

8. Februar 1941.

7483

Geheim!

Sekretariat Hg.	
Ergang:	40.4.1941
Lfd. N.:	117
Beaufh.	

Herren Professor Martin
Dr. Hagemann
Direktor Alberts
Dipl.-Ing. von Asboth
Dr. Rotzig
Dipl.-Ing. Stuhlfarrer

Zweiter Bericht

Über Aromatisierungsversuche in der LT-Versuchsanlage.

In Fortsetzung des Berichtes vom 30. April 1
die ersten Versuchsergebnisse in der LT-Versuchsanlage
folgenden über die nach Einbau des 2 m hohen Reaktors durchge-
führten Aromatisierungsversuche berichtet werden.

Dieser neue Reaktor hat einen lichten Durchmesser von
1 m und gestattet es, mit Kontaktfüllhöhen von ca. 2 m zu arbei-
ten. Seine Konstruktion ist ähnlich der des früheren Reaktors,
nähere Einzelheiten sind aus Abb.1 zu erkennen. Zur Inbetrieb-
nahme wurde zunächst der aus dem alten Reaktor ausgebaute Kon-
takt eingefüllt. Nach einigen Probeversuchen, über die in einer
kurzen Notiz vom 25. Juni 1940 berichtet worden ist, wurde der
Reaktor dann mit frischem Kontakt gefüllt. Auf die untere Si-
chromallochplatte und das darauf liegende Sieb aus Sichromal-
draht mit 2 mm Maschenweite wurde zunächst eine etwa 20 mm hohe
Schicht von 10 mm Raschigringen und erst dann, wie schon früher
berichtet, in Lagen von je 6 bzw. 12 mm Höhe abwechselnd Kon-

10.4.1941

takt und Steinmaterial aufgeschichtet. Insgesamt wurden 580 l Cr_2O_3 - Al_2O_3 -Kontakt von 1 - 3 mm Körnung (Mischung aus den Kontaktchargen "G₄" bis "G₇") und 1 080 l Steinmaterial verbraucht. Als Steinmaterial dienten bei 700^oC kalzinierte Schamottestückchen von 4 - 6 mm Korngröße. Das Kontakt-Stein-Volumenverhältnis war also 35:65. Die Höhe der Kontakt-Stein-Mischung betrug 2,10 m.

Die mit C₇-Fraktion durchgeführten Versuche sind in Tab.1 zusammengefasst. Im Vergleich zu früheren, in der LT-Anlage erhaltenen Versuchsergebnissen fällt die verhältnismäßig tiefe Reaktionsmitteltemperatur von ca. 470^o auf. Bei den damaligen Versuchen waren zur Erreichung eines Arenatengehaltes von ca. 40 Vol.% infolge der durch dauernde Wasserdampfeinwirkungen geschädigten Kontaktaktivität bei 20 Vol.% Einsatz Mitteltemperaturen von ca. 510^o erforderlich. Der jetzt eingefüllte neue Kontakt ergibt dieselbe Umsetzung unter sonst gleichen Bedingungen schon bei Mitteltemperaturen von ca. 470^o. Bei solchen Mitteltemperaturen aber liegen selbst bei einem Temperaturgefälle von 50^o - 60^o, wie es sich jetzt bei dem 2 m hohen Reaktor einstellt, auch die unteren Temperaturen noch so niedrig, daß ein Angriff auf das Synchronalmaterial, der, aus Laboruntersuchungen zu schließen, bei Temperaturen über 520^o doch schon recht unangenehm werden könnte, nicht zu befürchten ist. Da auch sonst, bei auf den etwa verdoppelten Strömungswiderstand der Kontaktfüllung (vgl. Bericht vom 2.7.1940), keine Nachteile der 2 m - Füllung gegenüber der früheren 1 m - Füllung

zu beobachten sind, kann die Füllhöhe von 2 m als Grundlage für die Konstruktion der für die Großanlage vorgesehenen Reaktoren dienen.

Die Ausbeutezahlen sind im einzelnen aus der Tabelle zu ersehen. Gegenüber den früheren LT-Ergebnissen bedeuten diese Werte eine wesentliche Verbesserung, was durch die Verwendung des frischen, nicht durch Wasserdampfeinwirkungen geschädigten Kontaktes erklärt werden kann. Die aus den Versuchen L₃₇ und L_{38/I} berechneten Zahlen für die Gesamtaufarbeitung der eingesetzten C₇-Fraktion sind in der folgenden Zusammenstellung mit den im Bericht vom 30.4.1940 aufgeführten Zahlen der früheren Versuche verglichen:

	<u>frühere Werte</u>	<u>jetzige Werte</u>
C ₁ -C ₄ -Kohlenwasserstoffe	11,3 Gew.%	8,5 Gew.%
< 90° siedende Benzin-KW.	7,5 "	4,0 "
CH	5,7 "	4,8 "
H ₂	5,7 "	6,1 "
Toluol	69,8 "	76,6 "
Kreislaufverhältnis	1:1,89	1:1,84

Die Toluolausbeute konnte also von ca. 70 Gew.% auf ca. 75 Gew.% erhöht werden. Das entspricht einer Ausbeute von etwa 83 % der Theorie.

Die Tabelle 1 enthält auch Versuche, bei denen zur Reduktion des Kontaktes nicht, wie in den meisten Fällen, trockenes H₂-Gemisch aus der Leitung vom Kompressorenhaus,

sondern in einer Glykolwäsche getrocknet, im Kreislauf geführter Reaktionswasserstoff verwendet wurde. Abb.2 gibt eine schematische Darstellung dieser Glykolwäsche. Der zu trocknende Wasserstoff wird darnach zunächst in einer aus 5 Blockenbüden von 625 mm ϕ bestehenden Waschkolonne im Gegenstrom mit Glykol gewaschen und passiert dann zur Entfernung seines Glykolgehaltes einen Aktivkohleturm. Im Sumpf der Waschkolonne ist eine Wasserkühlschlange zur Abführung der dort frei werdenden Absorptionswärme eingebaut. Das mit Wasser angereicherte Glykol wird über eine mit Dampf betriebene Erhitzerschlange in den Abtreiber geleitet, der unter einem Absolutdruck von ca. 200 mm Hg arbeitet. Der Abtreiber besitzt in seinem unteren, breiteren Teil eine Dampfschlange, die aufgesetzte Kolonne hat Raschigringfüllung. Die Temperaturen betragen im Sumpf ca. 150° , am Kopf der Kolonne ca. 80° . Der von einer Vakuumpumpe abgesaugte Wasserdampf wird in einem Kühler zwecks Wiedergewinnung der mitgerissenen Glykolanteile niedergeschlagen. Vom Boden des Abtreibers gelangt das getrocknete Glykol über einen Kühler in eine Wechsellvorlage, von der es nach Druckausgleich mit einer Pumpe in einen Sammelbehälter gepumpt wird, aus dem es mit einer anderen Pumpe wieder auf die Waschkolonne gedrückt wird. Die Beaufschlagung der Waschkolonne mit Glykol wurde so gewählt, daß der Wassergehalt des Glykols am Boden des Wäschers während des Wasserstoffdurchganges 3 - 5 % betrug. Da die Wäsche jedoch kontinuierlich gefahren wurde, die etwa alle Stunden erfolgende Wasserstoffperiode aber nur 10 Minuten dauerte, war der Wassergehalt des ablaufenden Glykols im Durchschnitt wesentlich geringer. Um jede

Möglichkeit der Zuführung von Feuchtigkeit zu vermeiden, war die Glykolwäsche bei den in Tab.1 aufgeführten Versuchen im Gegensatz zu früheren Versuchen (vgl. Notiz vom 25.6.1940) zwischen Wasserstoffgebläse und Luftüberhitzer eingeschaltet. Der Wassergehalt des getrockneten Gases betrug $0,1 - 0,3 \text{ g/m}^3$. Er war also sogar noch etwas geringer als bei den Versuchen mit trockenem N_2H_2 -Gemisch aus der Druckleitung, da durch den O_2 -Gehalt des N_2H_2 -Gemisches von ca. 0,03 Vol.-% bei der Verbrennung im Reaktor ein Wassergehalt von ca. $0,5 \text{ g/m}^3$ entsteht. Die bei Verwendung des getrockneten Reaktionswasserstoffs erzielten Versuchsergebnisse unterscheiden sich daher auch in keiner Weise von den übrigen Versuchen, d.h., die Glykolwäsche hat sich für diesen Zweck als brauchbar erwiesen.

Neben der Aromatisierung der C_7 -Fraktion und der Herstellung von Toluol war für die LT-Versuchsanlage noch eine weitere Aufgabe gestellt worden, nämlich die Aromatisierung der Fraktion $90^\circ - 200^\circ$ der Fischersynthese. Diese Fraktion sollte zur Herstellung von Autobensin durch Aromatisierung auf eine Oktanzahl von ca. 65 gebracht werden. Die mittlere Zusammensetzung der Fraktion $90^\circ - 200^\circ$ von der Niederdruck- bzw. Mitteldrucksynthese ist in der folgenden Tabelle mit der Zusammensetzung des Einsatzproduktes unserer Versuche, das durch entsprechende Mischung aus den verschiedenen, bei der Ruhrbensin anfallenden Produkten hergestellt wurde, verglichen:

	Niederdruck Vol.%	Mitteldruck Vol.%	Einsatzprodukt LT-Anlage Vol.%
< C ₇	-	-	1
C ₇	27	27	29
C ₈	24	22	21
C ₉	19	18	18
C ₁₀	16	17	17
C ₁₁	14	16	14

Die Siedekennziffer unseres Einsatzproduktes betrug 136, die Research-Oktanzahl 14. Zur Erreichung einer Research-Oktanzahl von ca. 65 muß nach den Erfahrungen der früheren Laborversuche unter Einsetzung eines Blendwertes von 120 für die Aromaten rechnerisch das bei der Aromatisierung anfallende Flüssigprodukt einen Aromatengehalt von ca. 45 Vol.% besitzen. Die tatsächlich bei den LT-Versuchen erhaltenen Oktanzahlen liegen etwas höher als sich nach der Rechnung ergibt, was durch die mit der Aromatisierung gleichzeitig verlaufende Spaltung mit Bildung geringer Anteile leichter siedender Benzine begründet ist.

Die Versuchsergebnisse bringt Tab.2. Beim Vergleich mit den Werten der Tab.1 fällt die etwas leichtere Aromatisierbarkeit der Fraktion 90 - 200° auf. Der geforderte Aromatengehalt von 45 Vol.% wird praktisch bei der gleichen Temperatur erhalten, bei der sich mit der C₇-Fraktion ein Aromatengehalt von nur 40 Vol.% einstellt. Die Ausbeuten sind entsprechend dem höheren Aromatengehalt um ca. 2 % schlechter, und zwar steigt die Crackgas- und die Kohlenstoffbildung je

um ca. 1 % an. Zusammenfassend kann man sagen, daß es gelingt, die Fraktion 90° - 200° mit einer Research-Oktananzahl von ca. 14 und einer Dichte von 0,716 in einmaligen Durchgang durch die Aromatisierung mit einer Flüssigausbeute von 87 - 88 Gew.% in ein Produkt zu verwandeln, das eine Dichte von ca. 0,785 und eine Research-Oktananzahl von ca. 67 besitzt.

Die Erhöhung der Kohlenstoffbildung bei der Aromatisierung der Fraktion 90° - 200° bedingte gegenüber den Versuchen mit C₇-Einsatz eine Verlängerung der Luftblasezeit. Es waren Luftblasezeiten von ca. 30 Minuten erforderlich, so daß die Gesamtregenerierzeit, also einschließlich der H₂- und Rauchgas-spülungen und der H₂-Reduktion, länger als 30 Minuten betrug. Bei einer Reaktionszeit von 30 Minuten wäre damit in einer geplanten Großanlage ein kontinuierlicher Betrieb mit 2 Gruppen von Reaktoren, die abwechselnd auf Reaktion und Regenerierung laufen, unmöglich. Im folgenden soll aber gezeigt werden, daß die längeren Regenerierzeiten in der Lt-Versuchsanlage durch andere Faktoren bedingt waren, und daß sowohl beim Einsatz von C₇-Fraktion als auch von Schwebensin ein Verhältnis von Reaktion : Regenerierung von 1:1 durchaus möglich ist.

Zunächst die Verhältnisse bei der Aromatisierung von C₇-Fraktion. Der Reaktor enthält 580 l Kontakt und 1 080 l Steinmaterial. Die Wärmefähigkeit der Füllung beträgt, wenn man als spez. Wärme beider Materialien 0,25 und als Schüttgewichte 0,65 bzw. 1,3 einsetzt, 94 + 352, zusammen also 446 WE pro 1°C. Bei 20 Vol.% Einsatz werden ^{halb} stündlich 58 l = 40 kg

C_7 -Fraktion eingesetzt. Unter Zugrundelegung der Ausbeutesahlen der Versuche L_{37} und L_{38} erhält man dann folgende für die Zeit von 30 Minuten geltende Zahlen:

$$2,6 \text{ Gew.}\% \text{ CH} = 1,04 \text{ kg CH};$$

89,5 Gew.-% Flüssigprodukt = 35,8 kg mit 40 Vol.-% = 46 Gew.-% Toluol ergibt 16,4 kg Toluol, die aus 17,8 kg C_7 -Fraktion entstanden sein müssen;

$$4,5 \text{ Gew.}\% \text{ Crackgas} = 1,8 \text{ kg Crackgas.}$$

Setzt man als Aromatisierungswärme 500, als Crackwärme 300, als Bildungswärme für CH 700 ein, so wird die Gesamtreaktions-

$$\text{wärme: } 17,8 \cdot 500 = 8\ 900 \text{ WE}$$

$$1,8 \cdot 300 = 540 \text{ WE}$$

$$1,0 \cdot 700 = \underline{700 \text{ WE}}$$

$$10\ 140 \text{ WE}$$

Die bei der CH-Verbrennung erzeugte Wärme beträgt aber:

$1,04 \cdot 9\ 600 = 10\ 000 \text{ WE}$, so daß praktisch ein Wärmesgleich zwischen Reaktion und Luftregenerierung besteht. Hinzu kommt allerdings die bei der H_2 -Behandlung des Kontaktes freiwerdende Wärmemenge. In der LT-Versuchsanlage wurde die bei dieser Reduktion insgesamt erzeugte Wassermenge durchschnittlich mit etwa 0,9 kg pro Regenerierung bestimmt. Daraus errechnet sich die durch Verbrennung des Wasserstoffs freiwerdende Wärme zu 2 820 WE pro Regenerierung. Ein kleiner Betrag von 115 WE ist hiervon für die Reduktion des CrO_3 zu Cr_2O_3 abzuziehen, so daß die abzuführende Wärmemenge $2\ 820 - 115 = 2\ 705 \text{ WE}$ pro Regenerierung beträgt.

Aus der oben berechneten Wärmefähigkeit der

Reaktorfüllung und den erzeugten bzw. verbrauchten Wärmemengen kann das Temperaturbild des Reaktors errechnet und mit den tatsächlich beobachteten Werten verglichen werden:

	<u>berechnet</u>	<u>beobachtet</u>
Temperaturabfall bei der Reaktion	23°	15 - 20°
Temperaturanstieg bei d. CH-Verbrennung	22,5°	15 - 20°
Temperaturanstieg bei d. H ₂ -Behandlung	6°	5 - 10°

Reaktion und CH-Verbrennung gleichen sich also aus. Die Luftbehandlung dient nur zur Verbrennung der CH-Abscheidungen und nicht zur Wärmeregulierung. Da die Verbrennung, wie aus den CO₂-Werten erkenntlich ist, in ca. 5 Minuten beendet ist, wären nur sehr kurze Luftblaseseiten erforderlich, während der sich die unteren Partien der Reaktorfüllung etwas abkühlen würden, da sich die Luft, die mit der Temperatur des obersten Reaktorabschnittes von ca. 450° eintritt, entsprechend dem Temperaturanstieg der Reaktorfüllung um ca. 50° erwärmen würde. Für die Abführung der bei der H₂-Behandlung freiwerdenden Wärme dagegen müssen entsprechende H₂-Mengen zur Verfügung stehen. 1 m³ H₂ kann bei einem Δt von 50° ca. 16 WE abführen. Für 2 705 WE sind also 169 m³ H₂ erforderlich. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 60 cm/sec. (d.i. ca. 620 m³/h H₂ beim LT-Reaktor) ergeben sich daher Blaseseiten von ca. 16 Minuten, die noch etwas abgekürzt werden können, da die Luftbehandlung der Reaktorfüllung schon zu viel Wärme entzogen hat. Bei einer geplanten Großanlage wird man die Wasserstoffzeit wohl auf 10 Minuten begrenzen und dafür die Luftblaseseit von 5 Minuten auf 10 - 15 Minuten erhöhen. Jedenfalls ist, auch unter

Berücksichtigung der H₂- und Rauchgaspfllungen, die Gesamtregenerierzeit von 30 Minuten durchaus ausreichend.

In der LT-Versuchsanlage stand für die H₂-Blasung nur eine Geschwindigkeit von etwa 20 cm/sec. zur Verfügung. Da 10 Minuten lang mit Wasserstoff behandelt wurde, konnten von den 2 705 WE nur 530 WE abgeführt werden, so daß die Luft, die mit 48 cm/sec. Strömungsgeschwindigkeit durchgegeben wurde, theoretisch etwa 17 Minuten lang geblasen werden mußte. Die tatsächliche Luftblaszeit betrug 15 - 20 Minuten.

Bei der Aromatisierung der Fraktion 90° - 200° war die Reaktorfüllung die gleiche. Die Wärmefähigkeit des Reaktors betrug also wieder 446 WE pro 1°; bei 20 Vol.-% Einsatz werden halbstündlich 58 l = 41 kg Benzol eingesetzt. Halbstündlich werden erzeugt:

3,5 Gew.-% CH = 1,43 kg CH;
87 Gew.-% Flüssigprodukt = 35,7 kg mit 46 Vol.-% = 51 Gew.-%
Aromaten ergibt 18,1 kg Aromaten, die aus 19,3 kg Benzolfraktion entstanden sein müssen;

6,0 Gew.-% Crackgas = 2,5 kg Crackgas. Das ergibt

$$19,3 \cdot 500 = 9\ 650\ \text{WE}$$

$$2,5 \cdot 300 = 750\ \text{WE}$$

$$\underline{1,4 \cdot 700 = 980\ \text{WE}}$$

11 380 WE Gesamtreaktionswärme.

Die bei der CH-Verbrennung erzeugte Wärme beträgt:

1,43 · 9 600 = 13 700 WE, so daß ein Wärmeüberschuß von 2 320 WE abzuführen ist. Hinzu kommt noch der Betrag von 2 705 WE von der H₂-Behandlung.

Daraus ergibt sich das Temperaturbild des Reaktors:

	<u>berechnet</u>	<u>beobachtet</u>
Temperaturabfall bei der Reaktion	25,5°	20 - 25°
Temperaturanstieg bei der CH-Verbrennung	31°	30°
Temperaturanstieg bei der H ₂ -Behandlung	6°	5 - 10°

Die Temperaturen im Reaktor lagen wie folgt:

<u>Beginn der Reaktion</u>	<u>Ende der Reaktion</u>	<u>Anfg.d.Luftbehandlung</u>
oben 450°	425°	455°
unten 500°	475°	505°

Die Lufttrittstemperatur ist 450°, im seitlichen Mittel der Luftbehandlung erwärmt die Luft sich von 450° auf 502°, also um ca. 50°. Auch die Erwärmung des Wasserstoffs beträgt ca. 50°. 1 m³ Luft bzw. 1 m³ Wasserstoff kann daher ca. 16 WE abführen. Man benötigt also zur Abführung der 2 320 WE Kohlenstoffverbrennungswärme 145 m³ Luft und zur Abführung der 2 705 WE Reduktionswärme 169 m³ Wasserstoff. Um mit der für die Gesamtregenerierung zur Verfügung stehenden Zeit von 30 Minuten auszukommen, sind Strömungsgeschwindigkeiten von ca. 70 cm/sec. (= 720 m³/h beim LF-Reaktor) erforderlich. Dann errechnet sich die Luftzeit zu ca. 12 Minuten und die Wasserstoffzeit zu ca. 14 Minuten. Da für die Wasserstoff- und Rauchgaspflungen insgesamt etwa 4 Minuten Zeit notwendig sind, so ergibt sich auch hier ein Anagleich zwischen Regenerier- und Reaktionszeit etwa im Sinne des folgenden Schemas:

- 12 -

30	Min.	Reaktion
2	"	Wasserstoffspülung
1	"	Rauchgasspülung
12	"	Luftbehandlung
1	"	Rauchgasspülung
14	"	Wasserstoffbehandlung

In der LF-Versuchsanlage konnten infolge der Begrenzung der Wasserstoff- und Luftmengen diese Zeiten nicht eingehalten werden. Es ergaben sich bei Begrenzung der Wasserstoffgeschwindigkeit auf 20 cm/sec. bzw. der Luftgeschwindigkeit auf 48 cm/sec. Blaseseiten von 10 Minuten bzw. 30 - 35 Minuten, die mit den berechneten, theoretisch erforderlichen Blaseseiten übereinstimmten.

Leider zeigten sich nun aber nach insgesamt etwa 300 Reaktionsperioden des neuen Kontaktes im Verlaufe von 2 Versuchen eigentlich überraschenderweise schnell zunehmende Störungen des normalen Wärme- bzw. Temperaturngleiches, wie er oben dargelegt wurde. Und zwar traten auch jetzt wieder, ähnlich wie dies schon bei den früheren Versuchen im 1 m hohen Reaktor nach einer gewissen Betriebszeit beobachtet worden war (vgl. Bericht vom 30. April 1940), starke Temperaturschläge der beiden unteren Meßstellen 5 und 6, vor allem der untersten Meßstelle 6, bei der Luftbehandlung auf. Zur Herbeiführung des Temperaturngleiches wurden daher sehr lange Luftblaseseiten erforderlich, andernfalls ergab sich im Verlaufe von wenigen Reaktionen ein "Aufschaukeln" dieser Meßstellen bis auf 1000°

und höher. Sehr bald waren auch die Thermostützen aus Sichromal 8 wieder so weit gesundert, daß sie undicht wurden und Kohlenstoffabscheidungen im Innern der Rohre eintraten. Wir nahmen zunächst an, daß das Hochschankeln der Temperaturen eine rein lokale Reaktion in der Nähe der beiden unteren Meßstellen sei, die durch Aktivwerden des Sichromals bei Temperaturen über 500° entstanden sei. Doch konnten damit nicht die anderen gleichzeitig mit den hohen Ausschlägen der unteren Meßstellen eingetretenen Verschlechterungen, die Abnahme der Aromatenbildung und die trotzdem angestiegenen CH-Bildungen erklärt werden. Die zur Klarlegung dieser Probleme geplanten Versuche mußten jedoch zunächst unterbrochen werden, da durch Verbiegung und teilweise Versunderung des Sichromalbleches und des Lochbleches ein Teil des Kontaktes bei der Luftbehandlung aus dem Reaktor, teilweise bis in den Luftwärmestauscher herausgetragen wurde.

Da beim Sammeln dieser Kontaktanteile und beim Ausbau des restlichen Kontaktes aus dem Reaktor ziemliche Verluste eingetreten waren und zur Zeit kein neuer Kontakt zur Ergänzung bereit stand, wurde auf ein Ausziehen des Kontaktes zur Befreiung von den nicht unerheblichen Staubteilen ^{an} verzichtet und die Kontakt-Steinmischung ohne weitere Behandlung in den reparierten Reaktor wieder eingefüllt. Die Kontakthöhe betrug jetzt nur noch 1,90 m. Der erste Versuch nach der Wiederinbetriebnahme ergab ein unklares Bild, weil irrtümlich mit Akohlebensen als Einsatzprodukt gefahren worden war. Der zweite Versuch aber hatte praktisch dasselbe Ergebnis wie der letzte Versuch vor der Stillsetzung: beim Einsatz der Fraktion

90 - 200° war bei 475° die Aromatenbildung statt 45 Vol.-% nur 35 Vol.-%, die Kohlenstoffbildung aber statt 3,5 Gew.-% (bei 45 Vol.-% Aromaten) über 5 Gew.-%! Auch die erhöhten Ausschläge der unteren Temperaturmessstellen wurden wieder beobachtet, obwohl die Temperaturmessstellen nicht in Sichromal- sondern in Pythagorasschutzrohren eingeführt waren. Die Temperaturerhöhungen waren zwar jetzt etwas geringer, weil die zusätzliche Aktivierung infolge der Versunderung des Sichromals wegblieb, doch ergab sich qualitativ dasselbe Bild.

Da somit die Thermoröhre als Ursache der merkwürdigen Erscheinungen ausgeschlossen waren, machten wir zunächst das zur Aromatisierung eingesetzte Ausgangsmaterial verantwortlich. Die Verschlechterung war damals nach den Versuchen mit der Fraktion 90 - 200° aufgetreten. Diese Fraktion konnte vielleicht störende Bestandteile enthalten. Aber auch diese Erklärungsmöglichkeit mußte fallengelassen werden, nachdem sich herausgestellt hatte, daß dieselben schlechten Ergebnisse auch mit reiner, scharfgeschnittener U_7 - bzw. U_8 -Fraktion erhalten wurden. Ja, die Ergebnisse wurden im Laufe der nächsten Versuche noch schlechter, der Aromatengehalt fiel auf 19 Vol.-%, der OH-Wert war mit 2,7 Gew.-% für diesen geringen Aromatengehalt zu hoch.

Es blieb dann noch die Möglichkeit einer rapid abfallenden Kontaktaktivität, wodurch aber nicht die erhöhten Temperaturenausschläge der unteren Messstellen erklärt werden konnten. Zwei Beobachtungen wiesen in eine andere Richtung. Zunächst konnte festgestellt werden, daß beim Verschieben der Messstellen 5 und 6 von der Mitte des Reaktors zur Wand des

Reaktors hin eine zunehmende Verringerung der Regenerierwärmeschläge eintrat, ja daß in der Randzone sogar nur sehr kleine Temperaturschwankungen bei der Regenerierung entstanden. Ferner wurde, nachdem daraufhin an jeder der 6 Meßstellen die Thermoelemente zu den verschiedensten Zeiten auf dem Durchmesser des Reaktors verschoben wurden, beobachtet, daß bei Veränderung der Temperatur der eintretenden Luft z.B. immer zunächst die in der Randzone des Reaktors liegenden Kontaktanteile beeinflusst wurden. Abb. 3 zeigt dies in graphischer Darstellung. Interessant an den in dieser Abbildung dargestellten Messungen ist außerdem die Tatsache, daß die 10 - 15 cm breiten Randzonen, auch bei völligen Temperaturengleich, infolge der Abstrahlungsverluste 10 - 20° tiefere Temperaturen als die übrigen Kontaktanteile besitzen. Das darf beim Reaktor der LT-Versuchsanlage im Gegensatz zu breiteren Reaktoren, wie sie für Großanlagen geplant sind, nicht vernachlässigt werden, weil diese Randzonen hier immerhin ca. 40 % des Querschnittes ausmachen.

Die beiden oben geschilderten Beobachtungen legten es nahe, als Erklärung für die aufgetretenen Schwierigkeiten eine schlechte Gasverteilung im Reaktor anzunehmen, derart, daß vielleicht die Randzonen wesentlich stärker und die inneren Partien geringer als normal beschlagen würden. Das hätte dann einen zu hohen Aromatengehalt der inneren Teile mit übergroßer Regenerierwärme und einen zu geringen Aromatengehalt der Randpartien zur Folge gehabt. Da außerdem die Randpartien die größte Menge umsetzen würden, so ergäbe sich auf diese Weise, selbst bei nicht vermindelter Aktivität des Kontaktes, ein zu geringer Aromatengehalt des Gesamtproduktes. Durch die Ergebnisse von

an verschiedenen Stellen des Reaktors gegeneinander zwisehenueben
während der Reaktionsperiode konnte nun tatsächlich diese
räumliche Verteilung der Aromatenbildung festgestellt werden!
Es ergaben sich z.B. folgende Zahlen:

		<u>Reaktormitte</u>	<u>Reaktorwand</u>	<u>Temp.</u>
Meßstelle 2	11 Vol.-% Aromat.	< 1 Vol.-% Arom.	460°	
" 4	40 " "	5 " "	485°	
" 6	85 " "	15 " "	510°	

Der Aromatengehalt des Gesamtproduktes betrug 32 Vol.-%.
In Abb.4 ist dies Ergebnis graphisch dargestellt. Liest man
aus dem dort abgebildeten 2 Kurven die Aromatenbildung pro
Abschnitt ab, so ergibt sich folgendes Bild:

Meßstelle	<u>Reaktormitte</u>		<u>Reaktorwand</u>	
	<u>Aromat. Gehalt i. Vol.-%</u>	<u>Zunahme des Arom. Gehalt. in Vol.-%</u>	<u>Aromat. Gehalt i. Vol.-%</u>	<u>Zunahme des Arom. Gehalt. in Vol.-%</u>
1	3	3	0	0
" 2	11	8	1	1
" 3	22	11	3	2
" 4	40	18	6	3
" 5	62	22	10	4
" 6	85	23	15	5

Man sieht, daß die Beanspruchung der einzelnen Kontaktpartien,
abgesehen von den Unterschieden in seitlicher Richtung, un-
gleichmäßig war. Die unteren Partien arbeiten stärker als die
oberen. Jede Abweichung von der normalen Umsetzung muß sich
also in den unteren Kontaktteilen stark auswirken. Besonders
groß ist die Aromatenbildung in den mittleren Teilen der unter-

sten Kontaktschicht. Es sind dies aber die Stellen, an denen die Thermeneßstellen 5 und 6 geschrieben und an denen die abnorm großen Temperaturschläge bei der Regenerierung beobachtet wurden. Nach Feststellung der obigen Werte und unter Berücksichtigung, daß der Absolutwert des Aromatengehaltes der Produkte in der Gegend der Meßstelle 6 z.B. 85 Vol.-% beträgt, ist die große Kohlenstoffbildung an dieser Stelle ohne weiteres erklärlich. Auf die noch ungeklärte Tatsache, daß der Temperaturabfall dieser beiden Meßstellen bei der Reaktion trotz der großen Umwandlung nicht größer erscheint als der der übrigen Meßstellen, soll später eingegangen werden.

Das Ergebnis der am Reaktor gezogenen Reaktionswissenschaftenproben: stärkere Aromatenbildung im Innern des Kontaktes als in den Randzonen, kann nicht allein durch den oben beschriebenen, durch Abstrahlung nach außen hervorgerufenen Temperaturabfall der Randzonen erklärt werden. Ein Temperaturabfall von 10 - 20° wird nicht solche Unterschiede in der Aromatenbildung hervorrufen. Außerdem hätte dann, vorausgesetzt, daß die Beaufschlagung des Kontaktes völlig gleichmäßig erfolgte, das aus dem Reaktor kommende Gesamtprodukt im obigen Beispiel zumindest einen Aromatengehalt von weit über 50 Vol.-% statt eines solchen von nur 32 Vol.-% haben sollen. Die entscheidende Ursache mußte also eine schlechte Gasverteilung, d.h., eine ungleichmäßige Beaufschlagung des Kontaktes sein.

Zur Prüfung dieser Anschauung wurde eine Methode entwickelt, mit der es in sehr einfacher Weise möglich ist, Gasverteilungsmessungen unter den verschiedensten Voraus-

setzungen durchzuführen. Im vorliegenden Falle wurden diese Messungen am erkalteten Reaktor für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten ausgeführt. Das Prinzip der Messung besteht darin, daß einem Trägergas, das mit der gewünschten Strömungsgeschwindigkeit durch den Reaktor durchgeleitet wird, von einem bestimmten Zeitpunkt ab kontinuierlich genau dosierte Mengen von CO_2 zugegeben werden und durch Probeentnahme aus möglichst vielen Punkten der Reaktorfüllung mittels eingeführter dünner Proberöhren in gemessenen Zeitabständen der CO_2 -gehalt des Trägergases an diesen Stellen festgestellt wird. Die praktische Ausführung beim LT-Reaktor geschah wie folgt: Als Trägergas verwendeten wir bei einer Strömungsgeschwindigkeit von ca. 3,5 cm/sec. (berechnet auf den leeren Reaktor), die den Verhältnissen bei der Reaktion entsprechen sollte, H_2H_2 -gemisch, bei einer Strömungsgeschwindigkeit von ca. 20 cm/sec. Luft. Eine größere Gasmenge als 20 cm/sec. stand nicht zur Verfügung. In der Höhe jeder der 6 Meßstellen konnten Probestützen so verschoben werden, daß direkt von der Wand des Reaktors und 5, 11, 15, 19, 27 und 50 cm von der Wand entfernt Proben genommen werden konnten. Dies entsprach bei dem Durchmesser des Reaktors von 1 m Stellen, die, von der Mittellinie des Reaktors aus gerechnet, flächenmäßig gesehen in 0 %, 20 %, 40 %, 50 %, 60 %, 80 % und 100 % des Querschnittes lagen. Die Konzentration des Kohlensäure betrug meist ca. 5 Vol.%. Von der Zeit der CO_2 -Zugabe an wurden in bestimmten Zeitabständen, z.B. in der Zeit von 5 - 15 sec. in jeder Sekunde, Gasproben aus den verschiedenen Probestellen gezogen. Abb.5 zeigt so gewonnene

Meßresultate. Trägt man nun die Zeiten, die zur Erreichung eines bestimmten CO_2 -Gehaltes an den verschiedenen Punkten erforderlich sind, in Abhängigkeit von der Kontakthöhe für die verschieden weit von der Reaktorwand entfernt liegenden Probestellen auf, so erhält man die Schar von Geraden der Abb. 6. Die Schnittpunkte der Geraden mit der Ordinate treffen sich in einem Punkt. Das besagt, daß eine gewisse Zeit, im Beispiel der Abb. 6 z.B. eine solche von 22 sec., notwendig ist, bis sich in den Leitungen zum Reaktor und in dem verhältnismäßig großen freien Raum, der sich im Reaktor über dem Kontakt befindet (vgl. Abb. 1), infolge der Durchmischung der neu eintretenden Kohlensäure mit dem Frägergas ein bestimmter CO_2 -Gehalt, im Beispiel der Abb. 6 z.B. 2 Vol.-%, eingestellt hat. Es wurde durch Messungen festgestellt, daß es keine Rolle spielt aus welchem Teil dieses Raumes die Probenentnahme erfolgt. Es konnte ferner festgestellt werden, daß der Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate genau diesen durch Messung ermittelten Wert entspricht.

Werden in Abb. 6 die Zeiten, die bei den einzelnen Probestellen zur Erreichung eines anderen CO_2 -Gehaltes als 2 Vol.-%, z.B. 3 Vol.-% oder 5 Vol.-%, notwendig sind, aufgetragen, so ergeben sich neue Scharen von Geraden, die aber gegen die in Abb. 6 dargestellte Geradenschar nur parallel verschoben sind. Es ergibt sich daraus die Tatsache, daß zur Aufnahme von Gasverteilungsbildern die Messungen nur für einen einzigen CO_2 -Bezugswert durchgeführt zu werden brauchen.

Überraschend war das Ergebnis, daß die Meßpunkte für alle Entfernungen von der Reaktorwand innerhalb der Meßgenauigkeit auf geraden Linien liegen. Das bedeutet, daß die Unterschiede in der Strömungsgeschwindigkeit, die zwischen den Punkten bestehen, die verschieden weit von der Reaktorwand entfernt sind, auf der ganzen Kontaktfläche die gleichen bleiben. Die Schnittpunkte der Geraden der Abb.6 mit der auf dem Mittelpunkt der Kontaktfüllung errichteten Senkrechte geben, vermindert um den Zeitabschnitt auf der Ordinate, die Zeit an, die das Gas in den verschiedenen Querschnittslinien zum Durchtritt durch die 1,90 m hohe Kontaktfüllung benötigt. Daraus errechnen sich ohne weiteres die Strömungsgeschwindigkeiten in den verschiedenen Punkten des Querschnittes. In Abb.7 sind für die beiden angewendeten Gesamtströmungsgeschwindigkeiten die für die verschiedenen Querschnittsabchnitte auf diese Weise ermittelten Strömungsgeschwindigkeiten aufgetragen. Das Ergebnis beweist die Richtigkeit der Hypothese von der ungleichmäßigen Gasverteilung. Bei 3,5 cm/sec. Gesamtströmungsgeschwindigkeit z.B. verhalten sich die Strömungsgeschwindigkeiten, die in Zentren und an der Wand des Reaktors gemessen werden, wie etwa 1:1. d.h., bei 20 Vol.-% Kontaktbelastung werden die in der Mittellinie des Reaktors befindlichen Kontaktpartien nur etwa mit 10 Vol.-% und die in der Wandzone liegenden Kontaktanteile mit 30 Vol.-% beaufschlagt.

Die Meßergebnisse über die Aromatenbildung im Reaktor, die in Abb.4 wiedergegeben wurden, werden jetzt verständlich. Nur durch eine so starke Ungleichmäßigkeit der Beaufschlagung kann z.B. erklärt werden, warum bei Aromatengehalten an der

untersten Stelle des Kontaktes von 90 Vol.% in der Mitte und von 20 Vol.% an der Reaktorwand das gesamtanfallende Flüssigprodukt nur einen Aromatengehalt von 32 Vol.% besitzt. Bei zunehmender Verschlechterung der Gasverteilung kann so der Gesamtaromatengehalt dauernd weiter abfallen, ohne daß die Kontaktaktivität auch nur etwas nachzulassen braucht. Besonders gefährlich sind derartige Unterschiede in der Kontaktbeaufschlagung gerade für Aromatisierungsversuche mit der verhältnismäßig kleinen Beaufschlagung von 20 Vol.%, wie wir sie aus wärmetechnischen Gründen für unsere Versuche wählen müssen. In einer Laberversuchsreihe, über die Dr. Rettig demnächst berichten wird, wurde nämlich festgestellt, daß die Abhängigkeit der Aromatenbildung von der Beaufschlagung besonders groß bei kleinen Beaufschlagungen (10 - 30 Vol.% Einsatz), dagegen wesentlich geringer bei größeren Beaufschlagungen (50 - 100 Vol.% Einsatz) ist. Die Unterschiede zwischen der Aromatenbildung in der Mitte und am Rand des Reaktors, wie sie in der Abb. 4 dargestellt sind, erscheinen allerdings selbst für eine Belastungsveränderung von 10 Vol.% auf 30 Vol.% noch verhältnismäßig hoch. Es ist daher anzunehmen, daß bei den Versuchen in dem nur 1 m breiten LF-Reaktor der Temperaturabfall in der Randzone als zusätzlicher Effekt nicht zu vernachlässigen ist.

Die schlechte Gasverteilung ist aber nicht nur die Hauptursache für die verschiedene Aromatenbildung in den verschiedenen Querschnittszonen und erklärt so, wie oben gezeigt wurde, den Abfall des Gesamtaromatengehaltes vom Flüssigprodukt, sondern wirkt sich ebenso störend auch bei der Regenerierung

aus. Es wurde festgestellt, daß die größte Arsäurebildung in der mittleren Zone in Höhe der Meßstellen 5 und 6 auftritt (vgl. Tabelle auf Seite 16). Dort entsteht also auch die größte Kohlenstoffverbrennungswärme und von dort muß ebenfalls der absolut größte Betrag an Überschußregenerierwärme herangezogen werden. Bei der Luft- bzw. Wasserstoffbehandlung aber werden diese Zonen nun mit der geringsten Gasmenge beaufschlagt. Die Folge davon ist das beobachtete Temperatur-Aufschaukeln dieser Zonen, wenn nicht unverhältnismäßig lang mit Gas geblasen wird.

In dieser Zusammenhang soll kurz noch eine Erscheinung erwähnt werden, die bisher noch nicht aufgeklärt werden konnte. Man müßte nämlich annehmen, daß der Temperaturabfall der in der Mittelzone angebrachten Meßstellen 5 und 6 bei der Reaktion infolge der oben geschilderten großen Arsäurebildung in diesen Zonen besonders ausgeprägt sei. Das Temperaturbild gibt dafür jedoch keinen Anhalt. Im Gegenteil hat man fast den Eindruck, daß bei manchen Reaktionen dort ein noch geringerer Abfall der Temperatur zu beobachten war als bei den übrigen Meßstellen.

Das durch Reaktionszwischenproben und Gasverteilungsmessungen gewonnene Bild über die Ursachen der nach einer Betriebszeit von etwa 100 Reaktionsstunden aufgetretenen Schwierigkeiten konnte nach Stillsetzung der Anlage beim Ausleeren der Reaktorfüllung durch zwei Beobachtungen weiter erhärtet werden. Einmal ergab sich nämlich bei Laborprüfungen von

Kontakt aus den verschiedensten Ofensonen, daß die Aktivität des gesamten Kontaktes ebenso wie die Ausbentenzahlen praktisch die gleichen waren wie vor Einbau des Kontaktes in den Reaktor der LT-Anlage.

Ferner zeigte sich bei der Ausziehung von Proben, die beim vorsichtigen Ansehen der Kontakt-Steinnischung in den verschiedenen Kontakthöhen jeweils aus der Mittelsonne und aus der Randsonne entnommen worden waren, daß über die gesamte Kontakthöhe verhältnismäßig gleichmäßig, die aus der Mittelsonne stammenden Proben einen größeren Gehalt sowohl an Kontaktstaub (< 1 mm) als auch an feinkörnigem Kontakt (1-2mm) hatten. In Abb. 6 ist dieses Ergebnis graphisch dargestellt. Somit war der Widerstand der Kontaktstule in der Mittelsonne erheblich größer als der in den Randsonnen und das Gasverteilungsbild, wie es durch die CO_2 -Messungen erhalten werden war, bestätigt.

Die Werte der Abb. 6 zeigen, daß der Korf des Kontaktes in Staub einen recht hohen Betrag angenommen hatte. Nach früheren Beobachtungen (Bericht vom 30. April 1940) tritt diese Staubbildung in der Hauptsache beim Einfüllen des Kontaktes ein. Der Übergroße Staubanteil bei den vorliegenden Ansehen wird durch das infolge der Verwunderung des Anlagensiebes erfolgte Anstragen des Kontaktes aus dem Reaktor und durch das durch die damaligen Umstände bedingte ungeschickte Wiedereinfüllen der Kontakt-Steinnischung hervorgerufen werden sein.

Der hohe Staubgehalt der Kontakt-Steinnischung bei dieser Füllung ist wohl auch die Ursache für das oben

am zweiten Tag nach der Wiederinbetriebnahme beobachtete Wiedereinsetzen der Störungen gewesen, während sich nach vorsichtigen Füllen des Reaktors mit frischer Kontakt-Steinmischung die Störungen inner erst nach mehreren 100 Reaktionsstunden einstellten. Man muß annehmen, daß in den zuletzt genannten Fällen die Gasverteilung zunächst gleichmäßig ist, um sich dann später so wie in dem in diesem Bericht dargelegten Falle eigentlich überraschend schnell zu verschlechtern, weil die Staubanteile aus den Handsonen auf irgendeine Weise **vielleicht in-** verschwinden, wahrscheinlich durch Herausblasen bei der Luft-
folge v. Luftschwingungen, die durch die Kreiskolbengebläse erzeugt werden. **behandlung.** Ungeklärt bleibt allerdings die Frage nach der ersten Ursache für das Herausblasen von Staub aus den Ventpartien.

Die Art der Kontaktfüllung bei den Aromatisierungsversuchen ist leider besonders geeignet, derartige Störungen hervorzurufen, weil neben den weichen Korn des $Cr_2O_3-Al_2O_3$ -Kontaktes, das eine Korngröße von 1 - 3 mm hat, das sehr harte und dazu noch wie im vorliegenden Fall scharfkantige Korn des Steinmaterials mit 4 - 6 mm Korngröße verwendet wird. Es sei hier schon erwähnt, daß bei den zur Zeit in der LF-Versuchsanlage laufenden Versuchen zur katalytischen Spaltung, bei denen nur ein gleichmäßiges Korn des wesentlich härteren Spalthkontaktes Verwendung findet, durch CO_2 -messungen vor Beginn der Versuche eine vollkommen gleichmäßige Gasverteilung festgestellt werden konnte, und daß auch heute nach 4 Monaten Betriebszeit keine Anzeichen für eine Störung dieses normalen Verhaltens beobachtet werden können. Der Weg zur Beseitigung

derartiger Störungen auch bei den Aromatisierungsversuchen geht daher - wenn man von der technischen Lösung der Aufteilung des 2 m hohen Reaktors in mehrere, vielleicht nur 20 - 30 cm hohe Kontaktschichten mit jeweils dazwischen liegenden freien Räumen absieht - unseren Erachtens dahin, neben härteren Kontaktkörnern ein abgerundetes, am besten wohl ähnlich wie der Kontakt selbst hergestelltes Brockenmaterial zu verwenden, um so Staubbildungen zu vermeiden. Versuche zur Herstellung von härteren Kontakten scheinen nach den bisher vorliegenden Ergebnissen erfolgreich zu sein, so daß zu hoffen ist, daß auch diese letzte Schwierigkeit bei der Durchführung halotechnischer Aromatisierungsversuche beim Einbau der nächsten Reakterfüllung überwunden wird.

Heinrich Holteln

7508

Tablelle 1

Einsetz C₇ - Fraktion $d_{20} = 0,690$.

Versuchs- Nr.	Mittel- temperatur	Vol.-% Einsetz	Reaktions- dauer	Luft		Reaktionsstoff	Reaktionsgas		Flüssigprodukt	Das unausprossene Verflucht gerechnet					
				Dauer	cm/sec.		CH ₄ , C ₂ H ₆	H ₂		Vol.-% Ansetz.	Vol.-% < 90°	Gas.-% Ansetz	Gas.-% H ₂	Gas.-% OH	
L ₃₅	46°	17	30'	20-40'	55	20	1,4 Luft mit Luftung	5,2 93,4	0,752 0,752	36	6	88,8	4,5	3,4	3,3
L ₃₆	46°	17	30'	30'	55	20	"	5,6 93,4	0,762 0,762	42	5,5	88,3	4,3	3,7	3,7
L ₃₇	47°	20	30'	20'	55	20	"	6,1 92,5	0,757 0,757	40	2,4	88,7	4,5	3,3	2,5
L _{38 I}	47°	19	30'	20'	55	20	61/100- mische	6,6 92,3	0,758 0,758	41	3,2	88,3	4,7	3,4	2,6
L _{38 IV}	47°	20	30'	15'	55	20	"	5,1 93,6	0,751 0,751	(36)	-	(90,1)	(3,7)	3,5	2,7
L ₃₉	46°	19	30'	20'	55	20	Luft mit Luftung	6,2 90,0	0,757 0,757	(40)	-	(88,7)	(5,5)	3,2	2,6
L ₄₆	47°	10	30'	15'	55	20	"	8,9 89,9	0,776 0,776	50	7,1	84,0	7,8	4,0	4,1

Tablelle 2

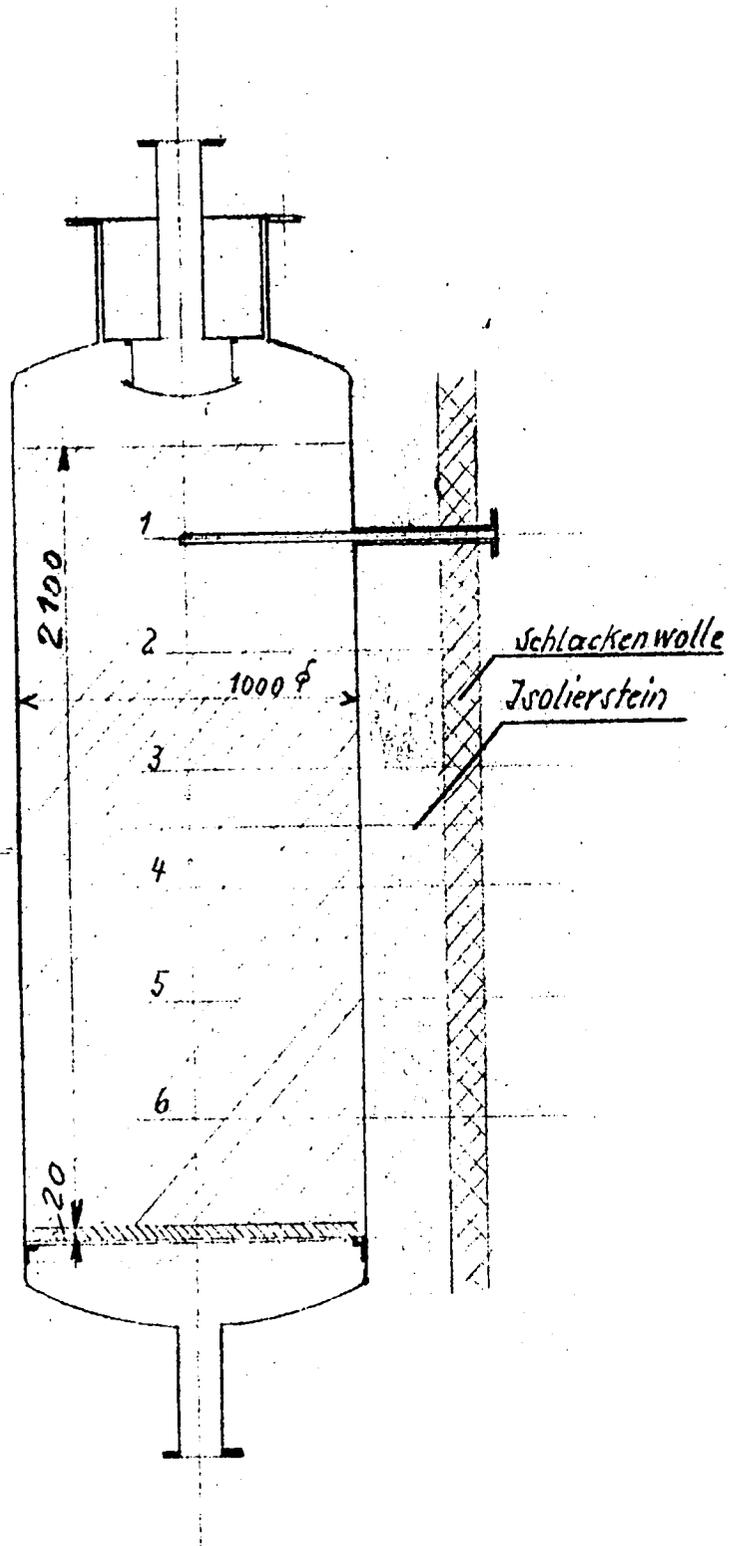
Einsetz Benzinfraction 90 - 200°. $d_{20} = 0,716$.

L ₄₀	46°	20	30'	30'	55	20	Luft mit Luftung	1,4 94,1	0,785 0,785	47	-	87,0	6,0	3,5	3,5
L ₄₁	46°	20	30'	30'	55	20	"	8,5 89,9	0,783 0,783	46	-	87,8	5,6	3,2	3,4

Die RZ der Flüssigprodukte von L₄₀ und L₄₁ waren 68 bzw. 66.

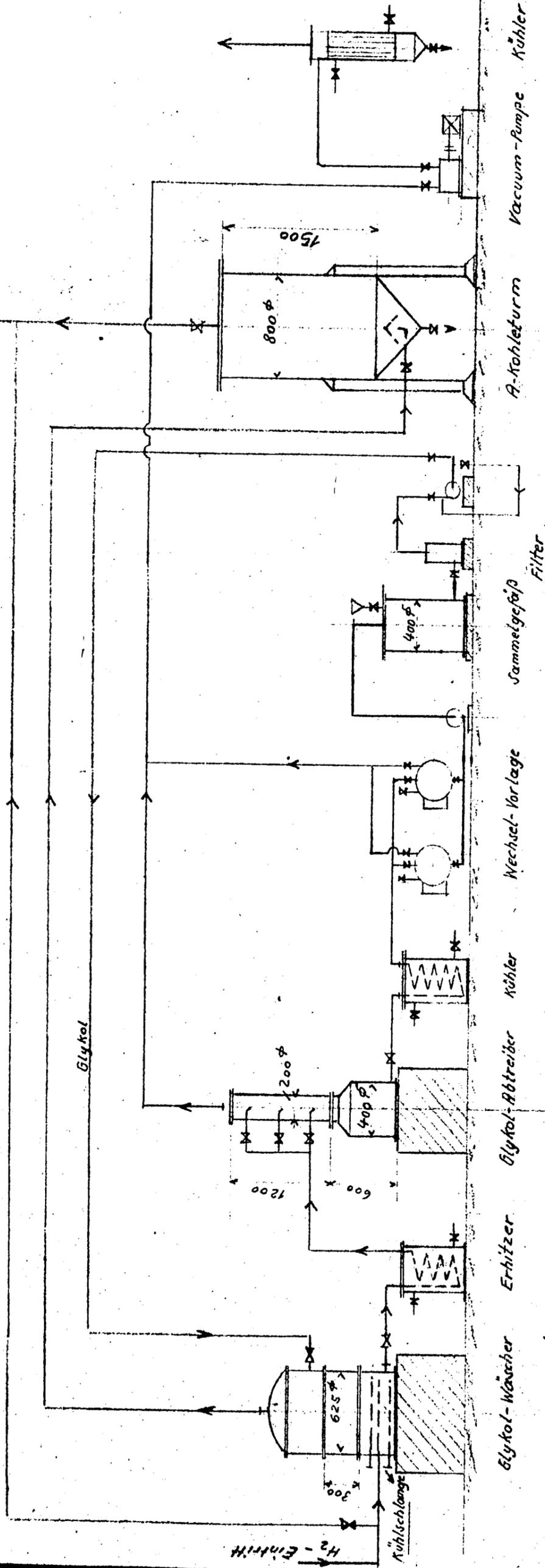
Bemerkung:

7509



H₂-Austritt

7510



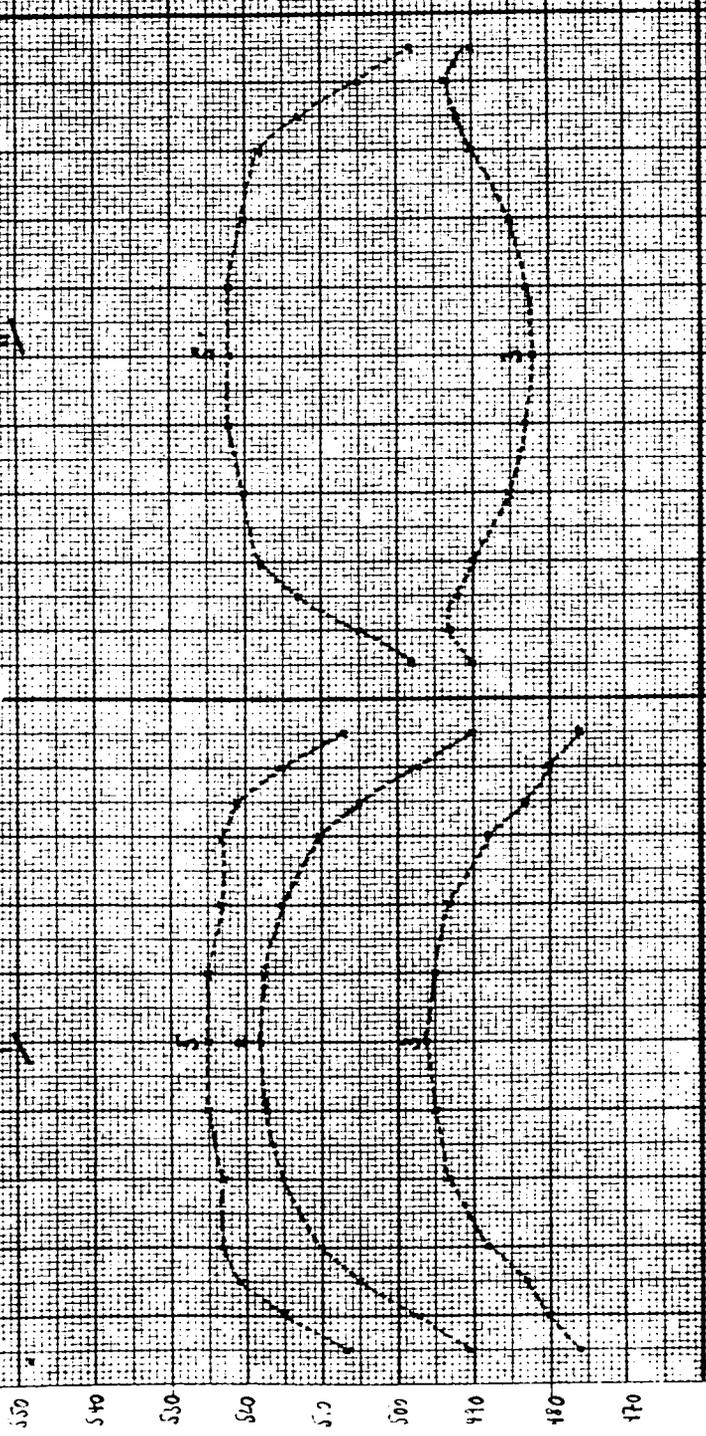


75-1-1
April 3, 1950

Be the temperature with constant
with the tube life pattern, but
on I → II with the one is
water temperature but the
Reaction is not always water
Mammals
Aspergillus is not found in the
Pulsation.

II

I



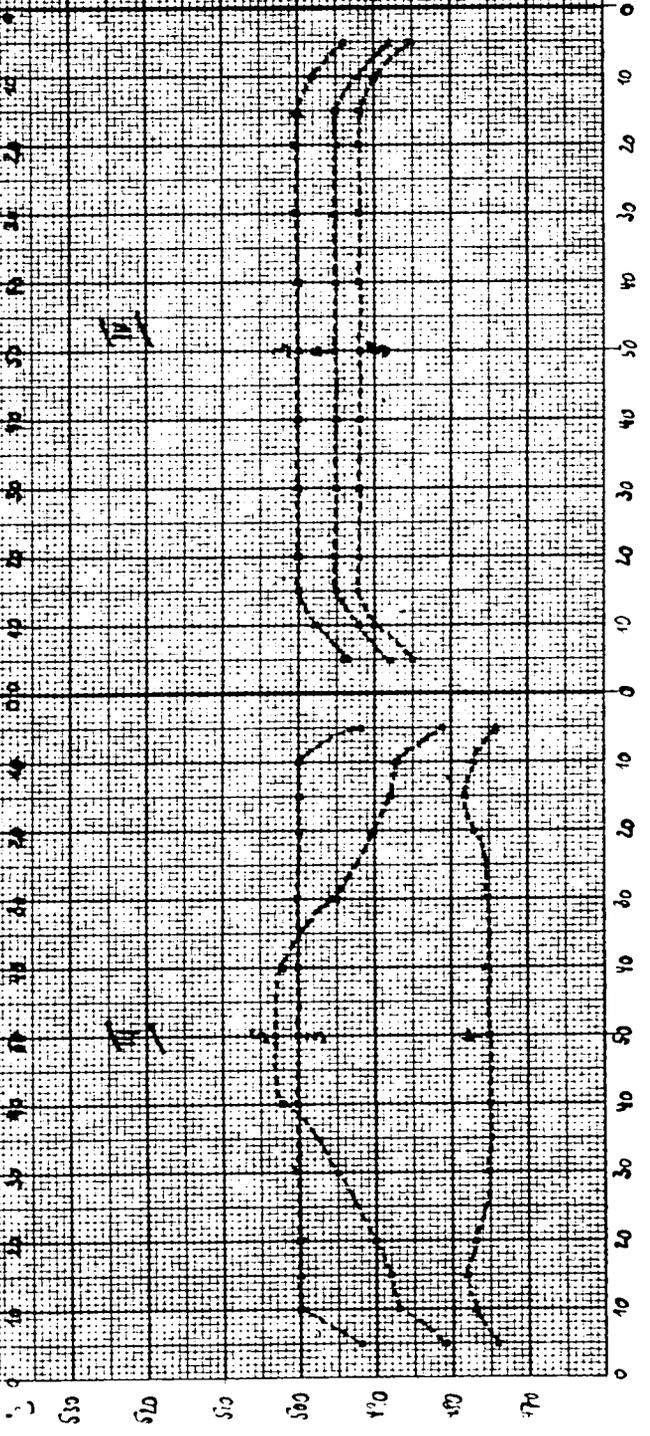
Be the temperature with
constant

Aspergillus

Aspergillus is not found in the
Pulsation (at 150 x 1)

II

I

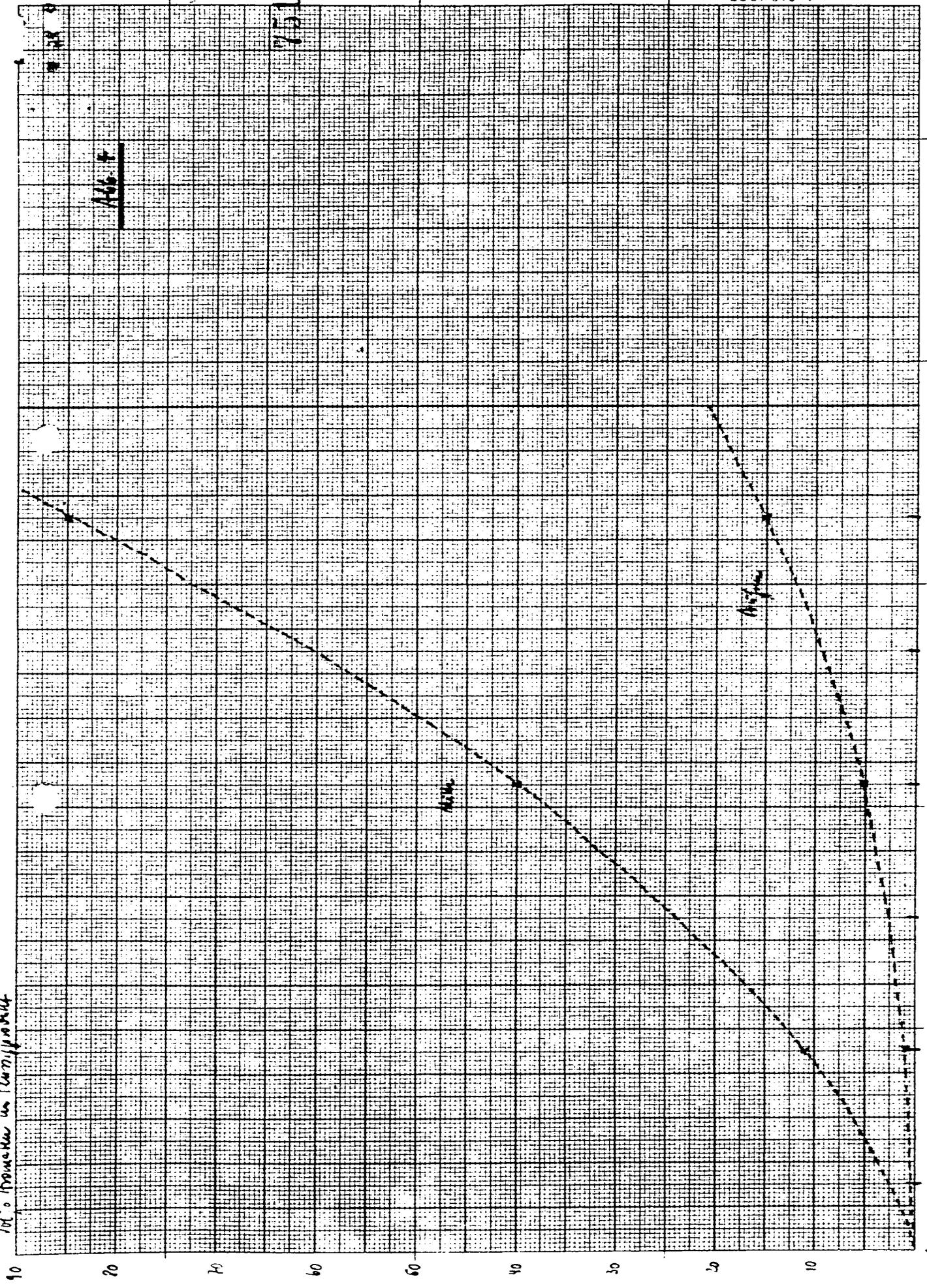




7512

Abb. F

100° Anwesenheit im Plasmajobstall



↑ Anfang der Messung
 ↓ Ende der Messung
 1 Menge
 2 Menge
 3 Menge
 4 Menge
 5 Menge
 6 Menge

166.5

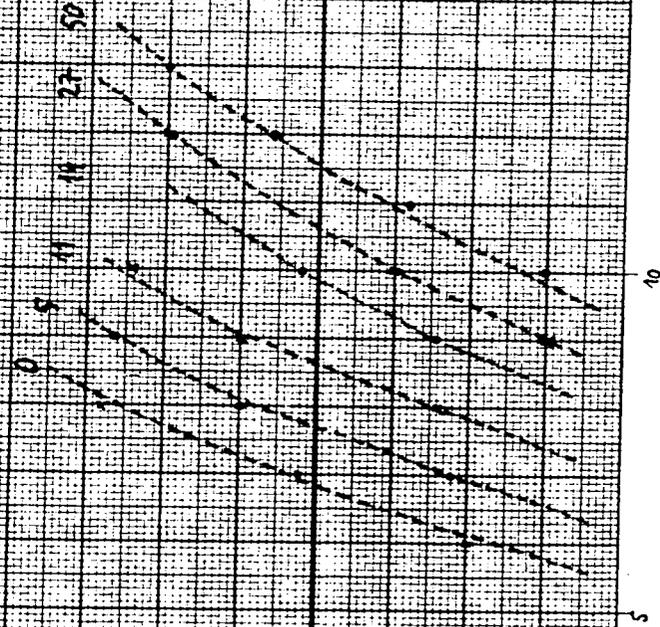
7513

Velocity in ft/s

50 mph = 73.3 ft/s

Reynolds #

0 9 11 14 27 50
velocity (ft/s)



26

15

10

5

5

1

3

6

1



166.7

16.5

100% Steigung

30

28

26

24

22

20

18

16

14

12

10

8

6

4

2

10

20

30

40

50

60

70

80

90

100%

100%

100%

100%

100%

100%

100%

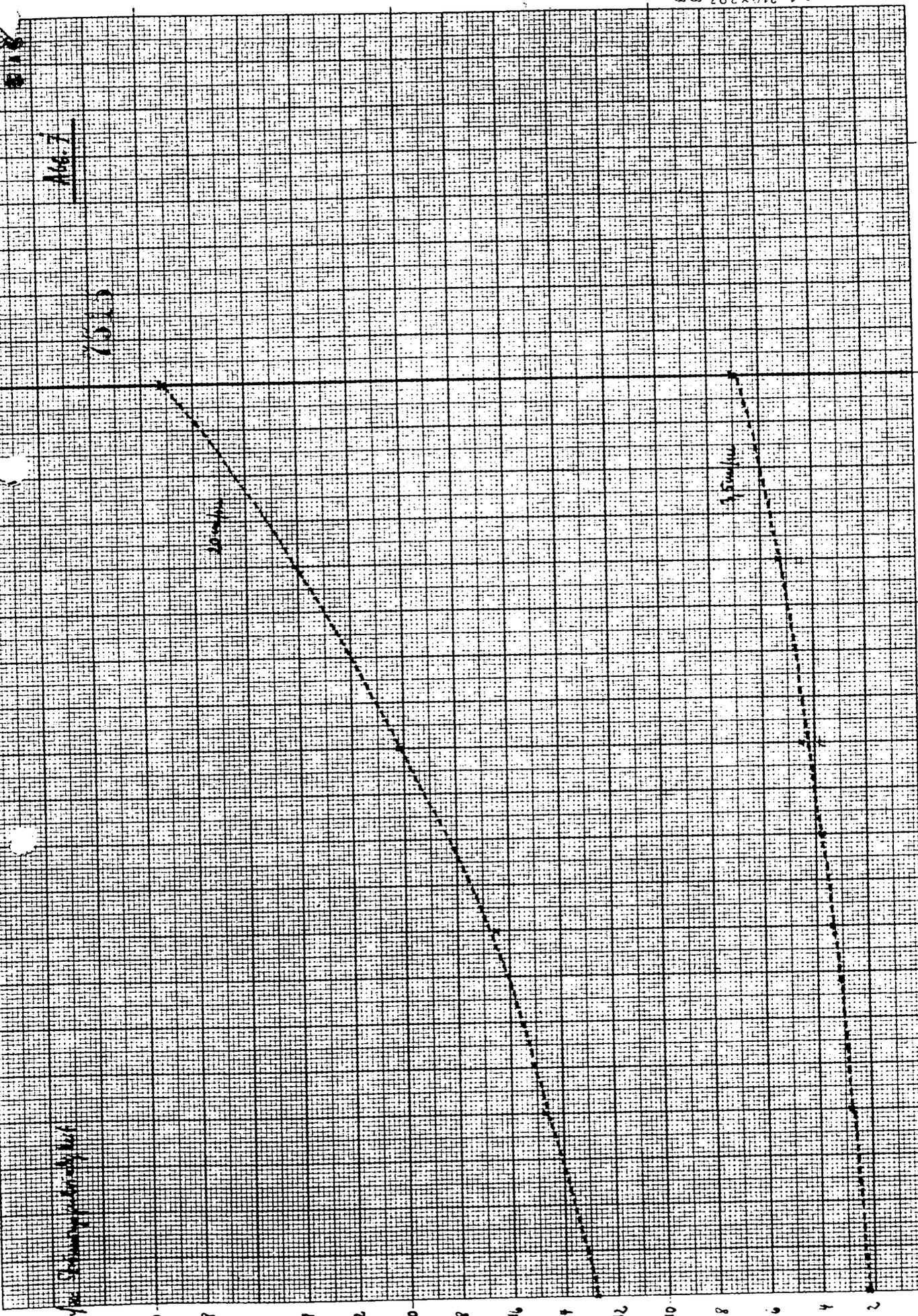
100%

100%

100% Steigung
100% Steigung
100% Steigung

100%

100%



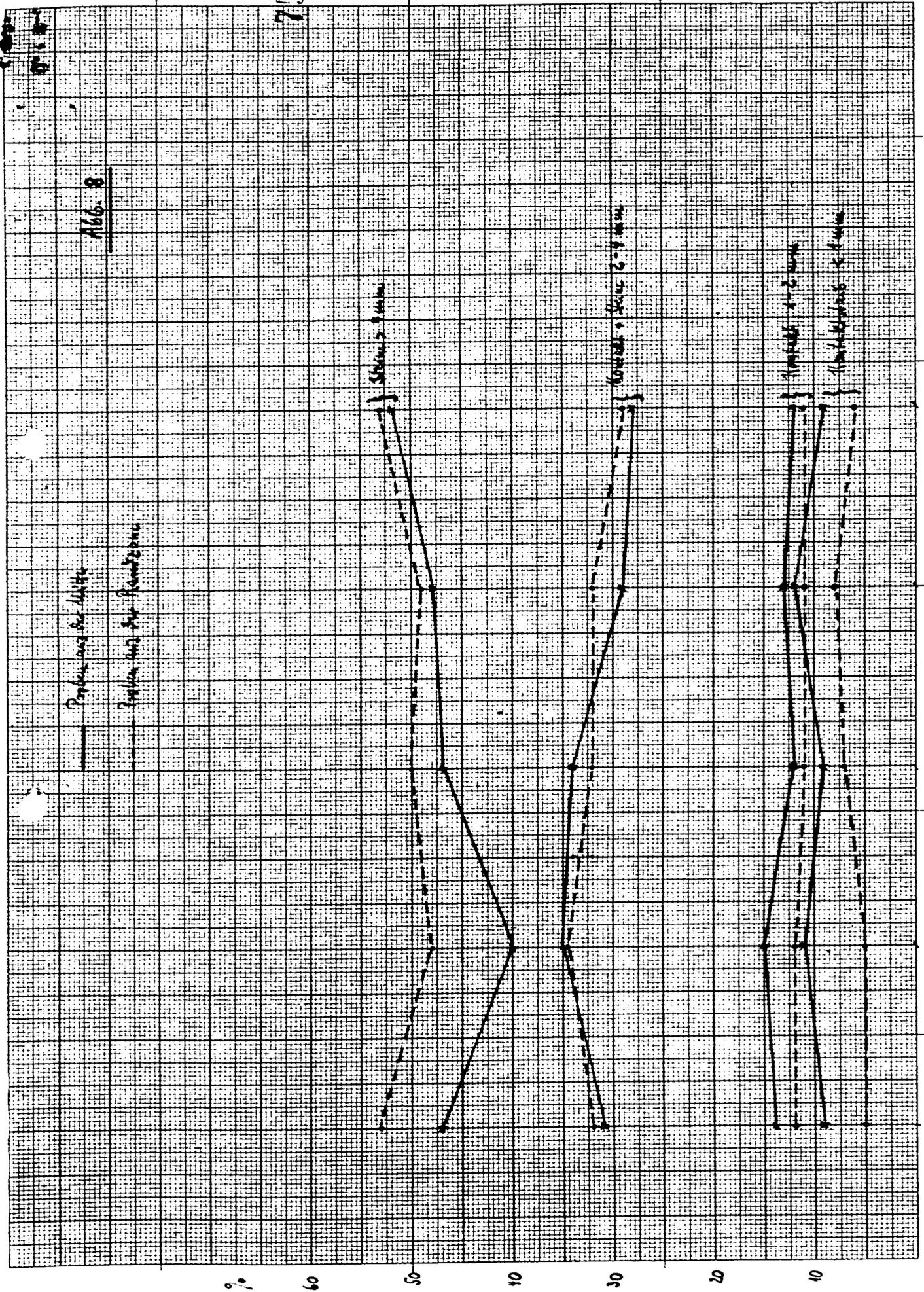


2 210x292 3

75¹⁶

Abb. 8

——— Polymer aus der Mitte
 - - - - Polymer aus der Peripherie



Myoniden

V

IV

III

II

I