

700300  
18. November 1940.

Herren Professor Martin  
Dr. Hagemann  
Direktor Alberts  
Dipl.-Ing. von Asboth  
Dr. Rottig ✓

001619

Betrifft: Laborversuche zur Prüfung der Schädigung von Aromatisierungskontakt durch Wasserdampfeinwirkung.

Im folgenden soll kurz über einige im März ds. Js. in Zusammenhang mit den halbtechnischen Versuchen in der LT-Anlage im Laboratorium durchgeführte Aromatisierungsversuche berichtet werden, in denen im wesentlichen die in den LT-Versuchen festgestellten Schädigungen der Kontaktaktivität durch Wasserdampfeinwirkungen (vgl. Bericht vom 30. April 1940) im Laboratoriumsmaßstab nachgeprüft werden sollten.

Der Anlaß zu den Versuchen war zunächst eine Laborversuchsreihe, in der untersucht werden sollte, ob statt der Stickstoff- oder Rauchgasszwischenblasung vor- und nach der Luftbehandlung auch evtl. eine kurzzeitige Ausdampfung des Kontaktraumes mit überhitztem Wasserdampf möglich wäre, ähnlich wie sie bei der katalytischen Spaltung durchgeführt wird. Bei einer normalen Versuchsanordnung, wie wir sie im Laboratorium benutzen, wurde statt der sonst üblichen  $N_2$ -Ausblasungen auf Reaktionstemperatur vorgewärmer Wasserdampf mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 - 20 cm/sec. verwendet. Dabei zeigte sich, in mehreren Versuchsreihen reproduzierbar, ein sehr starkes Absinken der Kontaktaktivität. Der Aromatengehalt des Flüssigproduktes fiel beispielsweise von 57 Vol.-% schon in der ersten Reaktion nach der Wasserdampfblasung auf 26 Vol.-% und in der zweiten Reaktion sogar bis auf 18 Vol.-% ab. Wurde anschließend wieder unter "normalen" Bedingungen, d.h., in der üblichen Weise mit  $N_2$ -Ausblasung, weitergefahren, so erholte sich die Kontaktaktivität im Laufe von 6 - 7 Reaktionen zunächst wieder bis zum alten Wert. Interessant ist der Vergleich der Aus-

00307  
001629

Reaktionszahlen bei einem normalen Versuch und einem wasserdampfgeschädigten Versuch:

	Temp.	Vol.-% Einsatz	Vol.-% Aromaten	Gew.-% Flüssig- ansbeute	Crack- gas	H <sub>2</sub>	CH
Normale Bedingungen	480°	20	57	87	6	5	2
Mit Dampf geschädigt	480°	20	21	91,5	4	2	2,5

Man erkennt, das die Kohlenstoffbildung trotz des erheblich geringeren Aromatengehaltes sogar noch etwas erhöht ist. Durch Temperatursteigerung konnte bei Beibehaltung der Wasserdampfeinwirkung der Aromatengehalt erhöht werden:

	Temp.	Vol.-% Einsatz	Vol.-% Aromaten	Gew.-% Flüssig- ansbeute	Crack- gas	H <sub>2</sub>	CH
Mit Dampf 1.-18.Reak.	500°	20	35	81	11	3	5
geschädigt 18.-30."	500°	20	24	83	11	3	3

Die Ansbeuteszahlen wurden dabei aber noch schlechter, und zwar wurde hier nicht nur eine im Vergleich zu normalen Versuchen bezogen auf den gleichen Aromatengehalt wesentlich überhöhte CH-Bildung, sondern auch eine gesteigerte Crackgasbildung des durch Wasserdampfeinwirkung geschädigten Kontaktes beobachtet. Nach insgesamt 30 Reaktionen mit Wasserdampfwischenblasung bei einer Reaktionstemp. von 500° wurde der Versuch erneut unter normalen Bedingungen weitergeführt:

	Temp.	Vol.-% Einsatz	Vol.-% Aromaten	Gew.-% Flüssig- ansbeute	Crack- gas	H <sub>2</sub>	CH
Normale Bedingungen:	500°	20	40	87	7	4	2

Der Aromatengehalt stieg etwas an, die CH- und Crackgasbildung verringerte sich, die ursprüngliche Aktivität konnte jedoch auch nach vielen Reaktionen nicht wieder erreicht werden, der Kontakt hatte Dameruchäden davongetragen.

Die in diesen Versuchen gemachten Beobachtungen tragen wesentlich zur Klärung der damals bei den LT-Versuchen auftretenden Schwierigkeiten bei. Wie auch schon in Bericht vom 30. 4. 40 dargelegt, konnte nämlich die schlechte Aktivität und die erhöhte CH- und Crackgasbildung bei dem im Reaktor der LT-Anlage eingefüllten Kontakt durch die Verwendung von feuchtem Wasserstoff zur Reduktion erklärt werden. In diesem Falle wird, wie in dem Bericht vom 30.4. näher erläutert ist, die Reduktion des Kontaktes stark gehemmt und nur unvollkommen durchgeführt. Bei der anschließenden Reaktion geht dann die Reduktion weiter, es entstehen bei der Reaktion selber größere Mengen Wasser, die die Aktivität des schon schlecht reduzierten Kontaktes noch weiter herabsetzen.

In Laboratoriumsversuchen sollte dieser Effekt reproduziert und gleichzeitig festgestellt werden, ob eine Trocknung des feuchten Wasserstoffs von 20° Dampf-sättigung (18 g H<sub>2</sub>O/M<sup>3</sup>) auf 0°-Sättigung (5 g H<sub>2</sub>O/M<sup>3</sup>), die technisch in verhältnismäßig einfacher Weise noch durch Tiefkühlung des Wasserstoffs durchgeführt werden könnte, genügt. Die Ergebnisse von 3 Versuchsreihen sind in Abb. 1 graphisch dargestellt. Man erkennt, das die Versuche zwar nicht streng reproduzierbar sind, das aber in jedem Falle ein deutliches Abfallen der Kontaktaktivität bei Verwendung von feuchtem Wasserstoff eingetreten ist. Dabei zeigt sich, das die erzielten Aromatengehalte bei dem Versuchen mit bei 0° dampfgesättigtem Wasserstoff höher liegen als bei dem Versuchen mit bei 20° dampfgesättigtem Wasserstoff, das aber ein wesentlicher Unterschied nicht besteht. Ebenfalls ist bei derartig feuchtem Gas ein Unterschied bei der Anwendung verschiedener Strömungsgeschwindigkeiten des Wasserstoffs (10 cm/sec bzw. 30 cm/sec) nicht erkennbar. Die untere Grenze des Feuchtigkeitsgehaltes, bei der noch keine Schädigung der Kontaktaktivität eintritt, wurde in diesen Laborversuchen nicht festgestellt, da die Versuche aus Zeitmangel abgebrochen werden mußten. Sie ist aber auch für den praktischen Betrieb nicht mehr so interessant, da die Trock-

00303

001622

nung nach üblichen Verfahren wie mit Silicagel oder durch Glykolwäsche leicht bis zu solchen Grad getrieben werden kann, daß Schädigungen der Kontaktaktivität nicht mehr eintreten. (Vgl. einen demnächst folgenden Bericht über die weiteren Versuche in der LT-Anlage.)

In der folgenden Tabelle sind die Crackgas- und CH-Werte der in Abb. 1 dargestellten Versuche zusammengefaßt. Die unterstrichenen Zahlen stammen aus den Versuchen mit trockenem Wasserstoff.

Versuchsreihe	Vol. % Aromaten	Gew. % Crackgas	CH
I	35	4,2	2,8
	35	4,2	2,3
	<u>48</u>	<u>1,2</u>	<u>2,8</u>
	30	3,6	3,3
	<u>21</u>	<u>2,7</u>	<u>2,7</u>
	42	6,1	3,1
II	<u>46</u>	<u>7,2</u>	<u>6,0</u>
	30	4,6	5,6
	<u>40</u>	<u>6,8</u>	<u>5,9</u>
	29	4,2	5,6
III	<u>46</u>	<u>2,0</u>	<u>1,2</u>
	31	5,7	2,7

Die Crackgas- und CH-Werte unterscheiden sich kaum, wenn man die entsprechenden Aromatengehalte vernachlässigt. Berücksichtigt man aber, daß bei einem Versuch mit feuchtem Wasserstoff mit nur 30 % Aromatengehalt dieselbe Kohlenstoffbildung wie bei einem normalen Versuch mit 50 % Aromatengehalt auftritt, so erkennt man das völlig andere Verhalten des Kontaktes. Bedenkt man ferner, daß man bei so geschädigten Kontakten zur Erlangung eines höheren Aromatengehaltes, beispielsweise von 45 - 50 Vol. %, wie es für manche Zwecke erforderlich ist, die Temperatur steigern oder den Einsatz verringern müßte, also bei schärferen Bedingungen fahren müßte, was ein Anwachsen der Crackgas- und CH-Verluste zur Folge hätte, so versteht man die schlechten

Resultate der ersten halbtechnischen Versuche in der LF-Anlage, die gegenüber den normalen Laborversuchen ja wesentlich höhere Crackgas- und CH-Werte ergeben hatten.

Bei den Versuchen in der LF-Anlage war damals bei Verwendung von trockenem Wasserstoff zur Reduktion statt des bei 20° dampfgesättigten Kreislaufwasserstoffs zunächst noch keine vollständige Besserung der Resultate erreicht worden. Weiterhin fiel während der Reaktion Wasser an. Die Reduktion war also immer noch nicht genügend weit durchgeführt. Zufriedenstellende Resultate wurden erst erzielt, als die nur 5 Min. dauernde H<sub>2</sub>-Behandlung mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 cm/sec. auf ca. 15 Minuten ausgedehnt wurde. Auch diese Beobachtung sollte durch Laborversuche erhärtet werden. Zu diesem Zweck wurden Versuche mit trockenem Wasserstoff bei Strömungsgeschwindigkeiten von 10 cm/sec. und 30 cm/sec. und bei verschiedenen Reduktionsdauern durchgeführt. In Abb.2 sind die Ergebnisse dieser Versuche dargestellt. Die Reproduzierbarkeit der Werte ist nicht immer sehr schön, doch lassen sich ohne weiteres folgende Ergebnisse ablesen, die in Einklang mit den in der LF-Anlage erhaltenen Resultaten stehen:

- 1.) bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 30 cm/sec. genügt sogar noch eine Reduktionszeit von 2 Min.,
- 2.) bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 cm/sec. sind zur Aufrechterhaltung der gleichen Kontaktaktivität schon mehr als 8 Min., vielleicht etwa 15 Min. erforderlich, bei 8 Min. oder nur 4 Min. Reduktionszeit tritt eine deutliche Verringerung der Aromatenbildung ein.

Dies ist zunächst nicht recht verständlich, da n.B. auch bei 4 Min. Reaktionszeit mit 10 cm/sec. die zur Reduktion des Kontaktes tatsächlich verbrauchte Wasserstoffmenge nicht einmal 10 % der durchgeschickten Menge ausmacht. (Aus den Wasseranfallmengen gerechnet). Eine Erklärung kann vielleicht so gegeben werden: Bei der Reduktion entsteht Verbrennungswasser, das den in die unteren Schichten des Kontaktes eintretenden Wasserstoff anfeuchtet. Der Feuchtigkeitsgehalt

100311

- 6 -

001624

des Wasserstoffs ist aber, wie wir schon oben gesehen haben, ausschlaggebend für den Grad der Reduktion des Kontaktes. Wird also der Wasserstoff mit großer Strömungsgeschwindigkeit durch den Kontakt geblasen, so ist sein Feuchtigkeitsgehalt kleiner als bei der Behandlung mit nur geringerer Strömungsgeschwindigkeit und daher die Zeitdauer der Reduktion des Gesamtkontaktes verschieden. Ob bei Anwendung noch höherer Strömungsgeschwindigkeiten als 30 cm/sec. oder gar selbst bei 30 cm/sec. noch geringere Zeiten als 2 Min. ausreichen würden, wurde in den Laborversuchen nicht mehr untersucht. Praktisch ist diese Frage auch ziemlich belanglos, da, vorausgesetzt, das die Reduktion des gesamten Kontaktes in einer kürzeren Zeit als 2 Min. durchgeführt werden könnte, was sehr unwahrscheinlich ist, Unterschiede von 1 Min. in der Blaszeit keine Rolle spielen würden.

Im Anschluß an die obigen Versuche wurden noch einige weitere Laborversuche ausgeführt, um die Auswirkungen des zur Ausblasung vor und nach der Luftregenerierung in der IT-Anlage benutzten feuchten Rauchgases kennenzulernen. Einmal wurde zu diesem Zweck statt des sonst verwendeten trockenen Stickstoffs bei 20° wasserdampfgesättigter Stickstoff angewendet. Eine Änderung der Resultate konnte in keiner Weise festgestellt werden, es sei denn, daß nach der H<sub>2</sub>-Blasung kurz vor der Reaktion feuchter Stickstoff über den Kontakt gegeben wurde, was sofort ein starkes Absinken der Kontaktaktivität verursachte. Ferner wurde zur Klarstellung einer evtl. durch den CO<sub>2</sub>-Gehalt des Rauchgases bewirkten Schädigung statt Stickstoff Kohlendioxyd zur Zwischenblasung benutzt. Auch in diesem Falle trat praktisch keine Änderung der Aromatenbildung ein. Wurde jedoch kurz vor der Reaktion mit CO<sub>2</sub> geblasen, so konnte ebenso wie bei den früheren Versuchen mit CO<sub>2</sub> als Frühergas bei der Reaktion ein sehr deutliches Nachlassen der Kontakt-

- 7 -

10031/

- 7 -

001625

aktivität beobachtet werden. Bei anschließenden normalen  
Bedingungen stieg die Aktivität auch nur langsam wieder an

 H. H. H. H.

0031

0002

AK 2

1. 1. 1957

2. 1. 1957

3. 1. 1957

4. 1. 1957

5. 1. 1957

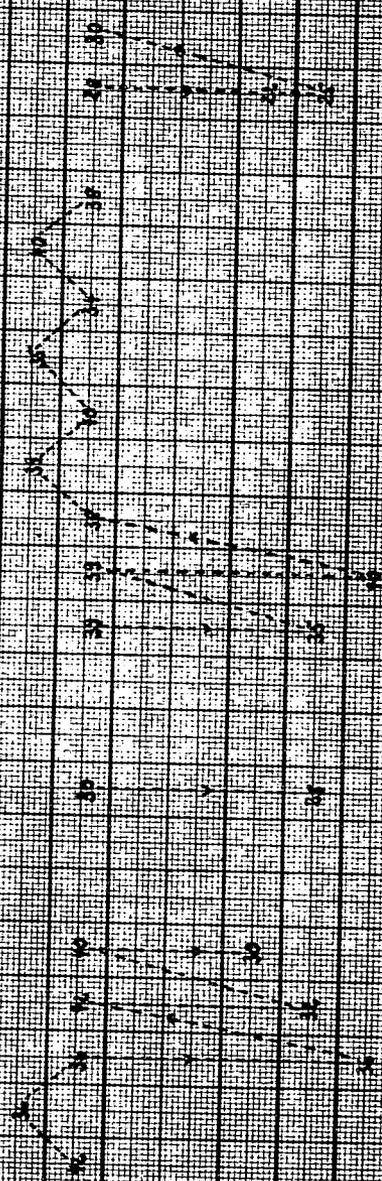
6. 1. 1957

7. 1. 1957

8. 1. 1957

9. 1. 1957

10. 1. 1957



6. 1. 1957



Abb 1

- Taktzeit (Klassenzeit)
- Anz. d. Bauplanstellen pro Klassenzeit
- △ Anz. d. Bauplanstellen pro Klassenzeit

