Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt.HL - Kg/Mm.

299794

den 15. September 1939.

Sekretariat Hg.
Eingang: 17.2.1940
Lfd. Nr. 151

Herren: Professor M a r t i n
Dr. H a g e m a n n
Direktor A l b e r t s
Dipl.-Ing. von A s b o t h
Dr. R o t t i g

G e h e i m !

Betr.: 3.Bericht über die Aromatisierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Der vorliegende Bericht gibt eine Zusammenfassung der seit dem letzten Bericht vom 1.Oktober 1938 durchgeführten Versuche zur Aromatisierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Die Versuche wurden teils im Laboratorium in der früher beschriebenen Versuchsanordnung in Duran-, Sillimanit- oder Porzellanrohren, teils im halbtechnischen Maßstabe ausgeführt. Allgemein wurden folgende Versuchsbedingungen festgelegt:

1.) Die Reaktion wird nur so lange durchgeführt wie der Wasserstoffgehalt des anfallenden Endgases noch über etwa 85 % liegt. Die Reaktionszeiten variieren je nach Ausgangsprodukt und sonstigen Versuchsbedingungen von 30 bis 90 Min.
2.) Die nach Zwischenblasung mit Stickstoff dann durchgeführte Luftbehandlung wird erst beendet, wenn der Kohlensäuregehalt des Regenerierendgases unter 0,5% beträgt, d.h., bis der Kontakt praktisch wieder kohlenstofffrei geworden ist. Die Dauer der Luftbehandlung beträgt bei einer Strömungsgeschwindigkeit von ca. 70 % der Geschwindigkeit, bei der der Kontakt zu "tanzen" beginnt, etwa 5' bis 20'.
3.) Nach wiederum erfolgter Stickstoffzwischenblasung wird mit Wasserstoff, und zwar mit etwa 1/5 bis 1/8 der Luftmenge reduziert.
4.) Der Einsatz an Benzin wird in "Vol.%" , bezogen auf Kontaktvolumen, Flüssigbenzin und Reaktionsstunde, angegeben.

A 5 50000 XI.38

Durchschrift

10 Vol.% Einsatz bedeutet also z.B. 10 ccm Flüssigbenzin pro 100 ccm Kontakt pro 60' Reaktion. Die Einsatzmenge variiert von etwa 10 Vol.% bis 30 Vol.%.

Die Probenahme und Untersuchung des bei den Versuchen anfallenden Benzins und des Endgases wird wie früher durchgeführt. Aus Menge und Kohlensäuregehalt des Regenerierendgases wird entsprechend den Ausführungen auf Seite 22 des letzten Berichtes die gebildete CH-Menge berechnet. Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, diese Gasproben nicht als Dauerproben sondern als Stichproben während einer Luftbehandlung etwa nach dem Schema 0' - 5', 5' - 10', 10' - 15', 15' - 20' zu ziehen.

Die Auswertung der Versuche erfolgt im wesentlichen wie früher. Die nicht als Flüssigprodukt, Gas oder Kohlenstoff nachgewiesenen Substanzmengen werden als "unausgewiesene Verluste" bezeichnet. Wegen der Zufälligkeit dieser Verlustwerte ist die Aufteilung der Produkte ohne Berücksichtigung dieser "unausgewiesenen Verluste" berechnet. Im Gegensatz zu früheren Auswertungen wird jetzt zur besseren Erkenntnis der durch Crackung erfolgten Gasbildung die anfallende Wasserstoffmenge, die zum überwiegenden Teil zwangsläufig auf Grund der Aromatisierungsreaktion und nur zum kleinen Teil bei der Kohlenstoffbildung entsteht, getrennt aufgeführt.

A) Versuche mit Cr_2O_3 - MgO - Kontakten.

Die zu den Versuchen verwendeten Kontakte waren Cr_2O_3-MgO - Kontakte, später Cr_2O_3 - Al_2O_3 - Kontakte und Cr_2O_3-Kontakte ohne Trägermaterial. Über die Herstellung der Kontakte vgl.die Berichte von Dr.Rottig vom 30.August 38 u. 11.Juli 1939.

Der Chromoxyd-Magnesiumoxyd-Kontakt wurde nicht mehr weiter entwickelt. Die mit diesem Kontakt noch durchgeführten Versuche sollten in Fortführung der im 2.Aromatisierungsbericht beschriebenen Versuche, bei denen als Einsatzprodukt im wesentlichen nur reine Kohlenwasserstofffraktionen benutzt worden waren, die Verhältnisse beim Einsatz von breiter geschnittenen Benzinfraktionen klarlegen.

In einer kleinen Versuchsgruppe, die erst später durchgeführt wurde, sollte außerdem noch mal genau festgestellt werden, ob die damals gemachte Beobachtung, daß Kontakte mit etwa 20 bis 30 Gew.% Cr_2O_3 besser arbeiten als solche mit unter 5 Gew.% Cr_2O_3, zutrifft oder ob die früheren schlechteren Resultate mit den letzteren Kontakten vielleicht nur durch eine damals noch nicht so gute Kontaktzubereitung bedingt waren. Die Vergleichskontakte wurden durch Vakk Tränkung von kalziniertem Magnesiumoxyd mit Ammonchromatlösung hergestellt, da Ammonchromatlösung die Magnesiumoxydstücke besser als Chromnitratlösung tränkt. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse dieser Versuchsgruppe. Man erkennt daraus, daß die Kontakte mit geringem Chromoxydgehalt eine schlechtere Aromatisierungsfähigkeit besitzen. Der Aromatengehalt steigt bei Kontakten mit 2% bis 20% Cr_2O_3-Gehalt von 19 auf 38%. Dagegen tritt eine vermehrte Crackgasbildung, wie sie bei den früheren Versuchen beobachtet worden war, nicht mehr auf. Die früheren Kontakte mit wenig Chromoxyd waren im Gegensatz zu den Kontakten mit viel Chromoxyd durch Tränkung mit Chromnitratlösung hergestellt worden und hatten daher wahrscheinlich eine ungleichmässigere Katalysatorbedeckung.

Die mit den durch Tränkung mit Ammonchromat hergestellten Chromoxyd-Magnesiumoxyd-Kontakten mit 20 - 30 Gew.% Cr_2O_3 K_{87}, K_{97} und K_{101} durchgeführten Versuche sind in den Tabellen 2, 3, 4 und 5 zusammengefaßt. Die Kontakte K_{97} und K_{101} unterscheiden sich von K_{87} nur durch eine Zumischung von 5% Kobalt bzw. 5% Co und 0,5% ThO_2. Eine vergleichende Zusammenstellung der Mittelwerte dieser Versuche bringt Tabelle 6. Man erkennt folgendes:

1.) Für die Stärke der Aromatisierung ist es bei gleicher Kontaktbeaufschlagung und Temperatur praktisch gleichgültig, ob man reines Heptan, C_7-Fraktion vom Akohlebenzin mit den Siedegrenzen 85 - 105, Akohlebenzinfraktion 100 - 150, 150 - 200 oder gar die Gesamtfraktion des Akohlebenzins von 100 - 200° einsetzt.

2.) Die bei gleichen sonstigen Bedingungen mit verschiedenem Einsatzmaterial gebildeten Crackgasmengen sind ebenfalls praktisch unabhängig vom Siedebereich des Ausgangsprodukte.

3.) Der einzige Unterschied bei der Verwendung der verschiedenen Benzinfraktionen ist die mit steigender Siedekennziffer steigende Menge an gebildetem Kohlenstoff, und zwar steigt die Menge bei 40 Vol.% Aromaten im Flüssigprodukt entsprechend den Kennziffern 96, 134, 180 von 3% auf 5% und 8,5%. Die Fraktion 100 - 200, die ein Gemisch der Fraktionen 100 - 150 und 150 - 200 darstellt, hat als Mittel aus 5% - 85% eine CH-Menge von 6,5%.

4.) Es ist daher also vollständig gleichgültig, ob man zur Aromatisierung der Akohlebenzinfraktionen 100 - 200 diese ohne weitere Vorbehandlung oder nach Zerlegung in enggeschnittene Fraktionen einsetzt. Dieses Ergebnis widerlegt die Anschauungen von Franz Fischer und H.Koch, die eine Aromatisierung des Akohlebenzins nur für möglich halten, wenn enggeschnittene Fraktionen verwendet werden. Die abweichenden Ergebnisse Fischers und Kochs sind nach unserer Ansicht auf die Unvollkommenheit der im Kaiser-Wilhelm-Institut verwendeten Kontakte zurückzuführen und ferner darauf, daß sie bei allen Versuchen mit Wasserstoff als Trägergas gearbeitet haben.

5.) Wie ein Vergleich der Versuche H 333, H 337 und H 338, bei denen vollständige hydrierte Benzine eingesetzt wurden, mit den entsprechenden Versuchen mit unhydrierten Benzinene der Tabelle 4 zeigt, hat eine vorherige Hydrierung der Akohlebenzinfraktion keine Bedeutung. Abweichende Ergebnisse dagegen wurden mit unraffinierten Crakbenzinfraktionen erhalten. Der Diolefingehalt dieser Fraktionen führt zu vermehrter Kohlenstoffabscheidung und allen damit verbundenen Nachteilen. Raffinierte Crackbenzinfraktionen lassen sich jedochnur, wie schon früher nachgewiesen, mit gutem Erfolg aromatisieren.

Figur 1 bestätigt die im Bericht vom 1.10.1938 auf Seite 23 dargelegte Abhängigkeit: Gew.% CH = f.$(CA)^2$, wobei CA die Konsentration der Aromaten im Flüssigprodukt bedeutet.

Der obenerwähnte Unterschied in der Menge des gebildeten Kohlenstoffs beim Einsatz der verschiedenen Benzinfraktionen ist aus der Abbildung klar zu erkennen.

Die Chromoxyd-Magnesiumoxyd-Kontakte haben verschiedene Nachteile. Zunächst liegt die für eine ausreichende Aromatisierung erforderliche Temperatur noch verhältnismäßig hoch. Zur Herstellung von Motorbenzin aus dem Gesamt-AK-Benzin muß die Fraktion 100 - 200, wie später noch ausgeführt wird, nach der Umsetzung etwa 40 Vol.% Aromaten enthalten. Bei Kontaktbelastungen von 10 - 30 Vol.% sind dann Temperaturen von 480 - 500° notwendig. Die Crackgasmenge beträgt dabei ca. 10 Gew.% vom Einsatz. Bei 3% Wasserstoffbildung und 7% Kohlenstoffbildung ist also die Gesamtflüssigausbeute nur etwa 80 Gew.%.

Bei Dauerbeanspruchungen wird das Bild noch schlechter. Schon nach 200 - 300 Reaktionsstunden mit durchschnittlich 30 Vol.% Kontaktbelastung muß die Temperatur zur Aufrechterhaltung der gleichen Aromatisierung auf 520 bis 530° erhöht werden. Die Crackgasmenge steigt auf etwa 20 Gew.%, die Gesamtflüssigausbeute fällt auf 78 Gew.%.

Eine für die Durchführung technischer Versuche unangenehme Eigenschaft der Magnesiumoxyd-Kontakte ist schließlich ihre ziemlich starke Neigung zur Staubbildung. So ist es z.B. kaum möglich, den Kontakt in senkrecht angeordneten Rohren einzubauen, was, wie später dargelegt, gerade bei technischen Versuchen unbedingt erforderlich ist.

B) Versuche mit Cr_2O_3 - Al_2O_3 - Kontakten.

Eine wesentliche Verbesserung in allen diesen Punkten brachte die Verwendung von Cr_2O_3 - Al_2O_3 - Kontakten. Wie bei den Magnesiumoxydkontakten wurden auch hier wieder Katalysatoren angewendet, die etwa 20 - 30 Gew.% Cr_2O_3 enthalten. Durch die Verwendung dieser verhältnismäßig großen Chrommengen gelingt es, einen äußerst festen Kontakt, der selbst nach monatelangem Betrieb noch kaum Staubbildung zeigt, herzustellen.

Mit wenig Cr_2O_3, beispielsweise mit unter 2% ist es dagegen ohne weiteres überhaupt nicht möglich, aus gepulvertem, kalziniertem Al_2O_3 u. Cr_2O_3 einen festen Kontakt zu formen.

Die zu den im folgenden behandelten Versuchen verwendeten Kontakte unterscheiden sich durch die Zumischung von kleinen Mengen verschiedener Aktivatoren:

K_{108} Al_2O_3 von Riedel, calciniert, m.33% Cr_2O_3 (aus wasserhalt.Chromnitrat)

K_{109} wie K_{108} mit Zusatz von 3% Co + 0,5% ThO_2

K_{116} wie K_{108} " " " 10% Co + 1,5% ThO_2

K_{128} wie K_{108} " " " 5% Ni + 0,5% MnO.

Außer diesen Kontakten wurde noch eine Reihe weiterer Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakte, die sich hauptsächlich durch die verschiedene Art der Zubereitung des Al_2O_3 unterscheiden, untersucht. Dr.Rottig wird über die Ergebnisse dieser Kontaktprüfversuche berichten (vergl. dazu auch den Bericht von Dr.Rottig vom 11.7.1939).

I. Laborversuche in Duranglas- u. Sillimanitrohren.

Die Unterschiede zwischen den Kontakten K_{109}, K_{116} und K_{128} sind nur geringfügig, so daß alle mit diesen Katalysatoren im Laboratorium in der üblichen Weise durchgeführten Versuche bei der Beurteilung zusammengefaßt werden können. In Abb. 2 sind die Versuchsergebnisse mit der AK-Benzin-Fraktion 100 - 200 von der Normaldrucksynthese und mit der A-Kohlebenzinfraktion 80 - 200 von der Mitteldrucksynthese, in Abb.3 die Versuchsergebnisse mit der A-Kohlebenzinfraktion 85 - 105 bzw. 90 - 100 sowie die mit reinem Heptan erhaltenen Werte graphisch dargestellt. Die nicht eingezeichneten Werte "Gew.% H_2" sind leicht aus der Beziehung "Gew.% H_2 = Gew.% Umwandlung - Gew.% Aromaten - Gew.% Crackgas - Gew.% CH zu errechnen. Einige der in den beiden Abbildungen eingetragenen Versuche sind in den Tabellen 7 und 8 ausführlicher aufgezeichnet. Außerdem sind in Tab.9 noch die beim Einsatz von

Oktan bzw. Hexan-Fraktion ermittelten Werte eingetragen.

Ein Vergleich der beiden Abbildungen und der 3 Tabellen läßt folgendes erkennen:

1.) Wie aus Tab.7 hervorgeht, besteht kein Unterschied beim Einsatz von Normaldruckfraktion 100 - 200 oder Druckfraktion 80 - 200.

2.) Ebenso besteht, wie Tab.8 zeigt, außer der vielleicht etwas schwereren Aromatisierbarkeit - es sind 5 - 10° höhere Temperaturen notwendig - kein Unterschied beim Einsatz von n Heptan und der ca. 35% Olefine enthaltenden C_7-Fraktion des A-Kohlebenzins.

3.) Ein Vergleich des für die Oktanfraktion erhaltenen Mittelwertes aus Tab. 9 mit einem aus der Abb.1 für die Heptanfraktion für denselben Aromatengehalt ermittelten Wert ergibt, daß auch hier Übereinstimmung vorhanden ist:

Einsatz	Vol.% Aromat. i.Flüssigprod.	Gew.% Flüssig-produkt	Gew.% Aromat.	Gew.% Crackgas	H_2	CH	Aromaten / Crackgas
Oktan-fraktion	47	86	45	7	3	4	87%
Heptan-fraktion	47	85	45	8	3	4	85%

4.) Die Kurven der Abb. 1 und 2 fallen praktisch zusammen. Das bedeutet, daß die Gesamtfraktionen 100 - 200 bzw. 80 - 200 sich mit denselben Ausbeuten aromatisieren lassen wie die Heptanfraktion oder wie n-Heptan. Im Gegensatz zu den Magnesiumoxyd-Kontakten steigt also bei Verwendung des Aluminiumoxydkontaktes die Menge des gebildeten Kohlenstoffes nicht mit steigender C-Zahl des Ausgangsproduktes. Es ergeben sich z.B. für 42 Vol.% Aromaten im Flüssigprodukt folgende Werte:

Einsatz	Vol.% Aromat. i.Flüssigprod.	Gew. % Flüssig-produkt	Gew. % Aro-mat.	Gew. % Crack-gas	H_2	CH	Aromaten / Crackgas
Heptan-fraktion	42	86	41	7	3	4	85 %
Frakt.100-200	42	86	41	7	3	4	85 %

5.) Die Hexanfraktion dagegen läßt sich, wie Tab. 9 zeigt, sehr schwer und dann auch nur mit schlechten Ausbeuten aromatisieren. Offenbar erfolgt der Ringschluß beim 6er-Ring nicht so leicht. Bei etwa 490° und 20 Vol.% Einsatz ist nur ein Aromatengehalt von ca. 25 Vol.% zu erreichen. Gleichzeitig sind aber schon 12 Gew.% Crackgas und trotz des niedrigen Aromatengehaltes schon Kohlenstoffverluste von 5 Gew.% zu verzeichnen.

Gegenüber den mit den Magnesiumoxydkontakten erzielten Ergebnissen kann folgendes festgestellt werden: Bei gleichem Einsatzprodukt und gleicher Kontaktbelastung wird die gleiche Aromatisierung schon <u>bei etwa 20 bis 30° tiefen Temperaturen</u> erreicht. Das bedingt eine Verminderung der Crackgasverluste. Durch die unter 4.) schon erwähnte Unabhängigkeit der Kohlenstoffbildung von der Siedelage des Ausgangsproduktes ergeben sich außerdem für die Fraktionen über 100°, hauptsächlich für die Fraktion 100 bis 200, kleinere Kohlenstoffverluste. Die Gesamtflüssigausbeute wird daher gerade bei der Aromatisierung der Fraktion 100 - 200 wesentlich erhöht. Diese Fraktion muß, wie schon früher ausgeführt, auf einen Aromatengehalt von ca. 40 Vol.% gebracht werden, damit sie in Mischung mit der unter 100° siedenden Fraktion des Crackbenzins eine ausreichende Oktanzahl für Motorbenzin ergibt.

Einsatz	Vol.% Aromat. i. Flüssigprod.	Gew. % Flüssig-produkt	Aro-mat.	Crack-gas	H_2	CH	Aromaten Crackgas
Heptanfraktion	41	85		8	3	3	Cr_2O_3MgO
dto.	41	86		7	3	4	$Cr_2O_3Al_2O_3$
AK-Benzinfraktion 100-200	40	80		10	3	7	Cr_2O_3MgO
dto.	40	87		6	3	4	$Cr_2O_3Al_2O_3$

Außer diesen Vorteilen haben die Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakte noch einen großen Vorzug, nämlich eine ausgezeichnete <u>Lebensdauer</u>. Die jetzt laufenden beiden <u>Dauerversuche 3 und 4</u> haben bisher 1600 bzw. 1800 Stunden Reaktionszeit, das sind einschließlich der Regenerierzeit etwa 2300 bzw. 2600 Betriebsstunden. Über ca. 168 gr Kontakt werden

werden stündlich 43 g Benzin aromatisiert; das bedeutet, daß über 1 kg Kontakt bis jetzt ca. 410 bzw. ca. 460 kg Benzin umgesetzt worden sind. Bei beiden Versuchen ist noch keine Ermüdung des Kontaktes festzustellen. Versuch 4) z.B. gibt nach 2600 Betriebsstunden mit der Fraktion 100 - 200 bei einem Aromatengehalt des anfallenden Flüssigproduktes von 40 Vol.% noch immer 87 Gew.% Flüssigausbeute 7 Gew.% Crackgas, 3 Gew.% Wasserstoff, 3 Gew.% Kohlenstoff, obwohl als Produkte neben der meist verwendeten Fraktion 100 - 200 auch andere Fraktionen wie C_6-,C_7-oder C_8 Fraktionen eingesetzt wurden. Die Dauerversuche I und II ergaben kein so befriedigendes Resultat (vergl. Bericht von Dr.Rottig vom 26.Mai und 7.Juni 39), hauptsächlich wohl deshalb, weil infolge gleichmäßiger Beheizung des gesamten Ofens der im Rohr zuerst liegende Kontakt - wie später noch ausführlich dargelegt - zu schnell inaktiv wurde und schädigend auf die gesamte Umsetzung wirkte. Bei den Dauerversuchen 3 und 4 wurde dagegen auf der Kontaktstrecke eine stufenweise Steigerung der Temperatur durchgeführt, so daß die zuerst liegende Kontaktschicht z.B. 450° und die zuletzt liegende Kontaktschicht z.B. 500° hatte. Dadurch kann eine vollständig gleichmäßige Beanspruchung des Gesamtkontaktes und damit eine wesentliche Erhöhung der Kontaktlebensdauer erreicht werden.

II. Halbtechnische Versuche in Sichromalrohren.

Die Versuche, die mit dem Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakt im Laborversuch erhaltenen guten Resultate auch in etwas größerem Maßstabe im halbtechnischen Betrieb zu reproduzieren, mißlangen zunächst. Diese ersten halbtechnischen Versuche waren in genauer Kopie der Laborversuche durchgeführt worden. Statt des Rohres aus Duranglas im elektrischen Ofen wurden jetzt entsprechend größere Rohre aus Sichromalstahl benutzt, die in der gleichen waagerechten oder schwach geneigten Anordnung in elektrisch beheizten Öfen eingebaut waren. Die dabei erzielten Umsetzungen waren nur sehr gering. Selbst bei weit höheren Temperaturen konnten die im Laborversuch erhaltenen Aromatengehalte nicht erreicht werden. Außerdem waren

Kohlenstoff- und Crackgasbildung infolge dieser höheren Temperatur wesentlich erhöht.

Die Versuche hatten erst Erfolg, als mit senkrecht gestellten Rohren gearbeitet wurde. Offenbar war also der Grund für das schlechte Arbeiten der Kontakte in weiten waagerechten Rohren, die infolge Setzens der Kontakte eingetretene Bildung eines Hohlkanals an der höchsten Stelle des Rohres, durch den dann die eingesetzten Produkte ohne wesentliche Berührung mit dem Kontakt hindurchströmen.

Bei den Versuchen mit senkrecht gestellten Sicromalrohren wurde außerdem statt der elektrischen Beheizung eine Dampf- bzw. Rauchgasbeheizung durchgeführt. Das Sicromalrohr war zu diesem Zweck von einem in mehrere Abschnitte unterteilten Mantel umgeben, durch den große Mengen Dampf- oder Rauchgas, die durch automatische Temperatursteigerung auf entsprechende Temperaturen vorgewärmt wurden, geleitet wurden. Auf diese Weise sollten die bei der Luftregenerierung des Kontaktes freiwerdenden Wärmemengen nach Möglichkeit abgeführt werden. (Vergl.Abb.4)

Als Material für die Kontaktrohre wurde, wie schon oben erwähnt, Sicromalstahl, und zwar Sicromal 12, verwandt, da dieser Stahl von allen eisenhaltigen Materialien die besten Ergebnisse im Leerrohrversuch gezeigt hatte (vergl. Bericht von Dr.Rottig über Leerrohrversuche vom 11.7.39). Die später mit Kupferrohr erzielten guten Ergebnisse waren damals noch nicht bekannt. Die Länge der Rohre betrug etwa 1,50 m, die lichter Weite der Rohre meist 32 mm. Ein Versuch in einem Rohr von 50 mm lichte Weite verlief ungünstig, vor allem wohl, weil die Regenerierungswärme hier zu schlecht abgeführt werden konnte und die Temperaturerhöhung des Kontaktes während der Regenerierung daher zu groß wurde.

Abb.5 bringt die Versuchsergebnisse mit senkrecht stehendem Sicromalrohr von 32 mm lichte Weite beim Einsatz der Fraktion 100 - 200 der Normaldrucksynthese. Man erkennt beim Vergleich der Kurven der Abb. 2 und 5, daß kein wesentlicher Unterschied mehr zwischen den Ergebnissen der Laborversuche und der halbtechnischen Versuche in Sicromalrohr besteht. Die Flüssigausbeuten sind bei gleichem Aromatengehalt etwas

niedriger, etwa entsprechend den Werten

	Vol.% Arom.	Gew.% Flüssig.	Crackg.	H_2	CH
Laborversuch	40	87	6	3	4
Sicromalversuch	40	85	7	3	5
Laborversuch	50	84	7	3	6
Sicromalversuch	50	82	8	3	7

Die Erhöhung der Kohlenstoffverluste ist ohne weiteres aus den Ergebnissen der Leerrohrversuche verständlich. (Unterschied Glas - Sicromal). Die Erhöhung der Crackgasmenge kann ihren Grund darin haben, daß infolge der gegenüber den Laborversuchen etwas weiteren Rohre während der Regenerierung eine größere Temperaturerhöhung eintritt, die zu Beginn der Reaktion vielleicht noch nicht ganz ausgeglichen ist.

III. Halbtechnische Versuche in mehreren mit beheizten Sicromalrohren.

Nachdem festgestellt worden war, daß die halbtechnischen Versuche in Sicromalrohren dieselben oder doch nur unwesentlich schlechtere Ergebnisse wie die früheren Laborversuche hatten, war für die technische Weiterentwicklung des Verfahrens die Frage nach der Rohrweite und Rohrlänge zu klären. Wie schon oben kurz erwähnt, scheinen wegen der Schwierigkeiten, die Regenerierungswärme genügend rasch abzuführen, Rohre bis zu höchstens 1,5 Zoll lichter Weite noch ohne Schädigung des Kontaktes durch übermäßig hohe Temperatursteigerungen anwendbar zu sein. Zur Beantwortung der Frage nach der Rohrlänge war es vor allem wichtig, über den Verlauf der Umsetzung auf der Länge der Kontaktschicht orientiert zu sein. Schon früher war die Beobachtung gemacht worden, daß die Temperatursteigerungen des Kontaktes bei der Regenerierung nicht auf der ganzen Länge des Kontaktes gleichmäßig erfolgten, sondern ganz besonders stark am Anfang der Kontaktschicht auftraten. Andererseits war aber festgestellt worden, daß die diese Temperaturerhöhung verursachende Kohlenstoffablagerung in erster Annäherung proportional dem Quadrat der Aromaten-

bildung ver-läuft. Es lag also nahe, anzunehmen, daß die Aromatisierung in den ersten Schichten des Kontaktes besonders stark und in den letzten Schichten vielleicht nur noch sehr schwach ist, d.h., daß der Kontakt im wesentlichen nur in den vorderen Schichten arbeitet.

Auch aus theoretischen Gründen mußte diese in der Länge der Kontaktschicht ungleichmäßig verlaufende Umsetzung gefolgert werden. Für monomolekulare Reaktionen ist die Bildungsgeschwindigkeit der entstehenden Substanz durch die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)$$

gegeben, worin x die jeweilige Konzentration des entstehenden Stoffes, t die Reaktionszeit, k eine Konstante und a die Anfangskonzentration der Ausgangssubstanz bedeutet. Nach Integrierung geht diese Beziehung in die logarithmische Funktion $x = a\,(1 - e^{-kt})$ über.

Auf unsere Verhältnisse übertragen, würde das zunächst folgendes bedeuten: Bei gleicher Reaktionszeit t und derselben Konstante k, also bei gleichen Versuchsbedingungen und bei gleicher Kontaktaktivität ist die Konzentration der gebildeten Aromaten x abhängig von der Konzentration der anwesenden Paraffinkohlenwasserstoffe. Beim Einsatz von aromatenfreiem Produkt, d.h., bei a = 100 sei z.B. ein Produkt mit 35% Aromaten, d.h. mit x = 35 angefallen. Rechnerisch kann man jetzt den Wert für das Produkt "k . t" und daraus für ein anderes Einsatzprodukt, also für ein anderes a die Konzentration x der neugebildeten Aromaten bestimmen. Einfacher führt die graphische Abbesung aus Abb.6 zum Ziel.

Zur Prüfung dieser Annahmen wurden 3 Versuche durchgeführt, die unter genau denselben Bedingungen mit Einsatzprodukt gefahren wurden, dem steigende Mengen Aromaten beigemischt worden waren. Leider stellte sich heraus, daß der Kontakt nach Abschlußder Versuche stark gelitten hatte, ergab zu Beginn mit aromatenfreiem Einsatzprodukt 35 % Aromaten, nachher nur noch 28% Aromaten. Bei der Bestimmung von "k . t" aus Abb.6 wurde deshalb für a = 100 beim 1.Versuch x = 35, beim 3.Versuch x = 28 und beim 2.Versuch das Mittel x = 31

eingesetzt. Die folgende Tabelle bringt den Vergleich der nach Abb.6 "berechneten" Werte für die Konzentration der neugebildeten Aromaten im Flüssigprodukt mit den tatsächlich ermittelten Werten. Rechnet man für den letzten Versuch die entstandene Kohlenstoffmenge, die, wie später noch ausgeführt, hier unabhängig von der eigentlichen Reaktion zum großen Teil durch Zerstörung der bereits im Einsatzprodukt vorhandenen Aromaten entstanden ist, als noch vorhandene Aromatenmenge, so ergibt sich statt des Wertes für x = 8 der Wert x = 10.

	berechnet	gefunden
a = 100 - 12	x = 30,5	x = 30
a = 100 - 32	x = 21,0	x = 21
a = 100 - 53	x = 13,0	x = (8) = 10

Die Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Werte beweist die Richtigkeit der theoretischen Überlegungen. Die Differenz beim letzten Beispiel kann vielleicht so gedeutet werden, daß beim Einsatz von Produkt mit hoher Aromatenkonzentration die Umsetzung nicht mehr nur nach dem einfachen Gesetz $x = a\,(1 - e^{-k \cdot t})$ verläuft, sondern dass in diese Gleichung noch ein Korrektionsglied eingeführt werden muß, das die zusätzliche Beanspruchung des Kontaktes durch die Aromaten berücksichtigt.

Denkt man sich nun einen Kontaktofen in verschiedene Teilabschnitte zerlegt, so kann das aromatenhaltige Flüssigprodukt des 1.Abschnittes als Einsatzprodukt des 2.Abschnittes usw. aufgefaßt werden. Die Neubildung von Aromaten in den aufeinander folgenden Abschnitten muß also entsprechend der logarithmischen Kurve abfallen. Zu berücksichtigen ist dabei noch, daß hierbei durch die zunehmende Bildung von Wasserstoff die Reaktionszeit in den letzten Abschnitten kürzer wird und daß dadurch ein noch stärkeres Absinken der Aromatenbildung eintreten muß.

Zur experimentellen Prüfung dieser Überlegungen wurde ein Ofen in Betrieb genommen, der aus 4 etwa 40 cm langen Teilabschnitten (Rohr aus Sicromal 12 von 32 mm l.W.) bestand, die getrennt durch Rauchgas geheizt werden konnten. Durch Einbau

von Siebstücken bestand die Möglichkeit, nach jedem Abschnitt Gas- und Flüssigkeitsproben abzunehmen. (Vgl.Abb.4).

In Abb.7 sind die Konzentrationen der neugebildeten Aromaten im Flüssigprodukt nach den einzelnen Teilabschnitten für 2 Versuche mit der Fraktion 100 - 200 bei 460° und 10 Vol.% Einsatz und bei 470° und 20 Vol.% Einsatz dargestellt (Kurven B). Die Kurven A sind nach Abb.6 aus der Aromatenbildung des 1.Abschnittes bestimmt. Der stärkere Abfall der gemessenen Werte erklärt sich, wie schon oben erwähnt, teils aus der Verminderung der Reaktionszeit in den letzten Abschnitten, teils daraus, daß für die letzten Abschnitte mit höheren Aromatenkonzentration die einfache Beziehung $x = a \cdot (1 - e^{-kt})$ nicht mehr streng zutrifft.

Es steht jedenfalls fest, daß in den verschiedenen hintereinanderfolgenden Abschnitten einer Kontaktfüllung eine recht verschiedene Aromatenbildung eintritt, daß also der Kontakt ganz ungleichmäßig beansprucht wird.

Im Zusammenhang mit den obigen Versuchen konnte jetzt auch über die Bildung kohlenstoffhaltiger Zersetzungsprodukte auf der Kontaktoberfläche nähere Aufklärung gewonnen werden. Im Bericht vom 1.Oktober 1938 war für MgO-Cr_2O_3-Kontakte die Abhängigkeit der abgeschiedenen Kohlenstoffmenge von der Konzentration der Aromaten im Flüssigprodukt graphisch dargestellt worden. Auch bei den Al_2O_3-Cr_2O_3-Kontakten besteht eine ähnliche Beziehung mit dem Unterschied allerdings, daß, wie auch schon auf Seite 7 dargelegt, die Kohlenstoffmenge praktisch unabhängig von der Art des Ausgangsproduktes ist (vgl.Abb.8). Nicht geklärt war die Frage nach der Entstehung der Kohlenstoffmenge, sei es bei der Bildung der Aromaten selbst, also hauptsächlich in den ersten Kontaktschichten, sei es durch die nachträgliche Zerstörung der gebildeten Aromaten, also vor allem in den letzten Kontaktschichten, da dort die Aromatenkonzentration am höchsten ist. Wie schon oben erwähnt, deutete die beobachtete vermehrte Temperaturerniedrigung in den ersten Kontaktschichten auf die erste Annahme

hin. Versuche in dem Ofen mit 4 Teilabschnitten brachten den klaren Beweis. Wie Abb.9 zeigt, die die Ergebnisse der während der Ausbrennung nach den einzelnen Abschnitten gezogenen CO_2-Proben bringt, besteht eine klare Beziehung zwischen Aromatenbildung und Kohlenstoffabscheidung: Dort, wo die größte Aromatenbildung ist, entsteht auch der meiste Kohlenstoff. Es hat also den Anschein, als ob die Kohlenstoffbildung nur gleichzeitig mit der Aromatisierungsreaktion eintritt. In kleinem Maße wird jedoch auch eine nachträgliche Zersetzung der an anderer Stelle gebildeten Aromaten eine Rolle spielen. Das zeigen Versuche, in denen als Einsatzprodukt stark aromatenhaltige Praktionen dienten:

Versuchs-Nr.	Vol.% Aromaten i. Flüssigprodukt vorher	nachher	neugebildet	Gew.% CH Ist	Soll
H 673	32	53	21	3	6, 2
H 676	53	61	8	3	7, <1

Aus Abb.8 müßte man für 21% neugebildete Aromaten ca. 2% CH, für 8% Aromaten <1% CH erwarten. Andererseits würden 53% Aromaten eigentlich ca. 6% CH und 61% Aromaten ca. 7% CH entsprechen. Daß tatsächlich in beiden Fällen 3% CH entstanden, beweist, daß im wesentlichen die Menge der neugebildeten Aromaten ausschlaggebend ist, daß aber bei hohen Aromatenkonzentrationen auch eine teilweise Zerstörung der an anderer Stelle gebildeten Aromaten eintritt.

Die Erkenntnis, daß in einem Kontaktrohr die zuerst liegenden Kontaktschichten wesentlich stärker zur Aromatenbildung herangezogen werden als die später folgenden Schichten und daß auf denselben Schichten daher die Hauptmenge des Kohlenstoffs abgeschieden wird, daß also hier die für die Lebensdauer des Kontaktes schädliche Temperatursteigerung während der Ausbrennung am größten ist, führt zu der Frage, ob es nicht möglich ist, eine gleichmäßige Beanspruchung des

Gesamtkontaktes zu erzielen (vgl. die Bemerkungen über die Dauerversuche auf Seite 9). Wie Versuche in dem in 4 Abschnitte geteilten Ofen zeigten, gelingt dies durch stufenweise Steigerung der Temperatur in den aufeinanderfolgenden Abschnitten. In Abb.9 ist das Ergebnis eines solchen Versuches graphisch dargestellt. Die Temperaturen lagen in den 4 Abschnitten bei 440, 460, 480 und 500°, im Mittel also bei 470°. Man erkennt, daß hier sogar eine kleine Zunahme der Aromatenbildung in den aufeinanderfolgenden Abschnitten eingetreten ist, die durch die etwas willkürliche Steigerung der Temperatur um 20° pro Abschnitt zu erklären ist. Wichtig ist jedenfalls, daß es gelingt, durch stufenweise oder kontinuierliche, richtig bemessene Steigerung der Temperatur in einem Kontaktrohr vom Eintritt bis zum Austritt der Produkte eine gleich starke Aromatisierung in jeder Kontaktschicht und damit zusammenhängend eine gleichmäßige Ablagerung von kohlenstoffhaltigen Zersetzungsprodukten auf dem Kontakt zu erreichen.

Die Festlegung der Gesamtkontaktlänge ist also, abgesehen von anderen Gesichtspunkten, die später noch behandelt werden, von den Temperaturgrenzen abhängig, zwischen denen man die Temperatur steigern kann. Zur Bestimmung dieser Temperaturgrenzen dienten Versuche in dem Ofen mit stufenweise beheiztem Sicromalrohr, bei denen Einsatzmenge und Temperatur varriert wurden. Als Einsatzprodukt diente die AKbenzinfraktion 100 - 200. Abb.10 zeigt die Abhängigkeit des Aromatengehaltes des Flüssigproduktes von Temperatur und Einsatzmenge. Um ein Flüssigprodukt mit 40 Vol.% Aromaten zu erzielen, kann man z.B. mit 10 Vol.% Einsatz bei 445°
20 Vol.% " " 480°
30 Vol.% " " 505° fahren.
Die Temperaturen sind als Mittelwerte aus den 4 Stufen angegeben, 500° bedeutet also z.B. 470, 490, 510, 530°.

Interessant ist das Ergebnis der Abb.11. Man erkennt, daß Flüssig- und Aromatenausbeute bei bestimmter Umsetzung,

also bestimmtem Aromatengehalt des Flüssigproduktes, unabhängig von Temperatur und Einsatzmenge sind; das kommt daher, weil die Kohlenstoffbildung dem Aromatengehalt proportional verläuft und weil die Abhängigkeit der Crackgasbildung von Temperatur und Einsatzmenge praktisch gleich groß ist.

Wie Abb. 11 zeigt, fallen die Ergebnisse bei Temperaturen von 510, 530, 550, 570, im Mittel also bei 540° heraus. Bei diesen Temperaturen erreichen nämlich die Temperaturspitzen bei der Regenerierung zu hohe Werte. Dadurch tritt eine Schädigung der Kontakte ein. Der Aromatengehalt erreicht nicht die erforderliche Höhe (vgl. Abb.11 und 12), und, wie eine Wiederholung desselben Versuchs zeigte, gibt der so geschädigte Kontakt dann später auch höhere Crackgasverluste, so daß die Flüssigausbeute noch weiter fällt (Versuch 2 in Abb.11). Bei Versuchen in Sicromalrohren von 32 mm lichte Weite ist die Höchsttemperatur der untersten Stufe, also auf ca. 550°, die höchste Mitteltemperatur bei 4 Abschnitten auf ca. 520° festgelegt.

IV. Halbtechnische Versuche in Reaktionskammern.

Bei weiteren Rohren liegen diese Grenstemperaturen noch entsprechend tiefer und, wie schon früher erwähnt, können in Rohren mit einem größeren Durchmesser als etwa 2 Zoll selbst bei 10 % Einsatz und Temperaturen von etwa 450° kaum Schädigungen des Kontaktes vermieden werden, da die Ableitung der Regenerierwärme über die Außenwände dort nicht mehr schnell genug erfolgt. Die Umsetzung in Reaktionskammern nach der bisherigen Art durchzuführen, erscheint daher zunächst als völlig unmöglich.

Welche Temperatursteigerungen zu erwarten sind, wenn man die Ableitung der Wärme über die Rohrwände außer Betracht läßt, zeigt Abb.12. Dort sind in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer die für 10 Vol.% und 30 Vol.% Einsatz dann auftretenden Temperatursteigerungen des Kontaktes in °C aufgetragen, wenn man entweder mit Luft oder mit Rauchgas mit 2 % O_2-Gehalt ausbrennt. Dabei ist angenommen, daß

vom Einsatzprodukt 5 % Kohlenstoff gebildet werden, daß nur mit der theoretisch zur Verbrennung dieses Kohlenstoffs erforderlichen, auf 350° vorgewärmten Sauerstoffmenge geblasen wird. Man erkennt, daß beim Ausbrennen mit Luft und 30 % Einsatz, z.B. bei 60 Min. Reaktionszeit, Temperaturerhöhungen von über 560° eintreten würden. Eine Regenerierung mit schwachsauerstoffhaltigen Rauchgasen würde dagegen keine schädlichen Temperaturerhöhungen hervorrufen.

Die Ausbrennung mit Rauchgas hat jedoch verschiedene Nachteile. Zunächst werden natürlich sehr große Gasmengen benötigt und da, wie später noch ausgeführt, die Strömungsgeschwindigkeiten im Kontakt begrenzt sind, würde die Regenerierung eine viel zu lange Zeit in Anspruch nehmen. Ferner ist zu bedenken, daß die Regenerierwärme nur zu einer wenig wertvollen Anwärmung des Rauchgases ausgenutzt werden kann, während andererseits die für die endotherme Reaktion erforderlichen Wärmemengen wieder in den Kontakt hereingebracht werden müssen.

Eine befriedigende Lösung schien durch folgende Überlegungen gegeben. Es sollte versucht werden, durch Einbau des Kontaktes in ein Gitterwerk aus keramischem Material die Gesamtwärmeaufnahmefähigkeit des Reaktionsraumes so zu bemessen, daß durch die freiwerdende Regenerierwärme eine Temperatursteigerung von Kontakt und Gitterwerk nur von ca. 20° eintritt.

Die Regenerierwärme ist abhängig von Kontaktbeaufschlagung, Reaktionsdauer und Größe der Kohlenstoffbildung. Nimmt man an, daß 5 % Kohlenstoff gebildet werden, daß die Ausbrennung mit Luft von Reaktionstemperatur erfolgt, daß also z.Zt. der Ausbrennung keine Wärme abgeführt wird, so errechnen sich beim Einsetzen von 0,2 für die spez. Wärme von Kontakt und Steinmaterial und für die Verwendung von Sillimanitsteinen mit einem Raumgewicht von 2,4 die folgenden Zahlen:

Gesamt-Volumen von Steinmaterial und Kontakt in l bei
1 kg = 1,7 l Kontakt.

Reaktionsdauer Vol.% Einsatz	20'	30'	40'
10 %	2,95	3,8	4,6
20 %	4,6	6,8	8,0
30 %	6,3	8,8	11,3

Vol. % Stein

Reaktionsdauer Vol.% Einsatz	20'	30'	40'
10 %	42	55	63
20 %	63	73	79
30 %	73	81	85

Bei den üblichen Bedingungen von 10 - 20 Vol.% Einsatz und 30' Reaktionsdauer würde das bedeuten, daß ca. 60 - 70 Vol.% Steinmaterial neben 30 - 40 Vol.% Kontakt eingebaut werden müßten. Dabei ist also eine Temperaturerhöhung von 20° während der Regenerierung angenommen. Sollte die beobachtete Kohlenstoffbildung größer oder kleiner als 5 % sein, so würde z.B. bei 3 % Kohlenstoffbildung diese Temperatursteigerung nur 12°, dagegen bei 27 % Kohlenstoffbildung 28° statt 20° betragen.

Für die Durchführbarkeit dieses Verfahrens waren allerdings 2 Fragen zu klären. Erstens mußte durch Experiment festgestellt werden, ob die Überführung der Regenerierwärme auf das keramische Gitterwerk tatsächlich so rasch erfolgt, daß schädliche Überhitzungen des Kontaktes während der Ausbrennung vermieden werden können und zweitens mußte zwischen erforderlicher Reaktionswärme und freiwerdender Regenerierwärme eine einigermaßen gute Übereinstimmung bestehen. Die Versuche zeigten, daß die erstere Schwierigkeit nicht besteht. Die beobachteten Temperatursteigerungen hielten sich praktisch in den berechneten Grenzen.

Die Lösung des zweiten Problems hängt wesentlich von der Menge des gebildeten Kohlenstoffs ab. Nimmt man beispielsweise an, daß, wie bei den üblichen Versuchen mit 40 Vol.% Aromaten im Flüssigprodukt vom Einsatz 45 % aromatisiert werden, 10 % gecrackt werden und 45 % unverändert bleiben und setzt für die Aromatisierungswärme den Wert für Heptan von 500 WE/kg und für die Crackwärme den Wert von 300 WE pro kg ein, so ergibt sich für 1 kg Einsatz eine erforderliche Reaktionswärme von 255 WE. Bei 3, 5 und 7 % Kohlenstoffbildung werden aber 252 WE, 420 WE und 588 WE frei. Bei einer Kohlenstoffbildung von mehr als 3 %, bezogen auf den Einsatz, entsteht also schon mehr Wärme als in der Reaktionsperiode gebraucht wird.

Diese überschüssigen Wärmemengen müssen während der Regenerierung durch Luft- bzw. Rauchgasblasung entfernt werden, da sich andernfalls die Temperatur der Reaktionskammer sehr schnell hochschaukeln würde. Durch Versuche hat sich erwiesen, daß man dabei im wesentlichen nur mit Luft von der Temperatur des obersten Kontaktabschnittes behandeln darf, da sonst diese Kontaktschicht kalt geblasen würde. Während der ersten 2 Minuten der Kohlenstoffausbrennung kann allerdings sogar mit kalter Luft geblasen werden. Es ist auf diese Weise möglich, wenigstens die Überschußwärme der obersten Schichten abzuführen. Sieht man von dieser Möglichkeit ab, so kann man also nur mit etwa 40° Temperatursteigerung der Luft beim Durchtritt durch die Reaktionskammer, entsprechend den Temperaturen der Kontaktschicht von 460° - 500° rechnen. Dann aber benötigt man für die Fälle von 3 %, 5 % und 7 % Kohlenstoffbildung bei 1 kg Einsatz 3,5 cbm, 17,5 cbm und 31,5 cbm Luft zum Abführen der überschüssigen Regenerierwärme. Das aber bedeutet eine erhebliche Verlängerung der Regenerierzeit gegenüber den Versuchsmodellen Rohren, bei denen die Überschußwärme über die Rohrwand abgeführt werden konnte. Die Dauer der Luftblasung hängt von der Kontaktschüttthöhe ab, da die Strömungsgeschwindigkeit der Luft nicht beliebig gesteigert werden kann. Als zulässige Luftströmungsgeschwindigkeit wurde, wie schon früher erwähnt, etwa 30 cm pro Sek., gerechnet unter Temperaturbedingungen des Reaktionsraumes, eingesetzt.

Dabei ist die Raumbeanspruchung des Kontaktes nicht berücksichtigt. Bei Strömungsgeschwindigkeiten von 50 - 60 cm/sec. treten nämlich schon Bewegungen des Kontaktes auf, die zur Zermahlung des Kontaktkornes führen, wenn man durch wagerecht liegende Rohre oder in Reaktionskammern oder senkrecht angeordneten Rohren von unten nach oben bläst. Bläst man dagegen von oben nach unten, so können bei diesen und auch noch bei wesentlich höheren Geschwindigkeiten keine Veränderungen in der Kontaktlagerung beobachtet werden. Trotzdem wurde zunächst die Begrenzung der Luftströmungsgeschwindigkeit von 30 cm/sec. beibehalten, auch schon deshalb, weil bei höheren Geschwindigkeiten ein erheblicher Anstieg des Widerstandes auftritt. Abb.13 zeigt die dann für den Fall von 5 % Kohlenstoffbildung bei 30 cm und 1 m Kontakthöhe für verschiedene Werte von "cm^3 Einsatz bei 1 kg Kontakt" erforderlichen Luftblasezeiten. Die Angabe "cm^3 Einsatz bei 1 kg Kontakt" bedeutet bei 1 l = 1 kg Kontakt das Produkt aus Vol.% Einsatz und Reaktionsdauer, z.B.

ist	10	Vol.% Einsatz	20'	Reaktionsdauer	56,6 cm^3 Einsatz
	10	" "	30'	"	85 "
	20	" "	20'	"	113 "
	20	" "	30'	"	170 " usw.

Man erkennt aus Abb.13, daß sich z.B. bei 1 m Kontakthöhe sehr lange Blasezeiten ergeben, z.B. für 20 Vol.% Einsatz und 30' Reaktionsdauer eine Blasezeit von 170 Minuten. Solche Blasezeiten sind natürlich für technische Verfahren untragbar. Bei Kohlenstoffbildungen von über 3 % muß daher nach einer anderen Möglichkeit gesucht werden. Wie später noch dargelegt, läßt sich eine wesentliche Verkürzung der Blasezeit durch Verwendung des Steinmaterials in Brockenform erzielen.

In den bei uns in der kleinen halbtechnischen Versuchsanlage durchgeführten Versuchen wurden, obwohl die Kohlenstoffwerte weit über 3 % lagen, diese extremen Zeiten nicht beobachtet, da wegen des durch die Kleinheit der Apparatur bedingten schlechten Verhältnisses zwischen Oberfläche und Kontaktraum der Reaktionskammer die Wärmeabstrahlverluste verhältnismäßig stark ins Gewicht fielen.

Für die Durchführung der Aromatisierungsversuche in Reaktionskammern wurde eine kleine halbtechnische Versuchsanlage gebaut. Sie besteht im wesentlichen aus einer Reihe von elektrisch beheizten und automatisch gesteuerten Bleibädern mit Rohrschlangen, die für die Vorheizung der verschiedenen Medien gebraucht werden, und der Reaktionskammer, die ohne zusätzliche Heizung bleibt. Bleibäder und Reaktionskammer stehen in einem großen Kasten und sind vollständig in Schlackenwolle eingepackt. Die übrigen benötigten Apparateteile wie Einsatzbehälter, Benzinpumpe, Kühler, Tiefkühler und Akohleanlage entsprechen den üblichen Ausführungen. Die Schaltanordnung bringt Abb.14. Die Umschaltung der verschiedenen Gase wie Luft, Stickstoff und Wasserstoff erfolgt, wie aus der Abbildung zu erkennen ist, im kalten Teil, und zwar durch geeignete Verkoppelung der Ventile so, daß niemals Luft mit Wasserstoff zusammen einströmen kann. Auch die anderen Schaltventile liegen im kalten Teil der Apparatur, da geringe Undichtigkeiten bei Heißventilen bei der Kleinheit der Apparatur stark ins Gewicht fallen.

Die ersten Versuche wurden in einem zylindrischen Topf von 300 mm lichte Weite und 500 mm Höhe durchgeführt. Der Topf war mit 4 je um 90° gegeneinander versetzten Lagen von Sillimanitplatten 100 mm x 150 mm x 8 mm in der Art des Acetylenofens ausgesetzt. Der Abstand zwischen 2 Platten betrug 8 mm. Das Verhältnis von Plattenvolumen : Kontaktvolumen war ca. 65 % : 35 %. Wände, Planschen und Deckel des Topfes waren aus Eisen, der Kontakt lag auf einem feinmaschigen Eisennetz. Die mit dieser Reaktionskammer erzielten Ergebnisse stimmten, wie schon oben erwähnt, bezüglich der Temperatursteuerung bei der Ausbrennung mit der Rechnung überein. Die Aromatisierung verlief ebenfalls befriedigend. Die Flüssigausbeuten waren allerdings schlechter als bei den Labor-Glas-Versuchen und bei den Versuchen in Sichromalrohren (Einsatzprodukt war die Fraktion 100 bis 200 vom Normaldruckbenzin). Wie folgende kleine Tabelle zeigt, in der die Mittelwerte aus diesen Versuchen mit früher erhaltenen Zahlen verglichen werden, liegt dies vor allem an der starken

Erhöhung der Kohlenstoffverluste, was durch die Verwendung von Eisen erklärt werden kann. (vergl. Bericht von Dr.Rottig über Leerrohrversuche vom 11.7.39).

	Vol.% Aromat.	Flüssig-ausbeute	Gew. % Crack-gas	H_2	CH
Laborversuche	45	85	7	3	5
Sichromal-rohrversuche	45	84	7	3	6
Reaktions-kammer	44	77	8	4	11

Nach Abschluß der Versuchsreihe konnte man feststellen, daß die Deckel stark verzundert waren. Ferner stellte sich heraus, daß etwa die Hälfte der Sillimanitplatten offenbar infolge des Temperaturwechsels zwischen Reaktion und Regenerierung, der wegen der hohen Kohlenstoffbildung etwa 40 - 50° betrug, gesprungen war.

Beim Bau der nächsten Reaktionskammer wurden daher, wie Abb.15 zeigt, die Eisenteile mit gebrannten Sillimanitsteinen verkleidet. Ferner bestand der Einbau aus Porzellanrohren von 14 mm l.W. und 410 mm Länge, in die der Kontakt eingefüllt wurde. Die Rohre waren in einen Sillimanitstein eingesetzt, der auf einer Sichromalhochplatte ruhte. Zwischen die Rohre wurde ungebrannte Sillimanitstampfmasse feucht eingefüllt. Durch vorsichtiges Trocknen wurde die Masse fest. Das Verhältnis von Steinmasse zu Kontakt wurde wiederum auf ca. 65 Vol.% : 35 Vol.% bemessen. Mit dieser Reaktionskammer konnten keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden, einmal, weil die Gasverteilung auch nach Einbau von engen Düsen auf jedes Rohr, Schwierigkeiten bereitete und dann, weil sich die ungebrannte Steinmasse, wie Laborversuche mit dieser Masse zeigten (vgl. Bericht von Dr.Rottig vom 7.9.39), für Aromatisierungsversuche als vollkommen ungeeignet erwies.

A/5 200 000 VI. 39

Durchschrift

Statt der in ungebrannter Stampfmasse eingesetzten Rohre wurden daher für die nächste Reaktionskammer Sillimanitrohrsteine 250 x 125 x 145 mm mit je 21 Bohrungen von 24 mm l.W. verwendet. Acht von diesen Rohrsteinen wurden, wie Abb.16 darstellt, zu einem Ofen mit quadratischem Querschnitt zusammengestellt. Das Verhältnis von Steinmaterial : Kontaktfüllung betrug 67 Vol.% : 33 Vol.%. Der zwischen Stein und Eisenwand übrigbleibende Raum wurde sehr fest mit Asbestschnur ausgestampft. Die beiden aus Eisenblech hergestellten Deckel waren sehr klein gehalten, damit der tote Raum möglichst gering blieb. Die Gasverteilung erfolgte durch ein Prallblech mit 3 mm Löchern in der in der Abb.16 dargestellten Weise. Außerdem war der Raum zwischen Kontakt und Prallblech bei beiden Deckeln mit Sillimanitbrocken von ca. 8 mm Korngröße ausgefüllt. Der Kontakt lag daher nicht mehr wie früher auf einem feinmaschigen Sieb, sondern auf den Sillimanitbrocken. Die mit diesem Ofen durchgeführten Versuche hatten bessere Resultate als die ersten halbtechnischen Versuche in der Reaktionskammer aus Eisen, die mit Sillimanitplatten ausgesetzt war. Wie aber folgende Tabelle zeigt, in der die im Laborglasversuch für denselben Aromatengehalt erhaltenen Werte in Klammern beigefügt sind, ist jedoch vor allem, wenn auch nicht so stark wie früher, wiederum eine Erhöhung der Kohlenstoffbildung zu verzeichnen.

Vol.% Aromaten	Gew.% Flüssigausbeute	Crackgas	H_2	CH
30	90 (90)	4 (5)	2 (2)	4 (3)
44	84 (86)	6 (7)	3 (3)	7 (5)
59	79 (81)	8 (9)	4 (4)	9 (7)

Wir nahmen an, daß das beim Öffnen der Reaktionskammern festgestellte Einwandern von Eisenoxydteilchen vermutlich aus den Eisenvorwärmern in die oberste Kontaktschicht der Grund für die stärkere Kohlenstoffentstehung war, doch ergab sich, daß der nur geringe Eisenoxydgehalt des Kontaktes (20 - 30 mg Eisen pro 100 ccm Kontakt), wie Laborversuche mit diesem Kon-

takt zeigten, keine Erhöhung der Kohlenstoffbildung bewirkte.

Bei diesen erhöhten Kohlenstoffwerten wird natürlich, wie schon früher erörtert, die Luftblasezeit sehr groß. Bei 7 % Kohlenstoffbildung, 20 Vol.% Einsatz, 30' Reaktionsdauer und 1 m Kontakthöhe waren, trotz der starken Wärmeabstrahlung unserer Kammer, bis zu 2 Stunden Luftblasung notwendig. Die theoretischen Zeiten liegen bei diesen Bedingungen bei ca. 300 Minuten!

Es war daher naheliegend, zu versuchen, statt des keramischen Materials in fester Anordnung, sei es als Plattenmaterial in Gitterwerk, sei es als Rohrstein, dasselbe keramische Material in Form von Brocken von etwa der gleichen Korngröße wie der Kontakt zu verwenden. Auf diese Weise könnte man bei gleicher maximal zulässiger Strömungsgeschwindigkeit wesentlich größere Luftmengen bei der Regenerierung durch die Kammer schicken und so die Blasezeit erheblich verkürzen. Abb.17 bringt in graphischer Darstellung für eine Kohlenstoffbildung von 5 Gew.% in Analogie zu Abb.13 die Blasezeiten für verschiedene Einsatzmengen bei Kontakthöhen von 30 cm und 1 m bei einer Luftströmungsgeschwindigkeit von 30 cm/sec. Statt einer Blasezeit von 170 Min. errechnet sich z.B. jetzt nur eine Blasezeit von 27 Minuten!

Bei der Prüfung der Frage, ob durch Zumischung des keramischen Brockenmaterials zum Kontakt irgendwelche Schädigungen für die Kontaktaktivität eintreten würden, hatte sich, wie im Bericht von Dr. Rottig vom 7.9.1939 dargelegt, überraschenderweise in Laborversuchen gezeigt, daß im Falle der Beimischung von Brocken aus gebranntem Sillimanitstein sogar noch eine wesentliche Verbesserung der Kontaktaktivität auftrat. Eine Mischung von 60 Teilen Sillimanitbrocken und 40 Teilen Kontakt derselben Korngröße verhielt sich genau so, als ob nur Kontakt vorhanden wäre. Leider konnte später dieser günstige Effekt nicht reproduziert werden. Es muß angenommen werden, daß die damaligen Resultate durch apparative Mängel, vielleicht durch nicht

ganz exakte Temperaturverteilung im Laborofen, hervorgerufen worden sind. Nach jetzigen Versuchsresultaten ergibt sich, daß im Falle der Beimischung von Sillimanit- oder auch von Schamotte- oder Korundbrocken keine Veränderung der Kontaktaktivität, aber auch keine Beeinflussung der Nebenreaktionen wie der Crackung oder der Kohlenstoffabscheidung zu beobachten ist. Eine Verschlechterung der Kontaktaktivität scheint dagegen bei Zumischung von Sigkorn (Silika) und auch von stark porösem Schamotte oder Sillimanit einzutreten. Die Versuche zur genauen Klarlegung dieser Verhältnisse sind augenblicklich noch in Arbeit.

Im halbtechnischen Maßstab wurden Versuche mit Beimischung von Brocken zuerst in dem in Abb.18 dargestellten Ofen durchgeführt. Die Ausführung der Deckel und der Gasverteilung war, wie bei dem früher geschilderten Reaktor, mit Sillimanitrohrsteinen (Abb.16)mit dem Unterschied allerdings, daß jetzt Deckel aus V_2A benutzt wurden. Der Ofenmantel aus Eisen war mit 50 mm dicken Steinringen aus gebranntem Sillimanit ausgekleidet. Der Raum zwischen Stein und Eisenwand wurde sehr fest mit Asbestschnur ausgelegt. Zur Füllung der Reaktionskammer wurde eine Mischung aus Kontakt von 1 - 3 mm Korngröße mit Brocken aus gebrannten Sillimanitsteinen von 4 - 6 mm Korngröße hergestellt. Das Mischungsverhältnis war nicht, wie aus Abb.17 für eine Reaktionsdauer von 30' bei 20 Vol.% Einsatz berechnet, 85 Vol.% : 15 Vol.%, sondern 70 Vol.% : 30 Vol.%. Dadurch wird der Temperaturanstieg bei der Regenerierung statt 20° ca. 40°.

Wie die nachfolgende Tabelle zeigt, sind die mit dieser Reaktionskammer erzielten Ergebnisse immer noch schlechter als die in Glas- und auch in Sicromalrohren erhaltenen Resultate.

	Vol.% Aromat.	Gew. % Flüssig-prod.	Crack-gas	H_2	CH
Glasrohr	40	87	6	3	4
Sichromalrohr	40	85	7	3	5
Reaktor mit Brockenfüllung	40	83	7	3	7
Glasrohr	50	84	7	3	6
Sichromalrohr	50	82	8	3	7
Reaktor mit Brockenfüllung	51	79	9	4	8
Glasrohr	68	78	10	4	8
Sichromalrohr	68	76	12	4	8
Reaktor mit Brockenfüllung	68	72	15	5	10

Vor allem ist wiederum neben erhöhter Crackgasbildung eine vergrößerte Kohlenstoffbildung festzustellen. Wenn auch jetzt die Luftblasezeiten dank der Brockenfüllung gegenüber den Versuchen mit Reaktionskammern mit fest angeordnetem keramischen Material wesentlich verkürzt sind und es immerhin technisch einigermaßen möglich erscheint, mit Kohlenstoffwerten von 7 % zu arbeiten, so mußte doch geklärt werden, warum bei den Versuchen mit Reaktionskammern diese wesentlich erhöhten Nebenreaktionen eintraten.

Wir vermuteten, daß vielleicht die verhältnismäßig dickwandige, poröse Auskleidung aus Sillimanitstein die Ursache bilden könnte. Daher wurde eine Reaktionskammer gebaut, bei der der Wandschutz aus einem Stück Kanalrohr von 1 m Höhe und 15 mm Wandstärke bestand (Abb.19). Der Zwischenraum zwischen Eisenrohr und Kanalrohr wurde wieder mit Asbest gestopft. Die Auflagerung der Kontaktbrockenmischung geschah auf einem V_2A-Boden, das in der in Abb.19 dargestellten Weise ca. 15 mm über dem unteren Rand des zylindrischen Ofenteiles angeordnet war, wodurch ein kleiner, freier Raum entstand. Ebenso wurde zwischen oberem Deckel und Füllung ein kleiner Raum freigelassen. Diese Änderungen

wurden getroffen, da es sich in Modellversuchen (Schwefelwasserstoffanfärbung von mit Bleiacetat getränkten Sillimanitkörnern) herausgestellt hatte, daß auf diese Weise die bestmöglichste Gasverteilung gewährleistet war. Bei unseren kleinen Reaktionskammern wird diese Änderung allerdings ohne Bedeutung gewesen sein, da bei den kleinen Querschnitten die Gasverteilung auch in der alten Weise ausreichend gut gewesen sein dürfte.

Die Versuchsergebnisse bringt die folgende Zusammenfassung:

Vol.% Aromaten	Gew. % Flüssigprodukt	Crackgas	H_2	CH
38	86	7	3	4
43	86	7	3	4
54	84	8	4	4

Interessant war, daß als Folge der geringen Kohlenstoffabscheidung und der verhältnismäßig großen Wärmeverluste durch Abstrahlung das Wärmegleichgewicht zwischen Reaktion und Regenerierung nicht mehr aufrechterhalten blieb, sondern daß nach etwa 4 - 5 Reaktionen jeweils eine Aufheizung der Reaktionskammer erfolgen mußte. Die Luftblasezeiten betrugen 10 - 15 Minuten. Sie waren notwendig, um eine restlose Verbrennung des gebildeten Kohlenstoffs herbeizuführen.

Die Erhöhung der Nebenreaktionen war also offenbar durch die Porösität der dickwandigen Sillimanitausmauerung hervorgerufen worden, die zwar den schädlichen Einfluß der Eisenwandung ausgeschaltet hatte, dafür aber selbst ähnliche Reaktionen ausgelöst hatte. Es lag jetzt nahe, festzustellen, ob der Wandeinfluß auch dann herabgesetzt werden konnte, wenn man statt Eisen hochwertigen Stahl wie Sicromal 12 oder dergl. verwenden würde. Zur Prüfung dieser Frage wurde eine Reaktionskammer aus Deutro CS 65 hergestellt, die ähnlich wie die vorige gebaut war, aber ohne jeglichen Wandschutz aus keramischem Material blieb (vergl. Abb. 19).

Auch hiermit konnten wiederum im wesentlichen die gleichen guten Resultate erzielt werden:

Vol.% Aromat.	Gew. % Flüssig-produkt	Crack-gas	H_2	CH
42	84	7	4	5
45	83	8	4	5
46	83	8	4	5

Die geringe Erhöhung der Kohlenstoffverluste ist vermutlich eine Folge des Wandeinflusses vom Deutro CS 65, was bei den kleinen Kammern infolge des ungünstigen Verhältnisses von Kontaktfüllung zu Wandfläche verständlich ist. Bei größeren Reaktionskammern dürfte dieser schädliche Einfluß ohne Bedeutung bleiben und es ist daher zu erwarten, daß in solchen größeren Reaktoren aus hochwertigem Stahl die gleichen Ergebnisse wie bei den Laborversuchen im Duranglasrohr erhalten werden können.

Bei Kohlenstoffverlusten von 4 Gew.%, bezogen auf den Einsatz, ist dann rechnerisch noch ein kleiner Wärmeüberschuß der Regenerierung gegenüber der Reaktion vorhanden. Arbeitet man aber mit Reaktionskammern mit Kontakt-Brockenmischung, so ergeben sich bei einer Füllhöhe von 1 m, einem Mischverhältnis von Stein : Kontakt von 70 Vol.% : 30 Vol.%, einer Reaktionsdauer von 30 Min., bei 20 Vol.% Einsatz, bezogen auf den Kontakt, unter Zugrundelegung einer Erwärmung der eintretenden Luft um 40° beim Durchtritt durch die Reaktionskammer und bei 30 cm/sec. Strömungsgeschwindigkeit Luftblasezeiten von 15 - 20 Minuten. Bei 5 Minuten Wasserstoffbehandlung und zweimal je 1 - 2 Minuten Stickstoffzwischenblasung ergibt sich also eine Gesamtregenerierzeit von 25 - 30 Minuten oder <u>ein Verhältnis von Reaktion : Regenerierung von 1 : 1.</u>

A/5 200 000 VI. ..

[illegible]
[illegible]6326

Zum Schluß sollen noch kurz der Temperaturverlauf in der Kontaktkammer geschildert werden. Die Forderung nach Temperatursteigerung der Kontaktschichten im Sinne des Durchtrittes der Produkte war natürlich beim Fehlen der Außenheizung nicht so einfach wie bei den Rohrversuchen einzuhalten. Es zeigte sich jedoch, daß man ein einigermaßen vernünftiges Temperaturgefälle erhalten kann, wenn man vor dem ersten Anfahren, sei es durch abwechselndes Blasen von oben und unten mit verschieden heißer Luft, sei es durch vorsichtiges Kaltblasen der oberen Abschnitte in einer gleichmäßig angeheizten Kammer, ein Temperaturgefälle geschaffen hat. Die Temperatur des untersten Abschnittes bereitete uns bei den kleinen Reaktionskammern größere Schwierigkeiten. Offenbar infolge größerer Abstrahlung nach unten konnten nämlich die Temperaturen nicht wesentlich höher als die des darüber liegenden Abschnittes gehalten werden. Bei 1 m Kontakthöhe waren die Thermomeßstellen in etwa gleichen Abständen verteilt (vgl. Abb.18). Von oben nach unten gerechnet wurden folgende Temperaturen gemessen:(von links nach rechts z.lesen)

1.Messung	440 (15)	455 (20)	475 (30)	470 (15)
2.	"	460 (25)	475 (20)	490 (30)	500 (20)
3.	"	450 (25)	455 (20)	465 (20)	475 (15)
4.	"	430 (15)	445 (20)	470 (25)	465 (25)

Der Abfall der einzelnen Temperaturen während der Reaktion (eingeklammerte Zahlen in obiger Tabelle) ist ein ungefähres Maß für die Stärke der in den verschiedenen Abschnitten verlaufenden endothermen Reaktion. Man erkennt, daß im wesentlichen die auf Seite 16 dieses Berichtes geforderte gleichmäßige Beanspruchung des gesamten Kontaktes erreicht werden konnte. Die in unseren kleinen Reaktionskammern gemessenen Werte sind allerdings wohl zum Teil durch Abstrahlungsverluste, vor allem nach oben und unten, unsicher. Die genaue Festlegung dieser Zahlen muß in einem größeren Reaktor durchgeführt werden.

C) Versuche mit Chromoxydkontakt ohne Trägermaterial.

Schon früher hatten wir Versuche mit Chromoxydkontakten ohne Trägermaterial durchgeführt (vergl. Berichte vom 24.2.38 und 1110.38), doch hatten die damals verwendeten Kontakte als Fällungskontakte - sie waren zum Teil aus Chromoxydsol hergestellt worden - den großen Nachteil, daß sie sich nicht regenerieren ließen. Chromoxydkontakte ohne Träger als Zersetzungskontakte hergestellt, mußten - nach den bisherigen Ergebnissen zu urteilen - gut arbeiten.

Es gelang nun, auf sehr einfache Weise einen derartigen Chromoxydzersetzungskontakt darzustellen. Ammonchromat wurde bei 600° im Ofen zersetzt. Dabei entsteht bei erheblicher Volumenvergrößerung ein sehr lockeres, leichtes Pulver, das mit wenig Wasser zu einer Paste angerührt werden kann. Die nach Durchpressen dieser Paste durch eine übliche Fettspritze entstandenen Würstchen ergeben nach vorsichtigem Antrocknen bis zu 150° einen verhältnismäßig festen Kontakt bei ganz geringer Staubbildung. Der Kontakt ist widerstandsfähig genug, um, beispielsweise mit Sillimanitbrocken gemischt, verschiedene Male in Laborglasversuchen eingesetzt zu werden. Er erreicht natürlich bei weitem nicht die Festigkeit der Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakte.

Die Aktivität dieses Chromoxydkontaktes ist sehr gut. Er ergibt Aromatengehalte des Flüssigproduktes von 40 - 45 Vol.% bei 20 Vol.% Einsatz schon bei 450°, statt, wie der übliche Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakt bei 490°. Dadurch kann in der Ausbeute sogar noch eine kleine Verbesserung gegenüber den Laborergebnissen bei Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakten (eingeklammerte Zahlen) erzielt werden:

Vol.% Aromaten	Flüssig-ausbeute	Gew. % Crack-gas	H_2	CH
37	89	5	3	3
45	88 (87)	6 (6)	3 (3)	3 (4)
45	88 (86)	6 (7)	3 (3)	3 (5)

Nicht befriedigend erscheint im Augenblick noch die Lebensdauer des Chromoxyd-Kontaktes. Von 45 Vol.% Aromaten fällt der Umsatz nach ca. 80 Reaktionsstunden auf 40 Vol.%, nach insgesamt 140 Reaktionsstunden auf 35 Vol.% und nach insgesamt 180 Reaktionsstunden auf 30 Vol.%. Günstiger verlief in dieser Hinsicht der Versuch mit einer Mischung aus 70 Volumteilen Sillimanitbrocken und 30 Volumteilen Kontakt, hier fiel der Aromatengehalt des Flüssigproduktes von 42 Vol.% im Anfang auf 30 Vol.% nach ungefähr 300 Reaktionsstunden. Die beiden Dauerversuche mußten vorläufig aus Zeitmangel unterbrochen werden. Es ist durchaus möglich, daß die Kontaktaktivität nur im Anfang etwas stärker abfällt und nachher, evtl. bei kleiner Temperatursteigerung, praktisch konstant bleibt. Der Dauerversuch III mit Chromoxyd - Aluminiumoxyd-Kontakt zeigte z.B. bis zur 300. Stunde einen ähnlichen Verlauf, während er dann bis zur 2100. Reaktionsstunde fast konstant blieb.

D) Untersuchung der bei der Aromatisierung anfallenden Flüssigprodukte. Herstellung von Motortreibstoffen.

Als Ausgangsprodukt für die meisten Aromatisierungsversuche diente die Fraktion 100 - 200 von der Normaldrucksynthese. Diese Benzinfraktion wurde von uns entsprechend den vom Betrieb der Ruhrbenzin angegebenen Zahlen im Anfallverhältnis aus Ak-Benzin, Leichtbenzin und Schwerbenzin

gemischt. Sie stellt also die Gesamtheit der zwischen 100 und 200° siedenden Anteile der Primärsynthese dar. Die Siedeanalyse einer solchen Fraktion ist in Abb.20 dargestellt. Man erkennt, daß der Siedeschnitt nicht ganz scharf ist. Der 5 % Punkt liegt bei 95°, der 95 % Punkt bei 180°. Die Kennziffer ist 139°.

Bei der Aromatisierung erfolgt keine wesentliche Verschiebung der Siedelage. Meist hatten die Flüssigprodukte mit 40 - 50 Vol.% Aromatengehalt Kennziffern von ca. 137. Der Siedebeginn lag durchweg bei etwa 40°. Der Gesamtanteil der unter 100° siedenden Anteile war jedoch nicht vermehrt. In Abb.20 ist die Siedeanalyse eines Produktes mit etwa 40 % Aromatengehalt aufgezeichnet. Die nur unwesentliche Verschiebung der Gesamtsiedelage erklärt sich dadurch, daß einerseits eine geringfügige Crackung des Benzins zu leichter siedenden Anteilen eintritt und andererseits durch die Aromatisierung eine kleine Erhöhung der Siedelage erfolgt.

Die bei den Aromatisierungsversuchen anfallenden Flüssigprodukte waren im Gegensatz zum farblosen Ausgangsprodukt mehr oder weniger stark gelb gefärbt. Bei der Fraktionierung solcher Benzine konnte man beobachten, daß die bis 100° siedenden Anteile farblos übergingen und die dann folgenden Fraktionen zunehmend stärker gefärbt waren. Durch Destillation von 20 l eines bei halbtechnischen Versuchen in Reaktionskammern erhaltenen Flüssigproduktes mit ca. 40 Vol.% Aromatengehalt wurde festgestellt, daß es insgesamt etwa 2 Gew.% über 200° siedende Anteile enthielt. Das Untersuchungsergebnis dieser Anteile bringt Abb.21. Man erkennt, daß es sich im wesentlichen um zwischen 200 und 250° siedende Produkte handelt, die auf Grund ihrer Dichte und Jodzahl der Gruppe der Aromaten Cn H_{2n-8} bzw. Cn H_{2n-10}, das sind Kohlenwasserstoffe mit einem Aromatenring bzw. einem Aromaten- und einem Naphthenring mit 0 bis 2 Doppelbindungen in der Seitenkette, zugeordnet werden müssen.

Der feste, pechartige, über 330° siedende Rückstand hatte eine Dichte von 1,14. Er besaß eine große Färbkraft für Benzine. Bei der Hydrierung der aromatisierten Benzine über Fischerkontakt verschwindet die Gelbfärbung.

Die Hydrierung verläuft sehr glatt, da die aromatisierten Produkte, ähnlich wie das Ausgangsprodukt, nur wenig Ungesättigte enthalten. Interessant ist das Ergebnis der Abb.22. Dort sind in Abhängigkeit vom Aromatengehalt die gefundenen Werte für "Vol.% Olefine" aufgetragen. Die beiden gestrichelten Kurven verbinden die aus dem Ausgangsolefingehalt vom Benzin der Normaldruck- und der Drucksynthese für die verschiedenen Aromatengehalte berechneten Werte. Es zeigt sich also, daß ausgehend vom Normaldruckbenzin eine kleine Hydrierung und ausgehend vom Druckbenzin eine kleine Olefinisierung der nicht aromatisierten Anteile eintritt; der Olefingehalt des aromatenfreien Produktes fällt im 1. Falle von 27 % auf ca. 24 % und steigt im 2. Falle von 13 auf ca. 24 %.

Diese nur geringfügige Veränderung im Olefingehalt des aromatenfreien Anteiles und die ebenfalls nur unwesentliche Verschiebung der Siedelage des Flüssigproduktes gibt die Möglichkeit, aus der festgestellten Dichteerhöhung der Flüssigkeit vor und nach der Aromatisierung eine einigermaßen exakte und schnelle Bestimmung des Aromatengehaltes abzuleiten.

Die Dichten von Normaldruck-Benzinfraktionen sind in Abb.23 in Abhängigkeit von der Kennziffer aufgetragen. Sie sind gegenüber den reinen Paraffindichten entsprechend dem Olefingehalt etwas erhöht. Die Dichten von Druckbenzinfraktionen fallen praktisch mit den Paraffindichten zusammen. Das Ausgangsprodukt 100 - 200 vom Normaldruckbenzin hat, wie schon oben erwähnt, eine Kennziffer von 139 und eine Dichte von 0,716. Die Verringerung des Olefingehaltes von 27 % auf 24 % erniedrigt die Dichte auf etwa 0,715. Im Falle der Druckbenzinfraktion 80 - 200 würde die Dichte von 0,707 auf etwa 0,709 steigen. Die durch die Erniedrigung der Siedekennziffer bei der Aromatisierung bedingte Verringerung der Dichte der aromatenfreien Anteile läßt sich nicht exakt

feststellen, da die tatsächliche Verschiebung der Siedelage der nicht aromatisierten Produkte durch die gleichzeitige Erhöhung der Siedelage in Folge der Aromatenbildung verdeckt wird. Man kann nur die Gesamterniedrigung der Kennziffer, beispielsweise von 139 auf 137, in Rechnung setzen und statt einer Dichte der Aromatenfreien Anteile von 0,715 eine Dichte von etwa 0,714, bzw. bei der Druckbenzinfraktion statt 0,709 eine Dichte von 0,708 einsetzen. Die Bezugsdichten liegen also statt bei 0,716 bei 0,714 bzw. statt bei 0,707 bei 0,708. Die Dichte der aromatisierten Anteile ist auf Grund früherer Zusammenstellungen (vergl. 2. Aromatisierungsbericht vom 1.10.38) unabhängig von der Siedekennziffer etwa 0,867. Die Bestimmung des Aromatengehaltes erfolgt nun in einfacher Weise aus Abb.24. Es ist klar, daß aus den obenerwähnten Gründen diese Methode nur angenähert richtige Werte geben kann. Der tatsächliche Aromatengehalt wird etwas höher liegen, da die Dichte der aromatenfreien Anteile in Folge der teilweisen Aufspaltung zu niedriger siedenden Produkten wahrscheinlich noch niedriger sind als oben angenommen wurde.

Für den praktischen Gebrauch, insbesondere zur Beurteilung von Oktanzahlerhöhungen genügt jedoch die Genauigkeit dieser Ermittlung des Aromatengehaltes, da die experimentelle Bestimmung der Oktanzahlen verhältnismäßig ungenau ist. In Abb.25 sind die Ergebnisse von etwa 40 Oktanzahlbestimmungen verschiedener mehr oder weniger breit geschnittener Fraktionen vom Normaldruck- und Druckbenzin in Abhängigkeit von der Kennziffer graphisch dargestellt. Die Normaldruckfraktionen 100 - 200 mit einer Kennziffer von 139 hat demnach eine Oktanzahl von 15. Durch die bei der Aromatisierung eintretende Erniedrigung der Kennziffer auf 137 steigt die Oktanzahl auf 16. Gleichzeitig tritt aber, wie oben schon dargelegt, eine geringfügige Hydrierung ein, die schätzungsweise eine Verringerung der Oktanzahl um eine Einheit verursacht. Die Oktanzahl des aromatenfreien Produktes würde also etwa 15 betragen. Setzt man nun den Aromatenblendwert mit 120 in Rechnung, so ergibt sich die für verschiedene Aromatengehalte des Flüssigproduktes "100 - 200"

berechnete "theoretische Linie" der Abb.26. Man erkennt, daß die experimentell ermittelten Werte mit verhältnismäßig großen Abweichungen um diese Linie streuen. Eine Berechnung der Oktanzahl aus Siedekennziffer und Aromatengehalt des Flüssigproduktes erscheint daher ebenso exakt wie die experimentelle Bestimmung. Die "theoretische Linie hydriert" der Abb.26 ergibt sich durch Einsetzung einer Bezugsoktanzahl von -12 für die Kennziffer 137 auf Grund der Werte der Abb.25. Die nach der Research- bzw. Motormethode gemessenen Oktanzahlen der hydrierten Benzine stimmen einigermaßen exakt mit dieser Linie überein. Außerdem zeigt Abb.26 die Bleiempfindlichkeit der hydrierten Aromatenbenzine, die mit zunehmendem Aromatengehalt abfällt.

Mit den in den beiden Abb. 2 u.3 graphisch dargestellten Werte für die Flüssigausbeuten in Abhängigkeit des Aromatengehaltes des Flüssigproduktes und unter Benutzung der Abb.25, in der für verschiedene Siedekennziffern die Oktanzahlen von Benzinen der Normaldruck- und Drucksynthese aufgezeichnet sind, lassen sich jetzt in sehr einfacher Weise aus Kennziffer und Aromatengehalt des Flüssigproduktes für die verschiedensten Benzinfraktionen die Ausbeuten bei jeder gewünschten Oktanzahlerhöhung berechnen, wenn man als Blendwert der Aromaten 120 einsetzt. Für die Fraktion 100 - 200° verwendet man zweckmäßig die "theoretische Linie" der Abb.26.

An Hand eines Beispieles soll dies näher ausgeführt werden. Es sei die Aufgabe gestellt, die Gesamtflüssigprodukte der Normaldrucksynthese, die unter 200° siedenden, durch Aromatisierung auf Motortreibstoff mit einer Research-Oktan-Zahl von 65 ohne Bleizusatz aufzuarbeiten. Man wird dabei zweckmäßig die unter 100° siedenden Anteile unverändert lassen und die von 100 - 200° übergehenden Produkte aromatisieren.

Das Gesamtprodukt von Siedebeginn bis 200° hatte beispielsweise folgende Daten:

5 % Siedepunkt = 34° 95 % Siedepunkt = 180°

KZ 101

OZ 42

d_{20} 0,689

Bis 100° siedeten 50 Vol.%, von 100 - 200° ebenfalls 50 Vol.%. Die bis 100° siedende Fraktion hatte eine KZ von 60, eine Dichte von 0,655 und eine Oktanzahl von 72. Die Fraktion 100 - 200 hatte eine KZ von 140, eine Dichte von 0,716 und eine OZ von 14. Die Richtigkeit dieser Werte ergibt sich durch die Kontrollrechnungen:

			gefunden:
50 x 0,655	+ 50 x 0,716	= 0,686	0,689
50 x 60	+ 50 x 140	= 100	101
50 x 72	+ 50 x 14	= 43	42

Bei der Aromatisierung der Fraktion 100 - 200 fiel ein Flüssigprodukt mit der Dichte 0,776, also mit etwa 41 Vol.% Aromaten an. Aus der "theoretischen Linie unhydriert" der Abb.26 ergibt sich dann eine Oktanzahl von 58. Tatsächlich ermittelt wurde die Oktanzahl von 59. Die Flüssigausbeute bei der Aromatisierung ist nach Abb.2 etwa 86 Gew.%. Die Aufteilung der beiden Fraktionen "Siedebeginn bis 100°" und "100 - 200°" in Gew.% ergibt sich aus den Dichten und den Angaben über Vol.% Aufteilung zu 51,3 Gew.% bis 100° und 48,7 Gew.% von 100 - 200°. Die Gesamtflüssigausbeute nach erfolgter Aromatisierung ist daher 51,3 + 48,7 x 86 = 51,3 + 41,9 = 93,2 Gew.%. Oktanzahl und Dichte des Gesamtflüssigproduktes ergibt sich durch Rechnung und Experiment, die Dichte:

			gefunden
	$\frac{51,3 \times 0,655 + 41,9 \times 0,776}{93,2}$	= 0,710	0,710
d.Oktanzahl	$\frac{51,3 \times 72 + 41,9 \times 58}{93,2}$	= 65,7	68

Es gelingt also, <u>die unter 200° siedenden Gesamtflüssigprodukte der Normaldrucksynthese mit einer Gesamtflüssigausbeute von 93 Gew.% in einen etwa 21 Gew.% Aromaten ent-</u>

haltenden Motortreibstoff mit einer Researchoktanzahl von ca. 67 ohne Bleizusatz bei gleichzeitiger Dichteerhöhung von 0,69 auf 0,71 umzuwandeln.

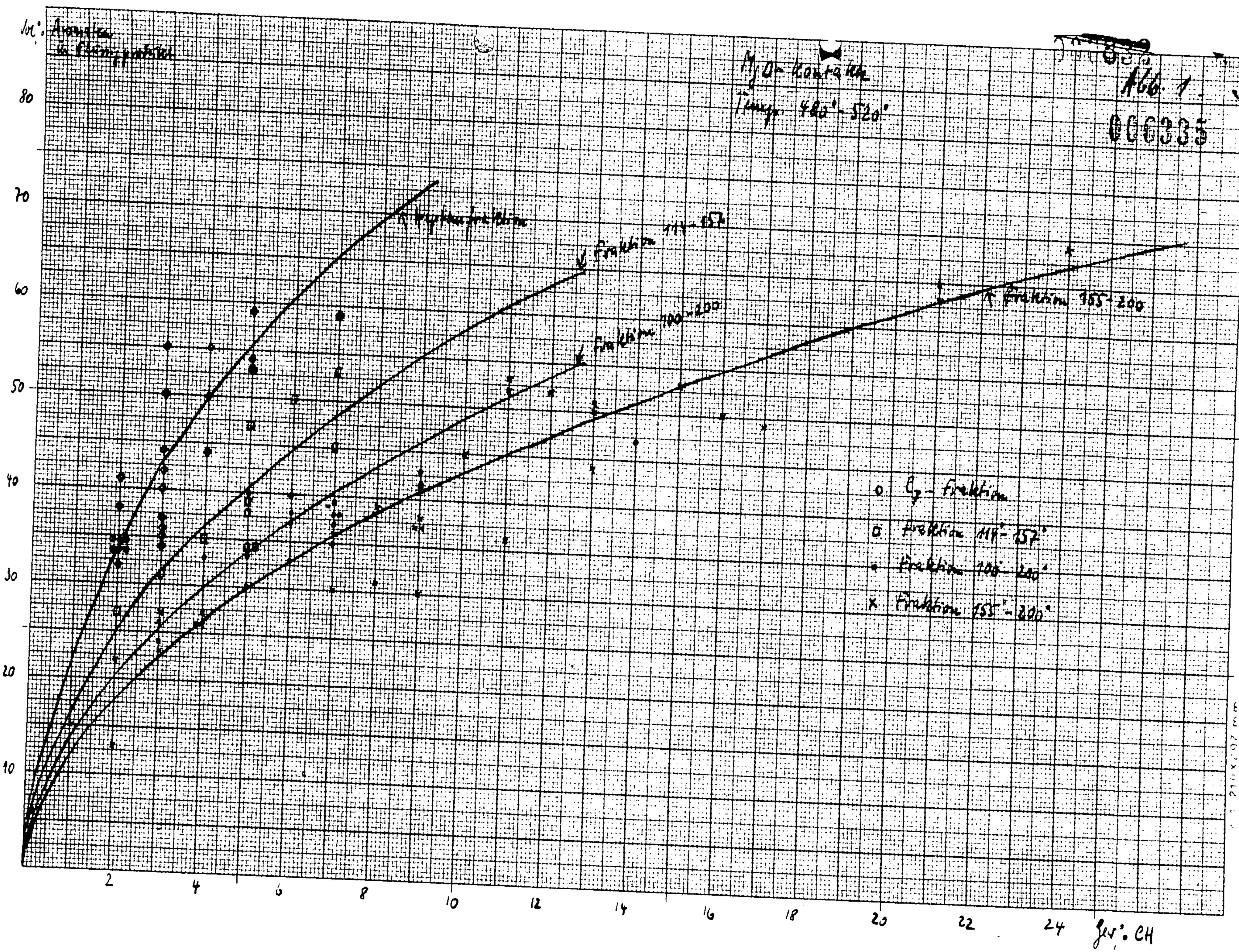
Entsprechende Zahlen ergeben sich sinngemäß bei der Bearbeitung der Produkte aus der Mitteldrucksynthese. Hier wird man zweckmäßig die Produkte von 80 - 200° aromatisieren und die Produkte von Siedebeginn bis 80° hinzumischen. Die Gesamtflüssigausbeute bei der Herstellung eines Benzins mit 65 OZ ohne Blei liegt bei etwa 90 Gew.%.

Für die Erzeugung von Produkten mit höheren Oktanzahlen ist zur Erzielung von höheren Flüssigausbeuten u.U. eine Kombination der Aromatisierung mit einer Edeleanu-Extraktion vorteilhaft.

Auf die Herstellung von Reinaromaten wie Toluol, Xylol usw. durch Feinfraktionierung der Ausgangs- und Endprodukte soll hier nicht eingegangen werden. Es sei nur erwähnt, daß es z.B. gelingt, ein in jeder Beziehung ausgezeichnetes Reintoluol aus Ak-Benzin herzustellen.

Abb. 1

006335



Vol.% Aromaten im Flüssigprodukt
MoO-Kontakt
Temp. 480°-520°
Heptanfraktion
Fraktion 119°-157°
Fraktion 100°-200°
Fraktion 155°-200
o C7-Fraktion
□ Fraktion 119°-157°
• Fraktion 100°-200°
x Fraktion 155°-200°
Gew.% CH

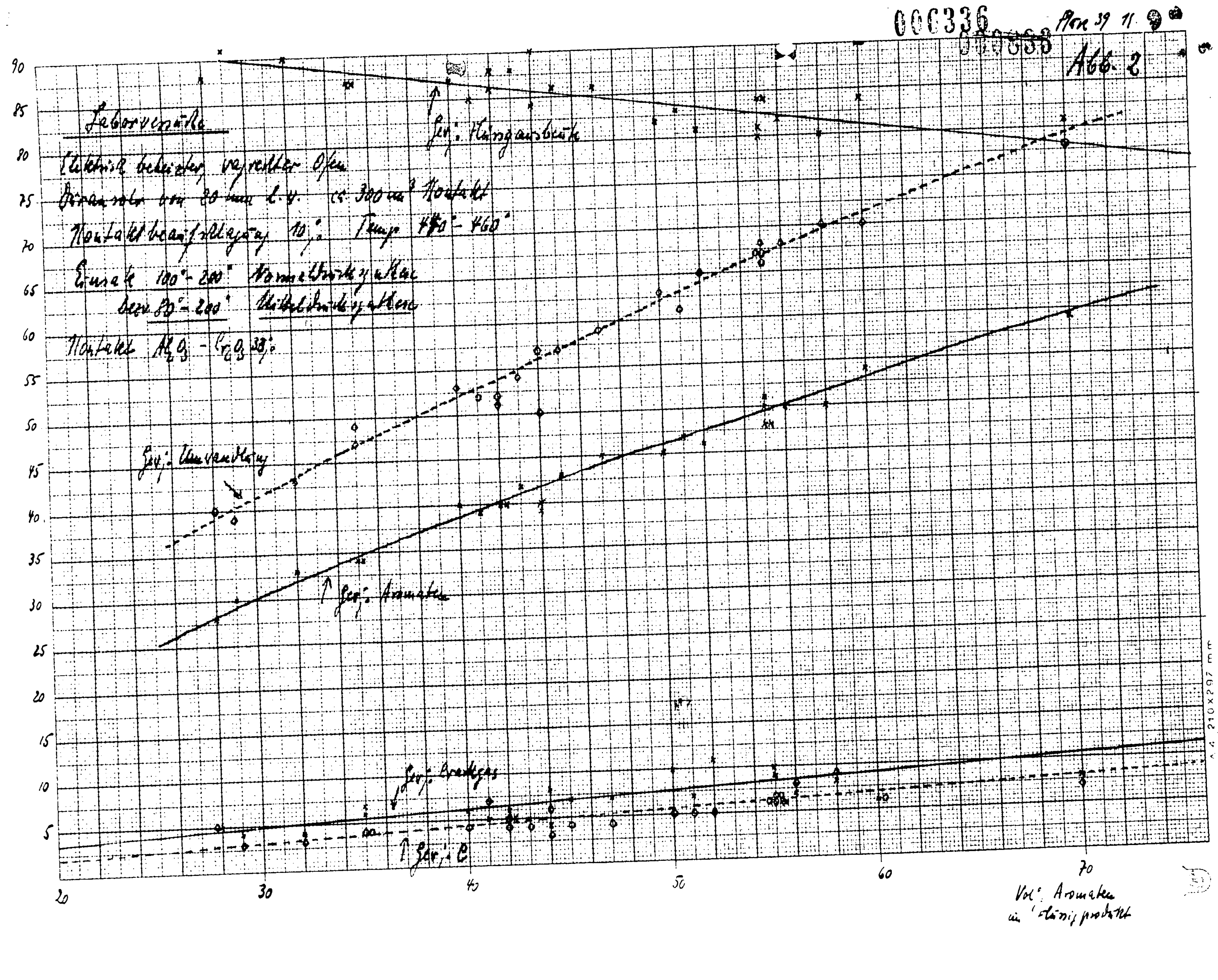
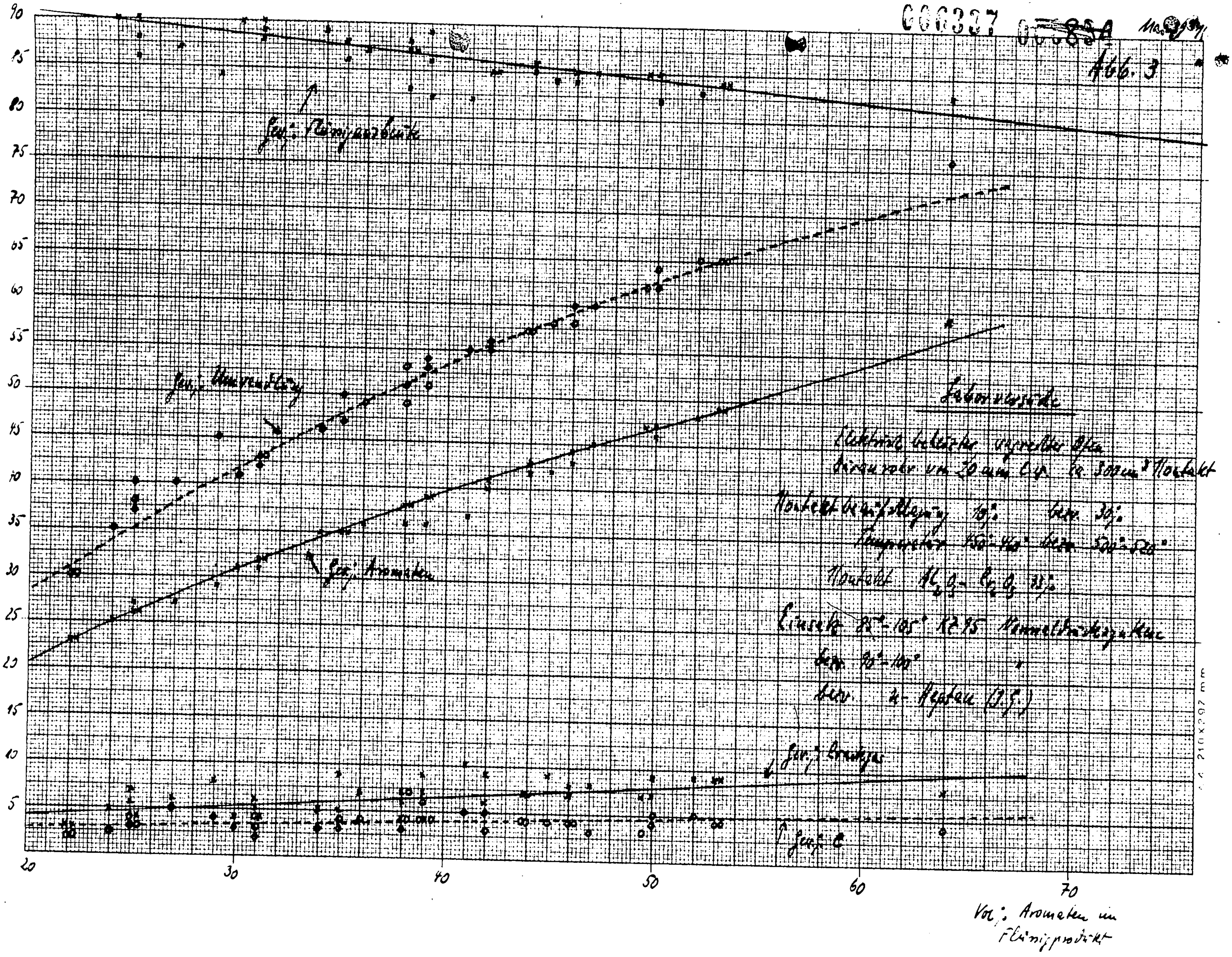
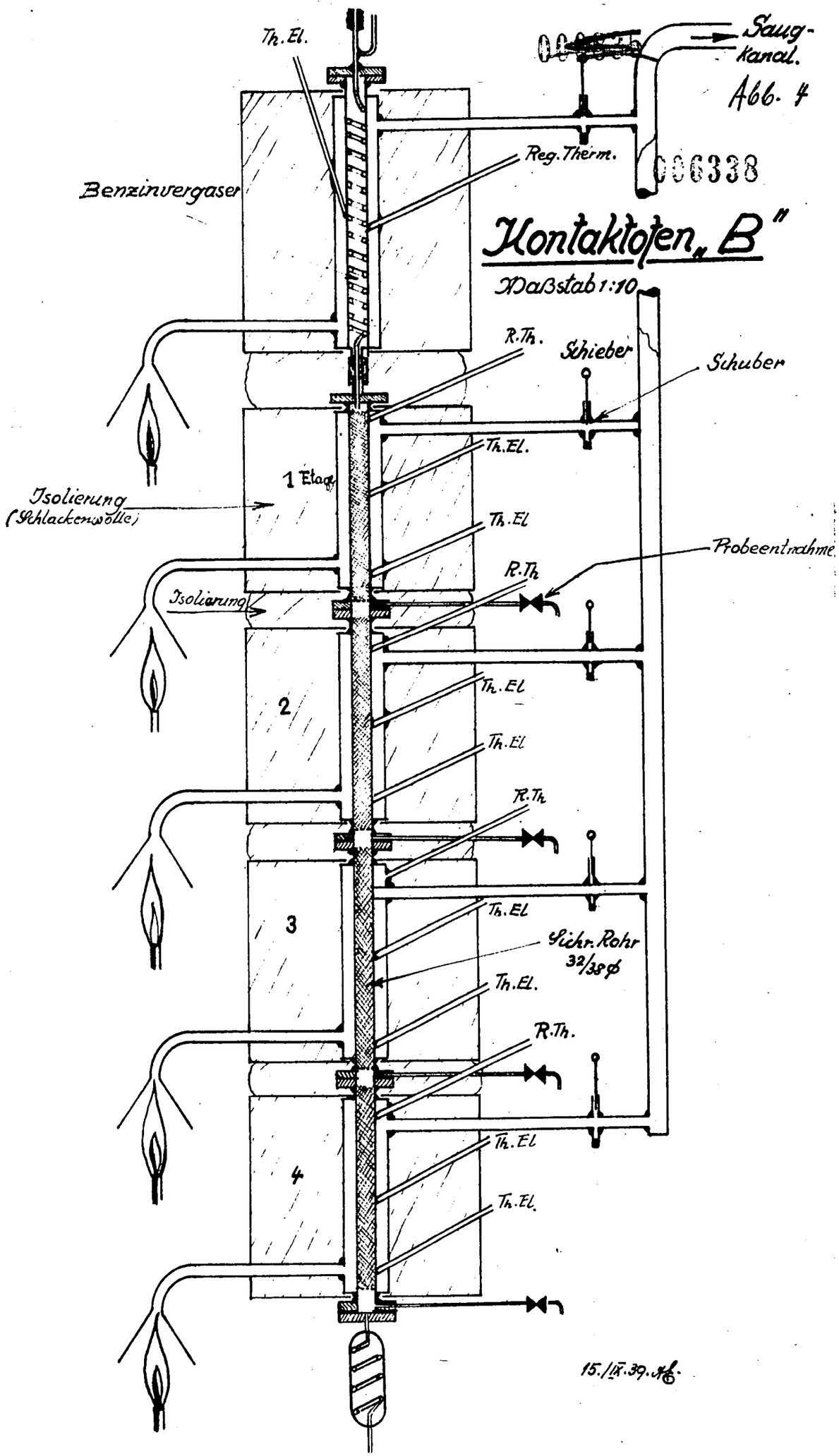

000336
Abb. 2
Laborversuche
Ges. Flüssigausbeute
Ges. Umwandlung
Ges. Aromaten
Ges. Crackgas
Ges. C
Vol. % Aromaten im Flüssigprodukt
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
20
30
40
50
60
70

Abb. 3



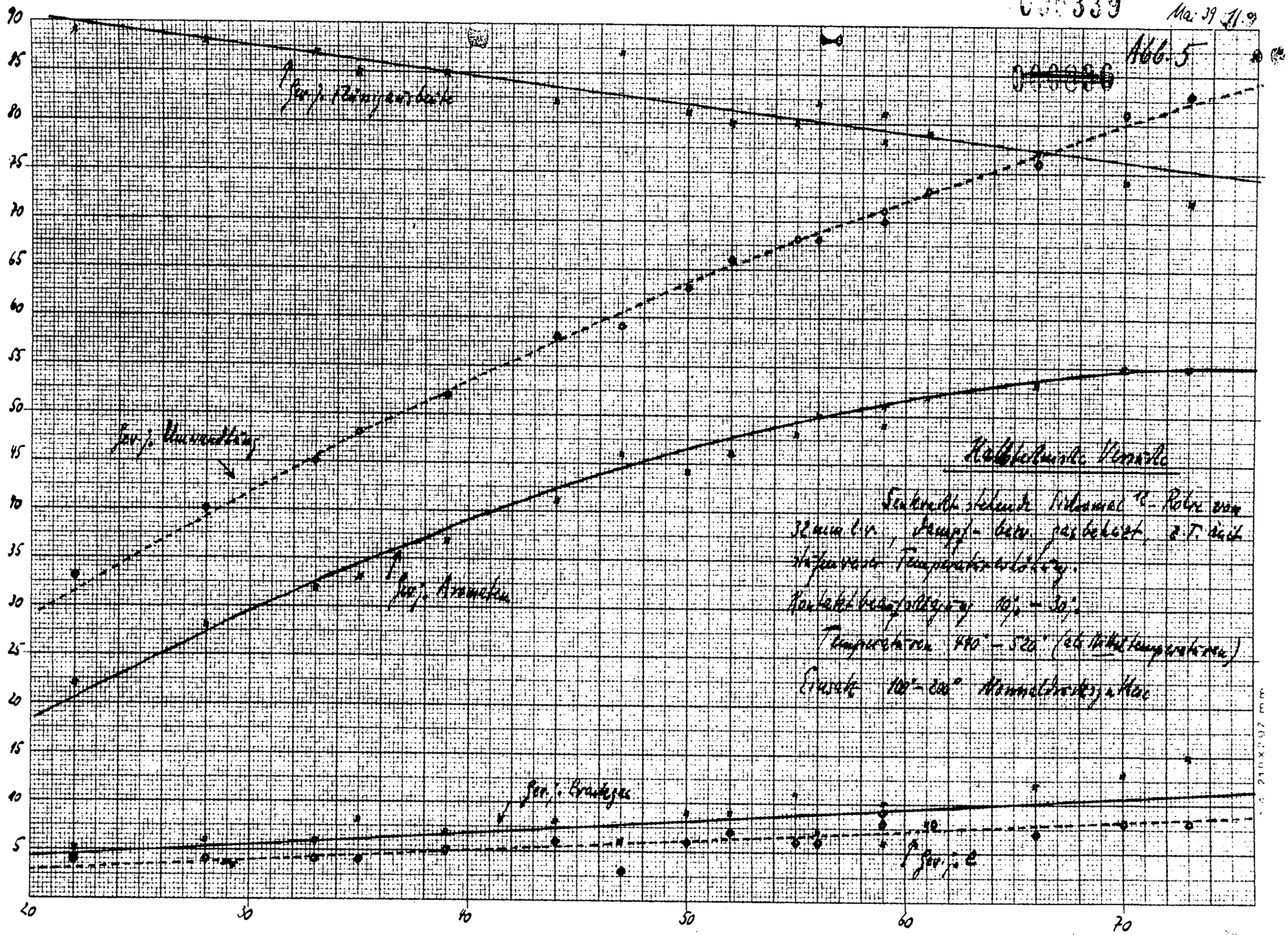
Laborversuche
Gew.% Umwandlung
Gew.% Aromaten
Gew.% Crackgas
Gew.% C
Vol.% Aromaten im Flüssigprodukt


Th. El.
Saug-
kanal.
A66. 4
Reg. Therm.
006338
Benzinvergaser
Kontaktofen „B"
Maßstab 1:10
R. Th.
Schieber
Schuber
Th. El.
1 Etage
Isolierung
(Schlackenwolle)
Th. El
Probeentnahme
R. Th
Isolierung
Th. El
2
Th. El
R. Th
Th. El
3
Sichr. Rohr
32/38 ϕ
Th. El.
R. Th.
Th. El
4
Th. El.
15./IV. 39. Hb.

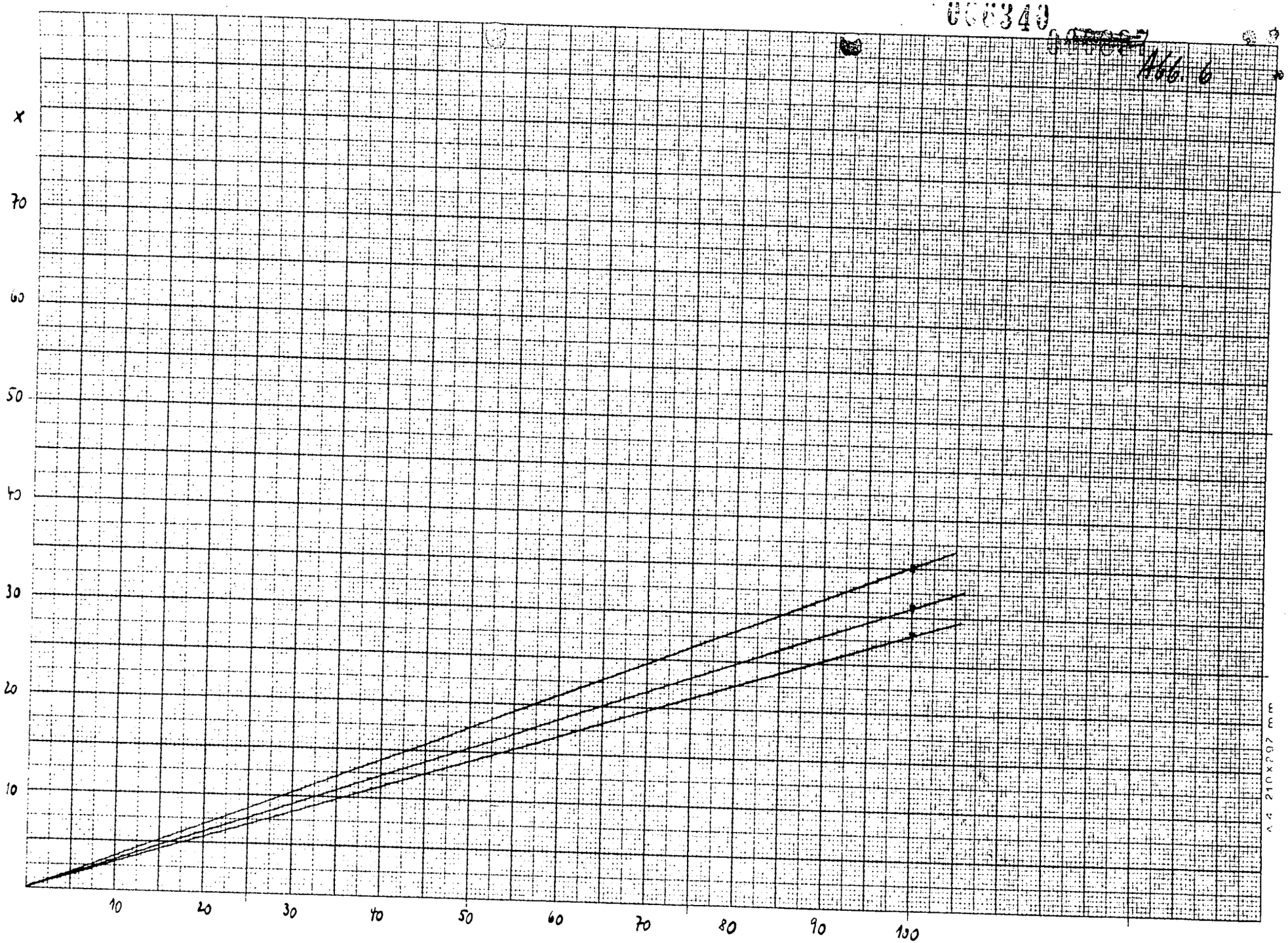
006339

Mai 39 11.9

Abb. 5

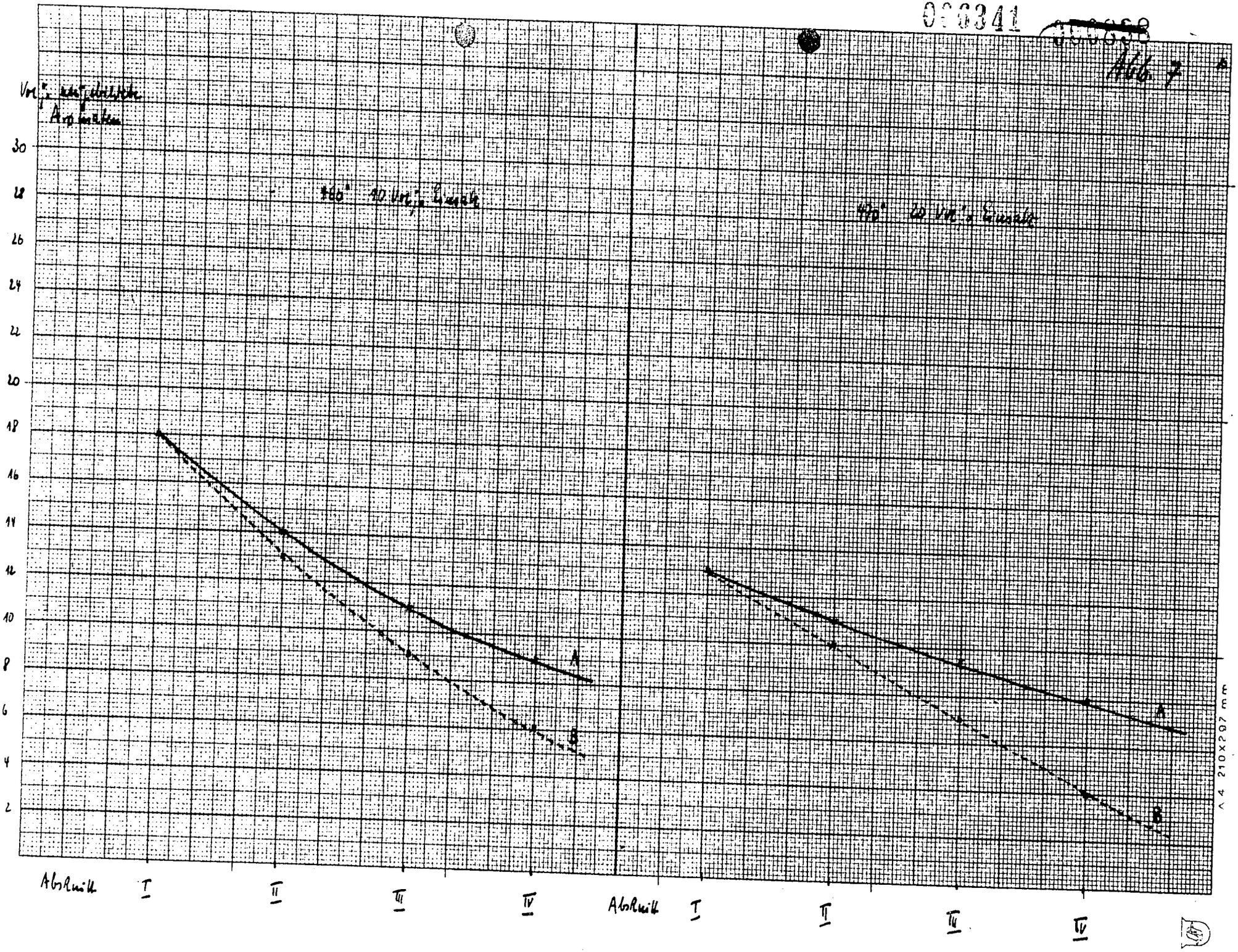


Vol.% Aromaten im Flüssigprodukt


x
70
60
50
40
30
20
10
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

026341

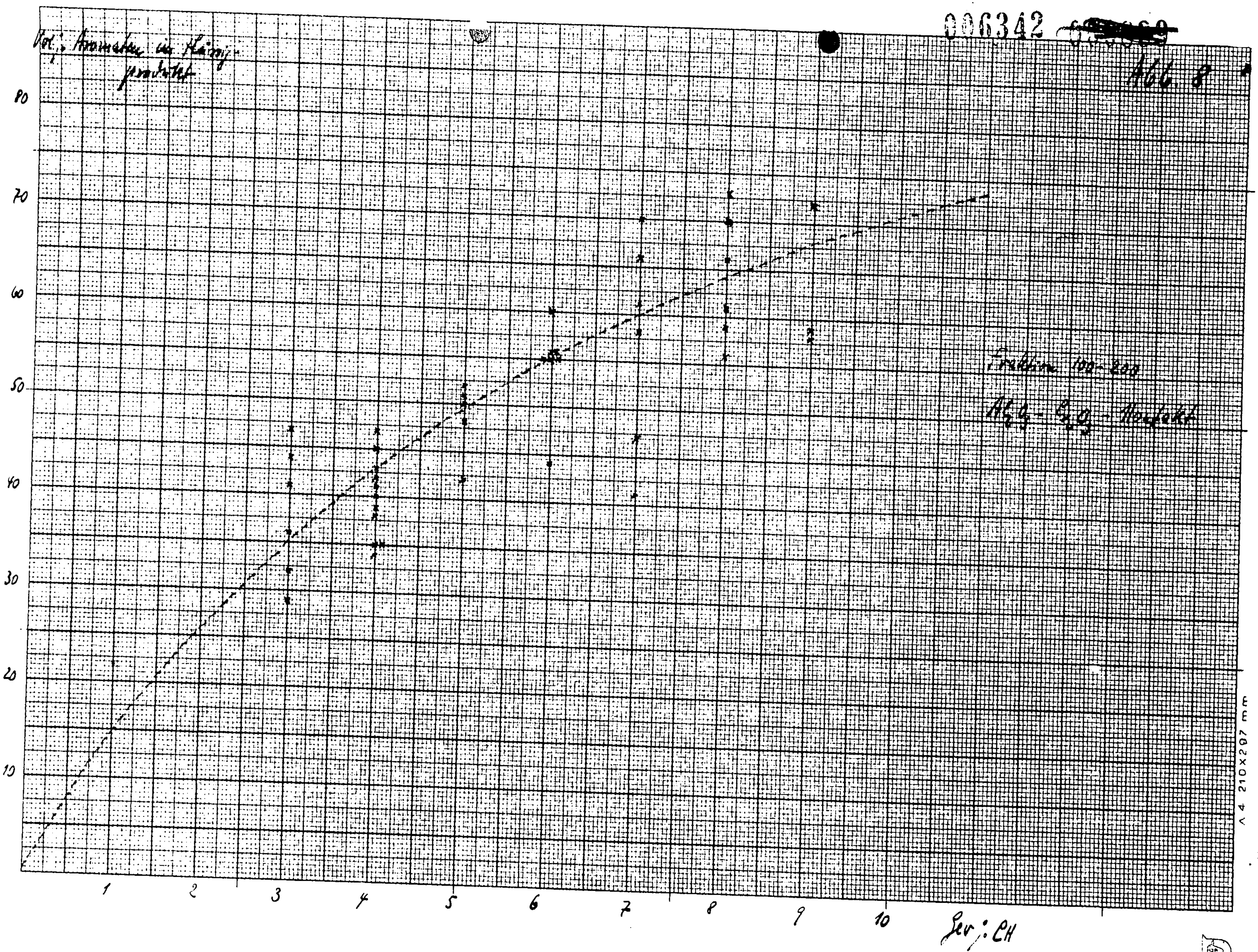
Abb. 7



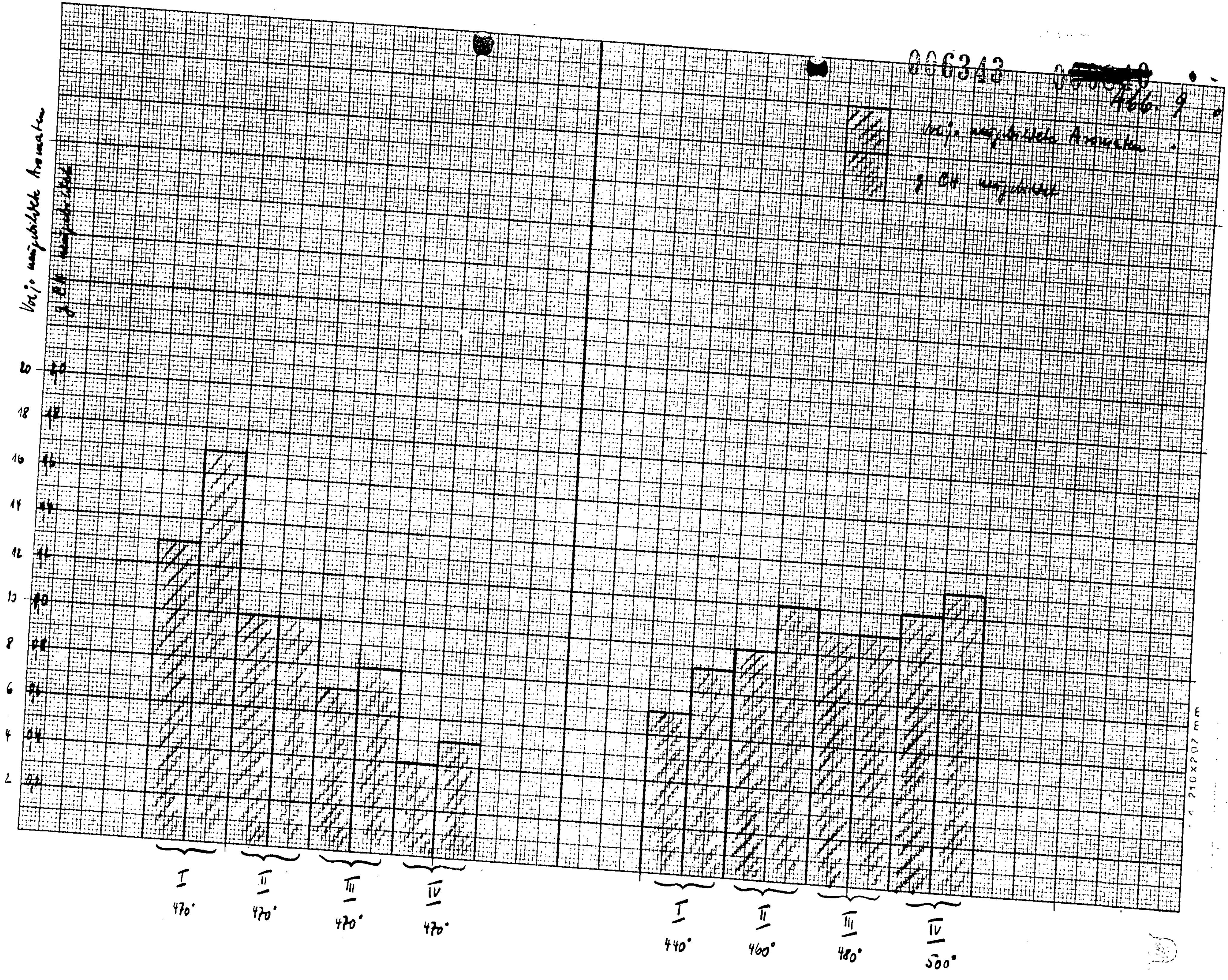
A 4 210x297 mm

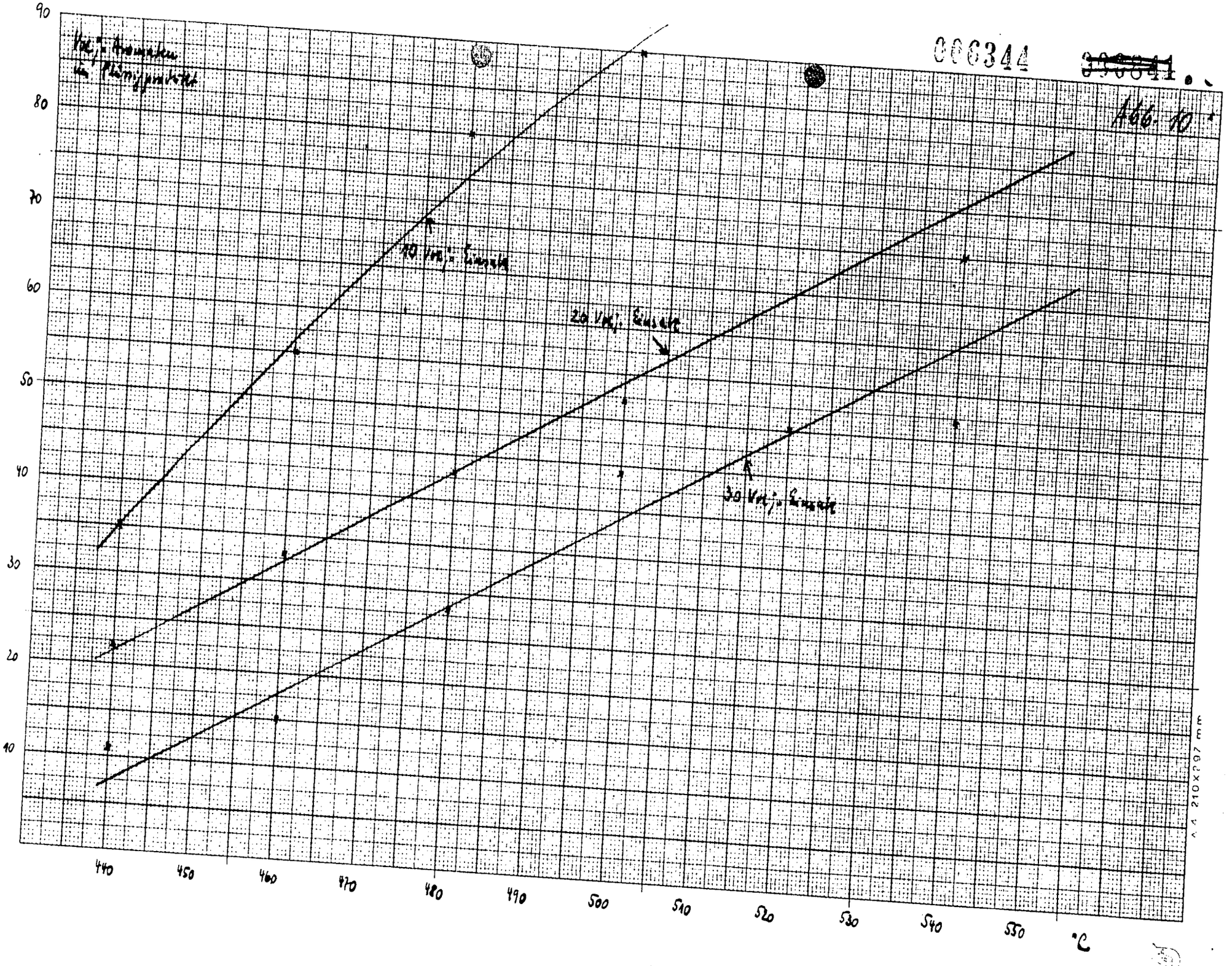
006342

Abb. 8


Fraktion 100-200
Al2O3 - Cr2O3 - Kontakt
Gew.; CH
10
20
30
40
50
60
70
80
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
A 4 210x297 mm

006343 [illegible]


2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
I 470°
II 470°
III 470°
IV 470°
I 440°
II 460°
III 480°
IV 500°
210X297 mm



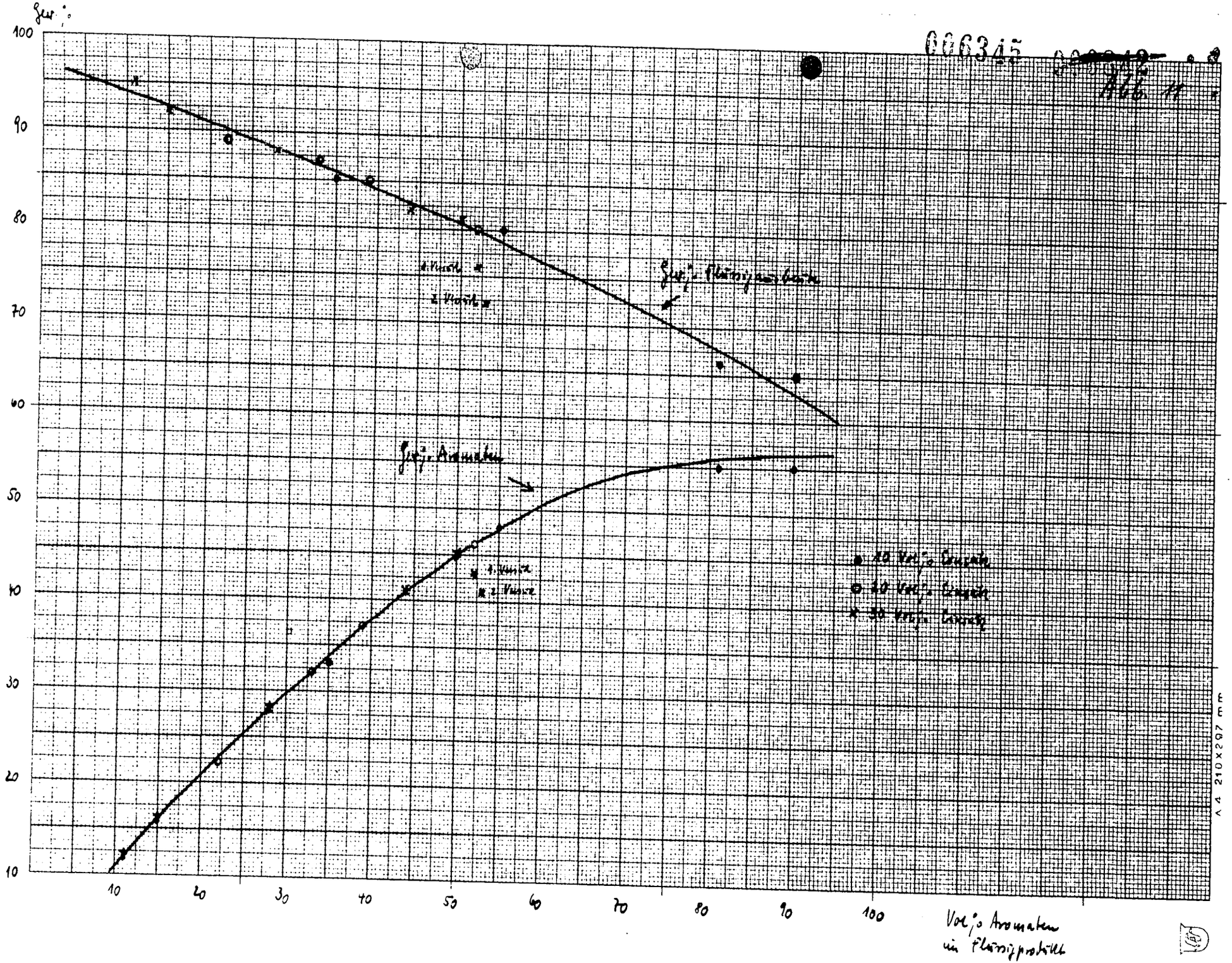
006344

A66-10

A4 210x297 E

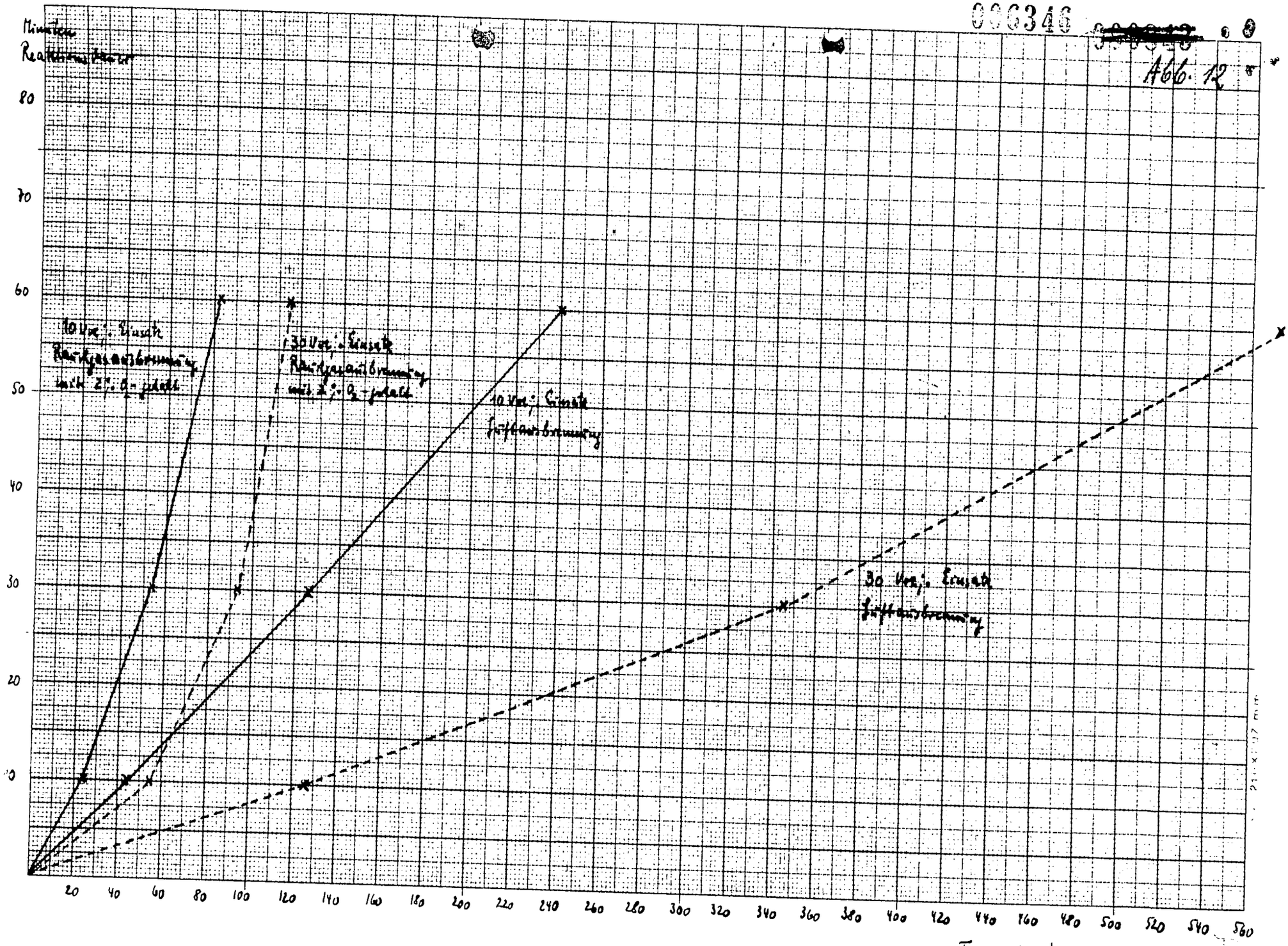
006345

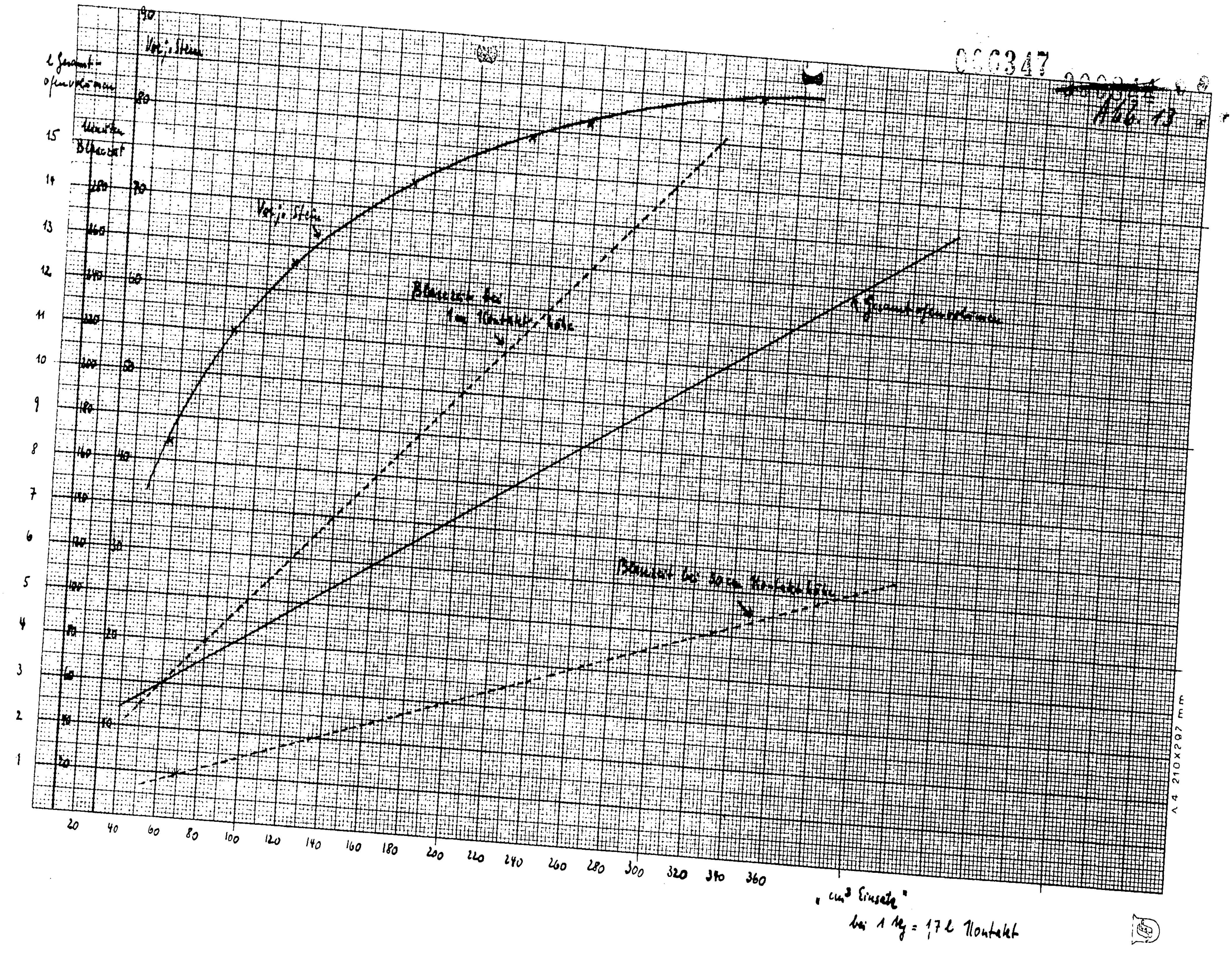
Abb. 11



006346

466.12



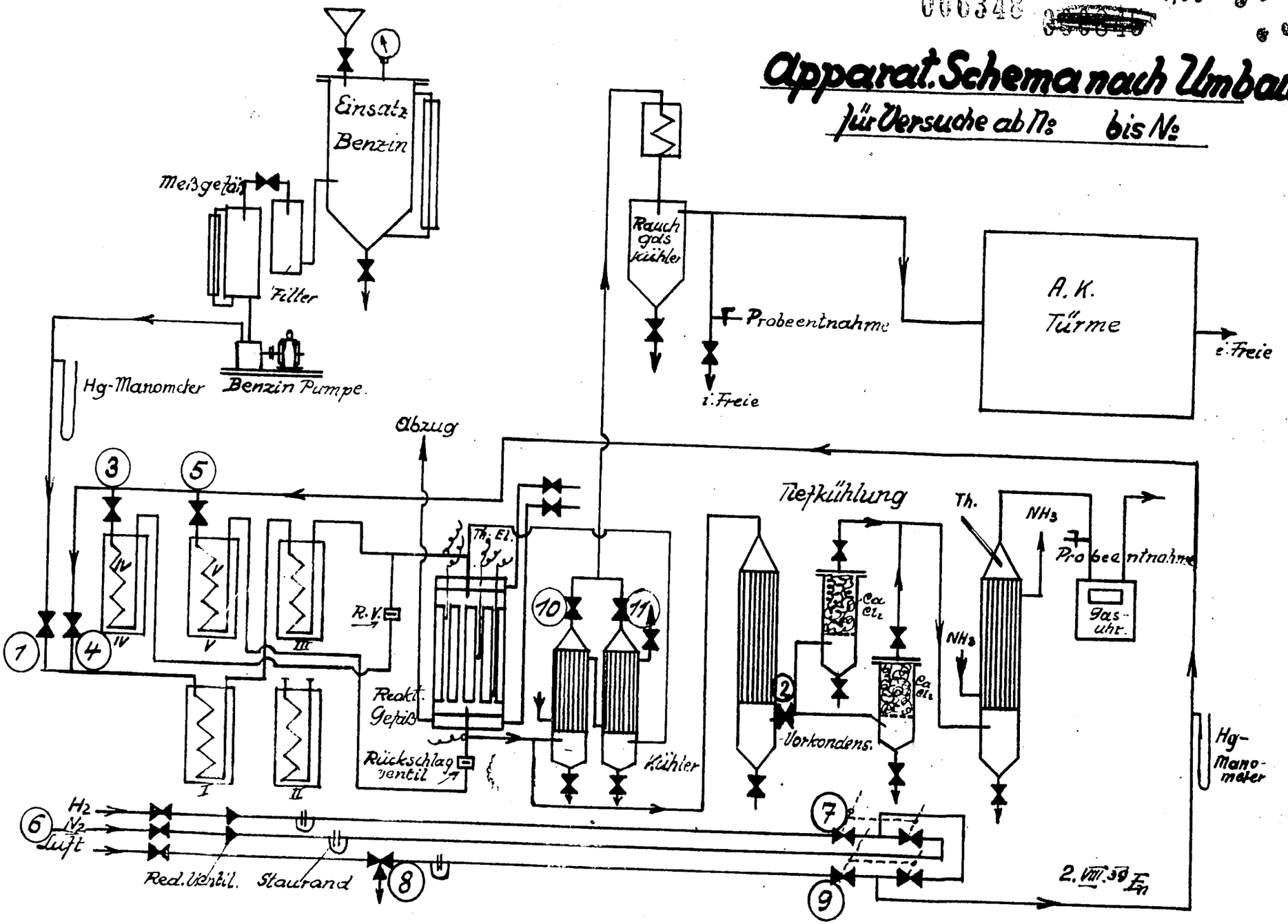

000347
Abb. 13
l Gesamtofenvolumen
Vol. j. Stein
Blasezeit
Vol. j. Stein
Blasezeit bei 1 m Kontakthöhe
Gesamtofenvolumen
Blasezeit bei 30 cm Kontakthöhe
„cm³ Einsatz"
bei 1 kg = 1,7 l Kontakt
A 4 210x297 mm

006348

A66. 14.9

Apparat. Schema nach Umbau

für Versuche ab No bis No



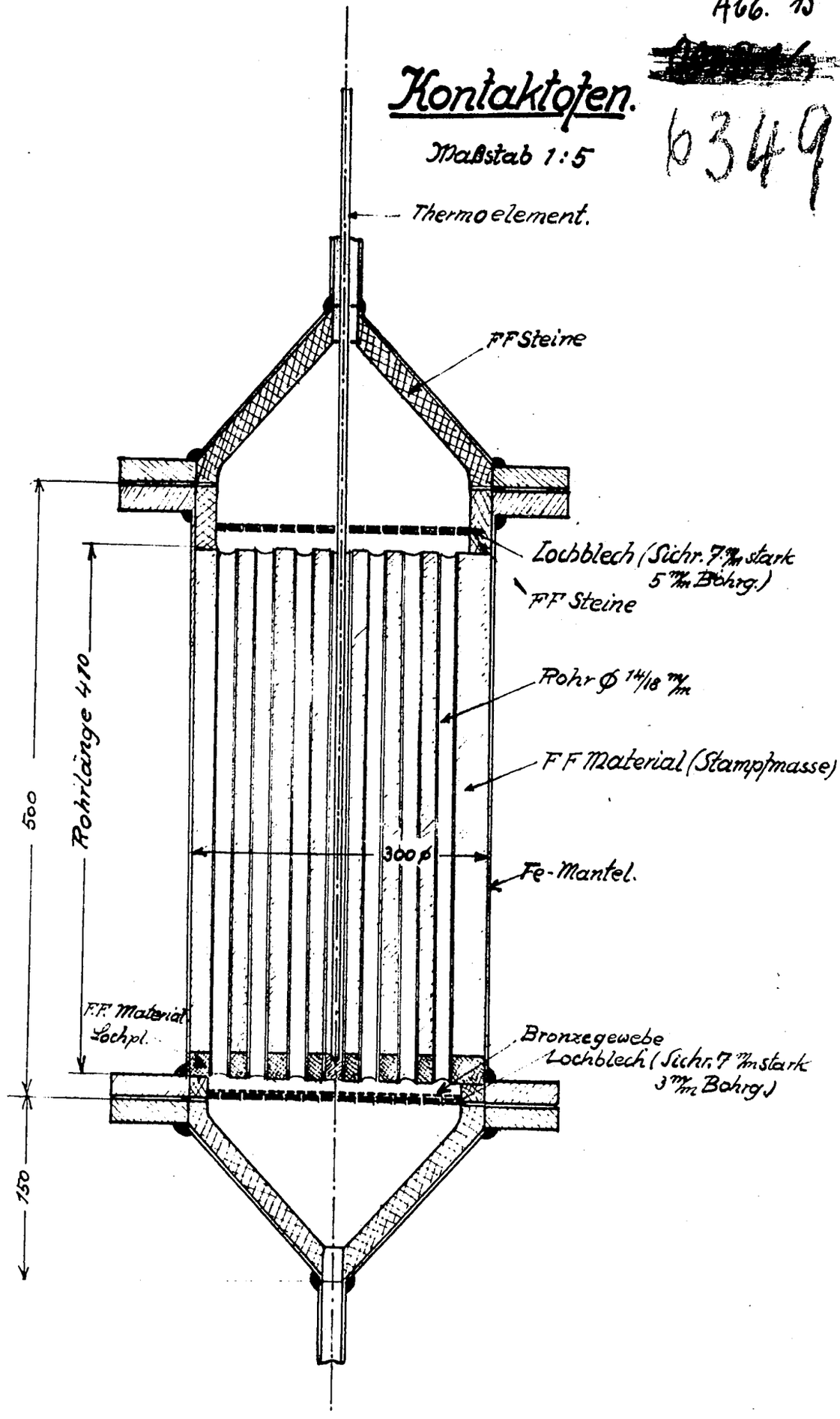
A66. 15

[redacted]

6349

Kontaktofen.

Maßstab 1:5



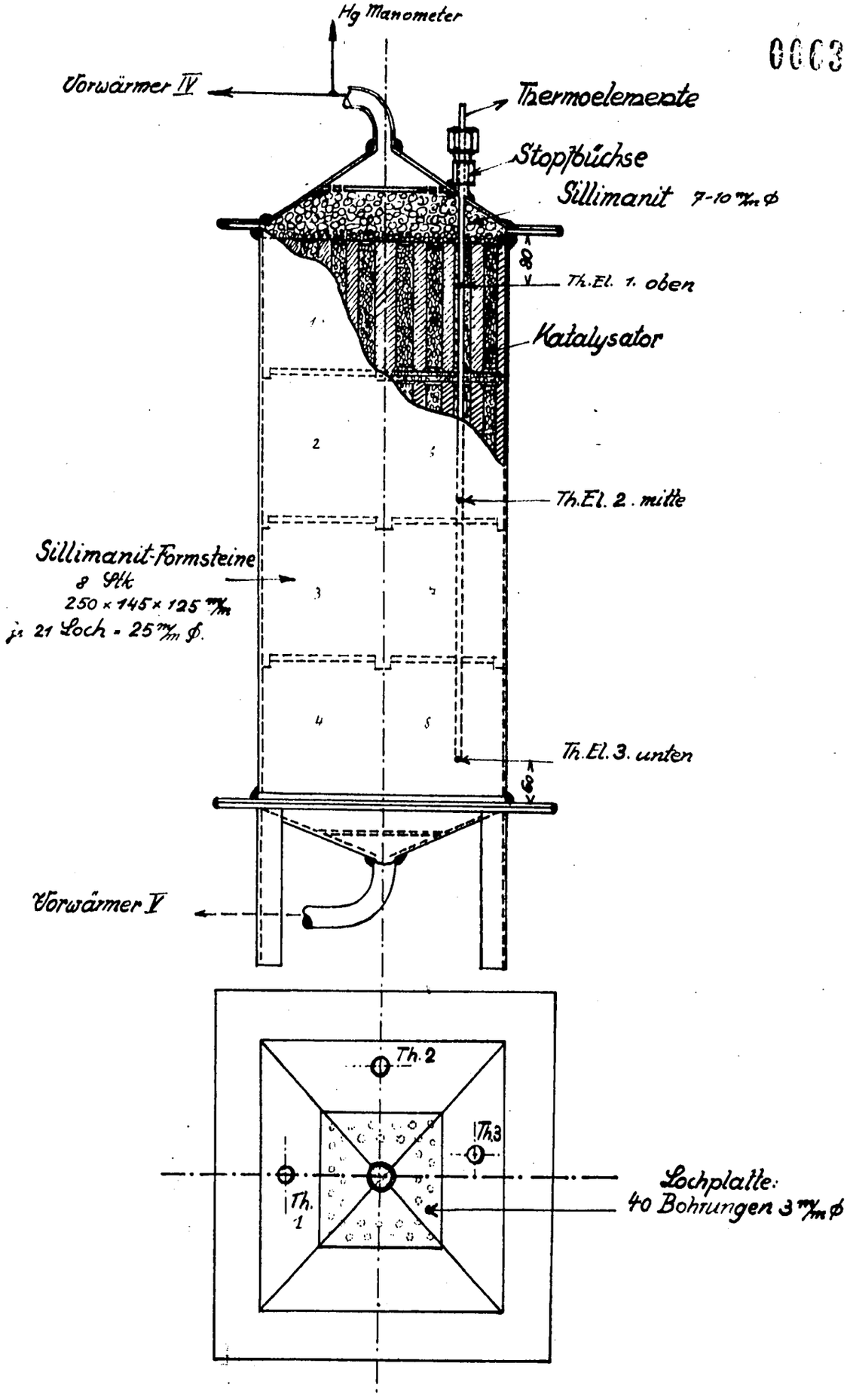
14/IX. 39

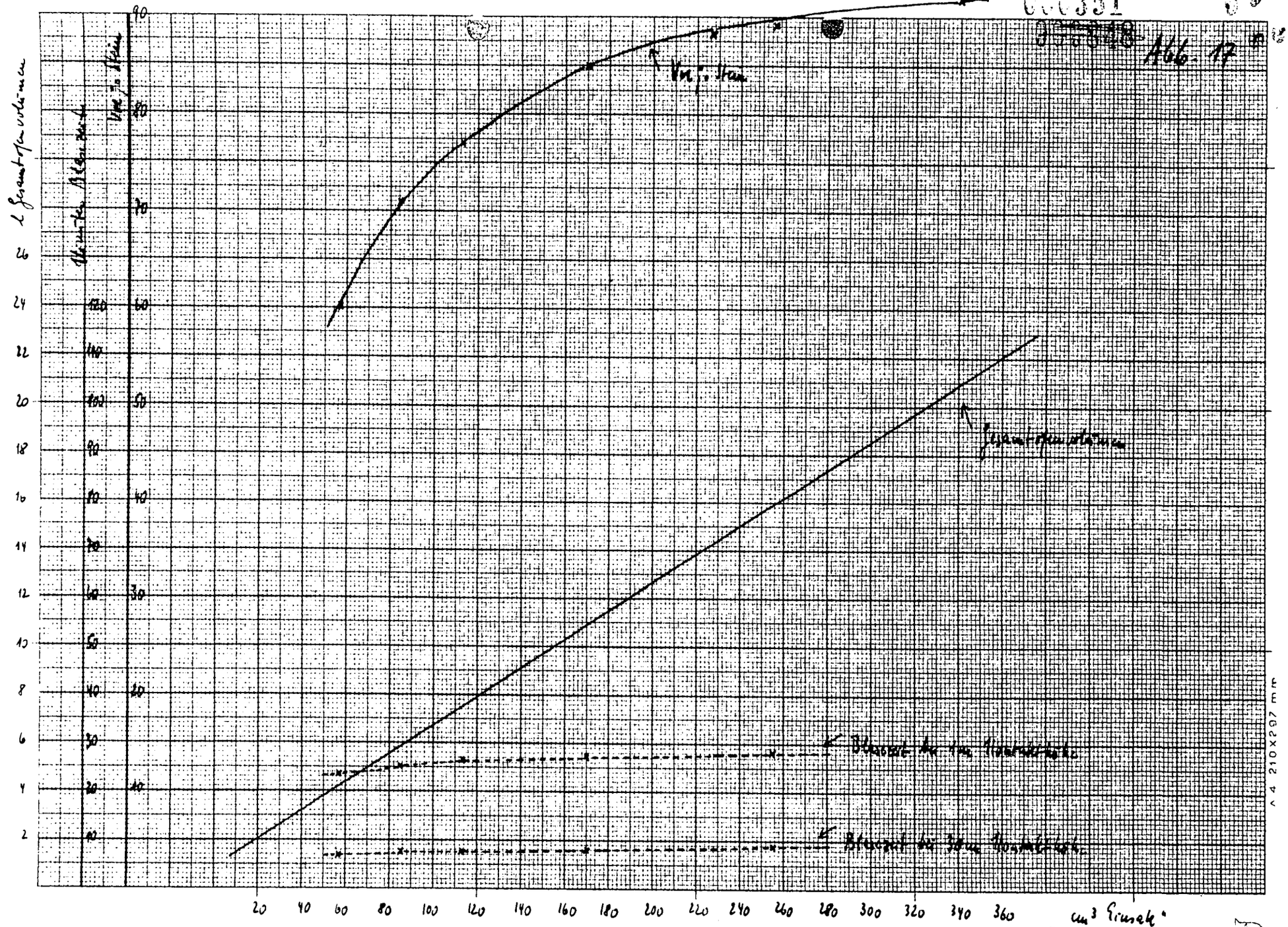
A66. 16

Kontaktofen.

Maßstab 1 : 5

000350

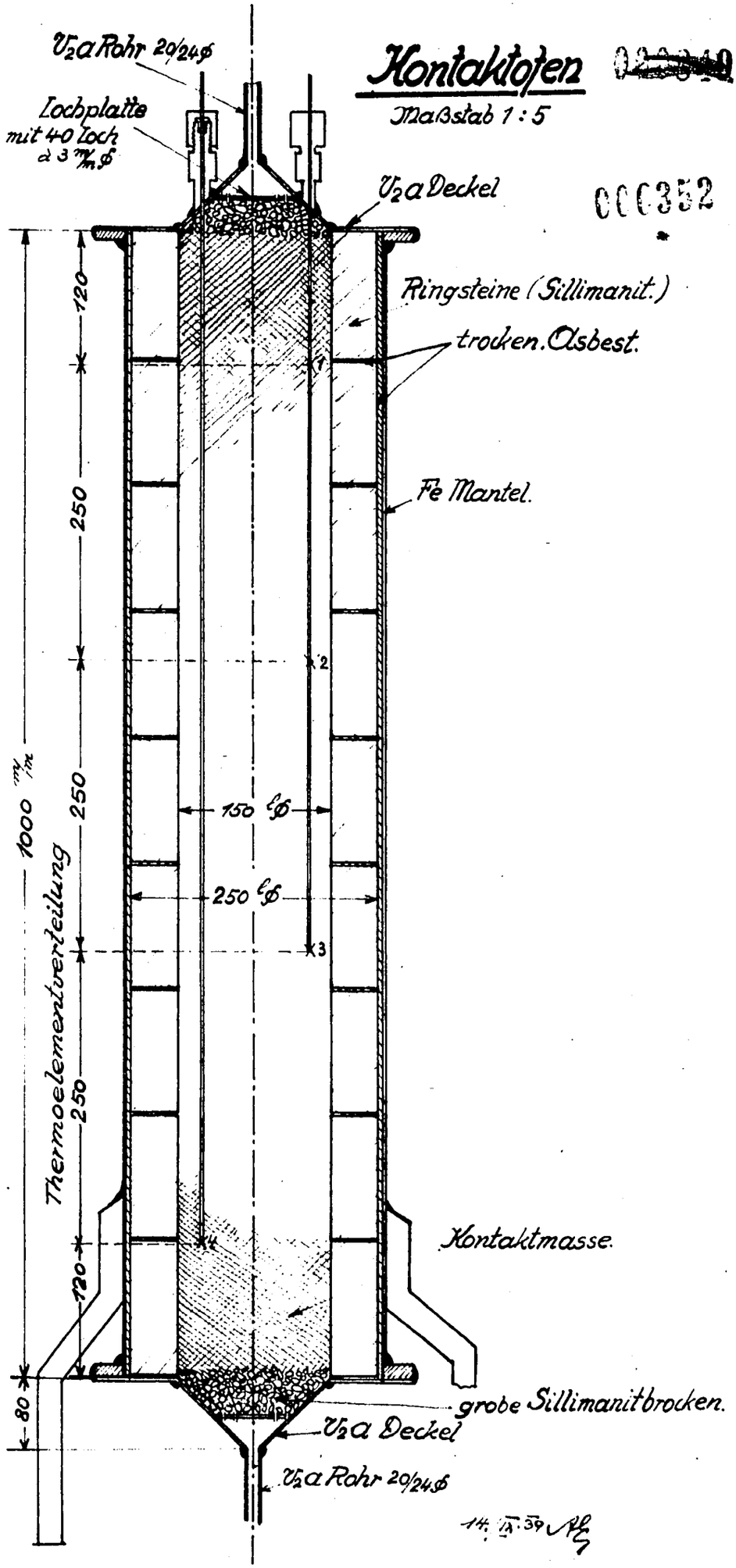



000351
375348 466.17
l Gesamtgasvolumen
Atmosphäre Atmosphäre
Vm = 1 Vm
Vm = 1 Vm
Gesamtgasvolumen
Bläschen bei 1 Vm Normaldruck
Bläschen bei 2 Vm Normaldruck
2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26
20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280 300 320 340 360
cm³ Gemisch
bei 1 Vg Normalgas = 1,7 l Normalgas
A 4 210 x 297 mm

Kontaktofen

Maßstab 1 : 5

000352



14. IX. 39

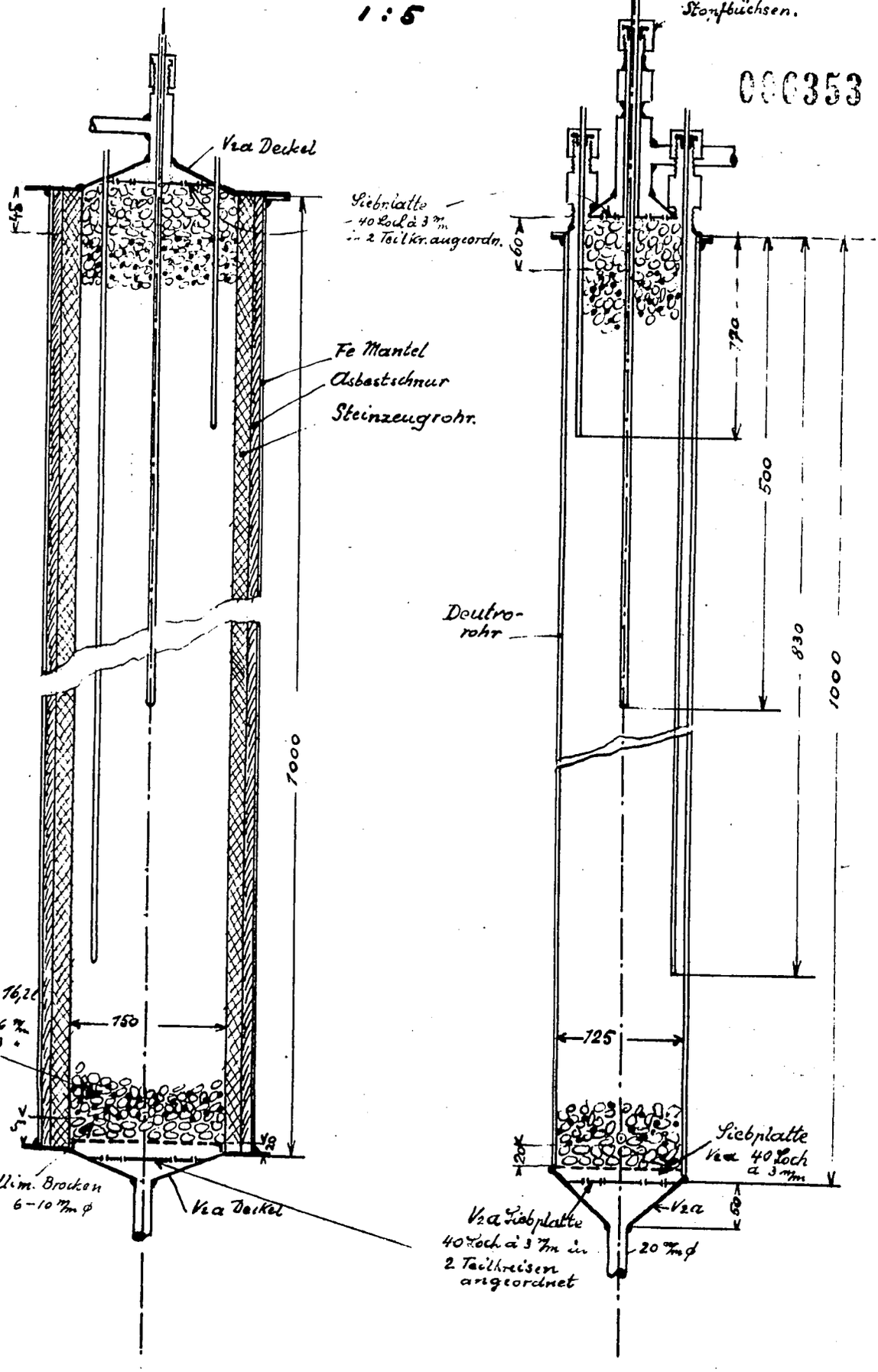
Reaktionsofen für Chrom. Versuche.

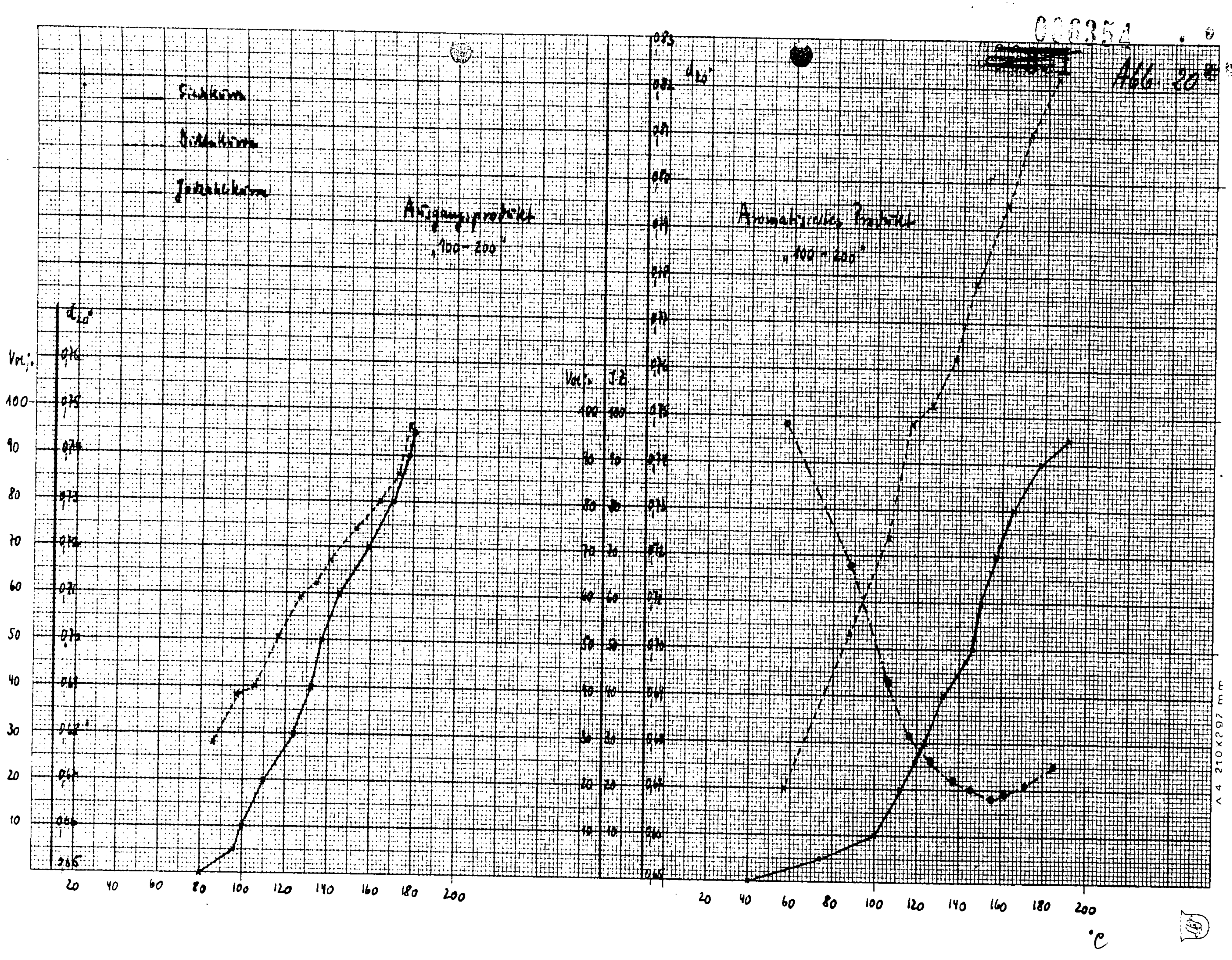
Abb. 19

a.) Steinzeug

b.) Deutro-

Maßstab 1 : 5

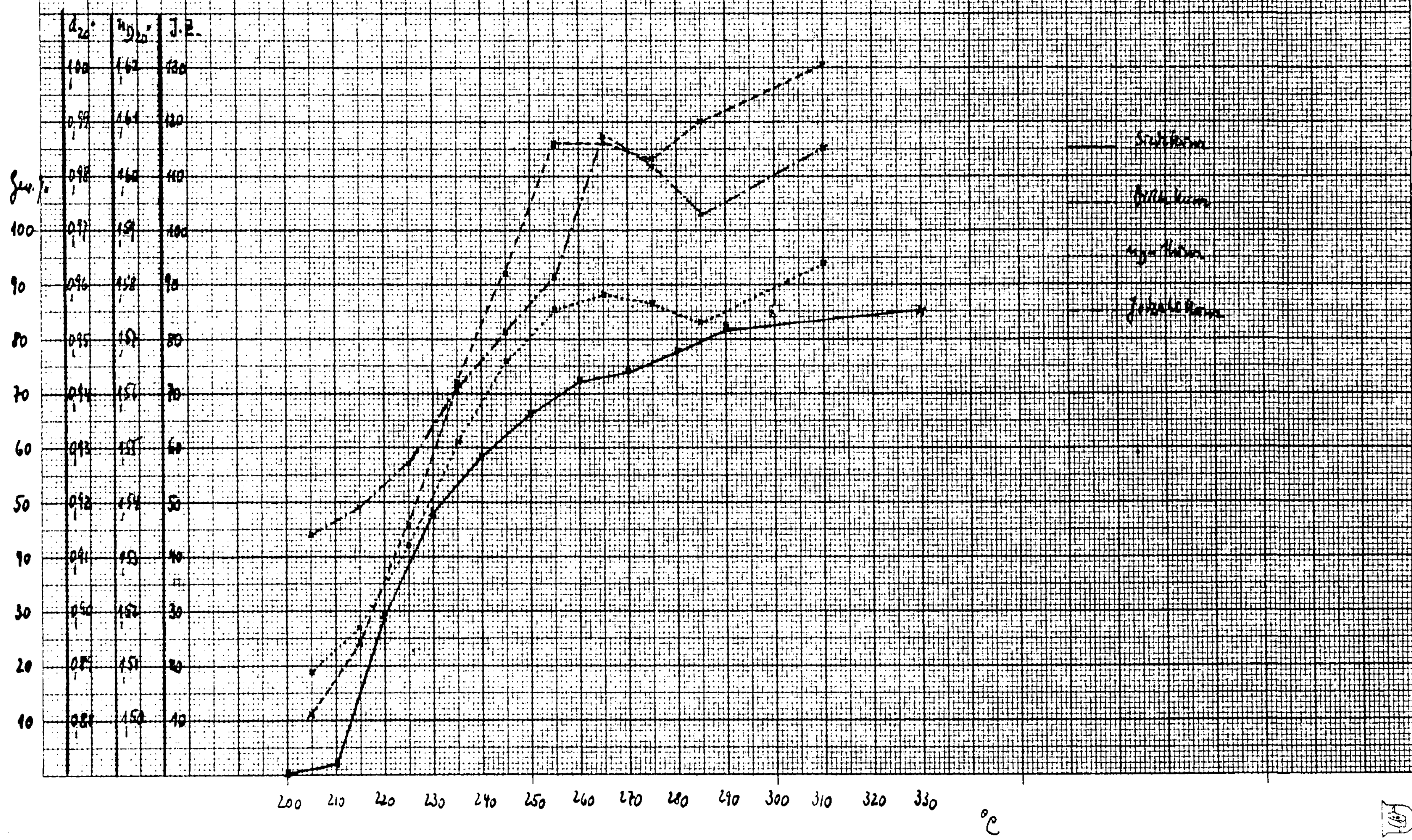


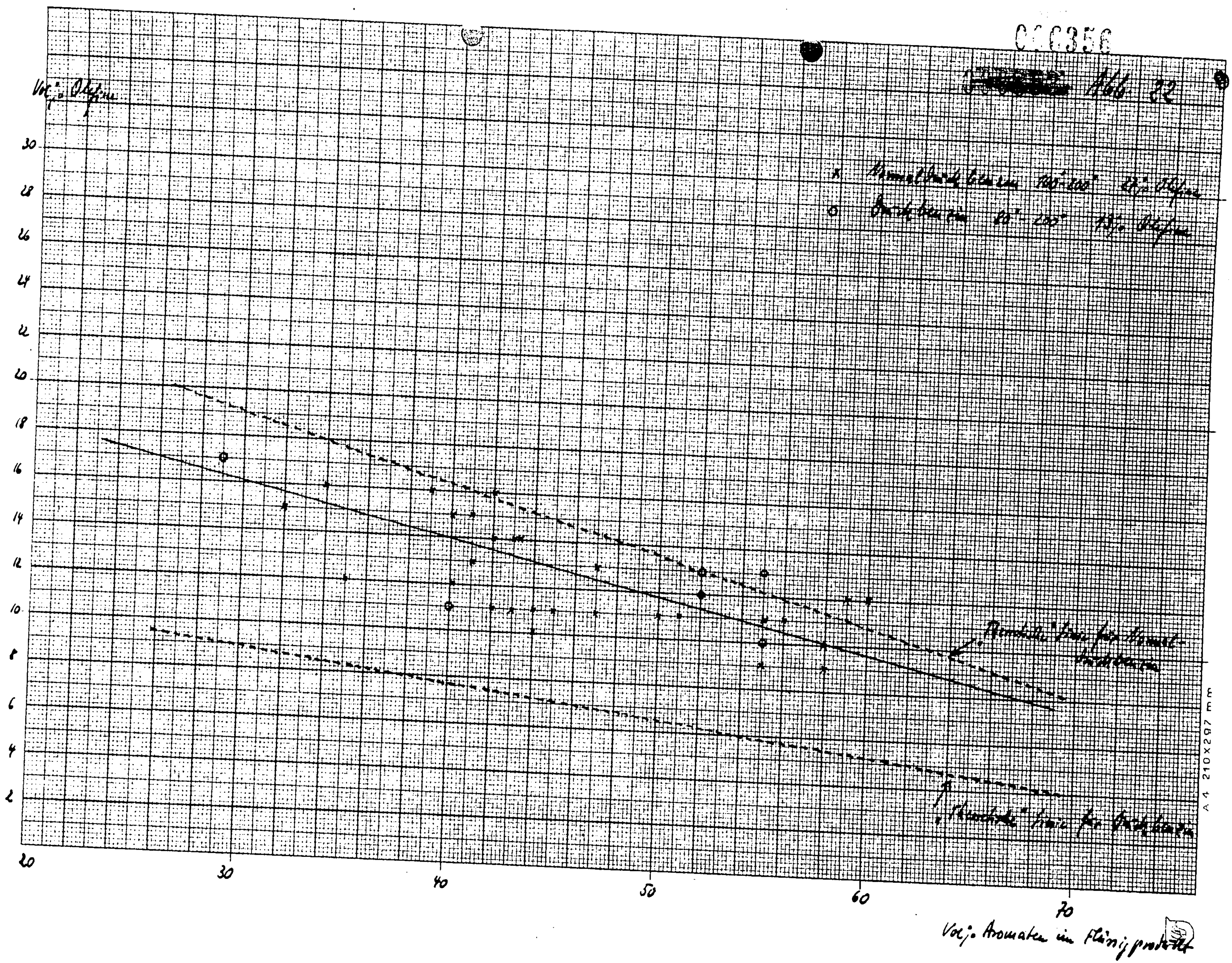


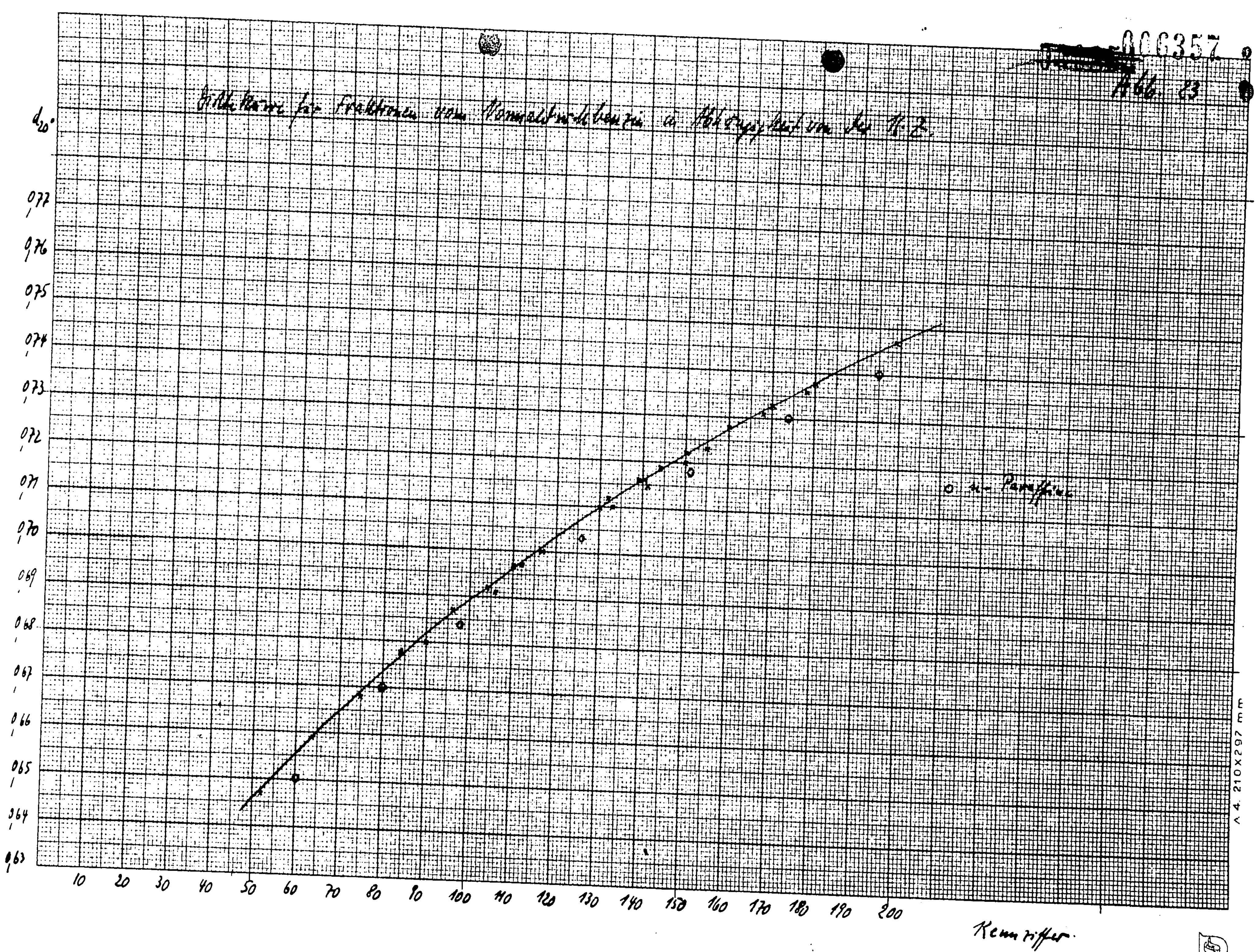
000354
Abb. 20
Siedekurve
Dichtekurve
Ausgangsprodukt
„100 – 200"
Aromatisiertes Produkt
„100 – 200"
Vol.%
d_{20}
°C

006355

Abb. 21



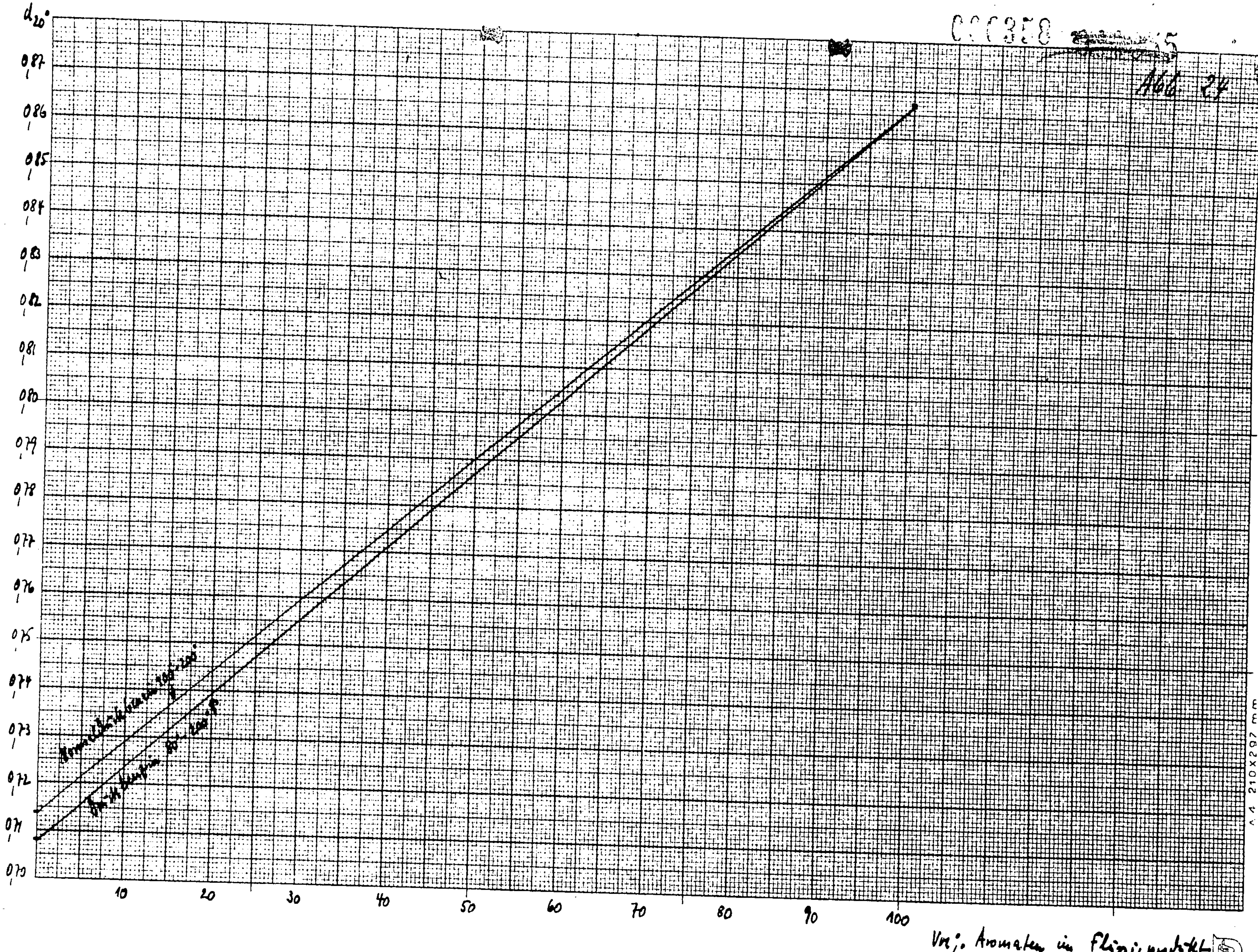

000356
Abb. 22
Vol.% Olefine
30
28
26
24
22
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
20
30
40
50
60
70
Vol.% Aromaten im Flüssigprodukt
A 4 210x297 mm



006357
Abb. 23
d20°
0,77
0,76
0,75
0,74
0,73
0,72
0,71
0,70
0,69
0,68
0,67
0,66
0,65
0,64
0,63
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
190
200
o n-Paraffine
Kennziffer
A4 210x297 mm

000358

Abb. 24



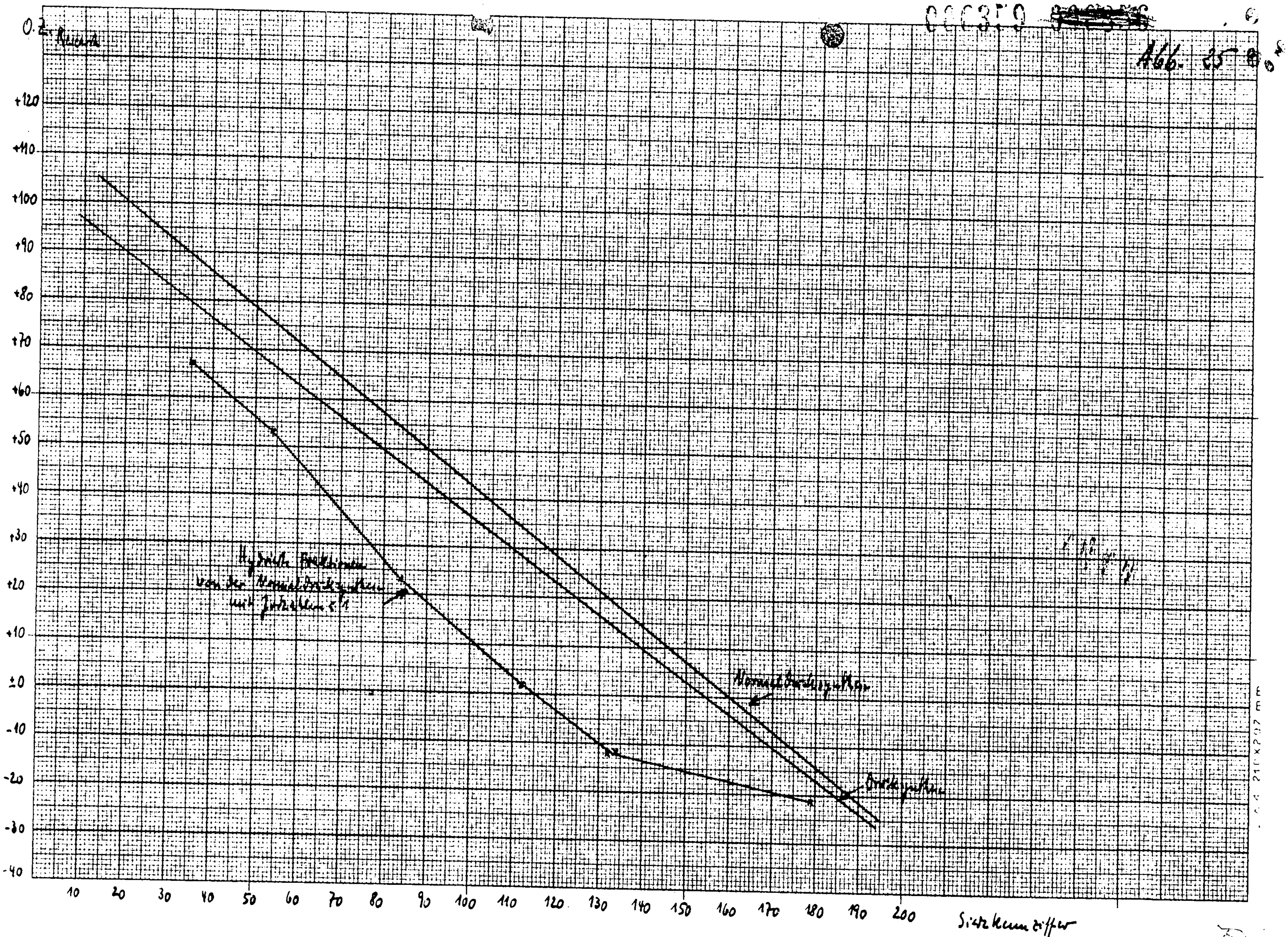
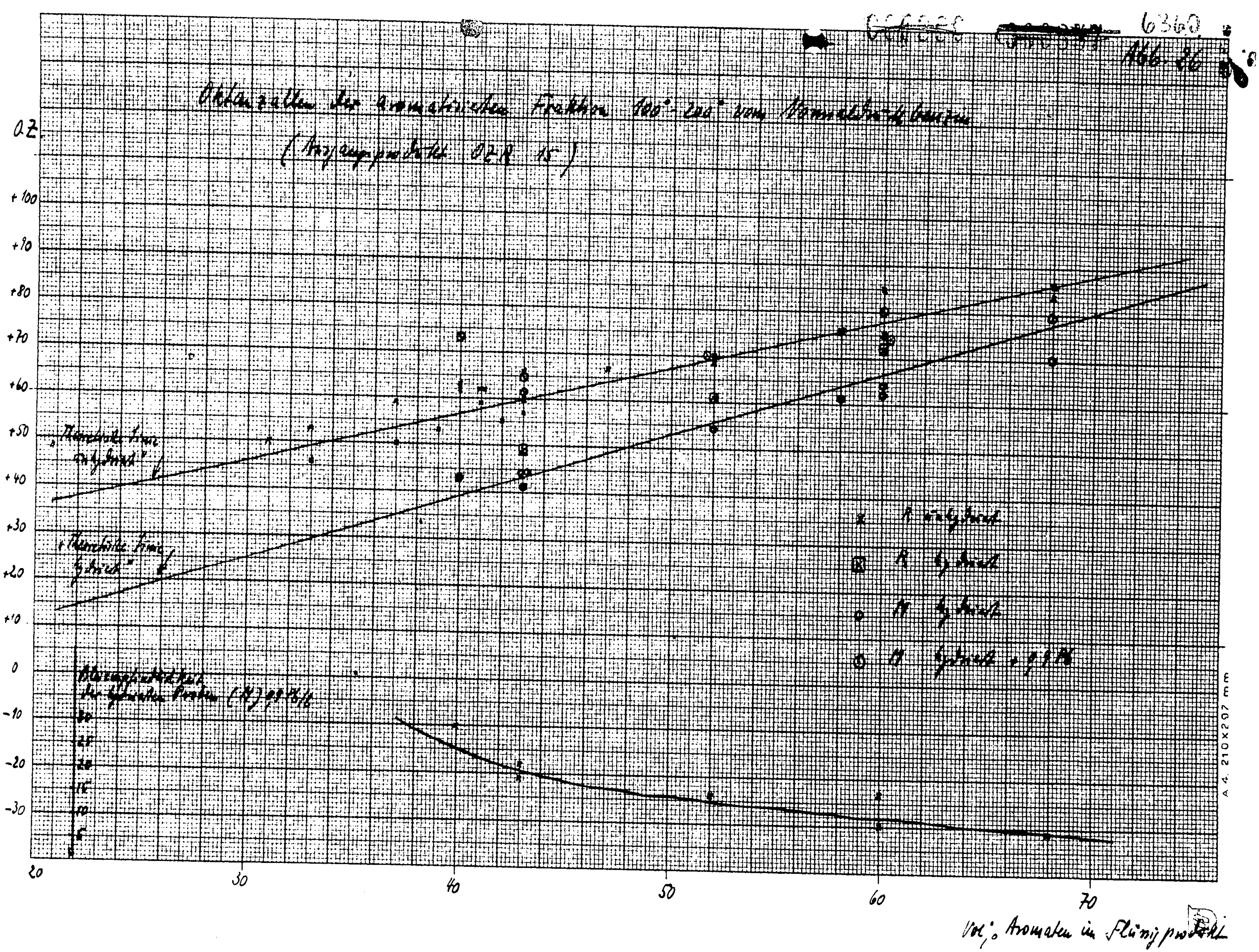


Abb. 25
O.Z.
+120
+110
+100
+90
+80
+70
+60
+50
+40
+30
+20
+10
±0
-10
-20
-30
-40
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
190
200


6360
Abb. 86
O.Z.
+100
+90
+80
+70
+60
+50
+40
+30
+20
+10
0
-10
-20
-30
20
30
40
50
60
70
Vol.% Aromaten im Flüssigprodukt
A 4. 210 X 297 mm

066361

Tabelle 1

Duranglasrohr mit ca. 280 - 300 cm^3 $MgO\text{-}Cr_2O_3$-Kontakt. Einsatz Normaldruckbenzinfraktion 100 - 200

Kontakt Nr.	% Cr_2O_3 im Kontakt	Temp.	Vol.% Einsatz	Endgas Vol.% H_2	Cn H_{2n}	Cn H_{2n+2}	Vol.% Arom. i.Flüssigprod.	Gew.% unausgew. Verluste	Gew.% Flüssigprod.	Gew.% Aromaten	Gew.% Crackgas	Gew.% H_2	Gew.% CH	Aromaten / Crackgas
K 162	ca. 2 %	480	10	88	3	8	19	5	85	19	7	2	6	73
K 165	ca. 2 %	480	10	91	2	6	25	7	88	25	6	2	5	81
K 161	ca. 5 %	480	10	90	2	8	27	0	84	6	7	2	7	78
K 87	ca.20 %	480	10	85-90	-	-	38	-	80	34	9	3	7	79

Tabelle 2

Duranglasrohr mit 280 - 300 cm^3 MgO Cr_2O_3-Kontakt.

Vers.Nr.	Kontakt Nr.	Kontakt Alter	Temp.	Zeiten in Min. Reakt.	Zeiten in Min. Luft-H_2	Vol.% Einsatz	Endgas Vol. % H_2	Endgas Vol. % On H_{2n}	Endgas Vol. % On H_{2n+2}	Flüssigprodukt J.Z.	Flüssigprodukt Vol.% Arom.	Gew. % unausgew. Verluste	Gew. % Flüssigprod.	Gew. % Arom.	Gew. % Crackgas	Gew. % H_2	Gew. % CH
I. Einsatz Normaldruckbenzinfraktion 85 - 105 K.Z.96 d_{20} 0,687. J.Z.89.																	
H_{357}	87	115	480	90	8/6	10	88	2	10	-	42	9	84	40	10	3	2
H_{363}	87	168	480	90	10/8	10	85	2	12	-	42	5	81	38	12	3	4
H_{373}	87	15	480	90	6/4	10	88	2	9	25	36	3	85	35	9	3	3
H_{396}	87	15	480	90	6/4	10	88	2	10	14	42	10	85	40	9	3	3
H_{404}	87	14	480	90	12/6	10	90	2	8	11	46	4	81	42	11	4	4
H_{420}	87	15	480	90	6/5	10	91	1	7	15	46	16	84	44	10	4	2
H_{402}	97	28	470	90	8/6	10	90	2	7	21	37	2	87	37	7	3	3
A_{33}	101	46	470	90	8/5	10	94	1	5	-	39	5	89	39	4	3	4
A_{32}	101	28	470	90	8/5	10	94	1	5	-	38	3	88	38	4	3	4
H_{414}	101	14	470	90	6/6	10	93	1	6	18	38	8	90	39	5	3	2
II. Einsatz n - Heptan.																	
H_{316}	87		480	90	6/6	10	89	2	8	5	44	0	82	41	12	3	3
H_{318}	87		480	90	6/6	10	88	3	6	11	40	7	84	38	10	3	3

006363

Tabelle 3

Duranglasrohr mit 280 - 300 cm^3 MgO Cr_2O_3-Kontakt.

Einsatz Normaldruckbenzinfraktion 114 - 157 KZ 134 d_{20} 0,711 J.Z.54.

Versuch Nr.	Kontakt Nr.	Kontakt Alter	Temp.	Zeiten Reaktion	Zeiten Luft-H_2	Einsatz Vol.%	Endgas H_2	Endgas C_nH_{2n}	Endgas C_nH_{2n+2}	Flüssigprod. JZ	Flüssigprod. Vol% Aromat.	Gew.% unausgew. Verluste	Gew.% Flüssigprod.	Gew.% Aromat.	Gew.% Crackgas	Gew.% H_2	Gew.% CH
H_{349}	87	226	480	60	12/10	10	88	2	10	14	40	0	87	39	5	3	5
H_{350}	87	245	470	75	12/10	10	90	1	9	15	33	0	89	33	5	2	4
H_{4o5}	97	44	480	90	12/6	10	87	2	10	12	53	0	82	48	8	3	7
H_{374}	87	3o	5oo	30	15/5	30	83	4	12	17	40	10	85	38	9	3	3
H_{378}	87	46	520	30	15/5	30	77	6	17	19	45	5	74	36	16	3	7
H_{410}	97	86	500	45	12/6	30	84	4	12	18	39	3	84	37	9	3	4

Tabelle 4

Duranglasrohr mit 280 - 300 cm^3 MgO Cr_2O_3 - Kontakt.

Versuch Nr.	Kontakt Nr.	Kontakt Alter	Temp.	Zeiten Reaktion	Zeiten Luft/H_2	Einsatz Vol.%	Endgas H_2	Endgas C_nH_{2n}	Endgas C_nH_{2n+2}	Flüssigprodukt JZ	Flüssigprodukt Vol.% Aromat.	Gew.% unausgew. Verl.	Ohne Mausgew. Verluste Gew. % Flüssigprod.	Aromat.	Crackgas	H_2	CH
I. Einsatz Normaldruckbenzinfraktion 155 - 200 KZ 180 d_{20} 738 JZ 38																	
H_{324}	87	40	480	60	15/8	10	86	2	11	17	54	0	75	43	10	4	11
H_{326}	87	58	470	75	15/10	10	85	2	12	18	39	0	81	35	8	3	8
H_{331}	87	92	500	45	15/10	10	83	3	13	19	65	0	62	42	13	4	21
H_{346}	87	191	480	60	15/10	10	81	4	15	24	37	0	77	31	11	3	9
H_{354}	87	279	500	45	15/10	10	78	6	16	23	52	4	68	38	17	4	11
H_{358}	87	294	520	15	15/10	30	83	5	12	24	37	0	76	31	12	3	9
II. Einsatz hydrierte Normaldruckbenzinfraktion 155 - 200 KZ 180 d_{20} 734 JZ <1																	
H_{333}	87	103	500	45	15/10	10	85	3	11	20	52	3	73	40	14	4	9
H_{337}	87	128	480	60	15/10	10	86	2	12	18	36	0	82	32	8	3	7
H_{338}	87	149	470	90	15/10	10	84	3	12	18	27	0	88	27	7	2	3

006365

Tabelle 5

Duranglasrohr mit 280 - 300 cm^3 MgO Cr_2O_3-Kontakt.

Einsatz Normaldruckbenzinfraktion 100 - 200 K.Z. 143 ϕ_{20} 0,716 J.Z. 61.

Versuch-Nr.	Kontakt Nr.	Kontakt Alter	Temp.	Zeiten Rekation	Zeiten Luft/H_2	Einsatz Vol.%	Endgas H_2	Endgas C_nH_{2n}	Endgas C_nH_{2n+2}	Flüssigprod. JZ	Flüssigprod. Vol.% Arom.	Gew.% unausg. Verluste	Gew.% Flüssigprod.	Gew.% Aromat.	Gew.% Crackgas	Gew.% H_2	Gew.% CH
A_{34}	101	60	480	60	10/5	10	90	1	8	-	50	7	82	45	7	4	7
H_{424}	87	61	480	90	12/5	10	85	3	12	22	39	5	81	35	9	3	7
H_{425}	87	86	480	60	12/5	10	85	3	11	19	37	5	80	33	10	3	7
H_{398}	87	20	500	30	15/5	30	81	5	14	--	43	12	78	37	13	3	6
H_{406}	87	20	500	30	15/5	30	85	3	12	19	41	11	79	36	11	3	7
H_{409}	87	71	500	30	15/5	30	83	3	13	23	40	5	79	36	12	3	6
H_{412}	97	94	500	30	15/5	30	83	4	12	20	43	7	76	36	14	3	7
A_{35}	101	68	500	45	15/5	30	86	3	10	28	31	3	85	29	7	2	6
H_{418}	101	47	500	30	12/5	30	81	5	14	23	38	7	78	34	13	3	6

Tabelle 6

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse mit MgO-Cr_2O_3-Kontakt.

Einsatzprodukt	Temp.	Vol.% Einsatz	Vol.% Aromaten im Flüssigprodukt	Gew. % Flüssigprod.	Gew. % Aromat.	Gew. % Crackgas	Gew. % H_2	Gew. % CH
n-Heptan	480	10	42	83	40	11	3	3
85 - 105 K.Z. 96	470-480	10	41	85	40	8	3	3
114 - 157 K.Z. 134	470-480	10	42	86	40	6	3	5
	500-520	30	41	81	37	11	3	5
155 - 200 K.Z. 180	470-480	10	37	80	38	9	3	8
	520	30	37	76	31	12	3	9
100 - 200 K.Z. 143	480	10	38	80	34	9	3	7
	500	30	41	78	36	12	3	6

006367

Tabelle 7

Duranglasrohr mit 280 - 300 cm^3 Al_2O_3 - Cr_2O_3 - Kontakt.

Vers.Nr.	Kontakt Nr.	Kontakt Alter	Temp.	Zeiten Reaktion	Zeiten Luft/H_2	Vol.% Einsatz	Endgas Vol.% H_2	Endgas Vol.% $Cn H_{2n}$	Endgas Vol.% $Cn H_{2n+2}$	Flüssigprodukt Z.Z.	Flüssigprodukt Vol.% Aromaten	Gew.% unausgew. Verluste	Gew.% Flüssigprod.	Gew.% Aromaten	Gew.% Crackgas	Gew.% H_2	Gew.% CH
I. Einsatz: Normaldruckbenzinfraktion 100 - 200 K.Z. 139 d_{20} 0,708 J.Z. 60																	
H 447	109	76	450	90	12/5	10	89	1	10	23	56	3	82	50	7	3	8
H 454	116	33	450	90	10/5	10	89	1	10	18	55	7	81	48	9	4	6
H 456	116	48	440	90	12/5	10	89	1	9	19	44	2	84	40	8	3	6
H 455	109	61	450	90	18/5	10	90	1	9	20	58	0	80	60	8	3	9
H 463	109	53	450	90	14/5	10	90	1	9	-	60	12	84	54	6	4	6
H 464	116	166	440	90	10/5	10	89	1	9	24	35	6	87	34	6	3	4
H 468	109	51	450	90	8/5	10	89	1	10	28	43	11	88	42	5	3	4
H 477	109	27	450	90	-	10	90	1	9	22	55	3	84	50	6	4	6
H 478	109	39	450	90	-	10	88	1	10	23	51	1	83	47	7	5	5
H 481	109	53	450	90	-	10	90	1	9	23	47	1	86	45	7	3	4
H 483	109	76	450	90	-	10	87	1	12	-	45	1	86	43	7	3	4
II. Einsatz: Mitteldruckbenzinfraktion 80 - 200 K.Z. 130 d_{20} 0,707 J.Z. 33																	
H 437	108	73	460	90	15/5	10	87	1	11	26	55	5	80	48	10	4	6
H 445	109	63	450	90	12/5	10	91	1	8	21	55	4	84	51	6	4	6
H 462	116	136	450	90	10/5	10	90	1	9	22	40	8	87	40	6	3	4
H 486	109	33	460	90	14/5	10	89	1	10	26	52	8	81	46	11	3	5
H 488	109	68	460	90	14/5	10	89	1	10	24	50	7	82	45	10	3	5

006368

Tabelle 8

Duranglasrohr mit 280 - 300 cm^3 Al_2O_3 - Cr_2O_3 - Kontakt.

Versuch Nr.	Kontakt Nr.	Kontakt Alter	Temp.	Zeiten Reaktion	Zeiten Luft/H_2	Vol.% Einsatz	Endgas Vol.% H_2	Endgas Vol.% On H_{2n}	Endgas Vol.% On H_{2n+2}	Flüssigprod. JZ	Flüssigprod. Vol.% Aromat.	Gew.% unausgew. Verluste	Flüssigprod.	Gew.% Aromaten	Gew.% Crackgas	H_2	CH	Aromat./Crackg.
I. Einsatz: n - Hepten.																		
H 506	128[a]	45	450	90	12/5	10	92	1	6	21	30	10	90	31	4	3	3	89
H 510	128[a]	105	470	90	15/5	10	93	1	6	19	50	11	85	47	7	4	4	87
II. Einsatz: Normaldruckbenzinfraktion (C_7) 90 - 100 d_{20} 0,689 JZ 88.																		
H 518	128[a]	279	500	60	15/5	30	90	1	8	23	64	10	83	59	8	5	4	88
H 522	128[a]	289	500	60	15/5	30	91	1	7	24	53	10	84	49	9	4	3	85
H 526	128[a]	376	510	60	15/5	30	88	2	9	28	47	5	85	45	8	4	3	85
H 540	128[a]	575	520	60	15/5	30	88	2	10	--	46	7	84	44	8	4	4	85
H 566	128[a]	1016	525	60	15/5	30	88	2	10	32	44	6	86	53	7	3	4	86
III. Einsatz: Normaldruckbenzinfraktion 85 - 105 K.Z.96 0,687 JZ 89.																		
H 433	108	13	460	90	8/5	10	88	1	11	26	50	3	82	46	9	4	5	84
H 434	108	26	460	90	8/5	10	92	0	8	23	42	6	85	41	6	4	5	87
H 441	109	15	450	90	8/5	10	89	1	10	24	42	7	85	40	9	3	3	82
H 443	109	30	460	90	8/5	10	88	1	10	22	52	2	83	48	9	3	5	84
A 48	109	42	450	90	10/5	10	92	1	7	19	34	1	89	35	5	3	3	88
A 52	109	13	430	90	8/5	10	90	1	9	24	35	2	86	35	9	3	3	80
H 452	116	15	450	90	8/5	10	87	2	10	22	41	3	82	37	10	3	5	79
H 474	109	15	450	90	-	10	89	1	10	25	39	4	86	39	7	3	4	85

036369

Tabelle 9

Duranglasrohr mit 280 - 300 cm^3 Al_2O_3 Cr_2O_3 - Kontakt.

Versuch Nr.	Kontakt Nr.	Kontakt Alter	Temp.	Reaktion Zeiten	Luft/H_2	Vol.% Einsatz	Endgas Vol.% H_2	Endgas Vol.% $C_n H_{2n}$	Endgas Vol.% $C_n H_{2n+2}$	Flüssigprod. J.Z.	Flüssigprod. Vol.% Arom.	Gew.% unausgew. Verluste	Gew.% Flüssigprod.	Gew.% Aromat.	Gew.% Crackgas	H_2	CH	Aromaten / Crackgas
I. Einsatz: Normaldruckbenzinfraktion (C_6) 64 - 69 ϕ_{20} 0,662 J.Z. 117.																		
H 603	109[a]	805	480	60	12/5	19	85	2	13	74	20	4	84	21	9	2	5	70
H 608	"	930	490	60	15/5	19	82	3	14	68	27	16	80	26	12	3	5	68
H 611	"	978	500	60	15/5	19	83	3	14	68	26	15	80	26	12	3	5	68
H 619	"	1170	495	60	15/5	19	83	3	14	68	26	10	79	26	13	3	5	67
			490°			20					25		80	25	12	3	5	68
II. Einsatz: Normaldruckbenzinfraktion (C_8) 122 - 127 ϕ_{20} 0,708 J.Z. 57.																		
H 599	109[a]	790	490	60	12/5	19	89	1	9	20	56	8	83	51	9	3	5	85
H 624	"	1220	470	60	15/5	19	87	2	11	27	45	12	84	43	8	3	5	84
H 625	"	1310	485	60	15/5	19	90	1	9	20	47	6	88	46	6	3	3	88
H 629	"	1399	480	60	15/5	19	90	2	8	-	43	2	88	42	6	3	3	88
H 637	"	1510	475	60	15/5	19	90	1	9	-	44	1	88	43	6	3	3	88
			480			20					47		86	45	7	3	4	87