

3453 - 30/5.01 - 7

Oberhausen-Holten, den 24. Februar 1938.

Herrn Professor Martin,
Herrn Dr. Hagemann,
Herrn Dr. Dahn,
Herrn Dr. Rottig, je besonders.

Betr.: Versuche zur Aromatisierung von Heptan und Heptan.

Im folgenden wird eine Zusammenfassung über die in Zusammenarbeit mit Dr. Rottig bisher durchgeführten Versuche zur Aromatisierung von Heptan und Heptan gegeben. Diese Stoffe wurden als Ausgangsubstanzen gewählt, da das Heptan verhältnismäßig einfach in reiner Form aus Crackbenzin hergestellt werden konnte und das Heptan als Richtsubstanz für Oktanzahlbestimmungen von der I.G. zu beziehen war. Ferner ergab sich aus einigen Versuchen, dass die Bildung von Benzol aus Hexen sehr viel schwieriger verlief als die entsprechende Toluolbildung aus Heptan bzw. Heptan.

I. Beschreibung der Apparatur.

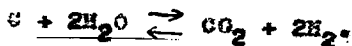
Die zu den Versuchen benutzte Apparatur bestand aus elektrisch beheizten ^{Ofen} mit 50 mm weitem Innenrohr, in das, an beiden Enden gelagert, ein 20 mm weites Rohr aus Duranglas eingeschoben wurde. Dieses Glasrohr war beiderseitig mit Glasschliff versehen und war so am vorderen Ende mit einer Vergaserapparatur, am hinteren Ende mit einem Vorstoss und mit Schliff eingesetzten Kühler verbunden. Die Vergaserapparatur bestand aus einem 250 cm³ Kolben mit Gaseinleitung und mit Schliff eingesetzter Bürette, aus der das Heptan tropfenweise abgegeben wurde. Die Verdampfung des Heptans erfolgte durch Abdampfung. In dem Vorstoss sammelte sich die grösste Menge der entstehenden flüssigen Produkte. Stündlich wurde diese Flüssigkeit abgezogen. In 2 nachgeschalteten Kondens-

sationsgefäßen, von denen das erste auf -30° , das zweite auf -190° gekühlt wurde, wurden die restlichen Hepten- und Toluolanteile festgehalten. Ferner schieden sich ab, bzw. lösten sich hier, vor allem im zweiten Gefäß, die Crackgase mit Ausnahme von H_2 , CH_4 und geringen Anteilen von C_2H_6 . Durch vorsichtiges Erwärmen der Kondensationsgefäße nach Beendigung des Versuches bis auf $40^{\circ}C$ wurden dann diese Crackgasengen verdampft und in einer geeichten Flasche über gesättigter Kochsalzlösung aufgefangen (im folgenden als "Kondensatgas" bezeichnet). Der $> 40^{\circ}$ flüssig bleibende Rest wurde den übrigen Flüssigkeitsprodukten beigegeben. Das bei -190° nicht kondensierte Gas (im folgenden als "Endgas" bezeichnet) wurde in einer Gasuhr gemessen. Gleichzeitig lief eine Dampfprobe. Dieses Endgas bestand zur Hauptsache aus H_2 (90-95 Vol%). Die pro Stunde anfallende Menge ist ein ungefährender Wertmesser für die Stärke der Aromatisierung.

Die Beheizung der elektrischen Öfen erfolgte in 3 bzw. 4 Teilabschnitten, die getrennt regelbar waren. Es konnte so mit Sicherheit erreicht werden, dass die Temperaturdifferenz innerhalb des gesamten Raumes höchstens $2^{\circ}C$ betrug. Ein Unterschied zwischen den im Raum zwischen Ofeninnenwand und Glasrohr gemessenen Temperaturen und den im Kontakt innerhalb des Glasrohres selbst gemessenen Temperaturen wurde nicht festgestellt.

II. Anwendung von Trägergas.

Die Versuche wurden teils mit, teils ohne Verwendung von Trägergas durchgeführt. Als Trägergase dienten Wasserstoff und überschüssiger Wasserdampf. Bei der Verwendung von Wasserdampf beobachteten wir bei Kontakten, die auf A-Kohle als Trägersubstanz aufgetragen waren, die Bildung von CO_2 . Wie auch Versuche mit reiner A-Kohle zeigten, verläuft schon bei $400-500^{\circ}$ die Reaktion:



III. Darstellung und Untersuchung der Ausgangsstoffe

Die Gewinnung von reinem Hepten aus Crackbenzin erfolgte durch 2-3 maliges Fraktionieren in einer halbertechnischen, 6 m hohen Kolonne, die nach den Angaben von Jantsen (Dechema-Monographie Bd.5, 1932) gebaut wurde. Das so erhaltene Hepten hatte folgende Daten:

$$D_{20} = 0,698 - 0,705, \text{ im Durchschnitt etwa } 0,704$$
$$n_{D20} = 1,400 - 1,401.$$

Die neuesten Literaturangaben sind

$$\text{für 1-Hepten: Sdp.} = 93,5 - 93,8$$

$$D_{20} = 0,696 - 0,698$$

$$n_{D20} = 1,399 - 1,400$$

$$\text{für 3-Hepten: Sdp.} = 95,5 - 96,1$$

$$D_{20} = 0,701 - 0,702$$

$$n_{D20} = 1,404.$$

Wir fanden bei einer Destillation einer Heptenprobe (Hepten Nr.6) in der Labor-Jantsenkolonne (vgl. Abb.1):

Siedebeginn 85°

-90° sieden 2 Vol%

-92° " 25 "

-93° " 60 "

-94° " 85 "

-95° " 98 "

Die Dichten der Fraktionen von 91° - 95° liegen bei 0,698. Die unter 90° siedenden Anteile haben die hohe Dichte von 0,708 und enthalten wahrscheinlich noch Spuren eines Olefins. Das bestätigen die hohen Anfangsjodzahlen von 255 - 265. Die Jodzahlen der Heptenfraktion liegen zwischen 225 und 245. Der theoretische Wert ist 259. Diese Erniedrigung der Jodzahl ist wohl bedingt durch die Verunreinigung des Heptens mit Heptan.

Bei der Behandlung des Heptens in flüssiger Form mit Tonsil beim Siedepunkt des Heptens färbte sich das Tonsil tiefschwarz. Bei der Zweitbehandlung trat nur noch eine schwächere Braunfärbung ein. Die Gesamtdichte des Heptens fiel durch diese Behandlung von 0,704 auf 0,700. Eine Destillation in der Jantsenkolonne zeigte, dass die hohen Dichten von 0,708 der Fraktionen unter 90° auf 0,699 erniedrigt wurden (vgl. Abb.2),

dass also durch diese Verbehandlung die Diölefinwerte entfernt wurden. Die Jodzahlen der ersten Fraktionen wurden ebenfalls entsprechend kleiner.

Eine andere Heptenprobe (Hepten Nr.10) enthielt ein noch schärfer geschnittenes, reineres Hepten. Die Probdestillation in der 60-Zödenkolonne nach Braun (Ind.Eng.Chem.1936, S.224) ergab folgende Werte:

Siedebeginn 91°			
-92°	sieden	3 Vol%	
-93°	"	9 "	
-94°	"	98 "	(vgl. Abb.3)
-95°	"	99 "	

Die Dichten liegen bei 0,696, die Werte für n_D bei 1,400, die Jodzahlen bei 248. Die Fraktionen unter 90° fehlen ganz. Die Verunreinigung durch Heptan ist, wie die hohe Jodzahl beweist, verhältnismässig klein.

Das für die Aromatisierungsversuche angewendete Hepten bestand also im wesentlichen aus 1-Hepten.

Das von der I.G. gelieferte n-Heptan hatte folgende Daten:

D_{20}	=	0,684
n_{D20}	=	1,389.

In der Literatur sind als neueste Werte angegeben:

Sdp.	=	98,4
D_{20}	=	0,684
n_{D20}	=	1,388.

Eine Siedeanalyse in der kleinen Jantzendestillation (vgl. Abb.4) zeigte, dass 98 Vol% des Produktes zwischen 97,5° und 98,5° siedeten.

IV. Analytische Untersuchung der entstehenden Produkte.

Die Untersuchung der bei den Aromatisierungsversuchen entstehenden Flüssigprodukte war dadurch sehr vereinfacht, dass als Ausgangsmaterialien nur einheitliche Substanzen verwendet wurden. Wir hatten also im Endprodukt der Versuche, die mit A-Kohle als Kontaktträger durchgeführt wurden, nur ein Gemisch von Hepten, Heptan und Toluol vorliegen. Dieses Gemisch lässt sich durch Jodzahl- und Dichtebestimmung sehr einfach analysieren.

Die Bestimmungen der Jodzahl wurden nach der Methode von Kaufmann durchgeführt. Diese Methode gibt im Gegensatz zu der Wijs'schen Methode, die viel zu niedrige Jodzahlen ergibt, recht gute Werte. Die Bromampladdition nach Rossmann versagt hier vollständig, da nach dieser Methode auch Aromaten angegriffen werden. Die nach Kaufmann für Hexen, Hepten und Cyclohexen erhaltenen Werte liegen etwas tiefer als die theoretischen Werte. Dies ist jedoch wahrscheinlich auf die nicht völlige Paraffinfreiheit dieser Olefinkohlenwasserstoffe zurückzuführen. (vgl. den Bericht von Fr. Böttig)

Für die Untersuchung des Hepten - Heptan - Toluolgemisches spielt diese Tatsache keine bedeutende Rolle. Legt man nämlich die für das als Ausgangsprodukt verwendete Hepten gefundene Jodzahl den Berechnungen zu Grunde, wobei man zunächst einmal ohne grossen Fehler annehmen kann, dass dieses Hepten zu 100 % aus Hepten besteht, so lässt sich dann aus der für die Mischung gefundenen Jodzahl und Dichte die Aufteilung des Gemisches in (warcines) Hepten, Heptan und Toluol berechnen. Zur Kontrolle dieser Analysenmethode wurden 4 Mischungen hergestellt. Hepten und Heptan waren in Abschnitt III beschriebenen Ausgangsprodukte, als Toluol wurde reinstes Werek'sches Präparat genommen.

	D_{20}^4	n_D^{20}	Jodzahl
Hepten (Nr. 6)	0,700	1,400	227
Heptan	0,682	1,388	0
Toluol	0,863	1,495	0

Die Berechnung sei an einem Beispiel erörtert:

Mischung I: Gefundene Jodzahl 61,8

Gefundene Dichte 0,761

addieren 100 g Mischung 227 g Jod, dann enthalten sie 100 g Hepten

addieren 100 g Mischung 61,8 g Jod, dann enthalten
100 . 61,8 = 27,2 g Hepten
227

100,0 g Mischung = 131,5 cm³ Mischung

- 27,2 g Hepten = 38,9 cm³ Hepten

72,8 g Heptan u.

Toluol = 92,6 cm³ Heptan und Toluol

D_{20}^4 (von Heptan und Toluol) = 0,786.

Durchschrift

Das ergibt rechnerisch oder graphisch aus der Dichtekurve, bei einsetzen der Dichten von 0,682 und 0,862, 58 Vol% Toluol. In 92,6 cm³ Heptan und Toluol sind also 53,7 cm³ Toluol enthalten. Die Flüssigkeit besteht also aus:

38,9 cm ³ Heptan	oder	29,6 Vol% Heptan
38,9 cm ³ Heptan	"	29,6 Vol% Heptan
53,7 cm ³ Toluol	"	40,8 Vol% Toluol

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der 4 Kontrollbestimmungen.

Tabelle 1

<u>Mischung I</u>	<u>Soll</u>	<u>Ist</u>	<u>Fehler</u>
Vol% Heptan	30	29,6	-1,3
Vol% Heptan	30	29,6	-1,3
Vol% Toluol	<u>40</u>	<u>40,8</u>	<u>+2,0</u>
<u>Mischung II</u>			
Vol% Heptan	60	59,4	-1,0
Vol% Heptan	20	21,1	+5,5
Vol% Toluol	<u>20</u>	<u>19,5</u>	<u>-2,5</u>
<u>Mischung III</u>			
Vol% Heptan	30	29,1	-3,0
Vol% Heptan	50	51,0	+2,0
Vol% Toluol	<u>20</u>	<u>19,9</u>	<u>-0,5</u>
<u>Mischung IV</u>			
Vol% Heptan	35	30,6	+2,0
Vol% Heptan	40	39,9	-0,3
Vol% Toluol	<u>30</u>	<u>29,5</u>	<u>-1,7</u>

Der Fehler der Bestimmung des Toluolgehaltes beträgt also nur etwa $\pm 2\%$, bezogen auf den Toluolwert.

Es wurde auch versucht, die Analyse des Heptan - Heptan - Toluolgemisches durch fraktionierte Destillation durchzuführen. Abb.5 zeigt die in der Bruun'schen Kolonne ausgeführte Siedeanalyse eines Heptan - Toluolgemisches mit 50 % Toluolgehalt. Man erkennt zunächst, dass die Siedelage des verwendeten Heptans Nr.6 sich fast mit der ursprünglichen Siedelage dieses Produktes deckt. (vgl.Abb.1), die Jodzahlen dieses Siedestreifens lie-

gen zwischen 200 und 245, bei 93° und der Dichte von 0,696 bei ca. 225. Dann folgt ein nur einige Prozent Substanz enthaltender Siedestreifen, dessen Dichte von 0,71 bis 0,84 ansteigt, der auf Grund der mittleren Dichte von ca. 0,77 etwa 40 Vol% Toluol enthält. Der steile Anstieg der Siedekurve von 108 - 110° mit der Dichte von 0,863 entspricht dem angewendeten Toluol. Der Toluolgehalt ist demnach 48 Vol%. Dazu kommen noch ca. 40 Vol% in Siedestreifen von 95° - 108°, das sind ca. 1,6 Vol% Toluol, so dass der Gesamttoluolgehalt mit 48 + 1,6 = 49,6 Vol% fast theoretisch dem Gehalt des Gemisches entspricht.

Eine weitere Hepten - Toluoltrennung zeigt Abb. 6. Der grüßte Teil des Heptens Nr. 10 siedet unverändert. Dann folgt von 95° - 108° ein Siedestreifen von 13 Vol% und zuletzt der Toluolanstieg mit etwa 47 Vol%. Die Fraktionen von 95° - 100° (ca. 10 Vol%) haben eine mittlere Dichte von 0,73 und enthalten demnach ca. 19 Vol% Toluol, also 1,5 Vol%; die Fraktionen 100° - 108° enthalten auf Grund ihrer mittleren Dichte von 0,79 etwa 55 Vol% Toluol, also 1,7 Vol%. Der Gesamttoluolgehalt beträgt also 47 + 1,5 + 1,7 = ca. 50 Vol%.

Eine saubere Trennung des Heptens vom Toluol erfolgt also bei der Destillation nicht. Die Zwischenfraktionen sind zu stark ausgeprägt. Es lässt sich aber auf Grund der Dichtekurve der Toluolgehalt dieser Fraktionen ziemlich genau abschätzen und so verhältnismässig exakt der richtige Toluolgehalt ermitteln.

Dasselbe gilt auch für die Trennung von Heptan und Toluol. Wie Abb. 7 (Siedeanalyse in der Bruun'schen Kolonne) veranschaulicht, existiert auch hier eine Zwischenfraktion von 98,5 bis 109° (ca. 8 Vol%), die auf Grund ihrer Einzeldichten insgesamt etwa 3 Vol% Toluol enthält. Der Gesamttoluolgehalt ist daher ca. 46 % + 3 % = ca. 49 Vol% statt 50 Vol%. Die Heptanfraktion hat eine Dichte von 0,6845, enthält also nur Spuren von Toluol.

Eine Trennung von Heptan und Heptan ist bisher bei der Siedeanalyse nicht gelungen. Zwischen 95° und 97° hat zwar die Siedekurve (vgl. Abb. B) einen allerdings nur wenig ausgeprägten Knick, doch sind die Übergänge vom reinen 1-Heptan zum

reinen Heptan, wie auch die Dichte- und Jodzählkurve beweisen, ziemlich kontinuierlich.

Das erschwert die Trennung von Heptan, Heptan und Toluol durch fraktionierte Destillation. Die aus den Ergebnissen der Destillation gewonnenen Werte geben nur ein angenähert richtiges Bild von der tatsächlichen Zusammensetzung der Gemische.

Abb.9 bringt die in der Jantzenkolonne durchgeführte Siedeanalyse eines Gemisches mit 30 Vol% Heptan, 30 Vol% Heptan und 40 Vol% Toluol. Heptan und Heptan sieden von 92° bis 98° , dann folgt ein Siedestreifen von etwa 5 Vol% von 98° bis 109° dessen Dichte von 0,71 bis auf über 0,8 steigt, der auf Grund der mittleren Dichte von etwa 0,75 etwa 30 - 40 Vol% Toluol enthält. Der steile Anstieg der Siedekurve über 109° zeigt einen Toluolgehalt von 36 Vol% an, dazu kommen ca. 35 Vol% in der Zwischenfraktion, so dass der Gesamttoluolgehalt mit $36 + 1,8 =$ ca. 38 Vol% dem theoretischen Toluolgehalt von 40 Vol% recht gut entspricht, wenn man berücksichtigt, dass die Fraktionen bis 98° wahrscheinlich auch noch etwa Toluol enthalten.

Als weiteres Beispiel sei die Siedeanalyse eines Heptan - Heptan - Toluolgemisches angeführt, wie es in einem Aromatisierungsversuch mit A-Kohle als Ergebnis anfällt. Dieses Gemisch enthielt auf Grund der Analyse durch Jodzahl- und Dichtebestimmung:

26 Vol% Heptan
30 Vol% Heptan
44 Vol% Toluol.

Aus der in der kleinen Jantzenkolonne erhaltenen Siedeanalyse (vgl. Abb.10) ergibt sich ein Toluolgehalt von ca. 40 Vol%. Der Heptan - Heptangehalt beträgt ca. 60 Vol%, nach den Jodzahlen der Einzelfraktionen enthalten diese 60 Vol% etwa 40 Vol% Heptan, sodass danach der Heptangehalt bei etwa 24 Vol% liegt.

Zum Vergleich sind in Abb.11 die in einer Siedekolonne erhaltenen Siede- und Dichtekurven dargestellt, aus denen kleine Aussagen über den Toluolgehalt gemacht werden können.

Eine weitere Siedeanalyse eines bei den A-Kohleversuchen angefallenen Produktes bringt Abb.12. Aus der Jodzahl- und Dichtebestimmung ergibt sich ein Toluolgehalt von 35 Vol%, aus der Siedekurve ein Toluolgehalt von ca. 30 Vol%. Eine Heptan-

Heptentrennung erfolgt bei der Destillation nicht. Wichtig für die Güte des bei den A-Kohleversuchen entstehenden Flüssigkeitsproduktes ist die Tatsache, dass die Toluolfraction vollständig klar und farblos ist. Nur der Destillationsrückstand (etwa 1 Vol% der Gesamtmenge) besteht aus einem bräunlichen, harartigen Öl von der Dichte 0,902, das zur Hälfte noch über 200° siedet. Derartige Verharzungsprodukte entstehen jedoch auch bei den Destillationen von aus reinen Ausgangsstoffen hergestellten Kontrollmischungen.

Die Bedeutung einer guten Siedeanalyse zeigte sich vor allem bei der Untersuchung der Flüssigprodukte, die bei den Versuchen mit A-Kohlefreien Kontakten anfielen. Hier ergab sich nämlich, dass das erhaltene Flüssigprodukt nicht wie bei den A-Kohleversuchen nur aus Hepten, Heptan und Toluol bestand, sondern hochsiedende ungesättigte cyclische Verbindungen von hoher Dichte enthielt, sodass eine Analyse aus Jodzahl und Dichte völlig falsche Toluolgehalte ergab. (vgl. Abschnitt VI dieses Berichtes).

Die Untersuchung der bei den Aromatisierungsversuchen entstehenden gasförmigen Produkte geschah, wie auch schon im Abschnitt I dargelegt, in 2 Proben, der "Kondensatgas"- und der "Endgas"-probe. Das Kondensatgas enthielt in der Hauptsache gesättigte Kohlenwasserstoffe vom Äthan an, das Endgas hauptsächlich Wasserstoff neben geringen Mengen Methan und Äthan. Zwei Ordatanalysen dieser Gase seien als Beispiel angeführt:

	<u>Endgas</u>	<u>Kondensatgas</u>
CO ₂	0,0	1,0
CnH _{2n}	0,0	13,3
O ₂	0,2	0,0
CO	0,1	0,1
H ₂	94,5	5,2
H ₂	0,8	0,3
CnH _{2n+2}	4,4	80,1
C-Zahl	1,25	2,40

Aus diesen Analysen und den auf Normalbedingungen umgerechneten Literzahlen für den Gasenfall lässt sich die Gesamtgasanalyse berechnen. Sie ist bei den A-Kohleversuchen etwa:

90 Vol% H_2 , 1 Vol% CnH_{2n} , 9 Vol% CnH_{2n+2} . Wenn man annimmt, dass im Endgas ausser CH_4 und C_2H_6 keine gesättigten Kohlenwasserstoffe vorhanden sind und dass das Kondensatgas keine wesentlichen Mengen CH_4 enthält, dann lässt sich aus den C-Zahlen das Litergewicht der gesättigten Kohlenwasserstoffe abschätzen. Genauere Werte ergab eine Desorptionsanalyse nach Peters. Diese Werte wurden auch bei den Berechnungen als Litergewichte für die gesättigten bzw. für die ungesättigten Kohlenwasserstoffe zugrundegelegt. Die Analyse einer Gesamtgasprobe ergab:

CO_2	0,0 Vol%	CH_4	2,4 Vol%	C_2H_4	0,04 Vol%
O_2	0,4 "	C_2H_6	2,6 "	C_3H_6	0,25 "
CO	0,0 "	C_3H_8	1,6 "	C_4H_8	0,80 "
H_2	87,2 "	C_4H_{10}	1,2 "	C_5H_{10}	0,15 "
H_2	1,2 "	C_5H_{12}	0,0 "	> C_5	2,30 "

Der Benzolanteil (> C_5) wird in der Hauptsache ein Toluol-Heptangemisch sein. (Die Gasprobe wurde direkt hinter dem Wasserkühler gezogen.) Die für "benzolfreies" Gas korrigierten Werte sind im folgenden mit den durch Orsatanalyse erhaltenen Werten verglichen.

	<u>Desorptionsanalyse</u>		<u>Orsatanalyse</u>
CO_2	0,0		0,0
O_2	0,4		0,3
CO	0,0		0,3
H_2	87,2		88,1
H_2	1,2		1,1
CH_4	2,5	}	9,1
C_2H_6	2,7		
C_3H_8	1,6		
C_4H_{10}	1,2		
C_5H_{12}	0,0		
C_2H_4	0,04	}	0,0
C_3H_6	0,3		
C_4H_8	0,8		
C_5H_{10}	0,2		

Auf benzinfreies Gas korrigiertes Molekulargewicht = 0,24.
Merkwürdig und vielleicht zufällig ist der kleine C_2H_4 -Gehalt
des untersuchten Gases.

Y. Herstellung der Kontakte.

Die zu den Aromatisierungsversuchen verwendeten Katalysatoren wurden teils auf Trägermaterialien aufgezogen, teils auch direkt ohne Trägermassen benutzt. Als Trägersubstanzen dienten Aktivkohle, Kieselgur, Silicagel, Bimsstein usw. Die Versuche mit auf A-Kohle aufgetragenen Katalysatoren sind im folgenden zu einer Gruppe zusammengefasst, da sie erheblich bessere Toluolansbeuten ergaben als die übrigen Versuche. Diese Sonderstellung der Aktivkohle wird hervorgerufen durch eine hervorragend gute Adsorptionskraft der A-Kohle selbst bei hohen Temperaturen und verminderten Drucken.

a) Bestimmung der Adsorptionsisothermen von Trägermassen.

Zur quantitativen Ermittlung des Adsorptionsvermögens der verschiedenen Trägermassen und Kontakte wurden Adsorptionsisothermen für n-Butan bei verschiedenen Temperaturen (20° , 100° , 200° , 300°) wie folgt bestimmt: In ein kleines Glaskübelchen mit Schliff und Hahn wurden 1 - 2 Gramm der zu untersuchenden Substanz eingefüllt, im Vakuum bei 200° völlig entgast und genau abgewogen. In dieses evakuierte Kübelchen, dessen Inhalt vorher ermittelt worden war, liess man nun aus einer mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit gefüllten Bürette abgemessene Volumina getrockneten n-Butans einströmen. Das Kübelchen befand sich dabei in einem elektrisch beheizten und automatisch genau regelbarem Luftbad von bestimmter Temperatur. Nach Einstellen des ersten Gleichgewichtes, das bisweilen erst nach 1 - 2 Stunden erreicht war, wurden Druck und adsorbierte Butanmenge abgelesen. Dann wurden kleine Mengen Butan desorbiert und jedesmal nach eingestelltem Gleichgewicht das adsorbierte Butanvolumen und der Unter- bzw. Überdruck ermittelt. Nach Freundlich besteht nun zwischen dem ermittelten Druck p (mm Hg) und der adsorbierten Gasmenge a (cm^3) die Beziehung

$$a = k \cdot p^{1/n} \text{ oder } a = 1/n \log p + \log k,$$

in der k und $1/n$ Konstanten sind. Trägt man daher im logarithmischen Maßstab auf der Ordinate die Drucke und auf der Abszisse die adsorbierte Gasmenge auf, so erhält man die Adsorptions-

Durchschnitt

isothermen als gerade Linien. In Abb.13 sind einige solcher Adsorptionsisothermen, bezogen auf 1 g Substanz, dargestellt. Der Unterschied der Isothermen für Aktivkohle und für andere Trägermassen, beispielsweise für Silicagel, ist sehr deutlich zu erkennen und gibt interessanten Aufschluss für das völlig andere Verhalten von A-Kohle und anderen Trägermassen bei den Aromatisierungsversuchen. Ausser dem schon bei Zimmertemperatur viel schlechteren Adsorptionsvermögen von Silicagel gegenüber dem von A-Kohle - 1 g A-Kohle adsorbiert 133 cm^3 Butan, 1 g Silicagel nur 28 cm^3 - ist nämlich bei Silicagel im Gegensatz zur A-Kohle vor allem in den höheren Temperaturlagen eine erhebliche Abhängigkeit des Adsorptionsvermögens vom Partialdruck festzustellen. Bei 100° und 76 mm Hg s.B. adsorbiert 1 g Silicagel nur noch $1,6 \text{ cm}^3$ Butan, während 1 g A-Kohle noch 36 cm^3 Butan festzuhalten vermag. So erklärt sich ohne weiteres, dass Aromatisierungsversuche bei vermindertem Druck bei Silicagel im Gegensatz zu Versuchen mit A-Kohle als Trägermasse misslingen müssen. Ferner ergibt sich klar, dass im Gegenteil erhöhter Druck, falls er nicht andere, für die Aromatisierung störende Reaktionen zur Folge hat, bei A-Kohle-freien Kontakten von Vorteil sein könnte.

Auch das allmähliche Versagen der A-Kohlekontakte nach längerer Versuchsdauer wird erklärlich. In Abb.14 sind die Adsorptionsisothermen für einen frischen, mit Kontakt beladene und reduzierten und für einen ausgebrauchten, mit Kohlenwasserstoff bedeckten A-Kohlekontakt eingezeichnet. Das Adsorptionsvermögen für Butan bei Zimmertemperatur und Normaldruck ist von 99 cm^3 auf 19 cm^3 pro 1 g Aktivkohle gesunken. Für die Regenerierungsversuche der A-Kohlekontakte wird daher die Feststellung des Adsorptionsvermögens aufschlussreich sein. Versuche, auch für Heptan Adsorptionsisothermen zu bestimmen, sind in Vorbereitung.

b) Vorbehandlung der Trägermassen.

Zur Steigerung des Adsorptionsvermögens der Trägermaterialien wurden einige von diesen in üblicher Weise vorbehandelt. Toncherben, Sterkamolstein, Bimsstein wurden mit heisser Salpetersäure behandelt, ausgewaschen und getrocknet. Aus Granusil konnten schon mit heisser Salzsäure erhebliche Eisen-

mengen herangezogen werden. Wie später noch erörtert, erwies sich dieser Granulatkontakt, der kleine löslichen Eisenverbindungen mehr enthielt, als bedeutend besser als der ungerreinigte Granulatkontakt.

e) Darstellung der Kontakte.

Die Herstellung der verschiedenen Kontakte kann hier nicht in einzelnen beschrieben werden. Der bei den meisten Versuchen benutzte Kontakt war ein $ZnO - Cr_2O_3$ - Mischkontakt, der so hergestellt wurde, dass mit der ammoniakalischen Lösung von Zinkchromat Aktivkohle bzw. ein anderes Trägermaterial getränkt wurde und die so getränkte Masse langsam auf dem Gasasorb und anschließend in Trockenschrank getrocknet wurde. Nach einer anderen Herstellungsart dieses Kontaktes werden entsprechende Mengen Zinkacetat- und Chromnitratlösung auf A-Kohle aufgegeben und etwas eingedampft. Nach der Behandlung mit NH_4HCO_3 -Lösung wird gewaschen und getrocknet. In beiden Fällen wird dann der getrocknete Kontakt in der im Abschnitt 1 beschriebenen Apparatur vor Beginn des Versuches zunächst bei $350^\circ - 450^\circ$ in Wasserstoffstrom reduziert. Mit diesem $ZnO - Cr_2O_3$ -Mischkontakt wurden die Versuche mit den verschiedensten Trägermaterialien durchgeführt. 100 cm^3 dieser Kontakte enthielten 4 - 10 g Cr_2O_3 und etwa dieselbe Menge ZnO .

Die Kontakte ohne Trägermaterialien, z.B. Cr_2O_3 , wurden nach der in üblicher Weise erfolgten Darstellung in halbfestem Zustand durch eine kleine 2 mm weite Düse gepresst. Die angesagten Fäden wurden getrocknet und dann in Stücke von 5 mm Länge gebrochen.

Trägerlose Cr_2O_3 -Katalysatoren mit guten katalytischen Eigenschaften wurden aus durch Peptisation von gewaschenem Chromhydroxyniederschlag hergestellten Chromoxydcol durch Einengen und Eintrocknen in dünner Schicht auf glatter Unterlage bzw. durch Pressen des halbtrocknen Materials in der oben beschriebenen Weise dargestellt.

Die zur Aromatisierung von Hepten und Heptan bisher durchgeführten Versuche können in folgender Weise gegliedert werden:

- 1.) Versuche mit $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ -Mischkontakt auf verschiedenen Trägermassen mit Ausnahme von Aktivkohle,
- 2.) Versuche mit Cr_2O_3 -Kontakten ohne Trägermassen,
- 3.) Versuche mit Aktivkohle als Trägersubstanz und verschiedenen Katalysatoren,
- 4.) Versuche mit Aktivkohle als Trägersubstanz und $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ -Mischkontakt.

Keine dieser Versuchsreihen kann als abgeschlossen betrachtet werden. Die Versuche der Gruppe 3 und 4 ergaben bisher weitaus die besten Resultate, doch können Kontakte dieser Gruppen im Gegensatz zu solchen der beiden ersten Gruppen noch nicht mit Erfolg regeneriert werden. Die Versuche der 3. Gruppe dienen zur Auffindung des des geeignetsten Mischkatalysators, durch die Versuche der Gruppe 4 sollten vor allem bei Beibehaltung desselben Kontaktes die günstigsten Arbeitsbedingungen gesucht werden.

VI. Aromatisierungsversuche von Hepten mit $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ -Mischkontakt auf verschiedenen Trägermassen mit Ausnahme von Aktivkohle.

Da durch die Versuche dieser ersten Gruppe die verschiedensten Materialien auf ihre Eignung als Trägermassen für Aromatisierungskatalysatoren geprüft worden sollten, wurden alle anderen Versuchsbedingungen konstant gehalten. Zu diesen Versuchen diente eine Apparatur, die etwa 65 cm^3 Kontaktmasse erforderte. Stündlich wurden 12 cm^3 Hepten durchgesetzt. Die Temperatur betrug 455°C . Trägergas wurde nicht angewendet. Als Ausgangsprodukt diente Hepten, das bei den meisten Versuchen eine Dichte von 0,700 hatte.

Die Auswertung dieser Versuche kann nicht wie bei den A-Kohlversuchen (vgl. später!) erfolgen, da, wie auch schon im Abschnitt IV erörtert, das anfallende Flüssigprodukt nicht

war aus Hepten, Heptan und Toluol bestand und daher nicht wie dort einfache Reaktionsgleichungen aufgestellt werden konnten. In Tabelle 2 sind daher neben den Versuchsbedingungen und analytischen Merkmalen nur die Aufteilungen der angebrachten Produkte in Gew% Flüssigkeit und Gew% Gas angeführt. Die teilweise sehr grossen Verluste sind zur Hauptsache auf gebildeten Kohlenstoff bzw. gebildete Polymerisationsprodukte zurückzuführen, teilweise aber auch durch Verharzungsverluste im Vergaser zu erklären. Wegen der Kleinheit der benutzten Apparatur sind die Werte unsicher. Daher sind in den beiden letzten Spalten der Tabelle die Ausbeuten ohne Berücksichtigung der Verluste berechnet. Man erkennt, dass mit Ausnahme des Versuches H37, bei dem als Trägersubstanz das stark eisenthaltige, ungereinigte Granuillente, alle anderen Versuche fast dasselbe Ergebnis hatten, dass also Trägermaterialien wie Bimsstein, Silicagel, gereinigtes Granuill, Wieselgur, Asbest usw. in gleicher Weise geeignet sind. Im Vergleich mit Tabelle 3 zeigt indessen, dass der bei einemaligen Durchsatz erzielte Effekt ein Vergleich zu den A-Kohleversuchen sehr gering ist. Zudem erwies sich durch fraktionierte Destillation der gesammelten Flüssigprodukte dieser Versuche, dass der erzielte Nichteosatig zum Überwiegenden Teil nicht durch die Bildung von Toluol bedingt ist, sondern dass diese Produkte neben einer kleinen Toluolmenge, die wegen der geringen Menge nicht einmal eindeutig ermittelt werden konnte, eine noch grössere Menge höher siedender, ungesättigter cyclischer Verbindungen, vielleicht Cycloolefine oder Cycloolefine in Mischung mit Aromaten, enthalten, die einen unangenehmen Geruch besitzen, gelb bis braun gefärbt sind und stark verharzen. Es erscheint aber durchaus nicht unmöglich, durch geeignete Versuchsbedingungen, die Bildung dieser Verbindungen zu verhindern und durch mehrmaligen Durchsatz die Toluolmenge zu steigern. Die Versuche würden auch mit Heptan statt mit dem diolefinhaltigen Hepten wahrscheinlich kleinere Mengen der hochsiedenden ungesättigten Stoffe ergeben haben.

Aus der Jodzahlkurve der Abb. 15 ist zu ersehen, dass eine Hydrierung des Heptens zu Heptan, wie bei den Versuchen mit A-Kohlekontakten, in nennenswertem Masse nicht eintritt. Trotz

den ist eine Siedeverlagerung des Heptens deutlich festzustellen: zunächst eine Vergrößerung der unter 90° siedenden Fraktion von ca. 3 Vol% (vgl. Abschnitt II) auf über 10 Vol%, vielleicht durch eine Bildung von Isohepten wie z.B. 2,4 Dimethylpenten (2) zu erklären; ferner sicken jetzt bis 94° statt 85 - 90° Vol% nur ca. 40 Vol% (1-Hepten), statt dessen siedet von $94 - 98^{\circ}$ ca. 45 Vol%. Diese Produkte haben eine Dichte von 0,701 und einen Brechungsindex von 1,404, entsprechen also hierin wie auch in der Siedelage den Werten für 3-Hepten. Offenbar ist also unter der Einwirkung der Aromatisierungskontakte eine teilweise Umlagerung des 1-Hepten in 2- bzw. 3-Hepten eingetreten. Dadurch erklärt sich auch die Erhöhung der Oktanzahl der unter 98° siedenden Produkte, die beim Ausgangsprodukt (1-Hepten) 60, bei den unter 98° siedenden Fraktionen des Endproduktes 80 Einheiten betrug.

Die über 98° siedenden Bestandteile (vgl. auch Abb. 16) enthalten zwischen 108° und 110° eine kleine Menge Toluol, vielleicht etwa 5 Vol%. Sämtliche Fraktionen über 98° haben jedoch eine gelbliche, mit zunehmender Siedehöhe intensiver werdende Färbung, haben Jodzahlen von 100 bis 200, verharzen, besonders stark z.B. die Fraktion 110° - 130° , sind also als Kraftstoffe für Motore ungeeignet. Der über 240° siedende Rückstand ist ein klebriges, unangenehm siedendes Öl mit einer Dichte von 1,04. Der mengenmäßige Anteil dieser unbrauchbaren Produkte beträgt etwa 10 Vol%. Eine exakte Untersuchung dieser Produkte würde im Rahmen unserer Versuche zu weit führen. Auf Grund der Werte für $(n_D - d)$ möchte man annehmen, dass es sich um cyclische Diolefine wie Dihydrotoluole, also vielleicht z.T. um Zwischenprodukte der Aromatisierungsreaktion, handelt.

Die A-Kohlefreien Kontakte haben den Vorzug, dass man sie, wie einige Versuche mit Granusilkontakten zeigten, durch Durchblasen von Luft in einfacher Weise regenerieren kann. Wie lange diese Regenerierungsfähigkeit erhalten bleibt, wurde bisher nicht geprüft.

VII. Aromatisierungsversuche von Hepten mit Cr_2O_3 -Kontakten ohne Trägermassen.

Diese Versuche waren zunächst erfolglos. Es trat zwar,

S.B. bei Verwendung von $ZnO-Cr_2O_3$ -Mischkontakt, der in der in Abschnitt V geschilderten Weise aus gepresstem Zinkchromat durch Trocknen und Reduktion mit Wasserstoff hergestellt worden war, eine kleine Dichteerhöhung von 0,700 auf 0,705 ein. Das anfallende Produkt war zudem noch stark gelb gefärbt.

Überraschenderweise ergaben nun Versuche mit aus Chromoxydol hergestellten Cr_2O_3 -Kontakten recht gute Resultate. Leider konnten bisher aus Mangel an Katalysator nur kleinere Versuche durchgeführt werden. Das Produkt vom Versuch H73 wurde einer fraktionierten Destillation unterworfen. Es war zwar noch gelblich gefärbt und hatte ähnlich wie die Produkte der in vorigen Abschnitt beschriebenen Versuche einen unangenehmen Geruch. Die Siedeanalyse zeigte jedoch, dass doch größere Mengen Toluol sich gebildet hatten (vgl. Abb. 17). Die Fraktion 108-111 war farblos, hatte eine Jodzahl von nur 46, bestand also zur Hauptsache aus Toluol. Der Rückstand (2 Vol%) war stark gelb gefärbt und entspricht wohl den unbrauchbaren Produkten der in vorigen Abschnitt geschilderten Versuche. Ein Zeichen für die im Vergleich zu den anderen A-Kohlefreien Kontakten größere Aktivität des Cr_2O_3 -Katalysators ist ferner die in erhöhter Masse eingetretene Hydrierung des Heptans zu Heptan.

Denn also auch das Flüssigprodukt von H73 in Farbe, Geruch und Toluolgehalt noch nicht den bei den A-Kohleversuchen erhaltenen farb- und geruchlosen Produkten entspricht, so ist doch gegenüber den übrigen A-Kohlefreien Kontakten ein erheblicher Fortschritt eingetreten.

H73

100 cm ³ Kontakt enthielten	ca. 130 g Cr_2O_3
Dauer des Versuches	18 Std.
Temperatur	450° C
Heptansugabe	12 cm ³ /h
Angewendete Kontaktmenge	ca. 65 cm ³
Einsatzprodukt	D ₂₀ 0,703
	Jodzahl 227
Gesamtflüssigprodukt	D ₂₀ 0,730
	Jodzahl 144

Vol% Toluol in dem Flüssig-
Durchschnitt

Produkten, berechnet aus Jodzahl- und Dichtebestimmung:	18
Gaszusammensetzung	Vol% H ₂ 89
	Vol% C ₂ H ₄ 2
	Vol% C ₂ H ₂ +2 9
Gew% Flüssigprodukte:	79
Gew% gasförmige Produkte:	4
Gew% Verlust:	17 (?)
Ohne Verlust gerechnet: Gew% Flüssigkeit:	95
	Gew% Gas: 5

Weitere Versuche mit aus Chromoxydsool hergestellten Cr₂O₃-Kontakten sind in Vorbereitung. Es soll auch untersucht werden, ob derartige amorphe Kontakte, auf Trägermaterialien wie Kieselgur oder Granusil aufgetragen, bessere Resultate ergeben als die im Abschnitt VI beschriebenen auf diesen Trägermassen aufgezogenen kristallinen ZnO-Cr₂O₃-Katalysatoren.

VIII. Aromatisierungsversuche von Hepten mit
Aktivkohle als Trägersubstanz und ver-
schiedenem Katalysatoren.

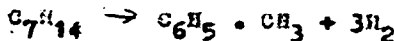
Durch die Versuche dieser Gruppe sollten verschiedene Katalysatoren auf ihre Eignung als Aromatisierungskontakte geprüft werden, vor allem sollte untersucht werden, welche Zusammensetzungen zum Cr₂O₃-Kontakt vorteilhaft seien. Als Trägersubstanz diente daher in allen Fällen das gleiche Material, Solvobon-Aktivkohle. Durch die übrigen Versuchsbedingungen wurden nach Möglichkeit nicht variiert. Die bisher durchgeführten Versuche geben natürlich noch keineswegs ein abgeschlossenes Bild. Immerhin lässt sich die gute Brauchbarkeit des ZnO-Cr₂O₃-Mischkatalysators erkennen.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Bei der Auswertung dieser A-Kohleversuche konnten wir die in Abschnitt IV beschriebene Untersuchungsmethode (Jodzahl- und Dichtebestimmung) mit Erfolg anwenden und aus den so erhaltenen Analysenwerten eine etwas genauere Bewertung der Versuchszahlen ableiten. Die rechnerische Auswertung dieser Versuche sei an einem Beispiel gezeigt:

Eingesetzte Heptenmenge $590,0 \text{ cm}^3 = 413,0 \text{ g}$ ($D_{20} = 0,700$)
Ausgebrachte Flüssigkeitsmenge $477,0 \text{ cm}^3 = 355,0 \text{ g}$
 $D_{20} = 0,744$ Jodzahl = 50,6
Daraus errechnet sich, wie im Abschnitt IV dieses Berichtes erörtert, der Gehalt an Gew. Toluol, Heptan und Hepten. Hier ergibt sich z.B.

147,0 g Heptan
79,1 g Hepten
129,0 g Toluol

Nach der Reaktionsgleichung



ergibt sich nun, dass 1290 g Toluol aus 137,5 g Hepten entstanden sind und dass dabei 8,52 g H_2 entwickelt worden sind. Ferner ergibt sich durch stöchiometrische Rechnung, dass sich 147,0 g Heptan aus 144,0 g Hepten gebildet haben und dass dazu 2,94 H_2 benötigt wurden.

Aus den Gasanalysen und den auf Normaltemperatur umgerechneten Literzahlen für "Kondensat"- und "Endgas" ergibt sich für diesen Versuch:

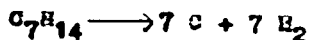
7,82 g H_2 , 15,70 g C_nH_{2n+2} , 2,70 g C_nH_{2n} .

Nimmt man für die gesättigten Kohlenwasserstoffe als Mittel an, dass sie nur aus C_2H_6 bestehen, dann werden zur Bildung von 15,70 g C_nH_{2n+2} aus Hepten 1,10 g H_2 verbraucht. Von den insgesamt entstandenen 18,4 g Kohlenwasserstoffen sind also $18,4 - 1,1 = 17,3 \text{ g}$ durch Cracking direkt aus Hepten gebildet worden.

Die Wasserstoffbilanz gibt nun ein angenähert wohl zutreffendes Bild über die Vorgänge im Kontaktraum:

Im Endgas vorhanden:	7,82 g H_2
Zur Heptanbildung verbraucht:	2,94 g H_2
Zur Bildung von C_nH_{2n+2} verbraucht:	1,10 g H_2
Also insgesamt entstanden:	<u>11,86 g H_2</u>
Bei der Toluolbildung werden aber nur entwickelt:	<u>7,52 g H_2</u>

Also sind $3,34 \text{ g } H_2$ noch aus anderen Reaktionen entstanden, z.B. aus einer Zersetzung von Hepten zu C und H_2 nach der Gleichung:



Hieraus wären 3,34 g H₂ aus 23,4 g Hepten entstanden.

Die insgesamt eingesetzten 413,0 g Hepten wandeln sich also bei dem Versuch in folgende Produkte um:

Hepten unverändert	79,1 g
Hepten zu Heptan umgewandelt	144,0 g
Hepten zu Toluol (129,0 g) und H ₂ (8,5 g) umgesetzt	137,5 g
Hepten zu gasförmigen Kohlenwasserstoffen "gecrackt"	17,3 g
Hepten zu C und H ₂ "zerstört"	<u>24,3 g</u>
	491,3 g
Verlust	11,7 g = 2,9 Gew%

Ohne Berücksichtigung des Verlustes ergeben sich folgende Zahlen:

19,7 Gew% Hepten unverändert
35,9 Gew% Hepten zu Heptan umgewandelt
34,3 Gew% Hepten zu 32,1 Gew% Toluol und 2,1 Gew% H ₂ umgesetzt
4,3 Gew% Hepten "gecrackt"
<u>5,8 Gew% Hepten "zerstört"</u>
100,0 Gew%

88 Gew% des Heptens sind zu flüssigen Produkten umgewandelt worden bzw. unverändert geblieben, 12 Gew% sind zu Gas und Kohlenstoff aufgespalten worden. Betrachtet man die Hydrierung eines Teiles des Heptens nicht als "Umwandlung", so sind 56 Gew% Hepten unverändert geblieben und 44 Gew% haben sich "umgewandelt" und zwar zu

73 Gew% in Toluol
und 27 Gew% in Gas und C.

Das entspricht ca. 78 % der theoretisch möglichen Toluolbildung.-

Die Zahlen der Tabelle 1 zeigen, dass ausser Cr₂O₃ auch andere Kontakte wie Wolframsalze oder auch Fe₂O₃ die Aromatisierung katalysieren. Das hierbei erhaltene Toluol : Gasverhältnis liegt jedoch schlechter als bei den Cr₂O₃-Kontakten, - beim Fe₂O₃-Kontakt z.B. bei 53 : 47, was ndgas ent-

Durchschrift

bleibt beim Fe_2O_3 -Kontakt nur 79 Vol.-% H_2 . Hinaus kommt, dass Fe_2O_3 -Kontakte im Gegensatz zu allen übrigen K -Kohlekontakten gelb bis braun gefärbte, unangenehm riechende Flüssigprodukte ergeben.

Bemerkenswert ist, dass auch Aktivkohle ohne Katalysator eine Aromatisierung von Hepten bewirkt.

Die Zumischung von Fe_2O_3 zum $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ -Kontakt vermindert nicht nur die Wirksamkeit dieses Katalysators, sondern gibt wie der reine Fe_2O_3 -Kontakt gelbgefärbte Flüssigprodukte. Auch die Zumischungen von Ce_2O_3 und ThO_2 zu Cr_2O_3 -Kontakten wirken sich nicht besonders vorteilhaft aus. Dagegen ergeben Zumischungen von Zn , CuO und Cu bessere Toluolausbeuten als die reinen Cr_2O_3 -Kontakte. Interessanten Aufschluss gibt Figur 18, die die Dichten der stündlich anfallenden Flüssigprodukte im Verlauf des Versuches darstellt. Man erkennt die Verbesserung der Cr_2O_3 -Kontakte durch Zumischung von Cu , CuO , Zn und die Verschlechterung durch Beigabe von Fe_2O_3 . Die in der 1. Stunde anfallenden Flüssigkeiten hatten folgende Dichten:

Cr_2O_3 , Zn , Cu	0,845
Cr_2O_3 , Zn , Cu	0,827
Cr_2O_3 , Zn	0,805
Cr_2O_3	0,767
Cr_2O_3 , Zn , Fe_2O_3	0,742.

Die beiden ersten Kontakte zeigen indessen einen raschen Abfall. Sie enthalten beide neben den Oxyden Cr_2O_3 und ZnO den dritten Bestandteil als Metall, Cu bzw. Cu .

Das Verhalten der beiden Cr_2O_3 - Zn -Mischkontakte ist trotz der verschiedenen Herstellungsweise (vgl. Abschnitt V, c) identisch. Der Dichteabfall im Verlaufe des Versuches ist nicht zu gross und die Anfangswerte der Dichten liegen nicht zu tief. Dieser Mischkontakt wurde daher als "Standardkontakt" für die im nächsten Abschnitt behandelte Versuchereihe gewählt.

IX. Aromatisierungsversuche von Hepten und Heptan mit Aktivkohle als Trägersubstanz und Cr_2O_3 - Zn -Mischkontakt.

Um die Einflüsse von Temperatur, Druck, Durchsatzmenge, Reinheit des Ausgangsmaterials und dergl. auf Toluolausbeute,

Stärke der "Crackung" und "Zerströrung", Versuchsdauer usw. festzustellen, wurden die in diesem Abschnitt geschilderten Versuche alle mit dem "Standardkontakt" und in derselben Apparatur gefahren. Die bisher durchgeführten Versuche geben in manchen Punkten noch keine Klarheit. Im folgenden sollen einige der aufgefundenen Beziehungen behandelt werden.

a) Einfluss von Temperatur und Druck auf den Toluolgehalt der entstehenden Flüssigprodukte.

Da die Lebensdauer der Kontakte, d.h. also die Änderung der Toluolausbeute im Laufe des Versuches - wie später noch gezeigt wird - von verschiedenen Faktoren abhängt, sind, um die Beziehung: Temperatur und Druck - Toluolgehalt der Flüssigprodukte zu erkennen, in der Tabelle 4 nur die Anfangswerte für den Toluolgehalt zusammengestellt. Hierzu wurden ferner, um die anderen Faktoren möglichst auszuschalten, nur Versuche zugrundegelegt, bei denen kein Trägergas angewendet wurde und bei denen die Substanzzugabe ziemlich gleich gross war (22 - 33 cm³/h).

Tabelle 4

<u>Heptan</u>			
Druck	Temperatur	D ₂₈	Flüssigprodukte Volumen Toluol ca.
1 ata	350°C	0,700	7
1 "	375°C	0,715	15
1 "	400°C	0,750	35
1 "	450°C	0,820	75
1 "	470°C	0,835	83
1 "	480°C	0,860	97
<u>Heptan</u>			
1/10 ata	350°C	0,745	32
"	380°C	0,770	46
"	400°C	0,790	57
<u>Heptan</u>			
1 ata	450°C	0,775	50

Es ergibt sich, wie obige Tabelle und Figur 19 zeigen, eine ziemlich klare Beziehung zwischen Temperatur und Toluol-ansbeute bei Verwendung von Hepten. Der günstige Einfluss des Unterdruckes wird verständlich, wenn man die bei der Reaktion stattfindende Volumenzunahme ($C_7H_{14} \rightarrow C_6H_5 CH_3 + 3 H_2$) und die geringe Abhängigkeit des Adsorptionsvermögens der Aktivkohle von Partialdruck des zu adsorbierenden Bestandteiles berücksichtigt. Man kann also durch Arbeiten bei 1/10 ata die gleiche Umsetzung wie bei Normaldruck schon bei 30°-40° tieferen Temperaturen erreichen.

Die schlechtere Umsetzung des Heptans ist vielleicht durch das Fehlen eines Wasserstoff aufnehmenden Stoffes, wie er im Falle des Heptens, das gleichzeitig S.F. zu Heptan hydriert wird, vorliegt, oder aber auch durch Reicherung des Ring-schlusses infolge der vorgebildeten Doppelbindung beim 1-Hepten zu erklären.

b) Einfluss der Temperatur auf die Aufspaltung von Hepten und Heptan zu gasförmigen Kohlenwasserstoffen.

Steigende Temperatur bewirkt nicht nur eine Zunahme der Toluolbildung, sondern gleichzeitig auch eine erhöhte Bildung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Ähnlich wie die Umsetzung zu Toluol wird auch die Aufcrackung des Heptens zu Gasen im Laufe des Versuches mit zunehmender Ermüdung des Katalysators geringer. Von denen in Tabelle 5 zusammengestellten Werten sind daher nur die rot unterstrichenen Zahlen vergleichbar, da sie unter annähernd denselben Versuchsbedingungen gewonnen wurden (gleicher Durchsatz von Hepten, gleiche Versuchsdauer). Die Zahlen des Versuches H77, der nach 10, 10 und 20 Stunden ausgewertet wurde, zeigen ebenso wie die Zahlen des Versuches H76 das Absinken der Cracking und der Toluolumsetzung im Verlaufe des Versuches. Aus den Zahlen von H57 und H63 ist zu erkennen, dass die Cracking nicht druckabhängig, sondern im wesentlichen nur durch die Temperaturhöhe (bei gleicher Kontakt-frische!) bedingt ist. So zeigen denn auch die rot gekennzeichneten Zahlen ein anwachsen der gasförmigen Kohlenwasserstoffcrackprodukte von ca. 1 Gew% auf 14 Gew% bei der Temperatursteigerung von 350° auf 480°.

Durchschnitt

c) Kohlenstoffbildung auf dem Kontakt durch
Zerstörung von Hepten bzw. Heptan.

Die im Laufe des Versuches zunehmende Ermüdung des Katalysators, die sich vor allem in der immer geringer werdenden Toluolbildung zeigt, hat ihren Grund wahrscheinlich zum größten Teil in einer wachsenden Beladung des Kontaktes mit Kohlenstoff bzw. mit Polymerisationsprodukten des Heptens bzw. des Heptans. Bei A-Kohlefreien Kontakten war diese Kohlenstoffbildung schon an der Verfärbung der Kontakte zu erkennen und es gelang hier, die Kontakte durch Oxydation mit Luftsaauerstoff zu regenerieren. Auf der Aktivkohle zeigt sich die Ablagerung von Kohlenstoff oder anderen Verharzungsprodukten an der Zunahme des Schüttgewichtes der gebrauchten Kontakte.

Wie schon in Abschnitt VIII dargelegt, kann man aus dem Überschuss der insgesamt entwickelten Wasserstoffmenge über die bei der Toluolbildung entstehende Wasserstoffmenge eine Bilanz über die Umsetzung der eingesetzten Heptenmenge zu den verschiedenen Reaktionsprodukten ableiten. (vgl. Tabelle 6). Als "Gew." Hepten zerstört zu H_2 und C ist dabei die Menge Hepten berechnet, die bei Zerfall in C und H_2 die überschüssige Wasserstoffmenge liefern würde. Diese Annahme ist jedoch nicht bewiesen. Es können sehr wohl auch andere, wasserstoffhaltige Zersetzungs- oder Verharzungsprodukte auf der Kohle entstehen. Ferner ist zu berücksichtigen, dass sich bei dieser Rechnung die Analysefehler stark auswirken. So erklärt sich, dass die so für die "Kohlenstoffbildung" berechneten Werte nicht auf den aus dem Schüttgewicht hergeleiteten Werten übereinstimmen. Vielmehr ist noch ein Teil der unausgewiesenen "Verluste" in Tabelle 6 auf diese Weise gedeckt. Diese "Verlust"zahlen sind sehr unregelmäßig und müssen wohl zum Teil auch noch durch andere Ursachen, wie Undichtigkeiten der Glasschliffe, Ablesefehler und dergl., erklärt werden.

Tabelle 7 bringt eine Gegenüberstellung der aus den Angaben der Tabelle 6 für die Kohlenstoffbildung auf der A-Kohle berechneten Werte mit den aus der Zunahme des Schüttgewichtes der Kontakte ermittelten Zahlen.

Tabelle 7

Versuchs-Nr.	100 cm ³ Kontakt enthalten:	
	aus der H ₂ -Bilanz berechnet	aus dem Schüttge- wicht berechnet
H ₆₆ +H ₆₇	4,1 g C	8,0 g C
H ₇₆ 1+2	1,6 g C	7,0 g C
H ₇₇ 1-4	8,1 g C	15,6 g C
H ₇₈	7,9 g C	15,6 g C

Leider wurden exakte Schüttgewichtsbestimmungen erst bei den letzten Versuchen durchgeführt, so dass wir für die meisten Versuche keine einwandfreien Werte für die Stärke der Kohlenstoffbildung haben und daher eine Feststellung einer Ursache für den Grad der "Zerstörung" nur aus den in Tabelle 6 aufgeführten, unsicheren Zahlen ableiten können. Hieraus ersieht man zunächst, dass ähnlich wie die Stärke der Cracking auch die Stärke der Kohlenstoffbildung oder "Zerstörung" im Laufe des Versuches mit zunehmender Trägheit des Kontaktes absinkt (vgl. die Zahlen für H₇₇ 1-4 und H₇₆ 1-2).

Die Temperaturabhängigkeit der Zerstörung ist nicht so gross, wie wir zunächst angenommen hatten. Sie ist jedoch nicht unwesentlich, denn Versuche, die in der Toluolausschleife sehr verschiedene Ergebnisse hatten, aber bei derselben Temperatur gefahren wurden, haben etwa die gleiche "Zerstörung" (vgl. H₅₂ und H₆₆, H₅₆ und H₆₃). Im übrigen ist eine Feststellung einer solchen Temperaturabhängigkeit ebenso schwierig wie die Feststellung der im vorigen Abschnitt behandelten Abhängigkeit der Cracking von der Temperatur, da nur Kontakte derselben Frische, d.h. also Versuche mit derselben Durchsatzmenge, derselben Dauer, demselben Ausgangsprodukt usw. vergleichbare Werte liefern. Hinzukommt die oben erwähnte Unsicherheit der in Tabelle 6 aufgeführten Werte. Es ist, ganz grob gesehen, jedenfalls ein Anwachsen des Zerstörungsprozentsatzes von ca. 6 Gew. auf ca. 14 Gew. des hereingeschickten Heptens bei einer Temperatursteigerung von 150°C bis auf 480°C festzustellen.

Wichtiger jedoch als diese Temperaturabhängigkeit sind für die Stärke der Kohlenstoffbildung andere Faktoren, wie z.B. die Reinheit des verwendeten Ausgangsmaterials. Das zu den Ver-

suchen verwendete Heptan enthält mehr oder weniger Diolefinanteile, von denen es durch Verreinigung mit Tonsil befreit werden könnte. Das Heptan dagegen gab bei der Tonsilbehandlung keine Verfärbung. Die Bildung von Kohlenstoff oder anderen Zersetzungsprodukten auf dem Kontakt ist daher auch bei Verwendung von Heptan erheblich kleiner (vgl. die Werte für die Versuche H₇₇ 1-2 und H₇₆ 1-2 in der Tabelle 6 und in der Tabelle 7). Gereinigtes Heptan ergibt annähernd doppelt so lang aktiv bleibende Kontakte wie ungereinigtes Heptan.

Die Abhängigkeit der Kohlenstoffbildung, von der Aufenthaltszeit der Produkte im Kontaktraum ist nicht zu bestimmen, da die tatsächliche Verweilzeit selbst durch Anwendung von Vakuum/^{Kaum} zu beeinflussen ist. Wie gross überhaupt die Aufenthaltszeit ist, kann nicht gesagt werden, sie ist jedenfalls zu Anfang des Versuches bei unbeladenem Kontakt recht gross, dauert es doch nach Beginn des Versuches nahezu 20 Minuten, ehe bei einem 1,40 m langen Rohr mit ca. 315 cm³ Kontakt das erste Flüssigprodukt anfällt.

d) Lebensdauer des Kontaktes bei verschiedenen Versuchsbedingungen.

Für die Lebensdauer des Kontaktes ist die Menge der auf ihm gebildeten kohlenstoffhaltigen Zersetzungsprodukte von entscheidender Bedeutung. Diese ist ihrerseits wieder abhängig von der Temperatur, von der Aktivität des Kontaktes, von der Reinheit und Eigenart des verwendeten Ausgangsproduktes und natürlich von der Absolutmenge des durchgesetzten Produktes.

Der gleiche Kontakt muss also bei Verwendung desselben Ausgangsproduktes und ungefähr gleicher Beanspruchung, also gleichem Durchsatz pro Stunde, bei höheren Temperaturen einen schnelleren Abfall der Aktivität zeigen als bei tieferen Temperaturen. Diese Beziehung wird bestätigt durch die Kurven I - IV der Abb. 20, die die Michten der anfallenden Flüssigprodukte in Abhängigkeit von der Versuchsdauer darstellen.

Ferner muss der gleiche Kontakt bei Verwendung desselben Ausgangsproduktes bei derselben Temperatur einen umso rascheren Abfall der Aktivität ergeben, je mehr Substanz sich pro Einheit der Kontaktmenge umsetzt. Das zeigt ein Vergleich der Kurven IV und V. Bei dem Versuch der Curve V wird nämlich statt 26 cm³

43 cm³ Heptan stündlich umgesetzt. Da der Zeretzungsprozentsatz in beiden Fällen - wenigstens zu Anfang des Versuches bei frischem Kontakt - annähernd derselbe sein muss, lagert sich also beim zweiten Versuch erheblich mehr Kohlenstoff pro Stunde auf dem Kontakt ab als beim ersten Versuch. Kurve IV zeigt sogar bei einer um 10° tieferen Temperatur einen noch rascheren Abfall (80 cm³/h Durchsatz);

Bei Verwendung desselben Kontaktes haben Versuche bei gleicher Temperatur mit annähernd derselben Durchsatzmenge bei Anwendung von Heptan einen weniger ausgeprägten Abfall als bei Anwendung von unreinem Heptan. Das beweisen die Kurven VII, VIII und IX der Abb.21. Wird mit Tonail gereinigtes Heptan durchgesetzt, so ist ebenfalls der Abfall der Aktivität erheblich kleiner (vgl. die Kurven X und XI in Abb.22).

Wie die Kurven X und XI der Abb.22 zeigen, ist der Cr₂O₃-ZnO-Mischkontakt nach etwa 40 Stunden bzw. etwa 60 Stunden praktisch erschöpft. Eine Erhöhung seiner Lebensdauer kann jedoch durch stufenweise Temperaturerhöhung erzielt werden. Das zeigt die Kurve XII des Versuches H₇₈ (vgl. Abb.23), bei dem jeweils beim Nachlassen der Aktivität die Temperatur um 5° erhöht wurde. Durch derartige Steigerung der Temperatur von 420° bis auf 500° gelang es, eine recht gute Toluolausbeute 100 Stunden lang zu erhalten. Nach der 100. Stunde lag die Toluolausbeute noch so wie bei dem entsprechenden Heptanversuch bei 450° nach 15 - 20 Stunden. Bei diesem Versuch H₇₈ wurde ferner mit Absicht die allzu grosse Anfangsaktivität des Kontaktes durch Anfahren bei entsprechend tiefer Temperatur abgeschwächt. So konnte eine während des ganzen Versuches verhältnismässig gleichmässig bleibende Toluolbildung erreicht werden.

a) Regenerierung der Kontakte.

War die Brauchbarkeit der Kontakte mit Aktivkohle als Träger-substanz ist die Frage der Regenerierbarkeit ausschlaggebend. Versuche, eine Regenerierung der Kontakte, also ein Abbräumen der gebildeten inaktiven Kohlenstoffprodukte durch Durchblasen der Luft oder von O₂-H₂-Mischgasen mit kleinem O₂-Gehalt bei 350°-450° zu erzielen, scheiterten bisher vor allem an apparativen Schwierigkeiten. Es zeigte sich immer, dass die im Rohr zuerst liegende Aktivkohle veraschte und die dahinter befindliche

Durchschrift

Aktivkohle überbaut kann angegriffen wurde. Regenerierungsversuche mit Wasserdampf ergaben bei 500° und erschöpften Kontakten keine Aufbesserung der Aktivität. Der Anteil des mit Wasserdampf bei 400 - 500° zu CO₂ umgesetzten Kohlenstoffs ist zu klein, um grössere Kohlenstoffmengen abzubrennen. Beim Versuch H₈₁ wird daher versucht, durch kontinuierlichen Wechsel von Reaktion und Wasserdampfregenerierung (2 Std. Reaktion, 45 Minuten Wasserdampfbehandlung bei derselben Temperatur, 15 Minuten Wasserstoffbehandlung) bei kleiner Toluolumsetzung (durch Arbeiten mit H₂-Trägergas) wenigstens den grössten Teil der gebildeten kohlenstoffhaltigen Zersetzungserzeugnisse zu verbrennen bzw. zu aktivieren, um so die Versuchsdauer zu verlängern. Dieser Versuch läuft zur Zeit noch. Er ergibt bei langsamer Temperatursteigerung von 440° bis auf 485° jetzt nach über 200 Stunden eine nur wenig kleinere Toluolumsetzung als anfangs.

Weitere Regenerierungsversuche, wie mit CO₂ bei verschiedenen Temperaturen, mit Luft bei tieferen Temperaturen, sind in Arbeit. Wichtige Anhaltspunkte für den Grad der erreichten Regenerierung gibt dabei die Bestimmung des Adsorptionsvermögens für Butan.

f) Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse der aromatisierungsversuche mit auf Aktivkohle aufgetragenen ZnO-Cr₂O₃-Mischkontakt.

Bei Temperaturen zwischen 350° und 500° gibt der auf Aktivkohle aufgetragene ZnO-Cr₂O₃-Mischkontakt je nach Wahl der anderen Versuchsbedingungen mit Hepten und Heptan ein Flüssigprodukt mit 10 bis praktisch 100 Vol% Toluol. Heptan lässt sich schwerer aromatisieren als Hepten. Zugabe von Wasserstoffträgergas erniedrigt ebenfalls die Toluolumsetzung. Bei Drucken von ca. 1/10 ata lässt sich bei sonst gleichen Versuchsbedingungen die gleiche Umsetzung schon bei 30 - 40° tieferen Temperaturen erzielen.

Die Aufspaltung des Heptens bzw. des Heptans zu gasförmigen Kohlenwasserstoffen ist bei gleichaktiven Kontakt temperaturbedingt, sie erhöht sich von ca. 1 Gew% auf ca. 14 Gew% bei einer Temperatursteigerung von 350° auf 480°.

Die Bildung von kohlenstoffhaltigen Zersetzungprodukten auf der Kontaktoberfläche ist ebenfalls temperaturabhängig. Doch spielen hier auch andere Faktoren, vor allem die Reinheit des verwendeten Ausgangsproduktes, eine entscheidende Rolle. Die Bestimmung der abgesetzten Kohlenstoffmenge geschieht wohl am exaktesten durch Schüttgewichtsbestimmungen. Die Zahlen der Tabelle 6 sind auf andere Weise berechnet und geben etwas zu niedrige Werte. Setzt man die richtigen Angaben zugrunde, so erhöht sich der "Gas + C"-Anteil und man erhält ein Toluol : Gasverhältnis statt von ca. 75 : 25 von ca. 70 : 30. So ergab z.B. der 100 Stunden gefahrene Versuch 78 folgende Werte:

	Berechnet wie die Angaben der Tabelle 6	Berechnet auf Grund der aus der Schüttgewichtsbestimmung erhaltenen Kohlenstoffmenge
Gew.-% Umwandlung und zwar zu Gew.-% Toluol	44	45
Gew.-% Gas + C	25	27

Die Zahlen sind berechnet ohne Berücksichtigung der ungenutzten Verluste über die auf Seite 28 gesprochen wurde.

Das Toluol - Gasverhältnis von ca. 70 : 30 bleibt bei verschiedenen "Umwandlungsprozentsätzen" ziemlich konstant, da die Temperaturabhängigkeit der "Crackung" und der "Zerströrung" nicht so gross ist wie die Temperaturabhängigkeit der Toluolbildung. Man kann daher eine gewünschte hohe Toluolumsetzung bei einsmaligem Durchsatz erzielen, ohne befürchten zu müssen, dass der gleichzeitig gebildete Crackgasanteil sowie die Menge Substanz, die zerstört wird, einen zu grossen Wert annimmt. Aus anderen Gründen (Regenerierung) kann es allerdings zweckmässig sein, die Umwandlung bei einsmaligem Durchsatz nicht zu gross zu wählen und ähnlich wie bei technischen Crackprozessen die gewünschte Gesamtumsetzung durch mehrmaligen Durchsatz zu erreichen.

So bei den Aromatisierungsversuchen mit auf Aktivkohle aufgetragener $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ -Kontakt anfallende flüssige Produkt ist

vollkommen farblos und enthält praktisch nur Heptan, Heptan bzw. Toluol (vgl. Seite 9 dieses Berichtes!).

Der Kontakt hat nicht nur aromatisierende, also zunächst dehydrierende, sondern auch z.T. hydrierende Wirkung. Es stellt sich ein Heptan - Heptan - Gleichgewicht ein: bei Verwendung von Heptan werden 70 - 80 % des Heptans zu Heptan hydriert, bei Verwendung von Heptan bildet sich 10-20 % Heptan. Das aus Heptan gebildete Crackgas enthält zur Hauptsache gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Die Lebensdauer des Cr_2O_3 - ZnO -Kontakt ist abhängig von der Menge der auf ihm sich bildenden Kohlenstoffhaltigen Zersetzungsprodukte und daher abhängig von Temperatur, Reinheit der Ausgangsprodukte und Absolutmenge der durchgesetzten Substanz. Es gelingt, die Lebensdauer durch stufenweise Temperatursteigerung zu verlängern. So ergab z.B. ein Versuch, der 100 Stunden lief, bei langsamer Temperaturerhöhung von 420° bis auf 500° , folgenden Umsatz:

Über 100 g Aktivkohle mit 13 g Cr_2O_3 und 14 g ZnO wurden 1900 g Heptan durchgesetzt, dabei entstanden 570 g Toluol. Der Kontakt war bei 500° noch keineswegs erschöpft.

Regenerierungsversuche der erschöpften Kontakte sind zur Zeit noch in Arbeit und führten bisher noch zu keinem einwandfrei positiven Ergebnis.-

Anlagen!

Albus

Tabelle 2.

Vorruchs-Nr.	N ₂₈	N ₃₁	N ₃₂	N ₃₅	N ₃₇	N ₄₅	N ₄₈	N ₄₉
Kontakt Nr.	K ₉	K ₁₇	K ₁₈	K ₁₉	K ₂₃	K ₂₅	K ₂₆	K ₂₈
Katalysator	ZnO Cr ₂ O ₃	ZnO Cr ₂ O ₃	ZnO Cr ₂ O ₃	ZnO Cr ₂ O ₃	ZnO Cr ₂ O ₃	ZnO Cr ₂ O ₃	ZnO Cr ₂ O ₃	ZnO Cr ₂ O ₃
Trägermasse	Bismut- stein	Silica- gel	Ton	Störk- mel	Granu- sil un- rein	Granu- sil ge- reingt	Kiesel- gel	Asben
100 cm ³ Kontakt enthaltend	$\left. \begin{array}{l} \text{Cr}_2\text{O}_3 \\ \text{u. ZnO} \end{array} \right\}$ 7,7 8,2	4,3 4,6	6,5 6,9	6,9 7,1	4,5 4,8	7,3 7,7	9,0 9,5	10,4 11,0
Dauer d. Versuchs	4 St	6 St	6 St	8 St	11 St	8 St	3 St	3 St
Temperatur in °C	455	455	455	455	450	455	455	455
Heptanzugabe in cm ³ /St	12	12	12	12	12	12	12	12
Kontaktmenge in cm ³ ca.	65	65	65	65	65	65	65	65
Einsatzprodukt d ₂₀	0,705	0,705	0,705	0,700	0,700	0,700	0,700	0,700
Jedzahl	227	227	227	227	227	227	227	227
Gesamtflüssigprodukt d ₂₀	0,727	0,732	0,732	0,720	0,723	0,725	0,722	0,725
Jedzahl	187	175	174	188	197	174	140	163
Gehaltszusammen- setzung	Vol.-% H ₂	89	84	80	88	67	85	89
	" CnH _{2n}	3	6	6	3	17	14	3
	" CnH _{2n-2}	8	10	14	9	16	11	8
Gew.-% Flüssigprodukte	91	80	(93)	86	86	89	87	90
gasförmige Produkte	3	5	(7)	3	12	5	4	5
" Verluste	6	15	?	11	2	6	9	5
Ohne Verlust gerechnet:								
Gew.-% Flüssigkeit	97	94	93	97	88	95	96	95
" Gas	3	6	7	3	12	5	4	5

Tabelle 2.

	K ₃₄	K ₄₇	K ₆₆	K ₇₉	K ₈₈	K ₉₀	K ₆₄	K ₆₅	K ₆₉	K ₇₄	
Kontakt Nr.	K ₆	K ₂₁	K ₃₁	K ₄₂	K ₅₅	K ₁₂	K ₇	K ₃₂	K ₃₆	K ₃₉	
Zusammensetzung	Solverb. Natrium-sulfat 4,2g Na ₂ S	Solverb. CaO ₃ CaO ₃ 3,2g CaO ₃ 11,8g CaO ₃	Solverb. ZnO, CaO ₃ CaO ₃ 4,6 CaO ₃ 17,2g ZnO ₂	Solverb. Fe ₂ O ₃ 10,3 g Fe ₂ O ₃	Solverb. CaO ₃ 4,7 g CaO ₃	Solverb. CaO ₃ 9,0g CaO ₃ 15,0g CaO ₃	Solverb. ZnO CaO ₃ 4,2g CaO ₃ 4,4g ZnO	Solverb. ZnO CaO ₃ 4,6g CaO ₃ 5,4g ZnO	Solverb. ZnO CaO ₃ 5,4g ZnO	Solverb. ZnO CaO ₃ 5,4g ZnO	Solverb. ZnO CaO ₃ 5,4g ZnO
1. St.	3	10	8	10	10	6	11	11	10	10	
Temp. in °C	455	455	450	450	450	450	450	450	450	450	
Reagenzmenge in cm ³ /St	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
Kontaktmenge in cm ³ /St	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	
Kinestprodukt, g	0,700	0,700	0,700	0,700	0,703	0,703	0,703	0,703	0,703	0,700	
Jed. Schl.	227	227	227	227	227	227	227	227	227	227	
Gesamtflüssigprodukt, g	0,713	0,735	0,761	0,722	0,743	0,773	0,761	0,756	0,712	0,773	
Jed. Schl.	29	36	46	53	42	25	33	43	144	35	
Voll. Folmel in dem Flüssigprodukt	16	30	41	19	31	49	41	37	9	40	
Voll. H ₂ O	73	81	83	79	87	83	89	80	83	91	
Ca	3	2	3	3	2	3	2	2	3	1	
Ca	24	17	14	18	11	14	9	10	12	8	
Ca	0	6,1	8,6	12,7	16,1	16,6	12,1	15,7	14,2	14,4	
Ca	9,5	13,5	15,6	19,0	16,1	0,4	12,1	15,7	54,2	11,7	
Ca	32,3	53,6	25,3	44,4	39,0	26,6	31,5	31,9	21,9	25,9	
Ca	53,5	30,5	30,0	20,5	32,0	44,9	41,1	38,1	29,7	45,3	
Ca	12,6	6,9	8,2	5,9	4,2	9,7	5,1	5,0	3,5	5,3	
Ca	12,2	7,4	12,7	9,3	7,9	10,5	10,2	9,3	10,7	10,6	
Ca	25	28	30	31	29	24	27	33	71	31	
Ca	50	55	59	56	45	65	54	52	24	68	
Ca	54	68	61	53	69	65	69	69	58	70	
Ca	46	52	59	47	51	35	51	51	62	50	

Tabelle 5

Versuchs - Nr.	N 65	N 67	N 68	N 69	N 70	N 71	N 72	N 73	N 74	N 75	N 76	N 77
Ausgangswertung	Hepten	Hepten	Hepten	Hepten	Hepten	Hepten	Hepten	Hepten	Hepten	Hepten	Hepten	Hepten
Temperatur in °C	350	380	400	400	400	450	450	450	450	450	470	480
Druck in atü	1	1/10	1	1	1/10	1	1	1	1	1	1	1
cm ³ /h Minutens	28	24	31	32	22	24	28	28	28	28	20	28
Vornachdamer in Std.	5	5	5	5	5	10	10	10	10	10	10	10
Die anfallenden Produkte teilen sich in :												
Gew.-% Hepten + Hepten	89,3	61,2	39,2	56,1	32,1	88,0	45,5	30,8	44,8	65,6	46,3	19,7
" Toluenol	9,4	32,3	33,8	36,0	55,5	52,1	45,5	56,8	46,1	28,2	42,4	65,0
" Fluorwasserstoffe	98,3	93,5	93,0	92,1	87,6	91,1	91,0	87,6	90,9	93,8	88,7	84,7
Gew.-% gasförm. Kohlenwasserstoffe	2,7	4,4	4,0	2,1	7,8	2,1	6,0	2,2	6,6	4,9	8,0	14,1
Gew.-% Wasserstoff	0,3	2,2	2,2	2,8	4,5	3,9	3,0	3,3	2,3	1,4	3,2	5,3

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Inhalte S.

Versuchs-Nr.	M ₅₂	M ₅₄	M ₅₇	M ₆₁	M ₆₃	M ₅₆	M _{77,1}	M _{77,2}	M _{77,3,4}	M _{76,1}	M _{76,2}	M ₅₈	M ₇₉
Angewandtes	Kepton	Kepton	Kepton	Kepton	Kepton	Kepton	Kepton	Kepton	Kepton	Kepton	Kepton	Kepton	Kepton
Temperatur in °C	350	350	400	400	400	450	450	450	450	450	470	480	480
Druck in at	1	1/10	1	1/10	1/10	1	1	1	1	1	1	1	1
cm ³ /h Alimant	88	84	32	22	24	33	88	88	88	88	88	43	88
Kontaktsenge in cm ³ gel.	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315	315
Index des Versuchs i. Std.	5	5	9	5	10	24	10	10	28	10	0	10	10
Wasserdampfdruck/60	0,700	0,703	0,700	0,700	0,700	0,700	0,701	0,701	0,701	0,683	0,700	0,700	0,703
Jedzahl	227	227	227	227	227	227	227	227	227	< 1	227	227	227
Gesamtflussigkeitsdruck/60	0,701	0,743	0,745	0,750	0,781	0,768	0,791	0,767	0,735	0,757	0,764	0,813	0,832
Jedzahl	43	66	5	85	48	54	7	17	32	11	45	9	5
Vollf. Tolual	0	30	34	58	52	44	59	45	26	48	42	72	81
Gesamtsammensetzung Vollf. H ₂	90	89	90	90	93	88	87	86	80	91	87	89	84
Vollf. Ca H ₂	1	3	1	2	2	1	1	1	3	1	2	1	1
Vollf. Ca H ₂ - 2	9	8	9	8	5	10	12	13	17	8	11	10	15
Ges. Verlust	4,5	5,7	2,4	7	4,8	10,6	23,0	13,2	16,4	7,4	3,8	7,1	3,1
Ohne Verlust gerechnet:	17,6	24,9	19,6	1,9	8,9	20,4	2,6	6,7	31,9	41,5	16,3	3,1	1,5
Ges. Kepton unverändert	65,0	51,5	35,7	48,9	19,6	22,2	25,6	35,8	31,2	41,1	25,6	14,0	9,3
(bes. Kepton im Kepton)	9,4	52,7	34,1	34,7	53,3	43,6	56,3	67,4	59,2	43,0	41,5	61,4	64,2
Ges. Kepton im Tolual umgewandelt	0,3	3,3	4,2	4,4	4,5	3,2	7,4	7,9	4,4	6,9	5,8	8,0	11,4
Kepton "Gerichte"	1,2	6,0	6,4	11,2	7,3	6,6	10,1	10,3	3,2	10,3	9,8	13,6	13,8
Ges. Kepton von der Gesamtsumme	21	45	53	4	51	47	9	15	50,7	9	38	18	14
Ges. Kepton + Kepton	17	4	45	50	72	57	72	50	57	54	58	83	89
Ges. Umwandlung	52	70	71	63	76	73	73	77	76	77	67	69	65
und zwar im	48	50	29	35	24	25	27	23	26	23	33	31	32
Kepton + Kepton	55	74	76	69	74	80	78	82	79	82	71	73	72
Kepton + Kepton					81								

Durchsicht

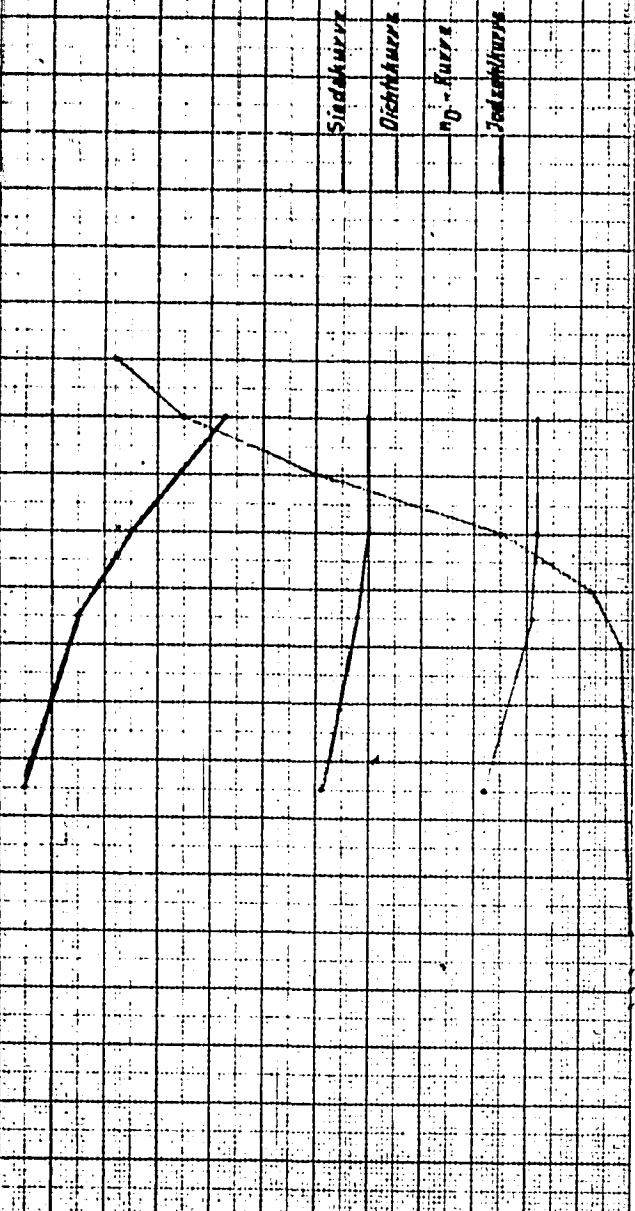
A. 1. 1900 11. 17

Heften Nr. 6

Abb. 1

Schicht

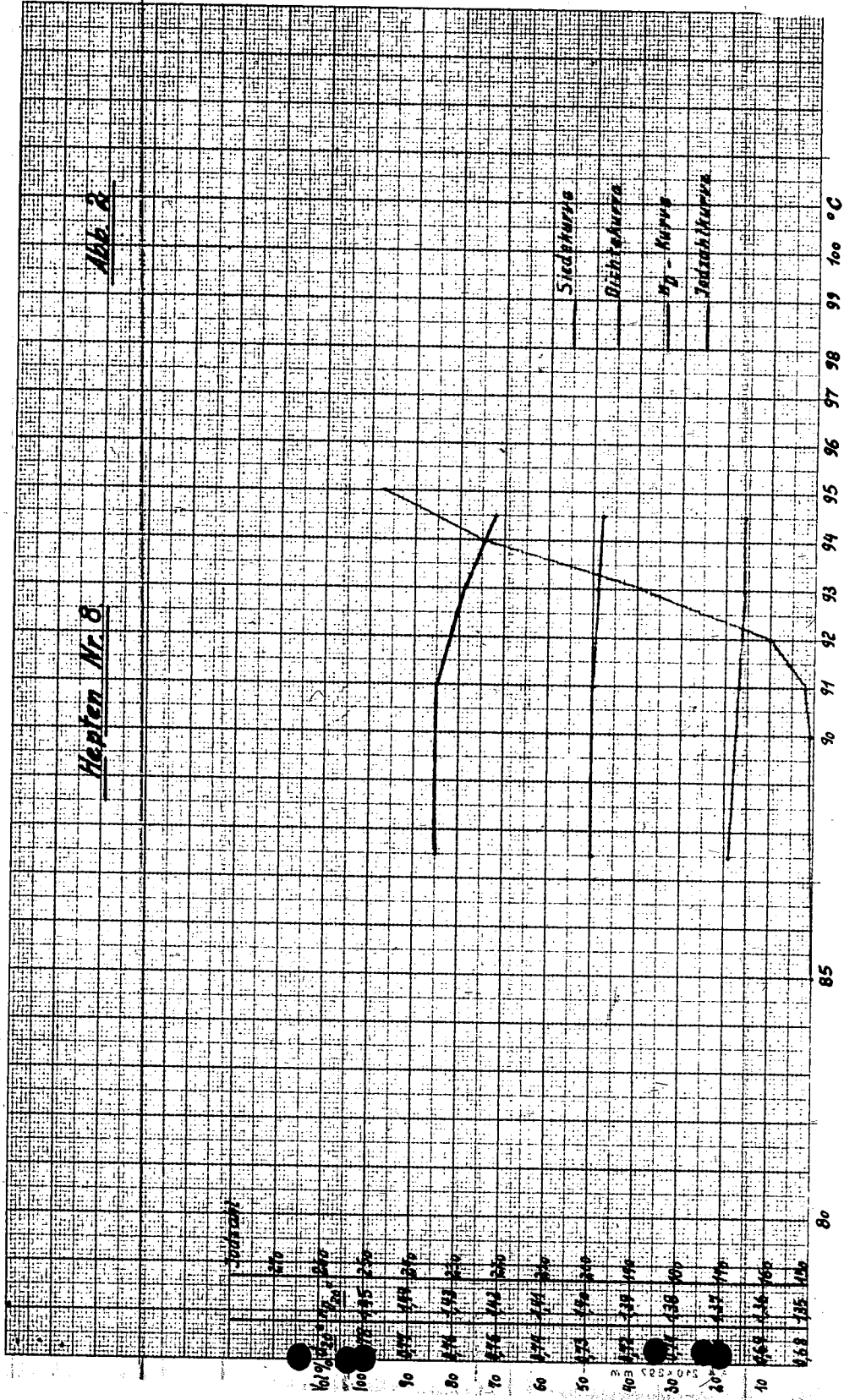
617
40
90
80
70
60
50
40
30
20
10



80 85 90 95 100 °C

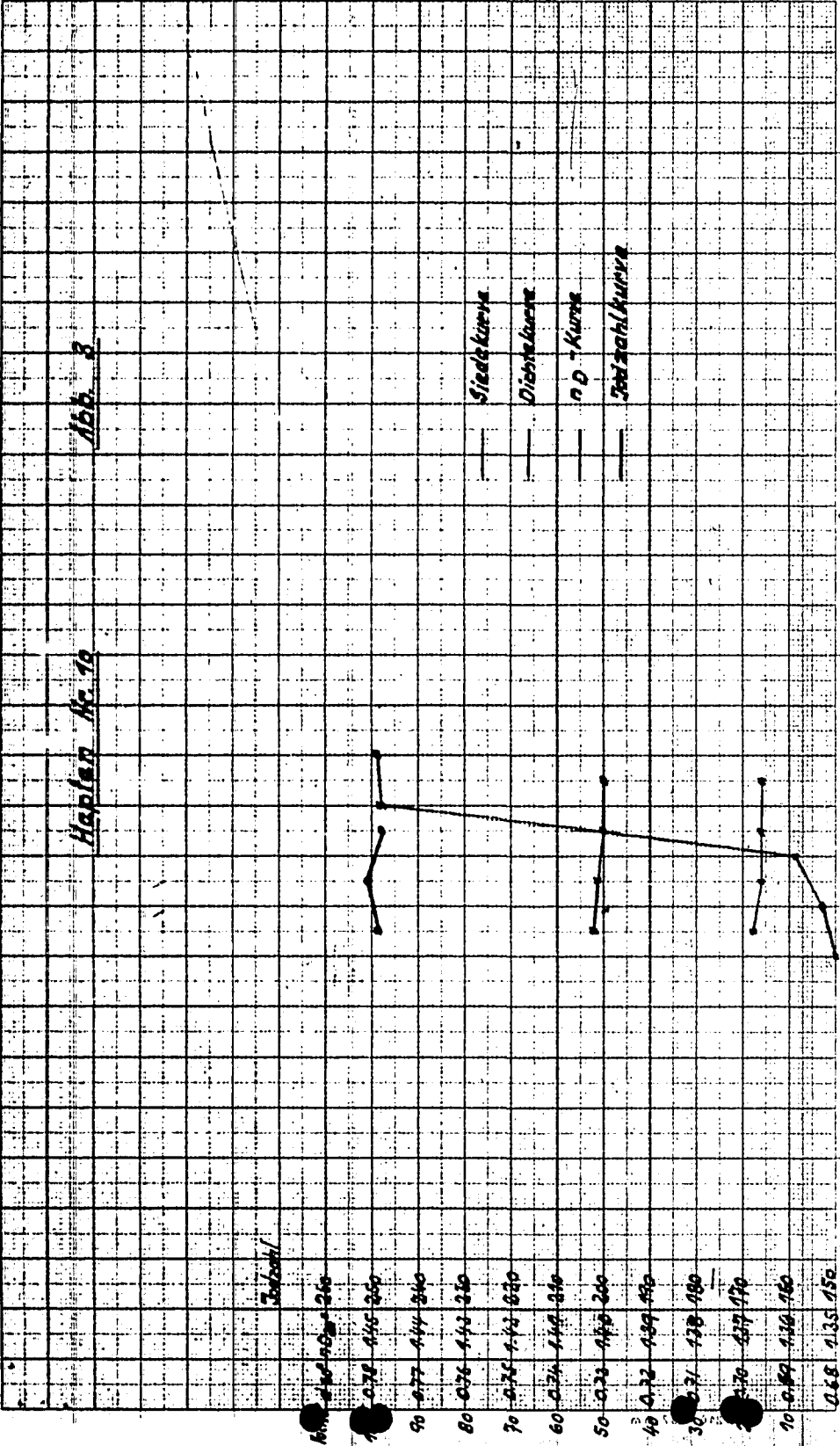
Heften Nr. 8

Abb. 8



Hapfen Nr. 19

Abb. 3



Zahl

160 145 140 135 130 125 120 115 110 105 100
 90 80 70 60 50 40 30 20
 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5

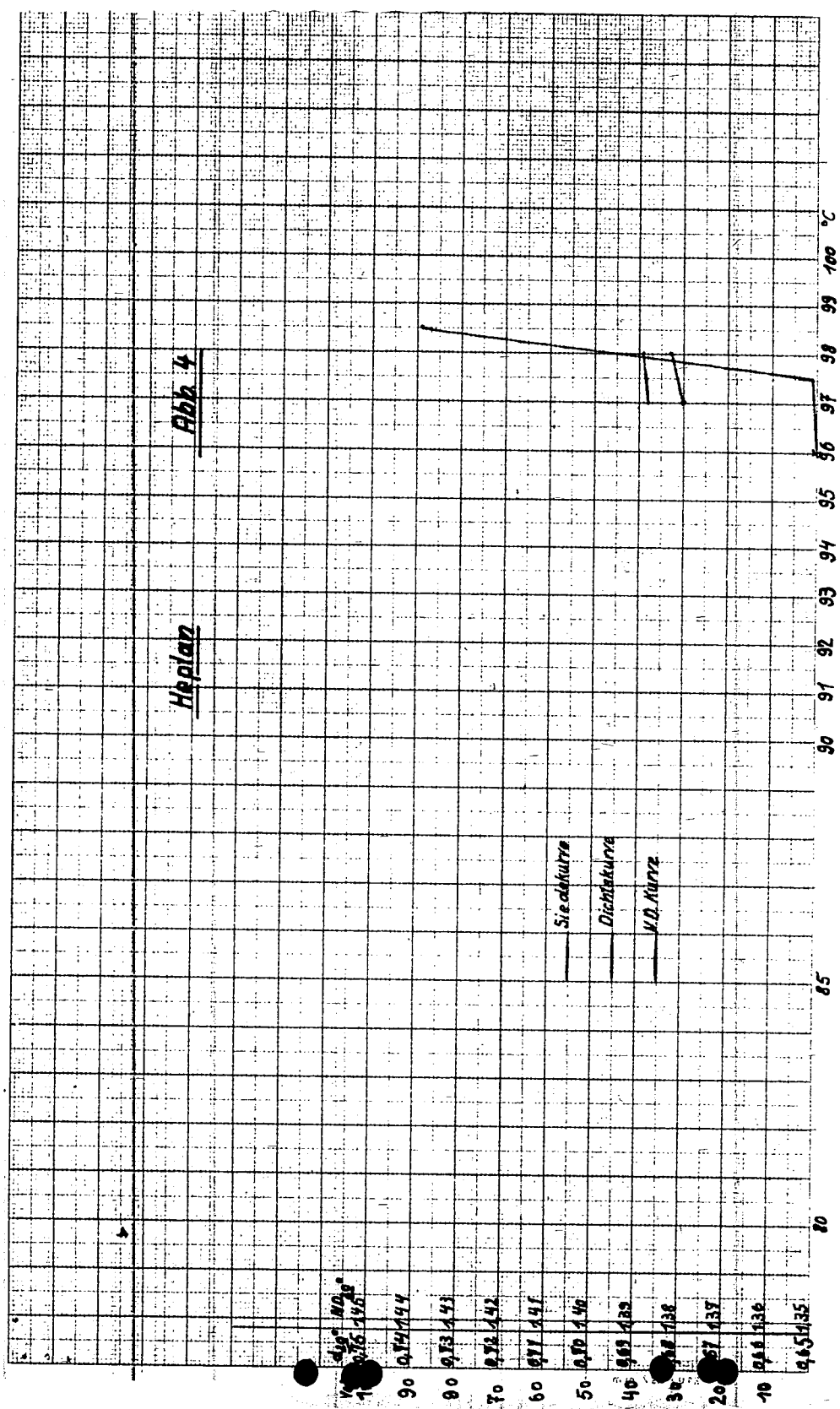
Siedekurve
 Dichtekurve
 nD-Kurve
 Teilzahlkurve

Ja
 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100

0,88 1,35 150

Heplan

Abb. 4



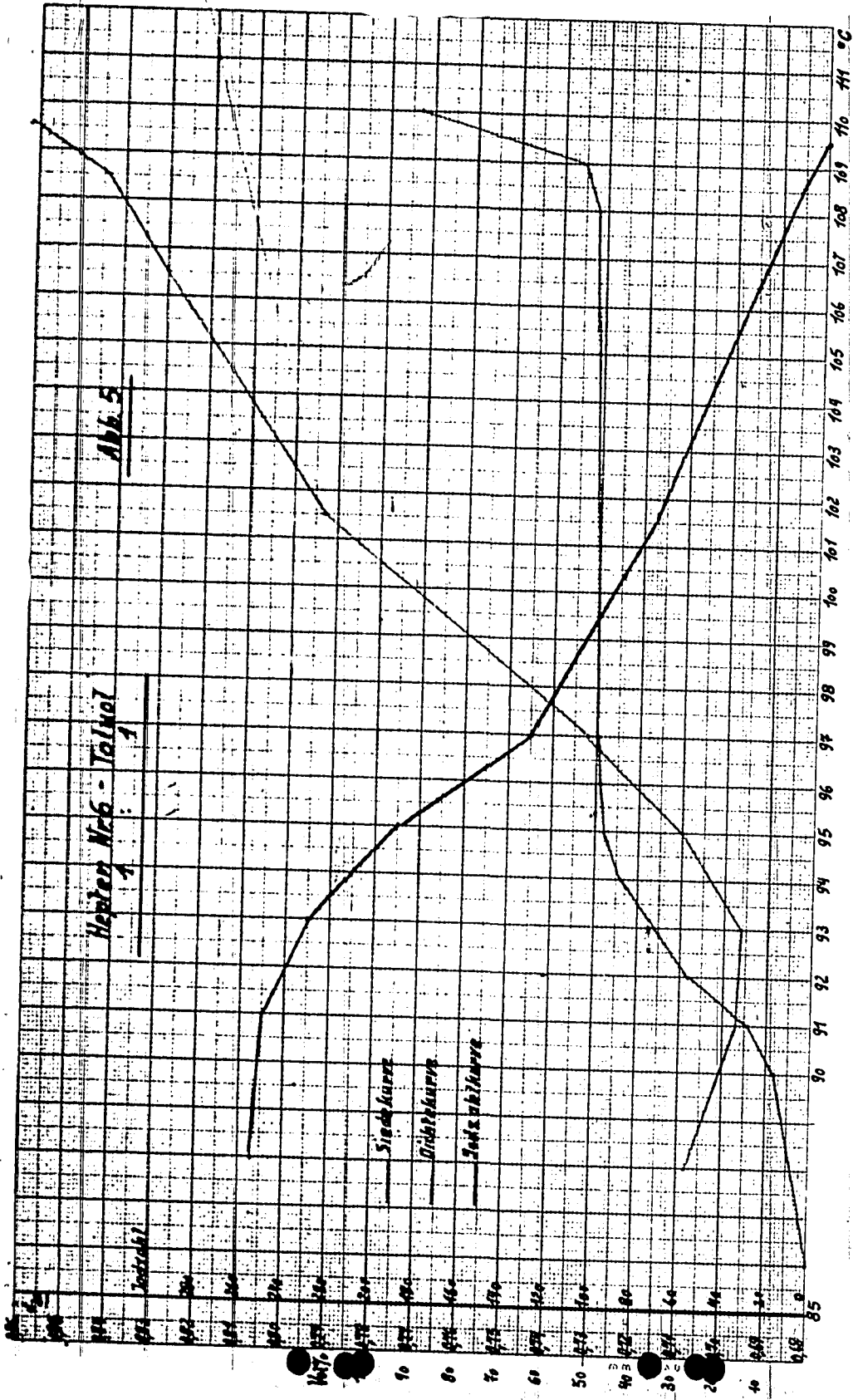
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10

108
107
106
105
104
103
102
101
100
99
98
97
96
95
94
93
92
91
90

80 85 90 95 98 99 100 °C

108
107
106
105
104
103
102
101
100
99
98
97
96
95
94
93
92
91
90

108
107
106
105
104
103
102
101
100
99
98
97
96
95
94
93
92
91
90



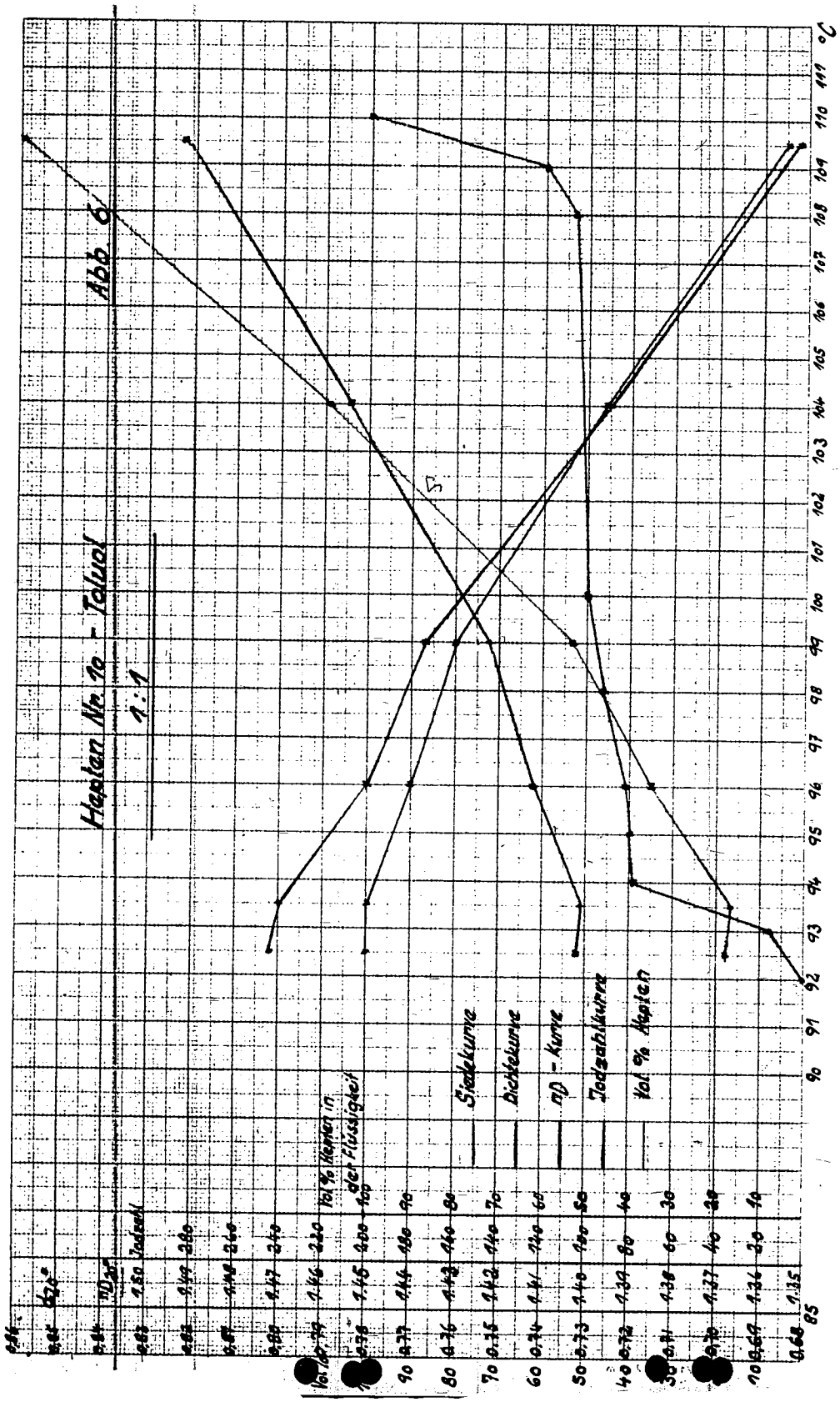
Heizung Nr. 6 - Teil 1

Abb. 5

Stadtkurve
Nachtkurve
Tageskurve

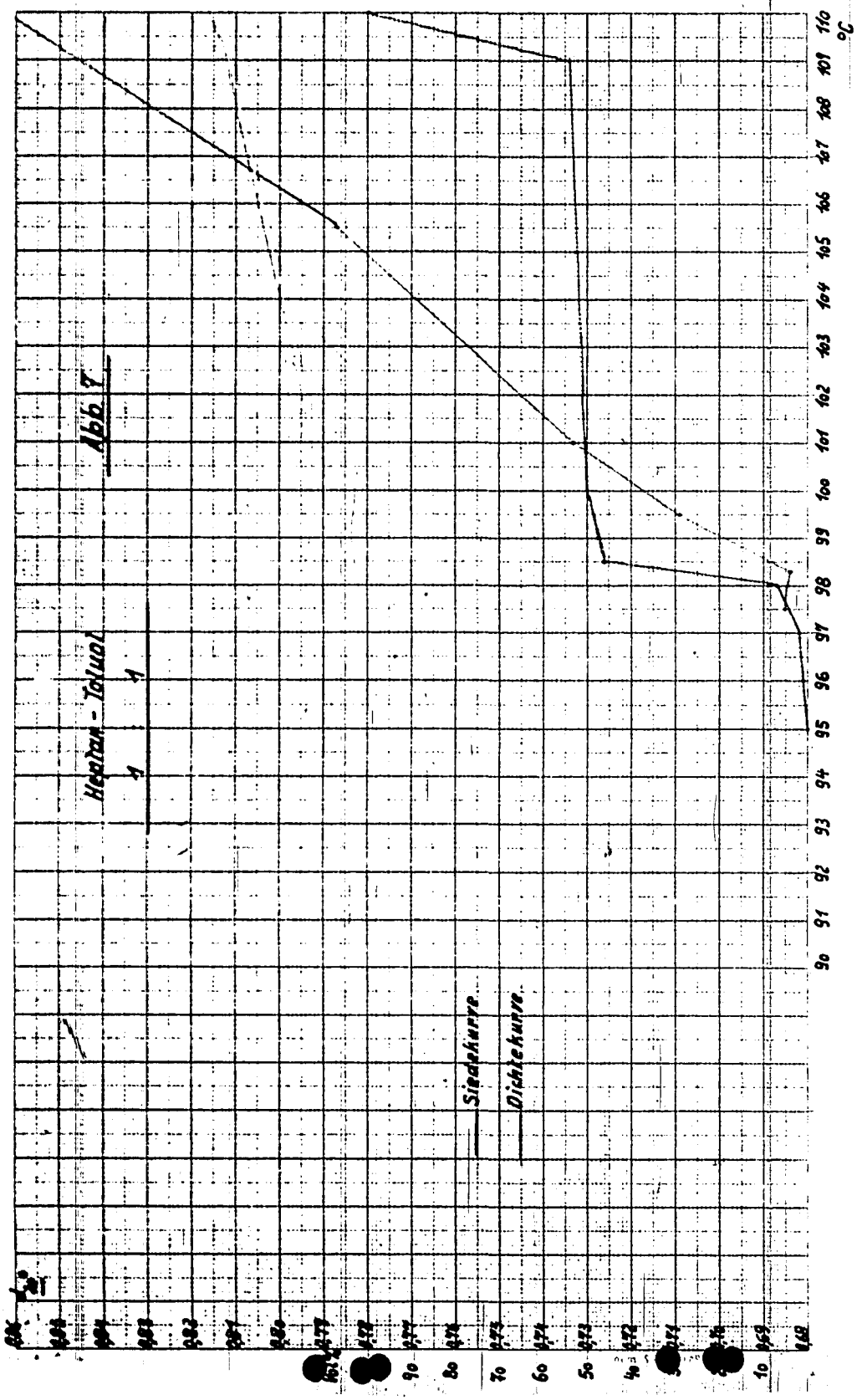
Wärme

Temperatur



104	1.04	1.04	1.04	1.04
103	1.03	1.03	1.03	1.03
102	1.02	1.02	1.02	1.02
101	1.01	1.01	1.01	1.01
100	1.00	1.00	1.00	1.00
99	0.99	0.99	0.99	0.99
98	0.98	0.98	0.98	0.98
97	0.97	0.97	0.97	0.97
96	0.96	0.96	0.96	0.96
95	0.95	0.95	0.95	0.95
94	0.94	0.94	0.94	0.94
93	0.93	0.93	0.93	0.93
92	0.92	0.92	0.92	0.92
91	0.91	0.91	0.91	0.91
90	0.90	0.90	0.90	0.90
85	0.85	0.85	0.85	0.85

Vol % Hepten in
 100 1.15 200 100
 90 1.14 180 90
 80 1.13 160 80
 70 1.12 140 70
 60 1.11 120 60
 50 1.10 100 50
 40 1.09 80 40
 30 1.08 60 30
 20 1.07 40 20
 10 1.06 20 10
 0.68 1.35



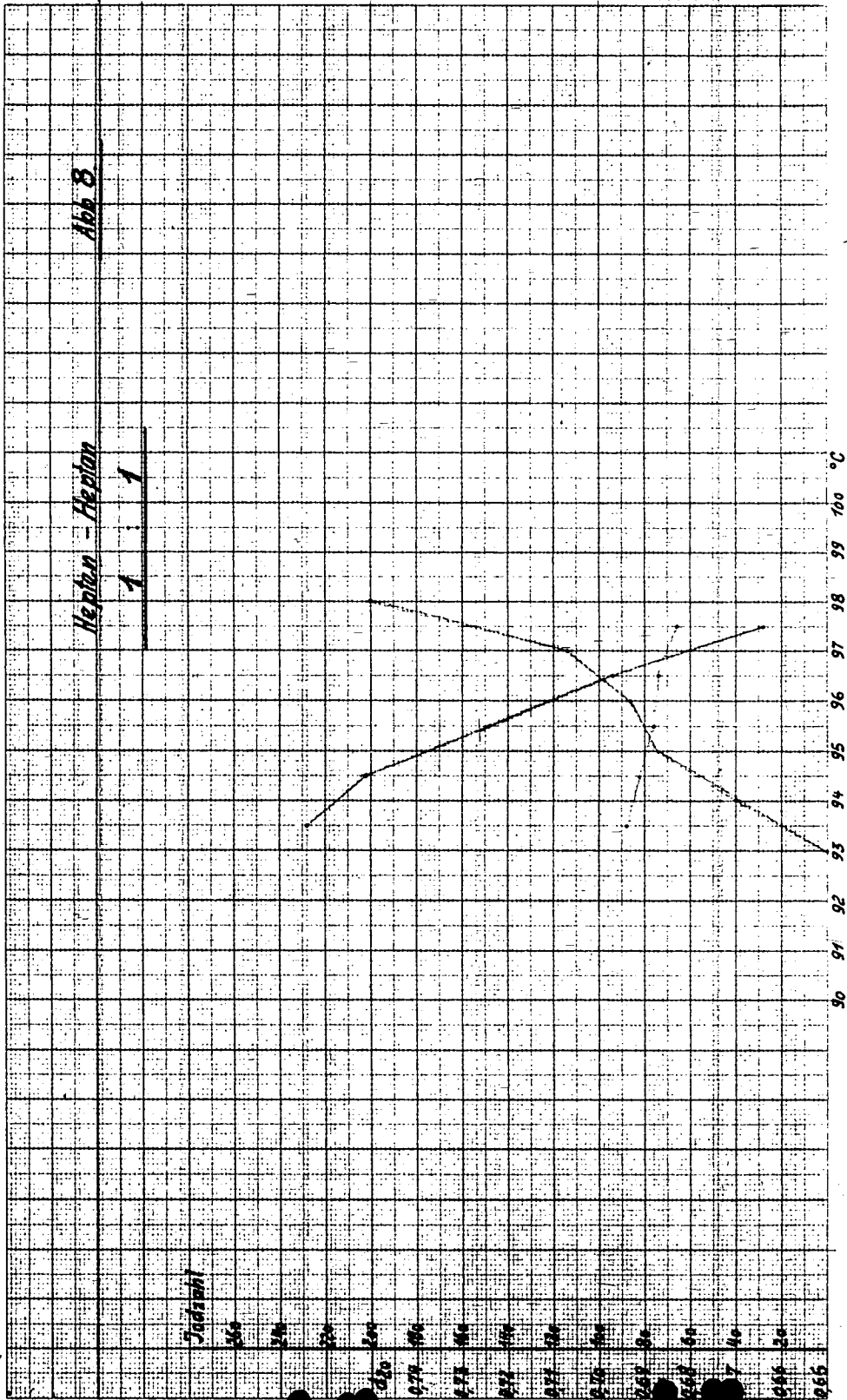


Abb 8

Temperatur - Heptan

1 1

Dichte

0.78
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

90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 °C

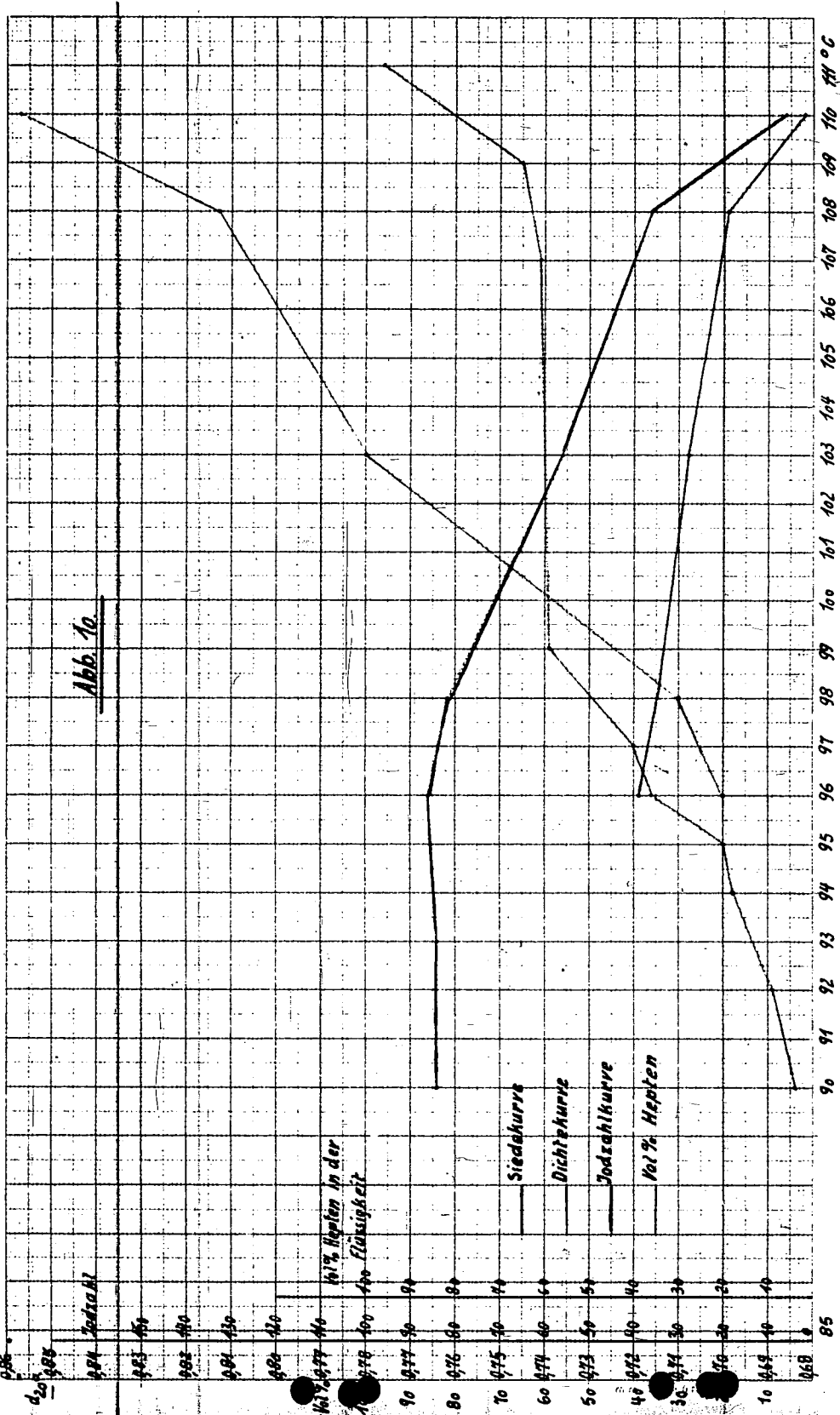


Abb. 1c.

0,96
0,95
0,94
0,93
0,92
0,91
0,90
0,89
0,88
0,87
0,86
0,85

94 Tatzahl

953 46

982 46

994 46

980 46

967 46

978 46

90 977 50 94

80 976 60 84

70 975 70 74

60 974 80 64

50 973 90 54

48 972 90 46

36 971 90 36

26 970 90 26

10 969 90 16

0,68

85

101% Hapten in der
100 Flüssigkeit

Siedekurve

Dichtekurve

Tatzahlkurve

101% Hapten

90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 °C

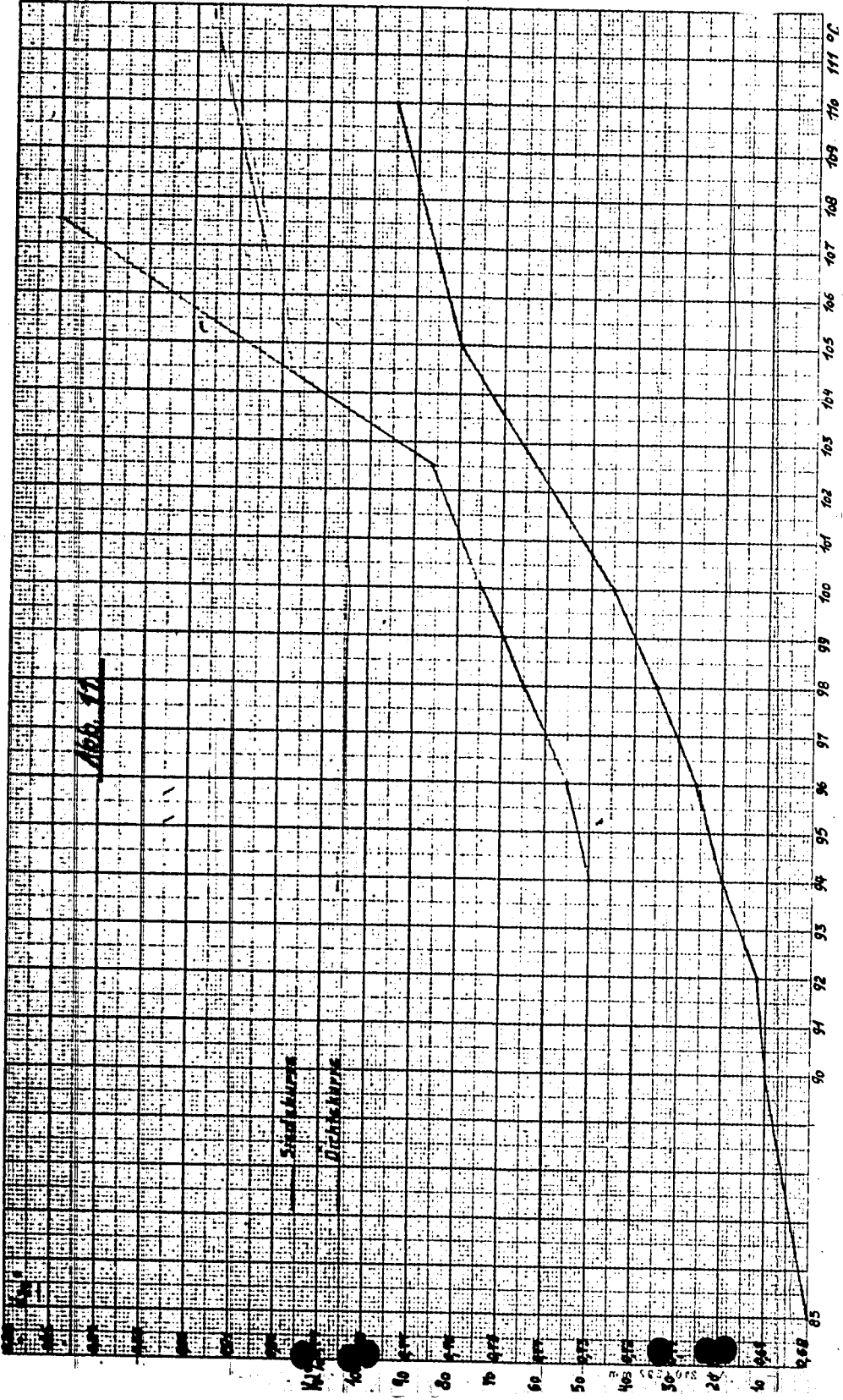


Abb. 11

Siedekurve

Dichtekurve

2.68

2.0

3.0

4.0

5.0

6.0

7.0

8.0

9.0

10.0

11.0

12.0

13.0

14.0

15.0

16.0

17.0

18.0

19.0

20.0

21.0

22.0

23.0

24.0

25.0

26.0

27.0

28.0

29.0

30.0

31.0

32.0

33.0

34.0

35.0

36.0

37.0

38.0

39.0

40.0

41.0

42.0

43.0

44.0

85

90

95

100

105

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

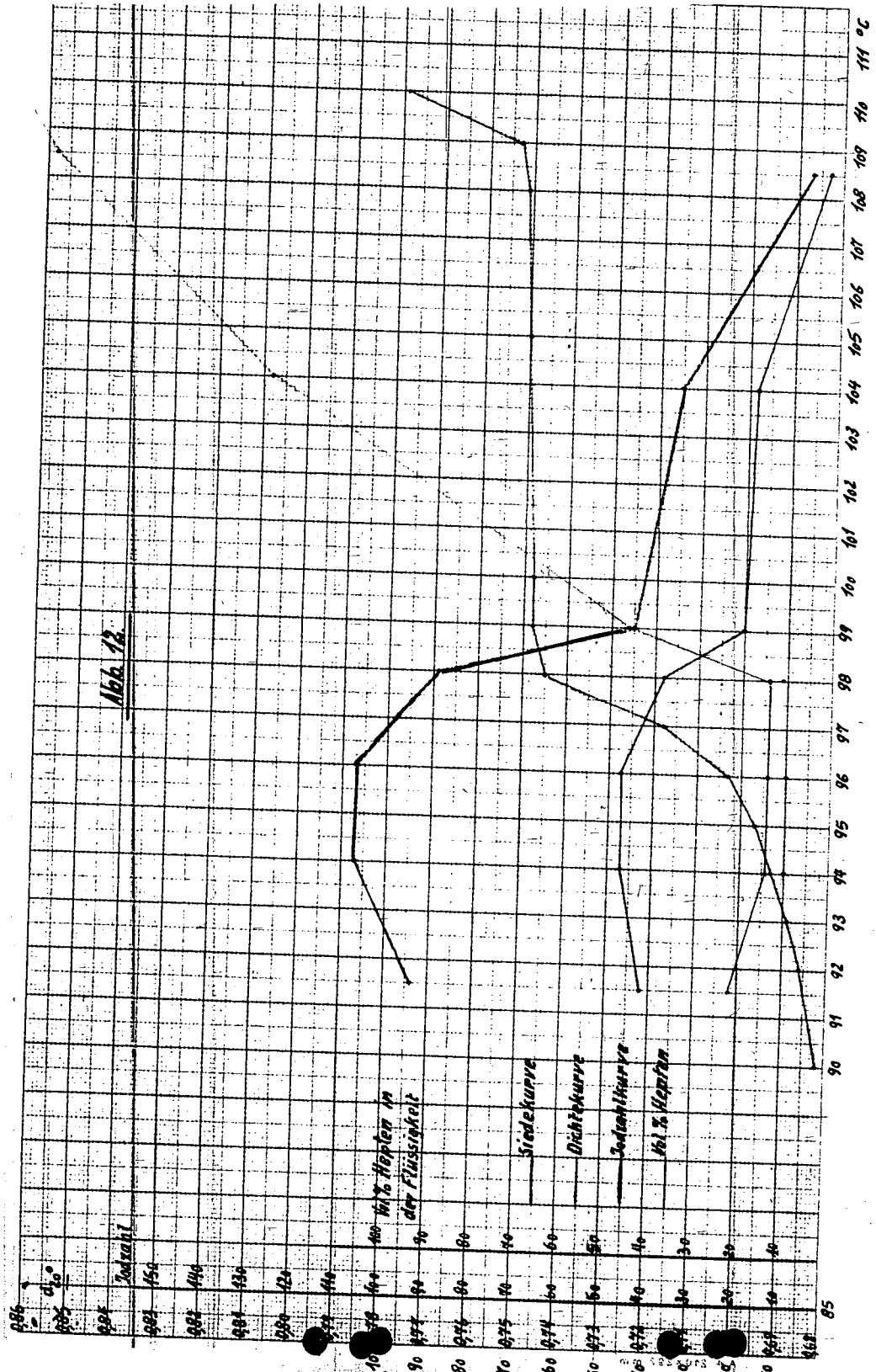
146

147

148

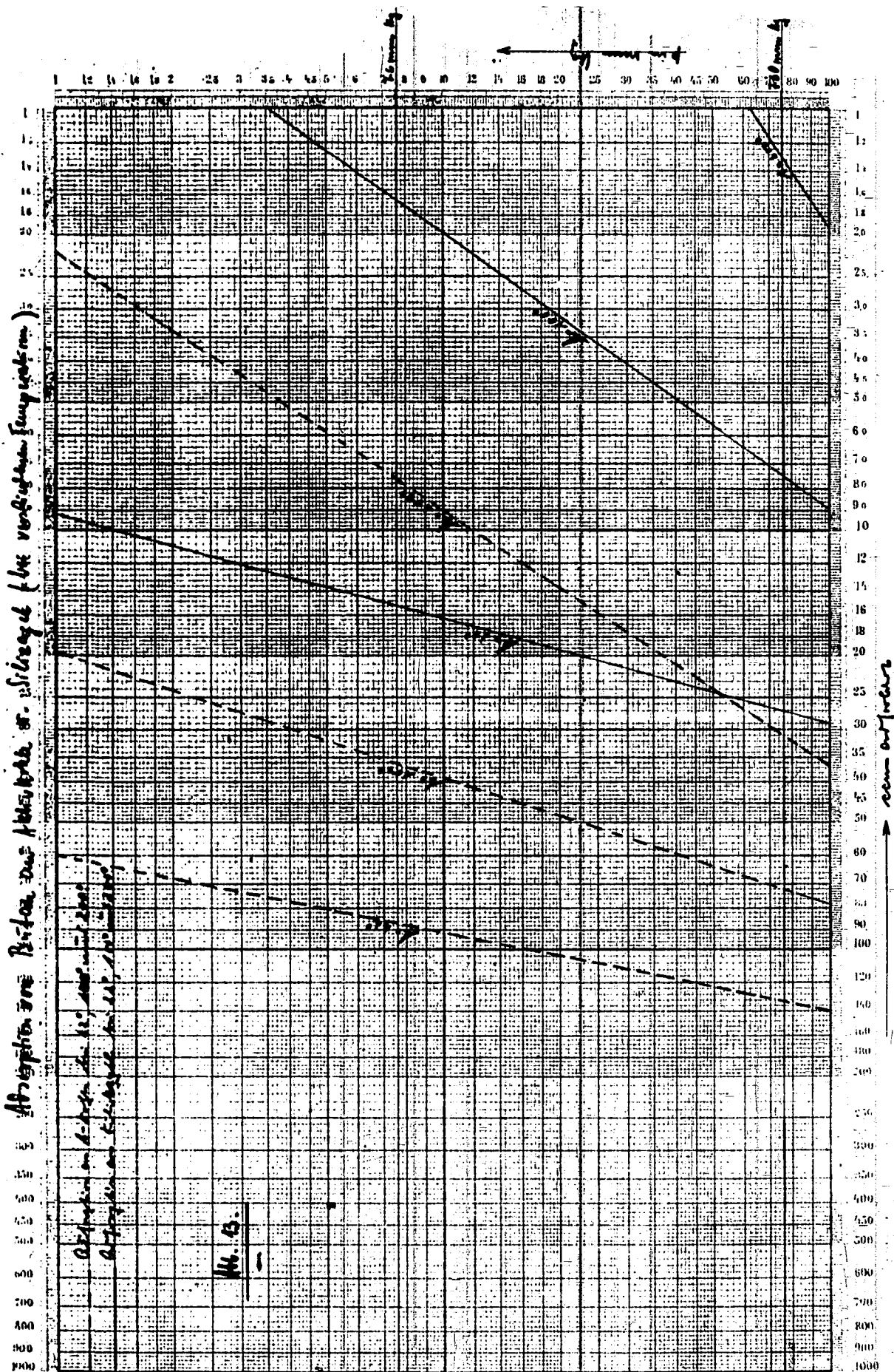
149

150



Atmosphäre über Berlin das Höhenprofil der vertikalen Luftströmung

Ablesen im Längsmaßstab
 Höhen in Kilometern
 Ablesen im Querschnitt



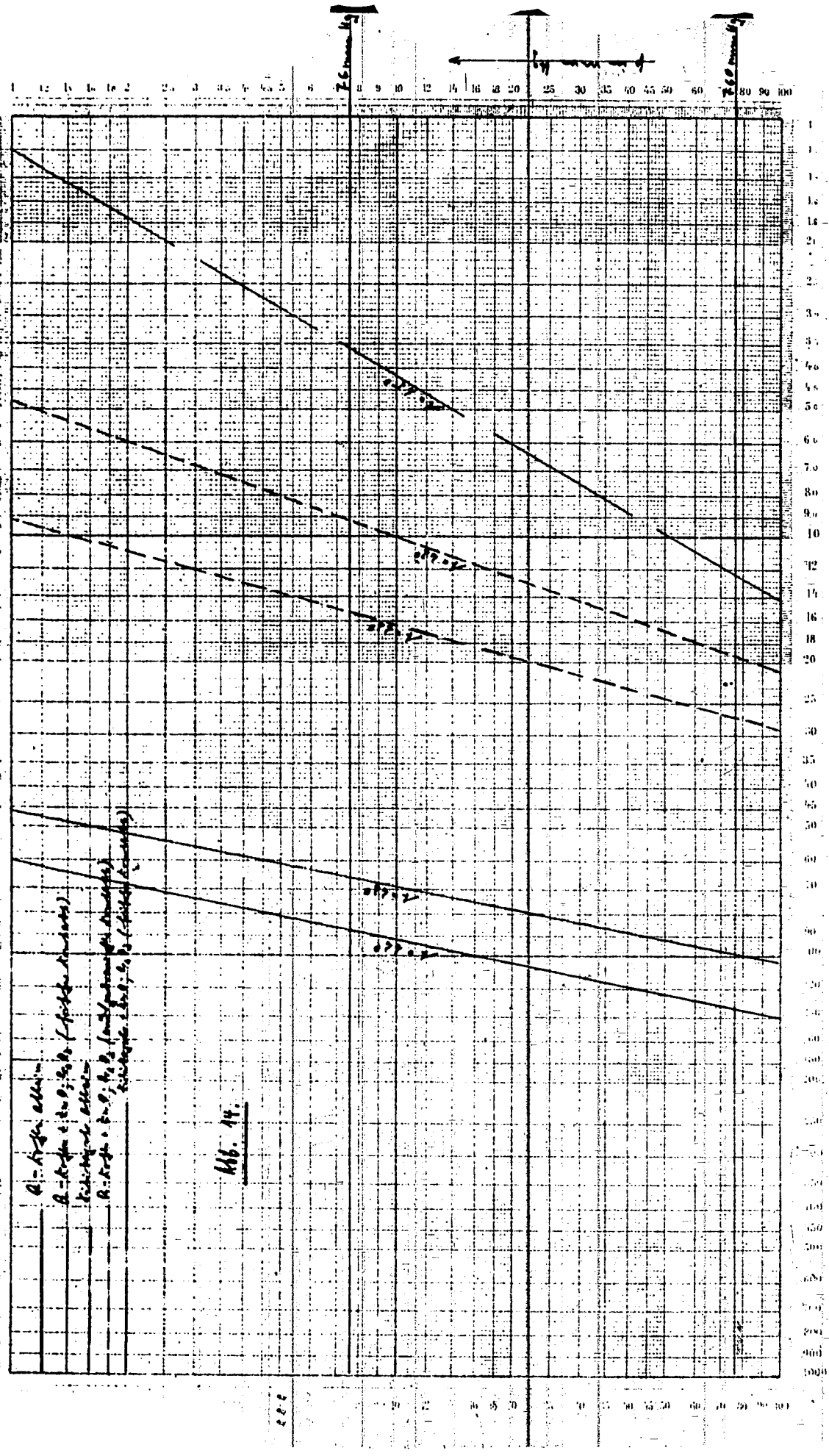
16.5.

Temperatur

Adsorption von B_2O_3 an K_2SiO_3 (bei $t = 100^\circ\text{C}$)

Q - Adsorption
 R - Adsorption an SiO_2 (Spezialadsorption)
 R' - Adsorption an SiO_2 (Spezialadsorption)
 R'' - Adsorption an SiO_2 (Spezialadsorption)

Abb. 14



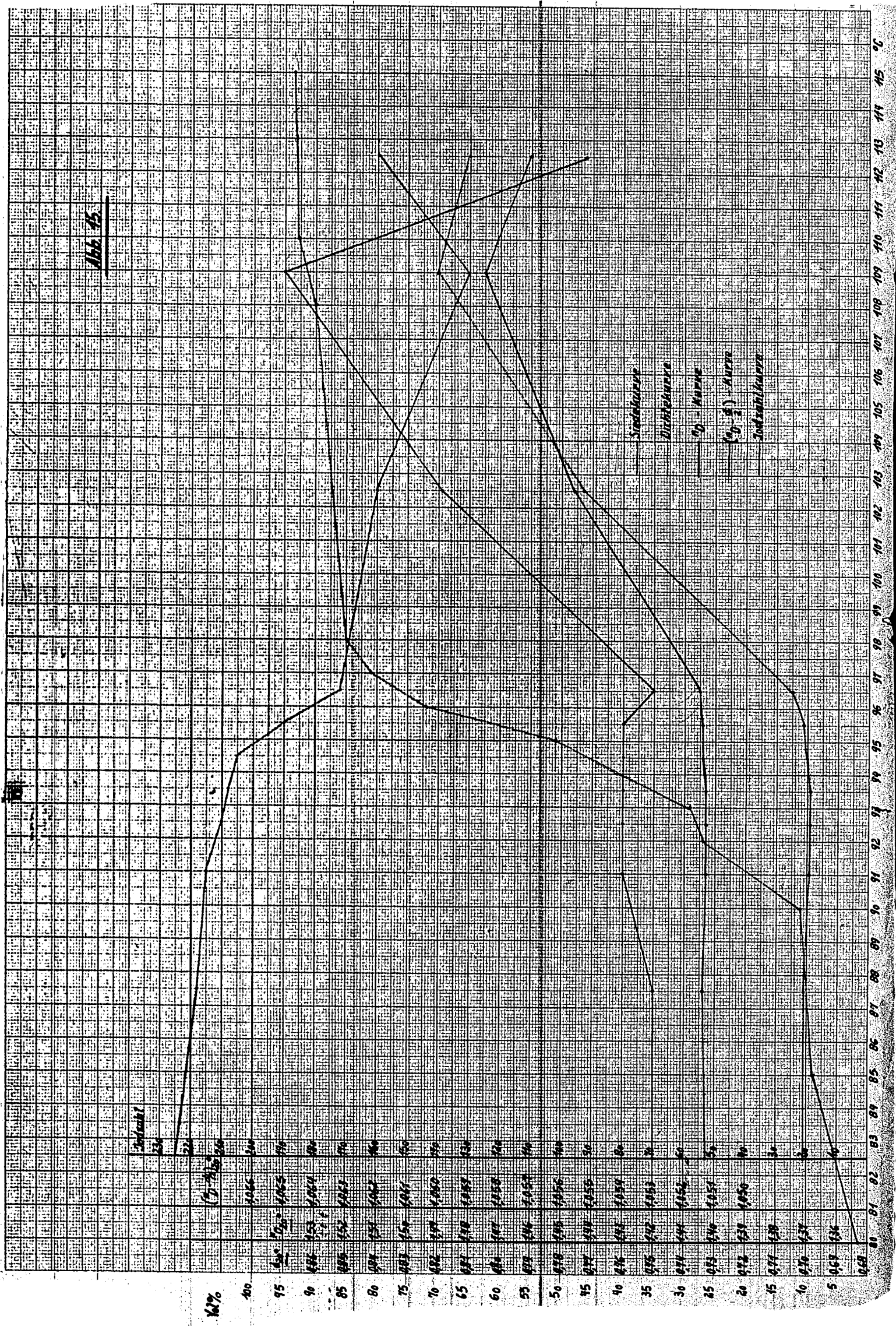


Abb. 15

Temperatur

%RH

100

95

90

85

80

75

70

65

60

55

50

45

40

35

30

25

20

15

10

5

0

81

82

83

84

85

86

87

88

89

90

91

92

93

94

95

96

97

98

99

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

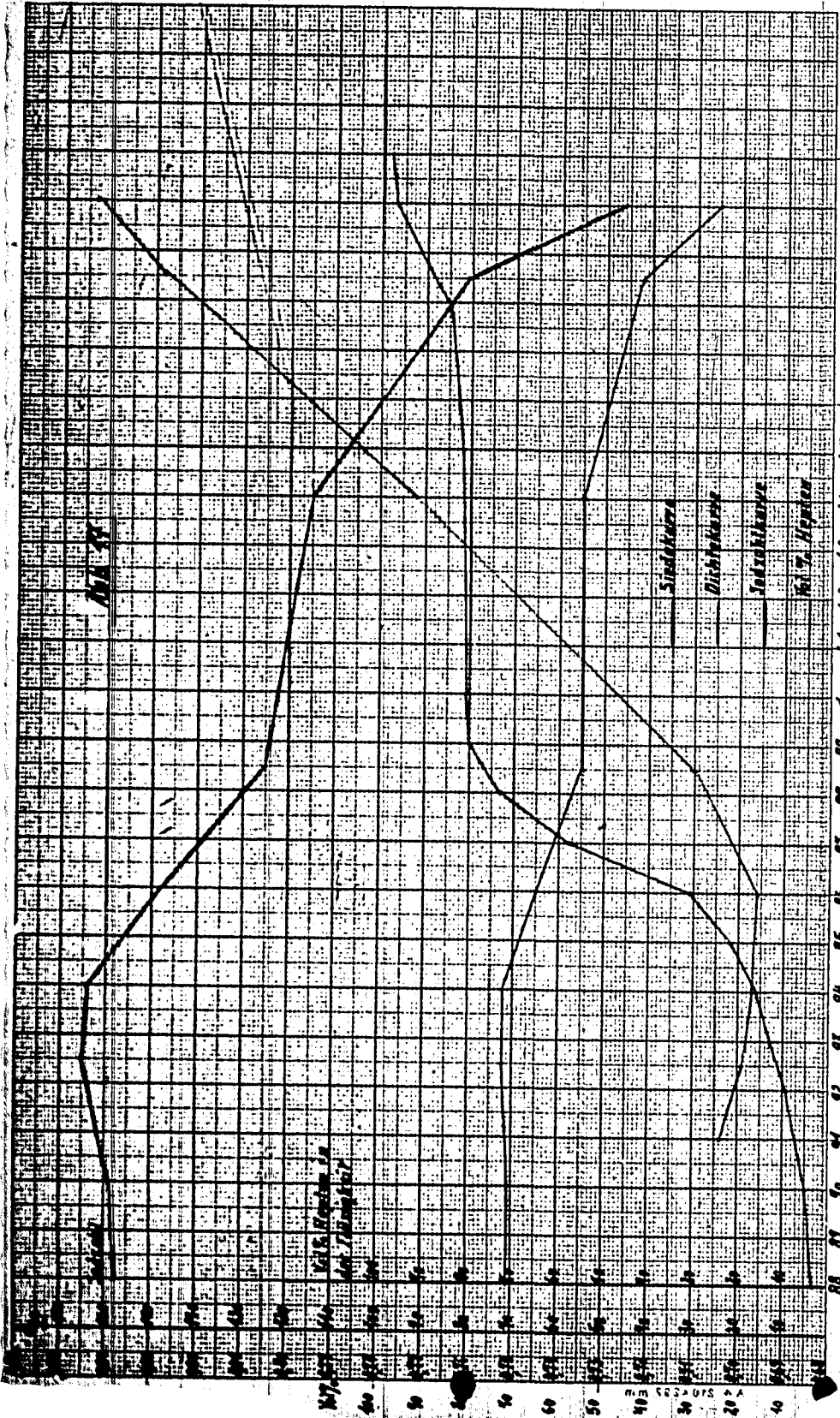
112

113

114

115

°C



mm
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0

88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110

T

mm

Sinekkura

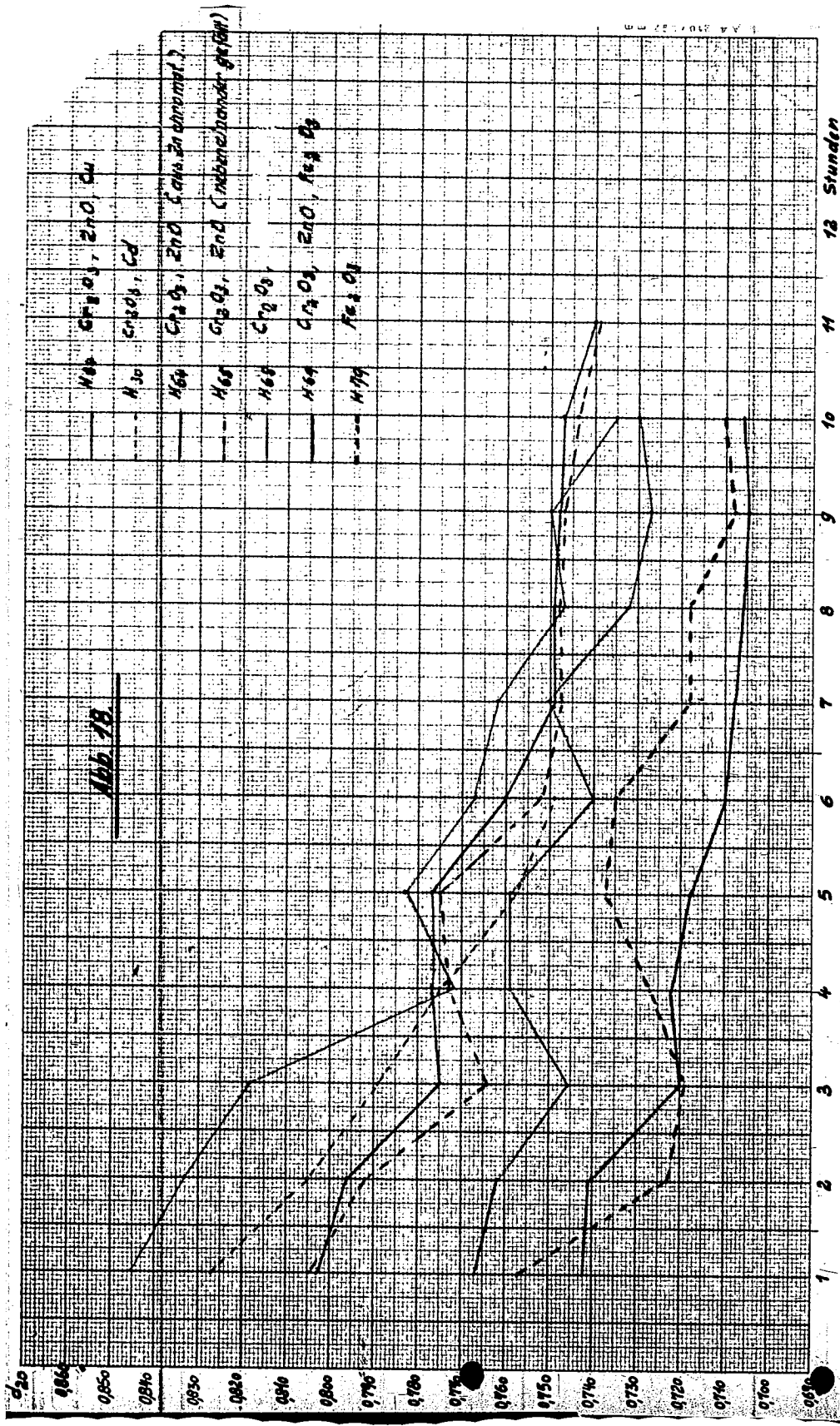
Dichtikkura

Jekrahikkura

Kollu

140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0

mm
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0



18 Stunden

11

10

9

8

7

6

5

4

3

2

1

0.90
0.88
0.86
0.84
0.82
0.80
0.78
0.76
0.74
0.72
0.70
0.68
0.66
0.64
0.62
0.60
0.58
0.56
0.54
0.52
0.50

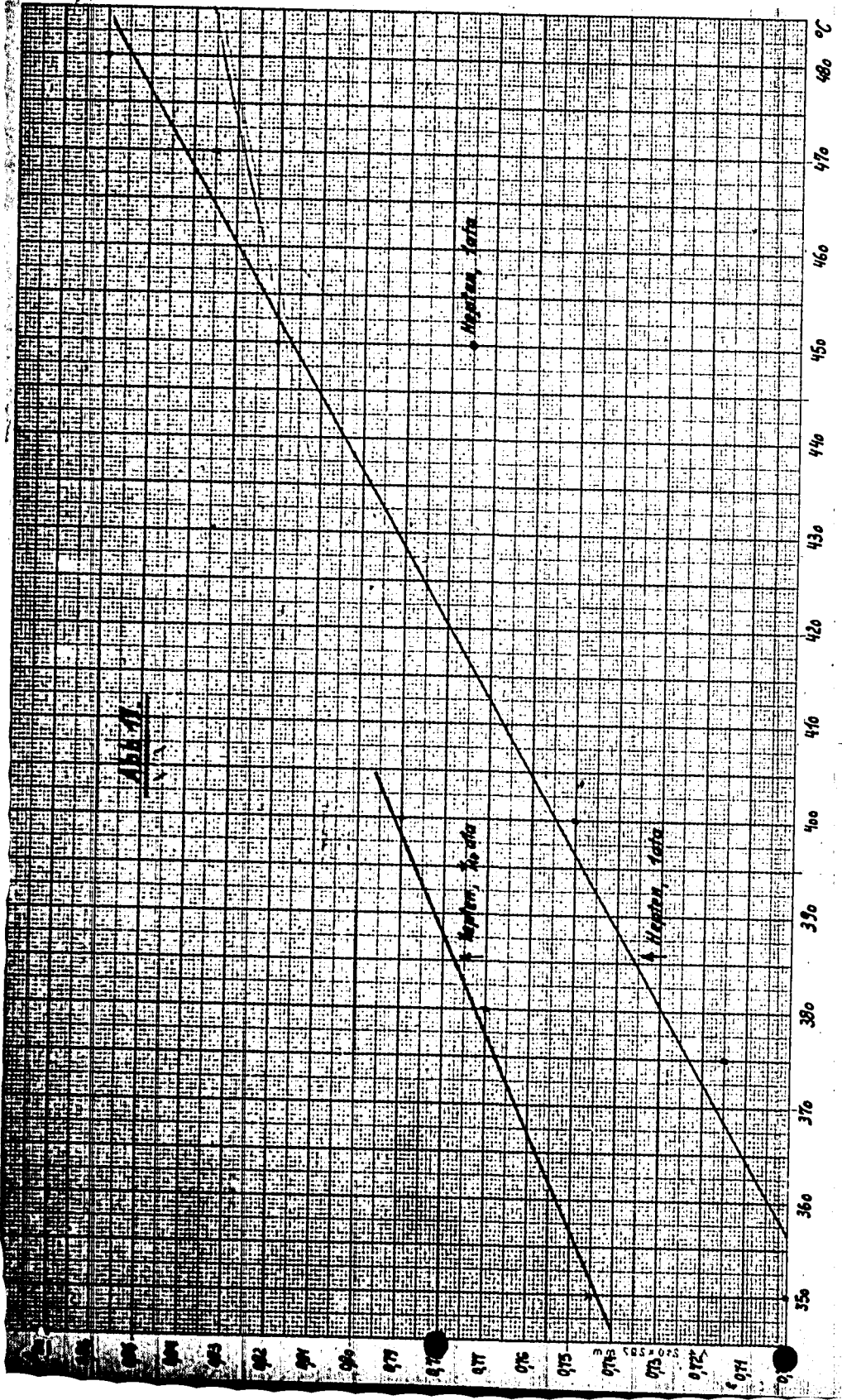
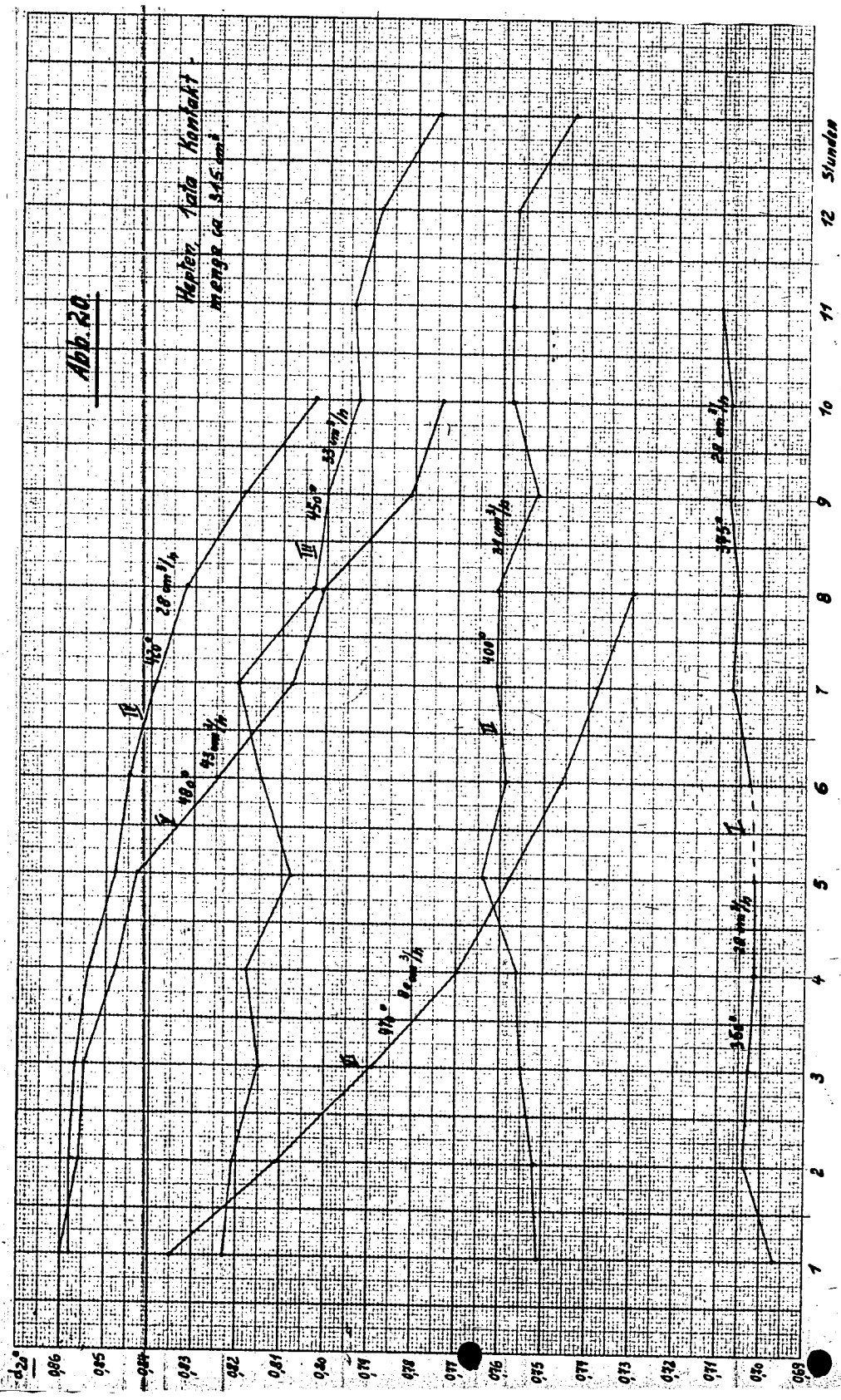
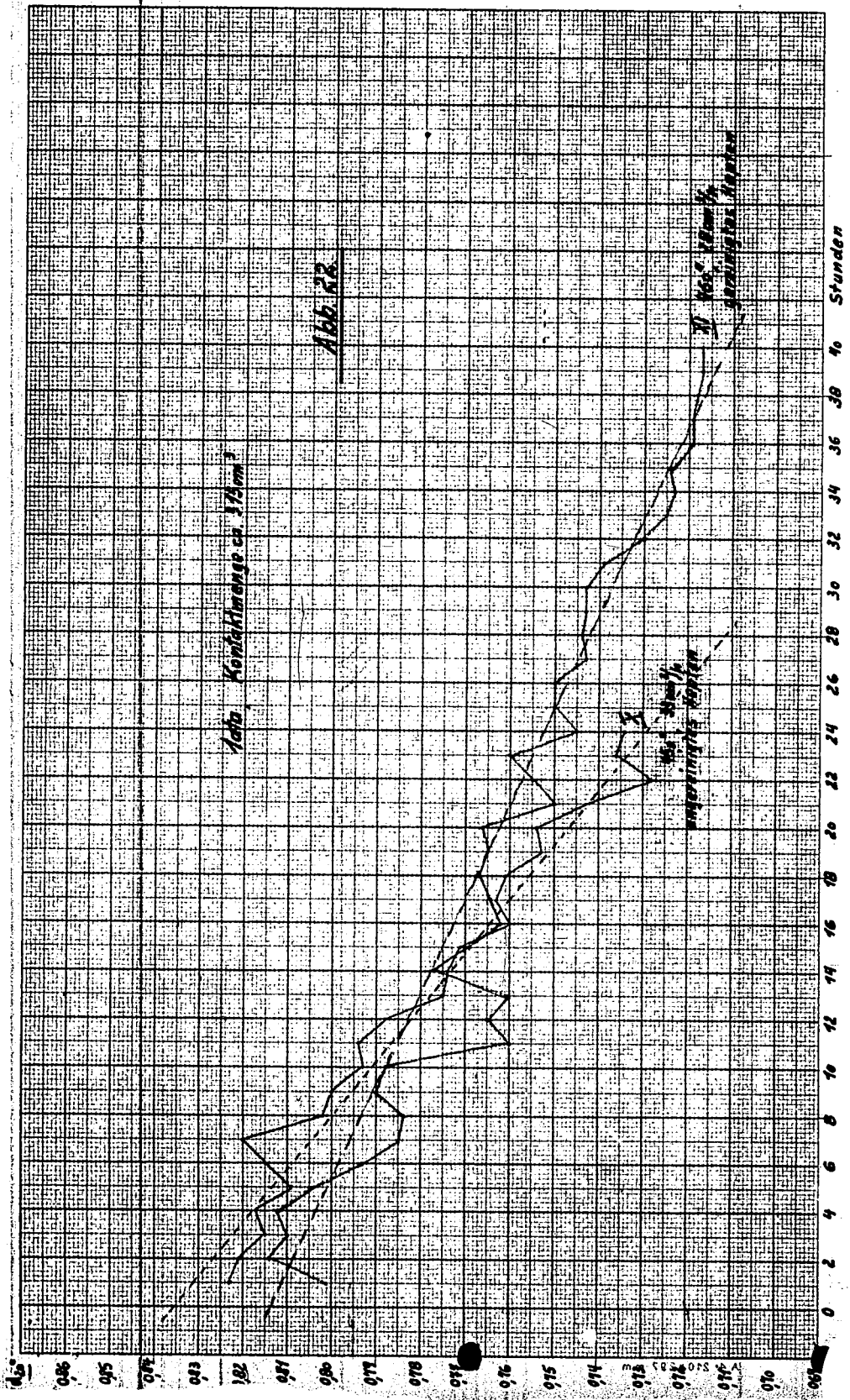


Abb. 20.

Höhen, Taia Kamikakt -
menge ca. 145 mm





11.11.1952
 11.11.1952
 11.11.1952

11.11.1952

