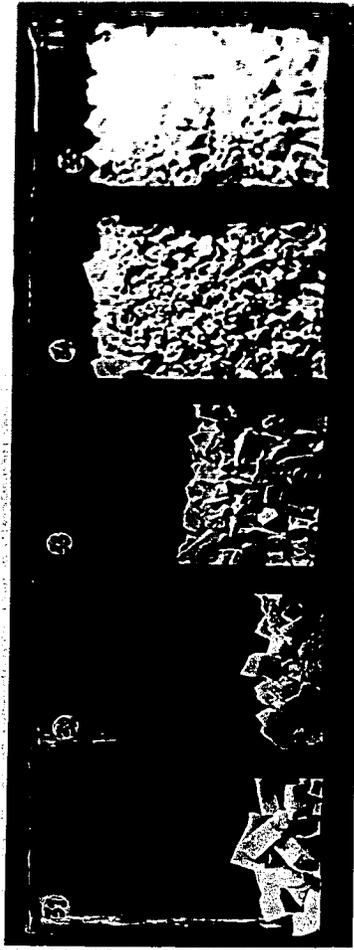


001096

3446 - 30/5 01 - 23

AROMATISATION — REPORTS

7%



061097

10%

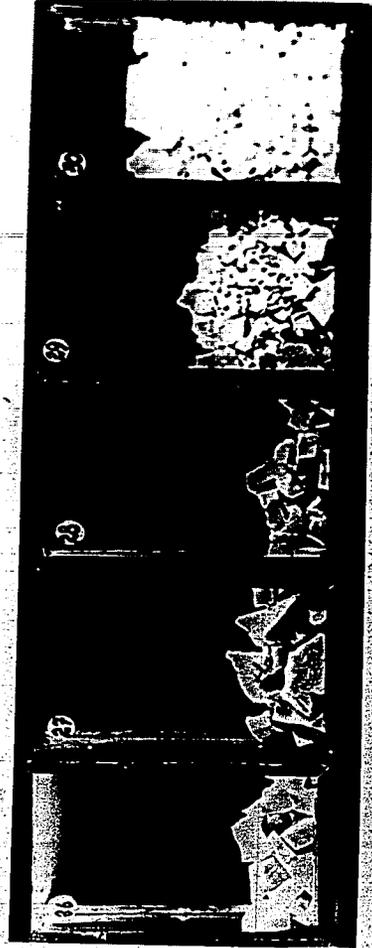
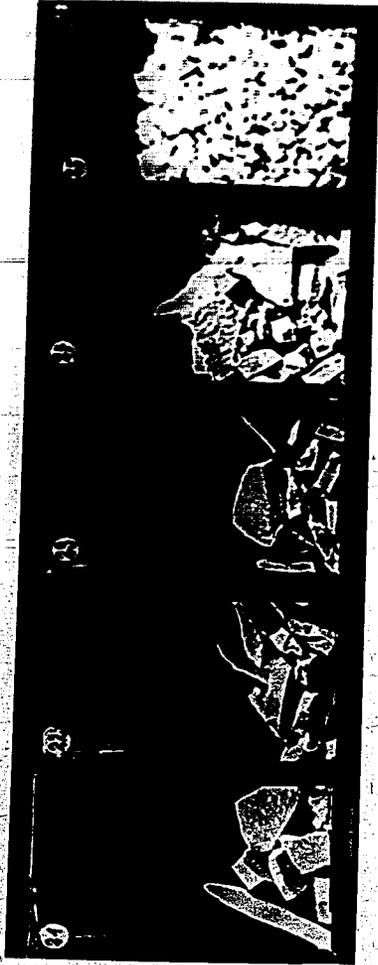


gleiche Gewichtsmengen

001098

Aus K_2AlO_2 -Lösung gefällt

10° 20° 30° 40° 50°

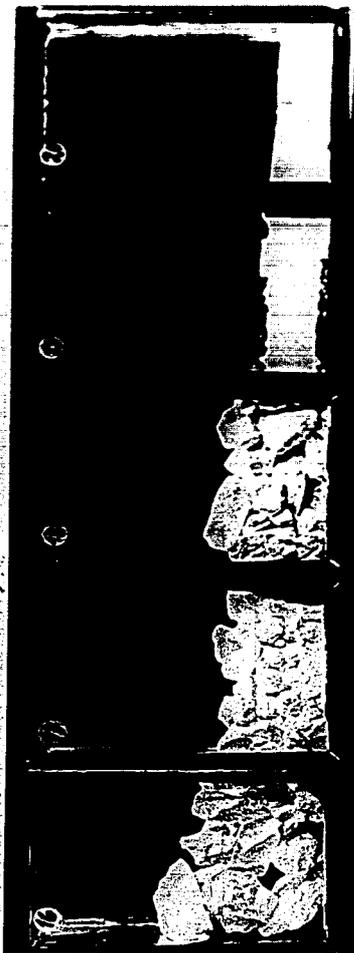


7%



001099

10%



Alle Küvetten enthalten

Au-NaAlO₂-Lösung gefällt

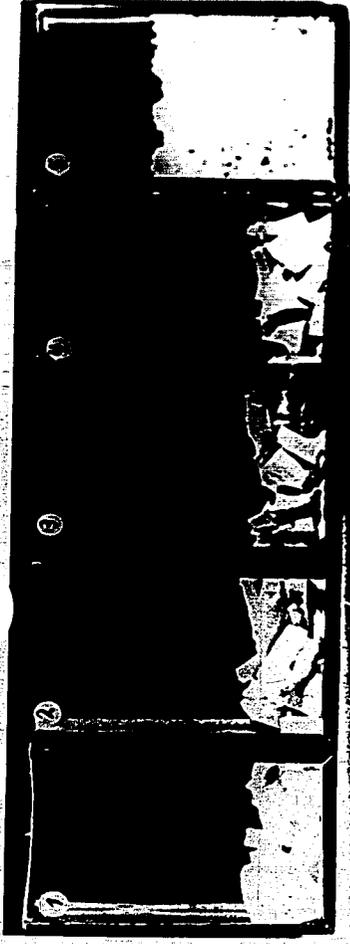
10°

20°

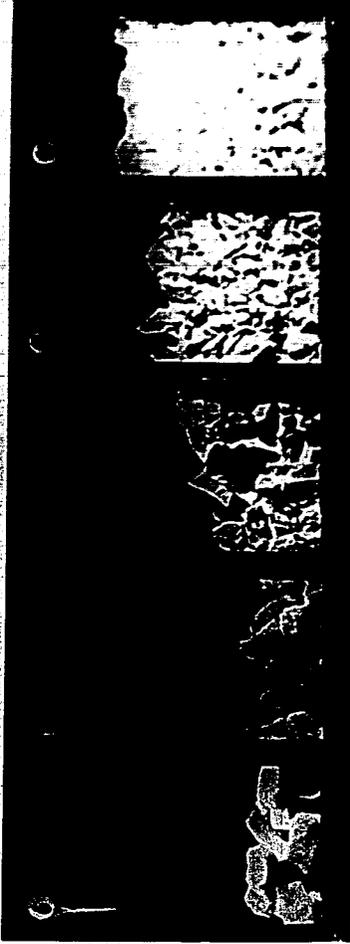
30°

40°

50°



001100



600
17
4
den 17. Februar 1939.

Verfasser: Dipl. Ing. Ledineg

Besprechung vom 9. Febr. 1939.

001101

Anwesend: Herr Dr. Tramm,
" Dr. Rottig,
" Schafstall,
" Dipl. Ing. Ledineg.

Betr.: Aromatisierungskolonne.

Zur Erörterung kam die Konstruktion einer Aromatisierungskolonne nach beigefügter Skizze, bestehend aus abwechselnd 4 Wärmeaustauschern und 4 Kontaktkammern mit beiderseitiger Flanschverschraubung. Die Einführung von Benzindampf, Rauchgas, Luft und H_2 erfolgt von oben durch den obersten Austauscher. Zugrundegelegt wurde ein stündlicher Benzindurchsatz von 2 Litern.

Konstruktion

a) der Kontaktkammern. Als Material ein Rohr von 80 mm lichte Weite und 200 mm Länge, mit Wärmeisolator verkleidet und von aussen elektrisch geheizt. Temperaturkontrolle erfolgt durch von aussen durch die Isolation eingeführte Thermolemente. Es wird je eins oben und unten über Kreuz eingeführt.

b) der Wärmeaustauscher. Wärmezufuhr durch überhitzten Wasserdampf von ca. $500^{\circ}C$. Austausch durch 6 abfallende $1/2"$ Rohre

Wärmebedarf: Überhitzung von 300 auf 500°	ca.	140 WE
Aromatisierungswärme	ca.	<u>280 WE</u>
	ca.	420 WE

Notwendige Austauschfläche - 0,12 m²

Also Rohrlänge 500 mm

Gesamtlänge (mit Flanschen) - 3200 mm -

Aufenthaltsdauer etwa 4 sec. im obersten, pro Vorwärmer um 1 Sec. abnehmend. - Vorwärme wegen H_2 -Entwicklung.

Ledineg


001102

Chemisches Labor., den 12. Februar 1940
 267. Hl. 2g. 3a.

Herrn Prof. Dr. F. Kottig
 Direktor F. Kottig
 Direktor des Instit.
 Chemisches Labor.

**Betrifft: Aromatisierungsversuche mit der Fraktion 64 - 69°
 eines ungarischen Erdöldestillates.**

Nachstehend soll über Versuche berichtet werden, die mit einem ungarischen Erdöldestillat in der Kolonne 64° - 69° durchgeführt wurden. Die ursprüngliche Zielsetzung war festzustellen, ob das Produkt zur katalytischen Umwandlung in Benzol geeignet sei. Daraufhin durchgeführte Versuche ergaben, daß eine Aromatisierung nur schlecht durchführbar war und daß außerdem hierbei beträchtliche Mengen an Crackgas und vor allem Kohlenstoff gebildet wurden. Denn auch aus unseren früheren Versuchen mit der C₆-Fraktion des XX-Benzins bekannt war, daß die Umwandlung von Hexan in Benzol weit schwieriger und bei höheren Temperaturen verläuft als beispielsweise die Überführung von Heptan in Toluol, so mußten bei dem ungarischen Produkt doch noch andere Faktoren eine Rolle spielen, da Kohlenstoffanteile von 6 bzw. 7 Gew. %, wie sie dort auftraten, bei unseren Produkten niemals beobachtet werden konnten. Zur Klärung des Sachverhaltes wurde daher das Ungarabenzin einer eingehenden analytischen Bearbeitung unterzogen.

Die erste Überraschung bedeutete, daß in dieser Fraktion 64° - 69° 9 Vol. % Benzol aufgefunden werden konnten und zwar wiederholt reproduzierbar durch die Überführung in Nitrobenzol und Abtrennung auf destillativem Wege. Es erschien dies umso bemerkenswerter, als die Fraktion 64° - 69° in einer technischen Kolonne mit 35 Böden fraktioniert worden war. Daraufhin durchgeführte Versuche mit Hexan-Benzol-Gemischen ergaben, daß zwar ein binäres Gemisch Hexan-Benzol nicht vorkommt, aber die Trennung der beiden Komponenten, wie der Verlauf der Dampfdruckkurven ergibt, beträchtliche Schwierigkeiten macht und eine große Anzahl von Böden erfordert. Grundsätzlich dürfte die restlose destillative Abtrennung des Benzols aus der C₆-Fraktion jedoch möglich sein. Zweckes Entfernung des Benzols aus der Fraktion 64° - 69° wurden im Laboratorium einige Versuche durchgeführt. Eine Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln, wie Methanol, Dioxan, Tetralin, Dekalin, Anisol, Anilin und noch einer Anzahl weiterer organischer Verbindungen führte zu einem positiven Ergebnis. Entweder mischte sich die betreffende organische Verbindung mit dem Benzin, blieb sie jedoch davon getrennt, wurde nur wenig Benzol aufgenommen. Kristallisationsversuche bei Temperaturen bis zu -70° verliefen gleichfalls erfolglos. Eine Abscheidung des festen Benzols konnte in keinem Falle beobachtet werden. Es blieb somit die Möglichkeit einer Extraktion mit flüssiger SO₂.

Hiervor durchgeführte Versuche im Laboratoriumsmaßstab ergaben, daß diese Arbeitsweise grundsätzlich durchführbar sein dürfte. Interessant war noch, daß sich das Benzol mit ammoniakalischer Nickel-Cyanid-Lösung als feste Verbindung abtrennen ließ. Dieses Verfahren wurde für analytische Untersuchungen mehrmals angewandt.

Aromatisierungsversuche, die mit dem nunmehr benzolfreien Restprodukt vorgenommen wurden, ergaben jedoch ein kaum besseres Resultat gegenüber den Ausgangsversuchen. Aufgrund der Tatsache des Restproduktes mußte mit der Anwesenheit von Methylcyclopentan gerechnet werden. Es ist bekannt, daß sich 5-Ring-Kaphtene nur schwierig und unter erheblicher Kohlenstoffbildung in Aromaten überführen lassen. Somit waren die weiteren Untersuchungen dahin ausgerichtet, auf eine Entfernung des Methylcyclopentans hinzuwirken. Die Anwendung selektiver Lösungsmittel führte nicht zum Ziele. Ebenso erfolglos wurde versucht, durch Oxydation des Methylcyclopentans zu beispielsweise Methylglutarazuren den störenden Naphtenkohlenwasserstoff zu entfernen. Als Oxydationsmittel kamen zur Anwendung: Salpetersäure der verschiedensten Konzentration mit und ohne Katalysator, Chromsäure, Chromschwefelsäure etc. -

Zuletzt war zu prüfen, ob nicht eine Dehydrierung möglich sein würde. Bekannt ist, daß sich Hexan verhältnismäßig schwierig dehydrieren läßt, während die Kaphtene thermodynamisch für die Dehydrierung günstig liegen. Daher konnte mit einer bevorzugten Umwandlung von Methylcyclopentan in Methylcyclopenten gerechnet werden. Ohne auf die zahlreichen durchgeführten Versuche im einzelnen einzugehen, kann gesagt werden, daß es auf diese Weise gelang, praktisch das gesamte vorhandene Methylcyclopentan, das im Restprodukt in einer Menge von ca. 14 % vorhanden war, bei einmaligem Durchsatz in Methylcyclopenten umzuwandeln. Als Kontakt wurde nicht der gebräuchliche Aromatisierungskontakt (80 Gew.-% Al_2O_3 , 20 Gew.-% Cr_2O_3) eingesetzt, sondern das Al_2O_3 - Cr_2O_3 -Verhältnis betrug hier annähernd 95 : 5 Gew.-%. Kohlenstoff- und Crackgasbildung waren nur geringfügig, die Kontaktbelastung belief sich auf annähernd 30 Vol.-% Flüssigkeitsatz. Das dehydrierte Produkt wurde mit Salpetersäure der verschiedensten Konzentration (40 - 65 %ig) behandelt. Bei der Aufarbeitung, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, ergab sich, daß das Hexan praktisch unverändert geblieben war, etwas Benzol war allerdings nachzuweisen (Nitrobenzol). Aus dem Methylcyclopenten war durch Oxydation Methylglutarazuren entstanden, welche durch bestimmende H_2 sowie Fälln als Silbersalz und Feststellung des Glührückstandes identifiziert wurde. Es gelang somit auf diese Weise, einen störenden und wenig wertvollen Kohlenwasserstoff in ein hochwertiges Produkt umzuwandeln, das beispielsweise für die Kunststoffindustrie von erheblicher Bedeutung sein könnte.

54110
60410

Nachdem es neben dem Benzol auch das Methylcyclopentan aus dem Fraktionprodukt abgetrennt worden war, wurden wiederum Aromatisierungsversuche durchgeführt. Auch jetzt war die Kohlenstoff- und Crackgasbildung noch beträchtlich, der Umsatz an Benzol allerdings befriedigend. Es stellte sich jetzt in Übereinstimmung mit früheren Versuchen heraus, daß für die hohe Kohlenstoffabscheidung in erster Linie die Anwesenheit von Iso-Verbindungen, in diesem Falle also Iso-Hexan, verantwortlich war. In der destillativen Trennung in Normalhexan einerseits und Iso-Hexane (da mehrere vorhanden sein können) andererseits dürfte in vorliegendem Falle ausgeschlossen sein. So kommt das Produkt für eine Aromatisierung nicht mehr in Betracht. Da es wegen seines niedrigen Moleküls wahrscheinlich auch für die katalytische Spaltung zu sehen, wäre eine Unterbringung in Autobenzin in Erwägung zu ziehen, wennfalls konnte man daran denken, es in wertvollere Produkte, wie zum Beispiel Nitrohexan, umzuwandeln.

001105

Oberhausen-Holten, den 5. Oktober 1943
Abt. HL Se.

1/2
1/1

Herrn Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann
Direktor von Asboth

In der Anlage erhalten Sie einen Bericht über "Arcontinierungsversuche mit verschiedenen Praktiken der C7-Siedelage eines ruminischen Erdöllenzins".

Anlage

001106

501104

Oberhausen-Walden, den 21.8.1943
Abt. XI-2/347.

Aromatisierungsergebnisse mit verschiedenen Fraktionen für 57
Stoffe aus ungarischen Erdölbenzin.

Parallel zu den Versuchen zur Herstellung von Flugerbensin aus ungarischen Erdölbenzin wurden Untersuchungen durchgeführt, die dasselbe Problem unter Verwendung eines rumänischen Erdölbenzins behandeln. Über die Ergebnisse vgl. Bericht 12/10/43 vom 26.6.43. Auch hier war im Anschluß an die destillativen Aufarbeitung festzustellen, inwieweit die Fraktionen von 93,5 - 103 zur Aromatisierung geeignet sein würden. Über die Ergebnisse unterrichtet nachstehende Tabelle:

Tabelle.

Siedelage	Vol.-% Arom.	Fl. Ausbeute	Crackgas	H ₂	OH Verl.	Temp.
101,5 - 103	30	94,3	1,1	2,5	2,0	445
101,5 - 101	46	92,5	1,4	3,4	2,8	455
100,0 - 101,5	55	93,5	1,4	3,9	1,3	455
99,0 - 100,0	43,5	92,7	1,9	3,8	1,6	455
97 - 99	36	90,4	3,2	3,7	2,7	455
93,5 - 97	20,0	87,2	4,8	3,0	5,1	455

Über den Prozentgehalt der Einzelfraktionen im Gesamtbenzin macht folgende Tabelle nähere Angaben:

Tabelle.

101,5 - 103	2,5 Vol.-%	des Gesamtbenzins
100,0 - 101,5	2,5 Vol.-%	"
97 - 100,0	5,5 Vol.-%	"
93,5 - 97	2,0 Vol.-%	"

Wie aus der oberen Tabelle ersichtlich, läßt sich die erste Fraktion die weitgehend aus Methylcyclohexan bestehen dürfte, mit guter Ausbeute und befriedigendem Aromatengehalt umwandeln, die etwas erhöhten Kohlenstoffwerte sind vermutlich auf einen geringen Gehalt an Isooktanen zurückzuführen. Auch die nächste Fraktion bietet der Aromatisierung keine Schwierigkeiten. Die in Tabelle II angegebene Fraktion 97 - 100 wurde in zwei Einzelschritten zur Aromatisierung eingesetzt von denen der Anteil 99 - 100 ein normales Verhalten zeigt, dagegen findet in der Siedelage von 97 - 99 wieder ein leichtes Ansteigen der Kohlenstoffbildung statt und auch die Umwandlung geht etwas zurück. Beide Anteile zusammen eingesetzt dürften jedoch bei der Aromatisierung einen gerade noch tragbaren Kohlenstoffverlust bei ausreichendem Aromatengehalt in

001107

Flüssigprodukt ergeben. Ingegn ist die letzte Fraktion 93,5 - 97 in Analogie zu den Versuchen mit Acetylbenzol "rezeptions" zur Herstellung von Toluol geeignet da die Crackgebildung und vor allem die Kohlenstoffverluste stark ansteigen. Die Ursache hierfür dürfte ebenfalls in der Anwesenheit von verzweigten Kohlenwasserstoffen zu suchen sein. Als Ergebnis zu voranstehenden Versuchen ist beabsichtigt, die obigen Einzelfraktionen insgesamt zur Aromatisierung einzusetzen, wobei in einer neuen Destillation die Fraktion 93,5 - 97 völlig und von der Fraktion 101,5 - 103 der hochsiedende Anteil fortgelassen werden sollen.

Die Destillation dieser wieder zusammengegebenen Einzelfraktionen wurde inzwischen beendet. Jetzt man die Fraktionen 97° - 103° d.h. 10,5 Vol. % des Gesamtbenzins = 100 %, so werden bis 98° 5 % abgenommen. Der Siederückstand über 101° beträgt 14 %, sodass also 80 % des Einsatzes oder 8,4 % des Gesamtbenzins (98 - 101°) für einen neuen Aromatisierungsversuch zur Verfügung stehen.

Dieses Produkt besitzt eine Dichte von 0,722 und Refraktionszahl von 1,4010. Bei 445° und einer Kontaktbeaufschlagung von ca. 12 Vol. % Flüssigeinsatz betrug der Aromatengehalt im Flüssigprodukt 45 Vol.%. Die Flüssigsteute lag bei 93,8 Gew. %, der Crackgaswert betrug 2,0 Gew. % und der Wasserstoffwert 2,8 Gew.%. An Kohlenstoff wurden 1,4 Gew.% gefunden. Dieses Ergebnis ist als gut zu bezeichnen, das Produkt in dieser Form ohne Schwierigkeiten zur Toluolherstellung verwendbar.

Oberhausen-Kolten, den 2. Oktober 1943
Abt. EL 24/30.
J.-Nr. 41/10/1

Herrn Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Nagemann
Direktor von Seeth
Dr. Tolling

001108

betrifft: Rematierung der C7-Fraktion des A.K.-Benzins zu Toluol unter Anwendung von alkalisierten Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakten im Dauerversuch.

Nach Entdeckung der Tatsache, daß ein geringer Alkalizusatz zu unseren aus 18 % Cr_2O_3 und 82 % Al_2O_3 bestehenden Aromatisierungskontakten vor allem die Kohlenstoffbildung ganz außerordentlich herabzusetzen im Stande ist, wurde mit einigen Kontakten, die auf dieser Grundlage hergestellt worden waren, eine Dauer-versuchreihe begonnen, deren wichtigste Zahlenergebnisse in den beigefügten Anlagen enthalten sind. Wenn auch hieraus alles wesentliche schon zu entnehmen ist, so sollen die nachstehenden Ausführungen vor allem zur Ergänzung und Erläuterung der Zahlenangaben dienen.

Die Herstellung der Kontakte erfolgte in der Weise, daß das kalzinierte, aus Natriumaluminat mittels CO_2 -Fällung hergestellte alkalifreie Al_2O_3 mit der entsprechenden Menge Chromnitrat, Alkalinitrat und bei K 429 Mangannitrat unter schwachem Erwärmen und Zugabe von wenig Wasser intensiv gerührt wurde, um eine völlig homogene Paste herzustellen. Diese wurde dann auf eine Platte gegossen, sodaß eine dünne Schicht entstand von ca. 5 - 8 mm Höhe. Nach zweistündigem Trocknen bei ca. $150^\circ - 175^\circ$ wurde innerhalb 90 Minuten in einer Muffel auf 600° aufgeheizt und 90 Minuten bei 600° kalziniert. Nach dem Abkühlen wurden die plattenförmigen Gebilde zerkleinert (auf 1 - 3 mm Korngröße) und vom Staub abgeseibt. Danach war der Kontakt einbaufertig. Eine Prognose hat bei allen drei Kontakten nicht stattgefunden.

Als Reaktionsöfen wurden unsere bekannten Al-Blocköfen mit automatischer Fördereinrichtung und Gasprobenahme verwendet, die bei einer Länge von 100 cm und Breite von 12 cm drei Schichten von je 25 mm l.w. enthalten, welche zur Aufnahme der Reaktionsrohre - aus Duranglas - bestimmt sind. Das Kontaktvolumen betrug jeweils 250 ccm, die Heizung geschah in vier Abschnitten elektrisch und durch Widerstände geregelt. Trotz der guten Wärmeleitfähigkeit des Aluminiumblockes gelang es, in dem Ofen ein Temperaturgefälle herzustellen und zwar lag die Temperatur oben - die Ofen sind senkrecht montiert - beim Eintritt des Flüssigproduktes am tiefsten und stieg von Abschnitt zu Abschnitt um je 10° . Zum Beispiel betrug der Temperaturverlauf bei einer mittleren Reaktionstemperatur von 450° von oben nach unten 435° , 445° , 455° und 465° . Eine Vorwärmung des Flüssigproduktes vor dem Eintritt in den Ofen erfolgte nicht, sodaß man praktisch den obersten Ofenabschnitt als Vorwärmezone und noch nicht als Reaktionszone ansehen kann. Daher ist die Kontaktbeaufschlagung, die zu 10 Vol.-% bezogen auf 250 ccm Kontakt und somit auf 25 ccm Flüssigeinsatz/Std. festgesetzt wurde wohl besser mit 13,5 % - entsprechend der Vernachlässigung der obersten Heizzone als Reaktionszone - anzusetzen. Nach dem Passieren des Ofens wurde die größere Menge des Flüssigproduktes in einem kleinen luftgekühlten Abscheider kondensiert, das Reaktions-

gas anschließend bei -30° von den letzten Festen des Flüssigproduktes befreit, gewaschen und ging, an der im Nebenablauf liegenden automatischen Frohahme vorbei, in die Gasleitung.

Das Flüssigprodukt bestand bei den meisten Versuchen aus der in der II-Anlage hermetischstillierten C7-Fraktion des K-Benzins, siedend zwischen 9° und 99° . Die Dichte lag meistens bei 0,690, der Olefingehalt um ca. 25 %. Einige Versuche wurden auch mit anderen Produkten, wie beispielsweise die der C7-Fraktion eines russischen Benzins gefahren. Leider kam am Schluß des Betriebsjahres längere Zeit, ca. 4 - 5 Wochen, eine C7-Fraktion aus Einsatz, die etwa 15 Vol.-% eines hochsiedenden Rückstandes enthielt. In der Aromatisierung machte sich dieses durch gesteigerte Kohlenstoff- und Crackgasbildung und demgemäß verringerte Flüssigaussbeute bemerkbar. Um damit eine Säuerchmüdigung verbunden war, sei dahingestellt, nach dem Rückgang auf das frühere Einsatzprodukt lag der Kohlenstoffwert wieder völlig normal, es blieb dagegen die etwas erhöhte Crackgasbildung, die eventuell aber auch auf eine normale Kontaktalterung zurückgeführt werden kann.

Die Reaktionsdauer betrug stets 60 Minuten, danach war 5 Minuten Stillstand, anschließend wurde 5 Minuten Stickstoff geblasen - Strömungsgeschwindigkeit 90 l/Std. - 25 Minuten mit Luft - 90 l/Std. - regeneriert, wieder 5 Minuten Stickstoff geblasen und zuletzt 5 Minuten mit Wasserstoff - 60 l/Std. - reduziert. Somit dauerte die Regenerierung insgesamt 45 Minuten und die Reaktions- zur Regenerierzeit betrug 1,33 : 1.

Wie aus den Anlagen zu ersehen ist, haben Kauterkontakte innerhalb eines Jahres gegen 3 600 reine Reaktionsstunden durchgehalten. Daß es nicht mehr sind, findet seine Erklärung in den häufigen Ausfällen der Sonntagsschicht, den wiederholten Stillständen infolge von Bombenangriffen, Betriebsstörungen u.ä. Auch ist nach ca. 3 000 Std. der dritte Heizabschnitt von oben durchgebrannt, sodaß der Temperaturverlauf seitdem nicht mehr so exakt ist, wie oben angegeben, da der defekte Abschnitt jetzt von den Nachbarabschnitten mit beheizt wird. Auf eine Reparatur wurde absichtlich verzichtet. Bei dem notwendigen Aus- und Wiedereinbau des Kontaktes können eventuell Verluste entstehen, da beobachtet wurde, daß die Duranglaröhre bei langen Betriebszeiten über 450° die Neigung besitzen, etwas zu erweichen und damit in der Bohrung des Al-Blockofens fest anzuliegen, was beim Ausbau der Duranrohre stets zur Zerstörung der Röhre führt. Andererseits sind durch diese wiederholten Zwischenfälle die Kontakte auf ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber Abkühlung, Stillstand während der Reaktion sowie Regenerierung bzw. praktisch allen überhaupt vorkommenden betrieblichen Schwierigkeiten - abgesehen natürlich von einer Überhitzung - geprüft worden und man kann sagen, daß alle diese Vorkommnisse praktisch kaum einen Einfluß auf die Kontaktaktivität ausgeübt haben.

Ein Vergleich der beiden Kontakte 426 und 427, - die völlig identisch sind bis auf den Na_2O - bzw. K_2O -Zusatz, wobei aber 0,85 % Na_2O stöchiometrisch 1,27 % K_2O entsprechen - zeigt, daß die Aktivität, ausgedrückt im mittleren Aromatengehalt, praktisch gleich ist: 41 % gegen 42 % Aromaten. An dieser Stelle sei erwähnt, daß bei Beginn dieser Versuche ein Soll-Aromatengehalt von 40 - 45 Vol. % im Flüssigprodukt festgelegt wurde. Auch die Endgasmenge und die Endgaszusammensetzung sind völlig identisch, die Bilanz ergibt im Mittel von 54 Versuchsperioden weitgehende berein-

Stimmung. Der Kohlenstoff ist mit 1,3 bzw. 1,4 % sehr günstig.
Es sind dies übrigens auch die Werte, die zur Zeit - ca. 14 Tage
nach Abschluß der Jahresbilanz - noch in den Anlagen erhalten
werden. Unterschiedlich sind lediglich die Toluolausbeuten, die pro
Kilogramm Kontakt und Jahr erhalten wurden, und zwar liegt K 427
trotz etwas höheren Aromatengehaltes und etwas längerer Laufzeit
deutlich tiefer. Es hat dies seinen Grund vor allem in den höheren
Schüttgewicht von K 427, bei dem 250 oder 120 g erforderlich gegen
120 g bei K 426. Aber auch die unangewiesenen Verluste, die bei
K 427 13,5 % gegen 8,6 % bei K 426 betragen, und die fast aus-
schließlich Verluste an Flüssigprodukt darstellen, haben zur Folge,
daß die Jahres-Toluolausbeute bei K 427 erheblich geringer ist.

Von diesen beiden Kontakten unterscheidet sich K 429, der in Ver-
gleich zu K 426 noch 1,3 % MnO₂-Zusatz enthält, erheblich. Der
Durchschnittsaratengehalt liegt mit 46,6 % über 10 %, bezogen
auf die Aromatenausbeute, höher als bei den vorherigen Kontakten,
die Flüssigzusammensetzung ist ebenfalls etwas besser und die
Flüssigausbeute weist bilanzmäßig ca. 1 Gew. % mehr aus. In das
Schüttgewicht von K 429 den kleinsten Wert besitzt, so kommt die-
ser Kontakt bei Berücksichtigung der längsten Laufzeit sowie des
hohen Aromatengehaltes von 46,4 % und trotz der 10 Gew. % unangewiesenen
Verluste auf die hohe Toluolausbeute von 243 kg pro Jahr
bezogen auf 1 kg Kontakt. Der Kohlenstoffwert von 1,1 Gew. % ist
deutlich geringer als bei den anderen Kontakten und liegt zur
Zeit ebenfalls nur knapp über 1 %, also außerordentlich günstig.
Dieser Kontakt stellt nach den bisherigen Erfahrungen ein Optimum
an Lebensdauer, Kohlenstoffbildung und Kontakttaktivität dar. Es
ist noch zu bemerken, daß die Reaktionstemperatur seit über 2 000
Std. praktisch konstant ist, die Kontakte befinden sich von der
600. Std. an im gleichen Ofen.

Das zweite Jahr dieser Bauversuchsreihe hat seit etwa vierzehn
Tagen begonnen und es ist nach einem Rückblick auf das verfllossene
Betriebsjahr durchaus möglich, daß die obigen drei Kontakte auch
das zweite Jahr noch durchhalten werden.

001111 Dauerversuch mit Kontakt M 426.

(Kont. Gas. Mischung: 87.5% Cl_2O_2 , 11.6% O_2, O_3 , 0.85% H_2O .)

Jahresbilanz,

Zusammengeschnitt aus 54 Versuchsperioden mit je 67 Reakt. Stn.
• 67 Zellstunden durchschnittlich, bzw. 3618 Ges. Stunden

Mittlerer Temp. Durchschnitt: 456 °C.

Chromatengehalt — — — 40.8 %.

Einsatz (Cl_2 , aus 9690-9692)

a.) auf 120 g Kont.
bezogen:

625 kg

b.) auf 1 kg Kont.
bezogen.

521,0 kg

10% Belastg.

Ausbeute:

a.)

Flüssigprod. 52,2 kg

Crackgas 2,0 "

H_2 2,1 "

C-Verlust 0,8 "

57,1

Verlust 5,4 kg

unausgewiesen 8,6 %

b.)

434,8 kg

17,3 "

17,4 "

6,3 "

475,8 kg

Verl. 45,2 "

unausgew. 8,6 %

c.) ohne unausgewiesene
Verluste:

91,4 Gew. %

3,6 "

3,7 "

1,3 "

Endgas 25459 n. Liter.

Zusammensetzung
des Endgases:

C_3H_6 0.22 Vol. %

C_2H_4 0.52 "

H_2 94.20 "

C_nH_{2n+2} 5.06 "

Toluolmenge: 219.0 kg bezogen auf
1 kg Kont.

25

001112

Deuaroersuch mit Kontakt Nr. 427(Kont. Zus. Setzung: 81.1% CO_2 , 17.6% C_2O_2 , 1.27% H_2O)Jahresbilanz

Zusammengestellt aus 54 Versuchsperioden mit je 68 Nacht-Stk.
 • 68 Zeitstunden durchschnittlich, bzw. 3672 Ges. Stunden.

Mittlerer Temp. Durchschnitt: 456 °C.
 Chromatengehalt — " — 42 %

Einsatz: (C_7 , a_2 , 9690-9692)

a.) auf 128g Kont.
 bezogen:
 63,3 kg

b.) auf 7 kg Kont.
 bezogen.
 496,5 kg

70% Belastg.

Ernte:

a)	b)	c.) ohne unausgeriesene Verluste:	
Flüssigprod. 50.0 kg	392,0 kg	91.2	Gew. %
Crackgas 1.9 "	14,6 "	3.4	"
H ₂ 2.2 "	17,1 "	4.0	"
C-Verlust 0.8 "	6.1 "	1.4	"
<u>54.9 "</u>	<u>430.3 "</u>		
Verlust: <u>8.4 "</u>	Verlust <u>66.2 "</u>		
unausgeriesen 13.3 %	unausg. 13.3 %		

Endgas 24814 n. Liter.Zusammensetzung
des Endgases:

$C_3 H_6$ 0.20 Vol. %
 $C_2 H_4$ 0.40 "
 H_2 94.62 "
 $C_n H_{2n+2}$ 4.78 "

Toluolmenge: 190 kg bezogen auf
1 kg Kont.H₂

001113

Dauerversuch mit Kontakt Tl: 429(Kont. Zus. Setzung: 80.3% Al_2O_3 , 7.1% Cr_2O_3 , 0.8% Mn_2O_3 , 12.8% SiO_2)JahresbilanzZusammengedacht aus 52 Versuchsperioden mit je 73 Reakt. Std.
= 73 Zeitstunden durchschnittlich, bzw. 3700 Ges. Stunden.Mittlerer Temp. Durchschnitt: 458°C
Oromatengehalt — " — 46.4%Einsatz (C₇, d₂₀ 0,690-0,692)a.) auf 113 g Kont.
bezogen:
64.8 kgb.) auf 1 kg Kont.
bezogen.
576.5 kg

70% Belastg.

Ausbeute:a.)
Flüssigprod. 53.8 kg
Crackgas 1.6 "
H₂ 2.3 "
C-Verlust 0.6 "
58.0 "
Verlust: 6.8 "
unausgewiesen 10.0%b.)
478.0 kg
14.6 "
20.0 "
5.8 "
518.4 "
Verlust 58.1 "
unausg.: 70.0%c.) Jahre unausgewiesene
Verluste:
92.2 Gew. %
2.8 "
3.9 "
1.1 "Endgas 27076 n. liter.Zusammensetzung
des Endgases:C₃H₆ 0.22 Vol. %
C₂H₄ 0.32 "
H₂ 95.51 "
C_nH_{2n+2} 3.95 "Toluolmenge: 243.0 kg, bezogen auf
1 kg Kont.H₂

001114

V 1
K

Aromatisierungsversuche mit C₆- und C₇-Fraktionen aus ungarischem Erdölbenzin.

Im Anschluß an die Versuche zur Herstellung von Fliegerbenzin aus ungarischem Erdölbenzin durch destillative Aufarbeitung (vergleiche Bericht Tr/Kg/Se. vom 8.8.1943) war zu untersuchen, ob und in welchem Umfange die bei der Destillation anfallenden C₆- und C₇-Fraktionen zur Aromatisierung geeignet sein würden. Da über die Herstellung der Einzelfraktionen alles Nähere in dem oben erwähnten Bericht bereits gesagt ist, soll an dieser Stelle nur auf die Ergebnisse der Aromatisierung im einzelnen eingegangen werden.

Untersucht wurden folgende Fraktionen: in der C₇ Siedelage

- 1) 101 - 102° = 6,2 Vol% des Gesamtbenzins
- 2) 99 - 101° = 5,3 Vol% " " "
- 3) 96,5 - 99° = 2,2 Vol% " " "

In der C₆ Siedelage die Fraktion:

64 - 69,5° = 9,4 Vol.% des Gesamtbenzins

Die Versuche selbst wurden in den normalen Laboratoriums-Versuchsöfen vorgenommen, die Kontaktstrecke betrug 90 cm, das Kontakt-Vol. 250 ccm. Die Öfen wurden elektrisch geheizt. Alle eingesetzten Kontakte wurden der laufenden Produktion der Toka-Anlage entnommen. Vorher erfolgte jeweils eine Aktivitätsprüfung unter Verwendung einer C₇-Fraktion des AK-Benzins. Im Allgemeinen lag die Aktivität normal, d.h. bei 450° und 13 Vol. % Kontaktbelastung (Flüssigeinsatz) wurden 44-48 Vol.% Aromaten bei einmaligem Durchsatz erhalten.

Die Ergebnisse mit den Einzelfraktionen des Rumänienbenzins sind in nachstehender Tabelle enthalten.

T a b e l l e .

Siedelage:	Vol.% Arom. Fl.Ausb.	Crackg.	H ₂	CH	Reakt.Temp.	
101 - 102°	38 %	95,3 %	0,7 %	2,8 %	1,1 %	450°
99 - 101°	49 %	93,4 %	1,8 %	3,1 %	1,7 %	450°
96,5 - 99°	42 %	87,5 %	2,7 %	3,7 %	6,1 %	450°
64 - 69,5°	17 %	81,6 %	7,7 %	2,8 %	8,0 %	475°
64 - 69,5°	16 %	80,6 %	8,0 %	3,0 %	8,5 %	470° (Wiederh)

Wie ersichtlich lassen sich die beiden ersten Fraktionen in der C₇-Siedelage, von denen die obere weitgehend aus Methylcylohexan bestehen dürfte mit guter Ausbeute und befriedigendem Aromatengehalt umwandeln. Der Kohlenstoffgehalt liegt in beiden Fällen normal, Crackgas wird nur in geringem Maße gebildet. Im Gegensatz hierzu zeigt die Fraktion 96,5 - 99° ein völlig anderes Verhalten: die Flüssigausbeute sinkt erheblich und zwar vor allem durch die

001115

ausserordentlich gesteigerte Kohlenstoffbildung, sodaß diese Fraktionen, die anteilig allerdings nur zu 2,2 % im Gesamtbenzin enthalten ist, für die Aromatisierung nicht infrage kommt. Als Ursache für die hohen Kohlenstoffverluste dürften in erster Linie Isheptane verantwortlich sein, da nach unseren bisherigen Erfahrungen vor allem Iskohlenwasserstoffe bei der Umwandlung über Chromoxyd-Aluminiumoxydkontakten ausserordentlich starke Kohlenstoffbildung ergeben.

Die Fraktion 64° - 69,5° läßt sich nach den bisherigen Erfahrungen ebenfalls schlecht aromatisieren, außer dem hohen Kohlenstoffgehalt ist im Gegensatz zu den C₇-Fraktionen noch der starke Anstieg des Crackgasanteiles und der Abfall im Aromatengehalt bemerkenswert. Hier dürften vor allem naphtenische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Methylcyclopentan als Ursache für die schlechten Ergebnisse zu suchen sein, denn es ist bekannt und konnte auch durch eigene Untersuchung bestätigt werden, daß 5-Ring-Naphtene bei der Umwandlung über Aromatisierungskontakten starke Crackgas- und Kohlenstoffbildung ergeben.

Aus den beiliegenden Kurven, welche die destillative Aufarbeitung der aromatisierten C₇-Einzelfraktionen enthalten, ist ersichtlich, daß die aus den Dichteanstiegen der Flüssigprodukte errechneten Aromatengehalte im allgemeinen mit den aus den Destillationen errechneten Werten befriedigend übereinstimmen. Das anfallende Rohöl besitzt die theoretische Dichte und Refraktionszahl.

König

001110

Oberkassensammlung, am 1. Juli 1941
Bt. 111 e.

1/1

Herrn Direktor Dr. Wagnemann
Direktor Alberts
Direktor v. N. Schulz
Dipl.-Ing. Gapp

In der Anlage erhalten Sie einen Bericht des Herrn Direktor
Koltzig über "Trennung des Ammoniums-Nachlauf-Verfahrens
"Katalisation".

Dr. Wagnemann

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Höfen

A 57a 25/40 10 12 17011 11 0753

Oberhausen-Kolten, den 28. April 1943

001117

Trennung des Gemisches Heptan-Toluol
durch Destillation.

Es war die Aufgabe gestellt, ein Gemisch Heptan-Toluol (50:50) so sauber zu trennen, daß im Toluol nur noch höchstens 0,2 % Heptan zurückbleiben. Da es sich um erhebliche Mengen handelt (10 t/h), so war die kontinuierliche Destillation in einer kombinierten Abtrieb-Verstärkerkule das Gegebene. Bedenken verursachten nur die mangelnde Erfahrung über den Wirkungsgrad von Destillierböden im Gebiet von 2 % (siehe weiter unten). So hatte dann auch der Gedanke an eine diskontinuierliche Blasendestillation etwas Verlockendes, da man hier bei genügendem Aufwand an Geduld, Zeit und Dampf theoretisch zu jedem gewünschten Reinheitsgrad kommen mußte. Hinzukam noch, daß ein Vorlauf von 2 - 3 % C₅ und C₆ abzustoppen war. Je mehr Produkte, desto einfacher in der Anordnung wird aber die Blasendestillation.

Im Nachstehenden sind kurz die Verhältnisse bei beiden Verfahren (im wesentlichen jedoch für die Blasendestillation) besprochen. Einen sehr guten Vergleich bei den Arbeitsweisen geben die Bilder 1 u. 2. In beiden sind in das bekannte Gleichgewichtsdiagramm (flüssige und gasförmige Phase bei allen Mischungsverhältnissen) die sogenannten Verstärkergeraden für das Mindestrücklaufverhältnis eingetragen. Diese Linien geben einen Anhalt für den aufzuwendenden Dampf bei der Destillation. Je kleiner der Winkel (α) zwischen den Geraden und der Diagonale ist, um so größer wird der Rücklauf und damit der Dampfverbrauch. Die Bilder zeigen, daß die Verstärkergerade, welche für den ganzen Verlauf der kontinuierlichen Destillation gilt, identisch ist mit der Geraden, welche bei der Blasendestillation für den 1. Tropfen gilt. Die oft geäußerte Annahme, daß während der ersten Zeit der Blasendestillation Dampf "gespart" werden könnte gegenüber dem kontinuierlichen Verfahren, trifft also nicht zu. Das Bild 2 zeigt aber, daß mit abnehmender Blasenkonzentration der Winkel α immer kleiner wird und das Rücklaufverhältnis entsprechend immer größer werden muß, wenn man ein reines Endprodukt erhalten will. (Bei einem Gehalt von 0,2 % in der Blase steigt dieses auf 665!) Der Gedanke liegt daher nahe, bei Erreichung einer bestimmten Blasenkonzentration und dem damit gegebenen Mindestrücklaufverhältnis auf die Erzielung eines reinen Endproduktes zu verzichten und statt dessen ein "Zwischenprodukt" zu entnehmen, das einer erneuten Destillation zu unterwerfen wäre. Zeichnerisch gerade entstehen, welche nicht mehr zur oberen Ecke laufen, sondern an verschiedenen Stellen die Diagonale schneiden. Diese Schnittpunkte geben dann die Konzentration des zu erwartenden Zwischenproduktes an.

Je später man nun diese Umstellung auf das Zwischenprodukt vornimmt, umso größer wird das zuletzt erforderliche Rücklaufverhältnis und damit der Dampfverbrauch je kg Destillat. Andererseits vermindert sich die Menge des anfallenden Zwischenproduktes und damit der Dampfverbrauch für die Aufarbeitung desselben. Um zu ermitteln, bei welcher Blasenkonzentration umgestellt werden muß, um mit dem geringsten Gesamtdampfverbrauch auszukommen,

wurden eine Reihe von Vergleichsrechnungen durchgeführt, bei denen dieser Punkt bei 10 %, 8 %, 6 %, 4 %, 2 % und 0,2 % angenommen wurde. Dabei wurde folgendes zugrunde gelegt: Ein Verhältnis Heptan : Toluol von 50:50, ein Restgehalt von 0,2 % Heptan im Toluol, eine vollkommen arbeitende Verstärkerkule, die also bei unendlicher Bodenzahl mit dem jeweiligen Mindestrücklaufverhältnis auskommt, ferner eine Weiterverarbeitung der Zwischenprodukte der einzelnen Destillationen nach dem gleichen Schema wie bei der 1. Destillation.

Aus dem eigenartigen Verlauf der für das Gemisch Heptan-Toluol ermittelten Gleichgewichtskurve (Bild 3) ergibt sich, daß für den ganzen ersten Teil der Destillation bis zum Gehalt von 19 % mit einem Mindestrücklaufverhältnis von 8 gearbeitet werden muß, um ein hochprozentiges (in der Rechnung zu 100 % angenommen) Destillat zu erhalten. Diese Destillation mit konstantem Rücklauf ist als 1. Abschnitt bezeichnet und bleibt für alle Vergleichsrechnungen gleich.

Der 2. Abschnitt umfaßt die Destillation von 19 % bis zur Umstellung auf das Zwischenprodukt und wird mit stetig steigendem Rücklaufverhältnis durchgeführt.

Der 3. Abschnitt geht bis zur Endkonzentration der Blasenfüllung von 0,2 % und liefert das Zwischenprodukt. Es ist angenommen, daß das bei der Umstellung bestehende Rücklaufverhältnis bis zum Schluß beibehalten wird.

Bild 4 zeigt den Ablauf einer solchen Destillation und zwar für eine Umstellung bei 6 % entsprechend einem Rücklauf von 8-22,5. Dargestellt ist in Abhängigkeit von der Zeit bzw. dem Wärmeaufwand vom Beginn der Destillation an. Das Rücklaufverhältnis, der Blaseninhalt und seine Konzentration, die Destillatzusammensetzung und die Temperaturen in der Blase und am Kopf der Verstärkungssäule.

Die Ergebnisse sämtlicher Vergleichsrechnungen sind in der Zahlentafel 1 zusammengefaßt und das wichtigste Ergebnis in Bild 5 graphisch dargestellt. Die Rechnung ergab danach, daß der Dampfverbrauch für die nochmalige Destillation des Zwischenproduktes in jedem Fall größer ist, als die Ersparnis durch ein vorzeitiges Umschalten auf ein Zwischenprodukt, selbst wenn man, wie im vorliegenden Fall, auf ein Rücklaufverhältnis von 665 kommt.

Dieses Ergebnis gilt vorläufig aber nur für einen vollkommen arbeitenden Apparat. Wie weit man denselben in der Praxis verwirklichen kann, hängt im wesentlichen wieder von den gleichen Umständen ab, die gegen einen kontinuierlichen Destillationsprozeß sprachen, nämlich von dem schlechten (in seinem vollen Ausmaß auch noch wenig geklärten) Wirkungsgrad der Verstärkerböden im Gebiet so geringer Konzentrationen wie 0,2 %.

Ein näheres Eingehen auf diese Verhältnisse erschien daher angebracht. Das durchaus positive Ergebnis dieser umfangreichen Rechnungen und Erhebungen ist in einem besonderen kleinen Exposé zusammengestellt (2. Teil).

Abschließend sollen hier noch einige praktische Folgerungen aus den Rechnungen für die diskontinuierliche Blasendestillation gezogen werden, während das stetig arbeitende Verfahren und ein Vergleich bei der Arbeitsweisen dem 3. Teil dieser Arbeit vorbehalten bleiben.

*Reinigungs-Abbauverfahren
Chemische Verfahren*

Aus dem Destillationschema (Bild 4) ist ersichtlich, welchen Aufwand an Wärme und Zeit die Entfernung der letzten Prozente Naphan aus der Blase erfordert. Wesentlich für das gute Arbeiten einer Blase ist dabei, daß der gesamte Blaseninhalt gleichmäßig an der Destillation teilnimmt. Keinesfalls darf nur ein Teilstrom umlaufen und aus dem Restinhalt dauernd mit hochprozentigerem Produkt aufgeladen werden, denn dadurch kann der Ablauf der Destillation um Stunden verzögert und die Erzielung eines reinen Endproduktes überhaupt in Frage gestellt werden. Wesentlich ist dabei weniger die Schnelligkeit des Umlaufes als die Gleichmäßigkeit. Die geeignetste Blasenform ist ein stehender Zylinder von ungefähr gleicher Höhe und Durchmesser mit Kugel- oder Kegelboden. Das Heissystem darf zweckmäßig nicht mehr als den halben Querschnitt bedecken, damit ein guter Umlauf gewährleistet ist. Bei einer horizontal langgestreckten zylindrischen Blase (wie für Holten vorgesehen) wird man den gleichmäßigen Umlauf nur durch Einbauten erzwingen können, für deren Form ich bereits einige Vorschläge machte.

Die Verstärkungskolonne einer diskontinuierlich arbeitenden Destilliereinrichtung sollten grundsätzlich mit Böden ausgerüstet werden, die auch bei verringerter Destillationsgeschwindigkeit arbeiten, also Glocken- oder Kanalböden. Zu Anfang einer Destillation ist oft ein kleiner Vorlauf abzutropfen, der bei voller Blasenleistung infolge seiner geringen Kondensations-temperatur einen riesigen Dephlegmator erfordern würde. Auch am Schluß der Destillation ist es bei sehr scharfen Trennungen oft zweckmäßig, mit der Destillationsgeschwindigkeit herunterzugehen, einmal um den Blaseninhalt Zeit zum Ausgleich zu geben, andererseits aber auch um die dabei eintretende wesentliche Verbesserung der Verstärkerwirkung jedes Glockenbodens auszunützen zu können. Im Gebiete niedriger Konzentrationen liegen eben die Verhältnisse wesentlich anders (wie im Teil 2 erläutert), als in dem bisher vorwiegend behandelten Gebiet. Ich halte einen Kolonnenboden, der mit Flüssigkeitsdurchmischung arbeitet und bei normaler Konzentration nur 0,4-fachen Verstärkungsgrad besitzt, für eine Feintrennkolonne für sehr ungeeignet.

Auch die Möglichkeit der Verstärkung des Dampfgemisches durch Teilniederschlag im Rückflußkühler bekommt wieder ein anderes Aussehen bei derartigen Feintrennungen. Bei der normalen Erdölfractionierung hat man darauf verzichtet, da nicht mehr als 1 Boden erspart werden konnte. Nun entspricht aber ein Boden mit einem Verstärkungsgrad 1 zehn Böden mit einem Verstärkungsgrad 0,1, mit dem man bei Feintrennungen schon rechnen muß. Die bei normaler Ausführung der Kühlanlage leicht durchführbare Trennung der Kondensate lohnt sich also durchaus. Bei Neuanlage gibt man dann zweckmäßig dem Kühler eine geeignete die Fraktionierung unterstützende Form.

gez. Kelting

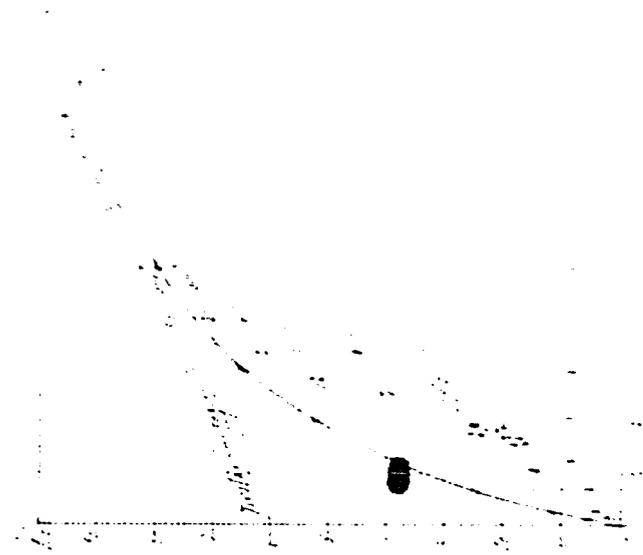
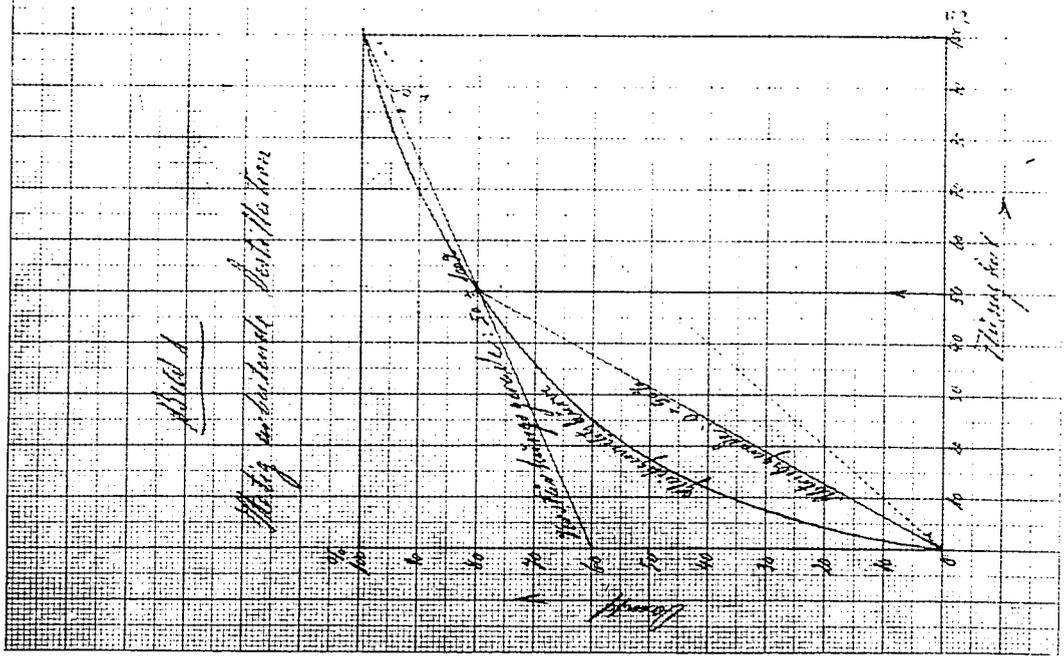
001120

Zahlenblatt 1

Mischdestillation Heptan - Toluol 50 + 50 + 100 kg Messenfüllmaß

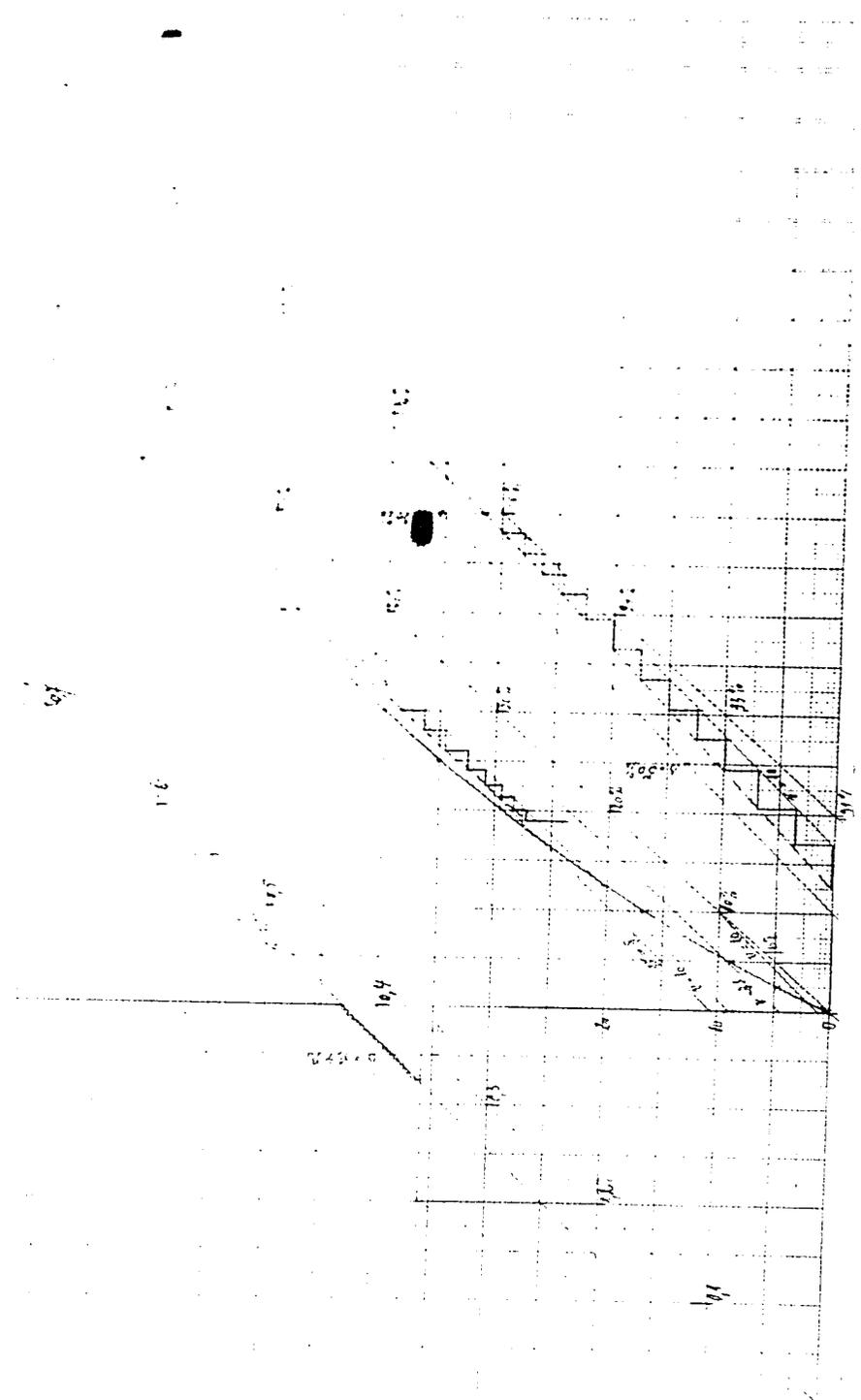
	a	b	c	d	e	f
1. Abschnitt bei gleichem Rücklauf						
Rücklaufverhältnis	50-19 *	50-19 *	50-19 *	50-19 *	50-19 *	50-19 *
Destillatmenge	38,3	39,3	38,3	39,3	39,3	39,3
Rücklaufwärme	24.500	24.500	24.500	24.500	24.500	24.500
2. Abschnitt bei gleichem Dest.-Zusammensetz.						
Rücklaufverhältnis	19-10 *	19-8 *	19-6 *	19-4 *	19-2 *	19-1 *
Destillatmenge	8-14	8-17,4	8-22,5	8-31	8-42	8-54
Rücklaufwärme	6,2	7,35	8,5	9,6	10,7	11,8
3. Abschnitt bei gleichem Rücklaufverhältnis						
Rücklaufverhältnis	10-3,2 *	8-3,2 *	6-3,2 *	4-0,8 *	2-0,8	-
Destillatmenge	14	17,4	22,5	31	42	-
Rücklaufwärme	17,3	13,5	10,1	6,6	3,5	-
	19.400	18.900	10.100	16.400	13.000	-
Flaserrückstand = Reintoluol	38,2	40,8	43,2	45,3	48,3	51,3
Reines Destillat (1 + 2 Abschn.) = Heptan	44,5	43,7	46,8	47,9	49	50,3
Mischdestillat x	17,3(22,0)	13,5(16,7)	10,0(11,6)	6,6(7,3)	3,5(3,6)	-
Heptan darin	31,3 *	31,4 *	31,8 *	32,6 *	33,2 *	-
Gesamtrücklaufwärme	48.900	49.800	51.700	52.200	53.300	54.500
Gesamtkondensatwärme	7.400	7.300	6.600	6.500	6.100	6.000
Wärme im Messenrückstand	1.400	1.500	1.600	1.700	1.800	1.900
Gesamtwärme der 1. Destillation	57.700	58.300	60.100	60.400	61.700	63.400
Gesamtwärme der Mischdest.-Anarbeitung	18.000	8.700	6.300	6.300	6.300	-
Gesamtwärme für 50 + 50 kg Fertigprodukt	68.500	67.300	66.400	64.400	62.700	61.600
Gesamtwärme für 1 kg Toluol = 1 kg Heptan	1.370	1.340	1.320	1.280	1.250	1.220
mittleres Rücklaufverhältnis						

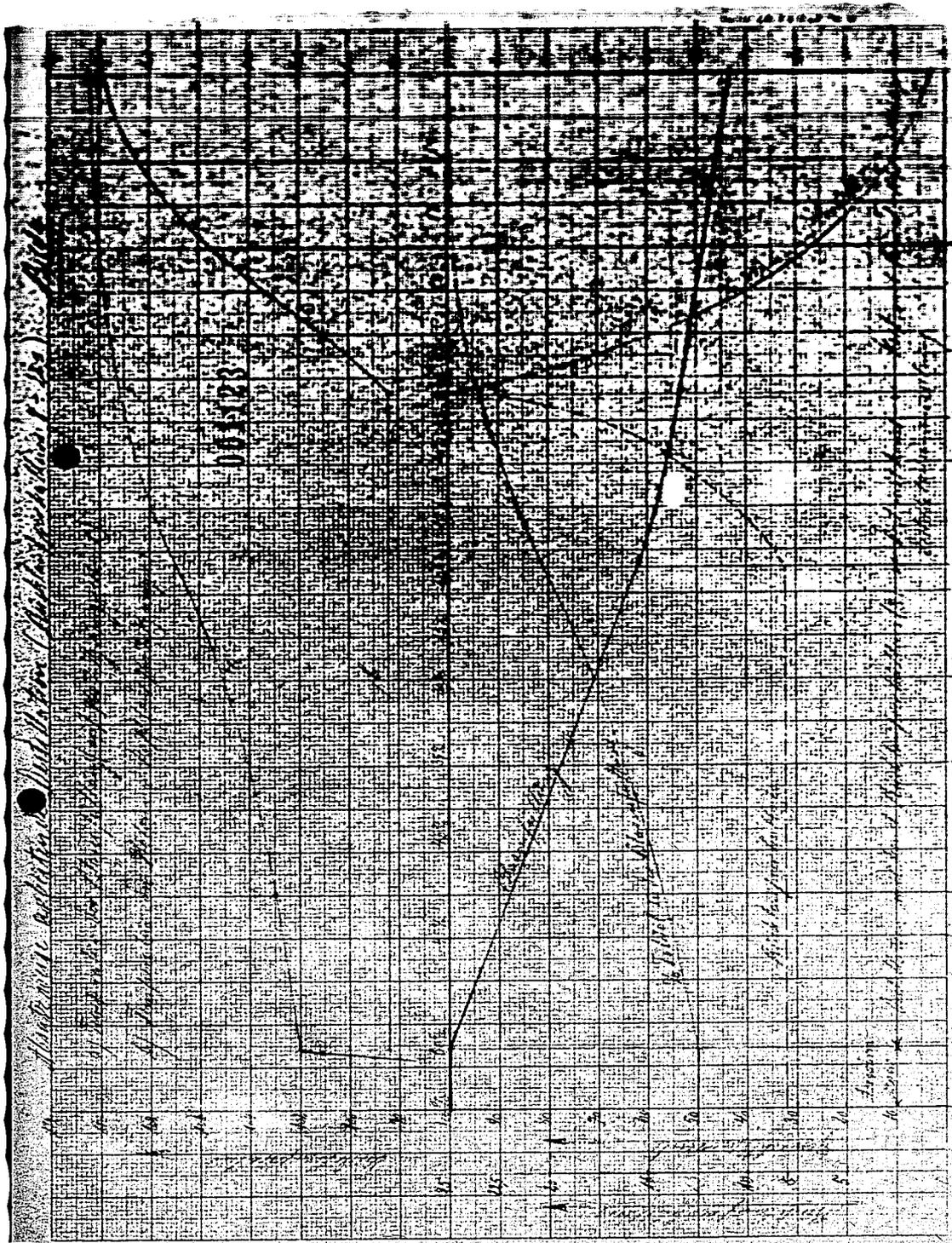
x) Die eingeklammerten Zahlen berücksichtigen die Mischdestillatmengen, die bei der 2., 3. bis 11. Destillationsanfällen



Handwritten notes at the top of the page, possibly describing the project or data source.

Handwritten notes in the middle of the page, possibly providing additional context or instructions.





Book 911
 1885-1886
 1887-1888
 1889-1890
 1891-1892
 1893-1894
 1895-1896
 1897-1898
 1899-1900
 1901-1902
 1903-1904
 1905-1906
 1907-1908
 1909-1910
 1911-1912
 1913-1914
 1915-1916
 1917-1918
 1919-1920
 1921-1922
 1923-1924
 1925-1926
 1927-1928
 1929-1930
 1931-1932
 1933-1934
 1935-1936
 1937-1938
 1939-1940
 1941-1942
 1943-1944
 1945-1946
 1947-1948
 1949-1950
 1951-1952
 1953-1954
 1955-1956
 1957-1958
 1959-1960
 1961-1962
 1963-1964
 1965-1966
 1967-1968
 1969-1970
 1971-1972
 1973-1974
 1975-1976
 1977-1978
 1979-1980
 1981-1982
 1983-1984
 1985-1986
 1987-1988
 1989-1990
 1991-1992
 1993-1994
 1995-1996
 1997-1998
 1999-2000
 2001-2002
 2003-2004
 2005-2006
 2007-2008
 2009-2010
 2011-2012
 2013-2014
 2015-2016
 2017-2018
 2019-2020
 2021-2022
 2023-2024
 2025-2026
 2027-2028
 2029-2030
 2031-2032
 2033-2034
 2035-2036
 2037-2038
 2039-2040
 2041-2042
 2043-2044
 2045-2046
 2047-2048
 2049-2050
 2051-2052
 2053-2054
 2055-2056
 2057-2058
 2059-2060
 2061-2062
 2063-2064
 2065-2066
 2067-2068
 2069-2070
 2071-2072
 2073-2074
 2075-2076
 2077-2078
 2079-2080
 2081-2082
 2083-2084
 2085-2086
 2087-2088
 2089-2090
 2091-2092
 2093-2094
 2095-2096
 2097-2098
 2099-2100

1897

1898

1899

1900

1901

1902

1903

1904

1905

1906

1907

1908

1909

1910

1911

1912

1913

1914

1915

1916

1917

1918

1919

1920

1921

1922

1923

1924

1925

1926

1927

1928

1929

1930

1931

1932

1933

1934

1935

1936

1937

1938

1939

1940

1941

1942

1943

1944

1945

1946

1947

1948

1949

1950

1951

1952

1953

1954

1955

1956

1957

1958

1959

1960

1961

1962

1963

1964

1965

1966

1967

1968

1969

1970

1971

1972

1973

1974

1975

1976

1977

1978

1979

1980

1981

1982

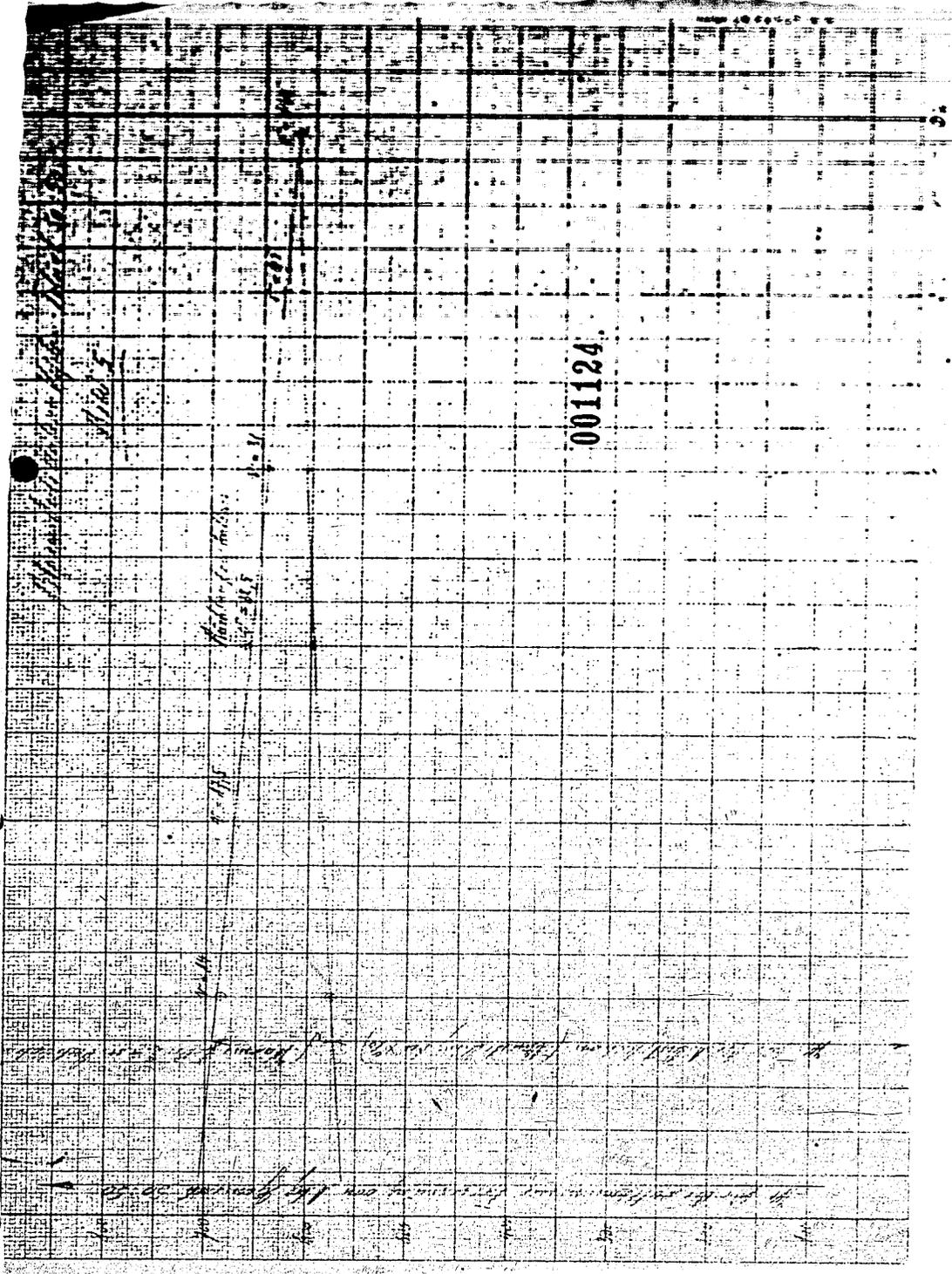
1983

1984

1985

1986

1987



001124

1.10.5

1.11

1.12
1.13
1.14
1.15

1.16

1.17

1.18
1.19
1.20
1.21
1.22
1.23
1.24
1.25
1.26
1.27
1.28
1.29
1.30
1.31
1.32
1.33
1.34
1.35
1.36
1.37
1.38
1.39
1.40
1.41
1.42
1.43
1.44
1.45
1.46
1.47
1.48
1.49
1.50
1.51
1.52
1.53
1.54
1.55
1.56
1.57
1.58
1.59
1.60
1.61
1.62
1.63
1.64
1.65
1.66
1.67
1.68
1.69
1.70
1.71
1.72
1.73
1.74
1.75
1.76
1.77
1.78
1.79
1.80
1.81
1.82
1.83
1.84
1.85
1.86
1.87
1.88
1.89
1.90
1.91
1.92
1.93
1.94
1.95
1.96
1.97
1.98
1.99
2.00

1.1
1.2
1.3
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8
1.9
1.10
1.11
1.12
1.13
1.14
1.15
1.16
1.17
1.18
1.19
1.20
1.21
1.22
1.23
1.24
1.25
1.26
1.27
1.28
1.29
1.30
1.31
1.32
1.33
1.34
1.35
1.36
1.37
1.38
1.39
1.40
1.41
1.42
1.43
1.44
1.45
1.46
1.47
1.48
1.49
1.50
1.51
1.52
1.53
1.54
1.55
1.56
1.57
1.58
1.59
1.60
1.61
1.62
1.63
1.64
1.65
1.66
1.67
1.68
1.69
1.70
1.71
1.72
1.73
1.74
1.75
1.76
1.77
1.78
1.79
1.80
1.81
1.82
1.83
1.84
1.85
1.86
1.87
1.88
1.89
1.90
1.91
1.92
1.93
1.94
1.95
1.96
1.97
1.98
1.99
2.00

Herren Professor **M a r t i n**
Dr. H a g e m a n n

2. Bericht betreffend Aromatisierung von Fremdbenzinen.

Ergänzend zu dem Bericht vom 23. 2. 42 liegen einige neue Resultate mit Reitbrook-Benzin vor, auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll.

Zur Verfügung standen die Reaktionsprodukte einiger Versuche, die mit Mischkontakten durchgeführt worden waren, d.h. zur Aromatisierung war ein Gemisch von je 1 Vol. Aromatisierungskontakt und 1 Vol. Spaltkontakt verwendet worden. Die Anwesenheit von Olefinen in diesen Produkten - erkenntlich an den Jodzahlen von 19-24 - machte eine Hydrierung der ungesättigten KW-Stoffe erforderlich. Diese wurden selektiv d.h. unter Erhaltung der vorhandenen Aromaten, über einen Aromatisierungskontakt durchgeführt. Die Bedingungen hierbei waren: 10 Vol.-% Flüssigeinsatz/h, Temperatur 450°, Wasserstoffdruck 20 atü, Kontaktvolumen 700 ccm. Abgenommen wurden 30 l H₂/h. Es stellte sich heraus, dass die Hydrierung des Reitbrook-Benzins erheblich langsamer verlief, als z.B. diejenige des Rumänienbenzins C.M.B.

Nachstehend seien kurz die wichtigsten Konstanten der einzelnen Produkte vor und nach der Hydrierung angegeben.

a) Reitbrook-Benzin aromatisiert über Ar.-Kontakt (Al₂O₃/80 % 20 %/Cr₂O₃) und Granuzell gemischt im Verhältnis 1 Vol. : 1 Vol.

<u>unhydriert</u>		<u>hydriert</u>	
D ₂₀ = 0,800	n _{D20} = 1,4509	D ₂₀ = 0,799	n _{D20} = 1,4605
JZ = 19,2	AP = 36°	JZ = 4,7	AP = 22°
SPL = 27 %	SKZ = 169°	SPL = -	SKZ = 149
		Motoroktanzahl:	73,3
		" "	+ 1,2Pb = 87,1

Durchschrift

b) wie a), anstelle von Granosil wurde synthetische deutsche Bleisäure verwendet.

<u>unhydriert</u>		<u>hydriert</u>	
$D_{20} = 0,805$	$n_{D20} = 1,4537$	$D_{20} = 0,796$	$n_{D20} = 1,4596$
JZ = 19,3	AP = 34°	JZ = 5,3	AP = 26°
SPL = 36 ‰	SKZ = 170	SPL = 35 ‰	SKZ = 159°
		Motoroktanzahl ohne Pb = 68,4	
		" " n. 1,2 " = 82,8	

c) wie a), anstelle von Granosil wurde Borylphosphat eingesetzt.

<u>unhydriert</u>		<u>hydriert</u>	
$D_{20} = 0,804$	$n_{D20} = 1,4525$	$D_{20} = 0,798$	$n_{D20} = 1,4495$
JZ = 25	AP = 43	JZ = 6,4	AP = 48°
SPL = 28 ‰	SKZ = 172	SPL = 27 ‰	SKZ = 169°
		Motoroktanzahl ohne Pb = 63,0	
		" " n. 1,2 " = 80,7	

Voranstehende kleine Tabellen sind in mancherlei Hinsicht interessant. Motoroktanzahlen von 63 - 73 ohne Pb für KW-Stoffgemische mit Siedekennziffern von 150° - 170° sind recht gut, auch die Bleiempfindlichkeit mit 14 - 18 Einheiten ist wider Erwarten hoch. - Wie ersichtlich, ist es nicht vö-
llig gelungen, bei einmaligem Durchsatz die Jodzahlen auf einen Sollwert von 3 herabzudrücken; auf eine zweite Hydrierung muss-
te verzichtet werden, da kleine Undichtigkeiten an der Druck-
pumpe zu Verlusten führten, so dass für einen zweiten Durch-
satz nicht genügend Material vorhanden war. Immerhin sind die
Jodzahlen grössenordnungsmässig noch ganz tragbar.

Ein geringer Abfall der Dichten bei der Hydrierung war zu erwarten, erstaunlich ist bei allen 3 Produkten der ge-
ringe Abfall des SPL von nur ca. 1 ‰, was damit erklärt wer-
den kann, dass in dem unhydrierten Produkt verzweigte KW-Stof-
fe enthalten sind, die beim Behandeln mit Schwefelsäure-Phos-
phorsäuregemisch eine Alkylierung ergeben, oder es tritt beim

Hydrieren noch eine essentielle Aromatisierung ein, bedingt durch die lange Aufenthaltsdauer am Ar.-Kontakt, trotz des hohen Wasserstoffpartialdruckes. In diese Richtung deuten vor allem Refraktion und Anilinpunkt von Versuch a) und b) bei einem Vergleich zwischen dem unhydrierten und dem hydrierten Benzol. Der Abfall der Siedekennziffern von a) und b) nach der Hydrierung ist ein sicherer Beweis für die Aufspaltung eines gewissen Teiles der beiden Reaktionsprodukte über den Ar.-Kontakt während der Hydrierung.

Etwas im Gegensatz zu diesen Ergebnissen steht der Vergleich des unhydrierten und hydrierten Benzins von c, bei dem während der Aromatisierung Borylphosphat - also kein ~~zum~~ ausgesprochenen Spaltkontakt - als Zusatz vorhanden war. Schon das unhydrierte Produkt ist von den vorangehenden erheblich verschieden, Jodzahl und Anilinpunkt sind höher, der S.P.L.-Gehalt ist geringer, was bei gleicher S.K.Z. wie a) und b) eigentlich auf verminderten Aromatengehalt hindeutet. Abweichend hiervon lassen Dichte und Refraktion allerdings keine diesbezüglichen Schlüsse zu. Bei der Hydrierung verhält sich dieses Produkt jedoch - verglichen mit a) und b) - völlig anders, man möchte sagen, normal, der Anilinpunkt steigt, die Refraktion fällt, die Siedekennziffer bleibt konstant. Bemerkenswert ist die hohe Bleiempfindlichkeit gerade dieses Produktes: 18 Oktanzahleinheiten bei einer S.K.Z. von 170°.

Es zeigt sich also, dass bei Aromatisierung mit Mischkontakten sich ein recht brauchbares Fahrbenzol ohne Blei herstellen lässt; mit 1,2 Blei waren fast Fliegerbenzolqualitäten erreicht; als entscheidender Nachteil dürfte die hohe S.K.Z. anzusprechen sein, (S.K.Z. des Ausgangsproduktes 177°) die noch über dem normalerweise für Fliegerbenzol gültigen Siedende von 165° liegt. - Mit diesen Ergebnissen waren die Versuche mit Reitbrook-Benzol abgeschlossen.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

abt. HL - 12/10.

12/5/40

001128

16. November 1942.

17
K

Herrn Professor Martini

Dr. Hugemann

Dir. Laberte

Dir. V. Asbothe

Dr. Frenn

Dr. Kollig

Anliegend überreichen wir einen Bericht:

Zusammenhänge zwischen Aromaten-, Kohlenstoff- und Crack-
gasbildung bei der Aromatisierung.

Handwritten signature and date
12/5/40

Betrifft: Die Abhängigkeit der Isoniten- bzw. Crackgasbildung und der Kohlenstoffabscheidung von der Temperatur und Aufenthaltsdauer, ferner über einige spezielle Versuchsreihen im Rahmen des Aromatisierungsprogramms

Zur Klärung verschiedener noch bestehender Unklarheiten bei der Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen wurde eine Anzahl von Versuchsreihen durchgeführt, über die nachstehend berichtet werden soll. Die in den beiliegenden Tabellen und Kurven enthaltenen Angaben sind Ergebnisse, die unter Verwendung der normalen kleinen Aromatisierungsöfen im Labormaßstab gefunden wurden (Ofenlänge ca. 1300 mm, Reaktionsrohr Duranglas 17 - 19 mm I.W., Kontaktvolumen ca. 280 ccm, Kontakt + Trockmischung im Verhältnis 1 : 2). Die Beheizung der Öfen geschah elektrisch. Die Verdampfung des Einsatzproduktes erfolgte in einem an das waagrecht liegende Reaktionsrohr senkrecht angesetzten Duranglasrohr von 32 mm I.W. und 200 mm Länge. Über eine Tropfvorrichtung wurde die entsprechende Menge Benzol aus einer Messbürette jeweils in den Vergaser eintröpfeln gelassen. Die Kondensation der Hauptmenge des anfallenden Reaktionsproduktes geschah durch einen an das Reaktionsrohr angeschalteten Wasserkühler, geringe Reste wurden in einer nachgeschalteten Tiefkondensatfalle (minus 40°) aufgefangen. Die Messung der Reaktionsgases erfolgte mittels Trockengasuhr, hinter der auch die Gasproben für die Analyse gezogen wurden.

Der bei der Regenerierung benötigte Stickstoff für die Zwischenblasungen wurde der 2 atm Ringleitung über ein Arboventil entnommen, für jede Zwischenblasung mit H₂ wurden 5 l (5 Min. Blasung 60 l/h Strömungsgeschwindigkeit) entnommen. Das Gleiche war bei Luft (30 H₂n. bis 60 Min. Blaszeit 120 l pro Std.) und Wasserstoff (d.h. einem Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch mit 75 % H₂ 5 Min. Blaszeit 90 l/h) der Fall.

Da die obenabgegebenen Versuchsreihen wiederholt - infolge Erledigung anderer dringender Aufgaben - unterbrochen

werden müßten, sind die Ergebnisse nicht so einheitlich, wie es bei ungestörten Arbeiten hätte sein können. Es soll hier darauf verzichtet werden, die dadurch bedingten Schwierigkeiten in einzelnen aufzuzählen. Sicher ist jedenfalls, daß ein großer Teil der Abweichungen, die in den später sich zu besprechenden Abbildungen und Tabellen teilweise auftreten, darin seine Erklärung findet. Als innerhalb gewisser Grenzen konstant kann die Kontaktaktivität in den jeweiligen Versuchsgruppen angesehen werden, stets gleich war die Kontaktszusammensetzung: 76 % Al_2O_3 , 22,6 % Cr_2O_3 , 1,3 % Si und 0,1 % MnO . Im ganzen gesehen, halten wir die gefundenen Zusammenhänge und Ergebnisse für so wichtig, daß sie im nachstehenden Bericht ausführlich mitgeteilt werden sollen.

Eine Formgebung, wie sie z. Bt. ausschließlich durchgeführt wird, war bei allen im vorliegenden Bericht erwähnten Kontakten noch nicht angewandt worden. Durch Zusammenrühren der Einzelbestandteile unter Zugabe einer geringen Wassermenge und mehrstündiges intensives Durchkneten wurde die Kontaktmasse homogenisiert und anschließend auf Platten in einer Schicht von 3 - 4 mm Höhe 24 Std. vorgetrocknet. Anschließend erfolgte eine zweistündige Kalsinierung bei 600° . Nach dem Zerkleinern der plattenförmigen Gebilde auf eine Korngröße von 1 - 3 mm und Absieben von dem entstandenen Staub war der Kontakt zum Einsatz fertig.

Während das Aluminiumoxyd (über die Herstellung vergleiche Bericht Dr. Petri vom 25.2.41) vor der Herstellung des Kontaktes bei 700° kalsiniert wurde, kamen Chrom, Nickel und Mangan als Nitrate zur Anwendung. - Als Inertmaterial diente zerkleinerter Sillimanit (Korngröße 4 - 5 mm) bei $1000^\circ C$ kalsiniert.

Je 2 Versuchsreihen wurden mit und ohne Brockenbeimischung bei 470° und 520° durchgeführt. Außerdem waren die Werte einer weiter zurückliegenden Versuchsreihe bei 490° mit Brockenbeimischung vorhanden, desgleichen bei 540° . Die Versuche bei 540° waren allerdings ohne H_2 -Behandlung nach der Luftausbrennung

geführt werden, darauf ist es sehr wohl zu rechnen, daß in dieser Reihe außerordentlich hohe Kohlenstoffwerte auftreten. Eine Versuchsreihe bei 52° mit Krocken allein vervollständigt die Reihe der Untersuchungen.

Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit des Aromatengehaltes von der Kontaktbelastung für verschiedene Reaktionstemperaturen. Da die Ergebnisse mit und ohne Brockeneimischung fast gleich sind, d.h. auf reine Belastung des Kontaktes (angedrückt in Gew.-% Flüssigeinsatz) bezogen, geben Versuche mit und ohne Krocken bei gleichen Temperaturen ungefähr gleiche Aromatengehalte als Reaktionsprodukt, sind die entsprechenden Kurven fast identisch. Daher gilt Abb. 1 sowohl für reinen Kontakt als auch für Kontaktbrockenmischungen (Volumenverhältnis 1 : 2); die w.t., die aus denen die Kurven ermittelt wurden, sind daher auch beiden Versuchsreihen entnommen worden.

Ganz klar kommt die Tatsache zum Ausdruck, daß mit fallender Kontaktbelastung (d.h. mit steigender Aufenthaltsdauer) die Aromatenbildung ansteigt, was besonders bei Einhalten unter 40 Vol.-%/Std. eindeutig festzustellen ist. Von 100 % Belastung an werden die Kurven immer flacher, d.h., man bemerkt keinen starken Abfall im Aromatengehalt des Flüssigproduktes mehr, wenn man beispielsweise den Kontakt bei 52° mit 160 Vol.-% oder 24 Vol.-% Flüssigeinsatz belastet. Trotzdem können derart hohe Einsätze für die Praxis kaum infrage, da einmal der unter diesen Bedingungen anfallende Aromatengehalt zu gering ist und ein Aufarbeiten im Kreislauf - wosu die Aromaten erst extrahiert werden müßten, dieses wiederum setzt eine Hydrierung der noch im Flüssigprodukt vorhandenen Olefine voraus - allein an den Kosten für die erforderlichen Apparaturen scheitern würde. Ferner ist die Aromatenbildung immer mit einer Kohlenstoffabscheidung auf dem Kontakt verbunden (über die nachher noch eingehend zu sprechen sein wird) diese darf über eine bestimmte Menge nicht hinausgehen, da sonst beim Regenerieren, d.h. Abbrennen des Kohlenstoffes mit Luft der Kontakt überhitzt werden würde. Ein rascher Abfall der Aktivität wäre die Folge. Fürde man nun - bei hoher Kontaktbelastung - sehr kurze Reaktionsperioden wählen, so käme man zu einem tech-

nisch sehr ungünstigen Verhältnis Reaktionsdauer : Regenerierzeit
Es ist aber auch unmöglich, zur Vergrößerung des Aromatengehaltes
die Reaktionstemperaturen erheblich zu steigern, beispielsweise
über 550° , da man sich dann schon einer für die Kontaktaktivi-
tät kritischen Temperatur nähert, was in diesem Falle besonders
bei der Regenerierung bzw. der damit verbundenen Temperaturstei-
gerung zu beachten wäre. Andererseits steigt man aber auch die
Crackgasbildung derartig an, daß die erreichte Ausbeute an
Aromaten stark zurückgeht, was den Prozeß unwirtschaftlich
macht. Über Einzelheiten der Crackgasbildung und Kohlenstoff-
abscheidung wird weiter unten noch zu sprechen sein.

Trägt man die Werte aus Abb.1 auf doppelt logarithmi-
sches Papier auf, so ergibt sich mit guter Annäherung eine Schar
von Geraden. In Abb.2 sind die aus Abb.1 extrapolierten Werte
als Kreuze, die experimentell gefundenen dagegen als Kreise ein-
gezeichnet. Die Übereinstimmung ist, bei Berücksichtigung der
möglichen Versuchsfehler, befriedigend. Hier ist nun - teilweise
noch besser als in Abb.1 - die Abhängigkeit der Aromatenbildung
von der Einsatzmenge für verschiedene Temperaturbereiche zu
sehen. Besonders kommt zum Ausdruck, daß man zur Erzielung hoher
Aromatengehalte, nur Material geringer Kontaktbelastungen wählen
kann, z.B. sind - um 90 Vol.-% Aromaten zu erreichen, - bei 450°
nur 3,8 %, bei 540° nur 1,1 % Flüssigeinsatz zulässig. Dagegen
kann man - wenn man sich mit 40 Vol.-% Aromaten begnügt, - den
Kontakt bei 450° mit 10 Vol.-% und bei 540° sogar mit 120 Vol.-%
belasten. Somit sind also, auf die pro Zeiteinheit erreichbare
Menge Aromaten bezogen, mittlere Aromatengehalte im Flüssigpro-
dukt als zweckmäßig anzusehen (vgl. die Bemerkungen zu niedrigen
Aromatengehalten im vorangehenden Abschnitt). Da außerdem hinzu-
kommt, daß die Kohlenstoffbildung angenhört quadratisch mit
der Aromatenbildung ansteigt, was später noch zu erörtern sein
wird, kann schon jetzt gesagt werden, daß hohe Aromatengehalte
im Flüssigprodukt für die Technik, nach dem derzeitigen Stand
der Kontaktentwicklung, mit Sicherheit ausscheiden.

Abb. 2a (die Werte sind aus Abb. 1 und 2 entnommen) enthält die Abhängigkeit des Aromatengehaltes im Flüssigprodukt von der Temperatur bei verschiedenen konstanten Kontaktbelastungen. Die äußerst geringen Erhöhungsraten der Kurven zeigen, daß bei ein- und derselben Flüssigmenge eine Temperatursteigerung jeweils um einen bestimmten Betrag eine ungefähr konstante Erhöhung des Aromatengehaltes im Flüssigprodukt bewirkt. Man könnte in erster Annäherung fast von einer linearen Abhängigkeit sprechen.

Abb. 2b enthält den Prozentgehalt an Aromaten im Flüssigprodukt in Abhängigkeit von Temperatur und Aufenthaltsdauer bzw. Vol.% Flüssigeinsatz. Übereinstimmend mit den obigen Ausführungen geht auch hieraus eindeutig hervor, daß hohe Aromatengehalte nur mit sehr geringen Kontaktbelastungen erreicht werden können, oder es müssen Temperaturgebiete aufgesucht werden (z.B. 550° und höher), die der Aktivität des Kontaktes auf die Feuer, besonders bei der Regenerierung, mit Sicherheit abträglich sind.

Abb. 3 zeigt den Kohlenstoffgehalt bei der Aromatisierung für konstante Temperaturen in Abhängigkeit vom Aromatengehalt im Flüssigprodukt. Sehr schön ist zu erkennen, wie stark die Kohlenstoffbildung mit steigendem Aromatengehalt (bzw. zunehmender Aufenthaltsdauer) wächst. Die Kurven lassen sich durch quadratische Funktionen ausdrücken, die auch oben rechts in Abb. 3 angegeben sind. Besonders bemerkenswert ist, daß mit steigender Temperatur, bezogen auf gleiche Aromatengehalte im Flüssigprodukt, der prozentuale Anteil des gebildeten Kohlenstoffs außerordentlich abnimmt¹⁾, d.h., innerhalb gewisser Grenzen ist es zweckmäßig, höhere Temperaturen zur Aromatisierung anzuwenden. Erhöhte Temperaturen begünstigen die Einstellung des Gleichgewichtes bzw. beschleunigen dieselbe, dadurch ergibt sich die Möglichkeit einer vergrößerten Einsatzmenge, wodurch gleichzeitig die Aufenthaltsdauer des Produktes am Kontakt verringert wird. Anscheinend ist die Aufenthaltsdauer überwiegend für die Kohlenstoffbildung maßgebend. - Daß der Temperatursteigerung allerdings gewisse Grenzen gesetzt sind, ist schon erwähnt worden. Wie noch später

1) Man lege z.B. bei 60 Vol.% Aromaten eine senkrechte Linie durch die Kurven.

gezeigt werden wird, nimmt die Crackgasbildung mit steigenden Temperaturen stark zu, so daß dem Vorteil einer geringeren Kohlenstoffbildung bei hohen Temperaturen der Nachteil erheblicher Crackgasverluste unter denselben Bedingungen entgegensteht. Aus diesen Gründen dürfte ein Temperaturbereich von ca. 480 bis 520° den optimalen Bedingungen entsprechen, auch für die Wärmebilanz des gesamten Reaktions- und Regenerierablaufes sind diese Verhältnisse am günstigsten.

Auffallend ist zuletzt noch, daß die Brockenversuche erheblich höhere Kohlenstoffverluste aufweisen als die entsprechenden Versuche mit reinem Kontakt. Eine Erklärung hierfür steht im Moment noch aus, denn Versuche mit Reintoluolam bei 520°C über Brocken allein ergaben, daß zwar auch hier eine Kohlenstoffbildung eintritt, die jedoch, bezogen auf gleiche Verweilzeit wie bei Aromatisierungsversuchen, kaum ins Gewicht fällt. Ebenso ergab Heptan über Krocken allein fast keine Kohlenstoffabscheidung.

Bemerkenswert ist auch der Versuch bei 540°C, der ohne Wasserstoffblasung gefahren wurde und außerordentlich hohe Kohlenstoffverluste aufweist. Wahrscheinlich ist dies auf eine Oxydation der Kohlenwasserstoffe durch das nicht reduzierte Chromat zurückzuführen. Chromat entsteht in nicht unerheblicher Menge während der Regenerierung mit Luft. Es erscheint daher z.Zt. aussichtslos, die Wasserstoffreduktion sparen zu wollen, da dies nur auf Kosten erheblich gesteigerter Kohlenstoffmengen möglich ist. (Neuere Versuche in dieser Richtung haben obige Ergebnisse weitgehend bestätigen können).

Trägt man die Werte aus Abb. 3 in doppelt logarithmischem Maßstabe auf - Abb. 4 -, so erhält man eine Schar von Geraden, welche die geschilderten Verhältnisse noch etwas übersichtlicher wiedergeben.

Abb. 5 zeigt die Abhängigkeit der Crackgasbildung vom Aromatengehalt im Flüssigprodukt bzw. der Aufenthaltsdauer für verschiedene Temperaturen. Mit steigenden Temperaturen nimmt, bezogen auf gleiche Aromatengehalte im Flüssigprodukt

Die Reaktionsmenge stark zu, beispielsweise beträgt sie bei 47 Vol.-% Arsenat α und 47^o β , um bei 52^o auf 7 α anzuwachsen. (Versuche mit Kontakt allein). Da auch dem Inertmaterial ein gewisser Spalteffekt zuzuschreiben ist, steigt der Ertrag bei 52^o mit nur Arsenat. Dieser Versuch wurde mit Heptan allein gefahren. Eine Arsenatisierung konnte hier natürlich nicht stattfinden. Daraus lassen sich diese Untersuchungen daher nur so durchführen, daß der Zinsatz derart bemessen werde, als der Aufenthaltsdauer von Heptan bei dem jeweiligen Arsenatengehalt im Flüssigprodukt (siehe Tabelle) entsprechen würde. Ein mind. Aufenthaltsdauer und Arsenatisierungsgrad in Bezug auf dieselbe Temperatur gegenläufig, d.h., setzt man weniger γ , so tritt ein, wächst der Arsenatengehalt, wobei sich, das freiverwendbare Temperatur mit steigendem Arsenatengehalt eine Verringerung der Aufenthaltsdauer eintritt. Allerdings ist die Aufenthaltsdauer viel stärker von der Gesamtzinsatzmenge als von dem erreichten Arsenatengehalt abhängig, so daß sich nach einer vorherigen Berechnung die Heptanversuche mit Arsenat allein doch noch durchführen lassen.

Die bei gleichen Temperaturen mit und ohne Krocken-erweitern erhaltenen Resultate können allerdings nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden. Da die Reaktionsdauer pro Sekuti Stunde eben auf reinen Kontakt beruht, die Versuche mit Krocken aber im Verhältnis 1 Vol.-% Kontakt, \approx 2 Vol.-% Arsenat gefahren wurden, ist es klar, daß das Reaktionsprodukt der Versuche mit Inertmaterial eine annähernd dreimal so lange Verweilzeit bei der hohen Temperatur aufweist wie die entsprechenden Versuche mit Kontakt allein. Diese erhöhte Aufenthaltsdauer begünstigt aber die Spaltung außerordentlich. Es ist daher unwahrscheinlich, daß den Krocken eine spezifische Spaltwirkung zuzuschreiben, vielmehr kann man annehmen, daß die zusätzliche Reaktionsbildung bei den Krockenversuchen rein thermischer Natur ist, infolge der gesteigerten Aufenthaltsdauer. Interessant ist noch, daß die Krockenbildung eine lineare Funktion des Arsenatengehaltes darstellt, im Gegensatz zur Kohlenstoffbildung, die einer quadratischen Gleichung gehorcht.

Abb. 5a und 5b enthalten die addierten Gesamtverluste
 Durchschrift

(Kohlenstoff + Crackgas) mit (5a) und ohne (5b) Trocken bei 470 und 520° für Aromatengehalte zwischen 0 und 100 %. Interessant ist zunächst, daß die Gesamtverluste bei 470° und 520° praktisch gleich sind, d.h., die erhöhte Kohlenstoffmenge bei tiefen Temperaturen wird kompensiert durch nur geringe Crackgasverluste, während umgekehrt bei 520° der Vorteil der niedrigen Kohlenstoffmenge durch gesteigerte Crackgasbildung wieder ausgeglichen wird. Es wäre daher an sich einerlei, ob zur Aromatisierung hohe oder tiefe Temperaturen verwendet würden, da bei gleichen Aromatengehalten die Gesamtverluste praktisch identisch sind. Nun ist es aber, infolge der quadratischen Abhängigkeit der Kohlenstoffbildung von der Aromatenkonzentration, allgemein zweckmäßig, nur auf ca. 30 - 50 Vol.-% Aromaten hinarbeiten, andernfalls werden die Kohlenstoffverluste zu hoch und der Betrieb überhumpelt - durch die hohe notwendige Aufenthaltsdauer und daher nur geringe Kontaktbelastung - unwirtschaftlich. Bei 50 Vol.-% Aromaten im Flüssigprodukt und 470° sind ca. 7,5 Gew.-% Kohlenstoff (Versuche mit Inertmaterial) zu erwarten, unter gleichen Verhältnissen bei 520° aber nur 3,7 %. Eine Durchrechnung der Gesamtwärmebilanz Reaktion → Regenerierung ergibt, daß Reaktionstemperaturen von 480 bis 500° optimale Verhältnisse darstellen. Bei tieferen Reaktionstemperaturen wird die Abführung der Verbrennungswärme trotz Zugabe von Inertmaterial schwierig (tiefe Reaktionstemperaturen, geringe Kontaktbelastung, hohe Kohlenstoffbildung) und es müssen hohe Strömungsgeschwindigkeiten an Luft und Wasserstoff gewählt werden, um die Verbrennungswärme einigermaßen ausreichend abzuführen und eine schädliche Überhitzung des Kontaktes zu vermeiden. Reaktionstemperaturen von 520° und mehr besitzen andere Nachteile, z.B. muß (da die Temperaturen vom Benzineintritt bis zum Austritt aus dem Reaktor ansteigen) die letzte Stufe sehr hoch gefahren werden. Ein derartiger Temperaturverlauf im Reaktionsofen hat sich seit längerer Zeit als besonders zweckmäßig erwiesen. Hohe Temperaturen stellen aber an das Material bei dem dauernden Wechsel Reaktion - Regenerierung außerordentliche Anforderungen,

am Ende ist die Lage des Regimes der Feuertemperatur von Arsen, besonders, wenn bei Verbrennen des Kohlenstoffs in allgemeinen eine Temperaturerhöhung um 5° bis 10° gegenüber den normalen Reaktionstemperaturen stattfindet.

Da die obigen Überlegungen etwas unübersichtlich zu gestalten, sei auf Tabelle 1 verwiesen. Dort sind die Aromatenmengen angegeben, die bei 47° und 52° (Kontakt + Trocknung) zu erwarten sind, wenn im Recycle gearbeitet wird, und zwar bei einem Aromatisierungsgrad von 1%, 5% und 10% (Vol.%) Aromaten in Flüssigprodukt. Wie man sieht, erhält man bei schwachem Angriff (1% Vol.% Aromaten) sowohl bei 47° als auch bei 52° die höchsten Ausbeuten an Aromaten: ca. 76% (Theor. 82,5% der Theorie). Doch dürfte dieses Verfahren für die Praxis völlig ungeeignet sein, da eine Kurorechnung ergibt, daß zur restlosen Aufarbeitung ein dreifachiger Einsatz erforderlich ist (Kreislaufverhältnis 3:1); technisch eine Unmöglichkeit und viel zu teuer. Hinzu kommt, daß bei derartig niedrigen Aromatisierungsgraden die insgesamt bei der Regenerierung frei werdende Wärme zwar den Wärmeverbrauch bei der Aromatisierung reichlich deckt, aber keine Temperaturreserven frei läßt, wenn die Aromatisierung vorübergehend unter 100° abfallen sollte, und damit auch die Kohlenstoffmenge zur Verbrennung sehr gering würde. Schließlich kommt noch hinzu, daß zur Extraktion der 10 Vol.% Aromaten das Gesamtprodukt zwecks Entfernung der Olefine hydriert werden müßte. Die Kosten allein dieses Arbeitsganges machen das Verfahren bezüglich 1 Vol.% Aromaten unrentabel.

Bei 5% Vol.% Aromaten in Flüssigprodukt sinkt zwar die maximal erreichbare Ausbeute auf ca. 66% (ca. 71,5% der Theorie) - sowohl bei 47° als auch bei 52° - und nur zur restlosen Aufarbeitung ist noch ein 4- bis 5-facher Einsatz erforderlich. Bezüglich der Wärmebilanz sind genügend Reserven vorhanden, auch eine Überhitzung des Kontaktes beim Regenerieren ist nicht zu befürchten.

Aromatisiert man auf 80 Vol.% Aromaten in Flüssigprodukt, so wird die Kontaktbelastung bei 47° extrem niedrig: sie beträgt nach Tabelle 2 nur 5 Vol.%. Dagegen steigt die

Durchschnitt

Kohlenstoffmenge außerordentlich an. Somit würde also auf die eigentliche Regenerierung noch eine längere Daltblaseperiode folgen. Das Verhältnis Reaktion : Regenerierung würde sehr schlecht, auch wäre hier die Gefahr einer Kontaktüberhitzung außerordentlich groß. Somit entfällt diese Möglichkeit, obwohl eine restlose Anfarbeitung des Naptans in 5 - 2,5 Durchläufen möglich ist. Die erreichbare Indanaberte von nur 51 Gew.-% Tolnol ist allerdings sehr schlecht. - Bezüglich 520°C liegen die Verhältnisse etwas günstiger: Die Anaberte steigt nicht unerheblich an, z.B. sind für das Extraktionsverfahren hohe Aromatengehalte stets vorteilhaft, außerdem ist die Jodzahl des Reaktionsproduktes niedriger als bei einem Aromatengehalt von 50 Vol.-% im Flüssigprodukt. Durch die stärkere Aromatisierung entsteht mehr Wasserstoff, wodurch die Olefine stärker hydriert werden. Aber 520°C bedeutet im Reaktor die mittlere Temperatur, die höchste Temperatur liegt bei ca. 560° und die Gefahr eines Aufschaukelns der Temperatur bei der Regenerierung ist sehr groß. Hierdurch würde eine bleibende Kontaktschädigung entstehen. Auch ist das Problem eines geeigneten Materials bei dem dauernden Wechsel Reaktion - Regenerierung bzw. Reduktion - Oxydation und den hohen Temperaturen nur schwer zu lösen. Daher dürfte auch dieses Verfahren für die Technik - zumindest vorläufig - ausfallen.

Da die Crackgasbildung bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit vom Aromatengehalt mathematisch in Form einer Geraden dargestellt werden kann, also linear ist, während die Kohlenstoffbildung unter gleichen Verhältnissen mit dem Quadrat der gebildeten Aromaten ansteigt, lassen sich aus den Kurven der Versuche bei 470° und 520° Formeln für die Gesamtverluste ableiten (bei diesen Temperaturen und Aromatengehalten zwischen 0 und 100 %), die auch jeweils in den Abbildungen mit eingezeichnet sind. Da die Formeln jeweils nur für eine bestimmte Reaktionstemperatur gültig sind, ist ihr Anwendungsbereich hierauf beschränkt.

Auf der Suche nach einer allgemein gültigen Formel (Temperaturbereich zwischen ca. 450 und 550°C) sowohl für Kohlenstoff als auch für Crackgas wurde folgende Überlegung angestellt.

Anschlagsglied für die Formel der Kohlenstoffverluste ist der Kohlenfaktor, mit dem der Ausdruck: C_{Ar}^2 multipliziert wird. Bei höheren Aromatgehalten kann das letzte Zahlenglied praktisch in allen Fällen gleich 0,5 gesetzt werden, ohne das nennenswerte Fehler auftreten. Bei sehr hohen Aromatgehalten kann man es sogar vernachlässigen, so daß der Ausdruck für die Kohlenstoffverluste folgende einfache Formel annimmt

$$CH\text{-Verlust} = C_{Ar}^2 \cdot \frac{1}{f}$$

worin f den für jede Temperatur charakteristischen Zahlenfaktor bedeutet.

Geht man rechnerisch den Zusammenhang der für die einzelnen Reaktionstemperaturen gültigen Faktoren auf den Grund, so findet man eine interessante Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Für die Versuche mit Brocken wird nämlich der Ausdruck:

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{(R-430) \cdot 9} \quad \text{u. ohne Brocken } \frac{1}{f} = \frac{1}{(R-420) \cdot 15}$$

worin R die jeweilige Reaktionstemperatur in Grad Celsius bedeutet.

Somit lautet nun die endgültige Formel für jede beliebige Reaktionstemperatur (450° - 550°):

$$\text{I. mit Brocken: } CH\text{-Verlust} = C_{Ar}^2 \frac{1}{(R-430) \cdot 9} + 0,6 \text{ *)}$$

$$\text{II. ohne Brocken: } CH\text{-Verlust} = C_{Ar}^2 \frac{1}{(R-420) \cdot 15} + 0,6 \text{ *)}$$

wobei unter der Brockenmischung ein Verhältnis 2 Vol. Brocken : 1 Volumen Kontakt verstanden sein soll.

Wenn man die Werte für die Kohlenstoffbildung, die nach dieser Gleichung erhalten werden, mit dem gefundenen Vergleich, so findet man eine recht befriedigende Übereinstimmung. Zum Beispiel sind in Tabelle 6a die nach Gleichung I bei 470, 490 und 520° mit Brocken errechneten Werte für verschiedene Aromatgehalte aufgeführt, zum Vergleich damit die aus Abb. 3 entnommenen experimentell gefundenen Zahlen für dieselben Aromatgehalte. Ferner parallel zu den Versuchen mit Brocken die entsprechenden Versuche bzw. Ergebnisse ohne Brocken verglichen

*) CH-Verluste in Gew.-% der Ges.-Bilanz.

mit den Zahlen errechnet aus Gleichung II. Zuletzt sind noch die rechnerisch und experimentell gefundenen Werte auf einer Versuchsserie aufgeführt (Tab. 6b), die bei einer konstanten Reaktionstemperatur von 400° verschiedene Reaktionszeiten, und zwar von 5 Min. bis 140 Min., enthält. Über diese Versuchsserie wird weiter unten noch eingehend gesprochen werden; mit geringen Ausnahmen ist die Übereinstimmung auch hier recht gut.

Für die Crackgasverluste lassen sich ebenfalls zwei Formeln aufstellen. (Mit und ohne Brocken). Infolge der linearen Abhängigkeit der Crackgasmenge von der Aromatenkonzentration im Flüssigprodukt bei verschiedenen Temperaturen ist der Faktor m in der Gleichung:

$$*) \text{Crackgasverlust} = m \cdot C_{Ar} \quad (C_{Ar} = \text{Aromatenkonzentration im Flüssigprodukt}),$$

eine für jede Temperatur charakteristische Konstante.

Für die Versuche mit Brocken lautet die empirisch gefundene Formel für m

$$\text{III. } m = \frac{R^{3,103} + \frac{(500-R)^2}{10^2}}{10^9} \quad \text{oder } \log. m = \log. R^{3,103} + \frac{(500-R)^2}{10^2} - 9$$

und für Versuche ohne Brocken

$$\text{IV. } m = \frac{R^{3,03} + \frac{(490-R)^2}{10^2}}{10^9} \quad \text{oder } \log. m = \log. R^{3,03} + \frac{(490-R)^2}{10^2} - 9$$

Die nach obigen Formeln für verschiedene Reaktionstemperaturen errechneten Zahlen sind in Tab. 6c angegeben und mit den experimentell gefundenen Crackgaswerten verglichen. Die Übereinstimmung kann - in Anbetracht aller Schwierigkeiten bei der Versuchsführung - als befriedigend angesehen werden.

Die Gültigkeit obiger Formel erstreckt sich vorläufig nur über den für die Aromatisierung infrage kommenden Temperaturbereich von ca. 450° bis 550°C. Darüber hinaus war eine experimentelle Prüfung bisher noch nicht möglich. Doch kann es immerhin schon als ein beachtlicher Fortschritt gelten, innerhalb des obigen Temperaturbereiches Formeln zu besitzen, die für praktisch jeden Aromatengehalt den entsprechenden Kohlenstoff- bzw. Crackgasverlust angeben.

*) Crackgasverlust in Gew.-% der Ges.-Bilanz.

Zwei weitere Versuchsreihen wurden durchgeführt mit dem Ziele, bei konstanter Temperatur und Kontaktbeanspruchung, aber verschieden langen Reaktionsperioden die Aromatisierung zu verfolgen. Die Reaktionstemperaturen betragen 450 und 480°C, näher eingegangen ¹⁸⁷¹ nur auf die Werte, die bei 480°C erhalten wurden. Die Kontaktbeanspruchung betrug in allen Fällen 30 Vol.-% Flüssig-einsatz, es wurde reiner Kontakt ohne Krockeneinsatz angewandt. Nähere Einzelheiten sind aus Tabelle 7 ersichtlich.

Die erste Reihe enthält das Endgas in Vol.-% Wasserstoff, der Wasserstoffgehalt nimmt nicht wesentlich, aber doch deutlich erkennbar ab, wenn man die Werte von 5 Min. Reaktionszeit bis 240 Min. Reaktionszeit verfolgt. Wie gleich noch zu erörtern sein wird, hat dies seinen Grund in der mit steigender Reaktionsdauer stark sinkenden Aromatenausbeute, die natürlich von einer verringerten Wasserstoffbildung begleitet ist. Die Crackgasbildung als fast rein thermische Reaktion bleibt dagegen praktisch innerhalb der ganzen Reaktionszeit konstant (siehe Reihe 3). Noch viel klarer als in Reihe 1 kommt die mit zunehmender Reaktionsdauer abfallende Aromatisierung in Reihe 4 zum Ausdruck. Die Wasserstoffausbeute in Gew.-% - wie es ja auch korrekterweise sein muß - fällt von 5,1 auf 2,9 %. (5 Min. — 240 Min.) Dies stimmt sehr gut mit dem Aromatengehalt im Flüssigprodukt überein (Reihe 7). Dort beträgt der Rückgang annähernd 50 %. (Von 54 auf 26 Vol.-% Aromaten). Demgemäß muß die Flüssigausbeute, ausgedrückt in Gew.-%, von 5 Min. bis 240 Min. Reaktionszeit eine steigende Tendenz annehmen, wie es auch Reihe 2 ganz eindeutig zum Ausdruck bringt.

Reihe 5 gibt den Kohlenstoffverlust in Gew.-% der Gesamtausbeute wieder. Sehr schön kommt die außerordentlich starke Abhängigkeit von der Reaktionsdauer zum Ausdruck. Der Kohlenstoffverlust fällt von fast 5 % bei 5 Min. Reaktionsdauer auf nur ca. 1,5 % bei 240 Min. Reaktionszeit, also auf weniger als ein Drittel, obwohl der Aromatengehalt nur auf ca. 50 % des Anfangswertes absinkt. Noch wichtiger sind die Ergebnisse aus Reihe 6, in der das Verhältnis der quadratischen Abhängigkeit

der Kohlenstoffbildung zu der Aromatenkonzentration im Flüssigprodukt nach folgender Formel:

$$\frac{V_{KOH}}{g \cdot AP}$$

zum Ausdruck kommt. Vorher muss jedoch noch kurz auf die Ergebnisse der in Abb. VIIb aufgeführten Versuchsreihe bei 410°C eingegangen werden, bzw. auf die dort angegebenen Kohlenstoffwerte die mit Hilfe der Formel II für die gefundenen Aromatenkonzentrationen errechnet und mit den experimentell bestimmten Zahlen verglichen wurden. (Versuch ohne Zusatz von Inertmaterial)

Die beiden ersten Werte fallen heraus, und zwar ist der Versuchswert jeweils höher, als sich nach der angegebenen Formel errechnet. Es kann dies auf eine gewisse Überaktivität des Kontaktes in den ersten Minuten nach dem Abbrennen des Kohlenstoffs und der anschließenden Reduktion mit Wasserstoff zurückgeführt werden. Diese Überaktivität drückt sich in einer erhöhten Aromatenbildung und einer erhöhten Kohlenstoffbildung aus, wobei letztere etwas stärker hervortritt. Ob die vermehrte Kohlenstoffbildung auf eine Zerstörung von Heptan oder bereits gebildeten Aromaten zurückzuführen ist, lässt sich mit Sicherheit nicht entscheiden, manches spricht allerdings für die letzte Möglichkeit. - Dann aber stimmen die Werte der Tabelle VIIb gut miteinander überein, zwei fallen allerdings heraus, einer ist viel zu hoch, der zweite viel zu niedrig. Es dürften hier die Versuchswerte richtig sein, da n.Zt. die Probenahme noch nicht so vollkommen war wie jetzt. (Früher CO_2 -Gasröhre, heute Absorption des gesamten CO_2 in Laugeflaschen und titrimetrischen Bestimmung). Es überrascht, dass die empirisch gefundene Formel für Kohlenstoff also nicht an eine bestimmte Reaktionszeit gebunden ist, sondern nach den vorliegenden Ergebnissen für beliebig lange Reaktionszeiten angewendet werden kann, also nur von dem Aromatengehalt des Flüssigproduktes und der Reaktionstemperatur abhängig ist, wie es aus Formel I u. II ja auch eindeutig hervorgeht.

Um zu den Ergebnissen der Reihe 6 von Abb. 7 zurückzukehren, können nach obigen Überlegungen die beiden ersten Werte als anormal überhöht ausserhalb der Diskussion bleiben. Bei dem dritten Wert beträgt der Quotient 0,122, um dann stetig weiter auf 0,034 abzufallen. (Der Quotient errechnet für die

Kohlenstoff- und Aromatenwerte, die jeweils nach 5-Minuten in den Bilanzen gefunden wurden.) Vergleicht man hiermit den Abfall an Aromaten im Flüssigprodukt (Reihe), so findet man einen Rückgang von 47 auf 26 Vol.%, also auf 55 % der Anfangsmenge. Nach früheren Überlegungen war hiernit eine quadratische Abnahme des Kohlenstoffs parallel gehen. (Bei einem Rückgang auf u.B. 50 % des Anfangs aromatengehaltes würde daher ein Rückgang des Kohlenstoffs auf 25 % des Anfangswertes zu erwarten sein, da in vorliegenden Falle der Rückgang nur 45 Vol.% beträgt, ergibt eine Umrechnung ca. 30 % des Anfangskohlenstoffwertes dieser Reihe). Somit darf der Quotient des letzten Wertes der Reihe 6 nur ca. 30 % des dritten Wertes dieser Reihe betragen; er müsste also bei $0,122 \times 0,3 = 0,036$ liegen. Der gefundene Wert von 0,04 stimmt hiernit sehr gut überein und bestätigt damit auch bei verschiedenen langen Reaktionszeiten die bereits früher gezeigte quadratische Abhängigkeit der Kohlenstoffbildung von der jeweiligen Aromatenkonzentration im Flüssigprodukt. Hiernit dürfte die Allgemeingültigkeit von Formel I u. II für alle Kohlenstoffwerte, die zwischen 450° und 550° bei Aromatengehalten von 10 - 90 % auftreten können, bewiesen sein.

Abb. 8 zeigt in Kurve 1 die Abnahme der Aromatenbildung mit zunehmender Reaktionsdauer bis 240 Min., ausgedrückt in dem Wert: jeweils in 5 Min. gebildete g Aromaten, bezogen auf 20 Vol.% Flüssigeinsatz Heptan bei 480° Reaktionstemperatur. Aus Kurve 1 kann also die von 5 zu 5 Minuten fallende Menge gebildeter Aromaten bis 240 Min. unmittelbar abgelesen werden, wobei sich diese Menge auf eine Kontaktfüllung von 300 ccm bezieht. Kurve 2 bringt das gleiche für den Kohlenstoff. Beide Kurven zeigen in den ersten 40 Minuten einen ziemlich steilen Abfall, wobei der Rückgang an Kohlenstoff noch stärker ist als der Rückgang an Aromaten, wie es nach dem bisher Gesagten ja auch sein muss. Kurve 3 bringt den Quotienten $\frac{V \cdot CH}{g \cdot Ar.}$ für jede beliebige Gesamtreaktionsdauer von 5 Min. bis 240 Min., im wesentlichen also die Resultate von Abb. 7, Reihe 6; über die Gerade 4 wird weiter unten noch zu sprechen sein.

Trägt man die Kurven 1 - 3 in doppellogarithmischem Masstabe auf, wie aus Abb. 9 ersichtlich ist, so ergeben sich in allen Fällen Geraden, trotz der nicht unerheblichen Streuung

der Messpunkte. Die Geraden 4 und 5 in Abb. 9 geben in Ergänzung der Geraden 3 den Anstieg der gesamten Aromaten- bzw. Kohlenstoffmenge mit zunehmender Reaktionsdauer bis 240 Min. an, d.h., daß sich der Kohlenstoffverlust bzw. die Aromatmenge, die jeweils nach t Minuten entstanden ist, unmittelbar aus diesen beiden Geraden abgelesen werden kann. Hierbei ist ebenfalls zu berücksichtigen, daß diese Werte für ein Kontaktvolumen von ca. 300 cm³ gültig sind. Bei der Kohlenstoffgeraden 5 ist aus Zweckmäßigkeitsgründen der Wert $V_{g\ CH}$ eingezeichnet, da dieser auch in der Geraden 3 enthalten ist. (Die Werte der beiden Geraden 4 und 5 stammen aus Tabelle 9, Reihe 8 und 9). Die Aromatengerade 4 weist eine stärkere Steigung auf als die Kohlenstoffgerade 5, daher muß die Gerade 3 auch eine fallende Tendenz annehmen, wie es ja auch zu sehen ist. Infolge des stärkeren Anstieges der Gesamtaromatmenge gegenüber der Gesamtkohlenstoffmenge mit zunehmender Reaktionszeit taucht erneut die Frage einer verlängerten Reaktionsdauer auf. Außer den bereits erwähnten Gründen spricht außerdem noch dagegen, daß die absolute Kohlenstoffmenge mit steigender Reaktionsdauer erst schnell, dann langsam aber stetig zunimmt. Bei Reaktionszeiten über 60 Minuten ist die gesamte, auf dem Kontakt abgeschiedene Kohlenstoffmenge so groß, daß bei der Regenerierung mit Luft durch die frei werdende Wärme starke Temperaturanstiege im Kontakt auftreten, wodurch Kaltblaseperioden notwendig werden; auch ist die Möglichkeit einer irreversiblen Kontaktschädigung gegeben. Eine Regenerierung mit verdünnter Luft dagegen würde den eventuell. Vorteil eines günstigeren Reaktions- ; Regenerieverhältnisses wegen der nun notwendig werdenden längeren Dauer der Luftbehandlung wieder illusorisch machen.

Da mit steigenden Reaktionstemperaturen die Kohlenstoffverluste bei gleichem Aromatengehalt geringer werden, würde also in diesen Fällen der Quozient $\frac{V_{g\ CH}}{E_{AF}}$ zahlenmäßig kleiner werden, eine entsprechende Gerade für beispielsweise 520° also unterhalb der Geraden 3 verlaufen, die einer Reaktionstemperatur von 480° entspricht, wobei allerdings nicht

sicher ist, daß die beiden Linien parallel verlaufen würden. Hätte man die Werte mehrerer Versuchsreihen bei verschiedenen Reaktionszeiten und Temp., so könnte man durch Extrapolation mittels senkrechter Linien für jede beliebige Reaktions-temperatur und Reaktionsdauer bei einer Kontaktbelastung von 20 Vol.-% die Aromaten- bzw. Kohlenstoffmengen (Gerade IV u. V) sowie den Quozienten $\frac{Y \cdot G \cdot CH}{G \cdot AF}$ entnehmen. (Gerade III). Es ließe sich dann unter Zuhilfenahme der Gleichungen I - IV - die Kohlenstoffgleichungen I u. II sind unabhängig von Reaktionsdauer und Kontaktbelastung, während die Gleichungen III und IV zunächst nur für 60 Min. Reaktion bei verschiedenen Belastungen streng gültig sind, aber unter Zuhilfenahme eines rechnerisch festzustellenden Korrekturfaktors könnte mit hoher Wahrscheinlichkeit die exakte Allgemeingültigkeit auch auf verschiedene Reaktionszeiten ausgedehnt werden - der für jede beliebige Aromatenmenge anfallende Kohlenstoff rechnerisch ermitteln. Wie weiter unten noch gezeigt wird, ist dies bei einer Reaktionsdauer von 60 Minuten ohne weiteres möglich.

Zum Beweise dafür, daß die Gleichungen III und IV in erster Annäherung auch ohne einen Korrekturfaktor, der die Anwendbarkeit von nur 60 Min. Reaktion auf jede beliebige Zeit ausdehnt, Gültigkeit besitzen, sei auf Tab. 9a verwiesen. Dort ist der Faktor m - errechnet aus Gleichung IV - zur Berechnung der Crackgaswerte eingesetzt, die bei 480°C und 20 Vol.-% Flüssig-einsatz innerhalb 5 Min. bis 240 Min. Reaktionsdauer gefunden wurden. Wie ersichtlich, sind die errechneten Werte meist etwas höher als die gefundenen, legt man jedoch auf sehr große Genauigkeit keinen Wert, können die Gleichungen III u. IV ohne weiteres zur Feststellung der Crackgasverluste bei jeder beliebigen Reaktionstemp. und -dauer sowie Kontaktbeaufschlagung angewandt werden, wenn nur der Aromatengehalt im Flüssigprodukt bekannt ist.

Für sehr kleine Reaktionsabschnitte von beispielsweise je 5 Min. innerhalb einer Reaktionsperiode von 240 Min. nimmt der Quozient $\frac{Y \cdot G \cdot CH}{G \cdot AF}$ einen angenähert konstanten Wert an, die Abweichungen sind größtenteils auf unvermeidbare Meß- und Versuchsfehler zurückzuführen. Die Gerade IV in Abb. 8 zeigt den Verlauf

bei 450° bis 240 Min. Reaktionszeit an. Die Werte sind aus Tab. 9, Reihe 14, entnommen. Unter Berücksichtigung der nach Formel II für verschiedene Aromatengehalte bei 450° berechneten Kohlenstoffwerte (IVb) findet man die in Tab. 11, Reihe 15, angeführten Zahlen, die einen annähernd konstanten Wert von 0,22 ergeben. Die experimentell gefundenen Zahlen streuen etwas, doch findet man im Mittel etwa den gleichen Wert. Dies bedeutet, dass der Quotient $\frac{V_{K, CH}}{S \cdot AF}$ bei konstanten Reaktionstemperaturen, aber verschiedenen Aromatgehalten bzw. verschiedenen Kontaktbeaufschlagungen sowie Reaktionszeiten dieselbe Größe besitzt. Als Vergleichsbeispiel hierfür ist in Tab. 9b eine Anzahl von Werten aufgeführt. In der untersten Reihe ist der Quotient für die verschiedensten Aromatengehalte zwischen 10 und 80 % angegeben, bei 470° und 60 Min. Reaktionsdauer. Die Übereinstimmung der Werte untereinander ist so gut, wie man sie unter Berücksichtigung aller Versuchsfehler nur erwarten kann, allerdings mit der Einschränkung, daß eine strenge Gültigkeit nur im Bereich zwischen 20 und 80 Vol.-% Aromaten vorliegen; unterhalb u. oberhalb dieser Grenzwerte sind nicht unbeträchtliche Abweichungen vorhanden. Es ist hiermit also eine weitere Möglichkeit gegeben, beim Vorliegen einiger experimentell gefundener Zahlen, die Kohlenstoffverluste für jeden Aromatengehalt, natürlich nur bei der entsprechenden Reaktionstemperatur und -dauer zu berechnen.

Um die bisherigen Ergebnisse noch einmal kurz zusammenzufassen: Es lassen sich also aus Gleichung I und II sowie aus Gleichung III u. IV für jeden beliebigen Aromatengehalt im Flüssigprodukt bei einer Reaktionstemp. zwischen 450 und 550° die entsprechenden Kohlenstoff- bzw. Crackgasverluste rechnerisch ermitteln. Nimmt man ferner die aus Abb. II abgeleiteten Kurven von Abb. 2 a und 2b zu Hilfe, in denen die Kontaktbelastung in Abhängigkeit vom Aromatengehalt und Temperatur (2b) sowie in der Aromatengehalt in Abhängigkeit von Kontaktbelastung und Temp. (2a) aufgetragen ist, so besitzt man sämtliche theoretischen Unterlagen zur Berechnung des Kohlenstoffs, des Crackgases, der Kontaktbelastung sowie des Aromatengehaltes im Flüssigprodukt

In einem Temperaturbereich zwischen 45° und 55° - allerdings unter der Voraussetzung einer Reaktionsdauer von 60 Minuten -.

Von einem Reaktionsprodukt ist bisher jedoch noch nicht die Rede gewesen; dem bei der Aromatisierung stets auftretenden Wasserstoff. Nach den bisherigen Feststellungen ist die Gewichtsmenge H_2 praktisch nur von dem Aromatengehalt im Flüssigprodukt abhängig, so daß folgende Gleichung für beliebige Reaktionstemperaturen und -zeiten sowie Kontaktbelastungen gilt:

$$V. \quad \text{Gew.} \cdot H_2 = f \cdot C_{Ar}$$

C_{Ar} = Aromatenkonzentration im Flüssigprodukt,

wobei f den Zahlenwert 0,082 besitzt.

Es ist natürlich zu beachten, daß die Zusammensetzung des Einsatzproduktes einen Einfluß auf die Größe des Faktors f ausübt. Der obige Wert gilt nur für das z.Zt. aussonnließlich zum Einsatz kommende AK-Benzin aus der Kohlenoxydhydrierung mit einem Olefingehalt von 20 - 30 % in der Siedelage 60 - 160°C. Denn in diesem Falle wird ein Teil des Wasserstoffs, der sonst im Endgas auftreten würde, zur Hydrierung der Olefine verbraucht, wie das Absinken der Jodzahl des Reaktionsproduktes gegenüber dem Ausgangsprodukt eindeutig beweist. Setzt man reine Paraffine zur Aromatisierung ein, wird der Faktor naturgemäß größer, beim Übergang auf reine Olefine tritt ein allmähliches Absinken ein, das dem Olefingehalt proportional ist. Reine Olefine ergeben zahlenmäßig ca. 50 - 60 % des Wertes für reine Paraffine, da sowohl der H_2 -Gehalt des Ausgangsproduktes geringer ist als auch darüber hinaus ein Teil des entstehenden Wasserstoffs zur Hydrierung der Olefine verbraucht wird. Bei der Dehydrierung von Naphthenen beträgt der Faktor größenordnungsmäßig annähernd 80 % des Wertes für reine Paraffine und liegt damit in der Nähe des Wertes für f in Formel V.

Für beliebige Reaktionszeiten dagegen haben nur die Gleichungen I - V annähernd Gültigkeit, zur Aufstellung von Kurven und Schnaubildern analog den Abb. 1 - 2b war das vorliegende Versuchsmaterial nicht ausreichend. Da aber, wie schon gezeigt worden ist, für die Praxis Reaktionszeiten oberhalb 60'

mit hoher Wahrscheinlichkeit aus. eisdien, hatten derartige Er-
gebnisse an sich nur theoretische Bedeutung.

In Abb. 10 ist der Zuwachs an Aromaten bzw. an Kohlen-
stoff innerhalb einer Reaktionsperiode von 240 Min. erkenntlich.
Aus den 15-Min.- und 30-Minuten-Intervallen sind die 5 Minuten
Mittelwerte für die Aromaten schraffiert gezeichnet, (für Koh-
lenstoff wurde, wegen der etwas unklaren Werte, hiervon abge-
sehen). Grundsätzlich ist hier das Gleiche wie in Abb. 9 nur in
anderer Weise, aufgetragen. Vergleicht man die Höhe der 5-Min.-
Werte für die Aromatenbildung mit zunehmender Reaktionsdauer, so
ist eindeutig der langsame aber stetige Abfall in der Aromaten-
bildung zu erkennen. Abb. 10 bedarf sonst keiner weiteren Er-
läuterung.

Tab. 11 enthält das gesamte Zahlennmaterial, aus dem
die Kurven und Abbildungen 8 - 10 abgeleitet wurden, als sol-
ches. Einzelne Versuchswerte, die allzusehr aus dem Rahmen fal-
len, (z. B. in Reihe 9), sind nach neuen Ergebnissen korrigiert
worden, wozu Vergleichsversuche unter denselben Bedingungen
herangezogen wurden. Es erübrigt sich also auch hier, auf Ein-
zelheiten näher einzugehen.

Bezeichnet man die nach jeder Reaktion notwendige Re-
generierung zusammen mit ersterer als eine Reaktionsperiode -
einschließl. der Stickstoffzwischenblase und Wasserstoffre-
duktion -, so läßt sich anhand des bisher gesammelten Materials
feststellen, welche Reaktionsdauer, vom technischen Standpunkt
aus betrachtet, überhaupt zweckmäßig ist. Tab. 12 enthält eine
Reihe von Angaben, diejenigen der Spalte 6 sollen zunächst be-
trachtet werden. Dort ist die Länge einer Reaktionsperiode ange-
geben jeweils für verschiedene Reaktionszeiten. Bei kurzen Reak-
tionszeiten nimmt - wie ersichtlich - die Regenerierung mehr
Zeit in Anspruch als die eigentliche Reaktion, schließlich
wird aber das Verhältnis Reaktion : Regenerierung immer grö-
ßer (vergl. den Quotienten $\frac{\text{Reaktion}}{\text{Regenerierung}}$ in Tab. 12, Reihe 6a;).
Bei 240 Min. Reaktion endlich sind nur noch annähernd 80 Min.
bzw. $\frac{1}{3}$ der Reaktionszeit für die Regenerierung notwendig. Hier-
nach wäre also eine möglichst ausgedehnte Reaktionsdauer anzu-
streben.

Auch aus einem weiteren Grunde erscheint dies zweckmäßig. Bildet man nämlich den bekannten Quotienten $\frac{V \cdot A \cdot 240}{g \cdot T}$ pro Reaktionsperiode bei verschiedenen Reaktionszeiten, so kann man feststellen (Reihe 11), daß der Quotient von 10 Minuten Reaktion nach 240 Minuten Reaktion anscheinend abfällt, d.h., bei langer Reaktionszeit wäre die auf die gleiche Menge Aromaten bezogene Menge Kohlenstoff geringer als bei kurzer Reaktionsdauer (6 um 10 Min. Reaktion mit 240 Min. Reaktion vergleichen zu können, wurden die innerhalb 10 Minuten Reaktionszeit bzw. einer 27 Minuten Reaktionsperiode angefallenen Mengen Aromaten - Reihe 7 - und Kohlenstoff - Reihe 8 - auf die innerhalb 329 Minuten - Reihe 9 - anfallenden Mengen umgerechnet. 329 Minuten sind die Lauer einer Reaktionsperiode bei 240 Minuten Reaktionszeit).

Da dies dem bisher Gesagten glatt widersprechen würde, sei zur Erklärung festgestellt, daß - wie schon auf Seite 14 erwähnt wurde - die verhältnismäßig große Kohlenstoffbildung in den ersten 5 - 10 Minuten Reaktion nach der Wasserstoffreduktion vermutlich auf eine Überaktivität des Kontaktes zurückzuführen ist, wodurch sowohl für die Aromatenbildung als vor allem auch für den Kohlenstoffverlust anormal überhöhte Werte auftreten. Von 30 Minuten Reaktionszeit bis 240 Minuten Reaktion ändert sich der Quotient innerhalb gewisser Grenzen nicht mehr. Es ist dies ein Beispiel dafür, daß manche scheinbare Unstimmigkeiten in den bisherigen Ausführungen ohne weiteres einer rationalen Erklärung zugänglich sind.

Folgende Überlegungen sprechen jedoch gegen längere Reaktionszeiten. Zunächst ist der in solchen Fällen geringe Aromatengehalt im Reaktionsprodukt (vgl. Abb.7) meistens unerwünscht. Auf die Schwierigkeiten einer Anreicherung mittels Extraktion unter diesen Verhältnissen wurde bereits hingewiesen. Wichtiger aber ist, daß bei langen Reaktionszeiten natürlich die Gesamtkohlenstoffmenge ziemlich hoch ist und daß in solchen Fällen, trotz großer Luftmengen, bei der Regene-

rierung starke Temperaturanstiege und lokale Überhitzungen am Kontakt, speziell an den aktiven Zentren auftreten, wodurch auf die Feuer eine - auch experimentell bewiesene - Aktivierung der Kontaktaktivität stattfindet, die wahrscheinlich auf eine Rekristallisation des amorphen Karbonyls zurückzuführen und irreversibel ist. Nach den verschiedenen Angaben der Literatur soll die Rekristallisation schon bei annähernd $65^{\circ} - 70^{\circ} \text{C}$ beginnen, die Temperaturspanne für eine vollständige Überhitzung bei $160 - 300^{\circ} \text{C}$. Normalreaktionstemperatur ist also nicht sehr groß, trotzdem durch das beigelegte Inertmaterial (bisher das doppelte des Kontaktvolumens) ein Teil der freierwerdenden Wärme aufgenommen wird. Somit sind nach den empirischen Erfahrungen Reaktionszeiten von 60 Minuten und darüber in technischen Betrieben ausgeschlossen, allerdings die Kohlenstoffmengen vorausgesetzt, wie sie im Bericht erwähnt sind.

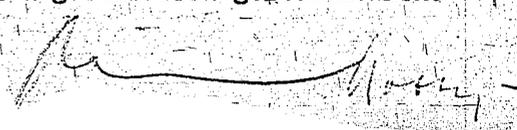
Die in den letzten beiden Reihen angegebenen Zahlen stellen die für die jeweils in einer bestimmten Reaktionszeit gebildete Menge Aromaten (zusätzlich 5% für gebildetes Spaltgas) erforderliche Wärmemenge dar, ebenso die durch Verbrennung des auf dem Kontakt abgelagerten Kohlenstoffs bei der Regenerierung freierwerdende Wärmemenge. Auch hieraus ist ersichtlich (vergl. auch Abb. 3c), daß Reaktionszeiten von annähernd 60 Minuten - dieses Mal bezüglich der Wärmebilanz - am günstigsten sind. Denn während bei 60 Minuten Reaktionszeit noch ein geringer Wärmeüberschuß vorhanden ist, liegt bei 120 Minuten Reaktionsdauer der Wärmebedarf bereits höher als sich durch Verbrennung des Kohlenstoffs mengenmäßig erreichen läßt. Dasselbe ist in Abb. 13 zur besseren Übersicht noch einmal graphisch aufgetragen u. bedarf daher keiner weiteren Erläuterung.

Abb. 14 u. 15 zeigen noch die Abhängigkeit der Kohlenstoffbildung von der Zeit bzw. der Aromatenbildung von der Zeit. Die empirisch dazu gefundenen Formeln sind angegeben. Die Kurven sind vor allem als Ergänzung zur Abb. 9 gerade 4 und 5 gedacht, wo das Gleiche in doppelt logarithmischen Maßstäbe

aufgetragen ist. Natürlich besitzen diese nur Gültigkeit für die entsprechenden Bedingungen, unter denen vorliegende Versuche durchgeführt wurden, d.h. 480° Reaktionstemperatur und 20 Vol.-% Kontaktbeaufschlagung. - Es sei noch einmal erwähnt, daß diese Versuchsergebnisse nur mit reinem Kontakt ohne Eröckchenbeimischung durchgeführt wurden.

Der verwendete Kontakt bestand in allen Fällen aus 76 % kalzin. Aluminiumoxyd; 22,6 % Chromoxyd; 1,3 % Nickel und 0,1 % Manganoxyd. Daher besitzen alle Ergebnisse nur bei seinem Einsatz Gültigkeit, doch ist anzunehmen, daß die Versuchszahlen sich nur unerheblich ändern werden, wenn man beispielsweise auf den Zusatz von Nickel und Mangan verzichtet. In neuer Zeit sind geformte Aromatisierungskontakte entwickelt worden, die ausschließlich aus Aluminiumoxyd und Chromoxyd (ca. 80 ; 20 Gew.-%) bestehen und bezüglich der Aktivität den oben beschriebenen Kontakten praktisch gleichwertig sind. - Zuletzt wäre noch zu erwähnen, daß in jüngster Zeit gelungen ist, die Kohlenstoffverluste stärker als bisher durch den Zusatz kleiner Mengen Kalium oder Natrium zu beherrschen. Hierdurch könnten die voranstehenden Ergebnisse als etwas überholt gelten. Doch dürfen die grundsätzlichen Erkenntnisse, die mit den früheren Kontakten gewonnen wurden, auch auf die neuen Kontakte übertragbar sein. Dafür kommen infrage: Abhängigkeit der Kohlenstoffbildung von der Kontaktbelastung und der Reaktionstemperatur mit und ohne Inertmaterial, desgleichen Crackgas, das als fast rein thermische Reaktion wohl auch bei den neuen Kontakten identische Werte liefern dürfte, Abhängigkeit der Aromatenbildung von der Reaktionstemperatur und der Kontaktbeaufschlagung, Zusammenhang zwischen Aromatenbildung und Reaktionszeit, desgleichen für die Kohlenstoffbildung u.s.w.

Ob mit den neuen Kontakten derartig umfangreiche Versuchsgruppen durchgeführt werden können, wie in diesem Bericht besprochen sind, erscheint fraglich, da hierzu ein Zeitraum von zumindest mehreren Monaten erforderlich wäre. Zur Zeit sind wichtigere andere Fragen im Rahmen des Aromatisierungsprogrammes in Bearbeitung, so daß die im vorliegenden Bericht diskutierten Probleme bis auf weiteres als abgeschlossen gelten können.

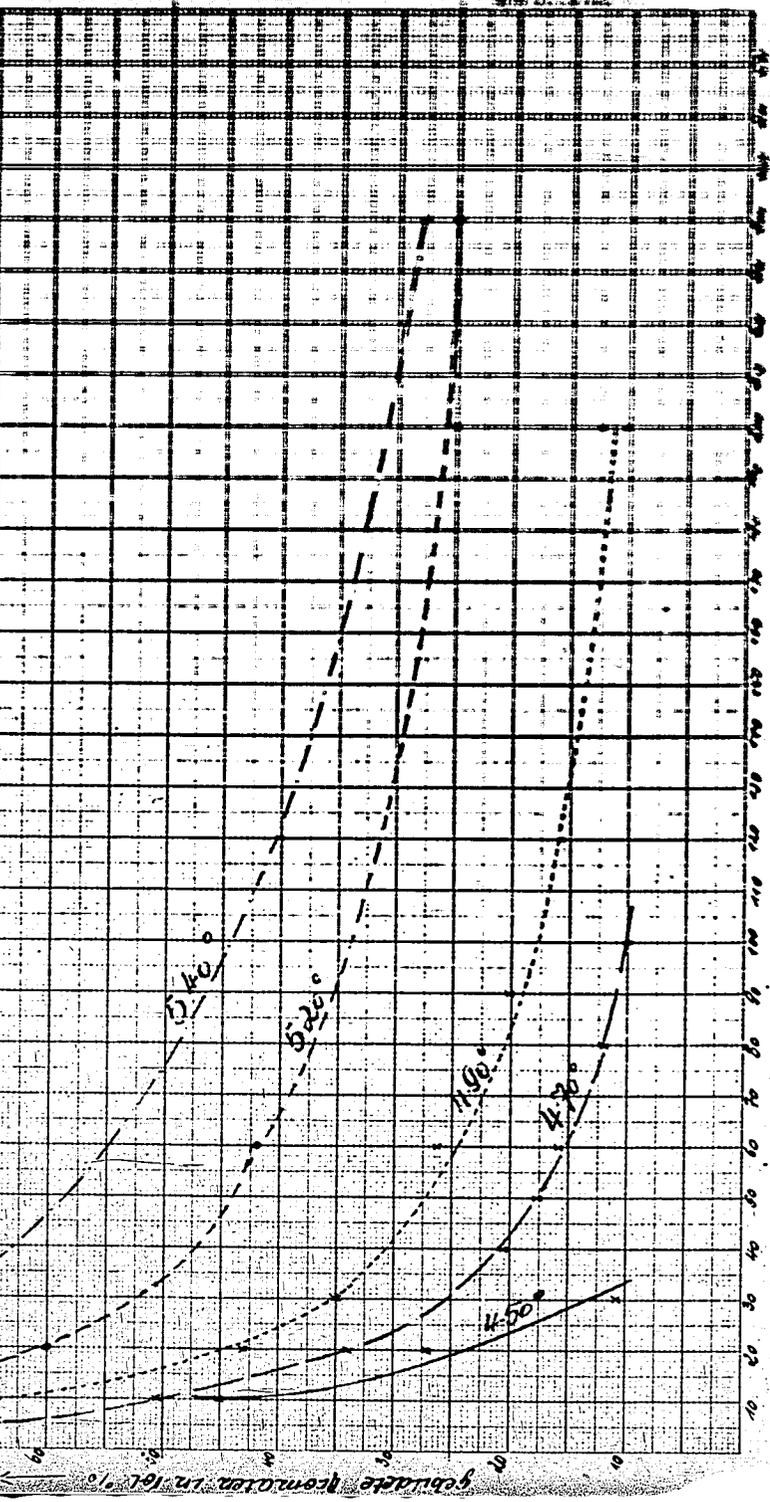


001152

Abbildung 1

Abhängigkeit der Fremdenbildung vom Eisatz und von der Temperatur
(extrapoliert bei 450° und 520° über die verschiedenen Temperaturbereiche)

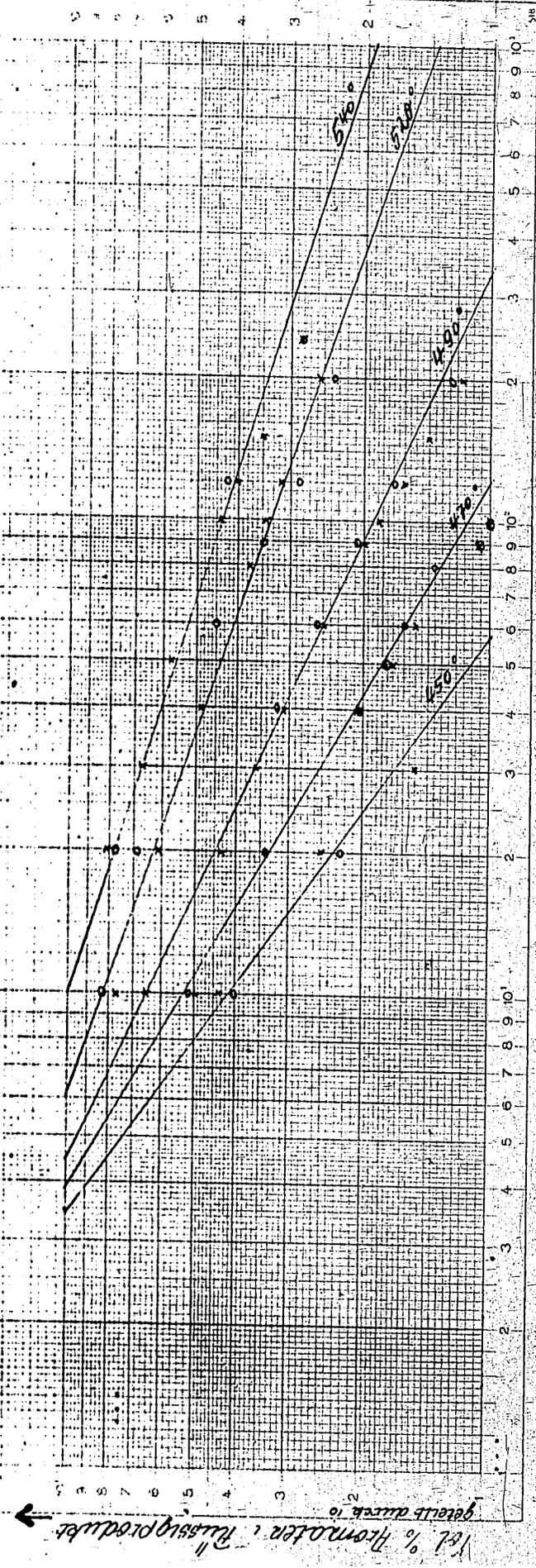
Diamantdruck



Vol. Eisatz (Pflügelgewicht)

001153

Abbildung 2
Die Rohauptprozent der Bromaleobildung vom Einsatz
und von der Temperatur
Reaktionsdauer 60
3.11 Werte aus Abbildg. 1 zusammen
100 gefundene Werte.



Beide Achsen logarith. geteilt, eine von 1 bis 100, die andere bis 1000, Einheit 100 mm

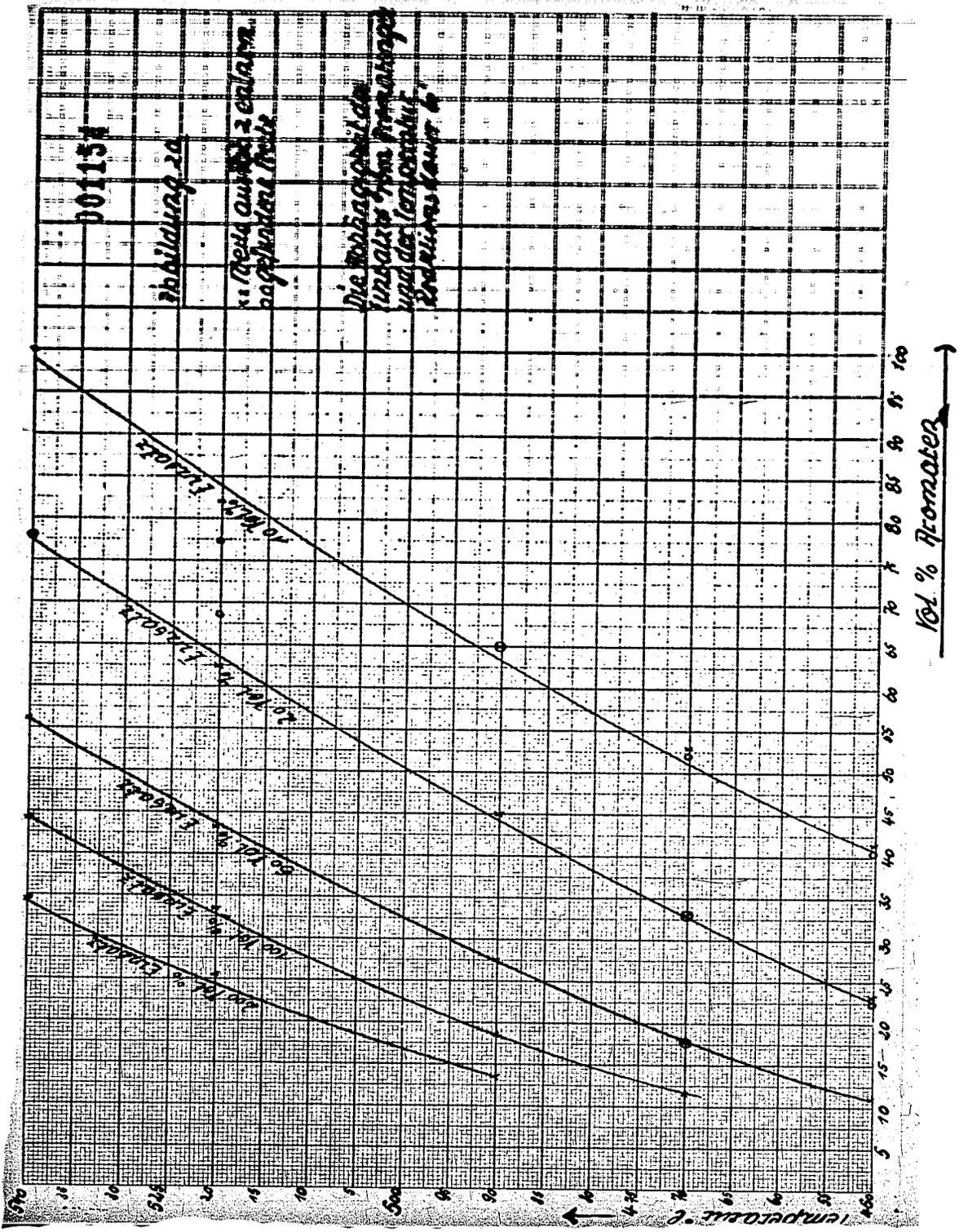
101 % Bromat

001134

Abbildung 20

11 Benzol und 2 ethanol
sog. Benzol-Äther

Die Konzentrationen der
Lösungen im Permatop
und der letzten Produkt
Ergebniswert 4

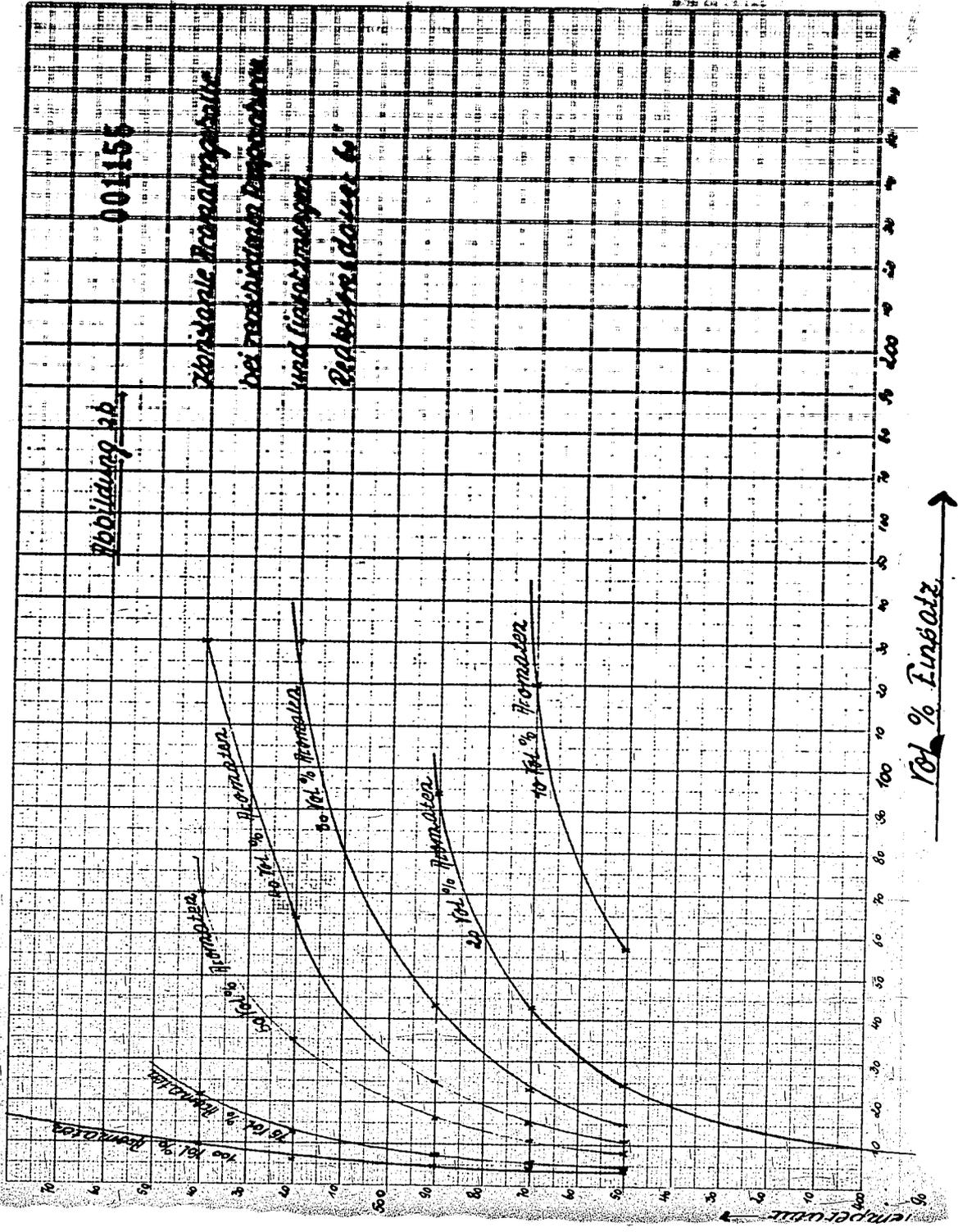


Vol % Benzol

Abbildung 3b

001155

Kristalle Propylaldehyd
bei verschiedenen Temperaturen
und Lichtmenge
Prüfungsdauer 6"



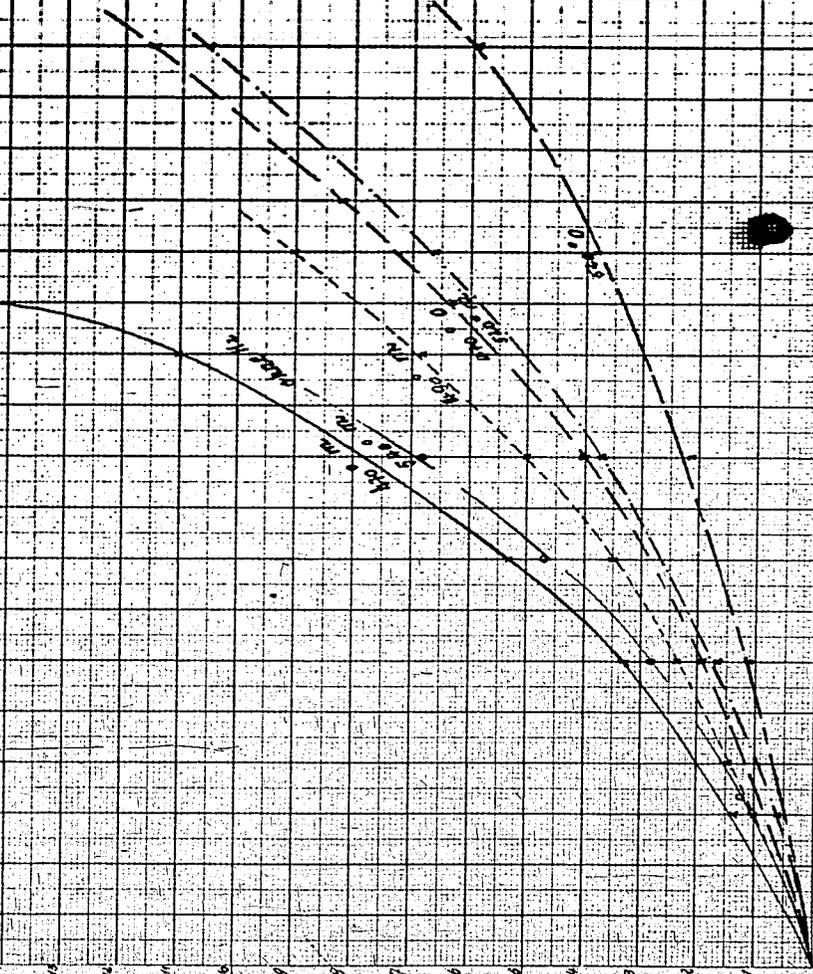
100% Einsatz

Abbildung 5

Prozentsigkeit des Kohlenstoffgehaltes
von der Temperatur (C) des flüssigen
des flüssigen (Reaktionsdauer)
Kohlendruck 5% - 24% Fluorquarz

001156

10% MAZ 25000, 10000, 5000
5% MAZ 25000, 10000, 5000
4% MAZ 25000, 10000, 5000
3% MAZ 25000, 10000, 5000
2% MAZ 25000, 10000, 5000



Vol. % Fluorquarz

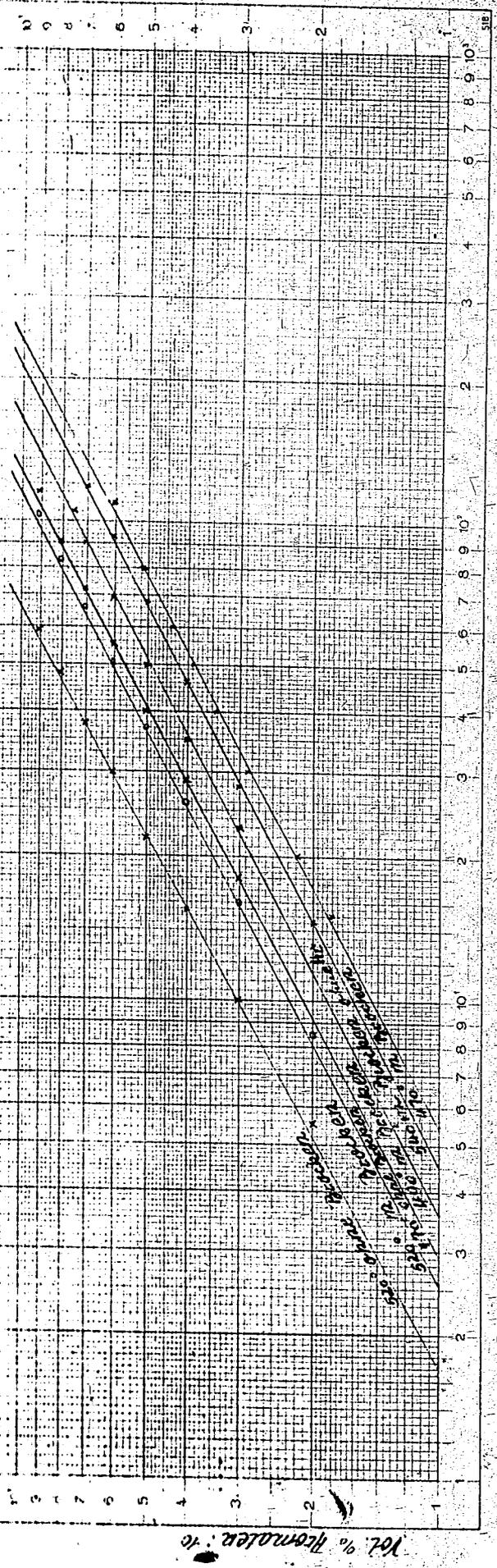
001157

Abbildung 4.

Abhängigkeit des χ - Bildung von der Temperatur bei verschiedenen Normaleingehalten. DZM. (Kohlenstoffgehalt: 60%)

(verg! Abbildung 3)

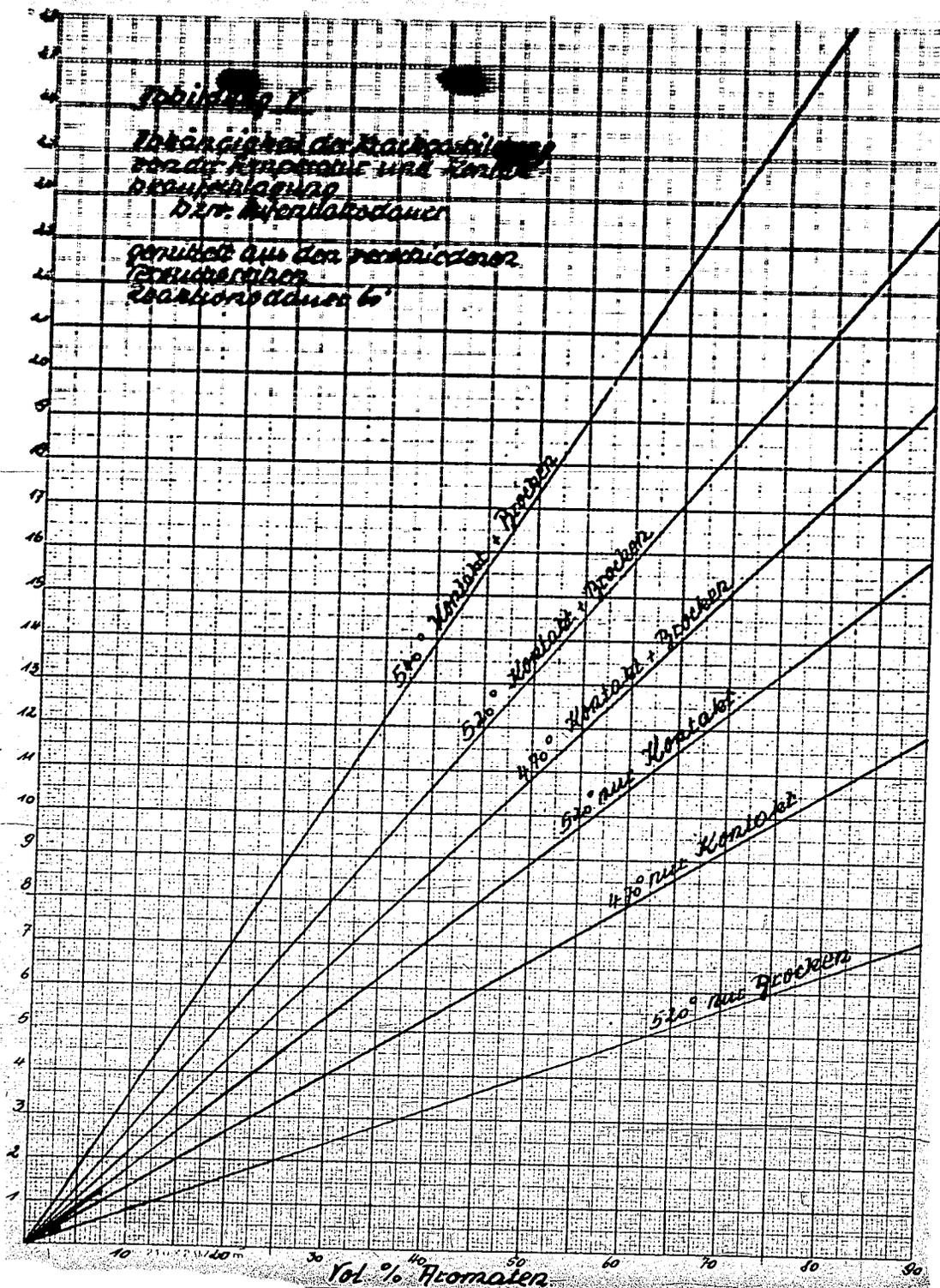
d.h. bei der Teilzahl-Normale sind χ auf der Abbildung = 10 Teil%, und $10^2 = 100$ Teil% Normale, dagegen sind bei der gew. % CH 10^2 auf der χ -Abbildung = 1 gew. % und 10^2 sind 10 gew. % Kohlenstoff.)



gew. % CH x 10

001158

ger. % Krackgas



001159

Abbildung 70

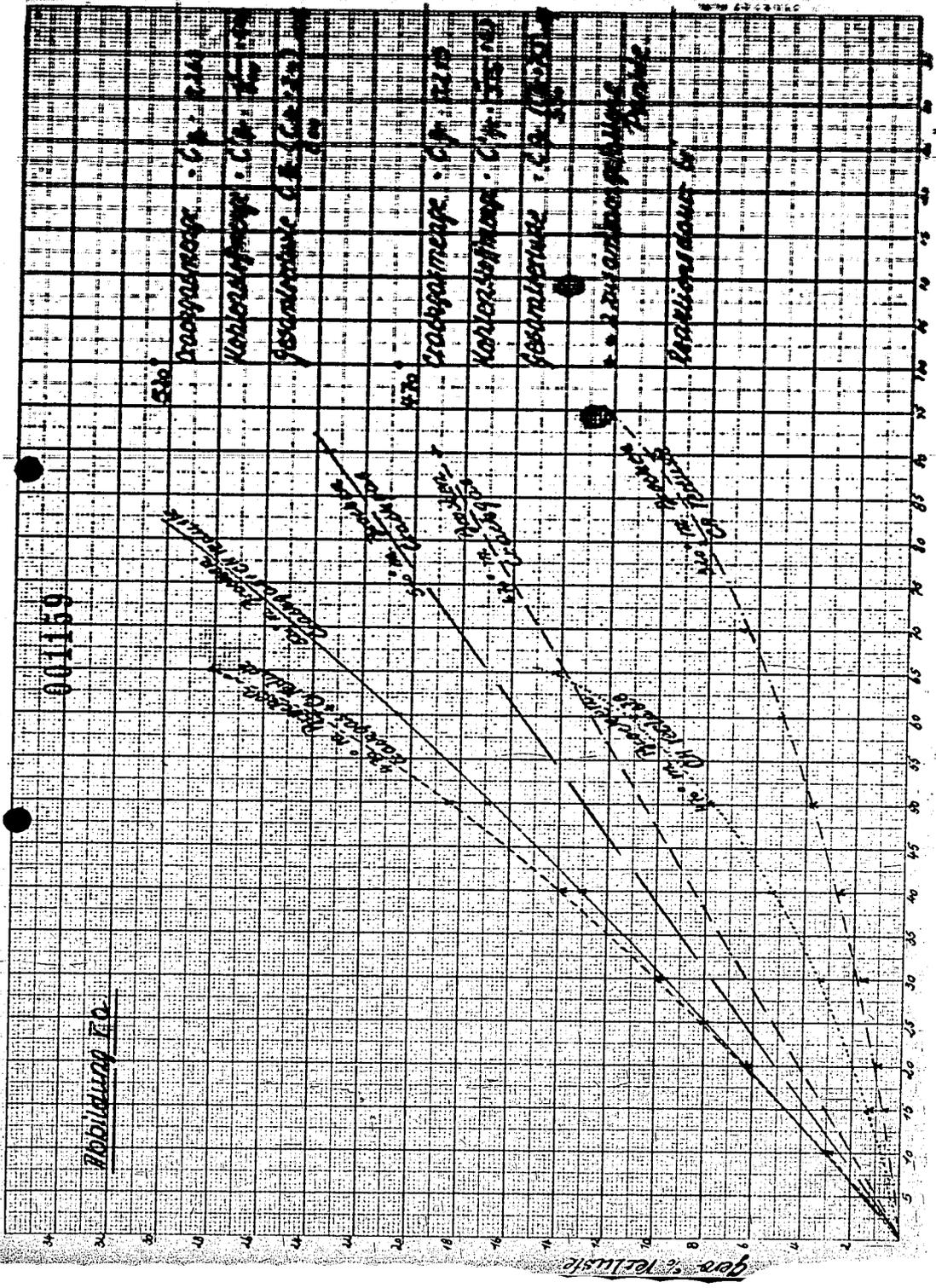


Tabelle V c.

Gesamtausbeute an Toluol bei der vollständigen Aufarbeitung von Heptan im Kreislauf. (Reaktionstemperatur 470° bzw. 520° C; berechnet für je 10 %, 50 % und 80 % Aromaten im Flüssigprodukt bei jedem Durchsatz.)

Bei <u>vollstünd.</u> Aufarbeitg.wer- den erhalten:	mit Brockenbeimischung					
	10 Vol. % Arom.	470° 50 Vol. % Arom.	80 Vol. % Arom.	520° 10 V. % Arom.	50 V. % Arom.	80 V. % Arom.
GH in Gew. %	5,1	11,8	21,9 ⁺	2,5	5,6	9,2
Crackgas "	13,5	16,0	19,4	15,7	20,1	23,4
Wasserst. "	5,7	6,7	7,7	5,7	6,9	7,8
Aromaten "	75,7	65,5	51,0	76,1	67,4	59,6

(Toluol)

⁺) geschätzt

Kreislaufzahlen (Nährungswerte)

: 6,5 1:1,6 1:1,1 1:6,5 1:1,6 1:1,12

Die entsprechenden Versuche ohne Brockenbeimischung besitzen z.Zt. technisch nur geringes Interesse, da nach dem Stand der Versuche bei der Abfassung dieses Berichtes auf die Zumischung von Inertmaterial noch nicht verzichtet werden kann. Eine Durchrechnung wurde daher nicht vorgenommen.

Es kann aber schon hier gesagt werden, dass die Gesamtausbeute an Toluol bei Verzicht auf Inertmaterial nicht unerheblich steigt, beispielsweise bei 50 Vol. % Arom. und 470° lassen sich schätzungsweise 72 - 74 Gew. % Toluol im Kreislauf erreichen.

Tabelle VI a

Vergleich der nach unten stehender Formel für verschiedene Temperaturen mit und ohne Brocken gefundenen Kohlenstoffwerte mit den experimentell ermittelten Zahlen.

% Geh. Arom. i. Flüss. Prod.	470°		mit Brocken 490°		520°	
	gef.	err.	gef.	err.	gef.	err.
10	0,9	0,9	-	-	0,6	0,7
30	3,2	3,1	2,3	2,3	1,6	1,7
50	7,8	7,6	5,0	5,2	3,8	3,7
60	11,0	10,6	-	-	-	-
70	-	14,3	9,0	9,6	6,6	6,7
80	-	18,5	ca. 12,3	12,5	8,4	8,4
o h n e Brocken						
10	0,6	0,7	0,3	0,7	0,3	0,6
30	1,9	1,8			1,1	1,2
50	4,0	3,95			2,15	2,25
70	7,2	7,15			3,8	3,85
80	9,1	9,1			4,8	4,85

Formel für Kohlenstoffverlust:

Kontakt mit Zusatz von Inertmaterial

$$CH = C_{Ar}^2 \frac{1}{(R-430) \cdot 9} + 0,6$$

Kontakt ohne Zusatz von Inertmaterial

$$CH = C_{Ar}^2 \frac{1}{(R-420) \cdot 15} + 0,6$$

R bedeutet die jeweilige Reaktionstemperatur, ausgedrückt in °C.

001163

Tabulle VI b

Versuchsreihe bei 480°, 20 Vol.-% Belastung, 5 Min. - 240 Min.
 Reaktionszeit. Vergleich der gefundenen mit den nach Formel II
 errechneten Kohlenstoffwerten.

Reakt. Dauer in Min.	% Kohlen- stoff		Reakt. Dauer in Min.	% Kohlen- stoff	
	gef.	ber.		gef.	ber.
5	4,9	3,95	60	2,45	1,92
10	4,7	4,0	90	1,9	1,78
15	3,1	3,05	120	1,5	1,73
30	2,9	2,7	180	2,0	1,56
45	2,2	2,16	240	1,4	1,36

Tabulle VI c

Vergleich der für n nach der Formel

$$\log. n = \frac{R^{3,103} \cdot (480-R)^2}{10^9} \quad \text{bzw.} \quad \log. n = \frac{R^{3,03} \cdot (490-R)^2}{10^9}$$

gefundenen Werte für verschiedene Temperaturen mit den experi-
 mentell ermittelten Zahlen.

Reakt. Temp.	Kontakt mit Brocken		Kontakt ohne Brocken	
	gef.	ber.	gef.	ber.
450	-	0,196	0,120	0,121
470	0,210	0,204	0,132	0,126
490	0,225	0,220	0,147	0,142
520	0,265	0,274	0,178	0,179
540	0,340	0,333	0,230	0,222

R bedeutet die jeweilige Reaktions-~~temperatur~~ - Tempera-
 tur, ausgedrückt in °C.

Platzierungsfluss bei verschiedenen
langen Reaktionszeiten und
verschiedener Temperatur.

Kontakt 12.9

Fig. III

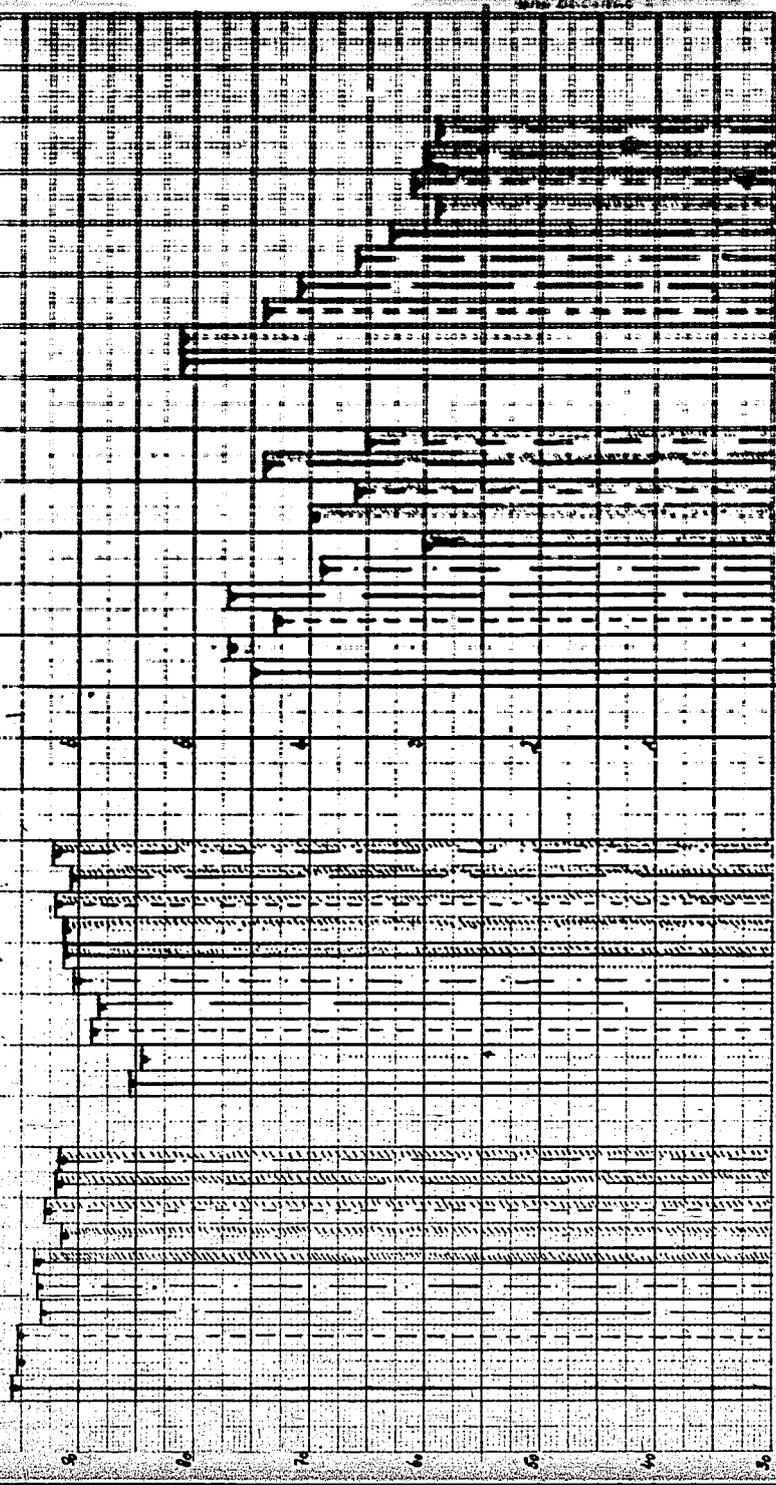
001164

100% H₂

100% N₂O₂gasphase

100% Crackgas

100% H₂



Reihe 1

Reihe 2

Reihe 3

Reihe 4

Abbildung 11

001165

Die Anzahl der Tiere, die in den
für diesen Versuch sind.

Die Anzahl der Tiere, die in den
für diesen Versuch sind.

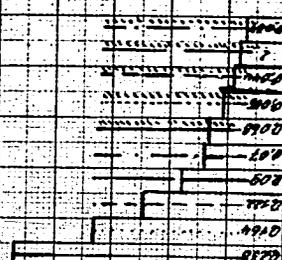
Verhältnis von
zur Zahl der Tiere

Verhältnis von
zur Zahl der Tiere

Verhältnis von
zur Zahl der Tiere

(die experimentell erhaltene
Zahl ist mit der Zahl
des Versuches.)

(die experimentell erhaltene
Zahl ist mit der Zahl
des Versuches.)



Reihe 6



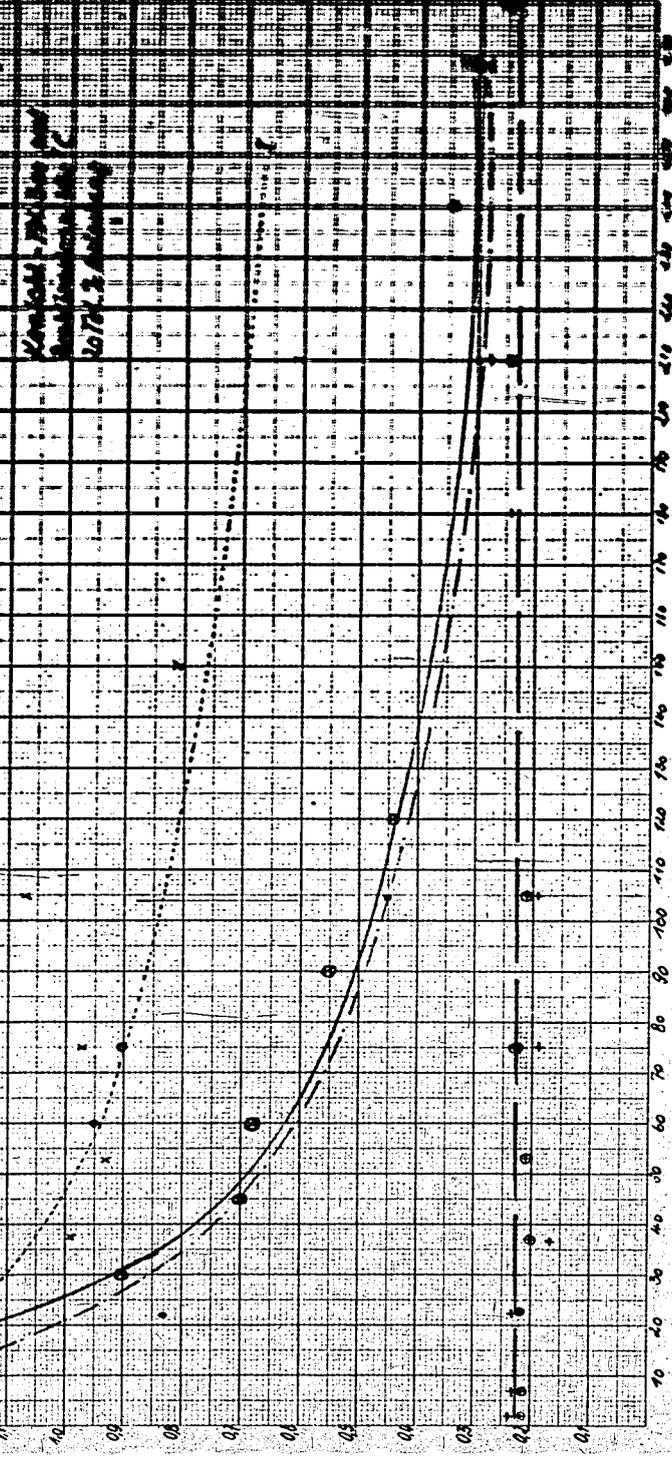
Reihe 7

Die Anzahl der Tiere, die in den
für diesen Versuch sind.

001186

Abbildung IV

- I. jeweils in S' gebildete Promillenzunge bis 20' Reaktion
- II. jeweils in S' gebildete Kohlenstoffmenge bis 20' Reaktion
- III. Quotient $\frac{V_{CO_2}}{V_{CO}}$ nach 1' Reaktion
- IV. Quotient $\frac{V_{CO_2}}{V_{CO}}$ für 10' Reaktion bis 20' Reaktion



Kohlendioxid aus
Sauerstoff bis 20'
bis 20' Reaktion

aus der Sauerstoff

001168

Tabelle 9.

Feststellung, ob die Formel: Crackgasverlust = $n \cdot C_{Ar}$
 nur für 60 Min. Reaktion auch für beliebig lange
 Reaktionszeiten gültig ist.

Reakt. Temperatur: 480° Reaktionszeiten von 5 bis 240 M.

$$\text{Formel IV: } n = \frac{K^{3,33} \cdot (480 - K)^2}{10^9} \quad (K = \text{Reakt. Temp. in } ^\circ\text{C})$$

für 480° also:

$$n = \frac{K^{3,33}}{10^9} = 0,134$$

Unter Anwendung dieser Zahlenwerte für n ergeben sich für
 die Crackgasverluste folgende Werte:

Reaktions- dauer in Min.	Aromatengehalt in Vol.-% in Flüssigprodukt	Crackgasverlust	
		berechnet	exper. gef.
5	55	7,2	4,5
10	56	7,2	4,7
15	47	6,2	4,3
30	44	5,8	4,7
45	38	4,9	3,9
60	35	4,4	3,0
90	33	4,3	4,0
120	32	4,1	3,6
180	30	3,9	4,4
240	26	3,5	3,5

001169

Anlage zum Bericht J.-Nr. 42/5/10
vom 6. Mai 1942.Tabelle 9 b.Feststellung der Quotienten $\frac{V_{CH}}{g \text{ AR}}$ bei 470° und 60 Min. Reaktion bei verschiedenen Temperatur-

belastungen bzw. verschiedenen Aromatengehalten in Flüssigprodukt. Kontakt-Druckbelastung 12.

Vol.-% Arom.	10	20	30	40	50	60	70	80
hierbei erreichb. Flüssiginh.	97	94,5	92	89	87	85	82	78
in Gew.-%								
bei 100% Einsatz also	970 g	945 g	920 g	870 g	870 g	855 g	840 g	780 g
hiervon für Aromaten	120 g	225 g	320 g	426 g	485 g	535 g	612 g	655 g
Die CH-Konze beträgt in diesen								
Fälle	8,0 g	18,5 g	35 g	55 g	70 g	110 g	ca. 165 g	ca. 195 g
$\frac{V_{CH}}{g \text{ AR}}$	2,83	4,5	5,74	7,3	8,0	12,4	17,0	15,6
$\frac{V_{CH}}{g \text{ AR}} \cdot 10^2$ berechnet	2,35	1,09	1,62	1,66	1,01	1,62	1,37	2,08

Zum Vergleich seien einige exp. unter obigen Bedingungen gefundenen Werte angegeben

Vol.-% Arom.	11,5	20	28,5	44	45
$\frac{V_{CH}}{g \text{ AR}} \cdot 10^2$ gefunden	2,60	2,02	1,93	2,12	1,69

Die ersichtlich zeigen die experim. gefundenen Werte eine nicht unerhebliche Abweichung von den errechneten Zahlen. Es dürfte dies auf unvernünftliche Versuchs- und Analysefehler zurückzuführen sein. Zu beachten ist noch, dass bei Bestimmungen der Siedetemperaturen

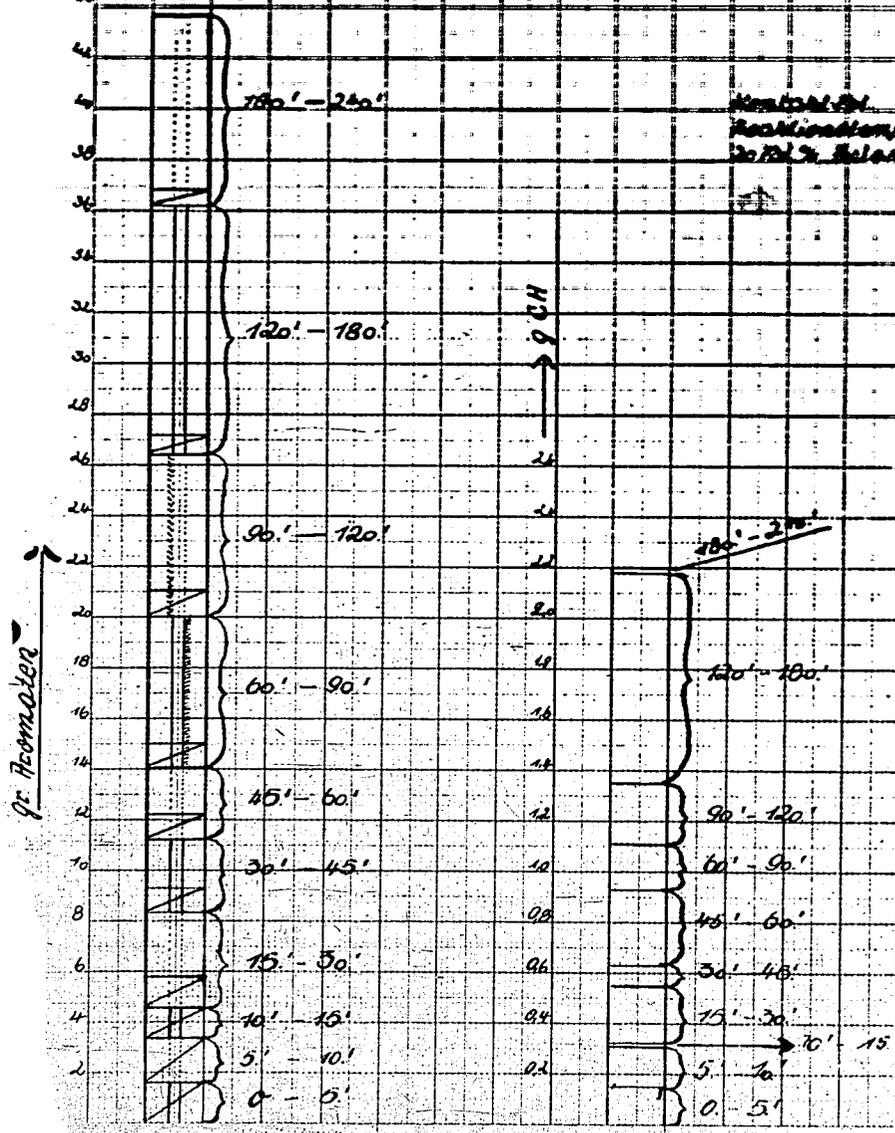
$\frac{V_{CH}}{g \text{ AR}} \cdot 10^2$ die Werte der Vinsolverbunde rechtwärtig auf die gleiche Vinsatzmenge (z.B. 1000 g oben links) umzurechnen sind.

Gebildete Propanol- und C₂-Ketten
Erhalten aus der Polymerisation
anderer Polymerisate

001170

Es wird beobachtet, dass
 nach der Polymerisation
 von Propanol in 3. Phase
 die Polymerisate in 3. Phase
 erhalten werden.

Konzentration: 10%
 Reaktionstemp.: 450°C
 20% Polymerisation



Adress zur Postfach 123, 10115 Berlin, S. 101, 1972.

001171

Tabelle II

Gen. Bezahl. Dauer in Mon.	Zahl d. Bezahl. Period. pro Mo. nach	Genusszahl nach Anzahl der Verzinsung Proz. 0	Umsatzwert d. Verzinsung Differenz zum Sollkonto	Gen. Zinszahl d. Verzinsung differenz zum Sollkonto	Also werden pro Bezahl. Perioden gezahlt: Prozent 0	Als Differenz werden zurückgezahlt: interim (siehe 1) wenn also ein gezahlt	Wann diese Differenz interim werden kann, ein gezahlt	End. Zins pro 1 Mo. nach 1 Mo.
1	1	0	0	0	0	0	0	0
5 Mo.	20	20	37.00	20	1.20	1.20	1.20	0.20
10 Mo.	40	40	71.33	40	2.35	2.35	2.35	0.40
15 Mo.	60	60	97.25	60	3.45	3.45	3.45	0.60
20 Mo.	80	80	124.64	80	4.50	4.50	4.50	0.80
25 Mo.	100	100	152.74	100	5.52	5.52	5.52	1.00
30 Mo.	120	120	181.55	120	6.50	6.50	6.50	1.20
35 Mo.	140	140	210.7	140	7.45	7.45	7.45	1.40
40 Mo.	160	160	240.59 ¹⁾	160	8.37	8.37	8.37	1.60
50 Mo.	200	200	311.21	200	10.20	10.20	10.20	2.00
60 Mo.	240	240	381.55	240	11.97	11.97	11.97	2.40
70 Mo.	280	280	451.55	280	13.69	13.69	13.69	2.80
80 Mo.	320	320	521.21	320	15.27	15.27	15.27	3.20
90 Mo.	360	360	590.55	360	16.72	16.72	16.72	3.60
100 Mo.	400	400	659.55	400	18.05	18.05	18.05	4.00
110 Mo.	440	440	728.21	440	19.27	19.27	19.27	4.40
120 Mo.	480	480	796.55	480	20.37	20.37	20.37	4.80

1) gezahlt als vorrätlich 7,5

Die gelisteten Zahlen in Zeile 7, 8 und 11 sind approximativ. In Zeile 9, 10, 11 sind die Differenzen zwischen den Zeilen 7, 8 und 9, 10, 11 angegeben. Die Differenzen sind die Differenzen zwischen den Zeilen 7, 8 und 9, 10, 11.

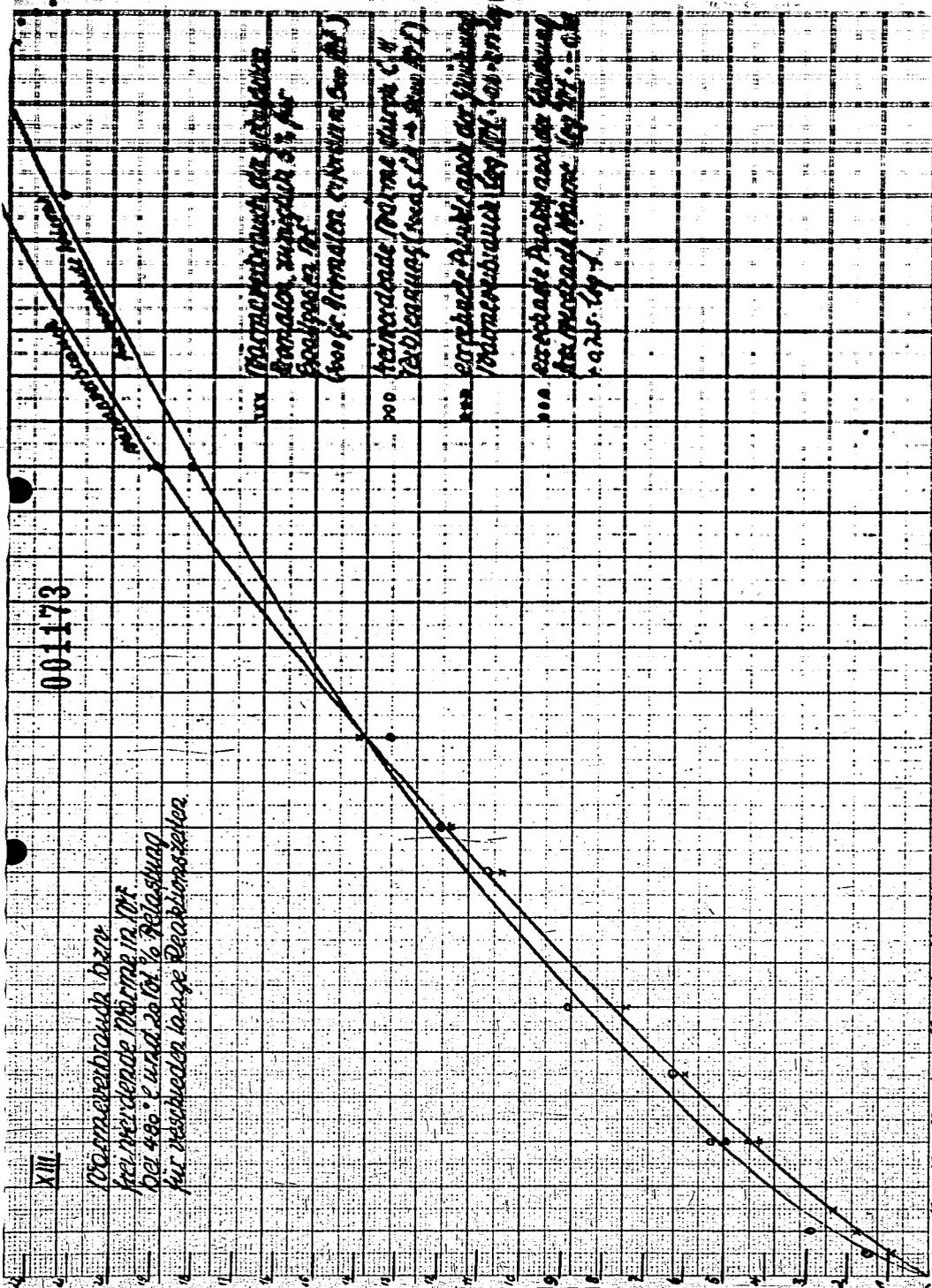
XIII

001173

Verwendte Menge
frei werdende Wärme in Wt.
bei 400°C und 20 Vol. % Belastung
für verschiedene Lauge-Reaktionszeiten

Wärmeverbrauch der verdampften
Ammoniak zuzüglich 5% für
Siedehitze etc.

300 je Normalen (Normalen 500 Wt.)
300 Heizverbrauche/Normalen (Wt.)
300 Verdampfung (Wt.) (500 Wt.)
300 ergebende Wärme nach der Verdampfung
/Normalen (Wt.) (500 Wt.)
300 ergebende Wärme nach der Verdampfung
des überschüssigen Ammoniak (Wt.) = 0,00
+ 0,25 = 0,25



Zeit in Minuten - x

XIV

Промышлен. Zeit Kurve
(480° 2% Belastung)
Tm. C1 - 240 (17 K nach 5 Minuten)
Kumulierte W. 280 Wm.

001177

log. N. - log. E. i. log. x

log. T. - log. x. 1000

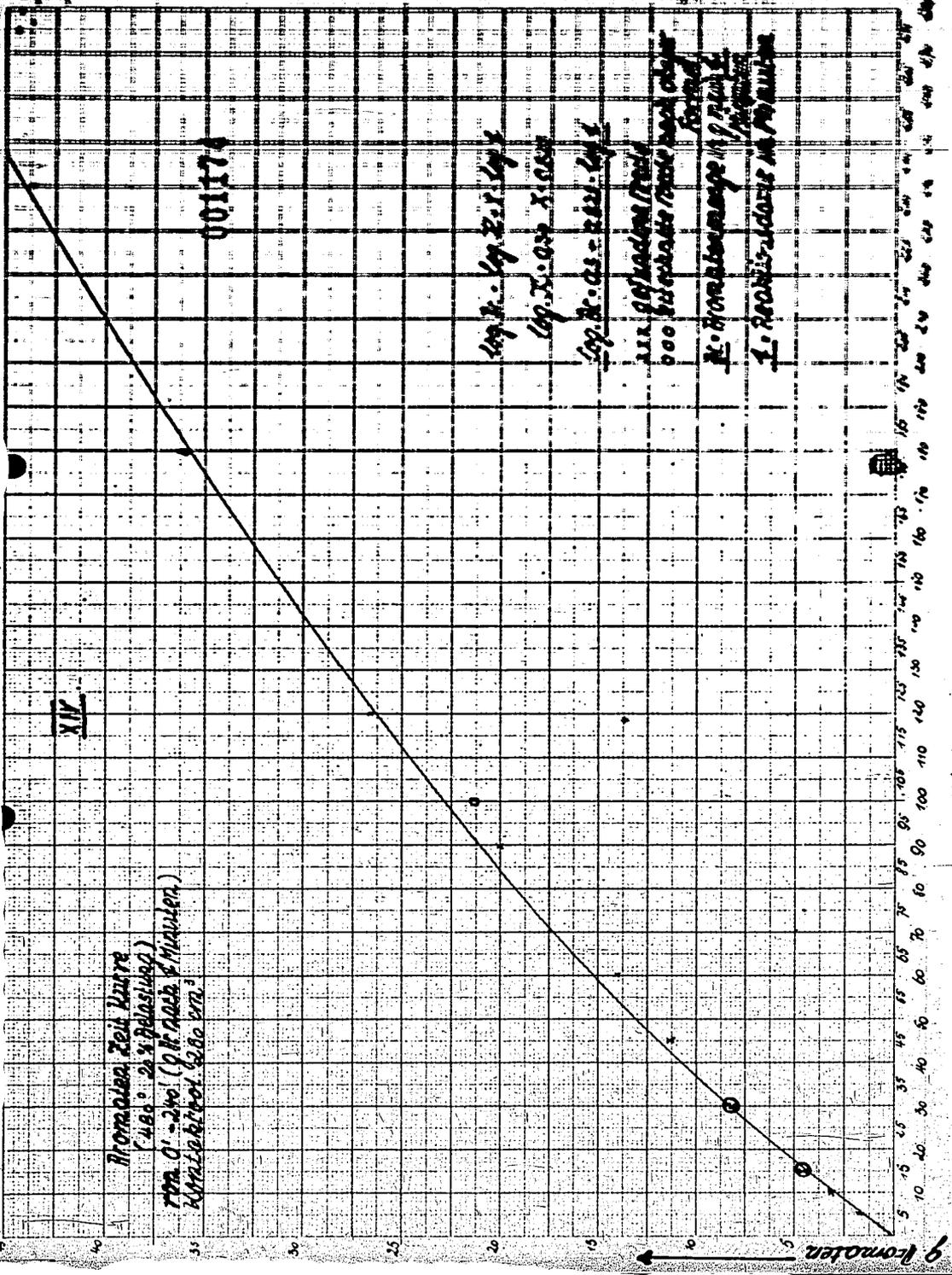
log. W. - log. x. 1000

log. 90° nach 1000

000 für gleiche Werte nach oben
für 1000

W. - Normalleistung in 1700 W

1. - Normalleistung in 1700 W



Zeit in Minuten

g Promoten

19
K

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Hohen
Abt. HL - Rg/Ms.

001176

25. Februar 1942.

42/2/i

Herrn Professor M a r t i n
Dr. H a g e m a n n
Direktor A l b e r t s

Betrifft: Aromatisierungsversuche mit Fremdbenzinen.

Die Erhöhung der Oktanzahl geringwertiger Erdölprodukte gehört mit zu den aktuellsten heutigen Problemen. Würde schon eine Verbesserung zu Autobenzin einen beträchtlichen Fortschritt bedeuten, so wäre der Erfolg natürlich noch erheblich größer, wenn es gelänge, auf relativ einfache Weise zu einem Fliegerbenzin zu gelangen. Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte kamen im Rahmen der Aromatisierungsversuche bisher 3 Erdöldestillate zum Einsatz.

Nachstehend seien zunächst die Produkte mit ihren analytischen Konstanten im Einzelnen aufgeführt:

1.) Reitbrook-Benzin:

D ₂₀	= 0,795	n _{D20}	= 1,4395	J.Z.	= 7
S.P.L.	= 18 %	Anilinp.	= 53°	S.K.Z.	= 177°
5 %	= 157°	50 %	= 174°	95 %	= 205°
O.Z.	= 47,5	N.Z.	= 6,7	V.Z.	= 7,3
S-Geh.	= 0,25%	CO.Z.	= 0	OH.Z.	= 2,5

2.) Pechelbronn-Benzin:

D ₂₀	= 0,747	n _{D20}	= 1,4175	J.Z.	= 3
S.P.L.	= 11 %	Anilinp.	= 63°	S.K.Z.	= 147
5 %	= 89°	50 %	= 150°	95 %	= 201°
O.Z.	= 33	N.Z.	= -	V.Z.	= -
S-Geh.	= 0,02 %	CO.Z.	= -	OH.Z.	= -

3.) Rumänien-Benzin

Herkunft: Creditul-Minier, Bukarest.

D ₂₀	= 0,731	n _{D20}	= 1,4111	J.Z.	= 2
S.P.L.	= 16 %	Anilinp.	= 57°	S.K.Z.	= 109
5 %	= 58°	50 %	= 112°	95 %	= 208°
O.Z.	= 56,4	N.Z.	= -	V.Z.	= -
S-Geh.	= unbek.	CO.Z.	= -	OH.Z.	= -

Durchschrift

Wie aus diesen Konstanten ersichtlich, sind alle Produkte stark araffinbeieich, allerdings scheinen im Reitbrook-Benzin nennenswerte Mengen Naphtene anwesend zu sein. Hierauf deuten Refraktion, Dichte, Siedepunkt und Oktanzahl.

Zunächst sei auf die Versuche mit Reitbrook-Benzin eingegangen, da die Untersuchungen mit diesem Produkt sehr weitgehend ausgedehnt wurden. Zu erwarten war bei der Aromatisierung voraussichtlich eine erhebliche CH-Bildung, da in der Literatur bekannt ist, daß speziell 5-Ring-Naphtene sehr stark zur Kohlenstoffbildung neigen. Es wurde von vornherein darauf verzichtet, diese durch Behandlung mit $AlCl_3$ und HCl in 6-Ringe umzuwandeln, wie in einer Anzahl von Patenten beschrieben ist.

Die ursprüngliche Annahme, daß mit der Entfernung des Schwefels sich das Produkt besser zur Aromatisierung eignen würde, erwies sich als irrig. Es gelang zwar, den Schwefel durch Überleiten des Benzins bei $300 - 350^\circ C$ über aktiviertes Al_2O_3 weitgehend zu entfernen, jedoch konnten nennenswerte Verbesserungen in der Ausboute usw. nicht erzielt werden (siehe Tab.I).

Ohne auf die anschließenden Versuche im Einzelnen einzugehen, wurden noch folgende Wege eingeschlagen: Aromatisierung mit Wasserstoff als Trägergas, Steigerung der Kontaktbelastung unter gleichzeitiger Steigerung der Temperatur, die nach früheren Versuchen mit AK-Benzin stets eine Verringerung der CH-Bildung ergeben hatte, Extraktion eines Teiles der Naphtene mit Methanol und anschließender Aromatisierung des Rückstandes, Vorbehandlung über Granusil und Borylphosphat, womit zwar eine Steigerung der Oktanzahl des Ausgangsproduktes aber keine Verringerung der CH-Bildung bei der anschließenden Aromatisierung erreicht wurde, Aromatisierung über Spezialkontakten und Aromatisierung nach Auftrennen des Benzins in 10 Einzelaktionen. Versuchsergebnisse jeder Serie sind in Tabelle I enthalten, während die Aromatisierung in Einzelaktionen gesondert in Tabelle II aufgeführt ist, die sehr anschaulich die Gleichmäßigkeit des Produktes über den ganzen Siedebereich aufzeigt, z.B. O.Z., S.P.L. und A.P. Daß die Dichte mit steigender Siedelage zunimmt, war zu erwarten. Wie man sieht, ist für die hohe Kohlenstoffbildung in erster Linie der hochsiedende Anteil

Durchschrift

verantwortlich, die zur 7. Fraktion bei der CH-Menge erträglich, um dann über 1) auf 16 Gew.% anzusteigen. In gleichen Masse fällt die Flüssigausbeute. Alle diese eingeschlagenen Wege führten also nicht zum Erfolg.

Schließlich gelang es, mit den neuen geformten Kontakten zum Ziele zu gelangen (Kontaktzusammensetzung) 80 % Al_2O_3 , 20 % Cr_2O_3 in Gew.%. Die Versuche wurden in senkrecht gestellten Al-Blocköfen durchgeführt, die jeweils 3 Rohre gleichzeitig aufnehmen konnten. Die Beheizung wurde elektrisch in 4 Einzelabschnitten durchgeführt. Die Temperaturmessung erfolgte in der Mitte des Blockes, durch eine Bohrung wurde pro Abschnitt ein Thermoelement eingeführt, die Messung geschah in der Mitte jeden Abschnittes. Aus einer größeren Anzahl von Versuchen sind einige Beispiele in Tabelle III zusammengestellt. Parallelversuche in Öfen mit waagrecht ungeordneten Reaktionsrohren ergaben erheblich schlechtere Resultate, diese sind daher auch nicht aufgeführt.

Wie ersichtlich, gelingt es mit reinem Aromatisierungskontakt (Tabelle IIIa) bei $470^{\circ}C$ und 20 Vol.% Kontaktbelastung mit einer Flüssigausbeute von ca. 87 Gew.% eine O.Z. von 80 zu erreichen. Die CH-Menge beträgt dabei 6 - 6,5, ist also beträchtlich, läßt sich technisch aber immerhin beherrschen. Die Dichte des Reaktionsproduktes liegt bei 0,817. Wählt man 450° als Reaktionstemperatur, so ist die Flüssigausbeute naturgemäß höher (91 - 92 Gew.%) bei verringerter Kohlenstoffbildung (ca. 4,5 - 5%). Allerdings ist auch die O.Z. bedeutend abgefallen (von 80 auf 69). Begnügt man sich mit einer O.Z. von 75, so wird man wahrscheinlich mit einer Reaktionstemperatur von $460^{\circ}C$ gerade auskommen - Versuche konnten infolge Mangel an Einsatzprodukt nicht mehr durchgeführt werden -. Bei dieser Temperatur würde man mit ca. 88 Gew.% Ausbeute und 6 % Kohlenstoff zu rechnen haben.

Gleichzeitig durchgeführte Versuche mit Mischkontakten, i. h. ein Gemisch (1 : 1) von Aromatisierungskontakt und Spaltkontakt (z. B. Granusil, synth. Bleicherde, Borylphosphat usw.) ergaben die Brauchbarkeit auch dieses Verfahrens. Tab. IIIb gibt einige Beispiele an. Bei $460^{\circ}C$ erhält man (20 Vol.% Kontaktbelastung, bezogen auf Gesamt-Mischkontakt) Oktanzahlen zwischen

Durchschnitt

80 und 85 bei Flüssigausbeuten zwischen 87 und 82 Gew.%. Die synthetische El-licherde als bester Spaltkontakt ergibt die geringste Dichte und somit die höchste O.Z., Borylphosphat spaltet nur geringfügig und besitzt also auch die höchste Dichte und niedrigste O.Z. Die CH-Menge ist ungefähr derjenigen des reinen Aromatisierungskontaktes analog: zwischen 7 und 9 Gew.%. Weitere Temperatursteigerungen erhöhen die O.Z.-Werte nur geringfügig, dafür erhöhen sich aber Crackgas- und Kohlenstoffmenge beträchtlich. Wählt man 440°C als Reaktionstemperatur, so erhält man unter Verwendung von Granusil und synth. El-licherde noch gerade Oktanzahlen von 76 und 77, hierbei liegen die Flüssigausbeuten zwischen 87 und 88 Gew.%. Borylphosphat erzielt bei 92 Gew.% Ausbeute nur eine O.Z. von 72. 450° würden also wahrscheinlich bei allen 3 Mischkontakten die richtige Reaktionstemperatur sein.

Über die Fliegerbenzinqualitäten all dieser Produkte liegen Ergebnisse bisher nicht vor. Es soll versucht werden, aus den geringen Resten von verschiedenen Versuchen doch noch die eine oder andere Oktanzahl zu erhalten. Vor allem müssen die Produkte noch hydriert werden - die Jodzahlwerte liegen zwischen 20 und 25 -, was wegen des darin vorhandenen Schwefels nicht über Nickel- oder Cobaltkontakten möglich ist und daher - vor allem zur Schonung der vorhandenen Aromaten - über Aromatisierungskontakt bei ca. 460° und 15 atü H₂ geschehen soll. Als Autobenzin wäre das Produkt wahrscheinlich unmittelbar nach der Aromatisierung ohne weitere Nachbehandlung verwendbar.

Die ersten Versuchsreihen mit Pechelbronner Benzin entsprachen denen des Reitbrook-Benzins weitgehend, auf die Entschwefelung konnte hier verzichtet werden, da der S-Gehalt im Ausgangsprodukt minimal war. Auch die Extraktionsversuche mit Methanol fielen aus infolge Abwesenheit nennenswerter Mengen von Naphtenen. Eine Aromatisierung in 10 Einzelfractionen unterblieb hier gleichfalls, wir begnügten uns mit 2 bzw.

3 Schnitten:

- | | | | |
|----|----------------|------|----------------------------------|
| A. | 1. Siedebeginn | -90° | 2. 90°-Siedeschluß |
| B. | 1. Siedebeginn | -90° | 2. 90-155°, 3. 155°-Siedeschluß. |

Aber auch diese Versuche führten nicht zum Ziele analog demdes Reitbrook-Benzins. Ferner war es nicht möglich - wie bei jenem Produkt -, mit Mischkontakten zu arbeiten. Einige Versuche enthält Tab. IVa. Entweder wird die Doll-Oktanzahl von 75 nicht erreicht, wird sie aber erreicht, so sind die Ausbeuten an Flüssigprodukt sehr schlecht: 80 Gew.-% und tiefer. Erfolg hatte hier nur die Aromatisierung mit reinen Aromatisierungskontakt (siehe Tab. IVb) bei Einsatz der Gesamtfraktion. 490°C Reaktionstemperatur und 20 Vol.-% Einsatz Flüssigprodukt ergeben in einer Ausbeute von 85 Gew.-% eine Oktanzahlerhöhung von 33 auf 82, bei 480°C erreicht man unter sonst gleichen Bedingungen eine O.Z. von 75,5 bei 87 Gew.-% Flüssigausbeute. Die Kohlenstoffmenge ist im ersten Fall 7, im zweiten 6 %, liegt also in der Größenordnung des Reitbrook-Benzins, ließe sich also technisch beherrschen. Über die Eignung als Fliegertreibstoff ist gleichfalls noch nichts bekannt.

Auf Grund der Erfahrungen mit diesen beiden Benzinen konnte beim 3. Produkt, einem mit Butan geblendeten Rumänien-Benzin von Buzhani-Qualität, von vornherein auf jede Vorbehandlung verzichtet werden. Das Vorhandensein erheblicher Mengen von C₄ und C₅ machte allerdings die Abtrennung dieser niedrig siedenden Anteile zu einer unbedingten Notwendigkeit. Insgesamt wurden bisher 3 Versuchsgruppen durchgeführt. Gruppe I umfaßte die Aromatisierung der über 70°C siedenden Anteile des Gesamtproduktes nach Abtrennung des bis 70°C siedenden Vorlaufes, Gruppe II desgleichen über 90°C nach Abtrennung der Anteile bis 90°C. Bei Gruppe III würde bis 105°C Vorfraktioniert, um den Rückstand dann zur Aromatisierung einzusetzen. Auf die Wiedergabe der Einzelversuche soll jedoch verzichtet werden, es sei hier nur zusammenfassend über die Ergebnisse berichtet.

In einer Widmer-Kolonne waren die Fraktionierungen vorgenommen worden, die Schnitte sind daher nicht besonders scharf, auch etwas Butan ging verloren. Im großen und ganzen dürfte Tab. V aber die Ergebnisse richtig wiedergeben.

Wie ersichtlich ist es gelungen, mit guten Ausbeuten Oktanzahlen von 75 - 77 zu erreichen, allerdings sind diese Werte mit dem unhydrierten Produkt (J.Z. nach der Aromatisierung Durchschnitt)

es. 23 - 25) bestimmt worden, die P.Z.-Werte nach der Hydrierung dürften geringfügig tiefer liegen. Von Bedeutung könnte technisch der letzte Vorgang in Tab.V sein, der nach Abtrennung von 44 Vol.-% niedrig siedender Anteile bis 105° durch Destillation nur die restlichen 56 Vol.-% zur Aromatisierung einsetzt (gegenüber 70 Vol.-% bzw. 90 Vol.-% des Gesamtproduktes bei den vorangehenden Verfahren). 2.21. wird in einem Versuchsofen eine größere Menge dieses Produktes hergestellt, um nach einer anschließenden Hydrierung für weitere Untersuchungen zur Verfügung zu stehen.

Alle in Bericht angegebenen Oktanzahlen wurden im I.C.-Motor nach der Research-Methode bestimmt.

Noch ausstehende Ergebnisse werden diesem Bericht später in einem Nachtrag beigegeben.

Wegen der destillativen Aufarbeitung des Rumänien-Benzins verweisen wir auf den Bericht vom 14.2.1942.

Durchschrift

Tabelle 1

Wasser- temper.	Reakt- temper.	Gas- fluss- geschw.	Propan	Sauer- stoff	Q	Q ₁ (akt.) Energie	Q ₂	Bemerkungen
40	20	82,2	4,5	2,1	10,2	0,803	70	Propan d. Berlett über Bleicherd erhitzt bei 20° grad. voll. entzündl.
40	20	84,8	4,5	2,1	8,5	0,805	72	Propan d. Berlett über Bleicherd erhitzt bei 20° voll. entzündl.
40	20	84,3	2,5	1,8	10,4	0,800	-	Propan d. Berlett über Bleicherd erhitzt bei 20° voll. entzündl. durch
40	20	81	6,1	2,9	10,1	0,803	64,2	6 l Sauerstoff/Std. als Propan.
300	30	85,8	4,5	2,5	7,9	0,806	71	keine Reakt. Temp., keine Reaktionsgeschw.
300	30	81,9	2,5	1,5	4,1	0,804	67	Wie vor. 75 l Sauerstoff/Std. als Propan
470	20	87,8	4,1	1,8,2	8,7	0,805	70	Reakt. der Ethanolströmung. Einzel- Stöße 0,802.
470	20	78,5	5,3	2,2	13,0	0,804	-	Ethanolströmung nach Abkühlung d. O ₂ im Einzel-Stöße 0,802.
460	20	84,1	5,3	1,8	9,0	0,814	77	Propan d. Berlett über Granit ver- brennt.
440	20	86,6	3,5	0,2	6,8	0,805	73	Propan d. Berlett über akt. Bleicherd verbrennt.
430	20	88,3	2,5	1,7	7,5	0,805	-	Spezialmisch.: 80% Al ₂ O ₃ , 4,7% Cr ₂ O ₃ , 7,8% Ni, 1,7% H ₂ O.
480	20	87,7	3,9	1,4	8,0	0,814	71	Spezialmisch.: 70% Al ₂ O ₃ , 12,3% V, 17,5% Cr.
460	20	81,1	6,3	2,0	10,6	0,821	75,5	Spezialmisch.: 80% akt. Bleicherd, 10% Cr ₂ O ₃ .
500 ^b	40	86,2	9,2	0,8	3,8	0,789	63	Spezialmisch.: 85% akt. Bleicherd, 4% Cr ₂ O ₃ , 1% Ni.

Die Reaktionsleistung ist ausgedrückt in Vol.% Flüssigkeitsfluss. Bei den Versuchen mit verbleibendem Reaktions-Exzess (über Granit,
Bleicherd usw.) sind die nicht unerheblichen Verluste, die bei dieser Verbleibung entstehen, nicht mit eingerechnet.

Die Versuche wurden sämtlich mit reinem Ammoniumperoxyd durchgeföhrt.

Tab. II

Rohrbr.-Gew.- Fraktion	Vor der Fraktionierung					Nach der Fraktionierung				
	d_p	d_m	Artzahl	S.P.L.	G.Z.	d_p	d_m	Artzahl	S.P.L.	G.Z.
105 - 144	0,70	1,420	25 ⁰	0,5	22,7	0,777	1,404	24,7 ⁰	20,5	22,9
144 - 156	0,70	1,403	25	11	22,9	0,782	1,400	24,5	22	22,0
156 - 162	0,70	1,402	24,5	14	23	0,805	1,400	22,5	21	22,1
162 - 170	0,70	1,400	24	15	23,1	0,805	1,400	22,5	21	22,1
170 - 175	0,70	1,400	24	17	23,1	0,808	1,403	22,5	21	22,4
175 - 184	0,70	1,402	22,5	18	24	0,814	1,400	22	23	22,4
184 - 191	0,805	1,407	22,5	20	22,5	0,821	1,405	20	24	22,5
191 - 199	0,813	1,401	22,5	22	22,5	0,837	1,420	24,5	22	22,9
199 - 209	0,820	1,400	21	24	22,5	0,841	1,470	22,5	23	22,1
209 - Stedschluß	0,822	1,470	21	20	24	0,864	1,470	ca. 20	20	22,4

Tab. III

Rohrbr.-Gew.- Fraktion	Werktemperatur	Kontaktbelastung	Gew. S. Flüssig- schicht	Crackgas	Sauerstoff	CN	D_{20} Red- fakt. Prod.	D. Z.
105 - 144	470 ⁰	20 %	20,5	3,7	1,4	5,4	0,777	22,9
144 - 156	470	20	22,2	2,7	1,2	6,9	0,782	22,0
156 - 162	470	20	22,5	3,7	2,0	7,8	0,805	22,1
162 - 170	470	20	22,9	5,1	1,8	8,2	0,805	22,1
170 - 175	470	20	23,7	6,0	2,1	8,2	0,814	22,4
175 - 184	470	20	23,7	3,9	1,7	8,7	0,818	22,4
184 - 191	470	20	24,6	4,0	1,8	9,6	0,821	22,5
191 - 199	470	20	22,5	5,5	2,3	9,8	0,837	22,9
199 - 209	470	20	20,2	4,7	2,1	13,0	0,841	22,1
209 - Stedschluß	470	20	22,5	8,1	2,7	18,7	0,864	22,4

18 I Rohrbr.-Gew. (unverkohalt) waren in einer Flüssigkeitszelle von 1 m Höhe in 10 Einzelfraktionen von je 1,8 l zerlegt worden.

Tab. IIIa

Branchenproben mit reinem Amestillungskontakt und unvorbehandeltem Roh-Benzin.

Branchen- temp.	Amestill- temp.	Am.S. Filtr- einheiten	Gruppen	Amestill- stoff	Cu	Spalt- temp.	G. Z.	Beurteilung
440°	20 Z	81,3	2,1	1,7	4,8	e,827	89,3	
420	20	87,3	4,2	2,4	6,1	e,817	82,2	

Tab. IIIb

Branchen mit Bleichkontakten (Amestillungskontakt 2 Spaltkontakt 1 Z) und unvorbehandeltem Roh-Benzin.

440°	20	87,8	5,2	1,3	5,7	e,866	75,8	Spaltkont. akt. Bleichk.
440	20	87,1	4,8	1,5	6,6	e,861	77,2	" : Granit
440	20	81,3	2,3	1,1	5,3	e,868	71,6	" : Barylphosphat
460	20	84,9	7,2	2,1	8,7	e,868	84,5	wie 1)
480	20	82,1	7,1	2,9	8,8	e,864	81,2	wie 2)
460	20	87,1	4,4	1,8	6,6	e,879	80,6	wie 3)

Tab. IVa

Branchen mit feinem Roh-Benzin (Benzinfraktion und Bleichkontakten). Benzin nicht vorbehandelt.

500°	20 Z	79,0	9,9	2,5	8,6	e,760	76,1	Spaltkont. : Granit
520	20	77,1	9,4	3,1	10,4	e,767	82,3	" : akt. Bleichk.
520	20	82,1	7,2	2,8	7,9	e,780	75,6	" : Barylphosphat

Tab. IIIb

Branchen mit feinem Roh-Benzin (unvorbehandelt) und reinem Amestillungskontakt.

480°	20	87,2	4,1	2,7	6,4	e,780	75,5	
480	20	85,3	5,0	2,8	6,8	e,783	82,4	

Durchschrift

Druckverlustkoeffizienten mit Rückstoßverlust.

1. Versuch:

Abgesetz wird die Fraktion bis 70° = 20 Vol.-% (O.Z. 82,3, $\rho_{20} = 0,899$)

Rückstand 70° bis Stochschluß = 20 Vol.-% (O.Z. 52,2, $\rho_{20} = 0,795$)

Rückstand 70° bis Stochschluß granuliert: O.Z. = 75,7, $\rho_{20} = 0,778$, Anbeute 81,5 Gew.-%

Nach dem Zusammengen der Fraktion bis 70° und des granulierten Rückstandes über 70° erhält man in einer Gesamtbeute von 20 Gew.-% ein Produkt mit einer O.Z. von 75,8.

2. Versuch:

Abgesetzt wird die Fraktion bis 90° = 20 Vol.-% (O.Z. = 72,3, $\rho_{20} = 0,878$)

Rückstand 90° bis Stochschluß = 70 Vol.-% (O.Z. = 47,3, $\rho_{20} = 0,753$)

Rückstand 90° bis Stochschluß granuliert: O.Z. = 75,7, $\rho_{20} = 0,780$, Anbeute 92 Gew.-%

Nach dem Zusammengen der Fraktion bis 90° und des granulierten Rückstandes über 90° erhält man in einer Gesamtbeute von 20 Gew.-% ein Produkt mit einer O.Z. von 75,8.

3. Versuch:

Abgesetzt wird die Fraktion bis 105° = 44 Vol.-% (O.Z. = 71,0, $\rho_{20} = 0,898$)

Rückstand 105° bis Stochschluß = 56 Vol.-% (O.Z. = 44,5, $\rho_{20} = 0,753$)

Rückstand 105° bis Stochschluß granuliert: O.Z. = 77,8, $\rho_{20} = 0,786$, Anbeute 92 Gew.-%

Nach dem Zusammengen der Fraktion bis 105° und des granulierten Rückstandes über 105° erhält man in einer Gesamtbeute von 44 Gew.-% ein Produkt mit einer O.Z. von 75,7.

B e r i c h t

**Über die Aromatisierung von Eisenkontakt-
Kreislaufbenzin.**

Im Rahmen der Aromatisierungsversuche wurde vor einiger Zeit die Aufgabe gestellt zu untersuchen, welche Probleme die Verwendung von Eisenkontakt-Kreislaufbenzin mit sich bringen würde. Da dieses Produkt eine ganz andere Zusammensetzung besitzt als die bisher fast ausschließlich zu unseren Versuchen eingesetzte C_7 -Fraktion aus dem AK-Benzin, war mit dem Auftreten von Schwierigkeiten von vornherein zu rechnen. Allein die Tatsache, daß im Eisenkontakt-Kreislaufbenzin erhebliche Mengen von Alkoholen vorhanden sind, die bei der Behandlung über unseren Al_2O_3 - Cr_2O_3 -Kontakt mit Sicherheit dehydriert werden, gab zu Bedenken Anlaß, da nach all unseren bisherigen Erfahrungen der Aromatisierungskontakt außerordentlich wasserempfindlich ist. Auch das Vorhandensein von Aldehyden, Säuren und Estern konnte vorausichtlich der Aromatisierung nur abträglich sein.

Als Einsatzprodukt gelangte ein Eisenkontakt-Kreislaufbenzin der Produktion Dezember 1940, Januar 1941 aus der Druckversuchsanlage zur Verwendung. Hieraus wurde durch fraktionierte Destillation in einer 1000 l Blase ein Siedestreifen von 80° bis $200^\circ C$ herausgeschnitten. Hiervon wurden die Konstanten wie folgt ermittelt:

	Siedekennsiffer	133 $^\circ C$
	D_{20}	0,732
	Jodzahl	143
	N.Z.	0,27
	V.Z.	5,1
	CO-Zahl	14
	OH-Zahl	68

In Tab. 1 sind im wesentlichen die Versuche angegeben, die nicht zu dem gewünschten Ziel geführt haben, d.h. bei denen die Ausbeuten infolge hohen Kohlenstoff- und Crackgasgehaltes zu niedrig waren. Das nicht vorbehandelte Einsatzprodukt ergibt bei unseren s.St. üblichen Aromatisierungsbedingungen, d.h. einer Reaktionstemperatur von 480° und 20.Vol.% Kontaktbelastung, bezogen auf den Flüssigeinsatz, nur eine Flüssigausbeute von rd. 80 %. Der Kohlenstoffgehalt von 6,5% ist bei dem sehr geringen Aromatengehalt von nur 25 Vol.% im Flüssigprodukt um fast das Dreifache überhöht gegenüber unseren Kohlenstoffwerten beim Einsatz von AK-Benzin der gleichen Siedelage. Auch die Crackgasmenge von 11,6 Gew.% erscheint außerordentlich hoch. Es sei allerdings hier noch erwähnt, daß Olefinreiche Produkte, zu denen auch das voranstehende Kreialaufbenzin gehört, stets gegenüber den Normalergebnissen gesteigerte Kohlenstoff- und Crackgasverluste bei der Aromatisierung ergeben.

Anschließend wurde eine Anzahl von Versuchen durchgeführt, bei denen das Kreialaufbenzin einer Vorbehandlung unterworfen wurde. Die Einzelheiten sind ebenfalls aus Tab. 1 zu ersehen. Obwohl im allgemeinen die sauerstoffhaltigen Verbindungen weitgehend eliminiert werden konnten, sind die erhaltenen Ergebnisse bei der Aromatisierung auch hier noch keineswegs befriedigend. Der Gehalt an Aromaten im Flüssigprodukt ist wohl meistens höher als bei nicht vorbehandeltem Benzin, aber die Flüssigausbeute ist nur unwesentlich angestiegen. Weder die Behandlung über Tonscherben bzw. Natronkalk oder beiden zusammen noch die Behandlung mit metallischem Natrium ergaben eine Verbesserung der Flüssigausbeute. Auch eine Hydrierung, die neben einer weitgehenden Abnahme der sauerstoffhaltigen Verbindungen natürlich auch einen entsprechenden Abfall der Jodzahl ergab, konnte die Flüssigausbeute bei der Aromatisierung nur unerheblich steigern, wobei zu beachten ist, daß der Aromatengehalt hier wieder abfällt. Die Kohlenstoffwerte sind bei Berücksichtigung der vorliegenden Aromatengehalte sämtlich um mehr als das Doppelte überhöht.

Tab. 2 zeigt eine Anzahl von Versuchen, die zwischen-
durch eingeschaltet wurden mit dem Ziel, zur Aufklärung der
noch vorhandenen Schwierigkeiten beizutragen. Versuch 1 ist ein
normaler Aromatisierungsversuch mit der C₇-Fraktion unseres
AK-Benzins. Die Resultate entsprechen dem Üblichen: eine Flüssig-
ausbeute von ca. 90 % bei 44 Vol.% Aromaten und 3,1 Gew.% Koh-
lenstoff sind unsere z.Zt. durchschnittlichen Ergebnisse bei
Laborversuchen. Dieser Versuch hatte den Zweck festzustellen,
ob der Kontakt durch die voraufgehenden verschiedenen Kinsatz-
produkte in seiner Aktivität geschädigt worden sei. Dies ist
also nicht der Fall. Anschließend wurden zu 1000 ccm der C₇-
Fraktion 12 ccm Methyläthylketon gegeben, und dieses Produkt,
das nunmehr eine CO-Zahl von 9 aufwies, zur Aromatisierung ein-
gesetzt. Eindeutig ist ein Abfall in der Flüssigausbeute und im
Aromatengehalt festzustellen, während die Kohlenstoffverluste
um ca. 10 % angestiegen sind. Damit war ein wertvoller Hinweis
gewonnen. Ganz streng vergleichbar mit den Verhältnissen im
Eisenkontaktkreislaufbenzin ist dieser Versuch allerdings nicht,
da die CO-Zahl dort mit großer Wahrscheinlichkeit nicht auf das
Vorliegen von Ketonen, sondern von Aldehyden zurückzuführen ist.

Ein Versuch mit "Hepten", welches aus AK-Benzin durch
Feinfraktionierung isoliert worden war, eine Jodzahl von 222
entsprechend einem Olefingehalt von ca. 85 % besaß und zwischen
92,5° und 93,5° siedete, wurde anschließend durchgeführt. Hier
ist klar zu erkennen, wie schwierig die Aromatisierung von ole-
finreichen Produkten ist. Bei nur 42 Vol.% Toluol im Flüssig-
produkt beträgt die Kohlenstoffmenge 8,5 Gew.% und die Flüssig-
ausbeute ist auf 80,5 % abgefallen. Hinzu kommt noch, daß die
Reaktionstemperatur bei diesem Versuch 465° betrug gegenüber
sonst 480° x) Ein anschließend durchgeführter Versuch mit der C₇-
Fraktion diente erneut der Überprüfung der Kontaktaktivität.

In Tab. 3 sind einige Versuche mit Trägergas aufge-
zeigt; ohne auf Einzelheiten näher eingehen kann gesagt werden,
daß ein Effekt irgendwelcher Art hiermit nicht erzielt werden
konnte.

x) Das verwandte "Hepten" hatte allerdings 2 1/2 Jahre
gestanden und zeigte starken Peroxydgehalt, der
möglicherweise der Grund für die vorliegenden
schlechten Ergebnisse ist.

In Tab. 4 sind diejenigen Versuche enthalten, die zu den bisher besten Ergebnissen geführt haben. Das Ausgangsprodukt wurde einer Verbehandlung über unseren für Aromatisierungskontakte verwendeten calcinierten Al_2O_3 unterworfen, und zwar variierten die Reaktionstemperaturen zwischen 150 und 180°C und die Beanspruchungen zwischen 50 und 100 % Flüssigeinsatz. (Vol.%). Das nach dieser Verbehandlung anfallende Reaktionsprodukt enthält nennenswerte Mengen Reaktionswasser. Dieses dürfte vor allem auf die Dehydratisierung der vorhandenen Alkohole zurückzuführen sein. Das Kreislaufbenzin war nach dieser Verbehandlung restlos frei von sämtlichen sauerstoffhaltigen Verbindungen, was durch eine größere Anzahl von Bestimmungen der H.Z., V.Z., OH.Z., und CO.Z. erhärtet werden konnte. Nach dem Abtrennen des Reaktionswassers und kurzem Trocknen über Chlorcalcium konnte dieses Produkt, dessen Jodsahl natürlich durch die Dehydratisierung gestiegen war (von 143 auf 166), zur Aromatisierung eingesetzt werden. Bei 460°C sind die erhaltenen Ergebnisse bezüglich der Flüssigausbente und des Kohlenstoffgehaltes schon recht befriedigend. Zwar ist der Kohlenstoffgehalt immer noch etwas überhöht, doch ist durch die relativ niedrigere Reaktionstemperatur die anfallende Crackgasmenge geringer als sonst, so daß im allgemeinen eine Flüssigausbente von 87 - 90 Gew.% erhalten werden konnte.

In dieser Tabelle sind ferner einige Versuche enthalten, bei denen zu dem dehydratisierten Einsatzprodukt wieder kleine Mengen Ausgangsprodukt hinzugegeben wurden. Diese Untersuchungen dienten dem Zweck festzustellen, wo ungefähr die eben noch tragbare Grenze bezüglich der vorhandenen sauerstoffhaltigen Verbindungen liegen würde. Bis zu einer CO-Zahl von 2,5 und einer OH-Zahl von 10 wird die Aromatisierung nach den vorliegenden Ergebnissen anscheinend nicht beeinträchtigt.

Die letzten 4 Versuche in Tab.4 wurden mit den in letzter Zeit fast ausschließlich zu Aromatisierungszwecken eingesetzten neuen "geformten Kontakten" durchgeführt. Über die Herstellung derselben soll gelegentlich später ausführlich berichtet werden. Als Einsatzprodukt fand das gleiche Eisenkontakt-

+) siehe Nachtrag.

Kreislauflösung. Allerdings war nach der Vorbehandlung dieses Produktes über Aluminiumoxyd die C_7 -Fraktion durch Destillation herausgenommen worden, so daß die Siedelage nicht mehr wie bei den übrigen Versuchen $80 - 180^\circ$, sondern 105 bis $180^\circ C$ betrug. Die C_7 -Fraktion wurde für andere Untersuchungen benötigt. Wie aus den Ergebnissen ersichtlich, arbeiten auch die neuen Kontakte recht befriedigend, sowohl was die Aromatisierung als auch die Kohlenstoffbildung anbelangt. Bei dem letzten Versuch war das Katalysatortropfen noch weitgehend hydriert worden. Es sollte festgestellt werden, ob durch eine vorherige Hydrierung möglicherweise eine Verringerung der Kohlenstoffbildung erreicht werden könnte. Nach den vorliegenden Resultaten ist dieses wahrscheinlich nicht möglich.

Die Zusammensetzung der Kontakte einschließlich des gebrauchten Kontaktes aus der LT-Anlage belief sich auf ca. 75% Al_2O_3 calciniert und 23% Cr_2O_3 , der Rest bestand aus Nickel und Mangan.

Die Reaktionsbedingungen waren - abgesehen von der Temperatur - überall die gleichen: 60 Min. Reaktionsdauer, anschließend 5 Min. Stickstoff, 45 Min. Luft, 5 Min. Stickstoff und 5 Min. Wasserstoff. Strömungsgeschwindigkeit bei allen Gasen ca. $90 - 100$ l/Std. Für die vorliegenden Versuche wurden unsere kleinen Laboratoriums-Aromatisierungsöfen eingesetzt; die Öfen besitzen bekanntlich eine Länge von $1,30$ m und werden auf 4 Abschnitten elektrisch beheizt. Das Reaktionsrohr hat eine lichte Weite von 18 mm; das Gesamtkontaktvolumen beträgt pro Versuch 280 cm.

Es sei hier noch kurz erwähnt, daß in Tab. 4 nur der Auszug aus einer größeren Anzahl von durchgeführten Versuchen enthalten ist. Die gegenüber den normalen Reaktionstemperaturen von 480° hier fast 20° tiefere Temperatur erklärt sich durch den außerordentlich hohen Olefingehalt des über Al_2O_3 vorbehandelten Produktes, der über 80 Vol.-% beträgt.

Besüglich der Vorbehandlung des Eisenkontakt-Kreislauflösung über Al_2O_3 war die Beobachtung interessant, daß nach anfänglicher rastloser Entfernung der sauerstoffhaltigen Produkte die Kontaktaktivität allmählich nachließ, erkenntlich daran, daß

Bei analytischen Untersuchungen der vorbehandelten Produkte von den 4 verschiedenen Reaktionen auf sauerstoffhaltige Verbindungen als erste Konstante stets eine geringe CO-Zahl nachzuweisen war, der Kontakt also einer baldigen Regenerierung bedürfte.

Mit vorliegenden Untersuchungen wurde die Bearbeitung von Eisenkontakt-Dreislaufbenzin für Aromatisierungswecke vorläufig abgeschlossen.

001192

Ergebnis

Die zur Entfernung der sauerstoffhaltigen Verbindungen aus dem Eisenkontaktkreislaufbenzin notwendige Vorbehandlung wurde wie folgt durchgeführt: In einem senkrechten, elektrisch beheizten Aluminiumblockofen (Länge ca. 1,10 m) befand sich ein Daranglaserohr von 19 mm I.D., das mit calcin. Aluminiumoxyd (Korngröße 1 - 3 mm) gefüllt war. Stündlich wurden über diesen Kontakt bei 380° 100 Vol.-% Kreislaufbenzin durchgesetzt (260 cm³), später, als der Kontakt ein geringes Nachlassen der Aktivität zeigte, 50 Vol.-% Flüssigeinsatz (130 cm³). Eine Reaktionsperiode umfasste 10 - 15 Zeitstunden. Danach wurde der Kontakt eine Stunde mit Luft regeneriert, um die abgeschiedenen harzigen Bestandteile und Polymerisationsprodukte zu verbrennen. Vorher war eine kurze Stickstoffzwischenblase eingeschaltet worden. Nach Beendigung der Luftregenerierung wurde erneut kurz mit Stickstoff ausgeblasen und der Kontakt war für abermals 10 - 15 Std. betriebsfähig.

Über die endgültige Lebensdauer eines Al₂O₃-Kontaktes für vorliegende Zwecke kann Genaues noch nicht gesagt werden, doch steht fest, daß innerhalb von ca. 300 Betriebsstunden, abgesehen von einer geringen anfänglichen Spitzenaktivität, ein weiterer Leistungsabfall nicht festgestellt werden konnte.

Den 11. August 1938.

19
R

357814

Herrn Dr. Hagemann,
Herrn Dr. Kolling.

001194

Betr.: Untersuchung von aromatisiertem Nonan. (H. - 131)

Eine Probe von 450 cc des aromatisierten Nonans (Produkt No. H. - 131) wurde zunächst einer sorgfältigen fraktionierten Destillation in der 2,5 m hohen Kettenkolonne unterworfen. Aus der beiliegenden Zeichnung ist zu ersehen, dass die Trennung in die einzelnen Bestandteile eine sehr mangelhafte ist. Deshalb wurden die Fraktionen 92 - 118°, 118 - 134°, 134 - 140°, 140 - 150°, 150 - 160°, 160 - 170° weiteren Fraktionierungen für sich allein unterzogen. An den kritischen Punkten 110° (S.P. des Toluols) und 136 - 140° (S.P. des Äthylbenzols und des m und p-Xylols) wurden nach jedesmaliger Fraktionierung Steigerungen der Dichte und des Brechungsindex festgestellt, die jedoch die Konstanten der reinen Stoffe nicht erreichten, da hier aller Wahrscheinlichkeit nach azeotrope Gemische von Toluol-Octan-Octen bzw. (Äthylbenzol und Xylol) -Nonan-Nonen vorliegen dürften. Nach mehrfacher Fraktionierung der Toluolfraction stieg der Brechungsindex für die Fraktion 109 - 111° von $n_D = 1,4434$ nach der 2ten Fraktionierung auf $n_D = 1,4701$ (Kettenkolonne)
" " 3 " " " " = 1,4770 (Mikroölbohen)
" " 4 " " " " = 1,4816 (Glycerinkolonne).

Der Olefingehalt betrug nach der 4ten Fraktionierung 92%. - Bei den Äthylbenzol-Xylol-Fractionen wurde als höchster Brechungsindex der Wert $n_D = 1,4585$ bei 136° erhalten. Zwischen 137 und 141° betragen die Werte nach der 3. Fraktionierung:

137°	$n_D = 1,4359$	$D_{20} = 0,7812$
137 - 138,5°	" = 1,4380	" = 0,7812
138,5 - 141°	" = 1,4394	" = 0,7805.

Wie zu ersehen ist, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen, ob hier ein Gemisch von Nonan (und Nonen) mit Äthylbenzol oder Xylol bzw. ein Gemisch von Nonan (und Nonen) mit Äthylbenzol und Xylol vorliegt, da die Siedepunkte zu nahe beieinander liegen:

S.P. Athylbenzol	135,5 - 136°
" o-Xylol	142,5 - 144°
" m- "	139 - 139,5°
" p- "	136 - 136°

Von 141 - 142° an steigt der Brechungsindex rasch bis 1,410, um sich auch beim Siedepunkt des Konens von 149,5 - 150° auf 1,4000 hartnäckig zu halten. Hier ergibt die Olefinbestimmung noch 13% Olefine, der Rest (Konen) hat folgende Konstanten: $D = 0,718 - 0,719$ und $n_D = 1,4059$ (Konen: $D_{20} = 0,7178$ $n_D = 1,4054$). Die berechneten Konstanten des verschwundenen Stoffes betragen:

$$D_{20} = 0,758 \text{ und } n_D = 1,4299.$$

Es kann dies nur Konen sein (Konen: $D_{20} = 0,7552$ $n_D = 1,4286$).

Von 151 - 152° an steigt der Brechungsindex rasch auf 1,464 bei 158°, bei 162° dürfte nach dem Brechungsindex und der Dichte zu urteilen kein Konen mehr vorhanden sein, sondern zur Gerüche von Propylbenzol (S.P. = 159,2 $D_{20} = 0,8621$ $n_D = 1,4922$) und o-Athyl-Toluol (" = 164,9 " = 0,8826 " = 1,5048)
 m- " " (" = 160,0 " = 0,8690 " = 1,4975)
 p- " " (" = 162,4 " = 0,8619 " = 1,4946)

Es kommen auch noch die 3 Trimethylbenzole in Frage (164°, 168,5°, 175°).

Hier konnte lediglich mit einiger Sicherheit festgestellt werden, dass das am tiefsten bei 152,5° siedende Isopropylbenzol bestimmt nicht vorhanden ist.

Um nun festzustellen, ob Athylbenzol oder Xylole (nach den vorliegenden Messungen am ehesten das p und m Xylol) bzw. Gemische der obigen Stoffe, ferner ob Propylbenzol oder Athyltoluole, bzw. Gemische derselben bei der Aromatisierung von Konen entstehen, wurden die betreffenden Fraktionen mit Kaliumpermanganat oxydiert. Die Oxydationen wurden mit ~~mit~~ $KMnO_4$ sowohl in alkalischer, ausgehend neutraler, schwach essigsaurer sowie schwefelsaurer Lösung vorgenommen. Die Angabe einer russischen Arbeit (Journal der allgemeinen Chemie VII Moldawski) konnten in betreff der erhaltenen Ausbeuten in keiner Weise bestätigt werden. Abgesehen davon, dass von den eingesetzten Fraktionen überhaupt nur etwa 20% mit dem $KMnO_4$ in Reaktion traten, waren die erhaltenen Säuren, die Benzoesäure und die 3 Phthalsäuren, in so geringer Menge (etwa 1 - 4% der möglichen Ausbeute) gewonnen worden, dass aus diesem Befund keine Rückschlüsse auf die anfangs vorhandenen aromatischen $KMnO_4$ -Stoffe gezogen werden können. Die Benzoesäure wurde durch ihre Löslichkeit in Chloroform von den Phthalsäuren abgetrennt, letztere

Es wiederum durch ihre verschiedenen Cellulosearten in Wasser voneinander getrennt. Die o-Phthalsäure ergab sofort die Fluoreszenzreaktion. Beim Titrieren der Phthalsäuren mit $\alpha/10$ NaOH und Phenolphthalein wurde fast der theoretische Wert erhalten. Die Mengen der 3 Phthalsäuren untereinander waren stets fast gleich, während die erhaltene Benzoesäure höchstens den 10 ten Teil der gesamten Phthalsäuremenge ausmachte. Demnach zu urteilen dürfte nur wenig Äthylbenzol bzw. Propylbenzol entstanden sein, was beim Äthylbenzol jedenfalls in einem Widerspruch mit den Ergebnissen der Fraktionierung steht, wonach bei $136 - 140^\circ$ größtentheils Äthylbenzol bei der Aromatisierung entstanden sein dürfte. Da jedoch die mannigfaltigen Nebenreaktionen bei der $KMnO_4$ Oxydation als solche, sowie die weiteren Reaktionen an den zuerst gebildeten Benzoe- bzw. Phthalsäuren in ihrer Stärke bei den einzelnen obigen Säuren unbekannt sind, kann danach, wie schon erwähnt, nichts Näheres über die Mengenverteilung der erhaltenen Aromaten untereinander ausgesagt werden.

Die absoluten Mengen der aromatischen Verbindungen lassen sich aus den gefundenen Brechungs-exponenten der einzelnen Fraktionen berechnen, wenn man als Begrenzungswerte den Wert für ein Okten-Okten-Gemisch mit 15% Okten bzw. den Wert für ein Nonan-Nonan-Gemisch mit 15% Nonan sowie die Werte der reinen KW-Stoffe zu Grunde legt.

Zusammenfassung:

Die vorliegende Probe aus aromatisiertem Nonan dürfte etwa folgende Zusammensetzung haben:

An aromatischen Verbindungen

3,5 Vol%	Toluol
5,0 "	Äthylbenzol und Xylole
23,0 "	Propylbenzol und Äthyl-Toluole und
31,5 "	Trimethylbenzole, sowie höhere Homologe. An Nonan
=====	

bzw. anderen Verbindungen

etwa 5,0 Vol%	unbekannter Vorlauf
" 5,0 "	Okten-Okten (mit etwa 15% Okten)
57,3 "	Nonan-Nonan (" " " Nonan)
1,2 "	näher schwarzer Teer
68,5 "	
=====	

Handwritten signature and notes

Es wurden erhalten:

53 - 69 ^o	- 7,7 oom	- 1,8 Volt	(1,8 Volt)	n _D ^o	= 1,3927
69 - 74 ^o	- 6,5 "	- 1,4 "	3,8 "	"	= 1,3990
74 - 92 ^o	- 4,2 "	- 0,9 "	4,1 "	"	= 1,4123
92 - 111 ^o	- 15,2 "	- 3,4 "	7,5 "	"	} = 1,4434
111 - 118 ^o	- 20,5 "	- 4,6 "	12,1 "	"	
118 - 134 ^o	- 7,9 "	- 1,8 "	13,9 "	"	= 1,4404
134 - 139 ^o	- 15,2 "	- 3,4 "	17,3 "	"	= 1,4436
139 - 142 ^o	- 8,0 "	- 2,1 "	19,4 "	"	= 1,4391
142 - 144 ^o	- 8,3 "	- 1,8 "	21,2 "	"	= 1,4342
144 - 146 ^o	- 10,2 "	- 2,2 "	23,4 "	"	= 1,4242
146 - 148 ^o	- 31,8 "	- 7,1 "	30,5 "	"	= 1,4129
148 - 148,5 ^o	- 12,7 "	- 2,8 "	33,3 "	"	= 1,4130
148,5 - 148,7 ^o	- 31,6 "	- 7,2 "	40,5 "	"	= 1,4160
148,7 - 149 ^o	- 23,3 "	- 5,2 "	45,7 "	"	= 1,4101
149 - 149,1 ^o	- 28,0 "	- 6,2 "	51,9 "	"	= 1,4089
149,1 - 149,7 ^o	- 66,9 "	- 15,0 "	66,9 "	"	= 1,4100
149,7 - 153 ^o	- 28,2 "	- 6,3 "	73,2 "	"	= 1,4227
153 - 158 ^o	- 28,5 "	- 6,4 "	79,6 "	"	= 1,4594
158 - 162 ^o	- 25,2 "	- 5,6 "	85,2 "	"	= 1,4780
162 - 162,6 ^o	- 15,7 "	- 3,5 "	88,7 "	"	= 1,4885
162,6 - 165,3 ^o	- 18,6 "	- 4,2 "	92,9 "	"	= 1,4944
165,3 - 169,4 ^o	- 11,2 "	- 2,5 "	95,4 "	"	= 1,4973
169,4 - 189 ^o	- 10,8 "	- 2,4 "	97,8 "	"	= 1,5108
189 - 240 ^o	- 4,3 "	- 1,0 "	98,8 "	"	= 1,5228
240 ^o	- 5,5 "	- 1,2 "	100,0 "	"	
447,2 oom					

Aromatisiertes Nonan

Siede-Kurve

11

001198

Vol%

50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230 240 250 °C



Verbandsamt, den 24. Februar 1936.

13. VI / 12 / Feb.

331 2/5

001199

Herrn Professor Martin,

Herrn F. Hagmann,

Herrn F. Fahn,

Herrn F. Ottig.

19 bezugs-fre.

Beitr. Versuche zur Aromatisierung von Hepten und Heptan

Im folgenden wird eine Zusammenfassung über die in Zusammenarbeit mit Fr. Ottig bisher durchgeführten Versuche zur Aromatisierung von Hepten und Heptan gegeben. Diese Stoffe wurden als Ausgangsubstanzen gewählt, da das Hepten verhältnismäßig einfach in reiner Form aus Crackbenzin hergestellt werden könnte und das Heptan als Eichsubstanz für Ktanzahlbestimmungen von der I.G. zu beziehen war. Ferner ergab sich aus einigen Vorversuchen, dass die Bildung von Benzol aus Hexen sehr viel schwieriger verlief als die entsprechende Toluolbildung aus Hepten bzw. Heptan.

1. Beschreibung der Apparatur.

In den Versuchen benutzte Apparatur bestand aus elektrisch beheizten ^{Ofen} mit 50 cm weitem Innenrohr, in das, an beiden Enden gelagert, ein 20 cm weites Rohr aus Quarzglas eingeschoben wurde. Dieses Glasrohr war beiderseitig mit Glasschliff versehen und war so an vorderen Ende mit einer Vergaserapparatur, an hinteren Ende mit einem Vorstoss und mit Schliff eingesetzten Kühler verbunden. Die Vergaserapparatur bestand aus einem 250 cm³ Kolben mit Gasableitung und mit Schliff eingesetzter Burette, aus der das Hepten tropfenweise zugegeben wurde. Die Verdampfung des Heptens erfolgte durch Ubaderritzung. In dem Vorstoss sammelte sich die größte Menge der entstehenden flüssigen Produkte. Täglich wurde diese Flüssigkeit abgesogen. In 2 nachgeschalteten Uaden-

entlangeflossen, von denen das erste auf -3° , das zweite auf -19° gekühlt wurde, wurden die flüchtigen Reaktionsprodukte festgehalten. Ferner schieden sich ab, bzw. lösten sich hier, vor allem in zweiten Gefäß, die Fraktionen mit 1 Masse von H_2 , CH_4 und 2 Ringer Anteilen von C_2H_6 . Durch vorsichtiges Erwärmen der Kondensationsgefäße nach Beendigung des Versuches bis auf 4° wurden dann diese Fraktionen verflüchtigt und in einer geeichten Flasche über geeichteter Zeuchsalzlösung aufgefangen (im folgenden als "Kondensatgas" bezeichnet). Vor $> 40^{\circ}$ flüchtig bleibende Gase wurden den übrigen Flüssigkeitsprodukten beigegeben. Das bei -19° nicht kondensierte Gas (im folgenden als "ndgas" bezeichnet) wurde in einer Gasuhr gemessen. Gleichzeitig lief eine Probe. Dieses ndgas bestand zur Hauptsache aus H_2 (9-95 %). Die pro Stunde anfallende Menge ist ein ungefährender Wertmesser für die Stärke der Formierung.

Die Beheizung der elektrischen Ofen erfolgte in 3 bzw. 4 Zellabschnitten, die getrennt regelbar waren. Es konnte so mit Sicherheit erreicht werden, dass die Temperaturdifferenz innerhalb des gesamten Raumes höchstens 2° betrug. Ein Unterschied zwischen den im Raum zwischen Innennwand und Glasrohr gemessenen Temperaturen und den im Kontakt innerhalb des Glasrohres selbst gemessenen Temperaturen wurde nicht festgestellt.

II. Anwendung von Trägergas

Die Versuche wurden teils mit, teils ohne Verwendung von Trägergas durchgeführt. Als Trägergase dienten Wasserstoff und überreichlicher Wasserdampf. Bei der Verwendung von Wasserdampf beobachteten wir bei Kontakten, die auf A-Kohle als Trägersubstanz aufgetragen waren, die Bildung von CO_2 . Die auch Versuche mit reiner A-Kohle zeigten, verläuft schon bei $400-500^{\circ}$ die Reaktion:

