

Geheim!

127001491

HAUPTLABORATORIUM
Abt. Versuchslabor
A-Nr. 35/43 d

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 83 RSIGB.
 2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postförderung als „Einschreiben“.
 3. Aufbewahrung unter Aufsicht des Empfängers unter gesichertem Verschluss.
- Herstellung von Toluol aus Heptan

Leuna Werke, den 7. 4. 1943

30/402
3042-127

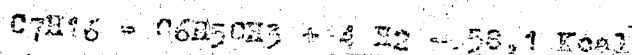
(Versuch einer Beschreibung und Beurteilung des Ruhrchemie-Verfahrens an Hand der bisherigen erfolgten Literatur- und Patentveröffentlichungen)

als günstiges Toluol-Herstellungsvorgehen wird von der Ruhrchemie die Aromatisierung von Heptan vorgeschlagen. Da die Toluolherstellung in letzter Zeit besonderes Interesse gewonnen hat, soll hier eine kurze Beschreibung und kritische Beurteilung dieses Verfahrens auf Grund der uns zugänglichen Veröffentlichungen und Patente erfolgen.

Ein Rückschluß auf die Arbeitsweise schien zunächst dadurch möglich zu sein, daß wir durch einen im Jahre 1939 erfolgten Besuch von Herrn Dr. Dr. Harold bei der Ruhrchemie Kenntnis von einer halotechnischen Versuchsanlage zur Herstellung von Toluol erhielten. Diese Versuchsanlage sollte in 2 Stufen arbeiten und zwar in der ersten Stufe drucklos bei 600° und in der zweiten Stufe bei niedrigerer Temperatur unter fast völligem Druck wahrscheinlich in Gegenwart von Katalysatoren. Diese Bedingungen entsprechen dem in der ersten Stufe bei 600° eine Bildung von gasförmigen olefinischen Kohlenwasserstoffen bewirkt, die dann in einer zweiten Stufe bei 500-540° und 40-70 atm ein solches Verfahren neben Toluol einen hohen Prozentsatz an anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen polymerisiert und dehydriert werden. Da jedoch ein solches Verfahren neben Toluol einen hohen Prozentsatz an anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen liefert, läßt sich auf diese Art und Weise wohl kaum eine günstige Toluolausbeute erzielen. Wir glauben deshalb, daß die Ruhrchemie zuzeit diesen Weg nicht mehr beschreitet.

Es wurde nun versucht, an Hand der Patente und Anmeldungen der Ruhrchemie (von der Ruhrchemie ist in den Fachzeitschriften bisher keine Beschreibung eines Toluol-Herstellungsvorganges erfolgt*) näheres über das heute von ihnen angewendete Verfahren zu ermitteln. Die weitere Beurteilung eines solchen Verfahrens soll dann auf Grund amerikanischer, holländischer und russischer Veröffentlichungen und der Patentliteratur erfolgen.

Die in den Patenten der Ruhrchemie aufgeführten Beispiele lassen erkennen, daß es sich bei den hier vorgeschlagenen Verfahren um das bereits seit 1936 vorwiegend aus amerikanischen und russischen Veröffentlichungen und Patenten bekannte sogenannte "Aromatisierungs-Verfahren" (auch Cyclisierungs-Verfahren genannt) paraffinischer Kohlenwasserstoffe handelt, das z. B. für Heptan durch folgende Reaktionsgleichung gekennzeichnet werden kann:



Die Reaktion ist sehr stark endotherm: 58,1 Kcal pro kg umgesetztes C_7H_{16} . Im Gegensatz zum oben aufgeführten 2-Stufen-Verfahren wird ausschließlich eine Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit gleicher C-Zahl wie in paraffinischen Molekülen ohne vorhergehende Spaltung des paraffinischen Kohlenwasserstoffs erreicht. Bezüglich der hierbei wahrscheinlich von der Ruhrchemie angewendeten Bedingungen konnte folgendes ermittelt werden:

Belastung: 0,1 v/v/h

Temperatur: 400 - 540°, vorwiegend 450 - 520°. Die Temperatur wird zweckmäßiger Weise im Laufe einer Reaktionsperiode über den oben angegebenen Bereich entsprechend dem allmählichen Abklingen des Kontaktes gesteigert.

Druck: drucklos. Durch Anwendung von Unterdruck kann die Reaktionstemperatur herabgesetzt und die Ausbeute erhöht werden.

Kontakt: Aluminiumoxyd-Chromoxyd. Evtl. mit Zusätzen von Co, Ni, Mn oder Th.

* Von Prof. Martin wurden lediglich in einem zusammenfassenden Referat über die Entwicklung der Kohlenwasserstoff-Synthese im Jahre 1939 in der Chemischen Fabrik die amerikanischen Ergebnisse der Aromatisierung kurz gestreift.

Das Verfahren ist diskontinuierlich, da während der Reaktion laufend hochmolekulare kohlenstoffhaltige Ablagerungen auf dem Katalysator abgeschieden werden, die dann in einer Wiederbelebensperiode durch Abbrennen mit Luft oder O₂-haltigen Gasen entfernt werden müssen. Die Angaben über die Länge der Reaktions- und Wiederbelebensperiode schwanken derartig, daß hiernach irgendwelche nähere Angaben unmöglich sind. Einen Anhalt gibt dagegen die Koksbildung. Sie beläuft sich auf 1 - 2 Gew%, bez. auf eingesetztes Heptan bei einer Toluolbildung von 30 - 35 % im einmaligen Durchgang. Nach unseren Erfahrungen mit ähnlichen diskontinuierlichen Prozessen (T 52, HF- und KK-Verfahren) dürfte damit auch bei der vorgesehenen niedrigen Belastung maximal eine Reaktionszeit von 20 - 30 Std. möglich sein. Der Chromkontakt scheint gegen die Regeneration empfindlicher als der HF- oder KK-Kontakt zu sein. Er soll nach Möglichkeit nicht völlig ausregeneriert werden, da sonst seine Aktivität nachläßt. Evtl. ist auch vor Beginn der Reaktionsperiode eine Reaktivierung mit Hilfe von Wasserstoff erforderlich.

Als Ausbeute wurden in älteren Patentanmeldungen der Ruhrchemie 70 % Toluol und 30 % Wasserstoff und gasförmige Kohlenwasserstoffe, einschließlich anderer Nebenprodukte, bekanntgegeben. In den späteren Anmeldungen werden nur die Ausbeuten für eine Kogasin-Fraktion von 80 - 200° angegeben. Hierbei soll eine Ausbeute von ca. 91 % an flüssigen Produkten erhalten werden. Der Aromatengehalt im Anfall beträgt ca. 33,5 %. Das Gas soll zu 90 Vol% aus Wasserstoff bestehen. Bei (rechnerischer) restlicher Überführung in Aromaten würden also nach diesem Beispiel folgende Ausbeuten zu erreichen sein: 77 % Aromaten und 23 % Gas + Koks. Hierbei sind also die gebildeten nichtaromatischen flüssigen Crackprodukte unberücksichtigt geblieben. Damit würde auch in diesem Fall die angegebene Aromatenausbeute annähernd mit der beim n-Heptan aufgeführten Toluolausbeute übereinstimmen.

Eine Nachprüfung der Verfahrensbedingungen und -ergebnisse der Ruhrchemie an Hand von amerikanischen, holländischen und russischen Veröffentlichungen ergab, daß diese durchaus zutreffen können. Jedoch muß auch bei den anderen Stellen berücksichtigt werden, daß die bis-her in sämtlichen Veröffentlichungen beschriebenen Ergebnisse nur in den allerkleinsten Versuchsanordnungen (15-cm-Kontaktraum) erzielt wurden. Infolge des hohen Wärmeverbrauches der Reaktion und der schwierigen Wärmeübertragung, besonders bei den niedrigen Belastungen und geringen Strömungsgeschwindigkeiten im Ofen, muß beim Übergang in technische Ausmaße ein Rückgang der Ausbeute erwartet werden. Die Ermittlung der Ausbeute geschah meistens nur durch Messung der Gasmenge und durch Bestimmung des Wasserstoff-Kohlenwasserstoff-Verhältnisses im Gas. Dagegen wurde in fast allen Fällen das Auftreten von flüssigen Spaltprodukten, z.B. C₅ und C₆ Kohlenwasserstoffen, sowie der in dem flüssigen Anfall gelösten Kohlenwasserstoffe, nicht berücksichtigt. Beim Auftreten von Methan und Äthan im Gas muß aber eine Bildung von flüssigen Spaltprodukten unbedingt angenommen werden. Deshalb dürften auch besonders die von den Amerikanern angegebenen sehr hohen Ausbeutezahlen meistens zu günstig sein.

Die in den Veröffentlichungen angegebenen Belastungen sind sehr verschieden. Eine niedrige Belastung von 0,1 v/v/h erweist sich immer dann als notwendig, wenn auf einen hohen Toluolgehalt bei einmaligem Durchgang und auf einen praktisch olefinfreien Anfall gearbeitet werden soll. Bei hohen Belastungen wird neben Toluol fast ebensoviel Heptan gebildet. Nach Angaben von Grosse erhält man die besten Ausbeuten, wenn man bei hohen Durchsätzen (0,8 - 4,0 v/v/h)

und Nachführung des nicht aromatisierten Produkts, arbeitet. Grosse will auf diese Art und Weise bei einer Belastung von 3,7 v/v/h sogar eine Ausbeute von über 90 % der Theorie an Toluol erreicht haben. Ebenso hoch belaufen sich auch die Ausbeute-angaben der Holländer Hoog, Terkops und Zuidervog, die bei niedrigerer Belastung und einer Toluolbildung von 30 - 35 % bei einmaligem Durchgang ebenfalls eine Ausbeute von 90 % der Theorie für möglich halten. Im Gegensatz dazu ergaben die Nachprüfungen der amerikanischen Ergebnisse mit n-Heptan durch Koch (H. T. Mohrheim), der bei einer Toluolbildung von 30 % in einmaligem Durchgang nur eine Ausbeute von ca. 75 % an Toluol eigenhändig erzielt werden konnte (also nur ca. 60 % der theoretisch möglichen Toluol-Ausbeute), jedoch dürfte Koch damals bei seinen Versuchen da ihm noch die entsprechenden Kontakterfahrungen auf diesem Gebiete fehlten, wohl zu schlechte Kontakte verwendet haben. Nach Heranziehung der zahlreichen russischen Arbeiten über dieses Verfahren ergibt sich auch bei kritischer Beurteilung, daß abzüglich der im Flüssigen infolge noch vorhandener Spaltprodukte bei solchen Kleinversuchen eine Ausbeute von ca. 85 % der Theorie (d.h. 78 % Toluol, bez. auf eingesetztes Heptan) durchaus möglich ist.

Über die Art der technischen Durchführung des Verfahrens bei der Ruhrchemie wurden keine Angaben gefunden. Nach eigenen Erfahrungen speziell beim HT- und T 52-Prozess dürfte sich diese jedoch verhältnismäßig schwierig gestalten. Für die Reaktion kommt wohl infolge der stark negativen Wärmetönung und der Temperaturempfindlichkeit der Reaktion (am Spaltung und damit hohe Koksbildung zu vermeiden) nur ein beheizter Ofen in Frage.

Bei einem unbeheizten Ofen (Schachtofen) würde bei einer Toluolbildung von 30 % schon ein Temperaturabfall von ca. 257°C auftreten. Wahrscheinlich würde sich aber auch bei einem beheizten Ofen infolge der niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten bei den vorgesehenen niedrigeren Belastungen der Ruhrchemie eine Überhitzung des Produktes in der Nähe der Wand nicht vermeiden lassen, so daß in technischen Maßstab schlechtere Ausbeuten und infolge höherer Koksabblagerung kürzere Reaktionsperioden (wahrscheinlich nur 4 - 8 Std.) zu erwarten wären. Berücksichtigt werden, daß bei der Anwendung des Verfahrens, z.B. auf eine Heptan-Fraktion aus petrochemischem Erdöl, diese neben Heptan und 6-Ring-Naphthenen auch einen merklichen Prozentsatz an 5-Ring-Naphthenen besitzt. Die Zusammensetzung der Heptan-Fraktion 88 - 102° würde etwa folgende sein: Heptan-Fraktion: 13 %, bez. auf Bz bis 165 (2,5 %, bez. auf Rohöl).

5 des Kohlenwasserstoffs in der Heptanfraktion. Werte aus rektifizierter Dest. in analyt. Kolonne (Jantzen) Siedepunkt 0°C.

Heptan	26,1	93,4
ca. 10% Heptan (Xthylpentan)	31,7	89,7 bzw. 91,8 (93,3)
ca. 10% Heptan	36,0	86,3
ca. 10% Heptan	44,5	88° u. 90,5 - 93°
ca. 10% Heptan	47,5	93 - 99

Die bisher angegebene Toluol-Ausbeute gilt nur für die Verwendung von reinem Heptan. Nach unseren Erfahrungen beim HF-Prozeß, wo die Anwendung der drucklosen Aromatisierung auf eine Benzin-Fraktion im Siedebereich von 80 - 165° versucht wurde, ist wahrscheinlich durch den Gehalt an 5-Ring-Naphthenen⁴⁾ mit einer höheren Koksbildung als beim reinen Heptan und auch mit einer Anreicherung von Nebenprodukten im Toluolsiedebereich zu rechnen. Unter der Voraussetzung, daß sich die gesamte Heptan-Fraktion in dem beschriebenen Verfahren verarbeiten läßt, wäre bei einer Verarbeitung von 100.000 jato Rohöl maximal eine Erzeugung von 1.800 jato Toluol möglich.

Zum Schluß soll noch ein kurzer Überblick über die Patentlage auf dem Aromatisierungsgebiet gegeben werden. Die Grundpatente über dieses Verfahren (siehe Zusammenstellung der Patente) sind im Besitz der Universal Oil Products (Ital.P. 351.078, 352.747). Diese Gesellschaft besitzt weitaus die meisten Patente auf diesem Gebiet. Andere amerikanische Patentinhaber sind die Standard Oil, die Philipps Petroleum Co., die Shell Development Co. In Deutschland wurden bisher nur von der I.G. und Ruhrchemie Patente angemeldet. Von der Ruhrchemie ist uns bisher nur ein erteiltes Patent bekannt, dagegen laufen mehrere Anmeldungen, gegen die von uns bisher in allen Fällen Einspruch erhoben worden ist. Da jedoch seit Kriegsausbruch die Möglichkeit besteht, Patente geheim anzumelden, kann die unten aufgeführte Zusammenstellung der Ruhrchemie-Patente und -Anmeldungen unvollständig sein. Außerdem besitzt die Bataafsche Petroleum noch einige Patente auf diesem Gebiet.

Zusammenfassung

Es konnte folgendes als wahrscheinlich über das heute von der Ruhrchemie ausgeübte Toluol-Herstellungsverfahren aus Heptan ermittelt werden.

Das Heptan wird drucklos bei niedrigen Belastungen und 460 - 520° über Al₂O₃-CrO₃ Kontakte aromatisiert. Es sind Ausbeuten von 65 - 75 Gew% bez. auf eingesetztes Heptan möglich. Das Verfahren ist diskontinuierlich, da sich während der Reaktion koksähnliche Ablagerungen auf dem Katalysator bilden. Bei einer technischen Durchführung des Verfahrens treten die uns bereits vom T 52-, HF- und KK-Verfahren bekannten Schwierigkeiten für solche diskontinuierliche Prozesse auf, die durch den außerordentlich hohen Wärmeverbrauch während der Reaktion (581 Kcal/kg bei 100 %igem Umsatz) noch verstärkt werden.

Herrn Dir. Dr. Bütetisch
" " v. Staden
" " Herold
Hauptlabor 3 x
AWP

⁴⁾ Nach Literaturangaben werden die Cyclopentane langsam, vorwiegend unter Bildung von Olefinen, dehydriert.