

000098

B

Abt.HI - Rg/Mn.

8. Mai 1942.

4215/10

3448 - 30/5 - 45

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

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 gefungen wurden (Ofenlänge ca. 1300 mm, Reaktionsrohr Duranglas 17 - 19 mm l.w., Kontaktvolumen ca. 200 ccm, Kontakt + Brockenmischung 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 l.w. und 200 mm Länge. Über eine Tropfvorrichtung wurde die entsprechende Menge Benzin aus einer Meßbürette jeweils in den Vergaser eintropfen 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°C) 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 atü Ringleitung über ein Arborventil entnommen, für jede Zwischenblasung mit N<sub>2</sub> wurden 5 l (5 Min. Blasezeit 60 l/h Strömungsgeschwindigkeit) entnommen. Das Gleiche war bei Luft (30 Min. bis 60 Min. Blasezeit 120 l pro Std.) und Wasserstoff (d.h. einem Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch mit 75 % H<sub>2</sub> 5 Min. Blasezeit 90 l/h) der Fall.

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

werden mußten, sind die Ergebnisse nicht so einheitlich, wie es bei ungestörtem Arbeiten hätte sein können. Es soll hier darauf verzichtet werden, die dadurch bedingten Schwierigkeiten im einzelnen aufzuzeigen. Sicher ist jedenfalls, daß ein großer Teil der Abweichungen, die in den später noch zu besprechenden Abbildungen und Tabellen teilweise auftreten, darin seine Erklärung findet. Als innerhalb gewisser Grenzen konstant kam die Kontaktaktivität in den jeweiligen Versuchsgruppen angesehen werden, stets gleich war die Kontaktzusammensetzung: 76 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 22,6 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 1,3 % Ni und 0,1 % MnO. Im ganzen gesehen, halten wir die gefundenen Zusammenhänge und Ergebnisse für so wichtig, daß sie im nachstehenden Bericht nunmehr mitgeteilt werden sollen.

Eine Formgebung, wie sie z.Zt. 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 Kalzinierung bei  $600^\circ$ . 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  $700^\circ$  kalzinert wurde, kamen Chrom, Nickel und Mangan als Nitrate zur Anwendung. - Als Inertmaterial diente zerkleinerter Sillimanit (Korngröße 4 - 5 mm) bei  $1000^\circ\text{C}$  kalzinert.

Je 2 Versuchsreihen wurden mit und ohne Brockenbeimischung bei  $470^\circ$  und  $520^\circ$  durchgeführt. Außerdem waren die Werte einer weiter zurückliegenden Versuchsreihe bei  $490^\circ$  mit Brockenbeimischung vorhanden, desgleichen bei  $540^\circ$ . Die Versuche bei  $540^\circ$  waren allerdings ohne  $\text{H}_2$ -Behandlung nach der Luftausbrennung

gefahren worden, darauf ist es auch wohl zurückzuführen, daß in dieser Reihe außerordentlich hohe Kohlenstoffwerte auftreten. Eine Versuchsreihe bei 520° mit Brocken 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 Brockenbeimischung fast gleich sind, d.h. auf reine Belastung des Kontaktes (ausgedrückt in Gew.% Flüssigeinsatz) bezogen, geben Versuche mit und ohne Brocken bei gleichen Temperaturen ungefähr gleiche Aromatengehalte im Reaktionsprodukt, sind die entsprechenden Kurven fast identisch. Daher gilt Abb.1 sowohl für reinen Kontakt als auch für Kontaktbrockenmischungen (Volumenverhältnis 1 : 2); die Werte, 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 Einsätzen unter 40 Vol.%/Std. eindeutig festzustellen ist. Von 100 % Belastung an werden die Kurven immer flacher, d.h., man bekommt keinen starken Abfall im Aromatengehalt des Flüssigproduktes mehr, wenn man beispielsweise den Kontakt bei 520° mit 180 Vol.% oder 240 Vol.% Flüssigeinsatz belastet. ~~Prozdem kommen derart hohe Einsätze für die Praxis kaum infrage, da einmal der unter diesen Bedingungen anfallende Aromatengehalt zu gering ist und ein Aufarbeiten im Kreislauf - wozu 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 Kohlenstoffs mit Luft der Kontakt überhitzt werden würde. Ein rascher Abfall der Aktivität wäre die Folge. Würde 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 nun aber auch die  
Crackgasbildung derartig an, daß die erreichbare 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-  
schem 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 äußerst geringe Kontaktbelastungen wählen  
kann, z.B. sind - um 90 Vol.-% Aromaten zu erreichen, bei 450°C  
nur 3,8 %, bei 540°C nur 13 % Flüssigeinsatz zulässig. Dagegen  
kann man - wenn man sich mit 40 Vol.-% Aromaten begnügt, - den  
Kontakt bei 450°C mit 10 Vol.-% und bei 540°C 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 angenähert 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 Krümmungsradien der Kurven zeigen, daß bei ein- und derselben Einsatzmenge eine Temperatursteigerung jeweils um einen bestimmten Betrag eine annähernd 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. Bereinstimmend mit den obigen Ausführungen geht auch hieraus eindeutig hervor, daß hohe Aromatengehalte nur mit sehr geringen Kontaktbelastungen erreicht werden können, oder es höheren Temperaturgebiete aufgesucht werden (z.B. 550° und höher), die der Aktivität des Kontaktes auf die Dauer, besonders bei der Engerferlerung, 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 Kohlenstoffes außerordentlich abnimmt, d.h., innerhalb gewisser Grenzen ist es zweckmäßig, höhere Temperaturen zur Aromatisierung anzuwenden. Erhöhte Temperaturen begünstigen die Einstellung des Gleichgewichtes bzw. des flüchtigen Gleichgewichtes, 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. Sie noch später

\* Man lege z.B. bei 60 Vol.% Agromaten eine senkrechte Linie durch 6 -  
als die Kurven.

gekürzt werden wird, nimmt die Crackgasbildung mit steigenden Temperaturen stark zu, so daß dem Vorteil einer geringen Kohlenstoffbildung bei hohen Temperaturen der Nachteil erheblicher Crackgasverluste unter denselben Bedingungen entgegensteht. Aus diesem Grunde 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 Reintoluol bei 520° 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 Brocken allein fast keine Kohlenstoffabscheidung.

Bemerkenswert ist auch der Versuch bei 540°, der ohne Wasserstoffblase gefahren wurde und außerordentlich hohe Kohlenstoffverluste aufweist. Wahrscheinlich ist dies auf eine Oxidation 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 Wasserstoffproduktion 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 logarithmischen Maßstäbe auf - Abb. 4 -, so erhält man eine Reihe 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 40 Vol.-% Aromaten und 470° 5%, wa bei 520° auf 7% anzusteigen. (Versuche mit Kontakt allein). Daß auch dem Inertmaterial ein gewisser Spalteffekt zuschreiben ist, zeigt der Versuch bei 520° mit nur Krocen. Dieser Versuch wurde mit Heptan allein geführt. Eine Aromatisierung konnte hier natürlich nicht stattfinden. Eingenähs ließen sich diese Untersuchungen daher nur so durchführen, daß der Einsatz derart bemessen wurde, als der Aufenthaltsdauer von Heptan bei dem jeweiligen Aromatengehalt im Flüssigerzeugnis (siehe Abszisse) entsprechen würde. Nun sind Aufenthaltsdauer und Aromatisierungsgrad in Bezug auf dieselbe Temperatur gegenläufig, d.h., setzt man weniger Pro Stk. ein, wächst der Aromatengehalt, wobei durch den freier werdenden Wasserstoff mit steigendem Aromatengehalt eine Verringerung der Aufenthaltsdauer eintritt. Allerdings ist die Aufenthaltsdauer viel stärker von der Gesamtzusatzmenge als von dem erreichten Aromatengehalt abhängig, so daß sich nach einer vorherigen Berechnung die Heptanversuche mit Krocen allein doch noch durchführen lassen.

Wie bei gleichen Temperaturen mit und ohne Krocen erhaltenen Resultate können allerdings nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden. Da die Reaktionsführung pro Reaktionsstufe sich auf reinen Kontakt beruht, die Versuche mit Krocen aber auf ein Verhältnis 1 Vol. Kontakt : 2 Vol. Pro nach gefolgt wurden, ist es klar, daß das Reaktionsprodukt der Versuche mit Inertmaterial eine um etwa 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 wohl richtig, daß den Krocen eine spezifische Spaltwirkung zukommt, vielmehr auch der Umkehr, daß die zusätzliche Reaktionsbildung bei den Krocenversuchen rein thermischer Natur ist, infolge der gestützten Aufenthaltsdauer. Interessant ist noch, daß die Reaktionsbildung eine lineare Funktion des Aromatengehaltes darstellt, im Gegensatz zur Kohlenstoffbildung, die einer quadratischen Gleichung gehorcht.

Ob. Sa und 12 enthalten die tabulierten Gesamtverluste  
Durchschrift

(Kohlenstoff + Crackgas) mit (5a) und ohne (5b) Brocken 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. 40 - 50 Vol.-% Aromaten hinarbeiten, andernfalls werden die Kohlenstoffverluste zu hoch und der Betrieb überhaupt - 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°C 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.

auch ist die Nähe des Beginnes der Rekristallisationstemperatur von Chromoxyd bedenklich, zumal beim Verbrennen des Kohlenstoffs im allgemeinen eine Temperatursteigerung um 50 bis 100°C gegenüber den normalen Reaktionstemperaturen stattfindet.

Um die obigen Überlegungen etwas anschaulicher zu gestalten, sei auf Tabelle Vc verwiesen. Dort sind die Aromatenmengen angegeben, die bei 470° und 520° (Kontakt + Krockenmischung) zu erwarten sind, wenn im Recycle gearbeitet wird, und zwar bei einem Aromatisierungsgrad von 10 %, 50 % und 80 % (Vol.%) Aromaten im Flüssigprodukt. Wie man sieht, erhält man bei schwachem Angriff (10 Vol.% Aromaten) sowohl bei 470° als auch 520° die höchsten Ausbeuten an Aromaten: ca. 76 %. (D.h. 82,5 % der Theorie). Doch dürfte dieses Verfahren für die Praxis völlig ungeeignet sein, da eine Durchrechnung ergibt, daß zur restlosen Aufarbeitung ein dreifacher Einsatz erforderlich ist (Kreislaufverhältnis 1:6,5); technisch eine Unmöglichkeit und viel zu teuer. Hinzu kommt, daß bei derartig schwachen Aromatisierungsgraden die insgesamt bei der Regenerierung frei werdende Wärme zwar den Wärmeverbrauch bei der Aromatisierung reichlich deckt, aber kaum Temperaturreserven frei läßt, wenn die Aromatisierung vorübergehend unter 10 % 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 10 Vol.% Aromaten unrentabel.

Bei 50 Vol.% Aromaten im Flüssigprodukt sinkt zwar die maximal erreichbare Ausbeute auf ca. 66 % (ca. 71,5 % der Theorie) - sowohl bei 470° als auch bei 520° - und zur restlosen Aufarbeitung ist noch ein 4 bis 5-maliger 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 im Flüssigprodukt, so wird die Kontaktbelastung bei 470° extrem niedrig: sie beträgt nach Tabelle 2 nur 5 Vol.%. Dagegen steigt die

Durchschrift

Kohlenstoffmenge außerordentlich an. Somit müßte also auf die eigentliche Regenerierung noch eine längere Kaltblaseperiode folgen. Das Verhältnis Reaktion : Regenerierung würde sehr schlecht, auch wäre hier die Gefahr einer Kontaktüberhitzung außerordentlich groß. Somit entfällt diese Möglichkeit, obwohl eine restlose Anarbeitung des Heptans in 2 - 2,5 Durchsätzen möglich ist. Die erreichbare Endausbeute von nur 51 Gew.% Toluol ist allerdings sehr schlecht. - Bezüglich 520°C liegen die Verhältnisse etwas günstiger: Die Ausbeute 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 für ableiten (bei diesen Temperaturen und Aromatengehalten zwischen 0 und 100 %), die auch jeweils in den Abbildungen mit aufgezichnet 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.

Ausschlaggebend für die Formel der Kohlenstoffverluste ist der Zahlenfaktor, mit dem der Ausdruck:  $C_{Ar}^2$  multipliziert wird. Bei höheren Aromatengehalten kann das letzte Zahlenglied praktisch in allen Fällen gleich 0,6 gesetzt werden, ohne das nennenswerte Fehler auftreten. Bei sehr hohen Aromatengehalten 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 dem 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:

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

worin  $R$  die jeweilige Reaktionstemperatur in Grad Celsius bedeutet.

Somit lautet nun die endgültige Formel für jede beliebige Reaktionstemperatur ( $450^\circ - 550^\circ$ ):

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

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

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 den gefundenen vergleicht, so findet man eine recht befriedigende Übereinstimmung. Zum Beispiel sind in Tabelle 6a die nach Gleichung 1 bei 470, 490 und  $520^\circ$  mit Brocken errechneten Werte für verschiedene Aromatengehalte aufgeführt, zum Vergleich damit die aus Abb. 3 entnommenen experimentell gefundenen Zahlen für dieselben Aromatengehalte. 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 aus einer Versuchsreihe aufgeführt (Tab. 6b), die bei einer konstanten Reaktionstemperatur von 400° verschiedene Reaktionszeiten, und zwar von 5 Min. bis 240 Min., enthält. Über diese Versuchsreihe 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 Bröcken). 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 Bröcken lautet die empirisch gefundene Formel für  $m$

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

und für Versuche ohne Bröcken

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

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 Kontaktbeaufschlagung, aber verschieden langen Reaktionsperioden die Aromatisierung zu verfolgen. Die Reaktionstemperaturen betragen 450 und 480°C, näher eingegangen <sup>werden</sup> soll nur auf die Werte, die bei 480°C erhalten wurden. Die Kontaktbeaufschlagung betrug in allen Fällen 20 Vol.-% Flüssig-einsatz, es wurde reiner Kontakt ohne Brockenzusatz 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

000-1  
300111

der Kohlenstoffbildung zu der Aromatenkonzentration im Flüssig-  
produkt nach folgender Formel:

$$\frac{V \cdot C_{II}}{g \cdot Ar}$$

zum Ausdruck kommt. Vorher muss jedoch noch kurz auf die Ergeb-  
nisse der in Abb. VIIb aufgeführten Versuchsreihe bei  $480^{\circ}\text{C}$  ein-  
gegangen werden, bzw. auf die dort angegebenen Kohlenstoffwerte  
die mit Hilfe der Formel II für die gefundenen Aromatenkonzen-  
trationen errechnet und mit den experimentell bestimmten Zah-  
len 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 For-  
mel errechnet. Es kann dies auf eine gewisse Überaktivität des  
Kontaktes in den ersten Minuten nach dem Abbrennen des Kohlen-  
stoffs und der anschließenden Reduktion mit Wasserstoff zu-  
rückgeführt 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 Zersetzung von Heptan oder bereits  
gebildeten Aromaten zurückzuführen ist, lässt sich mit Sicher-  
heit 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 s.Zt. die Probenahme  
noch nicht so vollkommen war wie jetzt. (Früher  $\text{CO}_2$ -Gasmitre,  
heute Absorption des gesamten  $\text{CO}_2$  in Laugflaschen und titri-  
metrischer Bestimmung). Es überrascht, dass die empirisch ge-  
fundene Formel für Kohlenstoff also nicht an eine bestimmte Re-  
aktionszeit gebunden ist, sondern nach den vorliegenden Ergeb-  
nissen 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 zurückzu-  
kehren, 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 t-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 muss hiermit eine quadratische Abnahme des Kohlenstoffs parallel gehen. (Bei einem Rückgang auf z.B. 50 % des Anfangsaromatengehaltes würde daher ein Rückgang des Kohlenstoffs um 25 % der Anfangswertes zu erwarten sein, da im vorliegenden Falle der Rückgang nur 45 Vol.% beträgt, ergibt eine Durchrechnung 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  $0,034$  stimmt hiermit sehr gut überein und bestätigt damit auch bei verschiedenen längen Reaktionszeiten die bereits früher gezeigte quadratische Abhängigkeit der Kohlenstoffbildung von der jeweiligen Aromatenkonzentration im Flüssigprodukt. Hiermit dürfte die Allgemeingültigkeit von Formel I u. II für alle Kohlenstoffwerte, die zwischen  $450^{\circ}$  und  $550^{\circ}$  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  $480^{\circ}$  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  $\frac{V_g \text{ Cst.}}{g \text{ Ar.}}$  für jede beliebige Gesamtreaktionsdauer von 5 Min. bis 240 Min., in 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 doppeltlogarithmischen Maßstabe 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 Aromatenmenge, 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 cm<sup>3</sup> gültig sind. Bei der Kohlenstoffgeraden 5 ist aus Zweckmäßigkeitsgründen der Wert  $V \cdot g \text{ CH}$  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 Gesamtaromatenmenge 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  $\frac{V \cdot g \text{ CH}}{G \cdot Ar}$  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  $\frac{V_{KOH}}{g \cdot T}$  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 Korrektionsfaktors 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 Korrektionsfaktor, 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.-% Flüssigeinsatz 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  $\frac{V_{KOH}}{g \cdot T}$  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 480° bis 240 Min. Reaktionszeit an. Die Werte sind aus Tab. 9, Reihe 14, entnommen. Unter Berücksichtigung der nach Formel II für verschiedene Aromatengehalte bei 480° berechneten Kohlenstoffwerte (IVb) findet man die in Tab. 11, Reihe 15, angeführten Zahlen, die einen angenähert 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  $\frac{V_{\text{K}} \cdot \text{CH}}{g \cdot \text{Ar}}$  bei konstanten Reaktionstemperaturen, aber verschiedenen Aromatengehalten 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 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 450 und 550°C - 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<sub>2</sub> praktisch nur von dem Aromatengehalt im Flüssigprodukt abhängig, so daß folgende Gleichung für beliebige Reaktionstemperaturen und -zeiten sowie Kontaktbelastungen gilt:

$$V. \quad \text{Gew.} \% \text{ H}_2 = f \cdot C_{Ar}$$

$C_{Ar}$  = 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. ausschließlich 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<sub>2</sub>-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 angenähert 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 angenähert Gültigkeit, zur Aufstellung von Kurven und Schaubildern 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 auscheiden, hätten derartige  
gebnisse an sich nur theoretische Bedeutung.

In Abb. 10 ist der Zuwachs an Aromaten bzw. an Kohlenstoff 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 Kohlenstoff wurde, wegen der etwas unklaren Werte, hiervon abgesehen). Grundsätzlich ist hier das Gleiche wie in Abb. 8 in anderer Weise, aufgetragen. Vergleicht man die Höhe der 5-Minuten-Werte für die Aromatenbildung mit zunehmender Reaktionsdauer, so ist eindeutig der langsame aber stetige Abfall in der Aromatenbildung zu erkennen. Abb. 10 bedarf sonst keiner weiteren Erläuterung.

Tab. 11 enthält das gesamte Zahlenmaterial, aus dem die Kurven und Abbildungen 8 - 10 abgeleitet wurden, als solches. Einzelne Versuchswerte, die allzu sehr aus dem Rahmen fallen, (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 Einzelheiten näher einzugehen.

Bezeichnet man die nach jeder Reaktion notwendige Regenerierung zusammen mit ersterer als eine Reaktionsperiode - einschließl. der Stickstoffzwischenblasung und Wasserstoffreduktion -, 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 betrachtet werden. Dort ist die Länge einer Reaktionsperiode angegeben jeweils für verschiedene Reaktionszeiten. Bei kurzen Reaktionszeiten nimmt - wie ersichtlich - die Regenerierung mehr Zeit in Anspruch als die eigentliche Reaktion, schließlich wird aber das Verhältnis Reaktion : Regenerierung immer größer (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. Hiernach wäre also eine möglichst ausgedehnte Reaktionsdauer anzustreben.

Auch aus einem weiteren Grunde erscheint dies zweckmäßig. Bildet man nämlich den bekannten Quotienten  $\frac{V_{KOH}}{g \cdot AF}$  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 längerer Reaktionszeit wäre die auf die gleiche Menge Aromaten bezogene Menge Kohlenstoff geringer als bei kurzer Reaktionsdauer (p 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 Dauer 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 Dauer eine - auch experimentell bewiesene - Schädigung der Kontaktaktivität stattfindet, die wahrscheinlich auf eine Rekrystallisation des amorphen Chromoxyds zurückzuführen und irreversibel ist. Nach den verschiedenen Angaben der Literatur soll die Rekrystallisation schon bei annähernd 650 - 700°C beginnen, die Temperaturspanne für eine zulässige Überhitzung bei 480 - 500°C Normalreaktionstemperatur ist also nicht sehr groß, trotzdem durch das beigemengte Inertmaterial (bisher das doppelte des Kontaktyclumens) ein Teil der freiwerdenden Wärme aufgenommen wird. Somit sind nach den bisherigen Erfahrungen Reaktionszeiten von 60 Minuten und darüber im technischen Betriebe 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 (zuzüglich 5 % für gebildetes Spaltgas) erforderliche Wärmemenge dar, ebenso die durch Verbrennung des auf dem Kontakt abgelagerten Kohlenstoffs bei der Regenerierung freiwerdende 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.

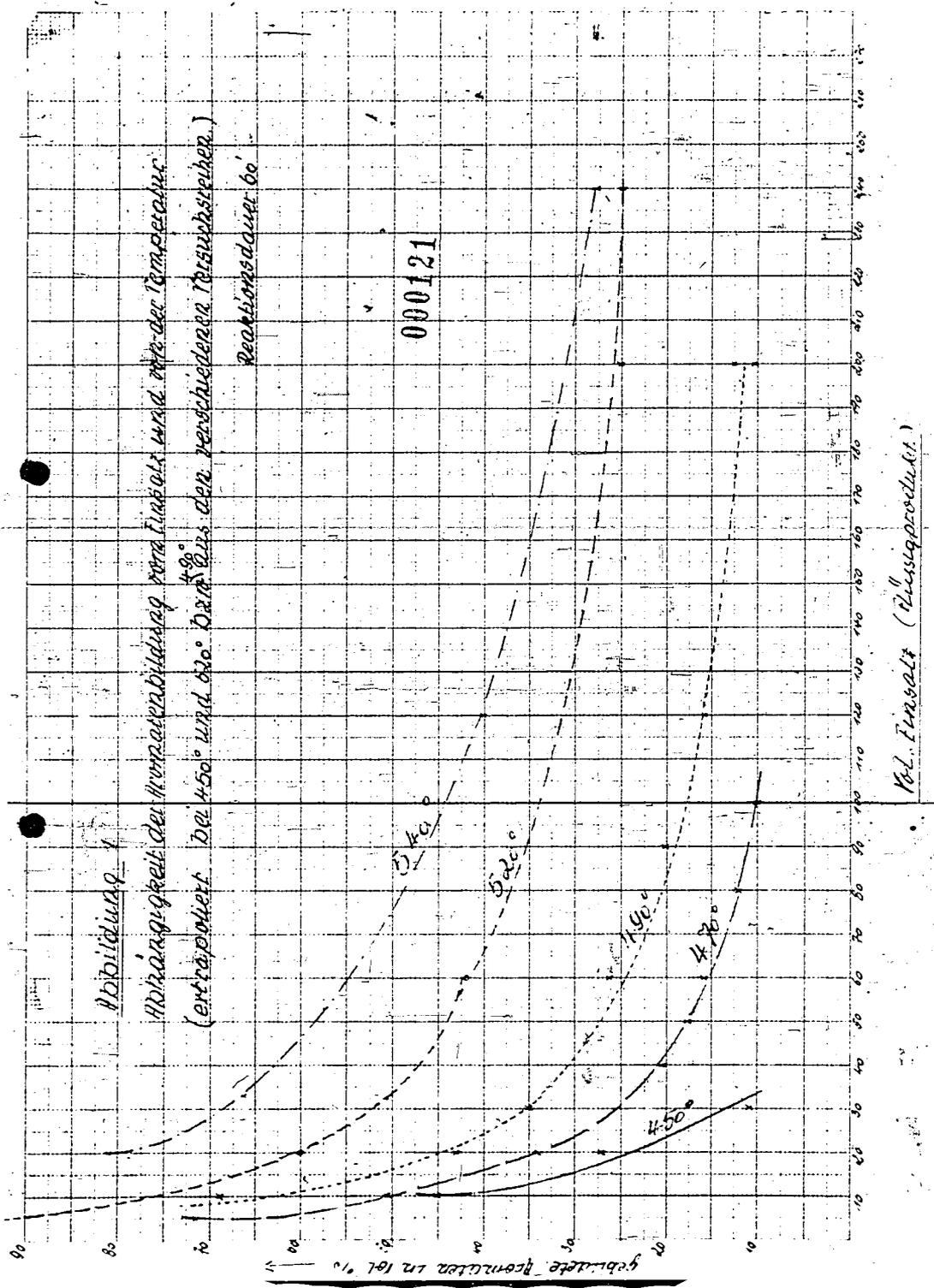
Abb. 14 u. 15 zeigen noch die Abhängigkeit der Kohlenstoffbildung von der Zeit bzw. der Aromatenbildung von der Zeit. Die empirisch dazu gefundenen Formeln sind angegeben. Die Kurven sind vor allem als Ergänzung zur Abb. 9 gerade 4 und 5 gedacht, wo das Gleiche in doppelt logarithmischem Maßstabe

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 Versuchsreihen nur mit reinem Kontakt ohne Brockenbeimischung 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.

Anlagen.





000123

Abbildung 2.0

Die Werte aus Abb. 2.0 in der  
begleitenden Tabelle

Die Abhängigkeit des  
Einsatzes von Normatanzol  
und der Temperatur  
Reaktivitätsindex 40

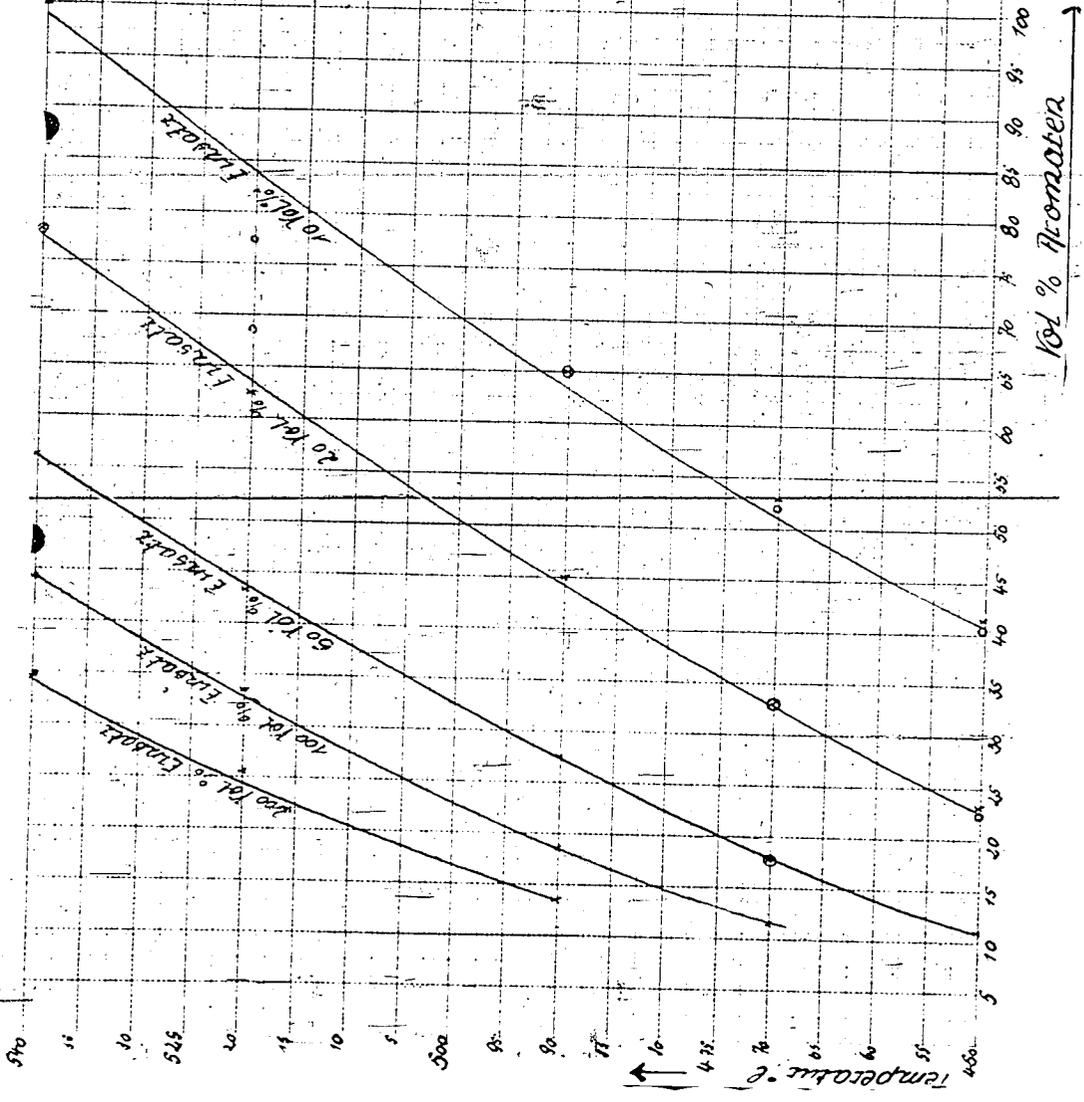
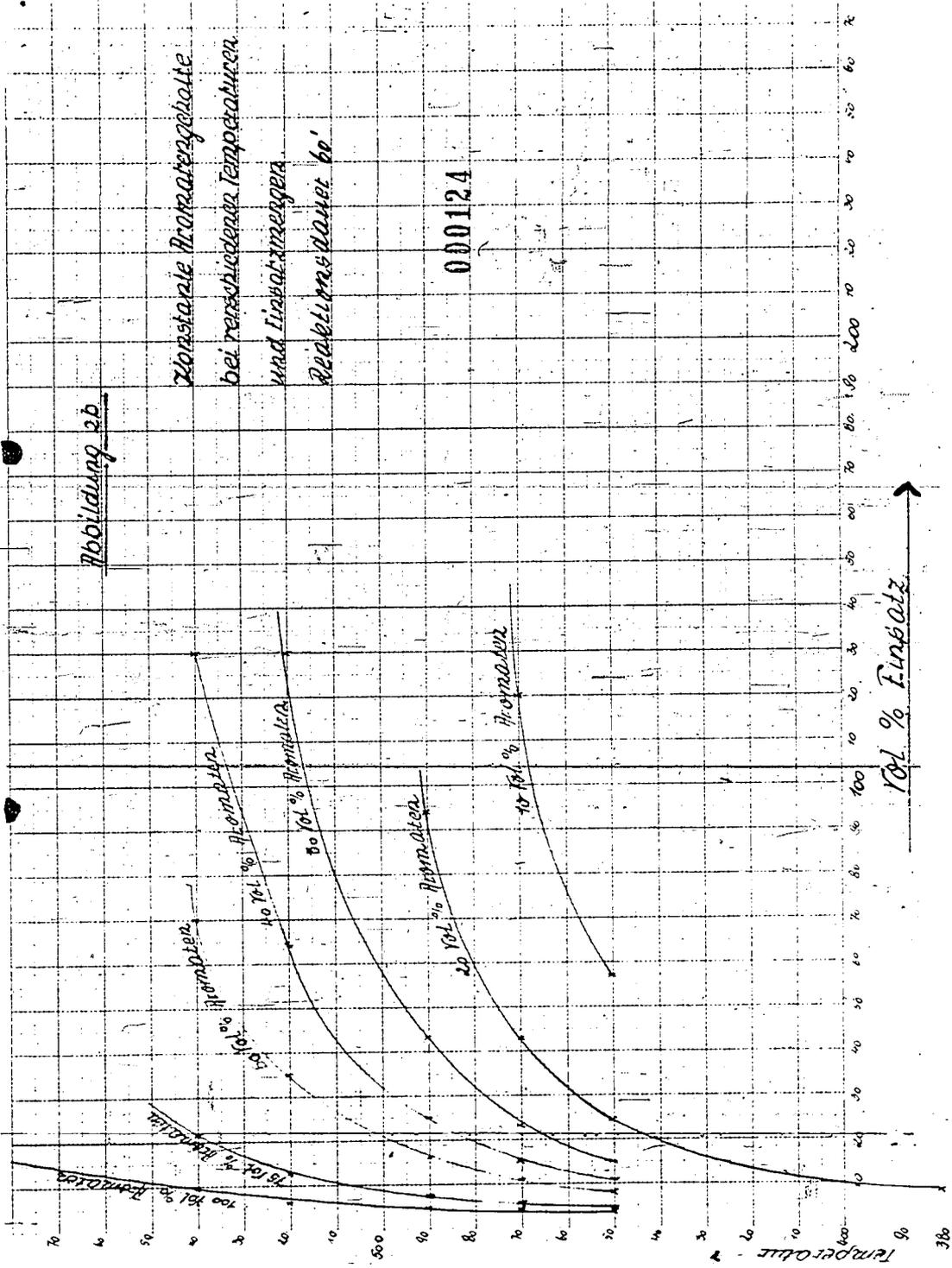


Abbildung 2b

Konstante Promatargehalte  
bei verschiedenen Temperaturen  
und Linearanzergela  
Ankühlungsdauer 60'

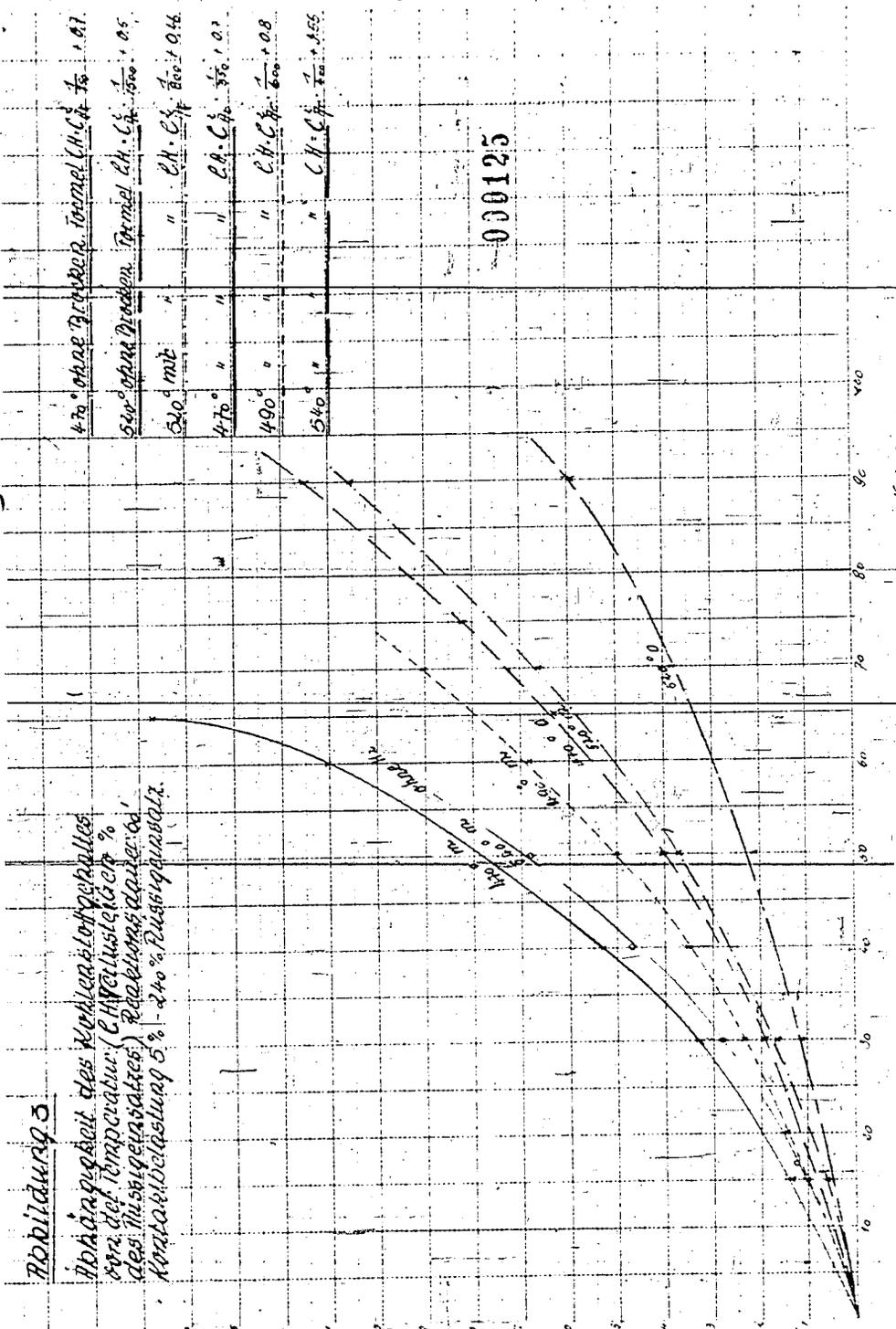
000124



### Abbildung 3

Abhängigkeit des Kohlenstoffgehaltes  
 von der Temperatur (E-Wert) bei 1000 °C  
 des Muschelgesteins) Relativ zu dem bei  
 Kinetikbelastung 5% - 240% Restgasanteil.

Ger. % CH



470 ° ohne Promoter Formel  $CH = C_0 \cdot T_0 + 0.1$   
 540 ° ohne Promoter Formel  $CH = C_0 \cdot \frac{T}{1000} + 0.5$   
 540 ° mit " "  $CH = C_0 \cdot \frac{T}{1000} + 0.46$   
 470 ° " " "  $CH = C_0 \cdot \frac{T}{1000} + 0.1$   
 490 ° " " "  $CH = C_0 \cdot \frac{T}{1000} + 0.8$   
 540 ° " " "  $CH = C_0 \cdot \frac{T}{1000} + 0.55$

000125

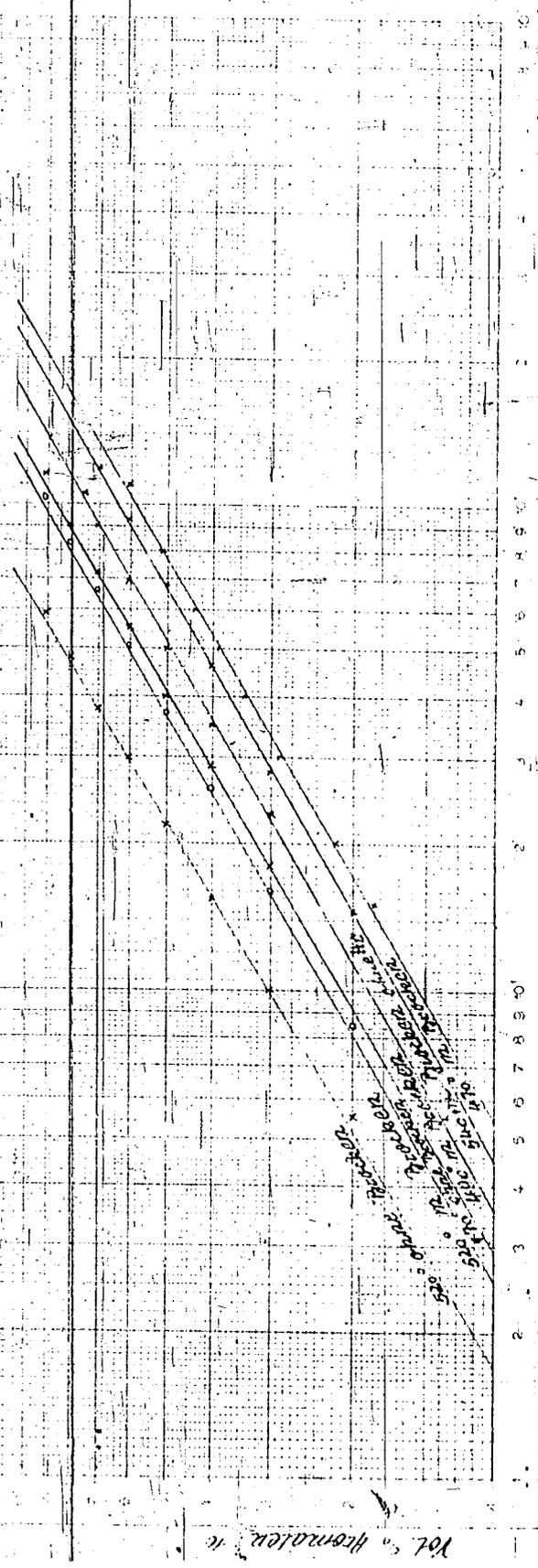
Vol. % Promoter

Abbildung 4

Abhängigkeit der CH-Bildung von der Temperatur bei verschiedenen Prozentgehalten. Drei verschiedenen Belastungen.  
(Reaktionsdauer: 60')

(verg! Abbildung 3)

(d.h. bei den Vol-% Gehalt Nromalen sind 1 auf der Abbildung = 10 Vol-%, und 10 = 100 Vol-% Nromalen, dagegen sind bei den ger-% CH 10 auf der Abbildung = 1 ger-% und 10 = 10 ger-% Kohlenstoff.)



ger-% CH x 10

000127

Abbildung 1

Abhängigkeit der Knackgasbildung  
von der Temperatur und Kontakt-  
beaufschlagung  
bzw. Ruferhaltsdauer

gemittelt aus den verschiedenen  
Versuchsreihen  
Reaktionsdauer 60'

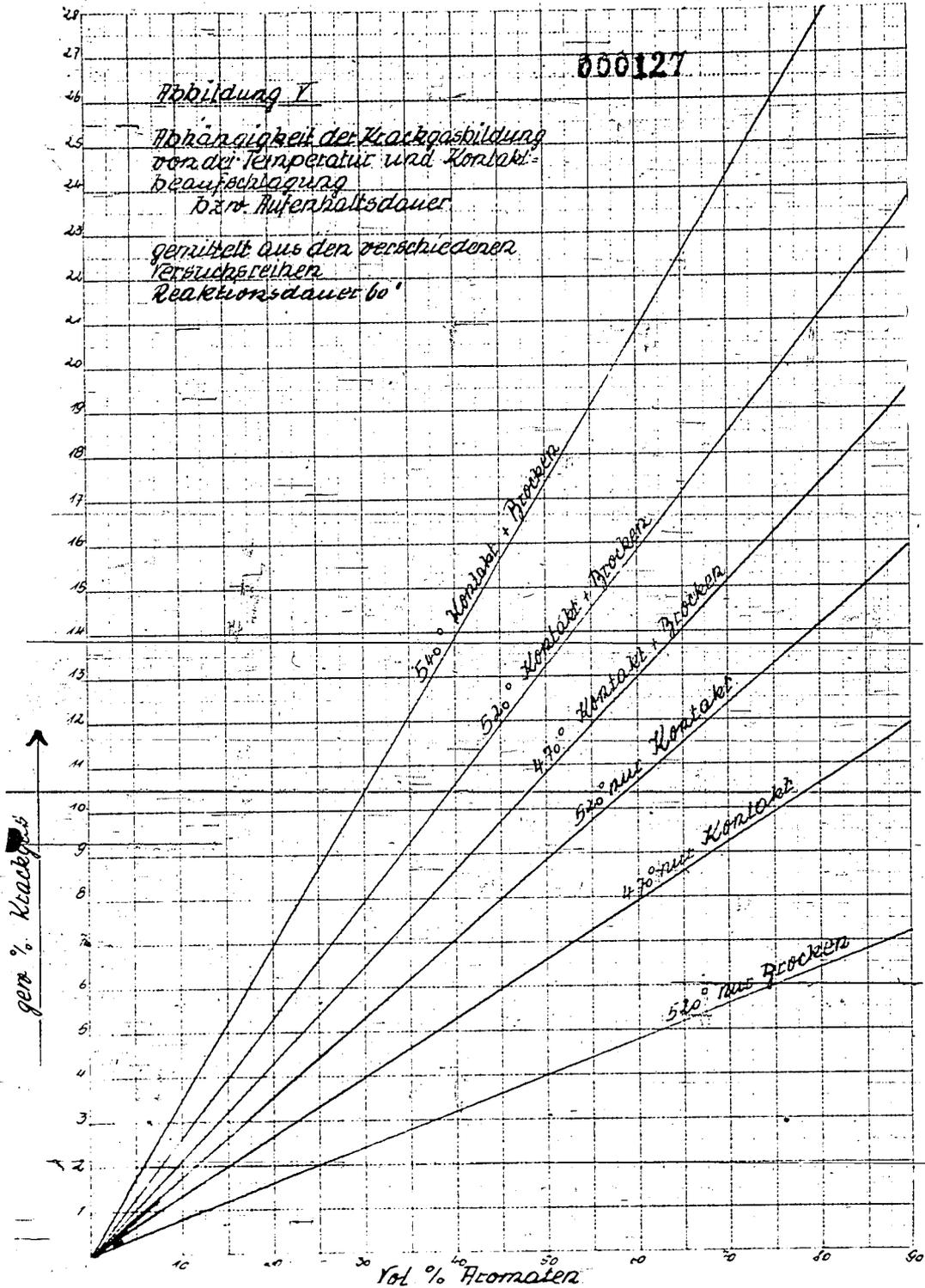
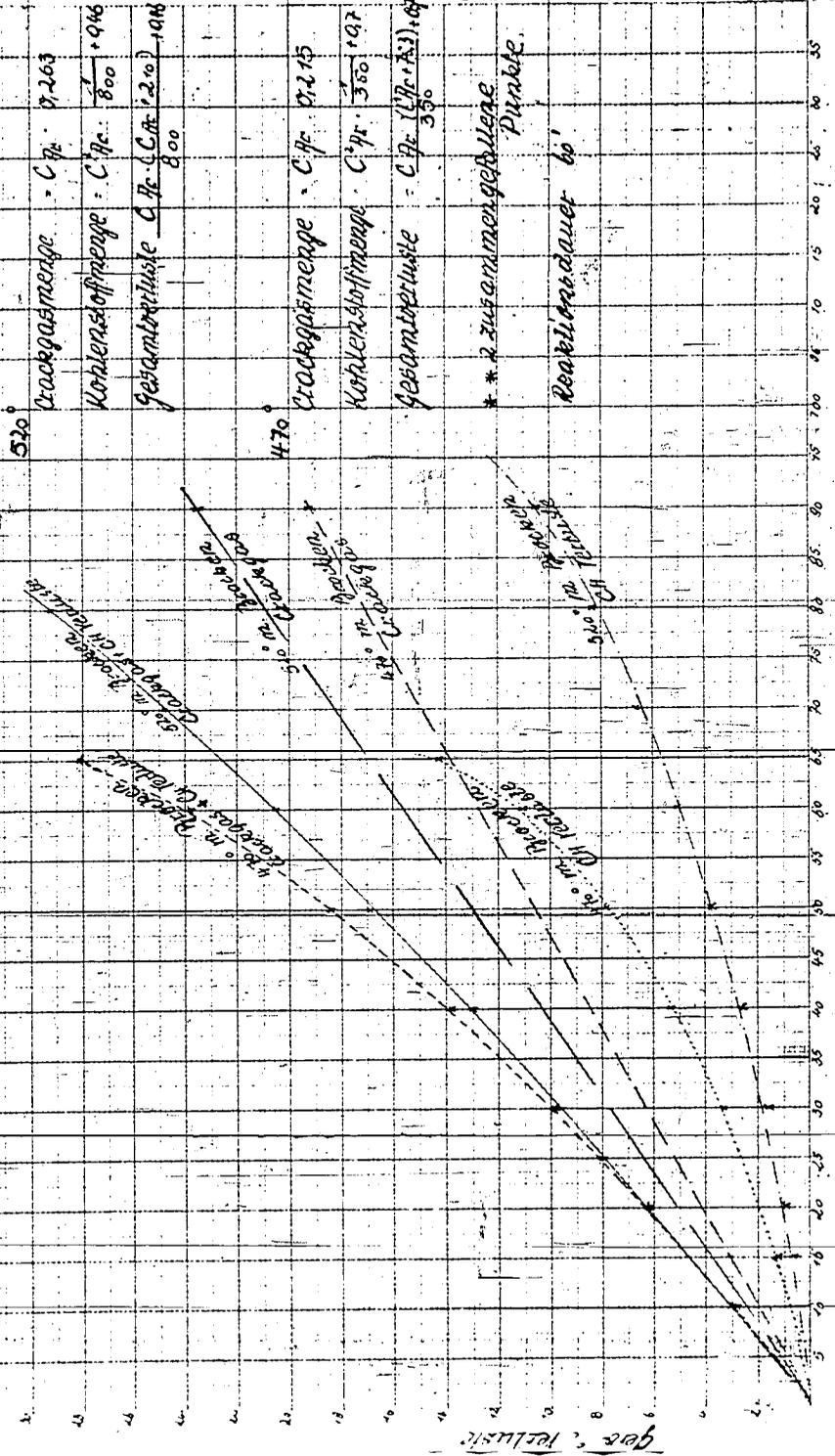


Abbildung 10

000128



530  
 Crackgasmenge · C<sub>Fr</sub> · 2.263  
 Kohlenstoffmenge · C<sub>Fr</sub> ·  $\frac{1}{800}$  · 946  
 Gesamtwärme C<sub>Fr</sub> (C<sub>Fr</sub> · 2%) ·  $\frac{198}{800}$

470  
 Crackgasmenge · C<sub>Fr</sub> · 2.215  
 Kohlenstoffmenge · C<sub>Fr</sub> ·  $\frac{1}{350}$  · 1.97  
 Gesamtwärme = C<sub>Fr</sub> (C<sub>Fr</sub> + A<sub>2</sub>) ·  $\frac{1.69}{350}$

\* \* \* 2. zusammengefasste Punkte.  
 Reaktionsdauer 60'

Vol. % Normalizer

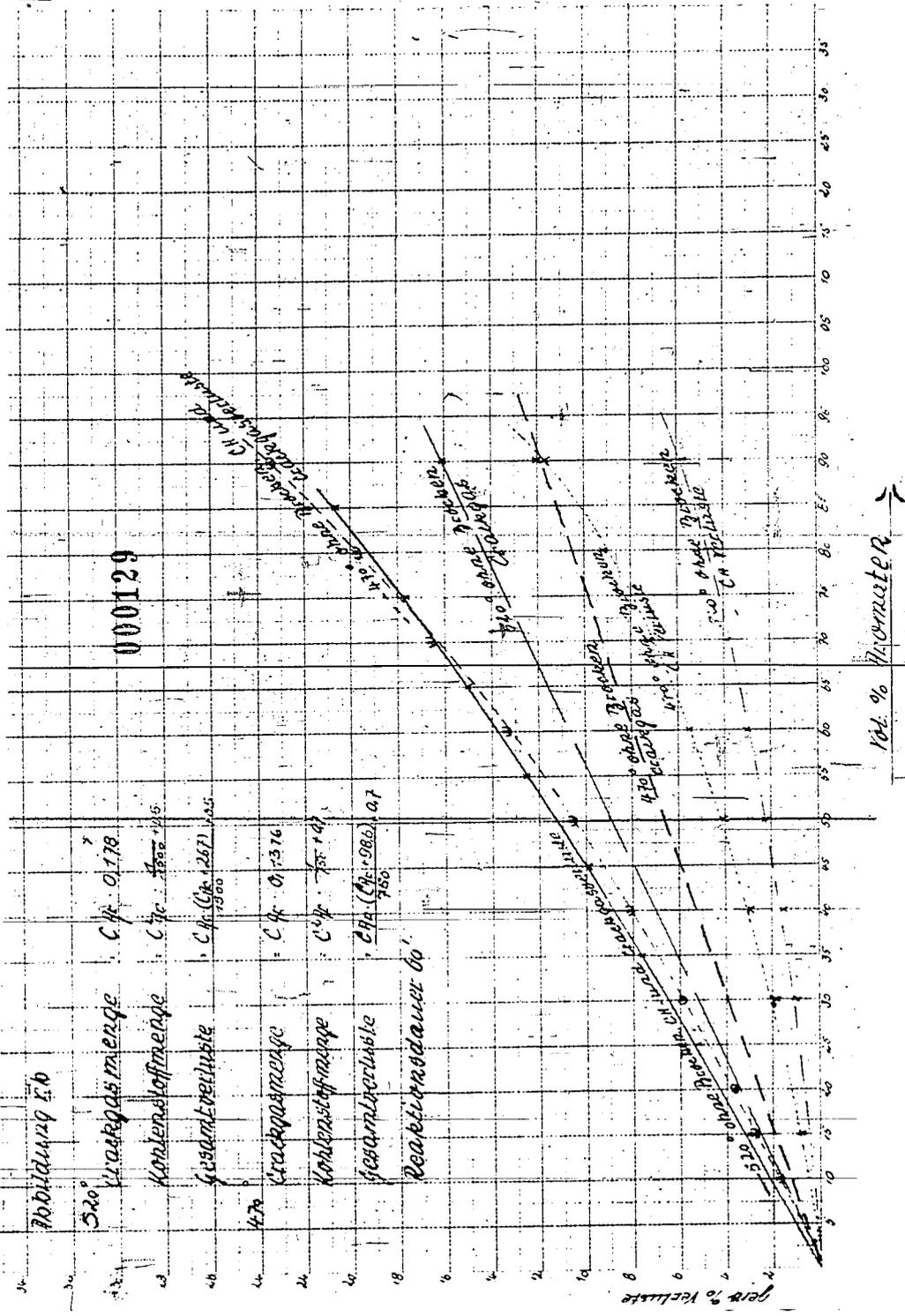
gas volume

Abbildung 5.0

520° Crackgasmenge C<sub>g</sub> = 0,178  
 Kohlenstoffmenge C<sub>kr</sub> =  $\frac{12 \cdot 0,178}{12,01}$   
 Gesamtverluste C<sub>g</sub> + C<sub>kr</sub> =  $\frac{12 \cdot 0,178}{12,01} + 0,178$   
 470° Crackgasmenge C<sub>g</sub> = 0,1376  
 Kohlenstoffmenge C<sub>kr</sub> =  $\frac{12 \cdot 0,1376}{12,01}$   
 Gesamtverluste C<sub>g</sub> + C<sub>kr</sub> =  $\frac{12 \cdot 0,1376}{12,01} + 0,1376$

000129

Reaktionsschmelze 60



101 % Wäskometer

000130

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 in Flüssigprodukt bei jedem Durchsatz.)

Bei <u>vollständ.</u> Aufarbeitg.wer- den erhalten:	<u>mit Brockenbeimischung</u>					
	470°C			520°C		
	10 Vol.-% Arom.	50 Vol.-% Arom.	80 Vol.-% Arom.	10 V.-% Arom.	50 V.-% Arom.	80 V.-% Arom.
OH in Gew.-%	5,1	11,8	21,9 <sup>*)</sup>	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	69,5	51,0	76,1	67,4	59,6
(Toluol)						

<sup>\*)</sup> geschätzt

Kreislaufzahlen (Nährungswerte)

1:6,5    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 steigen wird, beispielsweise bei 50 Vol.-% Aröm. und 470° lassen sich schätzungsweise 72 - 74 Gew.-% Toluol im Kreislauf erreichen.

000131

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.	m i t Brocken					
	470°		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	0,3	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.

000132

Tabelle 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	1,3	1,73
30	2,9	2,7	180	2,0	1,56
45	2,2	2,16	240	1,4	1,36

Tabelle VI c

Vergleich der für m nach der Formel

$$\log. m = \frac{R^{3,103} + \frac{(300-R)^2}{10^5}}{10^9} \quad \text{bzw.} \quad \log. m = \frac{R^{3,03} + \frac{(490-R)^2}{10^5}}{10^9}$$

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

Reakt. Temp.	Kontakt mit Brocken m		Kontakt ohne Brocken m	
	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, umgerechnet in °C.

Platztemperaturen bei verschiedenen  
 Lampen-Veranschaulichung und  
 konstanter Temperatur

Konstant 20 A

Abzug VII

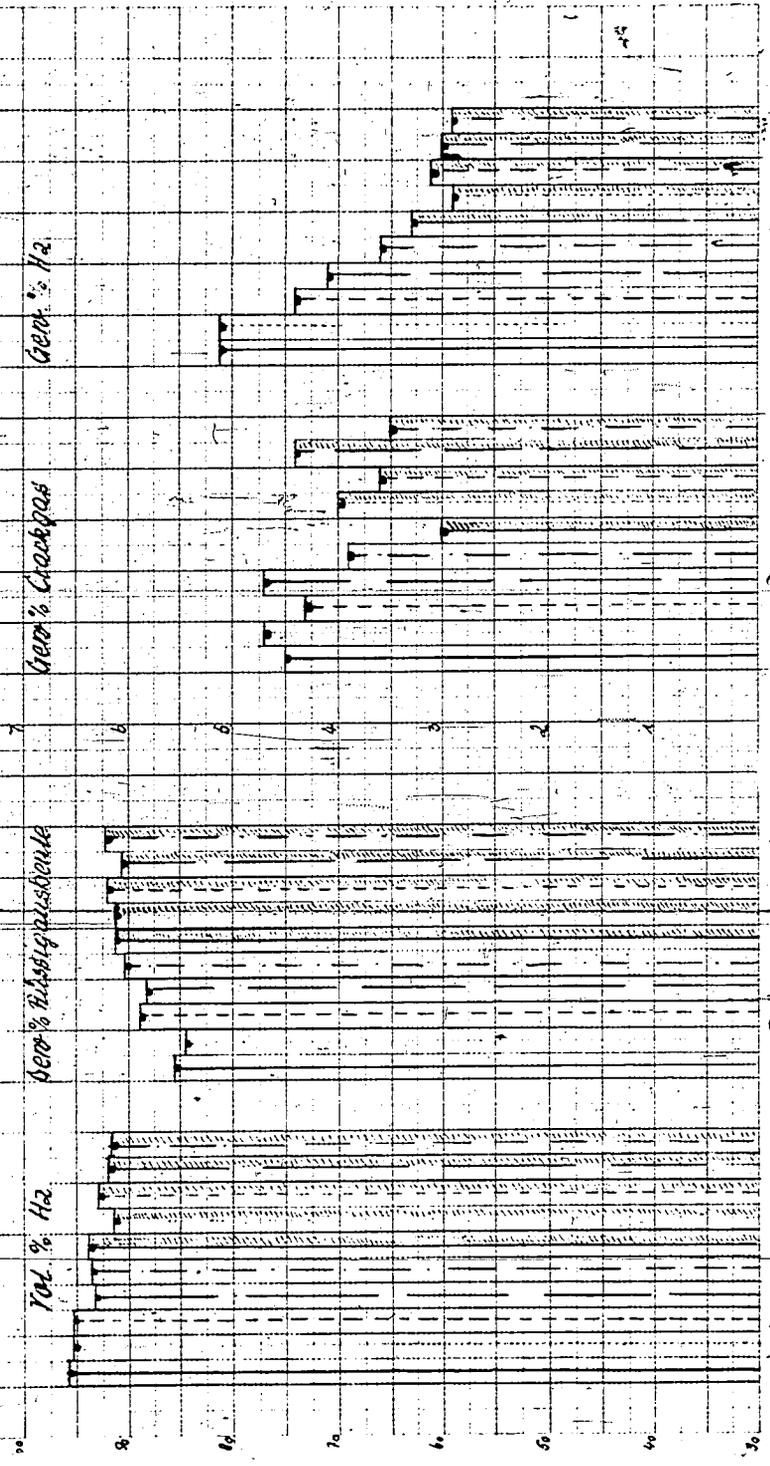
000133

100% H<sub>2</sub>

100% Nitrogensäure

100% Crookgas

100% H<sub>2</sub>



Reihe 1

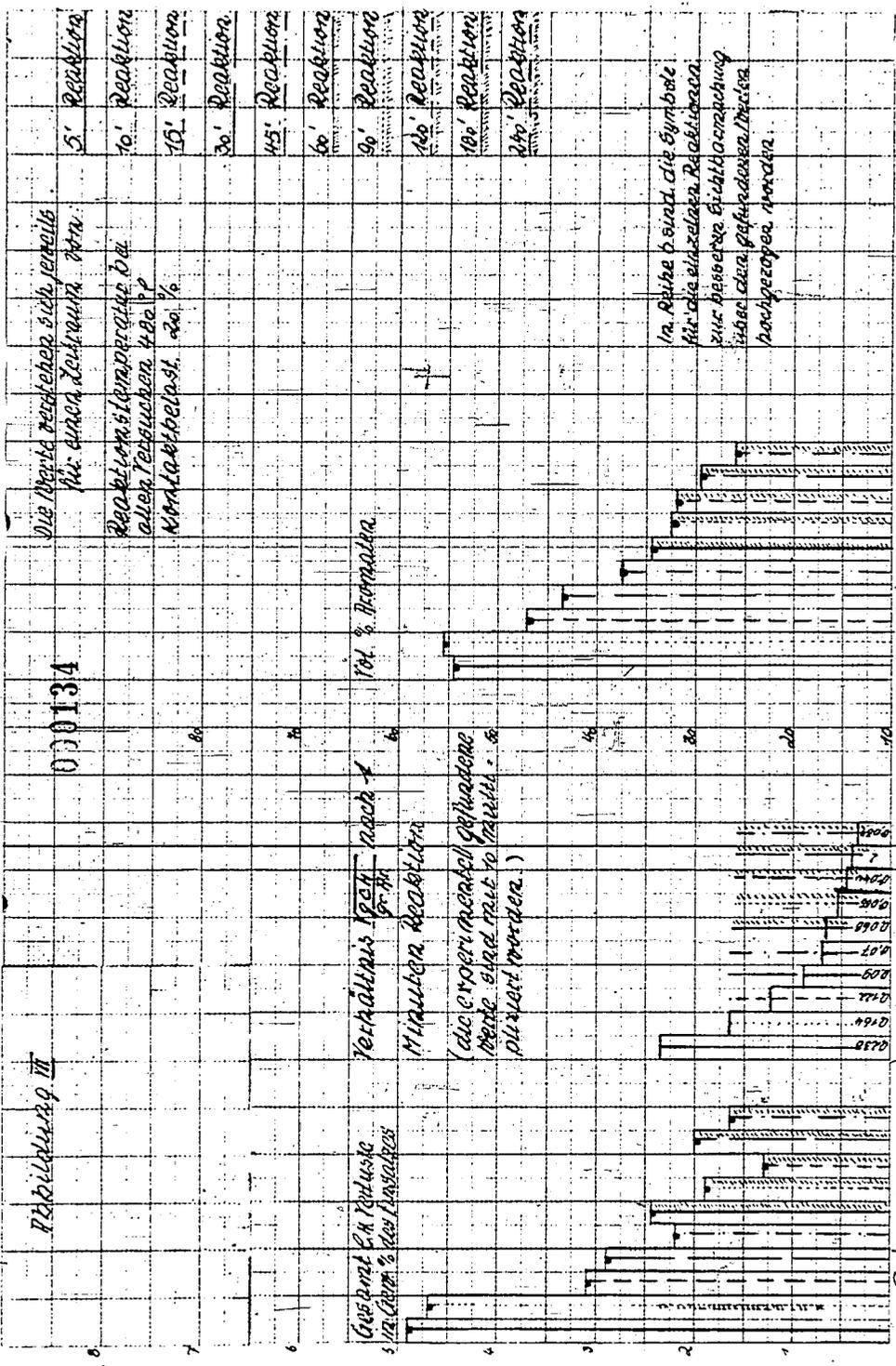
Reihe 2

Reihe 3

Reihe 4

Reihe III

000134



Die Reihe verfährt sich, jeweils für einen Zeitraum von 10 Minuten.

Reaktionssituation bei allen Versuchen 400 g Katalysatorkonz. 20 %

Gesamt EA (ca. %)

Verhältnis  $\frac{EA}{\text{Katalysatorkonz.}}$  nach 100 % Promoten

Min. EA (ca. %)  
(die erreichten EA-Werte sind nach 100 % Promoten zu erwarten)

In Reihe b sind die Symbole für die einzelnen Reaktionen zur besseren Bildgestaltung über die Referenzreihenfolge nachgelesen worden.

Reihe 5

Reihe 6

Reihe 7

000135

Abbildung IV

I. jeweils in 5' gebildete Promatarmenge bis 240' Reaktion bei 480° nach 20 Tot-% Flüssigkeit  
 II. jeweils in 5' gebildete Kohlenstoffmenge bis 240' Reaktion ... Meßpunkte x 100  
 III. Quotient  $\frac{V_{g, CH_4}}{V_{g, H_2}}$  nach 3' Reaktion für die durch gebildete Promatarmenge ... Meßpunkte x 100  
 IV. Quotient  $\frac{V_{g, CH_4}}{V_{g, H_2}}$  für je 5' Reaktion bis 240' Werte aus Tab. II Reihe 74 ... Meßpunkte  
 (III) bei 240' Reaktion nach je II

Katalysat - 784,300 g/ml  
 Reaktionszeitpunkt 480 °C  
 20 Tot-% Ablastung

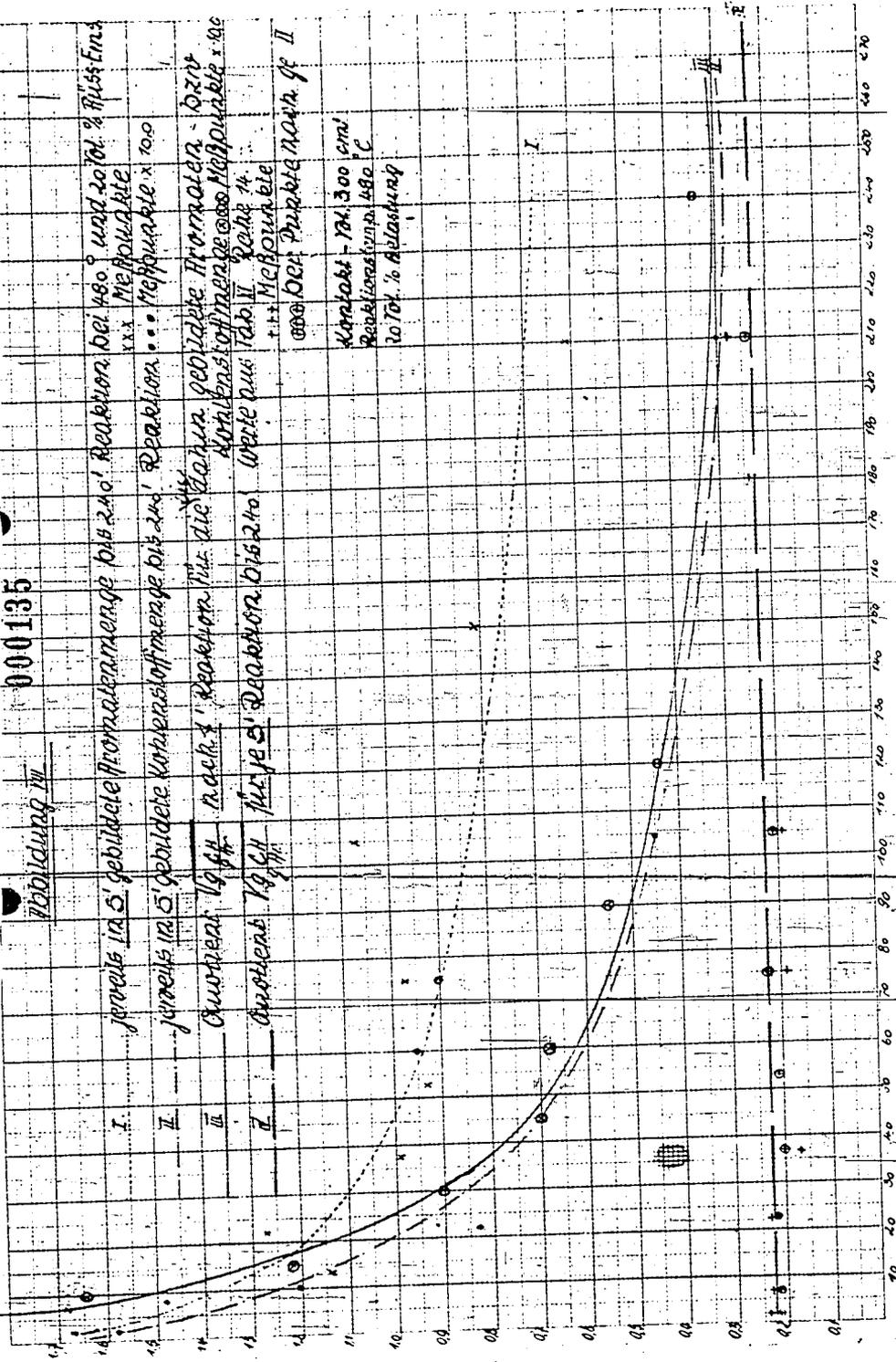
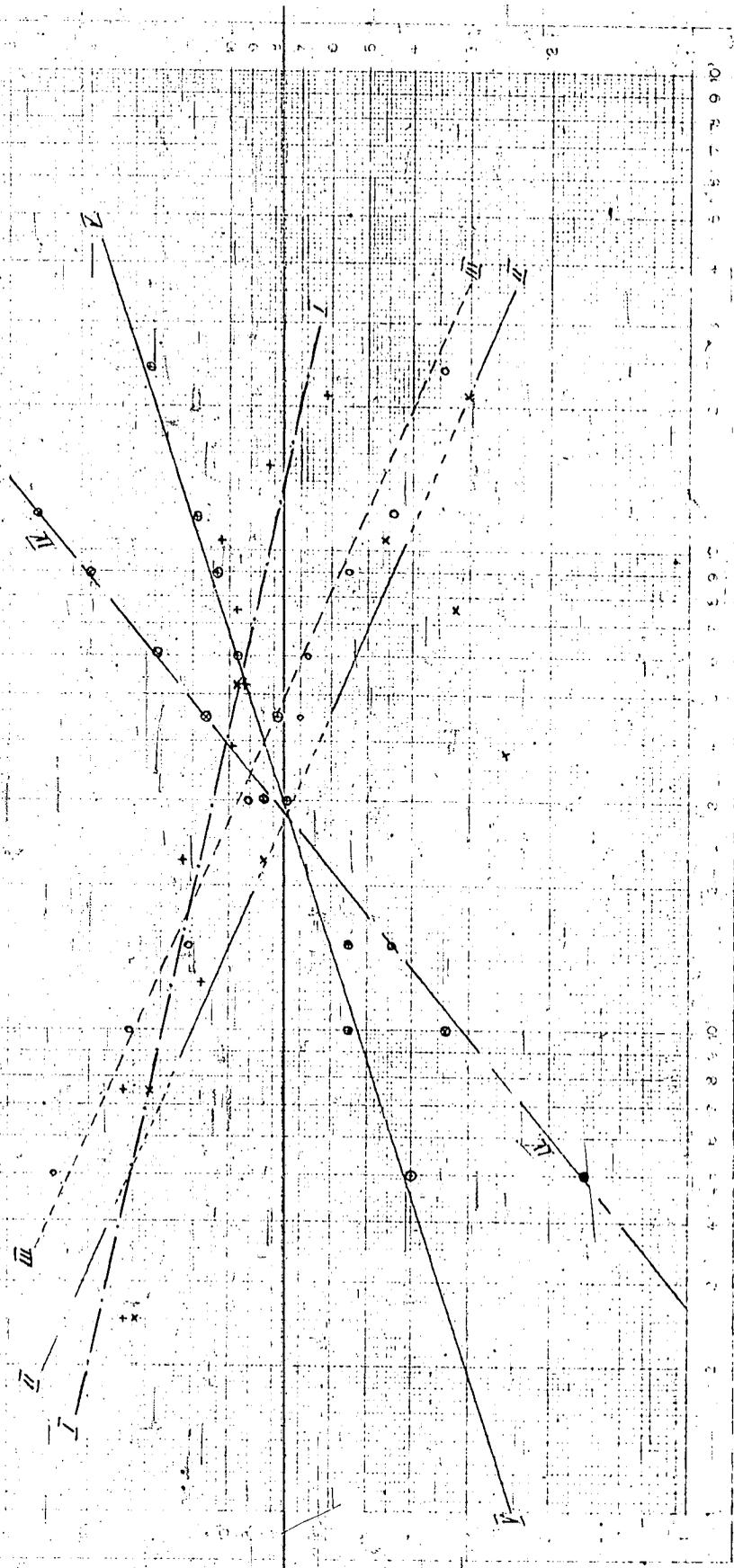


Abbildung 9.

- I. ————— jeweils in 5' gebildete Homolaktar-menge bis zu 'Reaktion' + + + Messpunkte x 10
- II. ————— jeweils in 5' gebildete Kohlenstoffmenge bis zu 'Reaktion' x x x x Messpunkte x 100
- III. - - - - - Quotient  $\frac{I}{II}$  nach 4' Reaktion für die bis dahin gebildete Homolaktar x 10  
und Kohlenstoffmenge o o o o Messpunkte
- IV. ————— gr. H<sub>2</sub> mit zunehmender Reaktionsdauer o o o o Messpunkte x 10
- V. ————— gr. CH mit zunehmender Reaktionsdauer o o o o Messpunkte x 10

Krautabtmenge 280 cm<sup>3</sup>  
Krautabtmbelast. 20 bis 1%  
Reaktionstemp. 450°



~~000137~~

Tabelle 9a.

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

Reakt. Temperatur:  $480^{\circ}$  Reaktionszeiten von 5 bis 240 Min.

$$\text{Formel IV: } m = \frac{R^{3,03} + (490-R)^2}{10^9} \quad (R = \text{Reakt. Temp. in } ^{\circ}\text{C})$$

für  $480^{\circ}$  also:

$$m = \frac{R^{3,031}}{10^9} = 0,154$$

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

Reaktions- dauer in Min.	Aromatengehalt in Vol.-% im 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	5,3	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

000138

Anlage zum Bericht J. - R. 42/5/10  
vom 8. Mai 1942.

Tabelle 9 b.

Feststellung der Quotienten  $\frac{VK}{AR}$  bei 470° und 60 Min. Reaktion bei verschiedenen Kontaktbelastungen bzw. verschiedenen Aromatgehalten im Flüssigprodukt. Kontakt-Brookemischung 1:2.

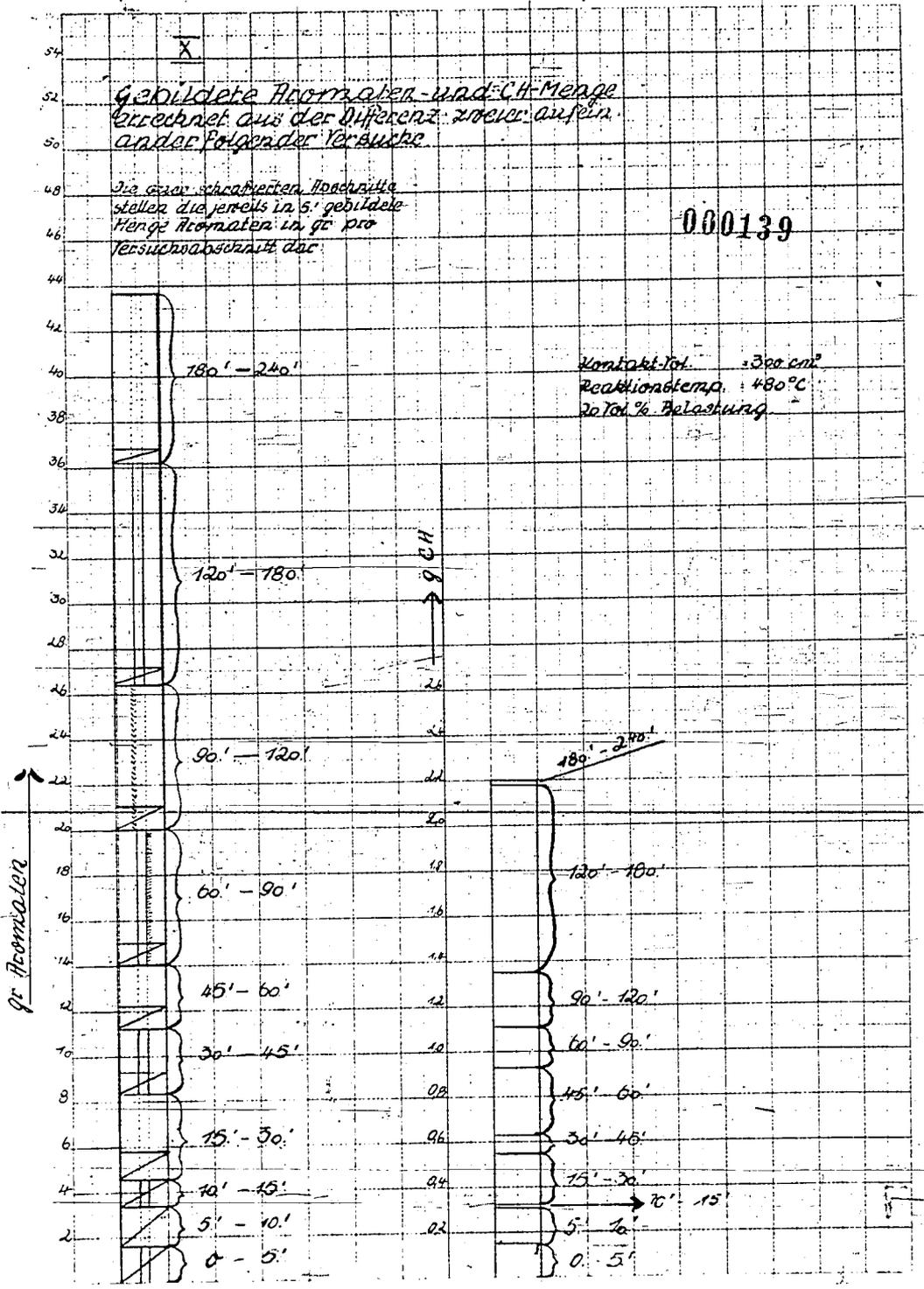
Vol. Arom.	in Gew.	bei 1000g Minutz. also hiervon für Aromaten	Die GK-Menge beträgt in diesen Fällen	$\frac{VK}{AR} \cdot 10^2$ berechnet				
10	20	30	40	50	60	70	80	
97	24,5	92	79	67	85	82	78	
970 g	945 g	920 g	870 g	870 g	850 g	820 g	780 g	
120 g	225 g	320 g	406 g	465 g	555 g	614 g	650 g	
8,0 g	18,5 g	33 g	53 g	78 g	110 g	145 g	190 g	
2,63	4,3	5,74	7,3	8,8	10,4	12,0	13,6	
2,35	1,69	1,82	1,80	1,61	1,82	1,93	2,08	

Zur Vergleich seien einige exp. unter obigen Bedingungen gefundenen Werte angegeben:

Vol. Arom.  
 $\frac{VK}{AR} \cdot 10^2$  gefunden

11,5 20 26,5 44 45  
2,60 2,02 1,95 2,12 1,69

Die ersichtlich zeigen die experim. gefundenen Werte eine nicht unerhebliche Abweichung von den errechneten Zahlen. Es dürfte dies auf unvermeidliche Versuchs- und Analysenfehler zurückzuführen sein. Zu beachten ist noch, dass bei Bestimmungen des Quotienten  $\frac{VK}{AR}$  die Werte der Einzelversuche zweckmässig auf die gleiche Einsatzmenge (z. B. 1000 g oben links) umzurechnen sind.



Anlage zum Bericht J. Nr. 27 / 5.10 v. 6. Teil 1942.

000140

1.6.6.11.9.11

Ort, Reakt. Dauer in Min.	Zahl d. Reakt. pro h. pro h. auch	Konzentration nach Kontakt des Katalysators. U: 0 0 0	Ingenieur, Verl. d. Vers. u. Ausw. (Effiz.) zu Sollkonzentration	Zeit nach Kontakt, U: 0 0 0	U. Vers. unter sonst. gleichm. reakt. Spalt. Katalysator	Also werden (U) Reakt. fertig gestellt / Reaktion	Als off. Reaktor zur Folge weitergeleitete Reakt. Intervalle (siehe 1) werden also fertig gestellt	Innen- u. d. Reaktoren Intervalle werden pro 2 Min. fertig gestellt	U. d. Reakt. pro 5 Min. ref. ber.					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
5 Min.	2,9	7,3	3,7 + 0,5		25,1	2,37	5 Min.	0,159	1,07	1,07	1,57	0,152	0,230	0,216
10 Min.	4,2	4,1	7,1 + 3,3		50,2	4,33	10 Min.	0,306	1,63	1,63	1,63	0,147	0,229	0,215
15 Min.	5,1	3,5	0,7 + 2,5		50,0	5,02	15 Min.	0,303	1,14	1,14	1,14	7	•	•
30 Min.	5,5	6,4	1,7 + 2,2		50,0	6,55	30 Min.	0,555	3,61	3,61	1,27	0,033	0,277	0,277
45 Min.	12,2	7,4	0,5 + 1,0		15,2	7,51	45 Min.	0,432	2,97	2,97	0,59	0,020	0,169	0,20
60 Min.	15,5	10,3	0,2 + 1,0		10,0	11,12	60 Min.	0,916	2,81	2,81	0,83	0,055	0,330	0,267
90 Min.	15,7	10,1	0,02 + 1,0		10,0	11,1	90 Min.	1,11	0,65	0,65	0,97	0,022	0,135	0,275
120 Min.	15,5	5,9	0,4 + 1,0		15,2	8,2 (5,2)	120 Min.	1,37 (1,055)	0,47	0,47	1,08	0,045	0,155	0,214
180 Min.	211	13,5	1,05 + 2,1		20,0	13,8	180 Min.	2,2	1,8 (2,3)	1,8	0,81	1	•	•
240 Min.	170	8,5	0 + 2,1		15,5	8,7	240 Min.	1,3 (2,2)	1,6 (2,4)	1,6	0,81	0,030	0,210	0,24

\*) gepulst als verdünntmilchig 7,9

Die geklammerten Zahlen in Reihe 7, 9 und 11 sind experimentell bestimmt worden, die danebenstehenden Zahlen wurden als wertschätzend eingeschätzt.

Kontaktzeit 200 sec Reaktionsdruck 400 p C 20 Vol.-% Fluorpolystyrol

000141

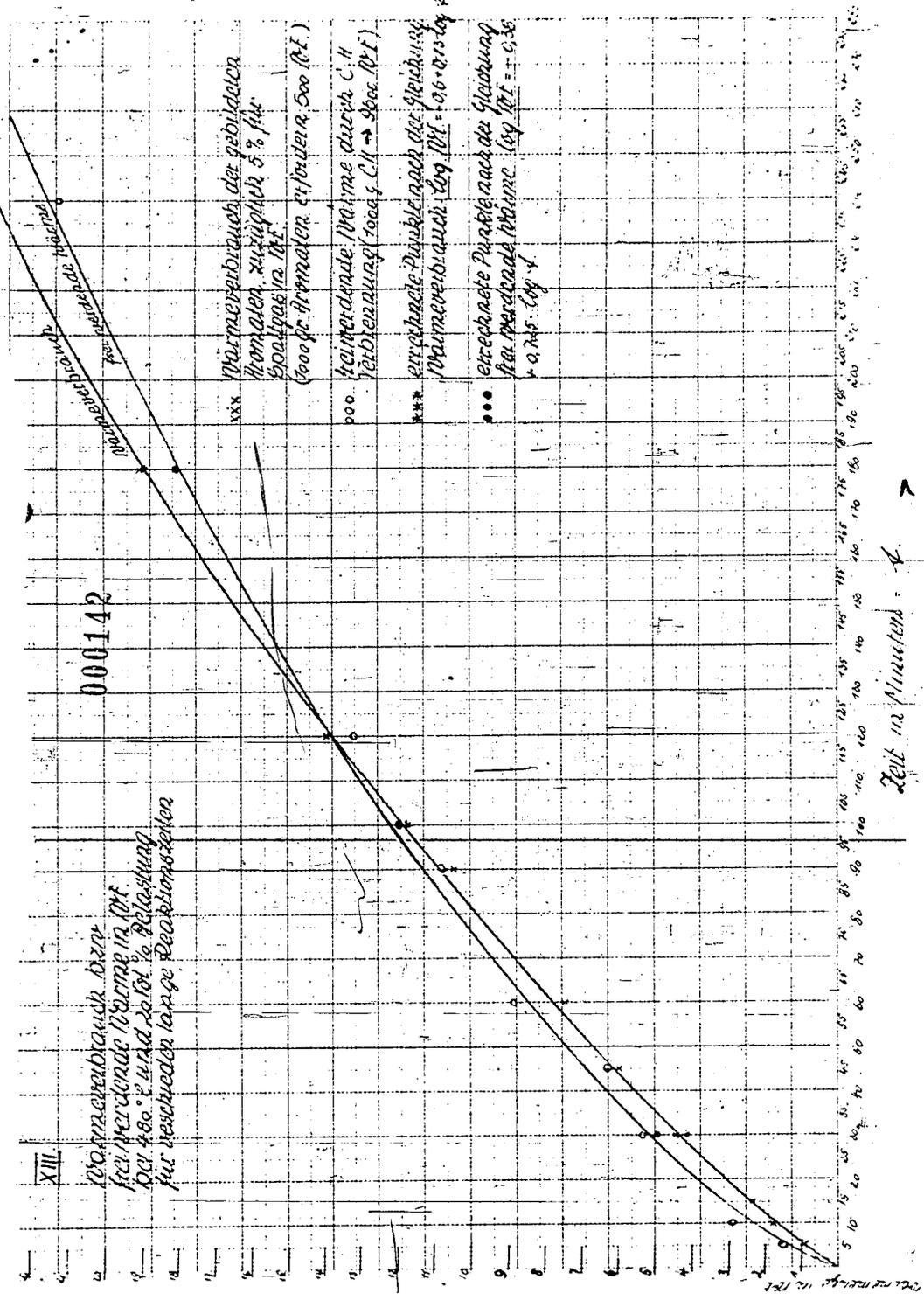
Tabelle 12

Dauer einer Reaktionsperiode (Reaktion und Regenerierung zusammen ausgedrückt in Minuten) bei verschiedenen langer Reaktionsdauer mit Angabe der gebildeten Ammoniakmenge in Gramm. Kontaktvolumen 200 cm<sup>3</sup>, 20 Vol.-% Filtergasrate, 450°C.

Reakt. Dauer in Umlauf Luft	Reagenzdauer in Umlauf Luft	O <sub>2</sub> / h <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> / h <sub>2</sub>	Quotient Reaktions i. Regener. per. i. Kin.	Inerth. 1 Reakt. P. gebildet. Reagenz. st. i. g	Inerth. 1 Reakt. P. gebildet. Reagenz. st. i. g	In 20 Min. gebildete Ammoniakmenge g		V. d. O <sub>2</sub> g/h <sup>2</sup>	Zur Ammoniakgewinnung, frei werd. Reagenz pro Reagenzleistung durch Kohlenstoffe verbrennung	Bemerkungen	
							9	10				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
10	2	6	2	5	27	0,59	3,35	30,7	3,62	4,84	1,76 RE	2,63 RE
30	2	17	2	5	55	1,15	8,3	47,4	3,17	3,70	4,35	5,3
60	2	30	2	5	99	1,94	14,1	45,7	2,97	3,70	7,4	8,8
120	2	55	2	5	184	1,68	28,4	46	2,35	3,33	13,4	12,9
240	2	90	2	5	329	2,7	43,6	43,6	2,25	3,44	22,9	21,5

Stromverbrauch: Luft u. H<sub>2</sub> = 90 l/h  
 Wasserluft = 60 l/h. Kontaktrohr  
 Länge 140 cm; i. s. 18 mm.

In der vorliegenden Tabelle sind für die Stickstofffrischumlagerung jeweils 2 Minuten eingesetzt. Diese Zeit hat sich bei halbtechnischen Versuchen als völlig ausreichend herausgestellt. Aus Sicherheitsgründen beträgt die Umlaufzeit bei Laborversuchen 5 Minuten.



Zeit in Minuten = t

