

30/40-132

Dr. Welz, Dr. Barkow

Herstellung von Toluol durch ka-  
talytischen Abbau höher siedender  
aromatischer Kohlenwasserstoffe

30/402

AROMATICS  
30/402

132001504

HAUPTLABORATORIUM  
Versuchsgruppe Me 219  
Ber.Nr.474/44e

Leuna Werke, Oktober 1944

### Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 StGB.
2. Weitergabe nur verschlossen bei Postbeförderung als „Einschreiben“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

Dr. Welz, Dr. Barkow

Herstellung von Toluol durch katalytischen Abbau  
höhersiedender aromatischer Kohlenwasserstoffe

Le

132601505

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A) Aufgabestellung	3
B) Chemismus des Verfahrens und Versuche mit reinen aromatischen Kohlenwasserstoffen	4
C) Herstellung von Toluol aus Witolrückstand	6
1.) Kontakte auf Aluminiumoxydbasis	7
2.) Kontakte auf Aluminiumsilikatbasis	10
D) Abbau von xylolfreiem Witolrückstand, über 165° siedenden HF-Rückstand und Lösungsbenzol	12
E) Reinigung des nach dem Still'schen Innenabsaugverfahrens gewonnenen Toluols mit Hilfe des HF-Verfahrens	14
F) Zusammenfassung	14

A) Aufgabestellung

Im Rahmen der Bestrebungen zur Sicherstellung der Toluolverversorgung Deutschlands wurde uns die Aufgabe gestellt, ein Verfahren auszu-  
arbeiten, um aus über dem Toluol siedenden aromatischen Kohlen-  
wasserstoffen durch Abspaltung von Alkylgruppen Toluol herzustellen.  
Nach den uns bisher bekannten Vorschlägen aus Berichten, Pa-  
tenten oder Veröffentlichungen wurde diese Abspaltung von Alkyl-  
gruppen bei mehrfach alkylierten Benzolkohlenwasserstoffen druck-  
los mit oder ohne Katalysator meistens bei sehr hohen Temperaturen  
(ca. 600°) vorgenommen. Wenn Katalysatoren dabei zur Anwendung  
kommen, so besteht neben der hohen Temperatur der Hauptnachteil  
einer solchen Arbeitsweise in einer hohen Koksbildung auf dem Kata-  
lysatör, sodaß ein solches Verfahren nur diskontinuierlich und mit  
sehr kurzen Reaktionsperioden durchgeführt werden könnte. Außerdem  
dürfte durch die hohe Temperatur auch die Produktverteilung un-  
günstig beeinflusst werden. Durch Anwendung eines besonders spezi-  
fisch wirkenden Katalysators, nämlich Aluminiumchlorid, konnte  
zwar auch bei tieferen Temperaturen (150 - 250°) gearbeitet werden.  
Die Anwendung eines solchen Kontaktes scheiterte jedoch an dem  
außerordentlich hohen Katalysatorverbrauch und dem hohen Ausbeute-  
verlust durch Nebenreaktionen (Bildung von hochsiedenden Aromaten).

Vor einiger Zeit wurde von uns bereits ein Verfahren zur Herstellung  
von Hochleistungsbenzinen mit über 70 % Aromaten aus im Mittelöl-  
bereich siedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie sie z. B.  
als Destillationsrückstand beim HF-Prozeß anfallen, entwickelt  
(siehe Bericht B 423/43). Dieses sogenannte "Arobinverfahren" er-  
beitet kontinuierlich und wird in Gegenwart von Wasserstoff bei ei-  
nem Druck von 200 atü und 400 - 420° über einen synthetischen Alu-  
miniumsilikat-Katalysator mit einem geringen Molybdänmengen-  
gehalt durchgeführt. Die Bildung von Nebenprodukten ist dabei denkbar ge-  
ring, da Methan fast überhaupt nicht und vom Äthan, Propan und Bu-  
tan nur 12 - 14 % (bezogen auf Umsatz) gebildet werden. Wenn dieses  
Verfahren zunächst auch nicht darauf zugeschnitten war, einen be-  
stimmten aromatischen Kohlenwasserstoff in reiner Form zu gewinnen,  
so sollte doch überprüft werden, ob es für diesen Zweck geeignet  
ist oder wenigstens inwieweit die bei der Ausarbeitung mit ver-  
schiedenen Kontakten und unter verschiedenen Arbeitsbedingungen  
gesammelten Erfahrungen zur Herstellung von Toluol ausgenutzt  
werden können. Das Ziel war also, auch für die Toluolgewinnung  
zu einer kontinuierlichen, ähnlichen günstigen Arbeitsweise wie  
beim Arobinverfahren zu kommen, bei der das Toluol aus dem An-  
fall möglichst durch einfache Destillation in der gewünschten rei-  
nen Form abgetrennt werden kann. Außerdem sollte versucht werden,  
auch die HF- bzw. DHD-Fahrweise zur Lösung der Aufgabe heranzu-  
ziehen. Als Ausgangsmaterial sollten vor allen Dingen der bei der  
Witolherstellung in Waldenburg anfallende, über dem Toluol siedende  
Destillationsrückstand, ein über dem Benzolbereich (über 165°) sie-  
dender Destillationsrückstand aus dem HF-Prozeß in Moosbierbaum,  
ein als Lösungsbenzol bezeichnetes Gemisch höher alkylierter Benzol-  
kohlenwasserstoffe aus dem Kokereiter und einige reine Kohlen-  
wasserstoffe dienen.

Außerdem sollte versucht werden, mit Hilfe des HF-Verfahrens aus einer nach dem Stillchen Innenabsaugverfahren hergestellten Toluolfraktion reines Toluol zu gewinnen. Obwohl diese Untersuchungen nicht zu der vorher beschriebenen Aufgabe gehören, sollen sie mit in den Bericht einbezogen werden, da sie eine weitere Möglichkeit zur Steigerung der Toluolgewinnung darstellen.

B) Chemismus des Verfahrens und Versuche mit reinen aromatischen Kohlenwasserstoffen

Es war zu erwarten, daß bei der Abspaltung von Alkylgruppen aus mehrfach alkylierten Benzolkohlenwasserstoffen oder solchen mit einer langen Seitenkette in Abwesenheit von Wasserstoff und hydrierend wirkender Katalysatoren zunächst ungesättigte Spaltstücke gebildet werden, die teilweise durch Polymerisation in hochmolekulare wasserstoffarme Kohlenwasserstoffe umgewandelt und dem Katalysator mit einer Koksschicht überziehen würden. Deshalb war für die fortlaufende Durchführung dieser Reaktion neben einer starken Spaltwirkung auch eine hydrierende Wirkung erforderlich, die allerdings so abgestimmt sein muß, daß nur die Ungesättigten, auf keinen Fall aber die Aromaten anhydriert werden. Außerdem ist bei Vorhandensein mehrerer am Benzolring sitzender Alkylgruppen bedingungslos ein Unterschied bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit besteht, die für die Abspaltung der ersten gegenüber der zweiten Alkylgruppe usw. erreicht wird. So mußte z. B. beim Xylol die erste CH<sub>3</sub>-Gruppe wesentlich schneller abgespalten werden als die nächste CH<sub>3</sub>-Gruppe aus dem primär entstandenen Toluol, da sonst das Benzol ebenfalls ein Hauptprodukt der Reaktion sein würde.

Durch einzelne orientierende Versuche mit einigen reinen aromatischen Kohlenwasserstoffen, nämlich Toluol, Xylol, Pseudocumol, Tetralin (siehe Tabelle I) sollte festgestellt werden, wie weit die oben behandelten Voraussetzungen erfüllt werden. Als Kontakt wurde ein mit 1 % Molybdäntrioxyd versehenes Aluminiumoxyd und ein Arobinokontakt (Aluminiumsilikat - 1 % Molybdäntrioxyd) verwendet. Die Versuchsbedingungen wurden bis auf die Temperatur gleich gehalten. Letztere wurde jeweils dem Kontakt angepaßt, d. h. für den Arobinokontakt eine tiefere Temperatur von 200 - 220 °C und für den Aluminiumoxydkontakt eine höhere Temperatur von 250 - 300 °C gewählt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß beim Toluol, Xylol und Pseudocumol die Anhydrierung des Benzolringes geringfügiger ist, und zwar beim Arobinokontakt bei tiefer Temperatur weitaus geringer als beim Aluminiumoxydkontakt höherer. Bei dem letzteren Kontakt war die auf den Benzolring ausgeübte Hydrierwirkung umgekehrt geringer, je niedriger der betreffende aromatische Kohlenwasserstoff siedete. Überraschenderweise war dagegen bei solchen aromatischen Kohlenwasserstoffen, die durch Entalkylierung höher siedender aromatischer Kohlenwasserstoffe gebildet wurden, die Anhydrierung des Benzolringes umso stärker, je mehr Alkylgruppen abgespalten wurden. Man mußte also annehmen, daß eine Anhydrierung des Benzolwasserstoffes erfolgt, die durch Entalkylierung gebildet werden. Anhydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe im gleichen oder höheren Molekulbereich wie die als Ausgangsmaterial verwendeten Kohlenwasserstoffe wurden nicht beobachtet.

Als Hauptspaltprodukte treten solche auf, die durch Abspaltung einer Methylgruppe gebildet wurden. So war z. B. beim Xylol das Toluol und beim Pseudocumol das Xylol das Hauptreaktionsprodukt. Die Abspaltung der CH<sub>3</sub>-Gruppe ging umso leichter vor sich, je

mehr Alkylgruppen am Benzolring vorhanden waren, da der Aufspaltungsgrad, der beim Pseudocumol erreicht wurde, wesentlich größer war als der beim Toluol erreichte.

Bei den Silikatkatalysatoren war neben der Spaltung vor allen Dingen eine starke Disproportionierung der Kohlenwasserstoffe festzustellen, auf die später näher eingegangen werden soll.

Anders als die bisher besprochenen 3 Kohlenwasserstoffe verhielt sich das Tetralin. Hier war z. B. beim Arobinkontakt die auf den Benzolring ausgeübte Hydrierung schon ziemlich beträchtlich und vor allen Dingen höher als bei den Kontakten auf Aluminiumoxydbasis. Außerdem stellte bei diesem Ausgangsprodukt das Benzol das Hauptreaktionsprodukt der durch Spaltung entstandenen aromatischen Kohlenwasserstoffe dar, während die Ausbeute an Trimethylbenzol bzw. Athyltoluol wesentlich geringer war.

Um ein besseres Bild über den unterschiedlichen Reaktionsmechanismus bei Aluminiumoxyd- und Aluminiumsilikatkatalysatoren zu bekommen, wurden mit dem letzteren Kontakt noch einige Versuche mit Xylol als Ausgangsprodukt auf eine möglichst hohe Toluolausbeute durchgeführt (siehe Tabelle 2). Mit diesem Ausgangsprodukt konnte eine Toluolausbeute von 51 - 53 Gew. % Gesamttoluol erreicht werden, bei 45 % (bezogen auf Umsatz) durch Destillation gewinnbarem Toluol mit hohem Reinheitsgrad. Aus den Versuchsergebnissen ließen sich zwei charakteristische Unterschiede zwischen dem Aluminiumoxyd- und Silikatkontakt erkennen.

- 1.) Unterschiedliche Gaszusammensetzung. Über Aluminiumoxydkatalysatoren wurde hauptsächlich durch Abspaltung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe Methan gebildet. Damit verlief die Reaktion in der zunächst angestrebten Richtung. Bei den Silikatkatalysatoren schien das gegen, soweit sich dies aus den Kleinfenversuchen erkennen ließ, mehr Propan und Butan gebildet zu werden. (Näheres über die Gasverteilung beim Witolrückstand Seite 8 und 9.)
- 2.) Die Bildung einer größeren Menge von über dem Xylol siedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen war nur beim Silikatkontakt festzustellen. Sie betrug ungefähr 30 - 40 % (siehe Tabelle 3 über die Rückführungsanalysen). Es handelte sich hierbei hauptsächlich um aromatische Kohlenwasserstoffe, die ein C-Atom mehr als das Xylol enthalten. Das läßt für die Silikatkatalysatoren folgenden Reaktionsmechanismus als den wahrscheinlichsten erscheinen. Die Hauptmenge an Toluol wird durch Disproportionierung von Xylol in Toluol und Trimethylbenzol gebildet. Letztere sind, wie sich aus der Tabelle 1 bei Pseudocumol ergibt, schon wesentlich leichter spaltbar als das Xylol. Sie werden deshalb teilweise gespalten, teilweise dagegen durch Disproportionierung in Xylol und Tetramethylbenzol übergeführt werden. Unter der Voraussetzung, daß die alkylierten Benzole umso leichter spaltbar sind, je höher sie siedend, wird die Spaltung im wesentlichen bei den höhersiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen zu erwarten sein.

Da der Silikatkontakt über eine starke isomerisierende Wirkung verfügt, muß außerdem angenommen werden, daß bei jedem mehrfach alkylierten Benzol auch alle isomeren aromatischen Kohlenwasserstoffe nebeneinander gebildet werden, soweit dies thermodynamisch möglich ist, wobei wiederum die mit längerer

Seitenkette am leichtesten spaltbar sein dürften. Dies würde auch eine Erklärung für die über dem Katalysator so außerordentlich geringe Methanbildung bedeuten, denn die Abspaltung einer CH<sub>3</sub>-Gruppe trat sowohl beim Xylol wie bei den höhersiedenden Alkylbenzolen nur in sehr geringem Maße auf.

Zur Veranschaulichung der bei den einzelnen aromatischen Kohlenwasserstoffen zu erwartenden Ausbeuten wurde die für die Entmethylierungsreaktion theoretisch mögliche Toluolausbeute in Abhängigkeit vom Molekulargewicht dargestellt (siehe Kurvenblatt). Es ergab sich mit steigendem Molekulargewicht eine starke Verminderung der Ausbeute, die pro CH<sub>3</sub>-Gruppe 5 - 10 % beträgt. Berücksichtigte man außerdem, daß die theoretischen Ausbeuten praktisch nie erreicht werden können, sondern pro CH<sub>3</sub>-Gruppe ein gewisser Ausbeuteverlust einzusetzen ist, der in dem Kurvenblatt, z. B. mit 15 % pro CH<sub>3</sub>-Gruppe eingesetzt wurde, so ergibt sich ein noch ungünstigeres Bild (siehe Kurve 2). So steigt z. B. der Ausbeuteverlust bei der Verwendung von Tetramethylbenzol statt Xylol um über 30 %. Danach wären Benzolkohlenwasserstoffe mit mehr als 3 Alkylgruppen für die Herstellung von Toluol als nicht mehr besonders geeignet anzusprechen.

**C) Herstellung von Toluol aus Witolrückstand**

Als Ausgangsprodukt für eine spätere technische Durchführung des Verfahrens stand zunächst in großen Mengen der Witolrückstand zur Verfügung. Mit ihm wurden deshalb auch die Kontaktstudien durchgeführt. Der Witolrückstand ist ein bei der Toluolherstellung aus Benzol und Methanol in Waldenburg anfallender, über dem Toluol siedender Destillationsrückstand. Er besteht aus einem Gemisch von aromatischen Kohlenwasserstoffen in einem Siedebereich von 130 - 300° und ist durch folgende analytische Daten gekennzeichnet:

d<sub>20</sub> = 0,889, A.P. +20, Olefine - Aromaten 100 Vol. %, Bronzahi 2,3

Engler-Analyse	132	140	150	166	170	180	190	200	220	240
	4,0	33,5	54,5	65,0	71,0	75,5	78,0	83,0	88,0	

	260	280	297
	92,0	96,0	99,0

Elementaranalyse: 90,39 % C, 9,59 % H, 0,1 % S, 0,16 % N

oberer Heizwert 10 341 Kcal  
 unterer " 9 823 " Molgew. 118

Seine Zusammensetzung wurde durch Feinfraktionierung in der Jantzen-Kolonne und aus den Refraktionen der hierbei erhaltenen Fraktion bestimmt (siehe Tabelle 4). Danach besteht der Witolrückstand in seiner Hauptmenge aus Xylol (46,6 %). Der Prozentgehalt der anderen aromatischen Kohlenwasserstoffe nimmt mit steigendem Siedepunkt ab, z. B. Trimethylbenzol ca. 16 %, Durol 5 % auch noch etwas Toluol (ca. 7 %) in ihm enthalten. Der Prozentsatz an Aromaten mit längerer Seitenkette, Äthylbenzol, Propylbenzol, ist sehr gering (unter 5 %).

Schon die ersten Tastversuche zeigten, daß die Verhältnisse bei der Herstellung von Toluol wesentlich schwieriger lagen als beim Arobinverfahren und daß deshalb wieder ein eingehendes Studium der in Frage kommenden Kontakte bei verschiedenen Arbeitsbedin-

gungen erforderlich war. Hierfür wurden nur Kontakte auf Basis Aluminiumoxyd oder Aluminiumsilikat verwendet, da diese beiden Komponenten auf Grund der im HF-, KK- und Arobinverfahren gesammelten Erfahrungen zur Abspaltung der Alkylgruppe besonders geeignet sein mußten. Die zusätzliche Hydrierkomponente auf dem Katalysator wurde so ausgewählt, daß bei einer Koksabscheidung auf dem Katalysator eine Regeneration möglichst erschien. Aus früheren Versuchen bei diskontinuierlichen katalytischen Verfahren ergab sich in dieser Hinsicht ein besonders günstiges Verhalten bei Molybdänsäure und Chromoxyd. Eine Abstimmung der Hydrierwirkung auf das gewünschte Maß konnte durch Veränderung der Menge an Hydrierkomponenten auf dem Katalysator erreicht werden.

Die Ausprüfungsversuche wurden zunächst mit Wasserstoff im geraden Durchgang in Kleinversuchsöfen entweder mit 50 bis 100 ccm oder 1,2 Liter Kontaktinhalt durchgeführt. Bei diesen Versuchen war eine Erfassung der gesamten Propan- und Butanmengen in der Tiefkühlung natürlich nicht möglich. Alle Versuche wurden mit Rückführung des in dem Prozeß anfallenden, über dem Toluol siedenden Rückstandes (B-Produktes) gefahren.

Durch Veränderung von Druck, Temperatur und Durchsatz wurde versucht, die jeweiligen günstigen Bedingungen für die Kontakte zu ermitteln. Ein Überblick darüber gibt für die Aluminiumoxydkontakte die Tabelle 5 und für die Aluminiumsilikatkontakte die Tabelle 6.

#### 1.) Kontakt auf Aluminiumoxydbasis

Der HF-Standard-Kontakt (Aluminiumoxyd mit 10 % Molybdänsäure) zeigte bei Temperaturen von 24 - 25 mV auch bei dem verhältnismäßig niedrigen Druck von 50 atü noch eine viel zu starke Hydrierwirkung. Erst bei 26,5 - 27,5 mV wurde in der Fraktion 100 - 115° ein Toluolgehalt von 95 % oder darüber erreicht, aus dem durch entsprechend scharfe Fraktionierung ein Toluöl mit dem notwendigen Reinheitsgrad (ca. 98 %) erhalten werden konnte. Der maximale Druck bei Versuchen mit Wasserstoff im geraden Durchgang über dem HF-Kontakt betrug 75 atü. Bei noch höherem Druck wurde bereits zu viel Toluol aufhydriert. Bei 50 atü war zwar der Toluolgehalt der Fraktion 100 - 115° höher als bei 75 atü. Bei 50 atü konnte jedoch bereits eine Koksbildung auf dem Katalysator festgestellt werden, sodaß sich hier eine diskontinuierliche Fahrweise mit Reaktionsperioden von ca. 14 Tagen ergeben würde. Dagegen schien bei 75 atü schon eine kontinuierliche Fahrweise möglich zu sein. Die maximale Belastung bei einem Umsatz von 45 - 50 % betrug bei 50 atü 0,6 v/v/h und bei 75 atü 1,0 v/v/h, die dabei erzielten Toluolleistungen 0,15 bzw. 0,21 kg/l Kontakt/h. Bei einer Reduzierung des Molybdänsäuregehaltes bis auf 1 % im Kontakt konnte die Hydrierwirkung so weit zurückgedrängt werden, daß auch bei 100 atü noch der gleiche Toluolgehalt in der Fraktion 100 - 115° erzielt wurde wie über dem HF-Kontakt bei 75 atü. Durch den höheren Druck konnte trotz der geringeren Hydrierwirkung des Kontaktes die Fahrweise kontinuierlich gestaltet werden.

Die Toluolausbeuten waren bei allen Aluminiumoxydkontakten gleich und betragen ca. 54 - 55 % an Fraktion 100 - 115°. Die Menge an Vorlauf betrug 18 - 20 % mit einem Aromatengehalt von 60 - 70 Vol. %. Das Gas bestand bei den für ein hochprozer

132001511

tiges Toluol erforderlichen Temperaturen von 26,5 - 27 mV hauptsächlich aus Methan und Äthan. Bei tieferen Temperaturen machte sich über dem HF-Kontakt eine höhere C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>-Bildung bemerkbar, ohne daß dadurch die Gesamtvergasung verändert wurde. Durch die stärkere Hydrierwirkung bei tieferen Temperaturen wurde also die Entmethylierung zurückgedrängt, während die höhere C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>-Bildung auf eine Ringaufspaltung der Naphtene zurückgeführt werden konnte.

Durch Verwendung von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Hydrierkomponente ergaben sich keine Vorteile. Dagegen schienen sich die Chromoxydkontakte durch geringere Dauerhaltbarkeit auszuzeichnen.

In Anpassung an die technischen Verhältnisse und um eine möglichst genaue Bilanz zu ermöglichen, wurden außerdem mit beiden Aluminiumoxydkontakten Versuche im Kiloofen mit Wasserstoff im Kreislauf durchgeführt (siehe Tabelle 7). Hierbei wurde soviel Gas aus dem Kreislauf entspannt und durch Frischwasserstoff ergänzt, daß der Kohlenwasserstoffgehalt (hauptsächlich Methan) im Kreislauf ca. 40 % betrug. Die Bedingungen, unter denen ein möglichst reines Toluol entweder bei kontinuierlicher oder bei möglichst langer Reaktionsperiode erhalten werden konnte, waren folgende:

HF-Kontakt: Druck 100 atü, Temp. 27,5 mV, Belastg. 0,9 kg/Vol.

Aluminiumoxyd + 1 % Molybdänsäure:

Druck 200 atü, Temp. 27,5 mV, Belastg. 0,9 kg/Vol.

Bei dem hohen Methanspiegel im Kreislaufgas war, wie vor auszusehen, der notwendige Gesamtdruck höher als bei den Versuchen mit Wasserstoff im geraden Durchgang. Dies würde sich aber für eine auf jeden Fall erforderliche Methanwäsche nur günstig auswirken. Bei den Aluminiumoxydkontaktriebsweise kontinuierlich und 200 atü Druck war die Belastung 100 atü nach einer Versuchsdauer von 40 Tagen noch kein Abklingen des Kontaktes festgestellt werden. Die letztere Fahrweise konnte auf jeden Fall kontinuierlich gestaltet werden, wenn der Witolrückstand vorher redestilliert wurde.

Außerdem wurden auch Versuche bei niedrigen Drucken, z. B. 50 atü, mit Wasserstoff im Kreislauf durchgeführt, um festzustellen, ob vielleicht auch die DHD-Anlagen für ein solches Verfahren benutzt werden können, da eine DHD-Anlage nach der gegenwärtigen Lage eher zur Verfügung stehen würde als eine Hochdruckanlage. Bei 50 atü mußte natürlich auf jeden Fall eine diskontinuierliche Fahrweise in Kauf genommen werden. Die Länge der Reaktionsperioden war vom Wasserstoffpartialdruck abhängig. Bei einem Kohlenwasserstoffgehalt von 20 - 25 % im Kreislaufgas betrug die Reaktionsperiode ca. 120 - 140 h, bei einem solchen von 30 - 35 % dagegen nur noch 40 - 60 h. Die Hauptschwierigkeit einer solchen Arbeitsweise dürfte darin bestehen, bei dem niedrigen Druck das Methan aus dem Kreislaufgas soweit herauszuwaschen, daß der Kohlenwasserstoffspiegel im Kreislaufgas auf dem gewünschten Maß gehalten werden kann. Da es

sich im Gegensatz zum endothermen DHD-Verfahren hier um einen stark exothermen Prozeß handelt, könnte auch die Abführung der Reaktionswärme auf Schwierigkeiten stoßen. Die kurzen und breiten Öfen der DHD-Anlagen sind wohl für eine Kaltgaszuführung ungeeignet, doch müßte es möglich sein, die vorhandenen Zwischenvorheizer zur Wärmeabführung auszunutzen. Die Leistung ging bei der DHD-Fahrweise gegenüber den vorher geschilderten Arbeitsweisen auf die Hälfte zurück. Dagegen ließ sich eine bessere Toluolausbeute erzielen (ca. 60 %), da bereits die Fraktion 100 - 115° ein 98 %iges Toluol darstellte. Hierbei ist noch zu berücksichtigen, daß für diese Versuche ein Witolrückstand mit nur ca. 2 - 3 % Toluolgehalt benutzt wurde. Außerdem dürfte infolge des größeren Reinheitsgrades der Fraktion 100 - 115° zur Reindarstellung von Toluol bei der Destillation ein geringerer Trenneffekt erforderlich sein.

Die Produktverteilung und Qualitätsdaten waren für die beiden anderen Arbeitsweisen bei 100 und 200 atü trotz der verschiedenen Drücke annähernd gleich, wenn man von einer geringfügigen Verschiebung innerhalb der Verteilung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe und Schwankungen von 5 - 10 % im Aromatengehalt des Vorlaufes absieht.

An Vorlauf wurden ca. 18 - 20 Gew. % gebildet, der ungefähr 65 - 70 Vol. % Aromaten enthielt. Der Aromatengehalt war beim Kontakt mit 1 % MoO<sub>3</sub> und 200 atü am höchsten und beim HF-Kontakt und 100 atü am niedrigsten. Die analytischen Daten vom Vorlauf waren folgende:

d<sub>20</sub> = 0,814, Bromzahl = 1,0, A.P. = -20

Aromaten = 71,0 (200 atü über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 1 % MoO<sub>3</sub>)

Engler-Analyse	42	60	70	80	85	90	100	110
	5,0	14	53,0	72,0	85	92,0	98,0	

Der Vorlauf kann, falls er nicht zur Benzolgewinnung herangezogen werden soll, als Zusatz zum Hochleistungsbenzin benutzt werden, da er eine weit bessere Überladbarkeit als die geforderte besitzt.

Die gebildeten gasförmigen Kohlenwasserstoffe bestanden zum größten Teil aus Methan. Es wurden ca. 14 - 16 % Methan (bezogen auf Umsatz) gebildet. Der Prozentgehalt der anderen Kohlenwasserstoffe betrug insgesamt 2 - 6 % und zwar ist bei niedrigem Druck (50 atü) der niedrige und bei hohem Druck (200 atü) der hohe Wert einzusetzen.

Aus der Toluolfraktion (100 - 115°) konnte durch Destillation in einer 1 1/2 m hohen Raschigringkolonne (ca. 13 theoretische Böden) ein Toluol gewonnen werden, das den Anforderungen für Sprengstoffzwecke genügt. Die Ausbeute an Fraktion 100 - 115° betrug ca. 60 Gew. % (bezogen auf Umsatz oder 76 % der theoretisch möglichen Ausbeute), die einer schärfer geschnittenen 20. Fraktion (109 - 111) 51 - 52 %. Hierbei muß jedoch berücksichtigt werden, daß bereits 7 % Toluol im Witolrückstand enthalten waren, also nur ca. 53 % Toluol neu gebildet wurden.

Die analytischen Daten einer in der 1 1/2 m langen Kolonne besonders scharf geschnittenen Toluolfraktion waren folgende:

$d_{20}^0$  0,857, A.P.  $\sim$  -20, Aromaten + Olefine 98,5 (mit 98 %iger H2804), Br.Z. 0,93,  $n_D^{20}$  1,4937 (Arom. 96 %)

Bei 50 atü konnte, wie bereits vorher erwähnt, in der Fraktion 100 - 115° schon eine Refraktion von 1,4950, d. h. also ein Aromatengehalt von 97,5 % erzielt werden. Zur Berechnung der Wärmetönung des Verfahrens wurde die aus der Literatur bekannte Hydrierungswärme für die Abspaltung von Methan aus einem Alkylbenzol benutzt, die ca. 10 Kcal/Mol beträgt. Danach würden pro kg umgesetztes Toluol ca. 150 - 200 Kcal zu entfernen sein. Zu Beginn jeder Reaktionsperiode machte sich eine besonders starke Wärmetönung bemerkbar, da der Kontakt im frischen Zustand eine stärkere Hydrierwirkung zeigte.

Die Stärke der Korrosionswirkung, die durch den hohen Schwefelgehalt des Ausgangsmaterials verursacht wird, wurde an Hand von eingebauten Metallstreifen festgestellt. Die Abnahme durch Korrosion betrug bei Hg-Material  $\sim$  84 mm pro Jahr, ist also zu hoch und nicht mehr tragbar. Dagegen überzog sich aliiertes oder verzinktes Material mit einer festhaftenden Schicht, wobei allerdings noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte, ob diese auf die Dauer eine schützende Wirkung ausübt.

## 2.) Kontakte auf Aluminiumsilikatbasis

Die Kontaktstudien mit Silikatkontakten wurden zunächst mit einem synthetischen Aluminiumsilikat durchgeführt, das beim katalytischen Cracken eine Benzinsbildung von 24 - 26 % (Bi bis 1650) aufwies, also von nur mäßiger Aktivität war, und das mit verschiedenen Prozentsätzen an Molybdänsäure von 0,2 - 10 % versehen wurde. Von diesen zeigte ein Aluminiumsilikat mit einem Molybdänsäuregehalt von 1 % die günstigsten Eigenschaften, da sich mit ihm bei einem Druck von 200 Atm. eine kontinuierliche Arbeitsweise und ein guter Reinheitsgrad in der Toluolfraktion erreichen ließ. Silikatkontakte mit einem Molybdänsäuregehalt von 10 % erwiesen sich infolge zu starker Hydrierwirkung als gänzlich unbrauchbar. Auch ein Molybdänsäuregehalt von 5 % führte bei 200 Atm. noch immer zu einer zu starken Aufhydrierung, sodaß bei solchen Katalysatoren der Druck auf 100 atü reduziert werden mußte. Da jedoch bei diesem Druck bereits eine Koksbildung auf dem Katalysator eintrat, ließen sich nur Reaktionsperioden von maximal 14 Tagen erreichen. Eine diskontinuierliche Arbeitsweise mußte auch bei Kontakten mit einem Molybdänsäuregehalt von unter 0,5 % in Kauf genommen werden und zwar betrug die Länge der Reaktionsperiode bei einem Druck von 200 atü ca. 14 Tage. Da Silikatkontakte mit Molybdänsäure jedoch gegen häufigeres Regenerieren empfindlich sind, muß eine diskontinuierliche Fahrweise mit häufigerer Regeneration bei solchen Kontakten vermieden werden.

Die Silikatkontakte ergaben im Vergleich zu den Aluminiumoxydkatalysatoren erheblich schlechtere Toluolausbeuten von maximal 40 Gew. %, von denen ca. 35 % wirklich durch Destillation gewonnen werden können. Durch Chromoxyd anstelle

von Molybdänsäure auf dem Katalysator konnte zwar die Ausbeute (um ca. 5 - 8 %) und der Reinheitsgrad der Toluolfraktion gesteigert werden, jedoch wurde auch bei 200 Atm. noch Koke auf dem Katalysator abgeschieden. Eine Regeneration des Chromoxydkatalysators war im Gegensatz zum Molybdänsäurekontakt nicht möglich, da die Aktivität bereits nach der ersten Regeneration stark nachläßt.

Eine erhebliche Steigerung der Ausbeute konnte durch Verwendung einer Bleicherde von Moosbierbaum als Basis für den Katalysator erreicht werden. Hier waren allerdings 5 % Molybdänsäure auf dem Katalysator erforderlich, um zu einer kontinuierlichen Arbeitsweise zu kommen. Dadurch wurde aber die Hydrierwirkung soweit gesteigert, daß der Toluolgehalt selbst in einer sehr schmalen Fraktion (109 - 110) nur ca. 93 % betrug. Bei einem solchen Katalysator wäre also zur Gewinnung von Sprengstofftoluol zusätzlich eine Hilfsstoffdestillation erforderlich. Bei einer anderen Bleicherde (Frankonit H) trat schon mit 1% MoO<sub>3</sub> eine zu starke Hydrierwirkung auf. Durch die verschiedene Aktivität der Bleicherden wird auch die katalytische Wirksamkeit des Hydrierkatalysators so stark beeinflusst, daß von einer Verwendung der Bleicherde für diesen Zweck Abstand genommen werden muß.

Durch Versuche im Kiloofen konnte für Katalysatoren mit synthetischem Aluminiumsilikat als Kt-Basis die ungünstige Produktverteilung nochmals eindeutig bestätigt werden. Die Ausbeute an Toluolfraktion 100 - 115° betrug maximal 36 - 37 %. Das bedeutet also gegenüber der Toluolausbeute beim Xylol eine Ausbeuteverminderung von 10 - 15 %. Außerdem konnten durch die Kiloofenversuche die Unterschiede in der Gaszusammensetzung zwischen Silikat- und Aluminiumoxydkatalysatoren genauer erfaßt werden. Während beim Aluminiumoxydkontakt die Methanbildung außergewöhnlich bevorzugt wurde, trat diese bei den Silikatkontakten nur untergeordnet in Erscheinung. Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe bestanden zum größten Teil aus Propan und Butan. Eine Abspaltung der Methylgruppe tritt also kaum ein. Dies wäre eine weitere Bestätigung dafür, daß die niedrigersiedenden Aromaten über Silikatkatalysatoren hauptsächlich durch Disproportionierungsreaktion gebildet wurden (siehe Seite 4, Chemismus des Verfahrens).

Bei den Kiloofenversuchen erwies sich auch der Chromoxydkatalysator hinsichtlich seiner Toluolausbeuten als unzureichend, da die Ausbeute an durch Destillation gewinnbarem Toluol nur ca. 40 % beträgt. Bei diesem Kontakt wurde auch der Vorlauf hinsichtlich seiner Verwendung als Hochleistungsbenzin einer näheren Prüfung unterzogen. Der Vorlauf war durch folgende analytische Daten gekennzeichnet:

d<sub>20</sub> 0,811, A.P. <-20, Br.Z. 1,75, Aromaten + Olefine 71,5 %  
 Engler-Analyse: 

48	60	70	80	90	100	110	112	Tiefk.	R
2,0	7,0	22,5	54,5	80,0	92,0	95,0	2,5	1,0	

Er wurde mit VT 702 auf einen Aromatengehalt von 50 Vol. % verdünnt und die Überladbarkeit des Gemisches festgestellt. Mit einem Maximum von 22 und einem Minimum des mittleren effektiven Kolbendruckes von 14,5 at lag sie weit über der für ein Hochleistungsbenzin geforderten Überladbarkeit.

Der oben geschilderte Reaktionsverlauf für Silikatkatalysatoren veranlaßte uns, den Abbau von Xylol zu Toluol über Silikatkontakten unter Zusatz von Benzol zu untersuchen. Unter der Voraussetzung, daß aus Xylol durch Disproportionierung Toluol und Trimethylbenzol gebildet werden, müßte sich aus Benzol und Xylol auch Toluol aufbauen lassen. Die Versuche (siehe Tabelle 8) ergaben, daß bei hohen Temperaturen (25 mV) und niedriger Belastung (0,6 v/v/h) mit einem Gemisch Benzol : Xylol von 1 : 2 eine Steigerung der Toluolausbeute von 7 - 8 % erreicht werden konnte. Das eingesetzte Benzol wurde nur zu etwa 20 - 30 % umgesetzt, dabei jedoch anscheinend zum größten Teil zum Toluolaufbau verwendet. Da bei diesen hohen Temperaturen der Abbau vom Xylol aber immer überwiegen wird, wurden auch Versuche bei tieferen Temperaturen (300 - 420°) durchgeführt, in der Annahme, daß bei diesen Temperaturen die gewünschte Reaktion mehr in Erscheinung treten würde. Leider scheint jedoch bei tieferen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering zu sein, da kein oder nur ein unbedeutender Umsatz erzielt werden konnte.

D) Abbau von xylolfreiem Witolrückstand, über 165° siedenden HF-Rückstand und Lösungsbenzol

Der Witolrückstand enthält, wie bereits erwähnt, ca. 47 % Xylol. Dieses wurde bisher herausgeschnitten und dem Lösungsmittelsektor zugeführt. Um das Xylol auch weiterhin als Lösungsmittel zur Verfügung zu haben, sollte versucht werden, einen vom Xylol befreiten Witolrückstand nach der vorher beschriebenen Arbeitsweise auf Toluol zu verarbeiten. Der dabei zum Einsatz kommende Witolrückstand wies folgende analytische Daten auf:

d<sub>20</sub> 0,915, A.P. -20°, Aromaten - Olefine 100 Vol. %, Br.Z. 3,2

Elementaranalyse: 90,44 % C, 9,33 % H

Engler-Analyse: 173 180 190 195 200 210 220 270 260 280  
5,0 15,0 31,0 41,0 52,0 60 70,0 82,0 98,0

Wie die Versuchsergebnisse (siehe Tabelle 9) über dem HF-Kontakt bei 50 atü und 26,5 mV zeigen, waren die Toluolausbeuten derartig schlecht, daß dieses Produkt wohl kaum als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Toluol verwendet werden kann. Von der Fraktion 100 - 115° wurden maximal 36 % erhalten. Da die Toluolfraktion 100 - 115° nur einen Toluolgehalt von ca. 86,5 Vol. % besitzt, wäre zur weiteren Aufkonzentrierung eine zusätzliche Hilfsstoffdestillation erforderlich. Der Ausbeuteverlust von 15 - 20 % gegenüber dem xylolhaltigen Witolrückstand war höher als der sich theoretisch mit ca. 10 % ergebende (siehe Kurvenblatt, Kurve 1). Dies ist ein Beweis dafür, daß für die Abspaltung jeder CH<sub>3</sub>-Gruppe ein zusätzlicher Ausbeuteverlust einzusetzen und daher eine Verminderung der Ausbeute nach Kurve 2 (siehe Kurvenblatt) zu erwarten ist.

Ungefähr das gleiche Bild ergab sich bei der Verwendung eines HF-Rückstandes aus Moosbierbaum mit folgenden analytischen Daten:

d<sub>20</sub> 0,923, A.P. -20°, Aromaten + Olefine 98,5, Br.Z. 14,4

Elementaranalyse: 90,59 % C, 9,42 % H, 0,008 % S

Engler-Analyse	158	170	175	180	185	190	200	210	220	240
	6,5	14,0	26,0	35,0	41,0	55	64,5	72,5	80,5	
	260	280	320	358	Rückst. 1,5					
	84,5	89,0	94,5	98,0						

Hier konnten über dem HF-Kontakt als beste Ausbeuten nur ca. 30 - 35 % von der Toluolfraktion 100 - 115° mit einem Toluolgehalt von 92 Vol. % gewonnen werden (siehe Tabelle 9).

Über dem HF-Kontakt war bei beiden Produkten auch nach vorheriger Redestillation des Rückstandes und Durchführung der Versuche bei 100 atü mit Wasserstoff im geraden Durchgang eine Koksabscheidung auf dem Katalysator nicht zu vermeiden. Die Reaktionsperioden betragen bei 50 atü ca. 20 h, bei 100 atü ca. 50 h.

Ebenso schlechte Ausbeuten wie die vorher beschriebenen Rückstände lieferte auch das sogenannte Lösungsbenzol. Hier handelte es sich um eine verhältnismäßig schmale Fraktion aus dem in der Kokerei anfallenden Schwerbenzol mit folgenden analytischen Daten:

$d_{20} 0,890$ , A.P.  $< -20^{\circ}$ , Aromaten + Olefine 93, Br.Z. 14,3, Phenole 0,03 %, Pyridine 0,04 %.

Elementaranalyse: 81,47 % C, 10,05 % H, 0,52 % N, 0,08 % S.

Engler-Analyse	167	170	174	176	178	180	184	191	Rückst.
	3	28	53	73	86	93	98,5	1,3	

Das Produkt war also nicht rein aromatisch, sondern enthielt neben 7 % naphthenischen oder paraffinischen Kohlenwasserstoffen ca. 12 % ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Die Versuche mit diesem Ausgangsmaterial wurden über dem HF-Kontakt bei 100 atü und 27 - 27,5 mV in einem Kilofen mit Wasserstoff im Kreislauf bei einem Kohlenwasserstoffgehalt von ca. 40 % im Kreislaufgas durchgeführt. Die Arbeitsweise war diskontinuierlich, die Länge der Reaktionsperiode betrug ca. 40 - 50 h. Da das Lösungsbenzol ein Molekulargewicht aufweist, das nur wenig über dem des gesamten Witolrückstandes liegt, sollte man zunächst auch nur eine um höchstens 5 - 10 % geringere Toluolausbeute als beim Witolrückstand erwarten. Praktisch ergab sich eine viel schlechtere Ausbeute (siehe Tabelle 9), die nur darauf zurückgeführt werden konnte, daß es sich bei dem Lösungsbenzol um kein reines aromatisches Ausgangsmaterial handelte. Die Ausbeute an Fraktion 100 - 115° betrug ca. 32 % mit einem Toluolgehalt von ca. 90 Vol. %. Auch hier wäre eine Hilfsstoffdestillation unbedingt erforderlich.

Da bei der HF-Betriebsweise zur Erzielung des notwendigen Reinheitsgrades in der Toluolfraktion eine Hilfsstoffdestillation erforderlich war, wurde für den HF-Rückstand und den xylolfreien Witolrückstand noch folgende Arbeitsweise überprüft:

Aus beiden Rückständen wurde nach dem Arobinverfahren ein Benzin mit einem Siedende von 165° und einem Aromatengehalt von 70 - 80 Vol. % hergestellt. Aus diesem Benzin wurde eine Fraktion 100 - 115° mit einem Aromatengehalt von 71 Vol. % herausgeschnitten, aus der mit einer Hilfsstoffdestillation ein Toluol von dem gewünschten Reinheitsgrad gewonnen werden kann. Das Hauptprodukt bei einer solchen



luolsiedebereich mindestens ebenso hoch wie im Ausgangsmaterial, so-  
daß zu einer Toluolgewinnung immer noch eine Hilfsstoffdestillation  
erforderlich wäre. Auch weitere Temperaturerhöhung über 500° brachte  
keine Verbesserung, sondern nur eine Verstärkung der Spaltung.

Dagegen lieferte die HF-Fahrweise bei 15 atü sehr günstige Ergebnis-  
se (siehe Tabelle 11). Es konnten bei 500 - 510° 93 - 95 Gew. %  
flüssiger Anfall mit einem Aromatengehalt von 92 - 95 Vol. % erhal-  
ten werden. Aus dem Anfall konnten durch Destillation in der 1 1/2 m  
Kolonne 63 - 66 % (bezogen auf Einspritzung) einer Fraktion 100 -  
115° mit einem Toluolgehalt von 94 - 96 % oder von einer schmalen  
Fraktion von 109 - 111° 51 - 53 % mit einem Toluolgehalt von 95 -  
97,5 % gewonnen werden. Die letztere Fraktion genügt den Anforderu-  
gen, die an ein Sprengstofftoluol gestellt werden.

Um den beim HF-Prozeß gebildeten Prozentsatz der verschiedenen aro-  
matischen Kohlenwasserstoffe möglichst genau ermitteln zu können, wur-  
de der Anfall in einer analytischen Feinfraktionierkolonne (Jantzen-  
Kolonne) destilliert. Es wurden ca. 14 Vol. % Benzol, 66,5 Vol. %  
Toluol und 9 % über dem Toluol siedende aromatische Kohlenwasserstof-  
fe gefunden. Es ergibt sich also folgende Bilanz für die aromati-  
schen Kohlenwasserstoffe bei der Anwendung der HF-Fahrweise:

Ausgangsmaterial Gew. %:

11,5 % Benzol, 64 % Toluol, 4 % Xylol, insgesamt 79,5 % Aromaten.

Gesamtanfall aus dem HF-Prozeß (Gew. % bezogen auf Einspritzung):

13 % Benzol, 64 - 65,5 % Toluol, 8,5 % über dem Toluol siedende  
Aromaten, insgesamt 85,5 - 87 % Aromaten.

Es wurden also Zusätze von 6 - 7,5 Gew. % Aromaten neu durch Dehy-  
drierung von naphthenischen Kohlenwasserstoffen gebildet. Die Aroma-  
tenneubildung erstreckte sich zum größten Teil auf die über dem  
Toluol siedenden Kohlenwasserstoffe. Die Menge an Toluol blieb die  
gleiche wie vorher beim Ausgangsprodukt. Die paraffinischen Kohlen-  
wasserstoffe waren anscheinend restlos aus dem über 100° siedenden  
Anteilen verschwunden.

Die HF-Betriebsweise ist diskontinuierlich. Die Koksabscheidung be-  
trägt 0,5 Gew. %, d. h. sie entspricht ungefähr der bei der HF-Be-  
handlung eines gemischtbasischen auftretenden. Bei einer Belastung  
von 1,0 v/v/h läßt sich eine Reaktionsperiode von 15 h erzielen.  
Die Fahrweise kann natürlich auch bei höheren Drucken durchgeführt  
werden. Entsprechend unseren Erfahrungen beim HF-Prozeß wären hier-  
bei etwas höhere Ausbeuteverluste, dafür aber längere Reaktionspe-  
rioden infolge geringerer Koksbildung zu erwarten.

Es zeigte sich also, daß es mit Hilfe der HF-Betriebsweise durch  
rektifizierende Destillation des flüssigen Anfalls möglich ist, aus  
einer nach dem Innenabsaugverfahren hergestellten Toluolfraktion  
mindestens 51 - 53 Gew. % Sprengstofftoluol zu gewinnen.

Die Untersuchungsergebnisse wurden der Abteilung Hochdruckversuche  
Ludwigshafen mitgeteilt, da diese an einer Weiterverarbeitung des  
Produktes Interesse zeigte und das bisher nur bei Röchling anfallen-  
de Produkt wohl am zweckmäßigsten in der DHD-Anlage in Lu nach der  
oben geschilderten Fahrweise aufgearbeitet werden würde.

132001519

F) Zusammenfassung

Die Möglichkeit der Toluolherstellung durch katalytischen Abbau höhersiedender aromatischer Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Wasserstoff unter Druck nach Erfahrungen aus Prozessen zur Aromatenerzeugung wurde einer näheren Prüfung unterzogen.

Nach einer kurzen Kennzeichnung der Aufgabe wurden einige orientierende Versuche mit reinen aromatischen Kohlenwasserstoffen beschrieben und an Hand dieser versucht, ein Bild vom Reaktionsmechanismus zu entwerfen.

Durch systematische Versuche mit Witolrückstand in Klein- und Kiloöfen bei verschiedenen Drucken mit verschiedenen Katalysatoren wurden die günstigsten Arbeitsbedingungen ermittelt. Von den ausgeprüften Aluminiumoxyd- und Aluminiumsilikatkatalysatoren, die mit wechselnden Prozentsätzen verschiedener Hydrierkatalysatoren versehen waren, erwies sich die Kombination  $Al_2O_3-MoO_3$  als die beste. Als geeignetste Arbeitsweisen wurden folgende herausgeschält:

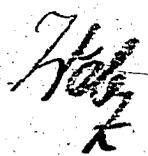
- 1.) Kontinuierliche Betriebsweise entweder bei 200 atü über  $Al_2O_3$  mit 1 %  $MoO_3$  oder bei 100 atü über  $Al_2O_3$  mit 10 %  $Al_2O_3$ .
- 2.) Diskontinuierliche HF- bzw. DHD-Fahrweise bei 50 atü über  $Al_2O_3$  mit 10 %  $MoO_3$ .

Die Vor- und Nachteile der beiden Arbeitsweisen wurden erörtert und an Hand der Versuchsergebnisse ein Überblick über Produktverteilung und Qualität der entstehenden Produkte vermittelt. Die Ausbeute an Sprengstofftoluol belief sich je nach der Arbeitsweise auf 50 - 60 Gew. %.

Außerdem wurde die Eignung des vom Xylol befreiten Witolrückstandes, des HF-Rückstandes, und des Lösungsbenzols als Ausgangsmaterial für den Prozeß überprüft.

Obwohl nicht zur gestellten Aufgabe gehörend, wurde abschließend als weitere Möglichkeit zur Steigerung der Toluolerzeugung die Raffination einer nach dem Still'schen Innenabaugverfahren gewonnenen Toluolfraktion mit Hilfe des HF- bzw. DHD-Verfahrens beschrieben.

Ø I. G. Waldenburg  
Herrn Dir. Dr. Bütefisch  
" Dir. Dr. Giesen/Dr. Hanisch  
" Dir. Dr. Herold  
" Dr. Kaufmann  
" Dr. Barkow/Dr. Welz  
Reserve 3x



gez. Barkow

Hydrierkontakte auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Aluminiumsilikatbasis in ihrer Hydrierwirkung auf verschiedene aromatische Kohlenwasserstoffe  
 (Versuche im Kleinkofen mit H<sub>2</sub> in geradem Durchgang)

Produkt	Kontakt	Bedingungen			Ausbeute in Gew. %		Frakt. Gew. % bez. auf Einspr.				Aromaten + Olefine im Anfall			Aromatenausstebe auf Anfall			Bemerkungen
		Druck at	Temp. M	Belastung v/v/h	Anfall	PK	Gas + Verlust	Arom. Geh. d. Frakt.				Benzol	Toluol	Äthylbenzol + Xylole	Propylbenzol + Athyltoluol + Trimethylbenzol		
								80°	100°	115°	145°					168°	
Toluol	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1% MoO <sub>3</sub>	200	26,5	1,0	96,6	0,6	2,8	10,6	85,0	-	-	-	7,1	83,0	-	-	
								(64,5)	(94,5)	-	-	-	-	-	-	-	-
	Alumini-unsilik. + 1% MoO <sub>3</sub>	200	20,5	1,0	97,2	-	2,8	2,0	87,1	5,8	-	-	1,3	66,0	5,0	-	-
								(30)	(20)	(97,0)	100	-	-	-	-	-	-
Xylol	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1% MoO <sub>3</sub>	200	25,5	1,0	92,5	-	7,5	6,5	20,6	65,4	-	-	3,8	17,5	63,5	-	-
								(56)	(82,0)	(96,0)	-	-	-	-	-	-	-
	Alumini-unsilik. + 1% MoO <sub>3</sub>	200	22,5	1,0	89,5	5,3	5,2	2,3	22,5	42,5	15,2	-	5,5	21,7	42,5	15,2	-
								(55)	(96,0)	(100)	-	-	-	-	-	-	-
Pseudo-cumol	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1% MoO <sub>3</sub>	200	26,5	1,0	93,1	0,5	6,4	1,0	12,4	51,6	25,1	2,0	1,0	10,0	45,5	25,0	-
								(58)	(48,5)	(79,5)	(86,5)	(28,0)	(95,5)	80,0	1,0	10,0	45,5
	Alumini-unsilik. + 1% MoO <sub>3</sub>	200	20,5	1,0	96,2	2,6	1,2	2,3	3,6	23,1	30,1	35,9	0,1	2,4	22,1	30,1	30,1
								(4,0)	(65)	(95)	(100)	(100)	94,5	0,1	2,4	22,1	30,1
Tetra- lin	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1% MoO <sub>3</sub>	200	26,5	1,0	94,3	3,4	2,3	5,9	0,8	3,9	2,9	6,5	4,8	3,7	2,5	1,6	-
								(75)	(48,5)	(87,5)	(83,0)	(24,0)	(87,0)	81,5	4,8	3,7	2,5
	Alumini-unsilik. + 1% MoO <sub>3</sub>	200	20,5	1,0	95,1	3,5	1,4	10,5	2,5	2,4	3,9	4,7	7,3	1,5	2,0	1,5	-
								(57,0)	(42)	(63)	(52,0)	(30)	(75,0)	65,2	7,3	1,5	2,0

u. über den sd. arom. KW

132001520

Produktionsverfahren zur Gewinnsteigerung

Verfahren

**Entmethylierung von Xylol über verschiedenen Kontakten auf Aluminiumsilikatbasis**  
(Versuche im Kleinofen mit Wasserstoff im graden Durchgang)

Kontakte	Bedingungen			Ausbeuten in Gew. % bezogen auf Umsatz				Qualitätsdaten					
	Druck atü	Temp. mV	Belastung v/v/h	Gas + Verl.	Tiefkühlung	Vorlauf	Fraktion 100-115°C	Fraktion 109-111°C	Umsatz Gew. %	Fraktion 100-115°C	Fraktion 109-111°C	Fraktion 100-115°C	Fraktion 109-111°C
Alumini- umsil. + 5 % MoO <sub>3</sub>	100,0	24,0	0,6	1,0	13,2	23,0	56,8	44,7	44,7	0,10	31,5	94,5	97,0
	100,0	25,0	0,6	2,2	15,0	25,7	52,2	44,4	42,3	0,10	38,5	93,5	96,5
	200,0	26,0	0,6	25,7	18,3	23,3	33,0	29,1	52,3	0,095	50,0	88	91,5
Alumini- umsil. + 1 % MoO <sub>3</sub>	200,0	22,0	0,8	16,2	12,2	20,6	51,0	43,9	46,4	0,11	55,0	96,0	97,5
	200,0	22,5	1,0	12,5	12,5	21,9	53,1	46,9	42,4	0,17	55,0	96,5	97,5

Tabell 3

Gegenüberstellung der Rückführungsanalysen über HF und Arobinkontakt

Kontakt	Einspritzprodukt	Engler-Analyse des Rückführproduktes			
		SA. 10 %	30 %	50 %	70 % 90 % SE.
-	als Ausgangsprodukt verwendetes Xylol	133,0	135,5	136,5	137,5 138,0 139,0 142,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 10 % MoO <sub>3</sub>	Xylol + Rückführung	129,0	135,5	136,5	138,0 139,8 143,0 175,0
Aluminiumsilikat + 1 % MoO <sub>3</sub>	Xylol + Rückführung	134,0	143,0	145,5	145,0 153,0 167,0 190,0

132001521

Tabelle 4

Zusammensetzung von Witolrückstand  
(in der Jantzen-Kolonne destilliert)

Olefine	0,8 Vol.-%		0,8 Vol.-%
Toluol	7,1 Vol.-%	Toluol	7,1 Vol.-%
Äthylbenzol Xylol	46,6 Vol.-%	Äthylbenzol/p-Xylol m-Xylol o-Xylol	46,6 Vol.-% " " " "
Propylbenzol	2,6 Vol.-%	1 (n)-Propylbenzol (wenig n)	2,6 Vol.-%
Trimethyl- benzole	16,1 Vol.-%	Mesitylen (ev. Äthyltoluol) Pseudocumol (Äthyltoluol-Butyl- benzol) Hexmethylol (Isopropyltoluol- Butylbenzol ca. 30 %)	1,9 Vol.-% 11,1 " " 3,1 " "
Tetramethyl- benzol und höher siedende Aromaten	5,9 Vol.-%	Turol + Isodurool	5,9 Vol.-%
	21,6 Vol.-%	über 197°C siedende Aromaten	21,6 Vol.-%

132001522

Tabelle 5

Temperatur und Druckabhängigkeit bei der Entmethylierung von Witolrückstand über Kontakte auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Basis  
 (Versuche im 1,2 l Ofen mit Wasserstoff im graden Durchgang)

Kontakte	Bedingungen			Ausbeuten in Gew. %				Ums. Gew. %	Leistung Molmol-fraktion 100-115°C KG/y/h	Quasitatsdaten	
	Druck atü	Temp. °K	Blasung v/y/h	Gasverlust	Wasser/Kühlung	Wasser/Verl.	Wasser/Verl.			Wasser/Verl.	Wasser/Verl.
A-2003	20,0	24,0	0,5	1000	10,3	24,1	59,2	25,2	0,06	84,0	Fraktion 100-115°C
	20,0	25,0	0,7	1000	5,2	19,1	57,2	24,6	0,105	90,0	
	20,0	26,0	1,0	1000	4,5	17,6	55,2	35,3	0,15	93,0	
	20,0	27,0	1,0	1000	3,1	20,2	54,2	45,5	0,17	98,5	
A-2003	20,0	24,0	0,6	1000	12,5	23,1	51,3	31,2	0,07	65,0	Fraktion 100-115°C
	20,0	25,0	0,8	1000	4,8	21,0	55,2	39,5	0,135	83,0	
	20,0	25,0	1,0	1000	3,1	18,8	55,9	49,6	0,17	95,0	
	20,0	26,0	1,0	1000	1,9	14,7	60,8	32,4	0,076	90,0	
A-2003	20,0	25,0	0,8	1000	1,3	21,5	60,5	43,2	0,17	92,5	Fraktion 100-115°C
	20,0	26,0	1,0	1000	6,8	16,3	56,5	53,0	0,23	94,5	
	20,0	26,0	1,0	1000	20,4	6,8	56,5	53,0	0,23	94,5	

132001523

Tabelle 6

Entmethylierung von Witolrückstand über verschiedene Kontakte auf Aluminiumsilikat-Basis  
(Versuche im Kleinofen mit Wasserstoff im graden Durchgang)

Kontakt	Bedingungen			Ausbeuten in Gew. % bez. auf Umsatz				Ums. Gew. %	p/A	Qualitätsdaten				
	Druck atü	Temp. mV	Belastung v/v/h	l H <sub>2</sub> /l Witol/h	Gas + Verl.	Tiefkühlung	Vorlauf			Fraktion 100-115°C	Fraktion 109-111°C	Arom. Vorlauf	Vol. % Fraktion 109-111°C	Refraktion Fraktion 109-111°C
Aluminiumsilikat + 5 % MoO <sub>3</sub>	100,0	25,0	1,0	5000	25,5	13,2	23,4	37,9	30,5	47,5	0,16	38,0	97,0	1,4950
Aluminiumsilikat + 1 % MoO <sub>3</sub>	200,0	25,5	1,0	2000	18,4	17,0	26,9	37,7	30,0	46,3	0,16	38,0	90,0	1,4897
Aluminiumsilikat + 1 % MoO <sub>3</sub>	200,0	25,5	1,0	5000	29,5	10,5	19,6	40,4	37,8	47,8	0,17	24,0	96,0	1,4936
4578 synthet. KK-Kont. + 0,6 % MoO <sub>3</sub>	200,0	25,5	1,0	5000	14,5	16,1	33,9	35,5	29,2	55,1	0,18	21,5	93,5	1,4919
4577 synthet. KK-Kont. + 0,2 % MoO <sub>3</sub>	200,0	25,0	1,0	5000	20,3	15,5	23,2	41,0	36,3	45,2	0,17	31,0	97,0	1,4947
Bleicherde MoO <sub>3</sub> + 5% MoO <sub>3</sub>	200,0	26,0	1,0	2000	13,0	4,8	25,4	56,8	49,5	37,8	0,19	59,0	93,0	1,4916
4586 synthet. KK-Kont. + 5 % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200,0	25,0	0,6	5000	17,7	17,0	17,2	48,1	40,7	38,3	0,10	36,0	97,5	1,4952

132001524

Tabelle 7

Entmethylierungsversuche mit Witolrückstand über verschiedene Kontakte im Kiloofen

Kontakt	Bedingungen				Ausb. in Gew.% bez. auf Ums.				Ums. Gew.%	Lsg. kg/v/h	Qualitätsdaten				
	Druck atü	Temp. mV	Belastg. v/v/h	Witol	C1	C2/C4	Vorlauf				Vorlauf 100-115	Fraktion °C	Aromaten in Vol. %	Refraktion	
							100-115	109-111						100-115	109-111
Alumini- umsil. + 5% MoO3	200 150	22,0 26,0	0,89 0,89	5000 5000	2,2 9,8	27,6 34,8	33,9 19,9	36,3 35,5	41,5 45,8	0,14 0,14	26,5 34,0	88,0 96,0	- -	- 1,4938	
Alumini- umsil. + 1% MoO3	200	23,0	0,90	5000	0,5	31,9	30,1	38,2	43,1	0,14	25,0	91,0	-	1,4900	
Alumini- umsil. + 5% Cr2O3	200	25,0	0,5	5000	4,7	19,3	27,5	48,5	36,0	0,09	65,0	96,0	97,0	1,4939	
Al2O3 + 10% MoO3	100	27,5	0,89	1000 (25)	16,3	3,9	19,8	60,0	47,7	0,26	65,5	94,0	95,0	1,4925	
Al2O3 + 1% MoO3	200	27,5	0,92	5000 (25)	14,0	5,0	18,4	62,6	48,5	0,28	74,0	93,0	94,0	1,4910	

Diskontinuierliche DHD-Fahrweise

Al2O3 + 10% MoO3	50	27,5	0,6	1000 (20)	18,1	20,8	61,1	48,0	39,9	0,15	30	97,5	98,0	1,4950	1,4952
---------------------	----	------	-----	--------------	------	------	------	------	------	------	----	------	------	--------	--------

132001525

Tabelle 8

Entmethylierung von Xylol über Aluminiumsilikat + 5 % MoO<sub>3</sub> in Gegenwart von Benzol  
(Versuche im Kleinen mit Wasserstoff im graden Durchgang)

Bedingungen		Ausb.-i. Gew. % bez. auf Ums. (unter dem Xylolbereich neugebild. Prod.einschl.umges.Benzol)				Leistung Arom.								
Druck atü	Temp. mV	Bela- stung v. Gem. v/h	l H <sub>2</sub> /l Einspr. h	Benzol Xylol	Gas + Ver- l. lung	Tief- kü- lung	Vorlauf (ohne ein- gesetztes C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	Fraktion °C 100-115	Ums. bez. auf einges. Benzol (Gew. %)	Ums. kg/v/h	Neu- bild. im Vorl.	20		
100,0	25,0	0,9	5000	1,82	9,8	22,9	14,1	53,2	43,6	42,3	30,6	0,13	97,5	1,49
100,0	25,0	0,6	"	"	13,5	15,4	10,5	60,6	50,0	31,5	32,5	0,10	97,0	
100,0	26,0	0,6	"	"	14,0	19,5	6,8	59,7	49,2	20,4	36,4	0,115	96,5	1,49

Tabelle 9

Toluolherstellung aus Xylolfreiem Witolrückstand, HF-Rückstand und Lösungsbenzol  
(Versuche im 1,7 l Ofen mit Wasserstoff im graden Durchgang über HF-Kontakt)

Ausgangs- produkt	Bedingungen			Aus. (Gew. % bez. auf Umsatz)			Leistg.			Qualitäten					
	Druck atü	Temp. mV	Bele- stung v/h	l H <sub>2</sub> /l Einspr. h	Gas + Ver- l. lung	Tief- kü- lung	Vor- lauf	Fraktion °C 100-115	Ums. Gew. %	Toluol- fraktion kg/v/h	Aromaten Vol. %	Refraktion			
Xylolfrei- er Witol- rückstand	50	26,5	0,5	2000	31,4	2,0	30,9	36,3	23,1	38,5	64,0	86	91	1,4865	1,4900
HF-Rückst. aus Meos- pierbaum	50	27,5	"	1000	45,4	5,9	12,8	35,9	25,0	33,7	56,5	92	93,5	1,4910	1,4920
Lösungs- benzol	100	25-26,2	"	"	41,6	5,1	21,7	31,6	-	48,9	48	88,5	-	-	-
	100	27,0	0,56	"	42,7	1,4	24,1	31,8	24,5	44,4	51	90	90	1,4892	1,4892

132001526

T a b e l l e 10

Raffination einer nach dem Still'schen Innenabzug-Verfahren hergestellten Tolnol-Fraktion über Kontakt 58 II

Temp. my	Druck atü	Zulaufgas v/v/h	Zulaufgas auf 1 Lt Tolnol	Ausbeute des stab. Anfalls in Gew. %		Gas Verl.	Tiefkühlung	Azfall	Kublung	Ausb. d. stab. Anfalls bez. auf Einspr.		109-111°C	100-115°C	109-115°C	109-111°C	Qualität der Fraktionen			
				Azfall	Gas Verl.					Ar. d. Anfall	Ar. d. Anfall					Ar. d. Anfall	Ar. d. Anfall	Ar. d. Anfall	Ar. d. Anfall
476	50	0,6	5000	96,0	0,27	3,73	23,7			60,2	43,6	0,824	72,9	51,7	1,4510	85,0	1,4854	85,3	1,4860
485	50	0,6	5000	97,0	0,25	2,75	21,8			60,0	44,3	0,826	73,9	55,9	1,4520	88,0	1,4860		
502	50	0,6	5000	95,5	0,30	4,20	20,2			58,4	44,6	0,832	80,4	64,3	1,4601	89,5	1,4890		
510	50	0,6	5000	90,5	0,40	8,70	11,6			59,7	46,7	0,832	81,7	64,9	1,4601	86,5	1,4860	89,0	1,4888

T a b e l l e 11

Raffination des nach dem Still'schen Innenabzug-Verfahren hergestellten Tolnols über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 10 % NaOH

Temp. my	Druck atü	Zulaufgas v/v/h	Zulaufgas auf 1 Lt Tolnol	Ausbeute des stab. Anfalls in Gew. %		Gas Verl.	Tiefkühlung	Azfall	Kublung	Koks bez. auf Einspr. %	Koks auf Einspr.	Qualität des Anfalls		Qualität der Fraktionen			
				Azfall	Gas Verl.							Ar. d. Anfall	Ar. d. Anfall	Ar. d. Anfall	Ar. d. Anfall	Ar. d. Anfall	Ar. d. Anfall
480	15	0,75	95,0	0,0	3,2	18,7	63,1	54,2	0,38	0,844	88,7	87,0	81,5	1,4	1,4907	93,0	1,2
500	15	0,75	93,0	0,3	6,7	19,4	63,1	50,7	-	0,846	92,5	88,0	94,0	0,85	1,4924	95,0	0,65
510	15	0,75	95,3	0,59	3,9	18,6	66,5	52,8	0,45	0,850	95,4	91,0	96,6	0,55	1,4939	97,5	0,4

138001527

Tabelle zur Bestimmung der Enthalpieänderung

von einem festen in den fl. Zustand in Abhängigkeit

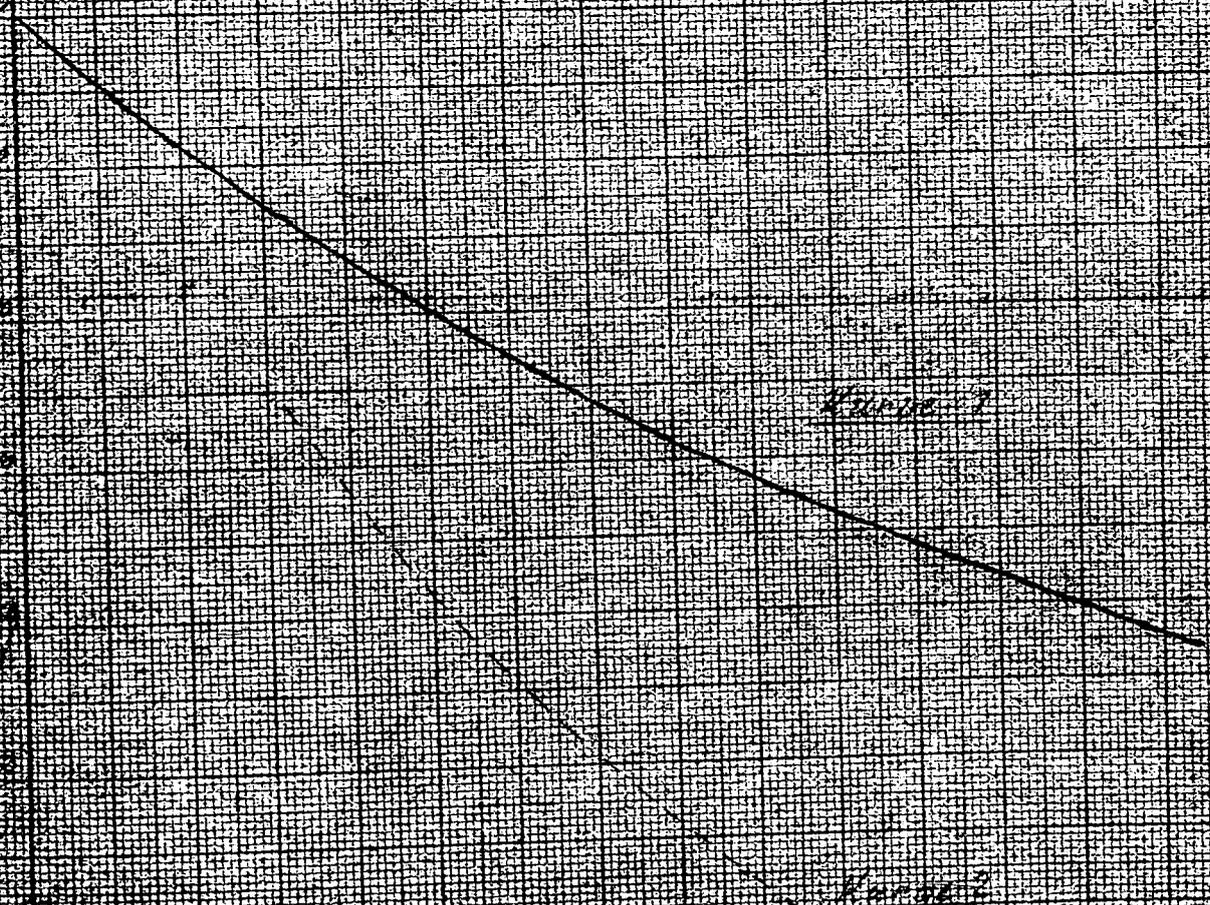
von Temperatur und Druck

Kurve 1: Extrapolation möglicher Zustände

Kurve 2: Tabellewerte bei 15% Temperaturerhöhung  
für die Verflüssigung einer Gg. Gruppe

132001523

Temperatur in Grad Celsius



132001523