

Chemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten  
Abt. HL - Fr/Beh.

000568  
Oberhausen-Holten, den 27. Aug. 1941.

Eingang:	28.8.1941
Lfd. Nr.:	1060
Beantw.:	

Herrn Prof. M A R T I N,  
• Dr. H A G E M A N N,  
• Dr. K O L L I N G,

je besondere.

Betr.: Bericht über die Aromatisierung von Eisenkon-  
takt-Eiselenftenzin.

In der Anlage wird ein Bericht vom 1. August 1941  
über die Aromatisierung von Eisenkontakt-Eiselenftenzin  
überreicht.

gez. Franm

Anlage

1. August 1941.

## B e r i c h t

### Über die Aromatisierung von Eisenkontakt- Kreiselauflösbenzin.

Im Rahmen der Aromatisierungsversuche wurde vor einiger Zeit die Aufgabe gestellt zu untersuchen, welche Probleme die Verwendung von Eisenkontakt-Kreiselauflösbenzin mit sich bringen würde. Da dieses Produkt eine ganz andere Zusammensetzung besitzt als die bisher fast ausschließlich zu unseren Versuchen eingesetzte C<sub>7</sub>-Fraktion aus dem AK-Benzin, war mit dem Auftreten von Schwierigkeiten von vornherein zu rechnen. Allein die Tatsache, daß im Eisenkontakt-Kreiselauflösbenzin erhebliche Mengen von Alkoholen vorhanden sind, die bei der Behandlung über unseren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontakt mit Sicherheit dehydratisiert werden, gab zu Bedenken Anlaß, da nach all unseren bisherigen Erfahrungen der Aromatisierungskontakt außerordentlich wasserempfindlich ist. Auch das Vorhandensein von Aldehyden, Säuren und Estern konnte voraussichtlich der Aromatisierung nur abträglich sein.

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

Siedekennsiffer	133°
D <sub>20</sub>	0,732
Jodzahl	143
N.Z.	0,87
V.S.	5,1
CO-Zahl	14
OH-Zahl	68

In Tab. 1 sind im wesentlichen die Versuche angegeben, die nicht zu dem gewünschten Ziel geführt haben, d.h. bei denen die Ausbeuten infolge hohen Kohlenstoff- und Crackgasgehaltes zu niedrig waren. Das nicht vorbehandelte Einsatzprodukt ergibt bei unseren z.Zt. üblichen Aromatisierungsbedingungen, d.h. einer Reaktionstemperatur von  $480^{\circ}$  und 20.Vol.-% Kontaktbelastung, bezogen auf den Flüssigeinsatz, nur eine Flüssigausbeute von rd. 60 %. Der Kohlenstoffgehalt von 6,5% ist bei dem sehr geringen Aromatengehalt von nur 25 Vol.-% im Flüssigprodukt um fast das Dreifache überhöht gegenüber unseren Kohlenstoffwerten beim Einsatz von AK-Benzin der gleichen Siedelage. Auch die Crackgasmenge von 11,6 Gew.-% erscheint außerordentlich hoch. Es sei allerdings hier noch erwähnt, daß Olefinreiche Produkte, zu denen auch das voranstehende Kreislaufbenzin gehört, stets gegenüber den Normalergebnissen gesteigerte Kohlenstoff- und Crackgasverluste bei der Aromatisierung ergeben.

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

Tab. 2 zeigt eine Anzahl von Versuchen, die zwischen-  
durch eingeschaltet wurden mit dem Ziel, zur Aufklärung der  
noch vorhandenen Schwierigkeiten beizutragen. Versuch 1 ist ein  
normaler Aromatisierungsversuch mit der C<sub>7</sub>-Fraktion unseres  
AK-Benzins. Die Resultate entsprechend den üblichen: eine Flüssig-  
ausbeute von ca. 90 % bei 44 Vol.% Aromaten und 3,1 Gew.% Koh-  
lenstoff sind unsere s.Zt. durchschnittlichen Ergebnisse bei  
Laborversuchen. Dieser Versuch hatte den Zweck festzustellen,  
ob der Kontakt durch die voraufgehenden verschiedenen Einsatz-  
produkte in seiner Aktivität geschädigt worden sei. Dies ist  
also nicht der Fall. Anschließend wurden zu 1000 ccm der C<sub>7</sub>-  
Fraktion 12 ccm Methyläthylketon gegeben, und dieses Produkt,  
das nunmehr eine CO-Zahl von 9 aufwies, zur Aromatisierung ein-  
gesetzt. Eindeutig ist ein Abfall in der Flüssigausbeute und im  
Aromatengehalt festzustellen, während die Kohlenstoffverluste  
um ca. 10 % angestiegen sind. Damit war ein wertvoller Hinweis  
gewonnen. Ganz streng vergleichbar mit den Verhältnissen im  
Eisenkontaktkreislaufbenzin ist dieser Versuch allerdings nicht,  
da die CO-Zahl dort mit großer Wahrscheinlichkeit nicht auf das  
Vorliegen von Ketonen, sondern von Aldehyden zurückzuführen ist.

Ein Versuch mit "Hepten", welches aus AK-Benzin durch  
Feinfraktionierung isoliert worden war, eine Jodzahl von 222  
entsprechend einem Olefingehalt von ca. 85 % besaß und zwischen  
92,5° und 93,5° siedete, wurde anschließend durchgeführt. Hier  
ist klar zu erkennen, wie schwierig die Aromatisierung von ole-  
finreichen Produkten ist. Bei nur 42 Vol.% Toluol im Flüssig-  
produkt beträgt die Kohlenstoffmenge 8,5 Gew.% und die Flüssig-  
ausbeute ist auf 80,5 % abgefallen. Hinzukommt noch, daß die  
Reaktionstemperatur bei diesem Versuch 465° betrug gegenüber  
sonst 480°. Ein anschließend durchgeführter Versuch mit der C<sub>7</sub>-  
Fraktion diente erneut der Überprüfung der Kontaktaktivität.

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

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

In Tab. 4 sind diejenigen Versuche enthalten, die zu den bisher besten Ergebnissen geführt haben. Das Ausgangsprodukt wurde einer Vorbehandlung<sup>†)</sup> über unserem für Aromatisierungskontakte verwendeten calcinierten  $Al_2O_3$  unterworfen, und zwar variierten die Reaktionstemperaturen zwischen 350 und 380°C und die Beaufschlagungen zwischen 50 und 100 % Flüssigeinsatz. (Vol.-%). Das nach dieser Vorbehandlung anfallende Reaktionsprodukt enthielt nennenswerte Mengen Reaktionswasser. Dieses dürfte vor allem auf die Dehydratisierung der vorhandenen Alkohole zurückzuführen sein. Das Kreislaufbenzin war nach dieser Vorbehandlung restlos frei von sämtlichen sauerstoffhaltigen Verbindungen, was durch eine größere Anzahl von Bestimmungen der H.Z., V.Z., OH.Z., und CO.Z. erhärtet werden konnte. Nach dem Abtrennen des Reaktionswassers und kurzem Trocknen über Chlorcalcium konnte dieses Produkt, dessen Jodzahl natürlich durch die Dehydratisierung gestiegen war (von 143 auf 166), zur Aromatisierung eingesetzt werden. Bei 460°C sind die erhaltenen Ergebnisse bezüglich der Flüssigausbente und des Kohlenstoffgehaltes schon recht befriedigend. Zwar ist der Kohlenstoffgehalt immer noch etwas überhöht, doch ist durch die relativ niedrigere Reaktionstemperatur die anfallende Crackgasmenge geringer als sonst, so daß im allgemeinen eine Flüssigausbente von 87 - 90 Gew.-% erhalten werden konnte.

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

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

†) siehe Nachtrag.

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

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

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

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

Bezüglich der Vorbehandlung des Eisenkontakt-Kreislauf-Benzins über  $Al_2O_3$  war die Beobachtung interessant, daß nach anfänglicher restlicher Entfernung der sauerstoffhaltigen Produkte die Kontaktaktivität allmählich nachließ, erkenntlich daran, daß

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

Mit vorliegenden Untersuchungen wurde die Bearbeitung von Eisenkontakt-Kreislaufbenzin für Aromatisierungszwecke vorläufig abgeschlossen.

*W. Kopp*

Nachtrag.

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

Über die endgültige Lebensdauer eines Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontaktes für vorliegende Zwecke kann Genaues noch nicht gesagt werden, doch steht fest, daß innerhalb von ca. 300 Betriebsstunden, abgesehen von einer geringen anfänglichen Spitzenaktivität, ein weiterer Leistungsabfall nicht festgestellt werden konnte.

König

1 large  
document

2 sections

000576 a

Aromatisierung von Eisenkontakt-Kreislaufbenzin.

Kontakt: K 128a gebraucht aus der LT-Anlage. Kontaktbelastung: 20 Vol.% Flüssigeinsatz.  
Einsatzprodukt: Eisenkontakt-Kreislaufbenzin Fraktion 80° - 180° C.

Tabelle 1

Reaktions- temperatur	Art der Vorbehandlung	Siede- K.Z.	D <sub>20</sub>	J.Z.	N.Z.	V.Z.	CO-Zahl	OH-Zahl	Gew. % (ohne Flüssigprod. 0
480°	keine	133	0,732	148	0,27	5,1	14	68	79,7
480°	Bei 300° über Toncharbon, dann über Natronkalk.	130	0,723	162	0,05	0,44	2	33	79,6
480°	Bei 100° mit Natronkalk behandelt, dann destilliert.	135	0,732	148	0,07	0,16	8	69	76,1
480°	Bei 310° über frische Tonscherben (200 ccm Benzin/Std. über 800 g Kontakt)	131	0,718	178	0,04	0,17	8	0	80,7
470°	Bei 270° 200 ccm Benzin/Std. über 800 g Tonscherben.	138	0,724	162	0,17	1,7	8	0	80,8
470°	Der Rest des vorangehenden Versuchs (in Fraktionskolben destilliert.	-	0,729	-	-	-	-	-	82,0
470°	Mit Na-Metall vorbehandelt.	147	0,726	150	0,05	0,44	6	8	80,4
460°	" " "	147	0,726	150	0,05	0,44	6	0	83,7
480°	Ausgangsprod. hydriert bei 200° u. 20 Std. Wasserst. mit Fischerkontakt.	131	0,709	11,1	1,0	4,35	8	27	83,2
480°	" " " 300° u. 20 " " " "	137	0,717	55	2,28	4,79	6	8	83
480°	Wiederholung des vorstehenden Versuches	143	0,723	67	0,4	1,05	3,1	0	80,8

Tabelle 2

Einsatzprodukt: C<sub>7</sub>-Fraktion bzw. Hepten aus A.K.-Benzin durch Destillation gewonnen, Kontakt wie in Tab. 1

480°	Einsatzprodukt C <sub>7</sub> -Fraktion aus A.K.-Benzin	-	0,680	72	-	-	-	-	86,9
480°	C <sub>7</sub> -Fraktion (1000 ccm u. 12 ccm Isobutyläthylketon)	-	0,691	71	-	-	9	0	85,7
465°	Hepten Fraktion 82,5 - 94 aus A.K.-Benzin	-	0,710	222	0	0	0	0	80,5
480°	Einsatzprodukt C <sub>7</sub> -Fraktion aus A.K.-Benzin	-	0,680	72	-	-	-	-	86,9

Tabelle 3

Einsatzprodukt: wie Tab. 1.

Trägergasversuche:

470°	Mit Natriummetall vorbehandelt.	147	0,726	150	0,05	0,04	6	0	83,7
475°	Ausgangsprod. mit Bisulfit u. Alkali vorbehandelt, erschl. destilliert.	-	0,726	-	0,01	4,7	4,5	62	78,1
460°	Bei 350° über calcin. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50 Vol.% Flüssigeinsatz)	-	0,723	166	0	0	0	0	87

Tabelle 4

Einsatzprodukt: wie Tab. 1, über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorbehandelt.

460°	Bei 350° über Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calciniert 50 Vol.% Flüssigeinsatz.	-	0,723	166	0	0	0	0	88
450°	dto.	-	-	166	0	0	0	0	89
460°	"	-	-	166	0	0	1,2	0	86
460°	"	-	-	166	0	0	2,8	2,4	87
460°	"	-	-	166	0	0	2,5	10	81
460°	Fraktion 105 - 180; über Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> vorbehandelt.	-	0,724	-	0	0	0	0	8
440°	dto.	-	0,724	-	0	0	0	0	8
450°	"	-	0,724	-	0	0	0	0	8
450°	Produkt wie vorstehend; über Fischerkontakt hydriert.	-	0,719	3	0	0	0	0	86

000576 a

576 b

## von Eisenkontakt-Kreislaufbenzin

r LT-Anlage. Kontaktbelastung: 20 Vol.% Flüssigeinsatz.  
 islaufbenzin Fraktion 80° - 180°C.

Siede- N.Z.	D <sub>20</sub>	J.Z.	N.Z.	V.Z.	OD-Zahl	OH-Zahl	Gew. % (ohne unausgewasene Verluste)				Vol. % Aromaten	Bemerkungen
							Flüssigprod.	Druckgas	H <sub>2</sub>	OH		
133	0,732	149	0,27	5,1	14	68	79,7	11,6	2,2	6,9	25	Ausgangsprodukt
130	0,723	162	0,05	0,44	2	33	79,6	10,2	3,1	7,1	42	
135	0,732	149	0,07	0,16	8	69	76,1	13,2	2,6	8,1	35	
131	0,718	178	0,04	0,17	8	0	80,7	8,0	3,0	8,3	52	
138	0,724	162	0,17	1,7	8	0	80,8	9,0	2,9	7,3	46	
-	0,729	-	-	-	-	-	82,0	7,4	2,3	8,3	46	Von 1150 ccm Ausgangsprod. wurde der bis 100° siedende Anteil abdestilliert (135 ccm). Rückstand zur Aromatisierung eingesetzt.
147	0,726	150	0,05	0,44	6	8	80,4	9,3	3,3	7,0	58	
147	0,726	150	0,05	0,44	6	0	83,7	7,6	2,6	6,1	45	Dasselbe Einsatzprod. wie beim voranstehend. Vers. Reakt. Temp. um 10° gesenkt.
131	0,709	11,1	1,0	4,35	8	27	83,2	9,2	2,5	5,1	23	Produkt war verunreinigt mit geringen Mengen einer hydrierten C <sub>7</sub> -Fraktion.
137	0,717	55	2,28	4,79	6	8	83	6,9	3,5	6,6	53	
143	0,723	67	0,4	1,05	3,1	0	80,8	9,0	2,5	7,9	37	

a. Hepten aus A.K.-Benzin durch Destillation gewonnen, Kontakt wie in Tab. 1. Kontaktbelastung 20 Vol.% Flüssigeinsatz.

-	0,690	72	-	-	-	-	86,9	6,3	3,7	3,1	44	Kontrollversuch Nr. 1 zur Prüfung der Aktivität.
-	0,691	71	-	-	9	0	85,7	7,6	3,0	3,5	34	Vergleichsversuch mit Kitzzusatz.
-	0,711	222	0	0	0	0	80,5	8,5	2,6	8,5	42	
-	0,690	72	-	-	-	-	86,8	6,5	4,1	3,8	49	Kontrollversuch Nr. 2 zur Prüfung der Aktivität.

## Trägergasversuche.

147	0,726	150	0,05	0,04	6	0	83,7	7,6	3,2	5,6	49	Während der Reaktion wurden 4 l Wasserstoff hinzugegeben
-	0,726	-	0,01	4,7	4,5	62	78,5	13,3	3,0	5,1	41	Wasserstoffmenge pro Reaktionsperiode 6 l.
-	0,723	166	0	0	0	0	87	5,9	2,4	4,7	40	vgl. auch Vers. Nr. 1 Tab. 4. 5 l. Trägergas Vers. Nr. 3

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorbehandelt:

-	0,723	166	0	0	0	0	88	5,8	2,6	3,6	41	Parallelversuch zu Vers. Nr. 3 aus Tab. 3.
-	-	166	0	0	0	0	89	4,8	2,9	3,8	40	
-	-	166	0	0	1,2	0	86,1	7,1	2,6	3,8	41,5	Bei nebenstehenden 3 Versuchen wurden zu dem von Wasserstoff-
-	-	166	0	0	2,8	2,4	87,8	5,8	2,6	3,8	39	haltigen Verbindungen restlos befreiten Ausgangsprodukt mit
-	-	166	0	0	2,5	1,0	87,5	5,7	2,4	4,0	39	kleinen Mengen Eisenkontaktbenzin hinzugegeben, wodurch neben-
-	-	166	0	0	0	0	84,9	8,3	2,9	3,9	49	stehende OD <sub>2</sub> - und OH <sub>2</sub> -Werte erreicht wurden.
-	0,724	-	0	0	0	0	89	4,6	2,3	3,9	44	Kontakt Nr. 324 geförmt.
-	0,724	-	0	0	0	0	89	4,6	2,3	3,9	44	" " 325 "
-	0,724	-	0	0	0	0	86	4,7	2,4	4,0	58,5	" " 325 "
-	0,723	-	0	0	0	0	86,9	4,4	2,2	3,4	49	" " 326 "