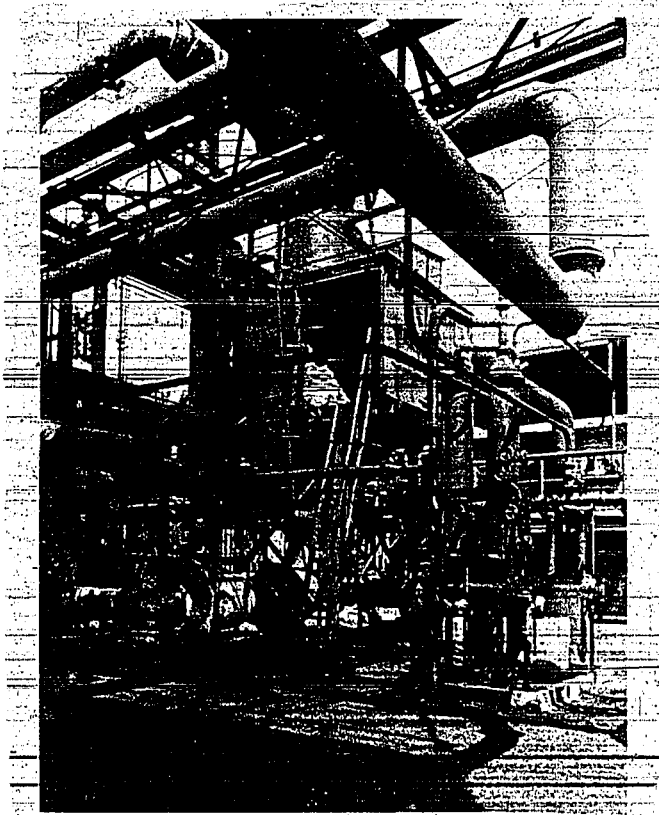
Im Hinblick auf neuere Versuche, die seit einiger Zeit zur Entwicklung des Schleusenverfahrens unternommen wurden, sollten Unterlagen zu einem Vergleich der beiden Verfahren (Festbett oder Schleusen) geschaffen werden.

Schließlich galt es, die gesamten Arbeitsgänge eines Arbeitszyklus reibungslos und in kürzester Zeit abzuwickeln.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die mit der Diskontinuität verbundenen verschiedenen Schaltvorgänge bei dieser Anlage bereits automatisch geregelt werden sollten.

23601

B i l d 1



Reaktionsofen

2. Beschreibung der Anlage

a) Reaktionsofen

Als Reaktionsraum diente ein innen ausgemauertes, außen isolierter, unbeheizter Schachtofen, dem die zu Reaktionen notwendige (~20 - 30 kcal/kg Öl) und die durch Abstrahlung verlustig gehende Wärmemenge durch Überhitzung des Einsatzöles über die zur Reaktion erforderliche Temperatur zugeführt wurde. (Schema des Ofens siehe Skizze 1, Ansicht zeigt nebenstehendes Bild 1)

Der Kontakt war in zwei Schichten angeordnet, von der jede 0,5 m² faste. Die Schichthöhe betrug 350 mm, der Ø 1360 mm. Beim Cracken wanderte der Öldampf von oben nach unten nacheinander über die zwei Schichten. Das Regenerationsgas trat in der Mitte zwischen den beiden Kontaktschichten in den Ofen und verteilte sich gleichmäßig über beiden Schichten. Bei langen Crackperioden (> 60 Min.) lag die Temperatur der unteren Schicht infolge Wärmeverlustes (endothermer Prozeß und Abstrahlung) im Mittel 10 bis 20° tiefer als in der oberen Schicht (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1

Crackperiodenlänge in Minuten	Durchsatz 1,0 v/v/h		Durchsatz 0,6 v/v/h		Durchsatz 0,5 v/v/h		Durchsatz 0,4 v/v/h		Mittlere Ofentemp.
	obere Schicht	untere Schicht	obere Schicht	untere Schicht	obere Schicht	untere Schicht	obere Schicht	untere Schicht	
0	420°	420°	420°	420°	420°	420°	420°	420°	
20	422°	418°	422°	418°	422°	419°	425°	419°	
60			428°	411°	426°	417°	428°	418°	420°
120					430°	414°	429°	415°	
180							430°	414°	

Die Verteilung der Kokesablagerung auf den zwei Kontaktschichten war verschieden. Im Sinne des Öldampfweges nahmen die Kokesmengen auf dem Kontakt gleichmäßig von oben nach unten ab. Vom Gesamtkoks waren auf der oberen 60 %, auf der unteren Schicht 40 % vorhanden. Da über beide Schichten gleiche Regenerationsgasmengen gingen, war ein gleichmäßiges Abbrennen beider Schichten meist nicht zu erreichen, was sich besonders beim Regenerieren mit reiner Luft störend bemerkbar machte.

Die sehr wichtige Temperaturüberwachung geschah mit Thermoelementen (Eisenkonstanten), die in einer zentralen und in einer seitlichen Hülse angebracht waren. Außerdem erwies es sich als notwendig, besonders bei der Versuchen zur Wiederbelebung des Kontaktes mit reiner Luft, die Kontakttemperatur mit Thermoelementen zu überprüfen, deren Meßstelle frei (ohne Hülse) im Kontakt lag.

b) Vorheizser (erbaut von der Firma Karl Still, Becklinghausen)

Ölvorheizser (Röhrenerhitzer mit Konvektions- und Strahlungszone)

Das Gasöl (d = ca. 0,850) wird von 20° auf ca. 470° erhitzt.

Maximaler Durchsatz : 2 m³/h

Kleinster Durchsatz : 0,4 m³/h

Die Verweilzeit in den Röhren beträgt:

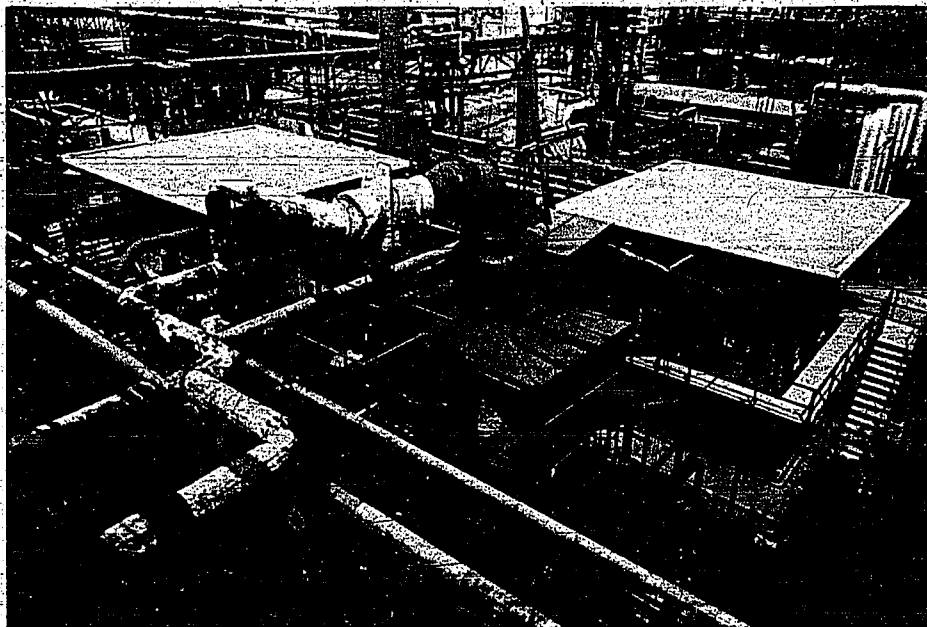
bei Volldurchsatz ca. 3 Sekunden

bei 500 kg/h ca. 5 "

Wärmeverbrauchsahl ca. 450 000 kcal/m³ Gasöl.

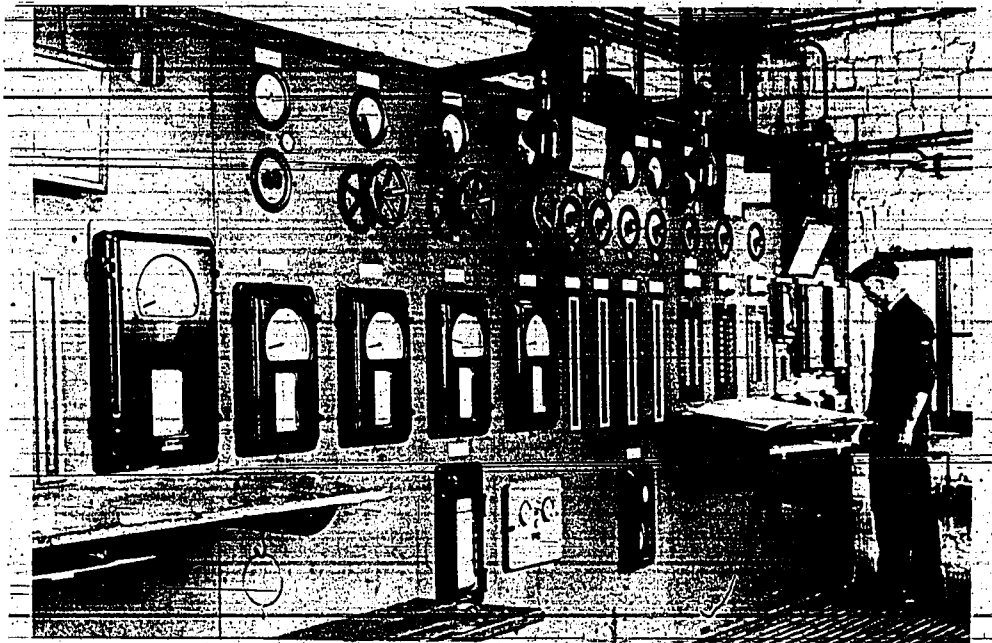
23603

B i l d 2



links Regenerationsgasvorheizer, rechts Ölvorheizer, mitte Reaktions-
ofen

B i l d 3



Bedienungsstand

Krackgasvorheizer (ursprünglich als Dampferhitzer ausgelegt)

Das Krackgas ($\lambda = 1,6$) wird von 20° auf ca. 470° erhitzt.
Wärmeverbrauchszahl ca. 2500 kcal/m³ Gas*)
Maximaler Durchsatz: 100 m³/h

Regenerationsgasvorheizer (Röhrenhitzer mit Konvektions- und Strahlungszone)

Das Regenerationsgas (Luft-Stickstoff-Gemisch bzw. reine Luft) war von 20° auf ca. 500° zu erhitzen.
Maximaler Durchsatz: ca. 7000 Nm³/h
Kleinster Durchsatz: ca. 1000 " "
Höchstdruck der zu erhitzenden Gase: 7 ata
Mindestdruck der zu erhitzenden Gase: 1 ata
Wärmeverbrauch bei Volldurchsatz: ca. 1.200.000 kcal/h

c) Regenerationsgasgebläse

Druckloses Gebläse (Bauart Aersener Maschinenfabrik)

Ansaugmenge bei 1 ata Ansaugdruck und 20° Ansaugtemperatur: ca. 7.200 Nm³/h
Drehzahl: 950 U/min
Motorleistung: 140 PS
Erreichte maximale Druckdifferenz: 250 mm Hg

Druckgebläse (Bauart Aersener Maschinenfabrik)

Ansaugmenge bei 7 ata Ansaugdruck und 20° Ansaugtemperatur: ca. 6.800 Nm³/h
Drehzahl: 575 U/min
Motorleistung: 14 PS
Erreichte maximale Druckdifferenz: 125 mm Hg

d) Behälter

Tanklager Inhalt: 100 m³
5 Meßbehälter: (2 Einspritz-, 2 Anfall-, 1 Ölkreislauf-Behälter)
Inhalt je 2 m³
Gasometer: 25 m³

e) Mechanische Schiebersteuerung (Skizze 2)

Der gesamte periodische Ablauf der einzelnen Arbeitsgänge war, um Störungen und Unfälle (Zusammenfahren von Öldämpfen und sauerstoffhaltigen Gasen) zu vermeiden und um einen reibungslosen Ablauf der einzelnen Arbeitsgänge zu haben, auf einer Schaltwalse festgelegt, von der aus elektrisch die entsprechenden Schieber durch eine Öldruckanlage geöffnet bzw. geschlossen wurden. Der Schaltvorgang war so eingerichtet, daß nach einer Arbeitsperiode die Walse einmal um 360° über 20 Stellungen gedreht worden war. Für die Wiederbelebung des Kontaktes war es notwendig, die Möglichkeit für drei verschiedene Arbeitsweisen vorzusehen (s. Skizze 1 I, II und III), worauf weiter unten noch eingehend zu berichten ist. Im einzelnen war der Schaltmechanismus folgender:

Im Druckbehälter der Öldruckanlage wird während des Betriebes stets ein bestimmter Ölstand unter 16 atü gehalten. Eine Pumpe fördert dauernd Öl vom Saug- in den Druckbehälter. Durch ein Überströmventil (Regler a) wird der Ölstand reguliert. Regler d hält den Druck von 16 atü konstant.

Wird nun durch Drehung der Schaltwalse, was elektrisch oder mechanisch erfolgt, eine neue Schaltwalzenstellung eingenommen, so gehen Impulse zu entsprechenden elektrischen Schaltventilen, die nun ihrerseits den Ölstrom aus dem Druck-

*) Die Wärmehaltung im Krackgasvorheizer wurde vom Ölvorheizer stark beeinflusst, da beide Vorheizer nur durch eine Feuerbrücke getrennt waren.

23605

Bild 4



Schaltwalze, Gruppe der elektrischen Schaltventile und elektrische Schaltanzeige

behälter den Weg zu den Sera-I-Öldruckschiebern freigeben und auch die entsprechende Menge Öl vom Schieber zum Saugbehälter strömen lassen. Als Sicherung für den geordneten Ablauf des Schaltmechanismus dient eine elektrische Schaltanzeige, auf der elektrisch durch Leuchtbild die Stellung eines jeden Öldruckschiebers angezeigt und bei Störungen durch Alarm gemeldet wird. Außerdem verhindert eine Arretierung an der Schaltwalze eine weitere Betätigung, bevor nicht die Arbeitszeit eines Schiebers (ca. 20 sec.) verstrichen ist. Als Steueröl kam ein Kinaschinenöl mit folgenden Eigenschaften zur Verwendung:

Stockpunkt -68° , Viskosität bei $+50^{\circ}$ 2,5°E.

2) Schaltvorgänge (s. Skizze 1)

Kracken (Stellung u und a) (a Reservestellung)

Vom Tanklager wird das Einspritzöl über einen Meßbehälter durch eine Pumpe in den Vorheizer gedrückt, wo es verdampft wird. Der Öldampf gelangt über Schieber 1 in den Ofen. Hier erfolgt in Gegenwart des Katalysators die Krackung. Über Schieber 4 verlassen die Reaktionsprodukte den Ofen, werden gekühlt und gelangen in den Anfallmeßbehälter, wo die Trennung in flüssige und gasförmige Anteile erfolgt. Das Krackgas wird zum Teil im Gasometer gespeichert, zum Teil im Kreislauf über den Krackgasvorheizer und Schieber 6 geführt, zur Hauptmenge jedoch abgegeben in die H_2 -Rückgasleitung (zur Verfügung der Hydrierung Leuna).

Krackgasspülen (Stellung e)

Nachdem durch die Schaltung von b nach e der Weg des Öles über den Ofenungang (Schieber 2) im Kreislauf geführt wird, geht die Spülung des Ofens mit Krackgas aus dem Gasometer über Schieber 3 nach 5 vor sich. Schieber 6 ist geschlossen. Die im Kühler kondensierten Öle werden im Abscheider abgestreift.

Erstes H_2 -Spülen (Stellung i)

f bis i Krackgaskreislauf über Schieber 6, Ofenschieber 3 und 5 schließen, 7, 8, 9 öffnen. Stickstoff wird vom Schieber 15 über das drucklose Regenerationsgebläse durch den Regenerationsvorheizer über Schieber 9 zwischen die beiden Kontaktschichten in den Ofen gebracht. Über 7 und 8 verläßt das Spülgas den Ofen, wird gekühlt und gelangt über einen Zentrifugalabscheider zum Teil über Dach (Schieber 13), zum anderen Teil über Schieber 11 wieder zum Gebläse. Da der Leistung des Gebläses entsprechende Mengen Stickstoff in No 56 nicht zur Verfügung standen, mußte ein Teil der Spülgase dem Gebläse wieder zugeführt werden.

Kontaktwiederbelebung (Weg I, II oder III)

I. Im Kreislauf unter erhöhtem Druck (Stellung k, l, m)

k: der Regenerationskreislauf (Druckgebläse) wird mit Stickstoff (Schieber 15) auf Druck gebracht (bis 6 atü).

l: Durch Schieber 14 wird Luft dem Kreislaufgas zugeführt, und zwar in Maße der Verbrennung des Koks. Der Druck in dem Bereich von 3 - 6 atü wird durch das Regelventil a an der Überdachleitung konstant gehalten.

m: Entspannen durch Öffnen des Schiebers 12 nach beendeter Regeneration.

II. Im Kreislauf drucklos (Stellung 1)

Wie unter I, jedoch druckloses Gebläse und Regelventil a geöffnet.

III. Regeneration im geraden Durchgang mit reiner Luft (Stellung n bis p)

o: Schieber 11 schließt. Durch das Luftfilter wird Luft vom drucklosen Gebläse angesaugt und über den Vorheizer dem Ofen zugeführt und dann bei Schieber 12 und 13 über Dach geblasen. Zeitweise wird über das Druckgebläse (arbeitet hier drucklos!) Kaltluft über die Regelventile b und c dem Ofen zugesetzt.

Stellungen n und p sind als Sicherung (Gebläseumgang Schieber 10) für die Gebläse gedacht. Die über den Ofen strömenden Gasengen werden durch den Regler d eingestellt.

Zweites H₂-Spülen (Stellung q)

Entspricht dem ersten H₂-Spülen.

Bei Stellung s ist der Ofen geschlossen, der Gaskreislauf geht über den Ofen-
umgang (Schieber 16). Bei u beginnt die neue Crackperiode.

Versuche

1. Kontakt

Der Krackkatalysator ist ein synthetisches Aluminium-Silikat, etwa von der Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 9 SiO_2$, der in der Art seiner Herstellung besonders gekennzeichnet ist. Für die KK-Versuchsanlage wurden zweimal je 1 m³ Kontakt von der Katalysatorgruppe des Hauptlaboratoriums hergestellt. Die zuerst gelieferte Kontaktmasse hatte eine gänzlich ungenügende Aktivität (20 % Bi < 165°), wurde aber zum Einfahren der Anlage und Einexerzieren des Bedienungspersonals verwendet. Die zweite Charge Krackkontakt war von besserer Qualität (29 % Bi < 165°). Von großer Wichtigkeit für das Aktivitätsverhalten des Kontaktes ist seine Korngröße. Der in Würfel geformte Katalysator hatte eine Kantenlänge zwischen 6 bis 10 mm. Der Umsatz an gespaltenem Mittelöl betrug 47 % (28 % Bi < 165°). Wie jedoch Kleinversuche (1 und 4 l-Ofen) zeigten, steigt der Umsatz bei einer Korngröße von 4 bis 6 mm auf 60 % (32 % Bi < 165°). Da keine Kontaktreserven vorhanden waren, mußte von einer Zerkleinerung, die nicht ohne Verluste vor sich gegangen wäre, abgesehen werden.

2. Eingangs- und Endprodukte

Es konnte für die große Versuchsanlage nicht eigentliche Aufgabe sein, eingehende Produktstudien zu betreiben, da, wie oben erwähnt, der Kontakt Mängel hatte, und ein hochaktiver Kontakt von günstiger Korngröße in der erforderlichen Menge nicht zur Verfügung stand. Weiterhin wurde die Anlage sumeist mit einem Vorhydrierungs-Abstreifer-Mittelöl aus der Hydrierung Leuna betrieben. Nur eine beschränkte Menge von 25 to ostmärkischen Erdöles konnte eingesetzt werden. Letzteres hatte außerdem nicht das gewünschte Siedende von 400°, sondern ein solches von 360°.

Die erzielten Spaltergebnisse können daher keineswegs als Unterlagen für technische Planungen dienen. Aus diesem Grunde wird auf eine eingehende Berichterstattung verzichtet. Es sei aber darauf hingewiesen, daß zu diesem Zwecke weitgehend die Ergebnisse der systematischen Versuche im kleineren Maßstab herangesogen werden können.

Die Probenahme für Bilanzen wurde so vorgenommen, daß von den flüssigen und gasförmigen Reaktionsprodukten im Verhältnis der anfallenden Mengen ein aliquoter Teil zur Destillation und Stabilisation angesetzt wurde. Ein selbsttätiger Gasprobennehmer (Skizze 3) sorgte für ein gleichbleibendes Abnahmeverhältnis zum anfallenden Krackgas. Der gesamte Umsatz (Krackgas, Bensin und Restöl) wurde zur weiteren Verwendung der Hydrierung Leuna durchgeführt.

3. Kontakt-Wiederbelebung

a) Allgemeiner Überblick

Die Wiederbelebung des mit Koks beladenen Kontaktes, die unter starker positiver Wärmetönung verläuft und bei der eine Höchsttemperatur von 550° nicht überschritten werden darf, um den Kontakt nicht zu schädigen, ist technisch am schwierigsten durchzuführen. Das Problem besteht darin, die frei werdende Wärme in möglichst kurzer Zeit unter Einhaltung der obigen Bedingung abzuführen, um die unproduktive Zeit auf ein Mindestmaß herabzudrücken. Ganz allgemein bieten sich zu ihrer Durchführung folgende Wege:

Die Verbrennung des Kokes geschieht mit sauerstoffhaltigen Gasen, wobei diese Gase gleichzeitig den Wärmetransport übernehmen. Je schneller die Verbrennung verlaufen soll, um so größer muß die Sauerstoffkonzentration, damit aber auch die Gasmenge zur Wärmeabführung sein. Reine Luft erfordert daher theoretisch die größte Gasmenge. Wird also die Reaktionswärme unmittelbar nur mit diesem Gas abgeführt, dann wird die Gasmenge wirtschaftlich begrenzt durch den Widerstand im Kontaktbett und durch die zu seiner Überwindung aufzuwendende Energie. Um den Widerstand wirtschaftlich tragbar zu machen, kann man den Kontakt im Ofen in mehreren Schichten anordnen, die bei der Reaktion hintereinander, bei der Regeneration parallel geschaltet werden. Auf Kosten der Ofenkonstruktion sind hierbei die Gebläseleistungen geringer.

Solange die Sauerstoffkonzentration im Gas diejenige der Luft noch nicht erreicht hat, braucht man auch noch viel Inertgas. Wirtschaftlich muß diese Inertgasmenge möglichst klein gehalten werden, wodurch eine Kreislaufführung der Regenerationsgase bedingt wird.

Beim Roudry-Verfahren kann die Verbrennung des Kokes mit reiner Luft durchgeführt werden, ohne eine extrem große Luftmenge über den Kontakt zu schicken, weil zusätzlich im Ofen durch besondere Einbauten, die durch eine unlaufende Salzschnmelze gekühlt werden, für eine genügende Wärmeabfuhr gesorgt wird. Hierdurch wird aber die Anlagekonstruktion besonders kompliziert und teuer.

Für die 1. n-Anlage kam eine Regeneration im Kreislauf mit direkter Wärmeabführung durch das Verbrennungsgas in Frage, wobei noch dieser Prozeß unter normalen oder erhöhten Druck (bis 6 atü) durchgeführt werden konnte. Es war bisher bekannt, daß sich die Wiederbelebung des Kontaktes sicher durchführen läßt, wenn man die Gase etwa mit 400° in den Ofen eintreten läßt. Da aber die Höchsttemperatur im Kontaktbett 550° nicht übersteigen darf, steht zur Wärmeabführung nur eine Temperaturdifferenz von ungefähr 150° zur Verfügung. Schon die Kleinversuche wiesen darauf hin, daß bei einer Eingangstemperatur von 400° nicht alle Koks verbrennt, sondern eine Temperatursteigerung des eintretenden Gases auf ungefähr 460° nötig war, um den Koks restlos zu entfernen. Über die gesamte Regenerationszeit ergibt sich somit, wenn der Koks völlig abgebrannt werden soll, daß die Temperaturdifferenz (Δt) nicht immer 150° betragen kann. Die Versuche im 100 l-Ofen zeigten schon die Größenordnung, in der sich die mittlere Temperaturdifferenz (Δt_m) über die gesamte Regenerationszeit bewegt, d.h. nicht bis zum Ende der Verbrennung des Kokes, sondern bis zu derjenigen Zeit, bei der die Ausgangstemperatur des Kontaktes (Cracktemperatur) wieder erreicht ist. Danach lag das erreichbare Δt_m nur bei etwa 55°. Das bedeutet aber, daß sich in der Praxis die zur Verfügung stehende Temperaturspanne von 150° nur ungefähr zu einem Drittel ausnutzen läßt.

Daher war es im Rahmen der Kontakt-Wiederbelebungversuche die Hauptaufgabe, nach denjenigen Faktoren zu suchen, die das Δt_m maßgeblich beeinflussen. Versuche im 100 l-Ofen hatten ergeben, daß eine Erhöhung des Δt_m durch Anwendung eines Mehrschichtenofens zu erwarten war. Durch intensive Abkühlung des heißen Kontaktes mußte das Δt_m weiter zu verbessern sein. Weiterhin sollte versucht werden, ob die Temperaturdifferenz von 150° sich dadurch erweitern läßt, daß die Gaseintrittstemperatur unter 400° gesenkt wird. Um dieses festzustellen, wurden Zündversuche bei verschiedenen Gaseingangstemperaturen durchgeführt.

b) Zur Klärung der Verbrennungsvorgänge

Zur Kenntnis der Eigenschaften der Ablagerung auf dem Kontakt wurden Untersuchungen angestellt, die die Zusammensetzung und im besonderen die Zündfähigkeit des Kokes klären sollten. Mehrere quantitative Analysen des mit Koks beladenen Kontaktes auf C und H, wobei besonders darauf geachtet wurde, daß der Kontakt ohne Luftberührung erkaltet war, zeigten im Mittel, wie auch schon früher festgestellt worden war, ein CH-Verhältnis, das der Bruttoformel C_7H_1 nahe kommt. Weiterhin wurde festgestellt, daß im Mittel etwa ein Drittel des Kohlenstoffs

zu CO und $\frac{2}{3}$ zu CO₂ verbrennen. Unter diesen Bedingungen errechnet sich eine Verbrennungswärme für den Koks auf etwa 6000 kcal. Die Menge der Koksablagerung auf dem Kontakt ist abhängig von der gewählten Betriebsweise (Durchsatz, Krackzeit, Temperatur) und besonders von dem eingesetzten Öl. Bei einem gemischt-basischen Erdöl (Siedende bei 400°), auf dessen Verhältnisse wir alle mitgeteilten Ergebnisse beziehen, liegen die abzubrennenden Koksmengen ungefähr zwischen 2 bis 4 % Koks/kg Kontakt.

Bei Beginn der Wiederbelebung hat der Kontakt noch die Temperatur, die beim Kracken herrschte, nämlich 400 bis 420°. Bei den Versuchen zur Ermittlung des Zündpunktes des Kokses wurde daher nur die Temperatur der Regenerationsluft variiert. Bei diesen Untersuchungen wurde die bedeutsame Erkenntnis gewonnen, daß der Koks grundsätzlich aus einem leicht und einem schwer entzündlichen Anteil besteht. Während die erste Koksart schon mit Luft von 250° zündet, liegt die Entzündungslufttemperatur des schwer entzündlichen Kokses erst um 435°. Läßt man Luft unter 420° auf den verkokten Kontakt einwirken und sorgt man für eine genügende Wärmeabfuhr, damit der Kontakt nicht eine höhere Temperatur erreicht, so zündet der Koks. Die Verbrennung reißt jedoch ab, nachdem die leicht entzündlichen kohligen Ablagerungen verzehrt sind. Steigert man die Lufttemperatur auf 435°, so entzündet sich der schwer verbrennliche Koks. Bei 520° zündet schließlich eine kleine Menge Restkoks (ungefähr 5 % vom Gesamtkoks). Bisher konnte nicht erwiesen werden, daß ein Nichtabbrennen des Restkokses die Aktivität des Kontaktes beeinträchtigt. In einer besonderen Laborapparatur wurden diese Ergebnisse der verschiedenen Zündtemperaturen des Kokses bestätigt. In der ersten Brennzeit ist im Regenerationsabgas die Hauptmenge des bei der Verbrennung entstehenden Wassers zu finden. Es kann somit angenommen werden, daß zuerst wasserstoffreiche, kohlige Ablagerungen bzw. Ölreste, die vom Kontakt adsorptiv festgehalten werden, brennen und ein wasserstoffarmer bzw. freier Koks übrig bleibt.

Während die zweite Brennperiode wenig abhängig von der Konzentration an Sauerstoff im Regenerationsgas verläuft, ist die Verbrennung des leicht entzündlichen Kokses außerordentlich abhängig vom Sauerstoffgehalt der Regenerationsgase.

Die Menge der vorhandenen leicht entzündlichen Anteile steht im unmittelbaren Zusammenhang mit der Spülung des Kontaktes nach dem Kracken, doch ist auch bei sehr langen und intensiven Spülen noch leicht entzündlicher Koks vorhanden. Bei normaler Spülzeiten kann das Verhältnis der beiden Koksbestandteile mit $\frac{1}{3}$ leicht und $\frac{2}{3}$ schwer entzündlichem Koks angegeben werden. Die Menge des schwer entzündlichen Kokses ist von den im Ofen herrschenden Bedingungen (erreichte Temperatur des Kontaktes beim Abbrennen des leicht entzündlichen Kokses, Wärmeabführung durch Regenerationsgasmengen und deren Temperatur) abhängig.

c) Kreislaufverfahren

Die Abführung der Verbrennungswärme des Kokses braucht Gasmengen von 2 000 bis 5 000 l/l Kontakt, diese hohen Gasmengen erfordern für eine Kontakt-Wiederbelebung mit einem Inertgas-Luftgemisch ein Kreislaufverfahren. Nach der Zusammensetzung der koksartigen Abscheidungen (C₁H₁) entsteht bei der Regeneration Wasserdampf, dessen Konzentration im Kreislaufgas 15 % erreichen kann, wie errechnet worden ist. Da der synthetische Kontakt wasserempfindlich ist, war aus diesem Grunde eine Abscheidung des Wassers durch Kondensation in Kühlern erforderlich, was bei dieser Art der Wiederbelebung sich als besonders teuer erweist.

Wärmetechnische Überlegungen ließen erwarten, daß für die Verbrennung und Wärmeabführung ein erhöhter Druck der Regenerationsgase (bis 6 atü) von Vorteil sein könnten. Aus diesem Grunde wurden die folgenden Untersuchungen über Kreislaufregeneration unter verschiedenen Drucken mit variierten Gasmengen und außerdem bei verschiedenen Koksgehalten des Kontaktes durchgeführt:

Drucklos

Bei der Kontaktwiederbelebung im Kreislauf ist es vorteilhaft, die Regenerationsgase gleich bei der Zündtemperatur des schwer verbrennlichen Kokes einwirken zu lassen, weil dann ein Abreißen der Verbrennung nicht eintreten kann. Daß im anderen Falle eine Unterbrechung der Verbrennung des Kokes auch bei genügend Sauerstoff im Kreislaufgas, das eine tiefere Temperatur als 420° hat, stattfindet, konnte einwandfrei erwiesen werden. Die Wiederbelebungszeit ist abhängig von der Höhe der Koksabscheidungen auf dem Kontakt und den für die Regeneration selbst gewählten Bedingungen.

- Diese Bedingungen sind:
1. Regenerationsgasmenge
 2. Gastemperatur
 3. Höchstmögliche Kontakttemperatur
 4. Das Δt_m

Da zur Krackung kein Erdöl (Siedende bei 400°) zur Verfügung stand, wurde mit Mittelöl aus der Braunkohlenhydrierung Leuna durch entsprechend längere Reaktionszeiten auf Koks gefahren. Aus der Wärmetönung wurde die abgebrannte Koks menge unter Zugrundelegung eines Heizwertes von 8 000 kcal errechnet. Die Koks mengen, die den Angaben auf Tabelle 2 zu Grunde liegen, entsprechen bestimmten Betriebsweisen mit gemischt-basischem Erdöl (165 bis 400°). In den Zeitangaben sind die Zeiten, die für Krackgas- und erstes N₂-Spülen noch zur Regenerationszeit rechnen müssen, nicht berücksichtigt, da die Versuchsanlage für diese Spülzeiten keine genauen Ergebnisse bot. Bei einer technischen Anlage werden für die beiden Spülprozesse nur Zeitspannen nötig sein, welche die gesamte Regenerationszeit nur wenig verlängern. Die Wiederbelebungen wurden mit Gas mengen von 3 000 bzw. 5 000 Nm³/h vorgenommen, die mit 435° in den Ofen geschickt wurden. Sobald die Verbrennung des Kokes beendet war, wurde die Temperatur des eingehenden Gases auf 420° erniedrigt, um die Temperaturen im Kontaktbett auf Krackbedingungen zu bringen. Anschließend wurde dann der Sauerstoff im Kreislauf durch Stickstoff ersetzt (zweites N₂-Spülen).

Tabelle Nr. 2 zeigt die Ergebnisse von Kreislaufregenerationen unter normalem Druck.

Tabelle 2

Krackbedingungen für Erdöl (165-400°C) v/v/h Öl- durchsatz	Krackzeit in Min.	Gewicht % Koks/ Kontakt	Regenerations- Gasmenge Nm ³ /h	Δt_m in °C	Regenera- tionsdauer in Min.	Verhältnis von Reaktions- Reaktions- zur Regenerationszeit
1,0	20	2,2	3 000	64	90	1 : 4,5
			5 000	60	65	1 : 3,3
0,6	60	3,0	3 000	66	160	1 : 2,6
			5 000	62	110	1 : 1,7
0,5	120	3,8	3 000	68	200	1 : 1,7
			5 000	65	135	1 : 1,1
0,4	180	4,1	3 000	70	210	1 : 1,2
			5 000	67	140	1 : 0,8

Die Ergebnisse lassen sich am besten übersehen, wenn man das Verhältnis von Reaktions- zur Regenerationszeit betrachtet. Bei Gasmengen unter 3 000 Nm³/h wird das Verhältnis untragbar. Mit steigenden Koksmengen zeigt sich deutlich, daß das Verhältnis günstiger wird. Bei höheren Gasmengen (3000) ist das Δt_m niedriger als bei kleineren Gasmengen (3000), weil die reine Verbrennungszeit kürzer wird.

Welche Fahrweise (Koks- und Gasmenge) und auch welche Ofenzahl wirtschaftlich am günstigsten liegt, können erst genauere Rechnungen unter Berücksichtigung vieler weiterer Faktoren, wie benötigte Apparaturen und deren Energiebedarf, Produktqualitäten usw., ergeben.

Bei einer totalen Entfernung des Kokes vom Kontakt im Kreislauf-Verfahren, bei der auch der Restkoks (ungefähr 5 % vom gesamten Koks) abgebrannt wird, verrin-

gert sich der Wert des Δt_m durch das Nachheizen und durch die geringe Wärmetönung des Restkokes beträchtlich.

Tabelle 3

Krackbedingungen für Erdöl (165-400°C) v/v/h Öl-Krackzeit in Min.	Gewicht % Koks Kontakt	Regenerations-Gasmenge Nm ³ /h	Δt_m in °C	Regenerationsdauer in Min.	Verhältnis von Reaktions- zur Regenerationszeit	
1,0	20	2,2	3 000	35-40	220	1 : 11

Man wird deshalb in einer technischen Anlage auf eine restlose Entfernung des Kokes durch ein Abbrennen des sogenannten Restkokes verzichten, zumal keine Hinweise vorliegen, daß die Aktivität des Kontaktes hierdurch merklich beeinflusst wird.

Erhöhter Druck

Die Kreislaufregenerationen unter erhöhtem Druck (3 000 Nm³/h bei 3,2 atü und 5 000 Nm³/h bei 5 atü) brachten in bezug auf reine Brennzeit keinen Vorteil gegenüber der Kreislaufregeneration unter normalen Druck. Lediglich lag das Δt_m um 1 bis 2° höher, weil der Beginn des Abbrennens durch den erhöhten Partialdruck des Sauerstoffs im Regenerationsgas schneller einsetzte und die Temperaturen im Kontakt steiler anstiegen als beim drucklosen Regenerieren. Das bringt aber gerade Schwierigkeiten bei der Dosierung der Luftmenge zum Regenerationsgas mit sich, weil durch die größere Verbrennungsgeschwindigkeit ein Überschreiten der geforderten Höchsttemperatur eintreten kann. Mitunter werden sprunghaft steigende Spitzentemperaturen beobachtet. Da der Crackprozeß drucklos vorgenommen wird, muß vor Beginn der Druckregeneration der Ofen auf den entsprechenden Druck gebracht werden, und nach beendeter Regeneration muß für eine Druckentspannung gesorgt werden. Das erfordert aber gegenüber der drucklosen Kreislaufregeneration einen größeren Zeitbedarf, einen komplizierteren Schaltmechanismus und einen druckfesten Ofen.

d) Regeneration mit reiner Luft

Das Ergebnis der Zündversuche legt wiederum den Gedanken nahe, die Regeneration nur mit Luft durchzuführen, ohne daß ihre Menge (wie auf Seite 9 erwähnt) einen extremen hohen Wert annehmen braucht. Es ergibt sich infolge der verschiedenen Zündtemperaturen der beiden Koksbestandteile die Möglichkeit, die Verbrennung mit reiner Luft folgendermaßen durchzuführen: Zunächst wird mit Luft von ungefähr 350° gezündet und das erste Drittel des Kokes bei besonders raschem Temperaturanstieg und einem Δt von ca. 200° (550° - 350°) verbrannt. Die frei werdende Wärme erhitzt den Kontakt und die Luft auf den Zündpunkt des schwer verbrennlichen Kokes, der nun wenig abhängig von der Sauerstoffkonzentration abgebrannt werden kann. Die Schwierigkeit liegt hier besonders beim Übergang von der ersten auf die zweite Brennzeit, weil bei zu zeitig erfolgter Lufttemperatursteigerung der schwer entzündliche Koks schon zündet, während der erste Koks noch brennt. Ein Überschreiten der Höchsttemperatur ist dann unvermeidlich. Erfolgt die Lufttemperaturerhöhung zu spät, so reißt die Verbrennung ab.

Widerbelebungsstudien mit reiner Luft wurden auf 3 Arten vorgenommen:

1. Wärmeabfuhr im Ofen durch Änderung der Regenerationsluftmenge,
2. Steuerung der Regenerationslufttemperatur durch einen Vorheizerumgang,
3. Steuerung der Regenerationslufttemperatur durch Kaltluftzusatz.

Zu 1 Um die erste Temperaturspitze abzufangen (nur bei Koks mengen < als 1 % Koks/Kontakt möglich) und um ein Abreißen der Verbrennung beim Übergang zur zweiten Brennperiode zu unterbinden, wurde durch Änderung der Luft-

menge, d.h. Vergrößerung oder Verminderung der Wärmeabfuhr im Ofen, die notwendige Abbrenntemperatur im Kontakt aufrecht erhalten.

Zu 2 Durch einen Vorheizerungang wurde die Temperatur der Luft vor dem Eingang in den Ofen auf die erforderliche Höhe gebracht, indem die Luftmengen, die einmal über den Vorheizer und zum anderen durch den Ugang strömten, wechselseitig durch Ventile gesteuert wurden.

Diese beiden vorgenannten Methoden der Kontakt-Wiederbelebung mit reiner Luft sind für eine technische Betriebsweise nicht brauchbar, da der Vorheizer für eine dauernde Belastungsänderung mit verschiedenen Luftmengen und in kurzen Zeitabständen viel zu träge ist. Außerdem erfordern diese Maßnahmen eine besonders zuverlässige Bedienung. Nach kurzen Versuchen wurden diese Regenerationen nicht weiter durchgeführt.

Zu 3 Vor dem Ofen wurde der im Vorheizer erhitzten Regenerationsluft eine Menge kalter Luft über eine besondere Leitung zugeführt, mit der die in den Ofen gelangende Luft auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde. Über die gesamte Regenerationszeit wurde eine konstante Menge Luft auf gleicher Temperatur gehalten. Nur zu Beginn der Wiederbelebung und nach Beendigung der Brennzeit erfolgte einmal, um die Zündung der beiden Koksarten zu steuern, und zum anderen um nach beendeter Regeneration den Ofen wieder auf Kracktemperatur zu bringen, ein Zusatz von Kaltluft. Durch die Zuführung der Kaltluft war gleichzeitig eine Vergrößerung der über den Kontakt ziehenden Luftmenge verbunden, die gerade in dem Zeitpunkt erfolgte, wo Wärme im erhöhten Maße aus dem Ofen abzuführen war. Die Kaltluftdosierung erfolgte vom Bedienungsstand aus durch luftgesteuerte Ventile.

Es wurde nun versucht, die gesamte Wiederbelebung so zu leiten, daß die Luft dem Vorheizer mit 420° verließ und durch Zusatz von Kaltluft bei Beginn und am Ende der Regeneration auf die nötige tiefere Temperatur gebracht wurde. 420° schienen aus vier Gründen vorteilhaft zu sein:

1. muß nach jeder Regeneration der gesamte Kontakt möglichst gleichmäßig auf 420° gebracht werden.
2. erwärmt sich die Luft im Ofen schnell am heißen Kontakt auf 455°, so daß die Zündung des schwer verbrennlichen Kokes erfolgt.
3. läßt sich mit Luft von 420° gut der Übergang von der ersten zur zweiten Brennperiode durchführen.
4. muß versucht werden, mit einer möglichst tiefen Lufteingangstemperatur die Wiederbelebung durchzuführen, um das Δt_m groß zu machen.

Bei dieser Art der Regeneration mit reiner Luft wurden im Gegensatz zur Kreislaufregeneration, bei der lediglich der Restkoks nicht entfernt wurde, auch noch Teile des schwer entzündlichen Kokes nicht vollständig abgebrannt, da im Kontaktbett (2 Schichten) die von der Luft zuerst berührten Kontaktmassen nur wenig heißer als 420° wurden. Der Kaltluftzusatz wurde so gewählt, daß die von der Regenerationsluft, welche auf ihrem Wege durch den Kontakt immer heißer wurde, zuletzt berührten Kontaktschichten eine Temperatur von 550° nicht überschritten. So wurden bei der Regeneration die Kontaktschichten verschieden heiß: Von 420° beim Lufttritt bis 550° an der letzten Kontaktschicht.

In einem Dauerversuch von 98 Chargen wurde der mit 2,2 % Koks beladene Kontakt mit Luft von 420° regeneriert. Über den Vorheizer wurden auf 420° erhitzt: 3 000 Nm³/h. Kaltluft bei Beginn der Regeneration: erste bis vierte Minute 800 bis 0 Nm³/h. Reine Brennzeit: 36 Minuten. Kaltluft zum Temperatureinfahren: 36. bis 50. Minute 800 Nm³/h. Dauer der Regeneration einschließlich zweites H₂-Spülen und Temperatureinfahren: 70 Minuten.

Tabelle 4

Krackbedingungen für Erdöl (165-400°C) v/v/h Öl- durchsatz	Krackzeit in Min.	Gewicht % Koks Kontakt	Regenerations- Gasmenge Nm ³ /h	Δt_m in °C	Regenera- tionsdauer in Min.	Verhältnis von Reaktions- zur Regenerations- zeit
1,0	20	2,2	3 300	85,5	70	1 : 3,5

Durch das hohe Δt_m verkürzt sich die Regenerationszeit erheblich, so daß ein Verhältnis der Reaktions- zur Regenerationszeit von 1 : 3,5 erreicht wurde.

Von Charge zu Charge ging die Ausbeute an umgesetztem Öl zurück.

Tabelle 5

Chargen	Umsatz Gew. %	B ₁ Gew. %	C ₃ und C ₄ Gew. %	R - Öl Gew. %
1	46,0	28,5	10,5	54,0
11	45,5	28,0	10,2	54,5
30	45,0	27,5	10,0	55,0
50	43,0	27,0	9,8	57,0
75	42,0	26,0	9,7	58,0
95	40,5	25,5	9,5	59,5

Damit war erwiesen, daß bei dieser Art der Regeneration die Aktivität des Kontaktes abnimmt.

Um den Koks restlos zu entfernen, war es nötig, alle Kontaktschichten einmal auf 520° zu bringen. Das bedingte eine laufende Temperaturerhöhung der Regenerationsluft. Zweckmäßig würde man den Vorheizer bei 520° arbeiten lassen und nur die Temperatur der erhitzten Luft bei Beginn der Kontakt-Wiederbelebung und beim Temperatureinfahren zum Cracken mit Kaltluft entsprechend herunterdrücken. Für die Zuführung von Kaltluft stand jedoch in der Versuchsanlage ein Gebläse mit einer maximalen Leistung von nur 800 Nm³/h zur Verfügung. So mußte die Temperatur der heißen Luft entsprechend niedrig gehalten werden, um dann nach Abklingen der ersten Brennzeit laufend im Vorheizer bis auf 520° erhitzt zu werden. Das Temperatureinfahren wurde durch Kaltluftzusatz und Herunterheizen des Regenerationslufterhitzers geregelt.

Tabelle 6

Krackbedingungen für Erdöl (165-400°C) v/v/h Öl- durchsatz	Krackzeit in Min.	Gewicht % Koks Kontakt	Regenerations- Gasmenge Nm ³ /h	Δt_m in °C	Regenera- tionsdauer in Min.	Verhältnis von Reaktions- zur Regenerations- zeit
1,0	20	2,2	3 000	67	120	1 : 6

Wie schon erwähnt, erfolgte die Temperaturüberwachung im Ofen mit Thermoelementen, die in eisernen Hülzen im Kontaktbett steckten. Der auf diese Art gemessene Temperaturverlauf bei einer Regeneration mit reiner Luft zeigte wohl gegenüber einer Kreislauf-Regeneration ein steileres Ansiehen der Temperaturen, jedoch bei normaler Durchführung (insbesondere Übergang zur zweiten Brennperiode) kein Überschreiten der Höchsttemperatur von 550°. Verwendete man jedoch zur Messung der im Kontakt herrschenden Temperatur Thermoelemente, deren Meßstelle frei (ohne Hülse) im Kontakt lag, so war ein deutlicher Unterschied im Temperaturverlauf der beiden Wiederbelebungsverfahren zu bemerken. Beim Zünden des Kontaktes (beider Koksarten) traten häufig sprunghaft Spitzentemperaturen auf, die bis 100° höher lagen als das Hülselement anzeigte. Bei der Regeneration im Kreislauf unter Druck waren auch Temperaturspitzen mit freien Eleman-

ten festzustellen, jedoch lagen diese Temperaturen nicht so hoch. Außerdem sind solche Temperaturspitzen bei richtiger Dosierung der Luftmenge zum Regenerationsgas zu vermeiden, während bei der Kontaktwiederbelebung mit reiner Luft Temperaturspitzen unvermittelt auftreten. Es ist also zu vermuten, daß das Auftreten dieser Temperaturspitzen den Kontakt schädigen und zu einem vorzeitigen Abklingen seiner Aktivität führen, was bei den oben erwähnten Versuchen wahrscheinlich der Fall gewesen ist.

Sind mehr als 2 % Koks/Kontakt abzubrennen, so wird die Wiederbelebung mit reiner Luft immer schwieriger, da ein zu zeitig erfolgter Übergang zur zweiten Brennperiode unvermeidlich zu hohen Temperaturen im Kontaktbett erzeugt. 3 % Koks/Kontakt erfordern schon Luftmengen von 4 - 5 000 Nm³/m² Kontakt und Stunde.

e) Kritik der beiden Wiederbelebungsverfahren

Beim Vergleich der beiden Verfahren ist folgende Entscheidung zu treffen: Apparativ sicher und ohne Schädigung des Kontaktes arbeitet nur eine Kreislaufregeneration, die unter gewöhnlichem Druck durchzuführen ist. Dabei müssen hinter dem Ofen die Gase gekühlt werden, um den für den Kontakt schädlichen Wasserdampf zu kondensieren und abzuscheiden. Anschließend müssen die Gase im Vorheizer wieder auf die nötige Temperatur gebracht werden.

Lediglich bei Koksgehalten bis zu 1 % ist eine Regeneration mit reiner Luft vorteilhaft. Da die Regeneration im geraden Durchgang erfolgt, entfällt ein Kühlen der Verbrennungsgase zur Abscheidung des Wasserdampfes.

Während die Kreislaufregeneration für das Inertgas-Spülen sauerstofffreie Regenerationsabgase zur Verfügung hat, muß bei einer Crackanlage, bei der die Wiederbelebung des Kontaktes im geraden Durchgang mit reiner Luft erfolgt, eine gesonderte Inertgas-Erzeugung für die Spülvorgänge vorhanden sein.

4. Ofen-Spülungen

Bevor der verkockte Kontakt zur Wiederbelebung mit sauerstoffhaltigen Gasen behandelt wird, muß der Ofen weitgehend frei sein von Öldämpfen, weil sonst möglicherweise eine Explosion des Öldampf-Regenerationsgas-Gemisches im Ofen zu erwarten wäre. So erfolgt zuerst nach dem Cracken vor der Kontaktwiederbelebung eine Ofenspülung mit Gasen, die beim Crackprozeß als Nebenprodukte anfallen. Diese sogenannte Crackgas-Spülung dient zur Entfernung der im Ofen verbliebenen Öldämpfe. Diese werden vom Crackgas mitgerissen, in Kühlern kondensiert und dann abgeschieden. Anschließend wird der Ofen mit einem inerten Gas gespült, um das Crackgas durch ein nichtbrennbares Gas zu ersetzen (erstes N₂-Spülen). Nach der Kontaktwiederbelebung muß weiterhin der Ofen von Sauerstoff enthaltenden Regenerationsgasen freigemacht werden. Das geschieht wiederum durch Spülen mit einem inerten Gas (zweites N₂-Spülen). Diese Spülzeiten rechnen noch zur unproduktiven Zeit der Wiederbelebung des Katalysators und dürfen daher nur eine möglichst kurze Zeit beanspruchen.

Krackgas-Spülung

Die Spülung des Ofens mit Crackgas erfolgte in einem gesonderten Kreislauf (siehe Skizze 1). Ein Gebläse sorgte für den Umlauf des Gases über Vorheizer, Ofen (bzw. Ofenumgang über Schieber 6), Kühler und Zentrifugalabscheider. Der Gasometer lag im Nebenschluß und diente als Vorratsraum.

Tabelle 7

Spülzeit Min.	Spülgasmenge Nm ³ /h	Abgesch. Ölmenge kg	Strömungs- geschw. im Abscheider m/sec.	Bemerkungen
5	100	5,5	1,0	
10		7,7		
15		8,7		
20		9,2		
5	250	10,2	2,4	
10		11,7		
15		12,0		
5	300	9,6	2,9	Nebelbildung
10		10,3		
15		10,5		
5	400	9,6	3,8	Starke Nebelbildung
10		10,5		
15		10,7		

Der Spüleffekt verläuft asymptotisch, d.h. bei einer gegebenen Menge Spülgas wird nach einer gewissen Zeit ein Maximum an abgetrenntem Öl erreicht. (Tabelle 7). Je größer die Spülgasmenge war, um so schneller gelangte man in die Nähe des Maximums. Jedoch wirkte der Steigerung der Gasmenge eine Erscheinung entgegen, daß nämlich durch die erhöhte Strömungsgeschwindigkeit des Spülgases die Öltropfen in den Zentrifugalabscheidern zu Öl-Nebeln zerstäubt werden. Wurde über die vorhandenen Abscheider (ϕ 200 mm) eine größere Spülgasmenge als 250 Nm³/h geschickt (Strömungsgeschwindigkeit der Gase im Abscheider $> 2,4$ m/sec.), so traten Nebel auf (deutlich erkennbar im Standglas der Abscheider). Diese Öl-Nebel ließen sich nicht abscheiden und gelangten somit wieder in den Kreislauf. Auch bei nebelfreiem Spülen war es notwendig, um das Öl befriedigend abzuscheiden, mindestens drei Zentrifugalabscheider hintereinander aufzustellen.

Mit den vorhandenen Abscheidern wurde somit eine Spülgasmenge von 250 Nm³/h und eine Spülzeit von 10 Minuten als beste Bedingung für das Krackgas-Spülen gefunden. Es ist allerdings zu erwarten, daß bei geeigneten Abscheidern von größerem Durchmesser durch Anwendung größerer Spülgasengen eine kürzere Zeit für das Krackgas-Spülen zu erreichen ist.

Inertgas-Spülung

Das erste und zweite N₂-Spülen des Ofens konnte in der Versuchsanlage nur über den Regenerationskreislauf vorgenommen werden. Da aus der Netzleitung nur begrenzte Mengen Stickstoff zur Verfügung standen, konnte eine direkte Ofenspülung im geraden Durchgang aus Mangel an inertem Gas nicht vorgenommen werden. Die Spülversuche innerhalb des Regenerationskreislaufes wiesen jedoch daraufhin, daß zur Spülung im Kreislauf eine zweifache Menge des Kreislaufvolumens an Stickstoff genügte. Das ließ darauf schließen, daß in einer technischen Anlage man mit einer zwei- bis dreifachen Menge Inertgas, die dem Ofenvolumen entspricht, zu rechnen hat.

Ausblick

Wir betrachten die Versuche des katalytischen Krackens im Festbett außer der Kontaktentwicklung als abgeschlossen, da wir glauben, durch die Versuchsergebnisse der 1. n-Anlage genügend Unterlagen für technische Planungen in der Hand zu haben.

Die vor einem Jahr aufgenommenen Versuche über ein anderes Verfahrensprinzip beim katalytischen Kracken, nämlich das Schleusenverfahren, lassen erwarten, daß sich das letztere dem Festbettkracken als überlegen erweisen wird.

Aus diesem Grunde wird zur Zeit in der Versuchsanlage Me 56 an Stelle des Festbettofens unter Beibehaltung fast aller Apparaturen ein Schleusenofen von etwa gleichem Reaktionsraum errichtet, um auch dieses Verfahren im halbertechnischen Maßstabe bearbeiten zu können.

Zusammenfassung

Das katalytische Krackverfahren mit fest angeordneten Katalysator "Festbett-Verfahren" wurde in der halbertechnischen Versuchsanlage Me 56 durchgeführt. Die einzelnen Arbeitsgänge wurden bereits durch eine Automatik abgewickelt.

Der reinen Krackung von Mittelölen wurden nur wenige Versuche gewidmet, da Öle und Kontakt nicht den Anforderungen entsprachen.

Ausgiebig wurde die Wiederbelebung des Kontaktes studiert und dabei die Zündvorgänge am verkokten Kontakt geklärt.

Die Regenerationsversuche ergaben, daß technisch sicher ohne Schädigung des Kontaktes allein eine drucklose Kreislaufregeneration arbeitet, wenn größere Koksmengen als 1 Gew.-% bezogen auf den Kontakt abzubrennen sind, dabei muß für eine Abscheidung des entstehenden Wasserdampfes gesorgt werden.

Bei Koksmengen kleiner als 1 % ist eine Kontakt-Wiederbelebung mit reiner Luft im geraden Durchgang vorteilhafter. Jedoch ist zur Zeit bei unserer Betriebsweise für eine technische Anlage eine Kontaktverkokung von > 2 % zu erwarten.

Die zur Regeneration benötigten Gasmengen und erforderlichen Zeiten wurden bestimmt.

Schließlich waren die Ofenspülungen Gegenstand der Versuche.



Verteiler:

Herrn Dir. Dr. Bütetisch

" Dir. Dr. v. Staden

" Dir. Dr. Strombeck

" O. I. Keinke

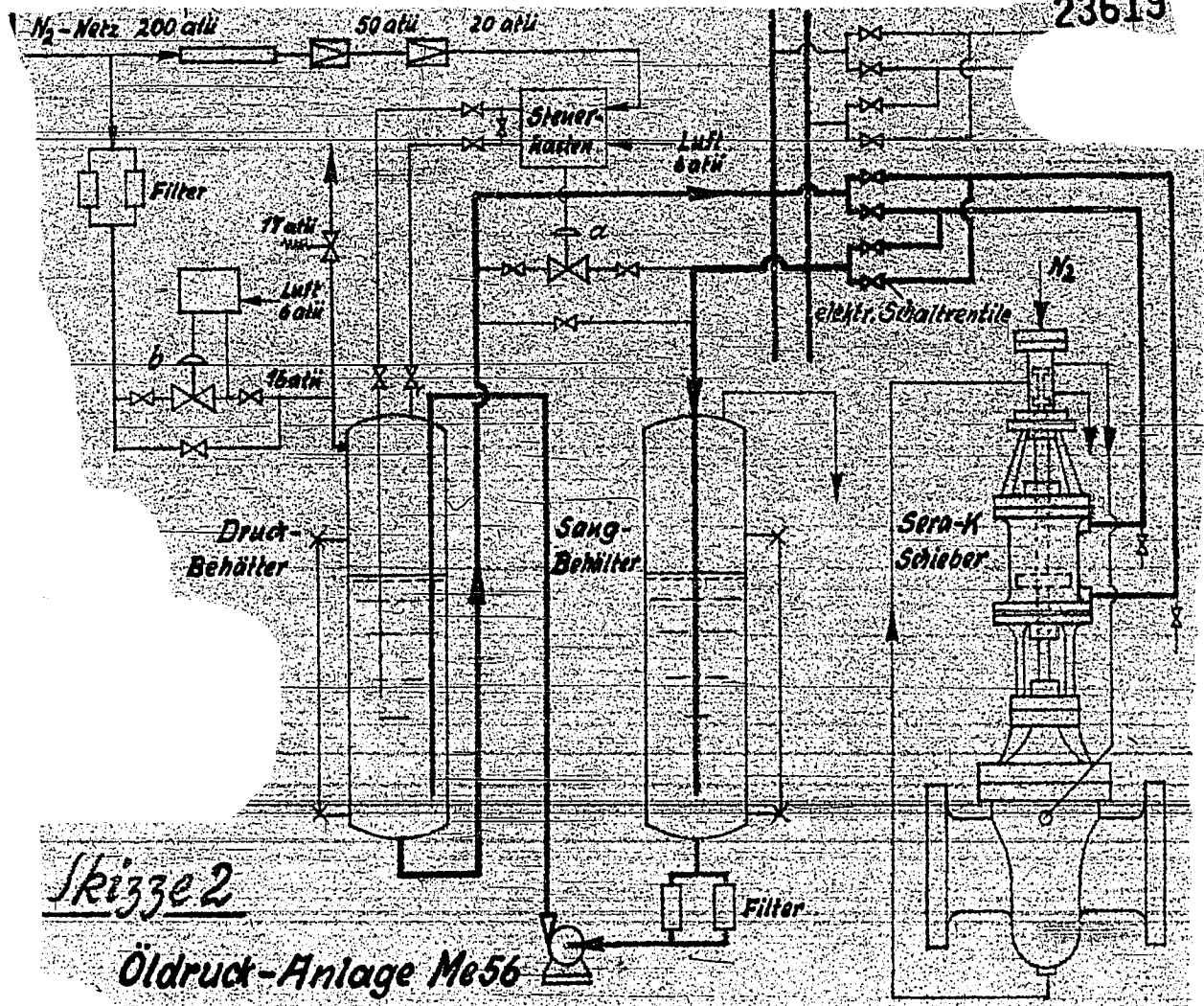
Herrn O. I. Dr. Sackmann/D. I. Otto

Herrn Dr. Langheinrich

Versuchslabor. 4 x

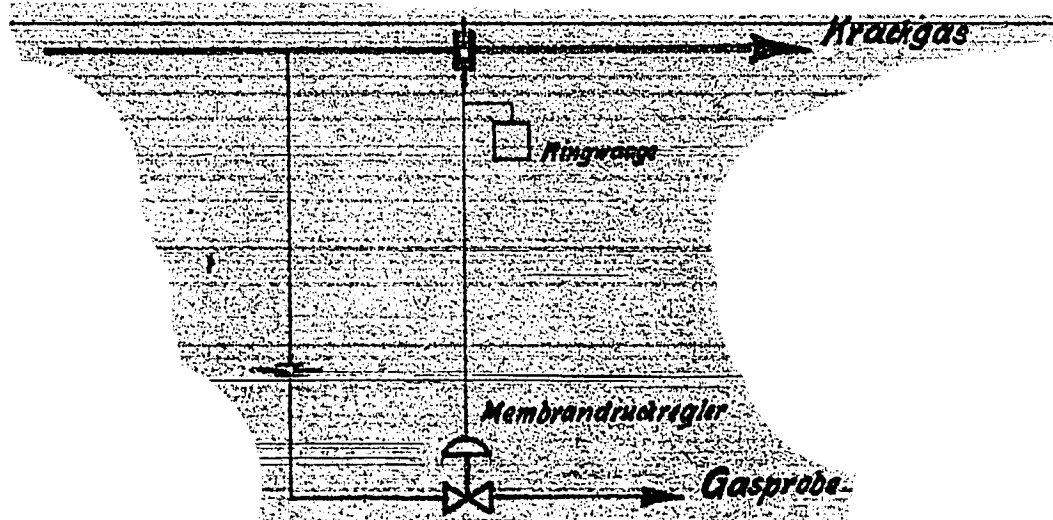
Verfasser 2 x

Reserve



Skizze 2

Öldruck-Anlage Me56



Selbsttätiger Gasprobenehmer

Skizze 3