

III. Darstellung und Untersuchung der Anlagerungsstoffe

Die Gewinnung von reinem Hepton aus Crackbenzin erfolgte durch 2-3 maliges Fraktionieren in einer halbertechnischen, 6 m hohen Kolonne, die nach den Angaben von Jantsen (Dochmannographie Bd. 5, 1912) gebaut wurde. Das so erhaltene Hepton hatte folgende Daten:

$$D_{20} = 0,698 - 0,705, \text{ im Durchschnitt etwa } 0,700$$

$$n_{D,20} = 1,400 - 1,401.$$

Die neuesten Literaturangaben sind

$$\text{für 1-Hepton: } S_{ap.} = 93,5 - 93,8$$

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

$$n_{D,20} = 1,399 - 1,400$$

$$\text{für 2-Hepton: } S_{ap.} = 95,5 - 96,1$$

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

$$n_{D,20} = 1,404.$$

Vir fanden bei einer Destillation einer Heptonprobe (Hepton Nr. 6) in der Labor-Jantsenkolonne (vgl. Abb. 1):

Siedebeginn 85°

-90° siedet 2 Vol.

-92° " 25 "

-93° " 60 "

-94° " 85 "

-95° " 90 "

Die Dichten der Fraktionen von 91° - 95° liegen bei 0,698. Die unter 90° siedenden Anteile haben die hohe Dichte von 0,700 und enthalten wahrscheinlich noch Spuren eines Olefins. Das bestätigen die hohen Anfangszahlen von 255 - 265. Die Zedzahlen der Heptonfraktion liegen zwischen 235 und 245. Der theoretische Wert ist 259. Diese Erniedrigung der Zedzahl ist wohl bedingt durch die Verunreinigung des Heptens mit Heptan.

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

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

Eine andere Hauptprobe (Hepten Nr. 10) enthielt ein noch schärfer geschmittenes, reineres Hepten. Die Probedestillation in der 60-80°C-Säule nach Krumm (Ind. Mag. Chem. 1916, S. 224) ergab folgende Werte:

Siedebeginn 91°	
-92°	sieden 3 Volt
-93°	" 9 "
-94°	" 98 "
-95°	" 99 "

(vgl. Abb. 3)

Die Dichten liegen bei 0,696, die Werte für n_D^{20} 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 angewandte Hepten bestand also in wesentlichem aus 1-Hepten.

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

Daten:

D_{20}^4	=	0,684
n_D^{20}	=	1,389.

In der Literatur sind als neueste Werte angegeben:

Sdp.	=	98,4
D_{20}^4	=	0,684
n_D^{20}	=	1,388.

Eine Siedeanalyse in der kleinen Jantschdestillation (vgl. Abb. 4) zeigte, dass 98 Volt 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 Abtanssen verwendet wurden. Wir hatten also im Endprodukt der Versuche, die mit A-Öhle als Kontaktträger durchgeführt wurden, nur ein Gemisch von Hepten, Heptan und Tolual vorliegen. Dieses Gemisch lässt sich durch Jodzahl- und Lichtbestimmung sehr einfach analysieren.

Die Bestimmungen der Jodzahl werden 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 Bromdampfaddition nach Rosenmund vermag 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 Dr. Rottig)

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 Michte die Aufteilung des Gemisches in (unreines) Hepten, Heptan und Toluol berechnen. Zur Kontrolle dieser Analyse^{die}methode wurden 4 Mischungen hergestellt. Hepten und Heptan waren in Abschnitt III beschriebenen Ausgangsprodukte, als Toluol wurde reines Benzol'sches Präparat genommen.

	D_{20}^D	n_D^{20}	Jodzahl
Hepten (Nr. 6)	0,750	1,400	227
Heptan	0,682	1,368	0
Toluol	0,863	1,495	0

Die Berechnung sei an einem Beispiel erörtert:

Mischung I: Gefundene Jodzahl 61,8
Gefundene Michte 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 sie 100 g Jod = 27,2 g Hepten

100,0 g Mischung = 131,5 cm³ Mischung
- 27,2 g Hepten = 38,9 cm³ Hepten

72,8 g Hepten u.
Toluol = 92,6 cm³ Hepten und Toluol

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

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 I zeigt die Ergebnisse der 4 Kontrollbestimmungen.

Tabelle I

<u>Ziessung I</u>	<u>voll</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>Ziessung 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>Ziessung 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>Ziessung IV</u>			
Vol% Heptan	30	30,6	+2,0
Vol% Heptan	40	39,9	-0,3
Vol% Toluol	<u>30</u>	<u>29,2</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 Braun'schen Kolonne ausgeführte Siedeanalyse eines Heptan - Toluolgemisches mit 50 % Toluolgehalt. Man erkennt sichtlich, dass die Siedelage des verwendeten Heptans Br.6 sich fast mit der ursprünglichen Siedelage dieses Produktes deckt. (vgl. Abb.1), die Zahlen 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% im Siedestreifen von 95° - 108°, das sind ca. 1,6 Vol% Toluol, so dass der Gesamttoluolgehalt mit $48 + 1,6 = 49,6$ Vol% fast theoretisch den Gehalt des Gemisches entspricht.

Eine weitere Hepten - Toluoltrennung zeigt Abb. 6. Der grüßte Teil des Heptens Br. 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. 15 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 von 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 Braun'schen Kolonne) veranschaulicht, existiert auch hier eine Zwischenfraktion von 98,5 bis 109° (ca. 8 Vol%), die auf Grund ihrer Wärdichten 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. 8) einen allerdings nur wenig ausgeprägten Knick, doch sind die Bergzüge von reinem 1-Heptan aus

Zeinen Hepten, wie auch die Dichte- und Jodzahlkurve beweisen, ziemlich kontinuierlich.

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

Abb.9 bringt die in der Jantsenkolonne durchgeführte Siedeanalyse eines Gemisches mit 30 Vol% Hepten, 30 Vol% Heptan und 40 Vol% Toluol. Hepten und Heptan siedet von 92° bis 99° , dann folgt ein Siedestreifen von etwa 5 Vol% von 99° 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 etwas Toluol enthalten.

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

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

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

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

Eine weitere Siedeanalyse eines bei den A-Kohlevermischen angefallenen Produktes bringt Abb.12. Aus der Jodzahl- und Dichtebestimmung ergibt sich ein Toluolgehalt von 39 Vol%, aus der Siedekurve ein Toluolgehalt von ca. 30 Vol%. Eine Hepten-

Heptantrennung erfolgt bei der Destillation nicht. Wichtig für die Güte des bei den A-Kohleverbrennungen 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, harzigen 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-Kohleverbrennungen nur aus Hepten, Heptan und Toluol bestand, sondern hochsiedende ungesättigte cyclische Verbindungen von hoher Dichte enthält, 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 enthält in der Hauptsache gesättigte Kohlenwasserstoffe vom Ethan an, das Endgas hauptsächlich Wasserstoff neben geringen Mengen Methan und Ethan. Zwei Orsatanalysen dieser Gase seien als Beispiel angeführt:

	<u>Endgas</u>	<u>Kondensatgas</u>
CO ₂	0,0	1,0
CuH ₂ N	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	4,3
CuH ₂ ·n+2	4,4	80,1
O-Zahl	1,25	2,40

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

90 Vol% H₂, 1 Vol% C₂H₄, 9 Vol% C₂H₆+C₃H₈. Wenn man annimmt, dass in Knickgas außer CH₄ und C₂H₆ keine gesättigten Kohlenwasserstoffe vorhanden sind und dass das Knickgas keine wesentlichen Mengen CH₄ enthält, dann lässt sich aus dem C-Gehalt das Litergewicht der gesättigten Kohlenwasserstoffe abschätzen. Gemessene Werte ergab eine Desorptionsanalyse nach Figini. 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 ₂ H ₄	0,04 Vol%
O ₂	0,4 "	C ₂ H ₆	2,6 "	C ₃ H ₆	0,25 "
CO	0,0 "	C ₃ H ₈	1,6 "	C ₄ H ₈	0,80 "
H ₂	87,2 "	C ₄ H ₁₀	1,2 "	C ₅ H ₁₀	0,15 "
H ₂	1,2 "	C ₅ H ₁₂	0,0 "	> C ₅	2,30 "

Der Benzolanteil (> C₅) wird in der Hauptsache ein Toluol-Heptangemisch sein. (Die Gasprobe wurde direkt hinter dem Wasserkühler gezogen.) Die für "benzolfreie" Gas korrigierten Werte sind in folgenden mit den durch Grentanalyse erhaltenen Werten verglichen.

	<u>Desorptionsanalyse</u>	<u>Grentanalyse</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	8
C ₂ H ₆	2,7	
C ₃ H ₈	1,6	
C ₄ H ₁₀	1,2	
C ₅ H ₁₂	0,0	
C ₂ H ₄	0,04	1
C ₃ H ₆	0,3	
C ₄ H ₈	0,8	
C ₅ H ₁₀	0,2	

Auf basisches Gas korrigiertes Nitrogensicht = 0,24.
Wahrscheinlich und vielleicht zufällig ist der kleine C_2H_4 -Gehalt
des untersuchten Gases.

V. Herstellung der Kontakte.

Die an den Aromatisierungsversuchen verwendeten Katalysatoren wurden teils auf Trägermaterialien aufgetragen, teils auch direkt ohne Trägermassen benutzt. Als Trägermaterialien dienten Aktivkohle, Kieselgur, Silicagel, Bimsstein usw. Die Versuche mit auf A-Kohle aufgetragenen Katalysatoren sind in folgenden zu einer Gruppe zusammengefasst, da sie erheblich bessere Teilnolenausbeuten 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 Trägerstoffen.

Zur quantitativen Ermittlung des Adsorptionsvermögens der verschiedenen Trägermassen und Kontakte wurden Adsorptionsisothermen für n-Butan bei verschiedenen Temperaturen (25° , 100° , 200° , 300°) wie folgt bestimmt: In ein kleines Glasröhrchen mit Kahliff und Rohr wurden 1 - 2 Gramm der zu untersuchenden Substanz eingefüllt, im Vakuum bei 200° völlig entgast und genau abgewogen. In dieses evakuierte Röhrchen, dessen Inhalt vorher ermittelt worden war, liess man nun aus einer mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit gefüllten Bürette abgemessene Volumina getrockneten n-Butans einströmen. Das Röhrchen befand sich dabei in einem elektrisch beheizten und automatisch genau regelbaren 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 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 in logarithmischen Maßstab auf der Ordinate die Drucke und auf der Abszisse die adsorbierte Gasmenge auf, so erhält man die Adsorptions-

Durchschrift

Isothermen als gerade Linien. In Abb. 13 sind einige solcher Adsorptionsisothermen, bezogen auf 1 g adsorbens, 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 von Partialdruck festzustellen. Bei 100° und 76 mm Hg z. B. adsorbiert 1 g Silicagel nur noch $1,6 \text{ cm}^3$ Butan, während 1 g A-Kohle noch 36 cm^3 Butan festhalten 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 Fortragen der A-Kohlekontakte nach längerer Versuchsdauer wird erklärlich. In Abb. 14 sind die Adsorptionsisothermen für einen frischen, mit Kontakt beladenen und regenerierten 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. Tonseherten, Sterkholzstein, Bismstein wurden mit heisser Salpetersäure behandelt, ausgewaschen und getrocknet. Aus Grünsand konnten schon mit heisser Salzsäure erhebliche Mengen

mengen herangezogen werden. Wie später noch erörtert, erwies sich dieser Grenzsilberkontakt, der kleine löslichen Rückverbindungen mehr enthält, als bedäufend besser als der unreinigte Grenzsilberkontakt.

a) Herstellung 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 Zinkacetat Aktivkohle bzw. ein anderes Trägermaterial getränkt wurde und die so getränkte Masse langsam auf dem Asbestband und anschließend in Trockenschrank getrocknet wurde. Nach einer anderen Herstellungsart dieses Kontaktes werden entsprechende Mengen Zinkacetat- und Chromnitratlösung auf Asbestband aufgegeben und etwas eingeaspt. Nach der Behandlung mit NH_4OH -Lösung wird gewaschen und getrocknet. In beiden Fällen wird dann der getrocknete Kontakt in der im Abschnitt I beschriebenen Apparatur vor Beginn des Versuches sukzessive 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 halbflockigen Zustand durch eine kleine 2 mm weite Düse gepresst. Die ausgewogenen Fäden wurden getrocknet und dann in Stücke von 5 mm Länge gebrochen.

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

000012

- 14 -

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

- 1.) Versuche mit $ZnO-Cr_2O_3$ -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 $ZnO-Cr_2O_3$ -Mischkontakt.

Keine dieser Versuchsreihen kann als abgeschlossen betrachtet werden. Die Versuche der Gruppe 3 und 4 ergaben bisher weitmas 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 $ZnO-Cr_2O_3$ -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 werden 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-Kohleverfahren (vgl. später!) erfolgen, da, wie auch schon in Abschnitt IV erörtert, das anfallende Flüssigprodukt nicht

war aus Heptan, Heptan und Toluol bestand und daher nicht wie dort einfache Reaktionsgleichungen aufgestellt werden konnten. In Tabelle 2 sind daher neben den Versuchsbedingungen und analytischen Werten nur die Aufteilungen der ausgebrachten 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 B37, bei dem als Trägersubstanz das stark eisenhaltige, ungereinigte Granulilente, alle anderen Versuche fast dasselbe Ergebnis hatten, dass also Trägermaterialien wie Bismutstein, Silicagel, gereinigtes Granulil, Isocelgur, Asbest usw. in gleicher Weise geeignet sind. In Vergleich mit Tabelle 3 zeigt indessen, dass der bei einmaligen Durchsatz erzielte Effekt ein Vergleich zu den A-Kohlversuchen sehr gering ist. Zudem erwies sich durch fraktionierte Destillation der gesammelten Flüssigprodukte dieser Versuche, dass der erzielte Nichtsauerstoff aus überwiegender 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 Heptan wahrscheinlich kleinere Mengen der hochsiedenden ungesättigten Stoffe ergeben haben.

aus der Jodzahlkurve der Abb. 15 ist zu ersehen, dass eine Hydrierung des Heptans zu Heptan, wie bei den Versuchen mit A-Kohlkontakten, 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 siedet jetzt bis 94° statt $85 - 90$ Vol% nur ca. 40 Vol% (1-Hepten), statt dessen sind von $94 - 98^{\circ}$ ca. 45 Vol%. Diese Produkte haben eine Dichte von 0,71 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 Versäuerung des 1-Heptens 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 83 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 Zödzahlen von 100 bis 200, verharzen, besonders stark z.B. die Fraktion $110^{\circ}-115^{\circ}$, sind also als Kraftstoffe für Motoren ungeeignet. Der über 240° siedende Rückstand ist ein klebriges, unangenehm riechendes Öl mit einer Dichte von 1,24. 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 (m-d) möchte man annehmen, dass es sich um cyclische Diolofine wie Dihydrotoluole, also vielleicht a.T. um Zwischenprodukte der Aromatisierungsreaktion, handelt.

Die A-ohlefreien Kontakte haben den Vorzug, dass man sie, wie einige Versuche mit Granulatkontakten zeigten, 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,

Durchschnitt

s.B. bei Verwendung von $ZnO-Cr_2O_3$ -Kontakt, 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.

Berraschenderweise ergaben nun Versuche mit aus Chromoxydol hergestelltem 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. bb.17). Die Fraktion 10-111 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 Zn -Zehlfreien Kontakten größere Aktivität des Cr_2O_3 -Katalysators ist ferner die in erhöhtem Maße eingetretene Hydrierung des Heptens zu Heptan.

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

73°

100 cm ³ Kontakt enthielten	ca. 130 g Cr_2O_3
Mauer des Versuches	10 ltr.
Temperatur	450° C
Heptenzugabe	12 cm ³ /h
angewandete Kontaktmenge	ca. 65 cm ³
Flüssigprodukt	20 0,703
Jodzahl	227
Gesamtflüssigprodukt	20 0,730
Jodzahl	144

Vol% Toluol in dem Flüssig-
Durchschnitt

produkten, berechnet aus Jodsahl- und Dichtebestimmung:	18
Gaszusammensetzung	Vol% H_2 89
	Vol% C_2H_2 2
	Vol% $C_2H_4+2C_2H_6$ 9
Gew% Flüssigprodukte:	79
Gew% gasförmige Produkte:	4
Gew Verlust:	17 (?)
Ohne Verlust gerechnet: Gew Flüssigkeit:	95
Gew Gas:	5

Weitere Versuche mit aus Chromoxydool hergestellten Cr_2O_3 -Kontakten sind in Vorbereitung. Es soll auch untersucht werden, ob derartige analoge Kontakte, auf Trägermaterialien wie Messelgur oder Ranasil aufgetragen, bessere Resultate ergeben als die in Abschnitt VI beschriebenen auf diesen Trägermassen aufgesetzten kristallinen $SnO-Cr_2O_3$ -Katalysatoren.

VIII. Aromatisierungsversuche von Naphthen mit Aktivkohle als Träger-Substanz und verschiedenen Katalysatoren.

Durch die Versuche dieser Gruppe wurden verschiedene Katalysatoren auf ihre Eignung als Aromatisierungskontakte geprüft werden; vor allem sollte untersucht werden, welche Zusammensetzungen zum Cr_2O_3 -Kontakt vorteilhaft seien. Als Träger-Substanz diente daher in allen Fällen das gleiche Material, Aktivkohle. Auch 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 $SnO-Cr_2O_3$ -Mischkatalysators erkennen.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Bei der Auswertung dieser Kohleveruche konnten wir die in Abschnitt IV beschriebene Untersuchungsmethode (Jodsahl- 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:

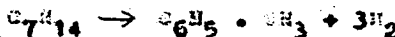
ingesetzte Heptenmenge $590,6 \text{ cm}^3 = 413,0 \text{ g}$ ($\rho_{20} = 0,700$)
 angebrachte Flüssigkeitsmenge $477,0 \text{ cm}^3 = 355,0 \text{ g}$
 $\rho_{20} = 0,744$ Sodmahl = $50,6$
 daraus errechnet sich, wie in Abschnitt IV dieses
 Berichtes erörtert, der Gehalt an Gew. Toluol, Hepten
 und Hepten. Hier ergibt sich s.B.

147,0 Hepten

79,1 Hepten

129,0 Toluol

Nach der Reaktionsgleichung



ergibt sich nun, dass 129,0 g Toluol aus 137,5 g Hepten ent-
 standen 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 umgerech-
 neten Wertschlägen für "Kondensat"- und "Indgas" ergibt sich für
 diesen Versuch:

7,52 g H_2 , 15,70 g C_2H_4 , 2,70 g C_2H_2

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_2H_4 aus Hepten 1,1 g H_2 verbraucht. Von den
 insgesamt entstandenen 18,4 g Kohlenwasserstoffen sind also
 $18,4 - 1,1 = 17,3$ g durch Cracking direkt aus Hepten gebildet
 worden.

Im Wasserstoffbilanz gibt nun ein annehmbar wohl zu-
 treffendes Bild über die Vorgänge im Kontaktraum:

im Indgas vorhanden:	7,52 g H_2
zur Heptanbildung verbraucht:	2,94 g H_2
zur Bildung von C_2H_4 verbraucht:	1,10 g H_2
also insgesamt entstanden:	11,86 g H_2

Bei der Toluolbildung werden
 aber nur entwickelt:

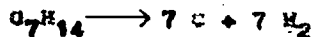
7,52 g H_2

also sind 3,34 g H_2 noch

aus anderen Reaktionen entstanden, s.B. aus einer Zersetzung von
 Hepten zu C und H_2 nach der Gleichung:

000018

- 2 -



Hiernach wären 3,34 g H_2 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"	24,3 g
	<u>401,3 g</u>
Verlust	11,7 g = 2,8 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.

Dies entspricht ca. 78% der theoretisch möglichen Toluolbildung.

Die Zahlen der Tabelle 1 zeigen, dass außer Cr_2O_3 auch andere Kontakte wie Wolframsäure oder auch Fe_2O_3 die Aromatisierung katalysieren. Das hierbei erhaltene Toluol : Gasverhältnis liegt jedoch schlechter als bei den Cr_2O_3 -Kontakten, - beim Fe_2O_3 -Kontakt z.B. bei 53 : 47, Gas und Gasen ent-

hält beim Fe_2O_3 -Kontakt nur 79 Vol.-% H_2 . Man kommt, dass Fe_2O_3 -Kontakte im Gegensatz zu allen übrigen -Kohlekontakten gelb bis braun gefärbte, unangenehm stinkende Flüssigprodukte ergeben.

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

Die Anmischung von Fe_2O_3 zum $ZnO-Cr_2O_3$ -Kontakt verringert nicht nur die Wirksamkeit dieses Katalysators, sondern gibt wie der reine Fe_2O_3 -Kontakt gelbgefärbte Flüssigprodukte. Auch die Mischungen von Co_2O_3 und ThO_2 zu Cr_2O_3 -Kontakten wirken sich nicht besonders vorteilhaft aus. Dagegen ergeben Mischungen von ZnO , CaO und MnO bessere Toluolausbeuten als die reinen Cr_2O_3 -Kontakte. Interessanten aufschluss gibt Figur 18, die die Mischungen der stündlich anfallenden Flüssigprodukte im Verlauf des Versuches darstellt. Man erkennt die Verbesserung der Cr_2O_3 -Kontakte durch Anmischung von CaO , $CaCO_3$, ZnO und die Verschlechterung durch Beigabe von Fe_2O_3 . Die in der 1. Stunde anfallenden Flüssigkeiten hatten folgende Dichten:

Cr_2O_3 , ZnO , Ca	0,845
Cr_2O_3 , ZnO , Ca	0,827
Cr_2O_3 , ZnO	0,805
Cr_2O_3	0,767
Cr_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3	0,742.

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

Das Verhalten der beiden Cr_2O_3 - ZnO -Mischkontakte ist trotz der verschiedenen Herstellungsweise (vgl. Abschnitt 7, c) identisch. Der Lichtabfall im Verlaufe des Versuches ist nicht zu gross und die Anfangswerte der Lichter liegen nicht zu tief. Dieser Mischkontakt wurde daher als "Standardkontakt" für die im nächsten Abschnitt behandelte Versuchereihe gewählt.

IX. Aromatisierungsversuche von Nepten und Neptan mit Aktivkohle als Träger-substanz und Cr_2O_3 - ZnO -Mischkontakt.

Die Einflüsse von Temperatur, Druck, Umsatzmenge, Reinheit des Ausgangsmaterials und Geziel. auf Toluolausbeute.

Stärke der "Cracking" und "Zerwörung", 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 Voluolgehalt der entstehenden Flüssigprodukte.

Da die Lebensdauer der Kontakte, d.h. also die Änderung der Voluolausbeute im Laufe des Versuches - wie später noch gesagt wird - von verschiedenen Faktoren abhängt, sind, um die Beziehung: Temperatur und Druck - Voluolgehalt der Flüssigprodukte zu erkennen, in der Tabelle 4 nur die Anfangswerte für den Voluolgehalt zusammengestellt. Hierzu wurden ferner, um die anderen Faktoren möglichst auszuschalten, nur Versuche zugrunde gelegt, 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	η_{20}	Flüssigprodukte Vol. % Voluol ca.
1 atn	35 ^o C	0,700	7
1 "	375 ^o C	0,710	15
1 "	40 ^o C	0,750	35
1 "	45 ^o C	0,820	75
1 "	470 ^o C	0,835	83
1 "	48 ^o C	0,860	97
<u>Heptan</u>			
1,75 atn	35 ^o C	0,745	32
"	38 ^o C	0,770	46
"	40 ^o C	0,790	57
<u>Heptan</u>			
1 atn	450 ^o C	0,775	50

Es ergibt sich, wie obige Tabelle und Figur 19 zeigen, eine ziemlich klare Beziehung zwischen Temperatur und Toluolansbeute bei Verwendung von Heptan. 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 vom Partialdruck des zu adsorbierenden Bestandteiles berücksichtigt. Man kann also durch Arbeiten bei 1/10 ata die gleiche Ausbeute wie bei Normaldruck schon bei 10°-40° tieferen Temperaturen erreichen.

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

b) Einfluss der Temperatur auf die Aufspaltung von Heptan 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 Aufspaltung des Heptans zu Gasen im Laufe des Versuches mit zunehmender Erwärmung 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 Heptan, gleiche Versuchsdauer). Die Zahlen des Versuches 877, der nach 10, 15 und 20 Stunden ausgewertet wurde, zeigen ebenso wie die Zahlen des Versuches 876 das Abnehmen der Cracking- und der Toluolumsatzung im Verlaufe des Versuches. Aus den Zahlen von 857 und 863 ist zu erkennen, dass die Umsetzung nicht druckabhängig, sondern im wesentlichen nur durch die Temperaturhöhe (bei gleicher Kontaktfrische!) bedingt ist. Es zeigen dann auch die rot gekennzeichneten Zahlen ein ungehört der gasförmigen Kohlenwasserstoffcrackingprodukte von ca. 1 Gew. auf 14 Gew. bei der Temperaturerhöhung von 35° auf 43°.

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 α -chlorierten Kontakten war diese Kohlenstoffbildung schon an der Verfärbung der Kontakte zu erkennen und es gelang hier, die Kontakte durch Oxidation mit Luftsaurestoff 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 H_2 und C 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 Analysenfehler stark auswirken. So erklärt sich, dass die es für die "Kohlenstoffbildung" berechneten Werte nicht auf den aus dem Schüttgewicht hergeleiteten Werten übereinstimmen. Vielmehr ist noch ein Teil der unangewiesenen "Verluste" in Tabelle 6 auf diese Weise gedeckt. Diese "Verlust"zahlen sind sehr unregelmäßig und können wohl zum Teil auch noch durch andere Ursachen, wie Undichtigkeiten der Glasschliffe, Glasfehler und dergl., erklärt werden.

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

Tabelle 7

Versuchs-Nr.	100 cm ³ Kontakt enthalten:	
	aus der H ₂ -Rilanz berechnet	aus dem Schüttge- wicht berechnet
H 66 ⁴⁸ 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	15,0 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 ergibt sich zunächst, dass ähnlich wie die Stärke der Cracking auch die Stärke der Kohlenstoffbildung oder "Zerstörung" im Laufe des Versuches mit zunehmender Freiheit des Kontaktes abnimmt (vgl. die Zahlen für H 77 1-4 und H 76 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 Teuflausbeute sehr verschiedene Ergebnisse hatten, aber bei derselben Temperatur geföhren wurden, haben etwa die gleiche "Zerstörung" (vgl. H 52 und H 66, H 56 und H 63). Im übrigen ist eine Feststellung einer solchen Temperaturabhängigkeit ebenso schwierig wie die Feststellung der in vorigem Abschnitt behandelten Abhängigkeit der Cracking von der Temperatur, da nur Kontakte derselben Frische, d.h. also Versuche mit derselben Ursubstanzmenge, derselben Dauer, demselben Ausgangsprodukt usw. vergleichbare Werte liefern. Hinzu kommt die oben erwähnte Unsicherheit der in Tabelle 6 aufgeführten Werte. Es ist, ganz grob gesehen, jedenfalls ein Abnehmen des Zerstörungsprozentsatzes von ca. 6 % auf ca. 14 Gew. des bereinigten Heptens bei einer Temperatursteigerung von 150° bis auf 170° festzustellen.

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

rauen veredelte Nepten enthält nur nur weniger Biocid-
anteile, von denen die durch Vorreinigung mit Persulfat befreit
werden konnte. Das Nepten dagegen gab bei der Persulfatbehand-
lung keine Verfärbung. Die Bildung von Kohlenstoff oder anderen
Zersetzungsprodukten auf dem Kontakt ist daher auch bei Verwen-
dung von Nepten erheblich kleiner (vgl. die Werte für die Ver-
luste 77 1-2 und 76 1-2 in der Tabelle 6 und in der Tabel-
le 7). Gereinigtes Nepten ergibt annähernd doppelt so lang
aktiv bleibende Kontakte wie ungereinigtes Nepten.

Die Abhängigkeit der Kohlenstoffbildung, von der Inert-
haltigkeit der Produkte im Kontaktraum ist nicht zu bestimmen,
da die tatsächliche Persulfatzeit selbst durch Anwendung von
Taktum/kaum beeinflusst ist. Wie groß überhaupt die Inert-
haltigkeit ist, kann nicht gesagt werden, sie ist jedenfalls
am Anfang des Versuches bei unbelasteten Kontakt recht gross,
dannert es doch nach Beginn des Versuches nahezu 2 Minuten,
euch bei einem 1,4 m langen Rohr mit ca. 30 cm³ Kontakt der
erste Flüssigprodukt anfällt.

Die Lebensdauer des Kontaktes bei verschiedenen
Versuchsbedingungen.

Für die Lebensdauer des Kontaktes ist die Menge der auf-
dem gebildeten Kohlenstoffhaltigen Zersetzungsprodukte von ent-
scheidender Bedeutung. Diese ist ihrerseits wieder abhängig von
der Temperatur, von der Aktivität des Kontaktes, von der Ein-
heit und Isopart des verwendeten Zersetzungsproduktes und natür-
lich von der Abrolzmenge des durchgewaschenen Produktes.

Der gleiche Kontakt wird also bei Verwendung desselben Zer-
setzungsproduktes und ungefähr gleicher Temperatur, also gleich-
em Durchsatz pro Stunde, bei höheren Temperaturen einen
schnelleren Abfall der Aktivität zeigen als bei niedrigeren Tempe-
raturen. Diese Beziehung wird bestätigt durch die Kurven I - IV
der Abb. 2, die die Werten der anfallenden Flüssigprodukte in
Abhängigkeit von der Versuchsdauer darstellen.

Ferner muss der gleiche Kontakt bei Verwendung desselben
Zersetzungsproduktes bei derselben Temperatur einen umso schnelleren
Abfall der Aktivität ergeben, je mehr Substrat sich pro Einheit
der Kontaktmenge umsetzt. Das zeigt ein Vergleich der Kurven
IV und I. Bei dem Versuch der Kurve I wird nämlich statt 20 cm³

43 cm³ Heptan stündlich umgesetzt. In der Korrosionsgeschwindigkeit 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 (40 cm³/h Umsatz).

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

Wie die Kurven X und XI der Abb. 2 zeigen, ist der H_2 -An-
dichkontakt nach etwa 40 Stunden bzw. etwa 60 Stunden
praktisch erschöpft. Die Erhaltung seiner Lebensdauer kann je-
doch durch stufenweise Temperaturerhöhung erreicht werden. Wie
zeigt die Kurve XII des Versuches 179 (vgl. Abb. 21), bei dem
jeweils beim Nachlassen der Aktivität die Temperatur um 10° er-
höht wurde. Durch derartige Erhöhung der Temperatur von 42°
bis auf 52° gelang es, eine recht gute Katalysatorleistung über län-
gere Zeit zu erhalten. Nach der 1. Stunde lag die Katalysatorleistung
noch so wie bei dem entsprechenden Heptanversuch bei 49° noch
15 - 20 Stunden. Bei diesem Versuch 179 wurde ferner mit Beacht
die allmähliche Anfangsaktivität des Kontaktes durch Anheben
bei entsprechend tiefer Temperatur abgezeichnet. Es konnte also
während des ganzen Versuches verhältnismäßig gleichmäßig blei-
bende Katalysatorleistung erreicht werden.

a) Regenerierung der Kontakte:

Für die Brauchbarkeit der Kontakte mit Aktivkohle als Re-
agenzien ist die Frage der Regenerierbarkeit von ausschlaggebender
Bedeutung. Eine Regenerierung der Kontakte, also ein Abstreifen
der gebildeten inaktiven Kohlenstoffprodukte durch Durchblasen
von Luft oder von H_2 - H_2 -Mischgas mit kleinen H_2 -Anteil bei
55°-45° zu erzielen, scheiterten bisher vor allem an apparati-
ven Schwierigkeiten. Es zeigte sich immer, dass die im Vor-
hergehenden liegende Aktivkohle verunreinigt und die dahinter befindliche

Aktivkohle übermalt kann angegriffen wurde. Regenerierungsversuche mit Wasserdampf ergaben bei 300° und erschöpften Kontakten keine Aufbesserung der Aktivität. Der Anteil des mit Wasserdampf bei 400 - 500° zu CO₂ umgesetzten Kohlenstoffes ist zu klein, um größere Kohlenstoffmengen abzubreuen zu. Beim Versuch H₂ wird daher versucht, durch kontinuierlichen Wechsel von Reaktion und Wasserdampfregenerierung (2 1/2 Reaktion, 45 Minuten Wasserdampfbehandlung bei derselben Temperatur, 15 Minuten Wasserstoffbehandlung) bei kleiner Soluolansetzung (durch Arbeiten mit H₂-Trägergas) wenigstens den größten Teil der gebildeten Kohlenstoffhaltigen Zeretzungsprodukte zu verbrennen bzw. zu aktivieren, um so die Versuchsdauer zu verlängern. Dieser Versuch läuft zur Zeit noch. Er ergibt bei langsamer Temperatursteigerung von 400° bis auf 495° jetzt nach über 200 Stunden eine nur wenig kleinere Soluolansetzung als anfangs.

Ältere Regenerierungsversuche, die mit H₂ 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 Nitrogen.

1) Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse der Regenerierungsversuche mit auf Aktivkohle aufgetragenen Sn-Br₂-Kontakt.

Bei Temperaturen zwischen 150° und 300° gibt der auf Aktivkohle aufgetragene Sn-Br₂-Kontakt je nach Zahl der anderen Versuchsbedingungen mit Heptan und Heptan ein flüssiges Produkt mit 10 bis praktisch 100 Vol. Toluol. Heptan lässt sich schwerer aromatisieren als Heptan. Zugabe von Wasserstoffträgergas erniedrigt ebenfalls die Soluolansetzung. Bei Reaktion von ca. 1.1 g/g lässt sich bei sonst gleichen Versuchsbedingungen die gleiche Ausbeute schon bei 1 - 40° tieferen Temperaturen erzielen.

Die Aufspaltung des Heptans 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 Erzeugnissen auf der Kontaktoberfläche ist ebenfalls temperaturabhängig. Doch spielen hier auch andere Faktoren, vor allem die Reinheit des verwendeten Ausgangsproduktes, eine entscheidende Rolle. Die Verteilung der abgeschiedenen Kohlenstoffmenge geschieht wohl am exaktesten durch Schüttgewichtbestimmungen. Die Zahlen der Tabelle 6 sind auf andere Weise berechnet und geben etwas zu niedrige Werte. Liest man die richtigen Angaben an, so erhöht sich der "Gas + C"-Anteil und man erhält ein Toluiol : Gasverhältnis statt von ca. 75 : 25 von ca. 70 : 30. So ergibt z.B. der 12 Stunden geführte Versuch 27 folgende Werte:

	Berechnet aus die Angaben der Tabelle 6	Berechnet auf Grund der aus der Schüttgewichtbestimmung erhaltenen Kohlenstoffmenge
Ges. C-Umwandlung und zwar zu Gew. Toluiol	44	45
Ges. Gas + C	75	73
	25	27

Diese Zahlen sind berechnet ohne Berücksichtigung der ungelösten Verluste über die auf Seite 27 gesprochen wurde.

Das Toluiol - Gasverhältnis von ca. 70 : 30 bleibt bei verschiedenen "Umwandlungsprozentsätzen" ziemlich konstant, da die Temperaturabhängigkeit der "Crackung" und der "Zersetzung" nicht so gross ist wie die Temperaturabhängigkeit der Toluiolbildung. Man kann daher eine gewünschte hohe Toluiolmenge bei einmaligen 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 einmaligen Durchsatz nicht zu gross zu wählen und ähnlich wie bei technischen Crackprozessen die gewünschte Gesamtumsetzung durch mehrfachen Durchsatz zu erreichen.

Es bei den Frosttiefenversuchen mit auf Aktivkohle aufgetragenem Ca - F_2 - Kontakt anfallende Fluorprodukt ist

vollkommen farblos und enthält praktisch nur Hepten, Hepten bzw. Toluol (vgl. Seite 7 dieses Berichts!).

Der Kontakt hat nicht nur aromatisierende, also zunächst dehydrierende, sondern auch a. V. hydrierende Wirkung. Es stellt sich ein Hepten - Heptan - Gleichgewicht ein: bei Verwendung von Hepten werden 70 - 80 % des Heptens zu Heptan hydriert; bei Verwendung von Heptan bildet sich 10-20 % Hepten. Das aus Hepten gebildete Kratgas enthält zur Hauptsache gedörrte Kohlenwasserstoffe.

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

Über 120 g Aktivkohle mit 13 g Cr_2O_3 und 14 g FeO 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

Handwritten signature

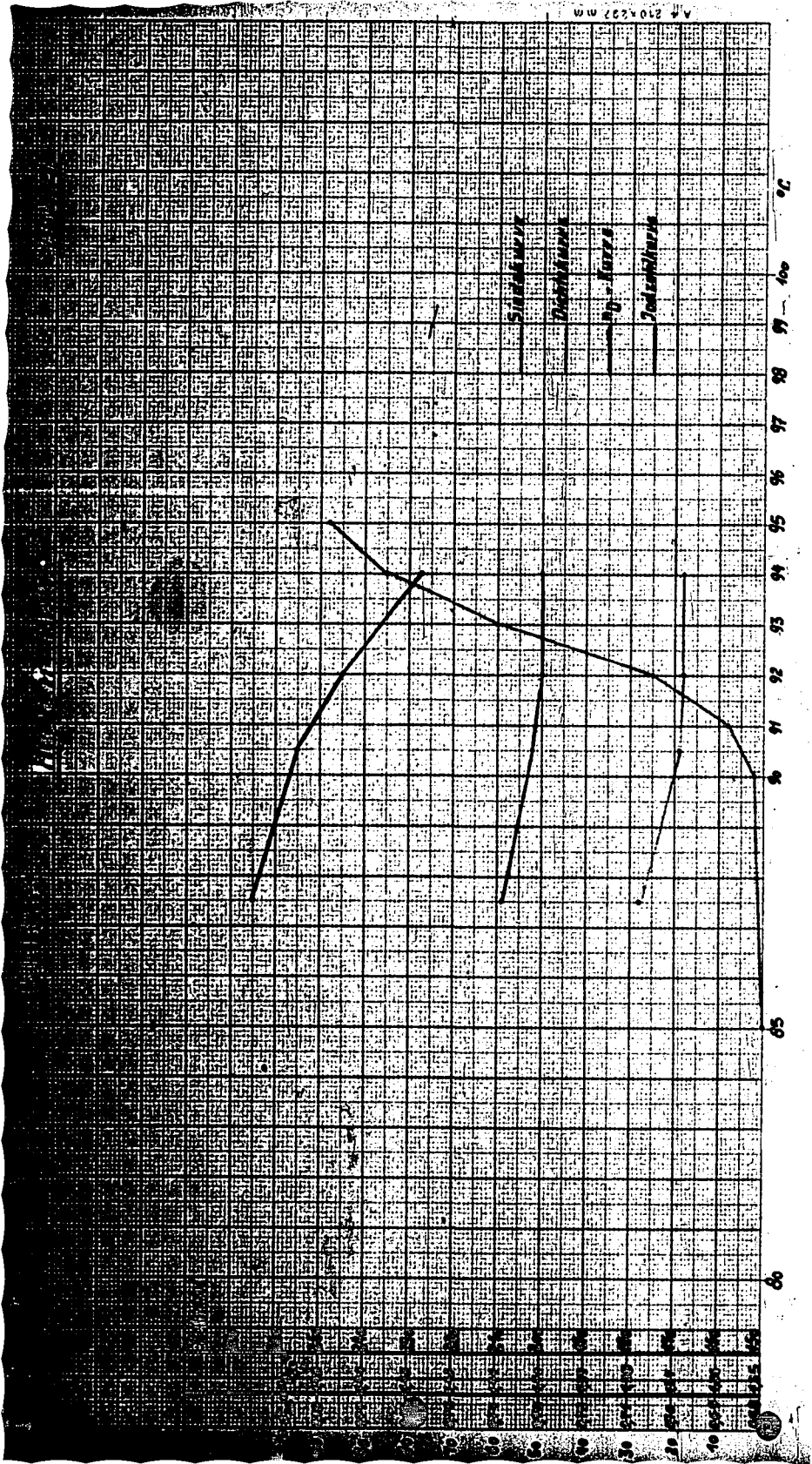
Versuchs-Nr.	N ₂₈	N ₃₁	N ₃₂	N ₃₅	N ₃₇	N ₄₃	N ₄₈	N ₄₉
Kontakt Nr.	K ₉	K ₁₇	K ₁₈	K ₁₉	K ₂₃	K ₂₅	K ₂₆	K ₂₈
Katalysator	ZnO Cr ₂ O ₃	ZnO Cr ₂ O ₃	ZnO Cr ₂ O ₃	ZnO Cr ₂ O ₃	ZnO Cr ₂ O ₃	ZnO Cr ₂ O ₃	ZnO Cr ₂ O ₃	ZnO Cr ₂ O ₃
Tüngername	Silica-stein gel	Silica-stein gel	Ton	Stärke-mel	Granu-ail un-rein	Granu-ail un-rein	Granu-ail un-rein	Arbon
1cc cm ³ Kontakt enthält	g Cr ₂ O ₃ g ZnO	7,7 0,2	4,3 4,6	6,3 6,9	6,9 7,1	4,5 4,0	7,3 7,7	9,0 9,5
Wasser 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
Wasserdampf 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
Kinsetzprodukt 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	2,727	2,732	2,732	2,720	2,725	2,725	2,722	2,725
Jedzahl	167	175	174	188	197	174	140	165
Gehaltszusammensetzung	Vol% H ₂	89	84	80	88	87	85	89
	" C ₂ H ₄	3	6	6	3	11	14	3
	" C ₂ H ₆	0	10	14	9	16	11	8
Flüssigprodukte	91	80	(95)	86	86	89	87	90
gasförmige Produkte	3	5	(7)	3	12	5	4	5
Verluste	6	15	7	11	2	6	9	5
Ohne Verlust gerechnet:								
Gew. Flüssigkeit	97	94	95	97	89	95	96	95
" Gas	3	6	7	3	12	5	4	5

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

000030 Imbertium B.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Vorname No.	K ₂₆	K ₂₇	K ₂₈	K ₂₉	K ₃₀	K ₃₁	K ₃₂	K ₃₃	K ₃₄	K ₃₅	K ₃₆	K ₃₇	K ₃₈	K ₃₉	K ₄₀
Wendehls Nr.	K ₆	K ₇	K ₈	K ₉	K ₁₀	K ₁₁	K ₁₂	K ₁₃	K ₁₄	K ₁₅	K ₁₆	K ₁₇	K ₁₈	K ₁₉	K ₂₀
Wendehls Nr.	K ₂₁	K ₂₂	K ₂₃	K ₂₄	K ₂₅	K ₂₆	K ₂₇	K ₂₈	K ₂₉	K ₃₀	K ₃₁	K ₃₂	K ₃₃	K ₃₄	K ₃₅
Wendehls Nr.	K ₃₆	K ₃₇	K ₃₈	K ₃₉	K ₄₀	K ₄₁	K ₄₂	K ₄₃	K ₄₄	K ₄₅	K ₄₆	K ₄₇	K ₄₈	K ₄₉	K ₅₀
Wendehls Nr.	K ₅₁	K ₅₂	K ₅₃	K ₅₄	K ₅₅	K ₅₆	K ₅₇	K ₅₈	K ₅₉	K ₆₀	K ₆₁	K ₆₂	K ₆₃	K ₆₄	K ₆₅
Wendehls Nr.	K ₆₆	K ₆₇	K ₆₈	K ₆₉	K ₇₀	K ₇₁	K ₇₂	K ₇₃	K ₇₄	K ₇₅	K ₇₆	K ₇₇	K ₇₈	K ₇₉	K ₈₀
Wendehls Nr.	K ₈₁	K ₈₂	K ₈₃	K ₈₄	K ₈₅	K ₈₆	K ₈₇	K ₈₈	K ₈₉	K ₉₀	K ₉₁	K ₉₂	K ₉₃	K ₉₄	K ₉₅
Wendehls Nr.	K ₉₆	K ₉₇	K ₉₈	K ₉₉	K ₁₀₀	K ₁₀₁	K ₁₀₂	K ₁₀₃	K ₁₀₄	K ₁₀₅	K ₁₀₆	K ₁₀₇	K ₁₀₈	K ₁₀₉	K ₁₁₀
Wendehls Nr.	K ₁₁₁	K ₁₁₂	K ₁₁₃	K ₁₁₄	K ₁₁₅	K ₁₁₆	K ₁₁₇	K ₁₁₈	K ₁₁₉	K ₁₂₀	K ₁₂₁	K ₁₂₂	K ₁₂₃	K ₁₂₄	K ₁₂₅
Wendehls Nr.	K ₁₂₆	K ₁₂₇	K ₁₂₈	K ₁₂₉	K ₁₃₀	K ₁₃₁	K ₁₃₂	K ₁₃₃	K ₁₃₄	K ₁₃₅	K ₁₃₆	K ₁₃₇	K ₁₃₈	K ₁₃₉	K ₁₄₀
Wendehls Nr.	K ₁₄₁	K ₁₄₂	K ₁₄₃	K ₁₄₄	K ₁₄₅	K ₁₄₆	K ₁₄₇	K ₁₄₈	K ₁₄₉	K ₁₅₀	K ₁₅₁	K ₁₅₂	K ₁₅₃	K ₁₅₄	K ₁₅₅
Wendehls Nr.	K ₁₅₆	K ₁₅₇	K ₁₅₈	K ₁₅₉	K ₁₆₀	K ₁₆₁	K ₁₆₂	K ₁₆₃	K ₁₆₄	K ₁₆₅	K ₁₆₆	K ₁₆₇	K ₁₆₈	K ₁₆₉	K ₁₇₀
Wendehls Nr.	K ₁₇₁	K ₁₇₂	K ₁₇₃	K ₁₇₄	K ₁₇₅	K ₁₇₆	K ₁₇₇	K ₁₇₈	K ₁₇₉	K ₁₈₀	K ₁₈₁	K ₁₈₂	K ₁₈₃	K ₁₈₄	K ₁₈₅
Wendehls Nr.	K ₁₈₆	K ₁₈₇	K ₁₈₈	K ₁₈₉	K ₁₉₀	K ₁₉₁	K ₁₉₂	K ₁₉₃	K ₁₉₄	K ₁₉₅	K ₁₉₆	K ₁₉₇	K ₁₉₈	K ₁₉₉	K ₂₀₀
Wendehls Nr.	K ₂₀₁	K ₂₀₂	K ₂₀₃	K ₂₀₄	K ₂₀₅	K ₂₀₆	K ₂₀₇	K ₂₀₈	K ₂₀₉	K ₂₁₀	K ₂₁₁	K ₂₁₂	K ₂₁₃	K ₂₁₄	K ₂₁₅
Wendehls Nr.	K ₂₁₆	K ₂₁₇	K ₂₁₈	K ₂₁₉	K ₂₂₀	K ₂₂₁	K ₂₂₂	K ₂₂₃	K ₂₂₄	K ₂₂₅	K ₂₂₆	K ₂₂₇	K ₂₂₈	K ₂₂₉	K ₂₃₀
Wendehls Nr.	K ₂₃₁	K ₂₃₂	K ₂₃₃	K ₂₃₄	K ₂₃₅	K ₂₃₆	K ₂₃₇	K ₂₃₈	K ₂₃₉	K ₂₄₀	K ₂₄₁	K ₂₄₂	K ₂₄₃	K ₂₄₄	K ₂₄₅
Wendehls Nr.	K ₂₄₆	K ₂₄₇	K ₂₄₈	K ₂₄₉	K ₂₅₀	K ₂₅₁	K ₂₅₂	K ₂₅₃	K ₂₅₄	K ₂₅₅	K ₂₅₆	K ₂₅₇	K ₂₅₈	K ₂₅₉	K ₂₆₀
Wendehls Nr.	K ₂₆₁	K ₂₆₂	K ₂₆₃	K ₂₆₄	K ₂₆₅	K ₂₆₆	K ₂₆₇	K ₂₆₈	K ₂₆₉	K ₂₇₀	K ₂₇₁	K ₂₇₂	K ₂₇₃	K ₂₇₄	K ₂₇₅
Wendehls Nr.	K ₂₇₆	K ₂₇₇	K ₂₇₈	K ₂₇₉	K ₂₈₀	K ₂₈₁	K ₂₈₂	K ₂₈₃	K ₂₈₄	K ₂₈₅	K ₂₈₆	K ₂₈₇	K ₂₈₈	K ₂₈₉	K ₂₉₀
Wendehls Nr.	K ₂₉₁	K ₂₉₂	K ₂₉₃	K ₂₉₄	K ₂₉₅	K ₂₉₆	K ₂₉₇	K ₂₉₈	K ₂₉₉	K ₃₀₀	K ₃₀₁	K ₃₀₂	K ₃₀₃	K ₃₀₄	K ₃₀₅
Wendehls Nr.	K ₃₀₆	K ₃₀₇	K ₃₀₈	K ₃₀₉	K ₃₁₀	K ₃₁₁	K ₃₁₂	K ₃₁₃	K ₃₁₄	K ₃₁₅	K ₃₁₆	K ₃₁₇	K ₃₁₈	K ₃₁₉	K ₃₂₀
Wendehls Nr.	K ₃₂₁	K ₃₂₂	K ₃₂₃	K ₃₂₄	K ₃₂₅	K ₃₂₆	K ₃₂₇	K ₃₂₈	K ₃₂₉	K ₃₃₀	K ₃₃₁	K ₃₃₂	K ₃₃₃	K ₃₃₄	K ₃₃₅
Wendehls Nr.	K ₃₃₆	K ₃₃₇	K ₃₃₈	K ₃₃₉	K ₃₄₀	K ₃₄₁	K ₃₄₂	K ₃₄₃	K ₃₄₄	K ₃₄₅	K ₃₄₆	K ₃₄₇	K ₃₄₈	K ₃₄₉	K ₃₅₀
Wendehls Nr.	K ₃₅₁	K ₃₅₂	K ₃₅₃	K ₃₅₄	K ₃₅₅	K ₃₅₆	K ₃₅₇	K ₃₅₈	K ₃₅₉	K ₃₆₀	K ₃₆₁	K ₃₆₂	K ₃₆₃	K ₃₆₄	K ₃₆₅
Wendehls Nr.	K ₃₆₆	K ₃₆₇	K ₃₆₈	K ₃₆₉	K ₃₇₀	K ₃₇₁	K ₃₇₂	K ₃₇₃	K ₃₇₄	K ₃₇₅	K ₃₇₆	K ₃₇₇	K ₃₇₈	K ₃₇₉	K ₃₈₀
Wendehls Nr.	K ₃₈₁	K ₃₈₂	K ₃₈₃	K ₃₈₄	K ₃₈₅	K ₃₈₆	K ₃₈₇	K ₃₈₈	K ₃₈₉	K ₃₉₀	K ₃₉₁	K ₃₉₂	K ₃₉₃	K ₃₉₄	K ₃₉₅
Wendehls Nr.	K ₃₉₆	K ₃₉₇	K ₃₉₈	K ₃₉₉	K ₄₀₀	K ₄₀₁	K ₄₀₂	K ₄₀₃	K ₄₀₄	K ₄₀₅	K ₄₀₆	K ₄₀₇	K ₄₀₈	K ₄₀₉	K ₄₁₀
Wendehls Nr.	K ₄₁₁	K ₄₁₂	K ₄₁₃	K ₄₁₄	K ₄₁₅	K ₄₁₆	K ₄₁₇	K ₄₁₈	K ₄₁₉	K ₄₂₀	K ₄₂₁	K ₄₂₂	K ₄₂₃	K ₄₂₄	K ₄₂₅
Wendehls Nr.	K ₄₂₆	K ₄₂₇	K ₄₂₈	K ₄₂₉	K ₄₃₀	K ₄₃₁	K ₄₃₂	K ₄₃₃	K ₄₃₄	K ₄₃₅	K ₄₃₆	K ₄₃₇	K ₄₃₈	K ₄₃₉	K ₄₄₀
Wendehls Nr.	K ₄₄₁	K ₄₄₂	K ₄₄₃	K ₄₄₄	K ₄₄₅	K ₄₄₆	K ₄₄₇	K ₄₄₈	K ₄₄₉	K ₄₅₀	K ₄₅₁	K ₄₅₂	K ₄₅₃	K ₄₅₄	K ₄₅₅
Wendehls Nr.	K ₄₅₆	K ₄₅₇	K ₄₅₈	K ₄₅₉	K ₄₆₀	K ₄₆₁	K ₄₆₂	K ₄₆₃	K ₄₆₄	K ₄₆₅	K ₄₆₆	K ₄₆₇	K ₄₆₈	K ₄₆₉	K ₄₇₀
Wendehls Nr.	K ₄₇₁	K ₄₇₂	K ₄₇₃	K ₄₇₄	K ₄₇₅	K ₄₇₆	K ₄₇₇	K ₄₇₈	K ₄₇₉	K ₄₈₀	K ₄₈₁	K ₄₈₂	K ₄₈₃	K ₄₈₄	K ₄₈₅
Wendehls Nr.	K ₄₈₆	K ₄₈₇	K ₄₈₈	K ₄₈₉	K ₄₉₀	K ₄₉₁	K ₄₉₂	K ₄₉₃	K ₄₉₄	K ₄₉₅	K ₄₉₆	K ₄₉₇	K ₄₉₈	K ₄₉₉	K ₅₀₀
Wendehls Nr.	K ₅₀₁	K ₅₀₂	K ₅₀₃	K ₅₀₄	K ₅₀₅	K ₅₀₆	K ₅₀₇	K ₅₀₈	K ₅₀₉	K ₅₁₀	K ₅₁₁	K ₅₁₂	K ₅₁₃	K ₅₁₄	K ₅₁₅
Wendehls Nr.	K ₅₁₆	K ₅₁₇	K ₅₁₈	K ₅₁₉	K ₅₂₀	K ₅₂₁	K ₅₂₂	K ₅₂₃	K ₅₂₄	K ₅₂₅	K ₅₂₆	K ₅₂₇	K ₅₂₈	K ₅₂₉	K ₅₃₀
Wendehls Nr.	K ₅₃₁	K ₅₃₂	K ₅₃₃	K ₅₃₄	K ₅₃₅	K ₅₃₆	K ₅₃₇	K ₅₃₈	K ₅₃₉	K ₅₄₀	K ₅₄₁	K ₅₄₂	K ₅₄₃	K ₅₄₄	K ₅₄₅
Wendehls Nr.	K ₅₄₆	K ₅₄₇	K ₅₄₈	K ₅₄₉	K ₅₅₀	K ₅₅₁	K ₅₅₂	K ₅₅₃	K ₅₅₄	K ₅₅₅	K ₅₅₆	K ₅₅₇	K ₅₅₈	K ₅₅₉	K ₅₆₀
Wendehls Nr.	K ₅₆₁	K ₅₆₂	K ₅₆₃	K ₅₆₄	K ₅₆₅	K ₅₆₆	K ₅₆₇	K ₅₆₈	K ₅₆₉	K ₅₇₀	K ₅₇₁	K ₅₇₂	K ₅₇₃	K ₅₇₄	K ₅₇₅
Wendehls Nr.	K ₅₇₆	K ₅₇₇	K ₅₇₈	K ₅₇₉	K ₅₈₀	K ₅₈₁	K ₅₈₂	K ₅₈₃	K ₅₈₄	K ₅₈₅	K ₅₈₆	K ₅₈₇	K ₅₈₈	K ₅₈₉	K ₅₉₀
Wendehls Nr.	K ₅₉₁	K ₅₉₂	K ₅₉₃	K ₅₉₄	K ₅₉₅	K ₅₉₆	K ₅₉₇	K ₅₉₈	K ₅₉₉	K ₆₀₀	K ₆₀₁	K ₆₀₂	K ₆₀₃	K ₆₀₄	K ₆₀₅
Wendehls Nr.	K ₆₀₆	K ₆₀₇	K ₆₀₈	K ₆₀₉	K ₆₁₀	K ₆₁₁	K ₆₁₂	K ₆₁₃	K ₆₁₄	K ₆₁₅	K ₆₁₆	K ₆₁₇	K ₆₁₈	K ₆₁₉	K ₆₂₀
Wendehls Nr.	K ₆₂₁	K ₆₂₂	K ₆₂₃	K ₆₂₄	K ₆₂₅	K ₆₂₆	K ₆₂₇	K ₆₂₈	K ₆₂₉	K ₆₃₀	K ₆₃₁	K ₆₃₂	K ₆₃₃	K ₆₃₄	K ₆₃₅
Wendehls Nr.	K ₆₃₆	K ₆₃₇	K ₆₃₈	K ₆₃₉	K ₆₄₀	K ₆₄₁	K ₆₄₂	K ₆₄₃	K ₆₄₄	K ₆₄₅	K ₆₄₆	K ₆₄₇	K ₆₄₈	K ₆₄₉	K ₆₅₀
Wendehls Nr.	K ₆₅₁	K ₆₅₂	K ₆₅₃	K ₆₅₄	K ₆₅₅	K ₆₅₆	K ₆₅₇	K ₆₅₈	K ₆₅₉	K ₆₆₀	K ₆₆₁	K ₆₆₂	K ₆₆₃	K ₆₆₄	K ₆₆₅
Wendehls Nr.	K ₆₆₆	K ₆₆₇	K ₆₆₈	K ₆₆₉	K ₆₇₀	K ₆₇₁	K ₆₇₂	K ₆₇₃	K ₆₇₄	K ₆₇₅	K ₆₇₆	K ₆₇₇	K ₆₇₈	K ₆₇₉	K ₆₈₀
Wendehls Nr.	K ₆₈₁	K ₆₈₂	K ₆₈₃	K ₆₈₄	K ₆₈₅	K ₆₈₆	K ₆₈₇	K ₆₈₈	K ₆₈₉	K ₆₉₀	K ₆₉₁	K ₆₉₂	K ₆₉₃	K ₆₉₄	K ₆₉₅
Wendehls Nr.	K ₆₉₆	K ₆₉₇	K ₆₉₈	K ₆₉₉	K ₇₀₀	K ₇₀₁	K ₇₀₂	K ₇₀₃	K ₇₀₄	K ₇₀₅	K ₇₀₆	K ₇₀₇	K ₇₀₈	K ₇₀₉	K ₇₁₀
Wendehls Nr.	K ₇₁₁	K ₇₁₂	K ₇₁₃	K ₇₁₄	K ₇₁₅	K ₇₁₆	K ₇₁₇	K ₇₁₈	K ₇₁₉	K ₇₂₀	K ₇₂₁	K ₇₂₂	K ₇₂₃	K ₇₂₄	K ₇₂₅
Wendehls Nr.	K ₇₂₆	K ₇₂₇	K ₇₂₈	K ₇₂₉	K ₇₃₀	K ₇₃₁	K ₇₃₂	K ₇₃₃	K ₇₃₄	K ₇₃₅	K ₇₃₆	K ₇₃₇	K ₇₃₈	K ₇₃₉	K ₇₄₀
Wendehls Nr.	K ₇₄₁	K ₇₄₂	K ₇₄₃	K ₇₄₄	K ₇₄₅	K ₇₄₆	K ₇₄₇	K ₇₄₈	K ₇₄₉	K ₇₅₀	K ₇₅₁	K ₇₅₂	K ₇₅₃	K ₇₅₄	K ₇₅₅
Wendehls Nr.	K ₇₅₆	K ₇₅₇	K ₇₅₈	K ₇₅₉	K ₇₆₀	K ₇₆₁	K ₇₆₂	K ₇₆₃	K ₇₆₄	K ₇₆₅	K ₇₆₆	K ₇₆₇	K ₇₆₈	K ₇₆₉	K ₇₇₀
Wendehls Nr.	K ₇₇₁	K ₇₇₂	K ₇₇₃	K ₇₇₄	K ₇₇₅	K ₇₇₆	K ₇₇₇	K ₇₇₈	K ₇₇₉	K ₇₈₀	K ₇₈₁	K ₇₈₂	K ₇₈₃	K ₇₈₄	K ₇₈₅
Wendehls Nr.	K ₇₈₆	K ₇₈₇	K ₇₈₈	K ₇₈₉	K ₇₉₀	K ₇₉₁	K ₇₉₂	K ₇₉₃	K ₇₉₄	K ₇₉₅	K ₇₉₆	K ₇₉₇	K ₇₉₈	K ₇₉₉	K ₈₀₀



86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101

000034

Haupten Nr. 8

Abb. 8

Verbrauch

270

270

270

270

270

270

270

270

270

270

270

270

270

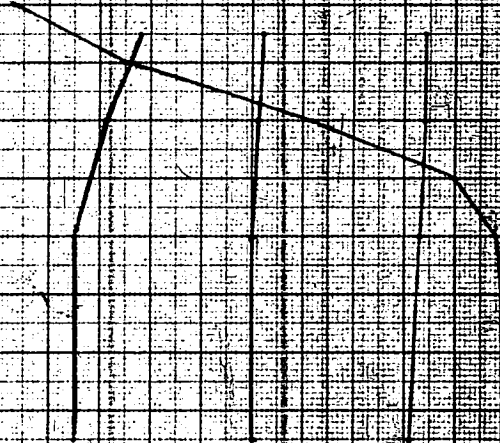
84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 02

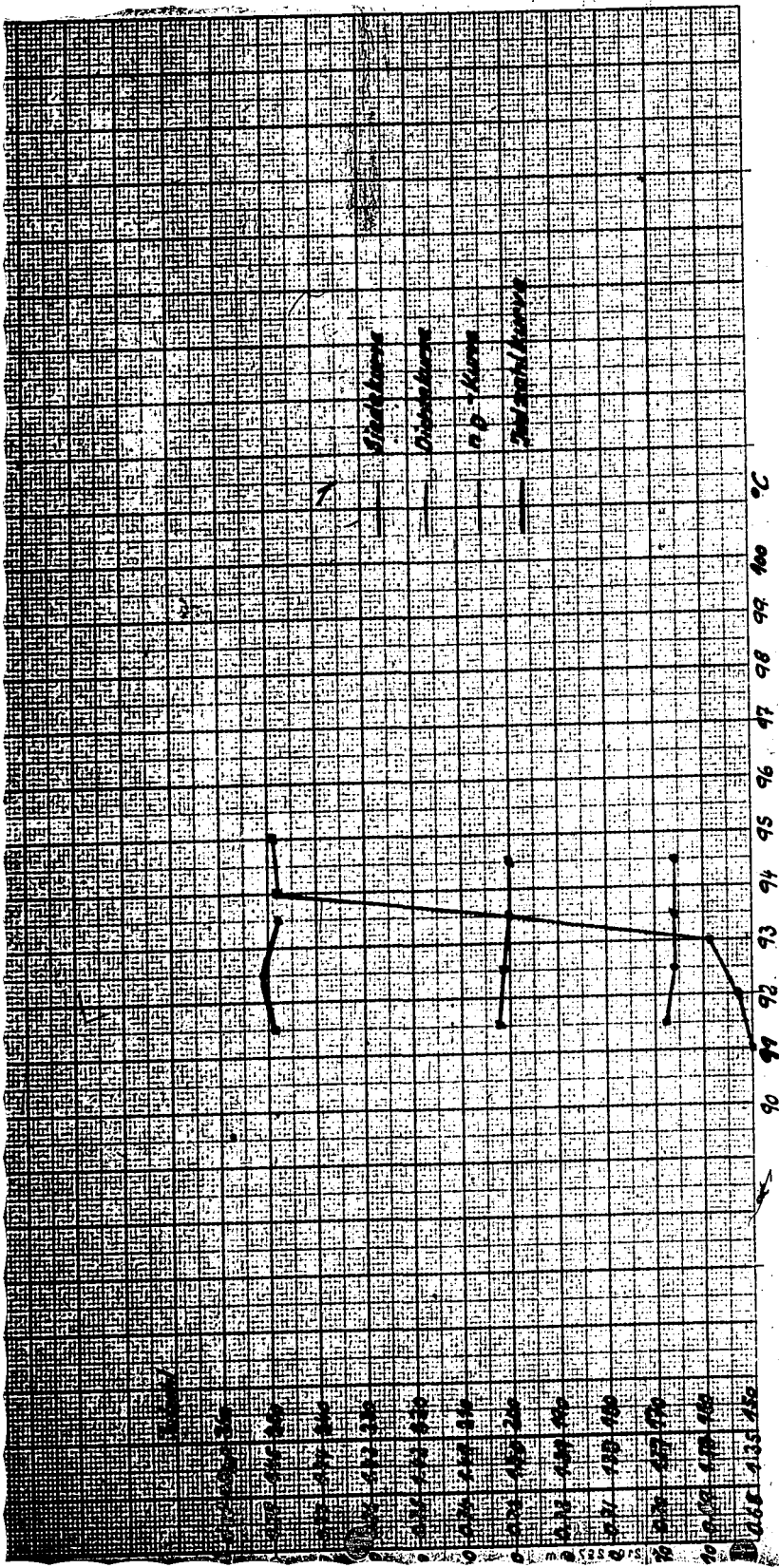
Siedkurve

Dampfdruck

Wasserdampf

Luftdruck





Z. 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100

150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0

000036

Heplan

Abb. 4

106
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0

Siedkurve
Dichtkurve
V.D. Kurve



80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000

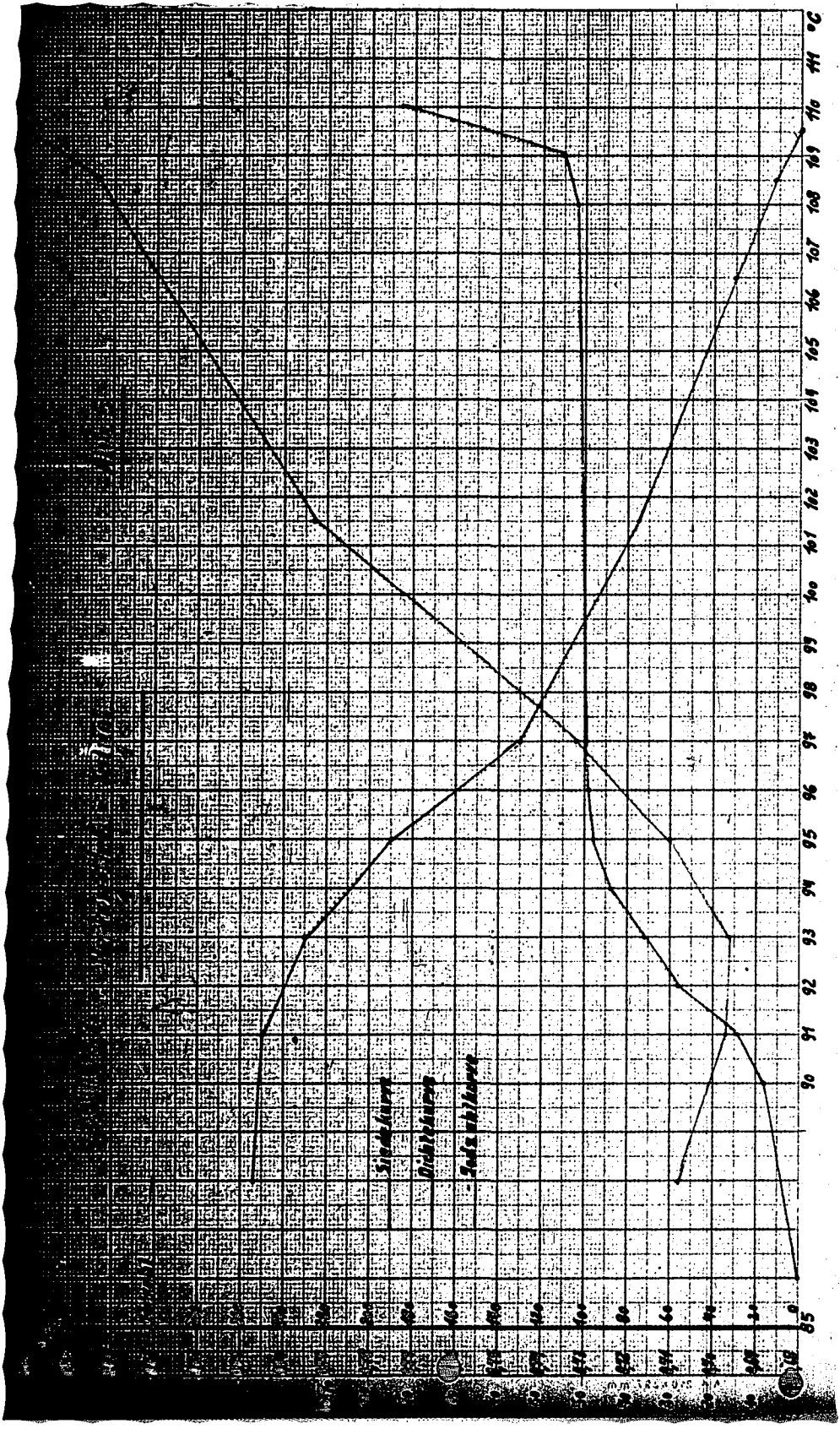
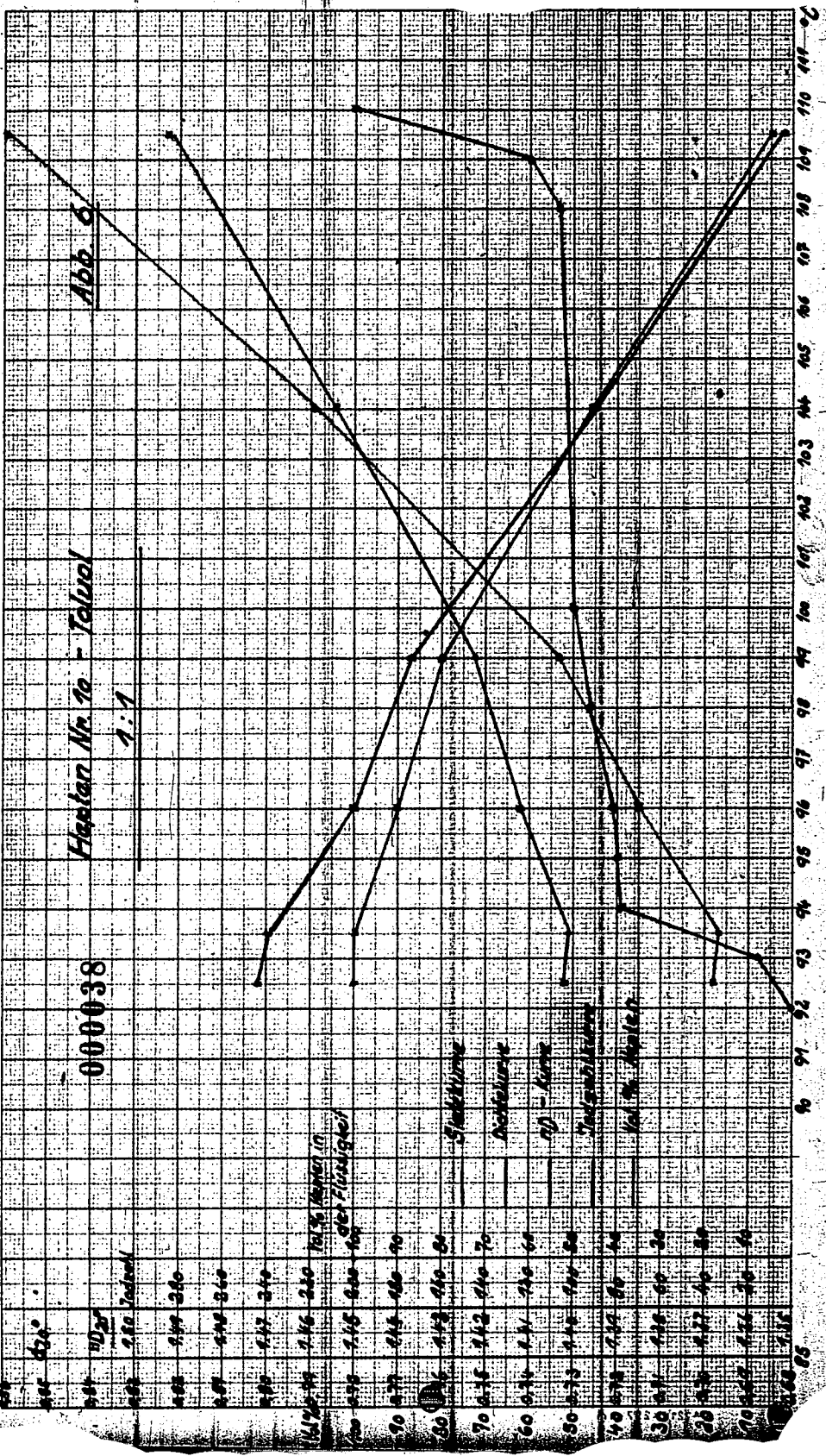


Abb. 6

Heptan Nr. 70 - Toluol

1:1

000038



100g 1600
100g 1650
100g 1700
100g 1750
100g 1800
100g 1850
100g 1900
100g 1950
100g 2000

100g 2050
100g 2100
100g 2150
100g 2200
100g 2250
100g 2300
100g 2350
100g 2400
100g 2450
100g 2500

100g 2550
100g 2600
100g 2650
100g 2700
100g 2750
100g 2800
100g 2850
100g 2900
100g 2950
100g 3000

100g 3050
100g 3100
100g 3150
100g 3200
100g 3250
100g 3300
100g 3350
100g 3400
100g 3450
100g 3500

100g 3550
100g 3600
100g 3650
100g 3700
100g 3750
100g 3800
100g 3850
100g 3900
100g 3950
100g 4000

100g 4050
100g 4100
100g 4150
100g 4200
100g 4250
100g 4300
100g 4350
100g 4400
100g 4450
100g 4500

100g 4550
100g 4600
100g 4650
100g 4700
100g 4750
100g 4800
100g 4850
100g 4900
100g 4950
100g 5000

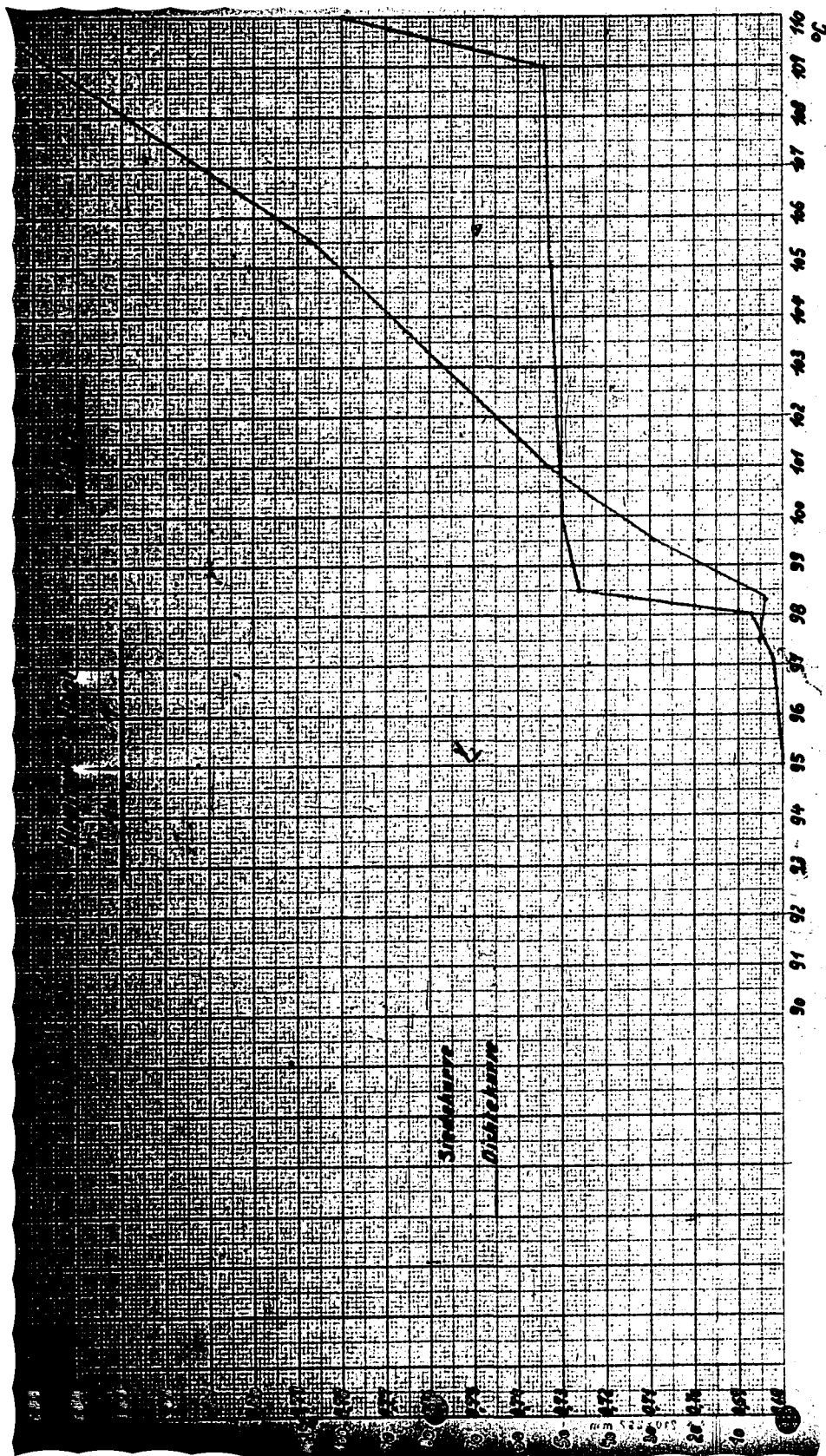
100g 5050
100g 5100
100g 5150
100g 5200
100g 5250
100g 5300
100g 5350
100g 5400
100g 5450
100g 5500

100g 5550
100g 5600
100g 5650
100g 5700
100g 5750
100g 5800
100g 5850
100g 5900
100g 5950
100g 6000

100g 6050
100g 6100
100g 6150
100g 6200
100g 6250
100g 6300
100g 6350
100g 6400
100g 6450
100g 6500

100g 6550
100g 6600
100g 6650
100g 6700
100g 6750
100g 6800
100g 6850
100g 6900
100g 6950
100g 7000

100g 7050
100g 7100
100g 7150
100g 7200
100g 7250
100g 7300
100g 7350
100g 7400
100g 7450
100g 7500



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

Sindolure
Dialdehyd

Abb. 3

Heptan - Hepton

1 : 1

000040

Suchzahl

34

24

34

24

14

14

14

14

14

14

14

14

14

14

14

101%

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

100

100

100

100 °C

99

98

97

96

95

94

93

92

91

90

89

88

87

86

85

84

83

82

81

80

79

78

77

76

75

74

73

72

71

70

69

68

67

66

65

64

63

62

61

60

59

58

57

56

55

54

53

52

51

50

49

48

47

46

45

44

43

42

41

40

39

38

37

36

35

34

33

32

31

30

29

28

27

26

25

24

23

22

21

20

19

18

17

16

15

14

13

12

11

10

9

8

7

6

5

4

3

2

1

0

-1

-2

-3

-4

-5

-6

-7

-8

-9

-10

-11

-12

-13

-14

-15

-16

-17

-18

-19

-20

-21

-22

-23

-24

-25

-26

-27

-28

-29

-30

-31

-32

-33

-34

-35

-36

-37

-38

-39

-40

-41

-42

-43

-44

-45

-46

-47

-48

-49

-50

-51

-52

-53

-54

-55

-56

-57

-58

-59

-60

-61

-62

-63

-64

-65

-66

-67

-68

-69

-70

-71

-72

-73

-74

-75

-76

-77

-78

-79

-80

-81

-82

-83

-84

-85

-86

-87

-88

-89

-90

-91

-92

-93

-94

-95

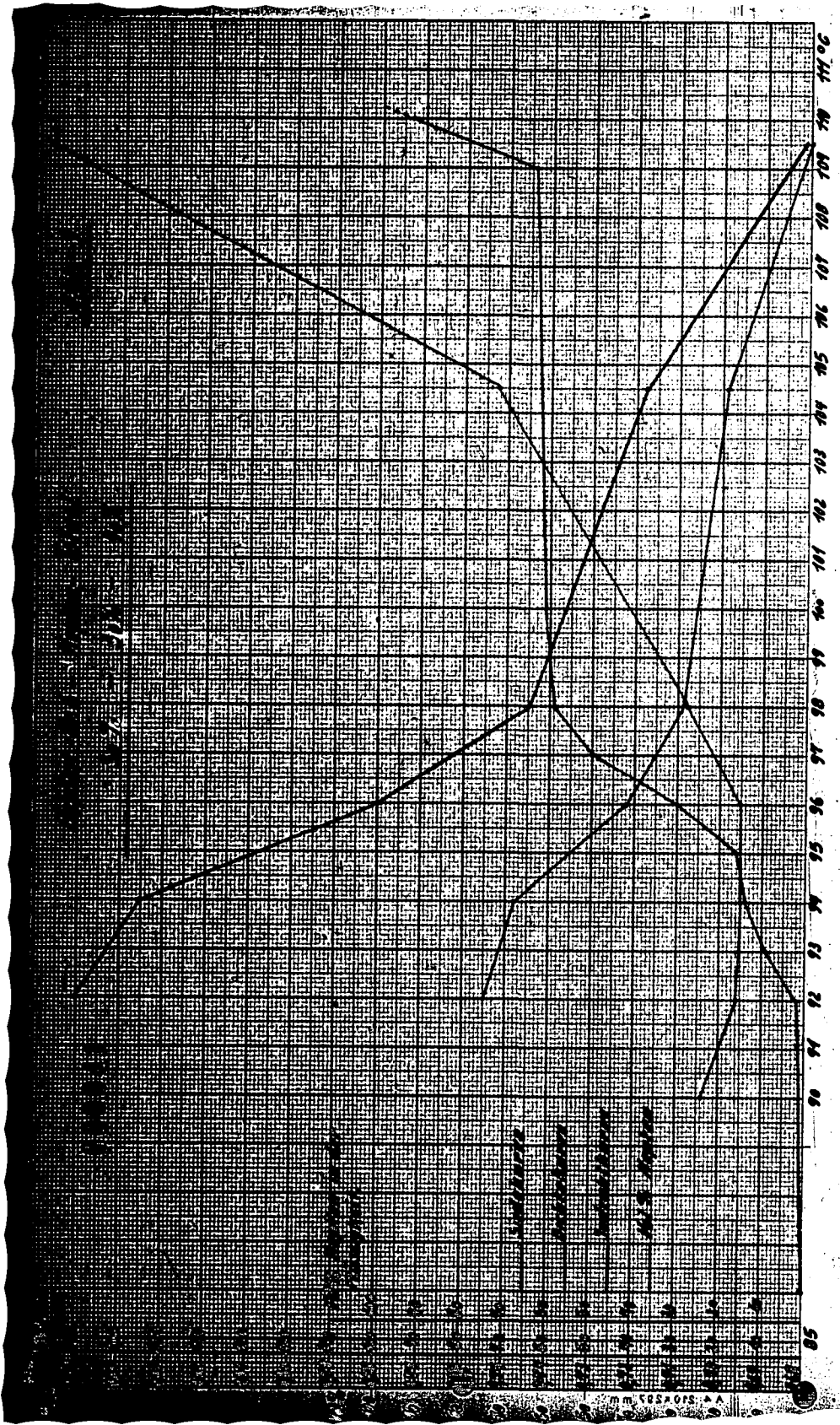
-96

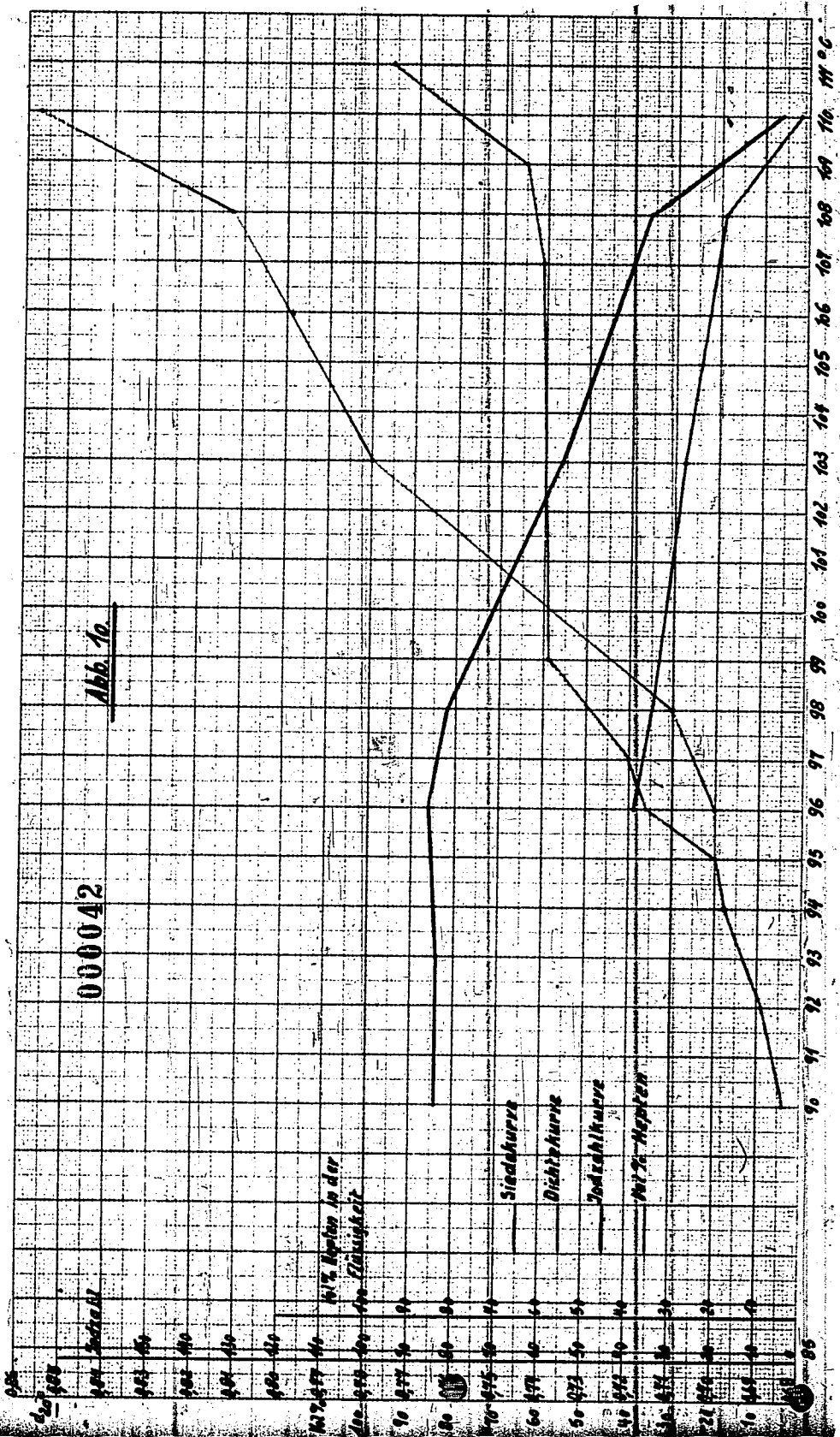
-97

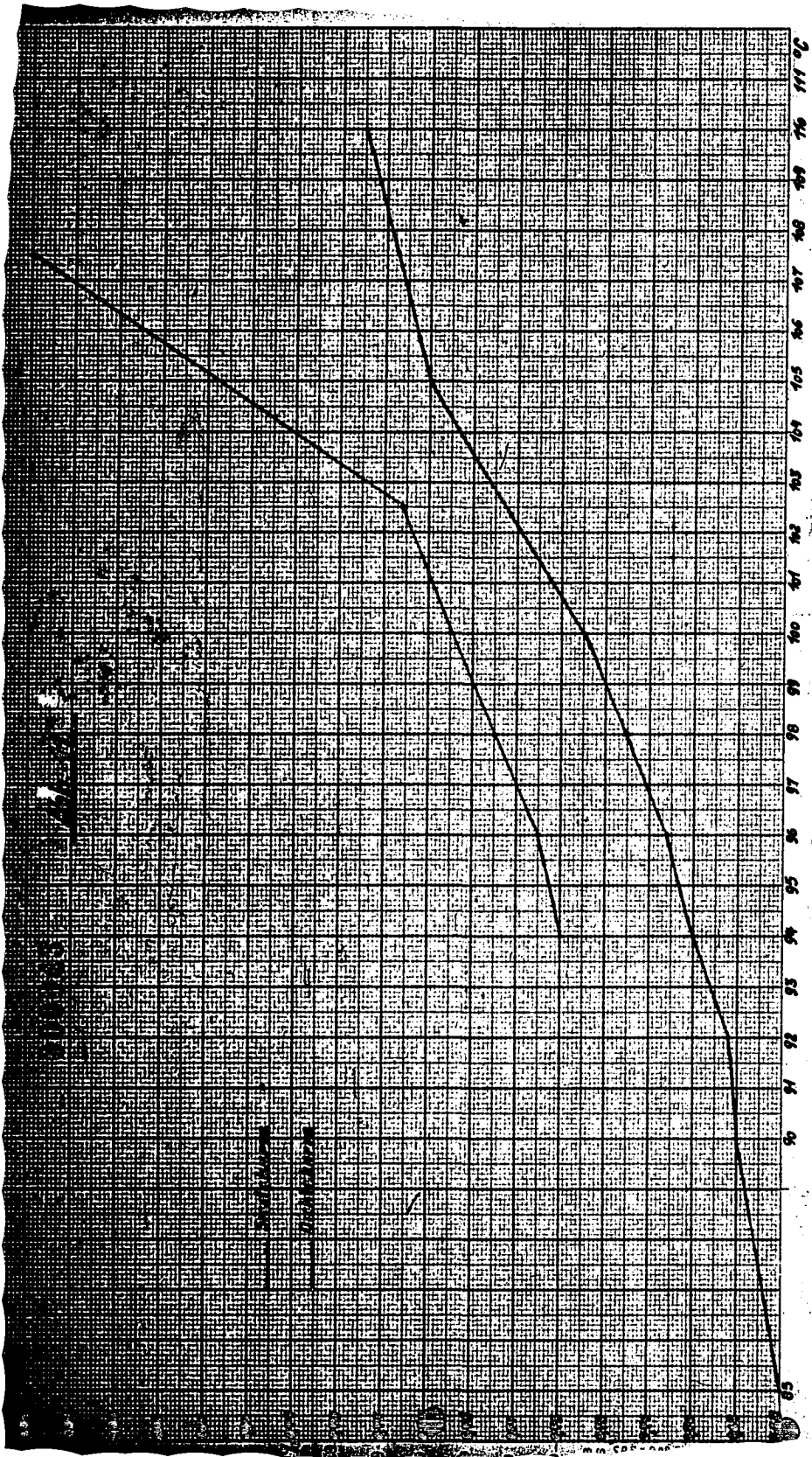
-98

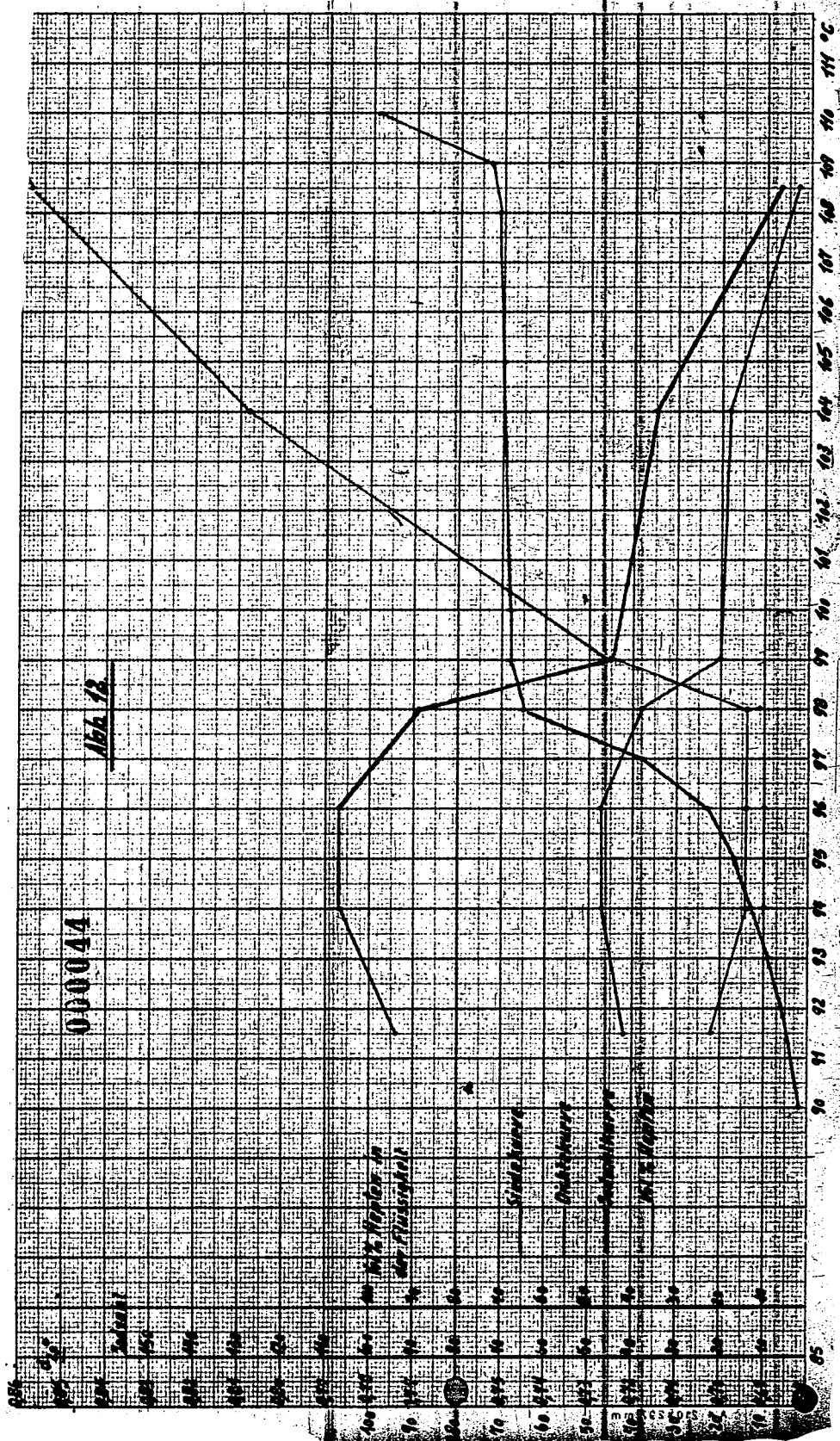
-99

-100









000044

Abb. 12

Wasser
Luft
Wasser + Luft
Wasser + Luft + ...
Wasser + Luft + ... + ...

Wasser
Luft
Wasser + Luft
Wasser + Luft + ...
Wasser + Luft + ... + ...

80 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 °C

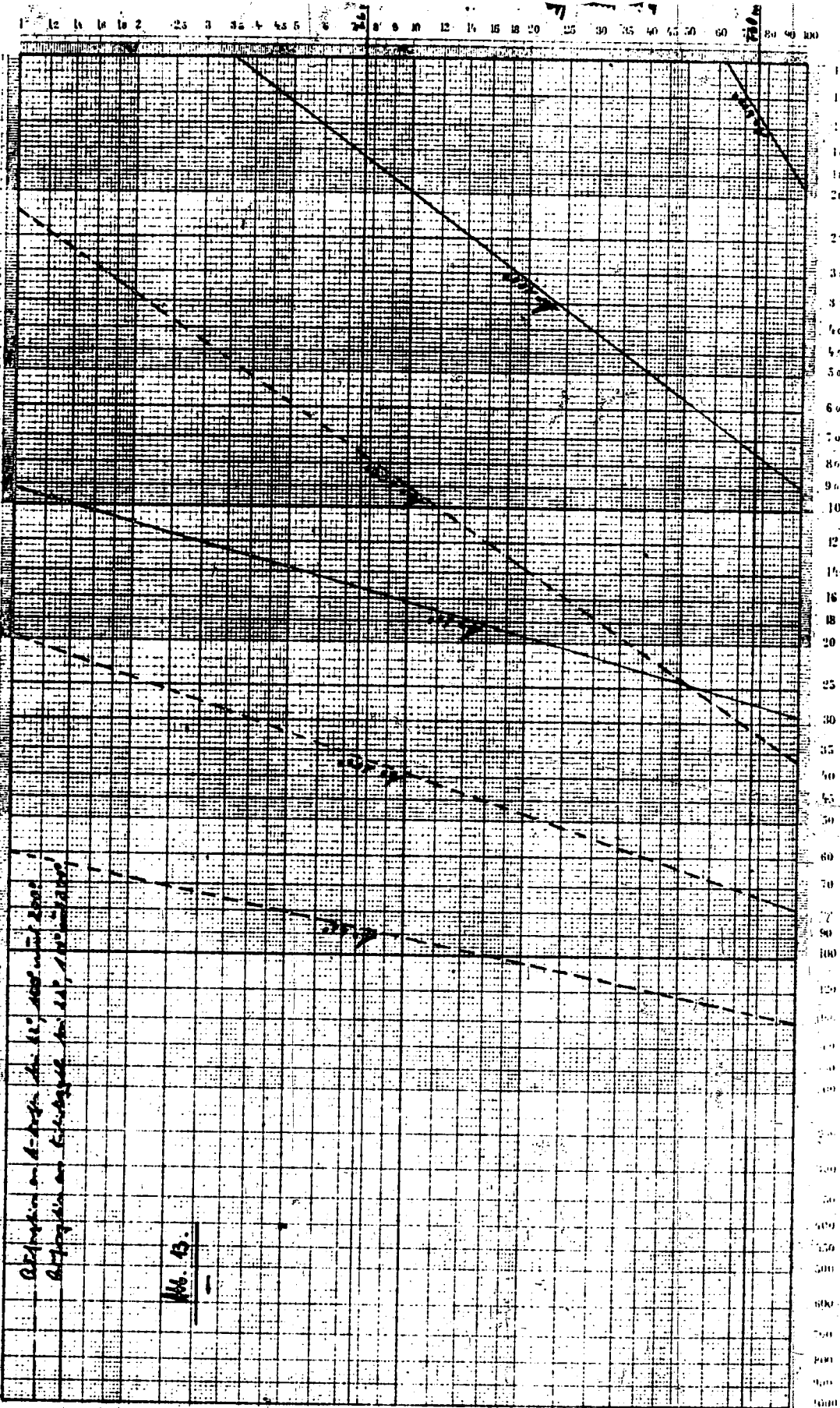
05

000045

Abkühlung im Beton der Pfeiler des Hohenbrunn st. Silozyls (die Werte sind in cm angegeben)

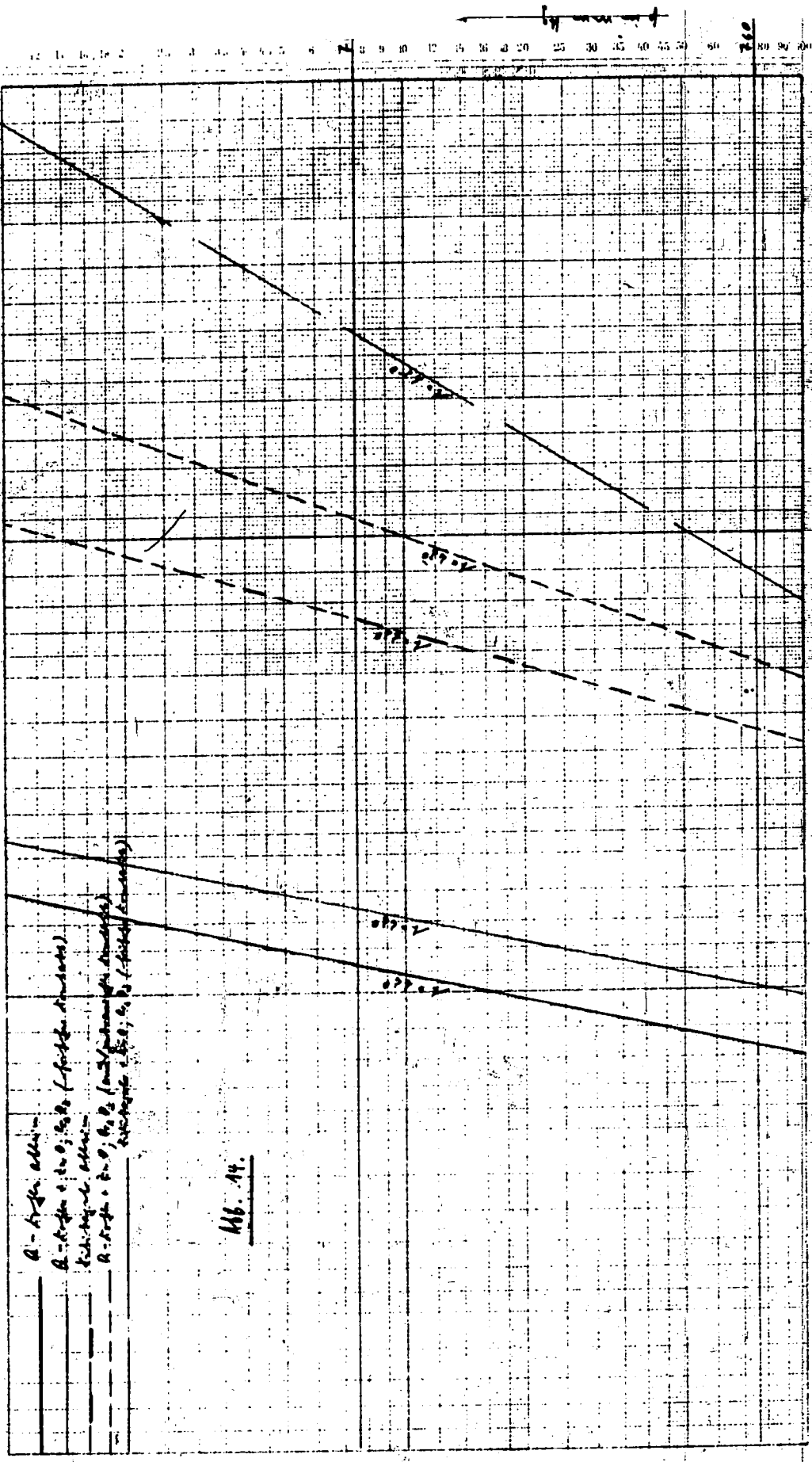
Abkühlung im Beton der Pfeiler des Hohenbrunn st. Silozyls (die Werte sind in cm angegeben)

№ 3.



000046

Adsorption von Bismut an Kieselsäure (bei 20°C) (bei 20°C)



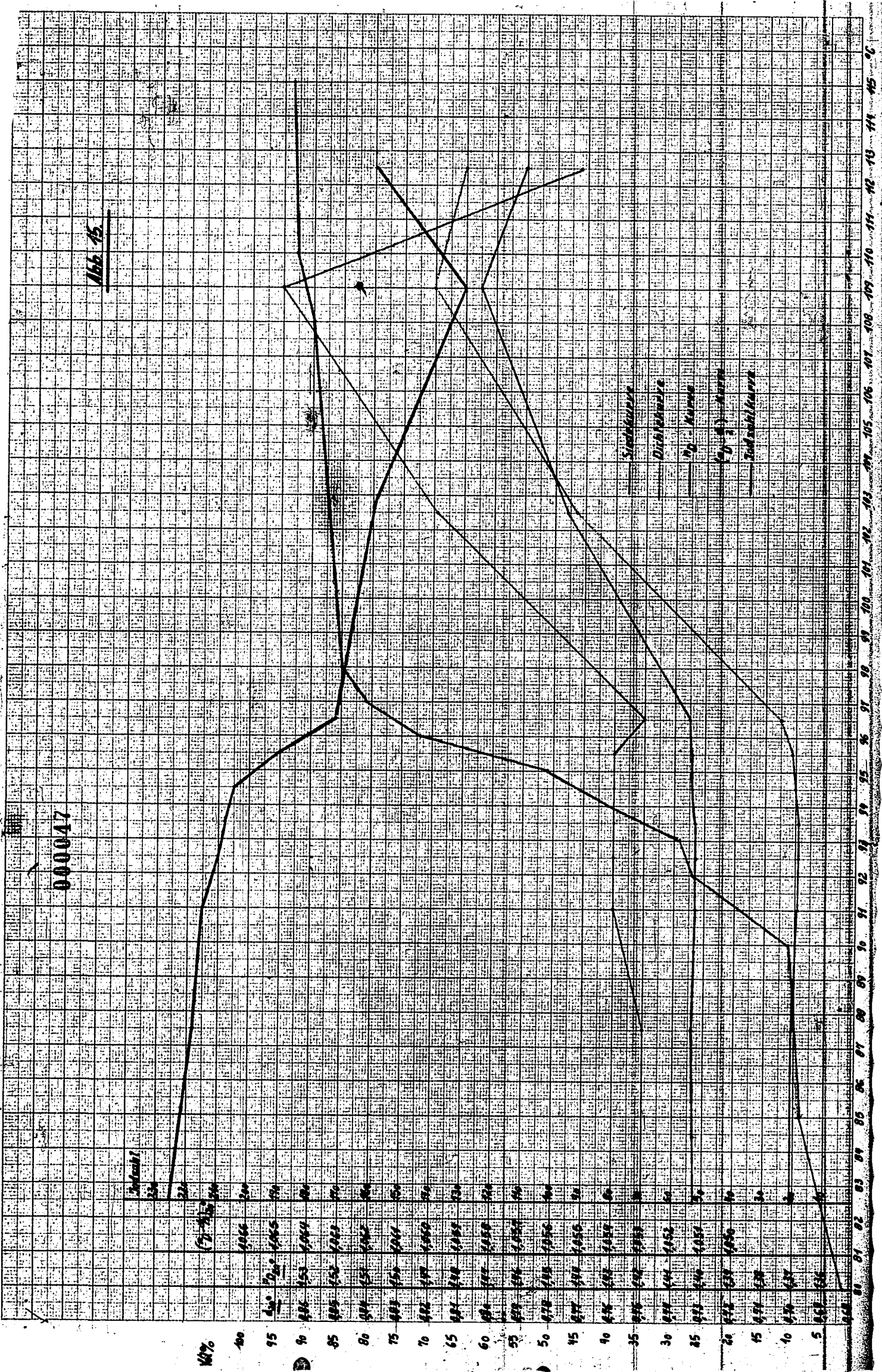
- A - Adsorption
- B - Adsorption (mit P_2O_5 (früherer Zustand))
- C - Adsorption (mit P_2O_5 (früherer Zustand))
- D - Adsorption (mit P_2O_5 (früherer Zustand))

Abb. 14.

→ von 0 bis 20

Abb. 15

000047



Kp%

100

95

90

85

80

75

70

65

60

55

50

45

40

35

30

25

20

15

10

5

80

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

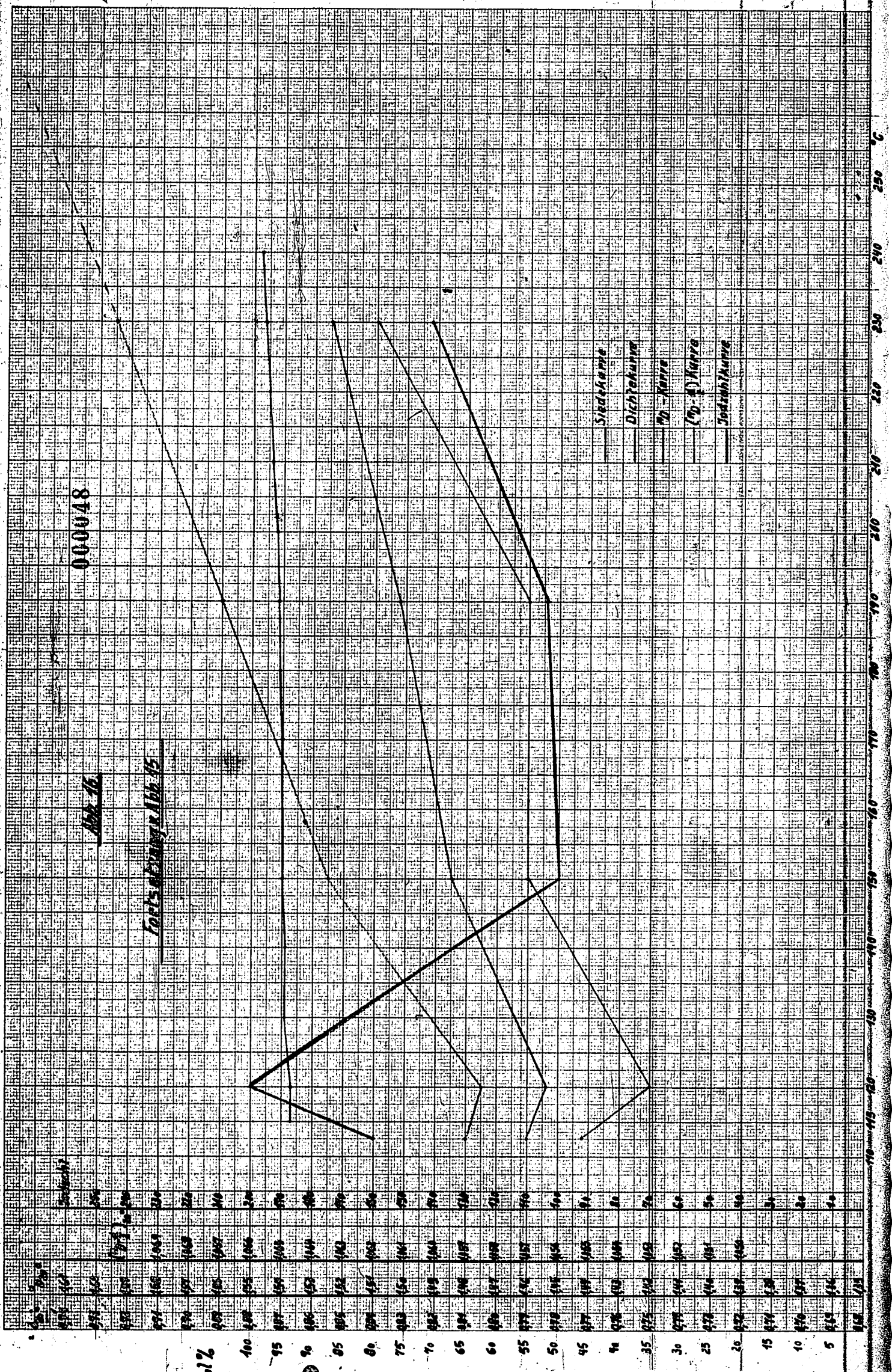
116

117

118

119

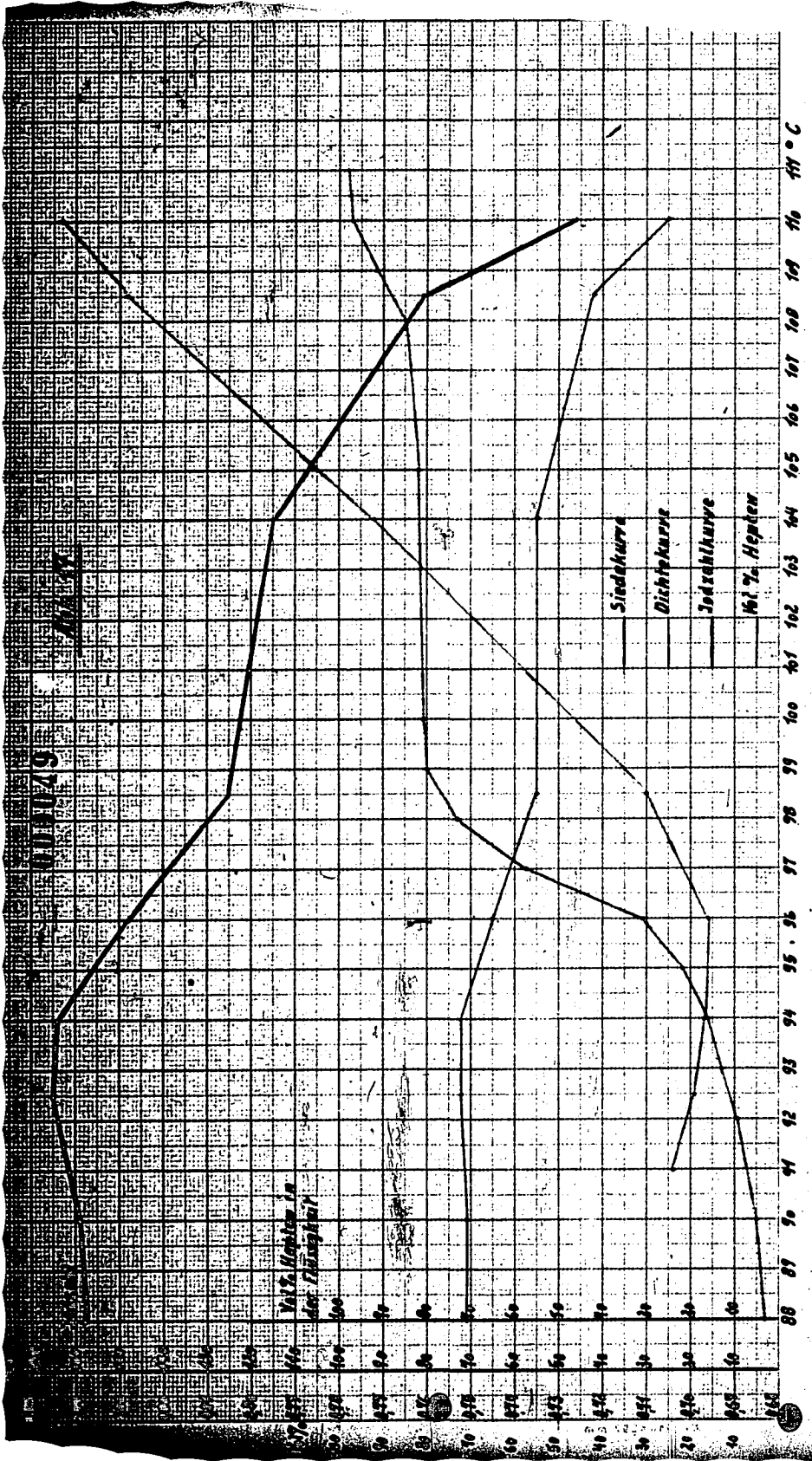
120

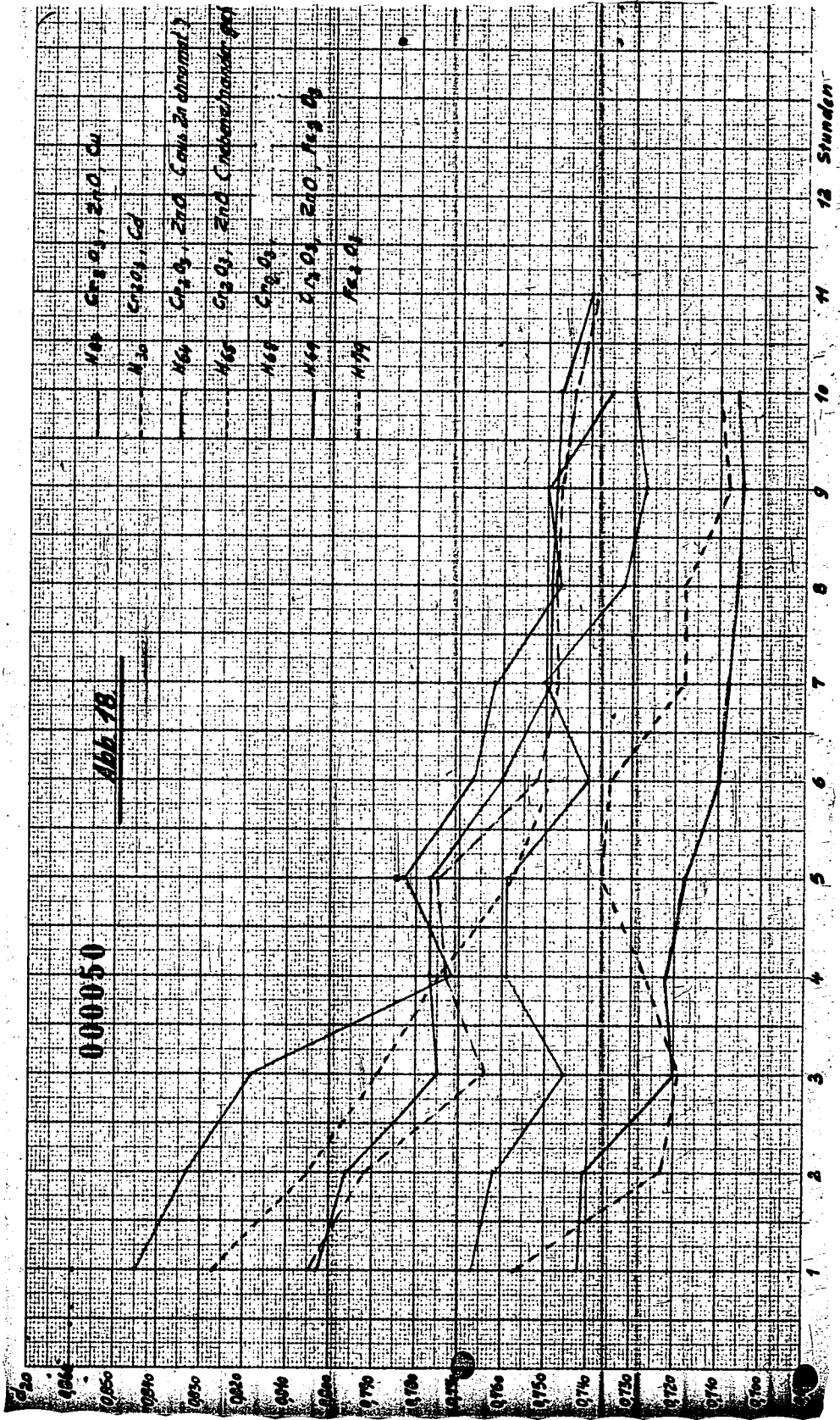


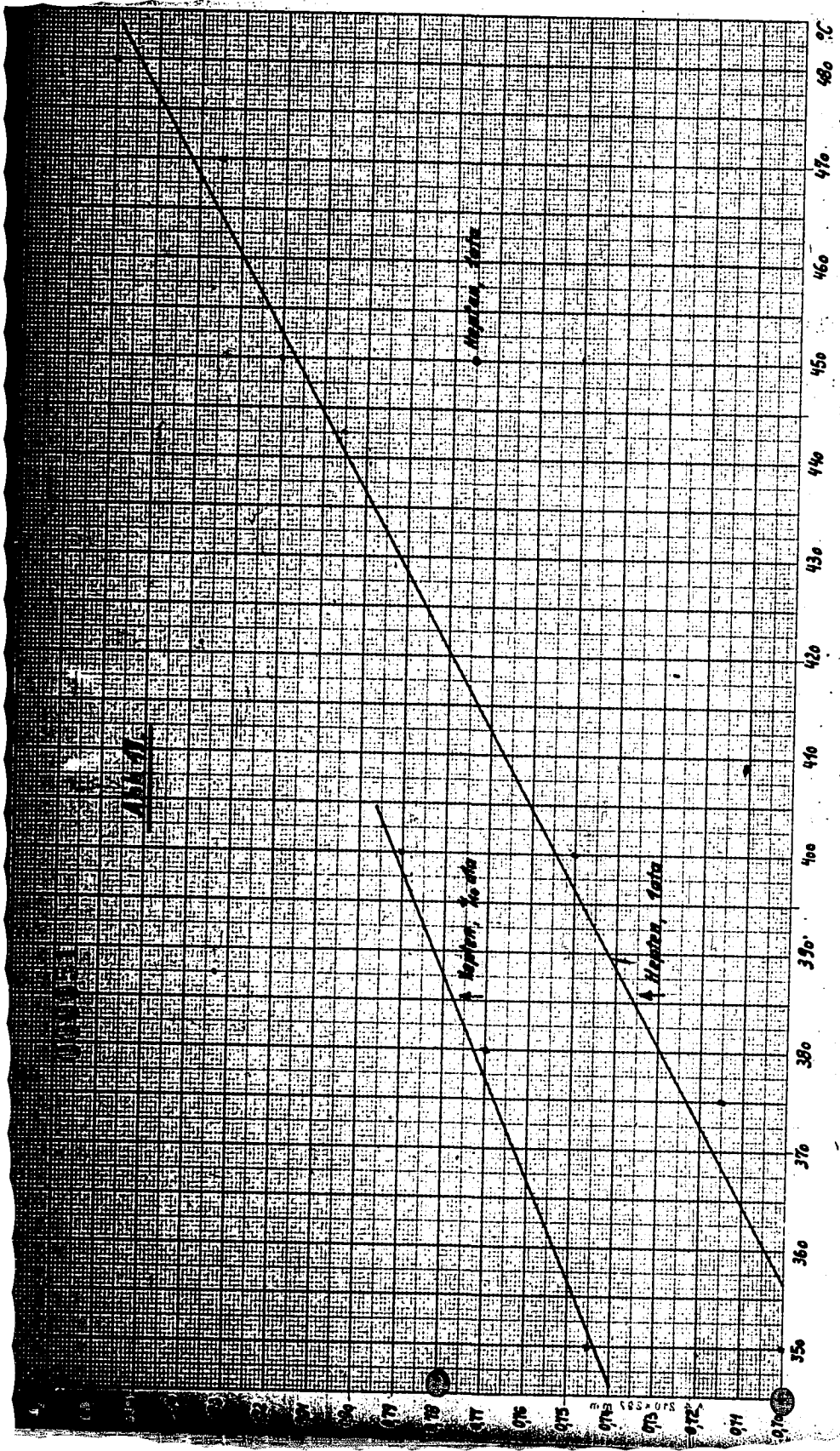
01149

Yel. Nephel. in
Mor. Zingibar

Siedekurve
Dichtekurve
Jodschmelzkurve
161 % Heptan



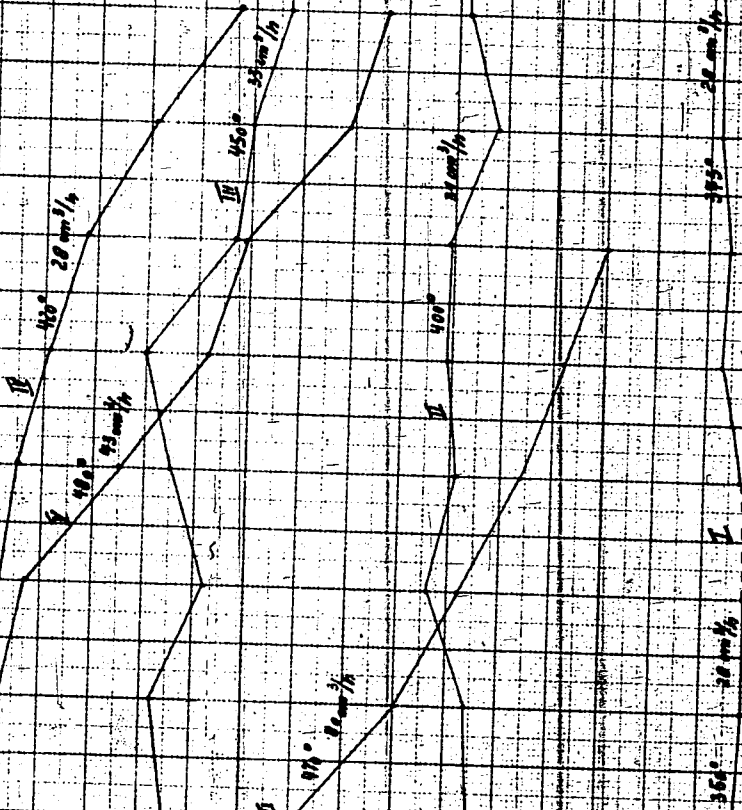




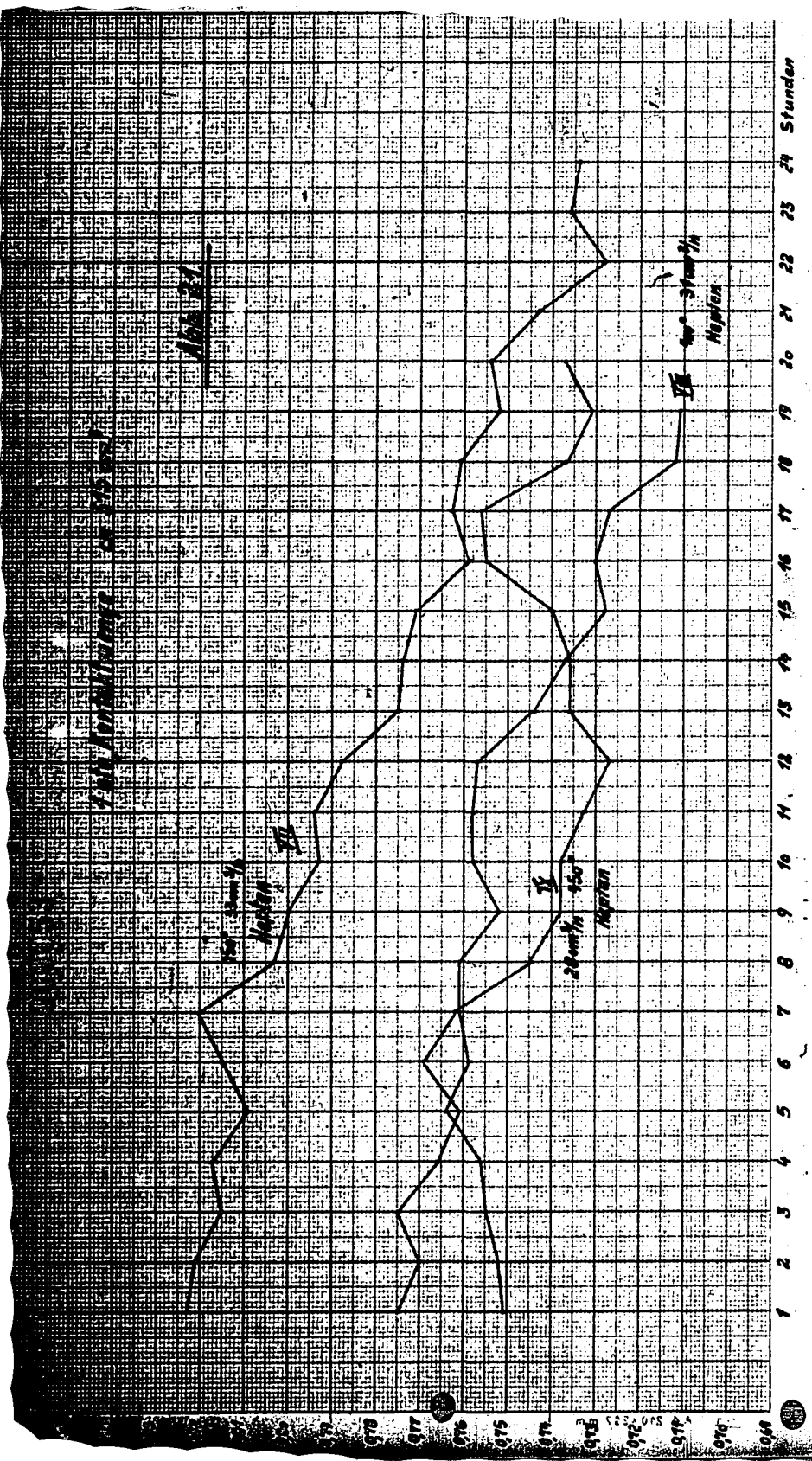
000052

Abb. 20.

Repten. Tala Kambakt
menge ca. 3.15 mm³



1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 Stunden



000054

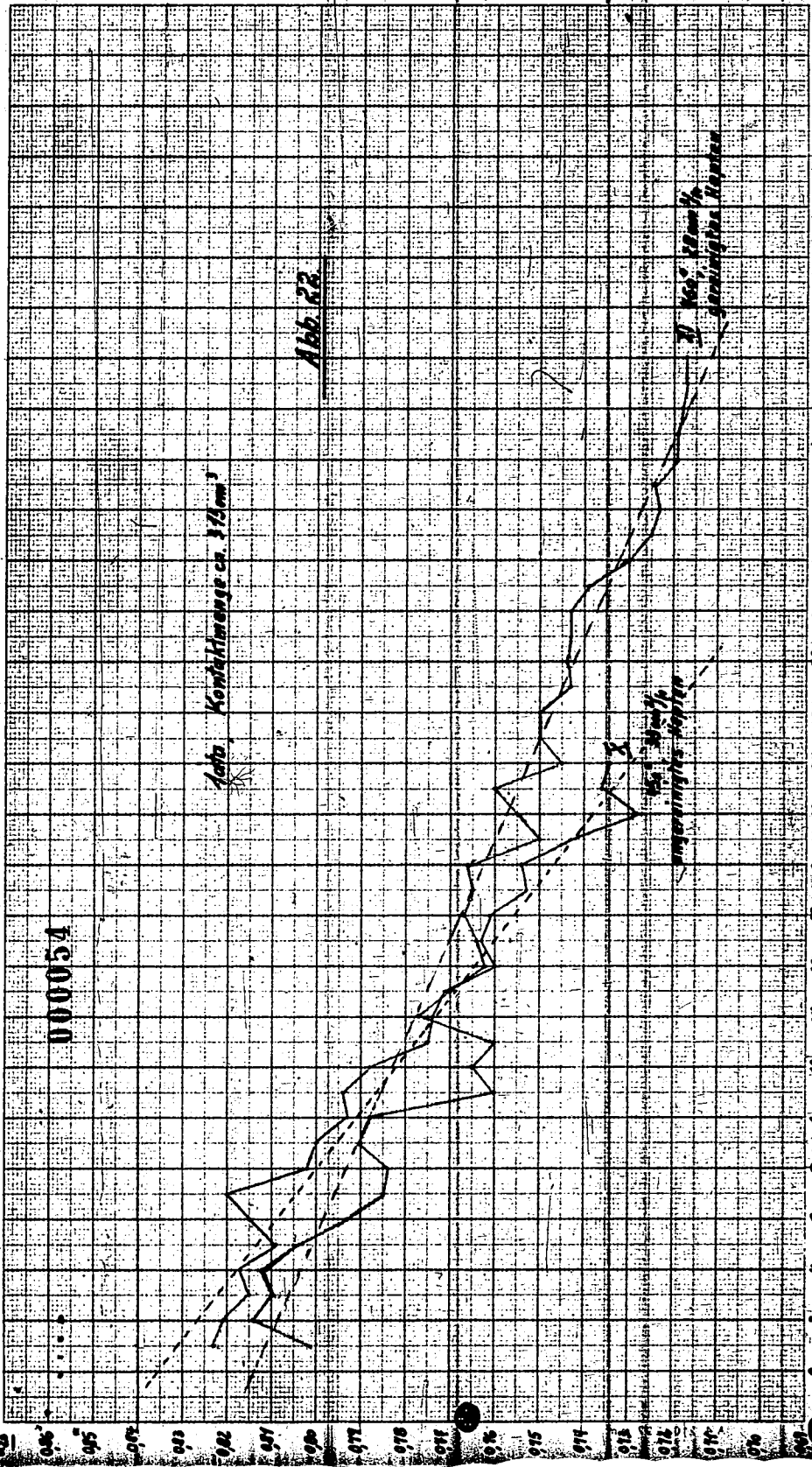
Adeta Kontaktmenge ca. 120mm

Abb. 23

15. 10. 54
unregelmäßiger Kontakt

11. 10. 54
geringerer Kontakt

Stunden

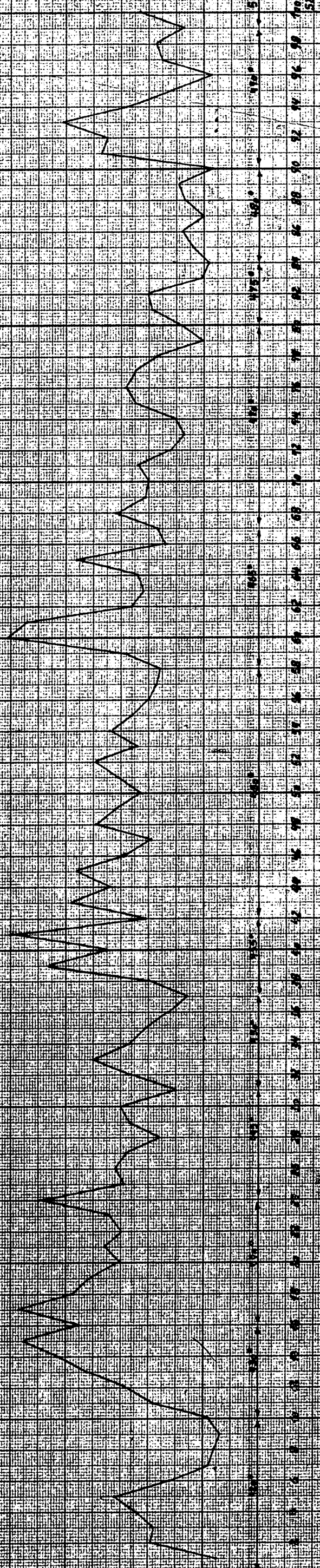


980
975
970
965
960
955
950
945
940
935
930
925
920
915
910
905
900
895
890
885
880
875
870
865
860
855
850
845
840
835
830
825
820
815
810
805
800
795
790
785
780
775
770
765
760
755
750
745
740
735
730
725
720
715
710
705
700
695
690
685
680
675
670
665
660
655
650
645
640
635
630
625
620
615
610
605
600
595
590
585
580
575
570
565
560
555
550
545
540
535
530
525
520
515
510
505
500
495
490
485
480
475
470
465
460
455
450
445
440
435
430
425
420
415
410
405
400
395
390
385
380
375
370
365
360
355
350
345
340
335
330
325
320
315
310
305
300
295
290
285
280
275
270
265
260
255
250
245
240
235
230
225
220
215
210
205
200
195
190
185
180
175
170
165
160
155
150
145
140
135
130
125
120
115
110
105
100
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0

00057

00057

00057
00057
00057



00057

00057

Oberhausen-Holten, den 27. August 1937

Abt. HL Da/Bg

000056

37/8/8

Herrn Prof. M a r t i n

Betr.: Aromatisierung von Kogasin-Rückstand.

Zur Beantwortung des Schreibens vom 17.8. teile ich folgendes mit:

Kogasin-Rückstand (220 - 360° sied.) wurde bei Temperaturen von 500 - 600°C und Drucken von 100 - 400 atü bei verschiedenen Verweilzeiten im leeren Rohr gespalten. Es wurde gefunden, dass bei steigenden Temperaturen die Ausbeute sehr schnell absinkt. Sie betrug z.B. bei 500°C, 400 atü 75 %, bei 530° 400 atü ca. 60 %, bei 580° u. 100 atü betrug die Ausbeute ca. 40 %. Die Oktanzahl stieg im gleichen Temperaturbereich von 40 auf 58 an. Durch Erhöhung des Druckes konnte keine wesentliche Verbesserung der Ausbeute und der O.Z. erreicht werden. Aus der Untersuchung der angefallenen Produkte ging hervor, dass eine wesentliche Aromatisierung im Siedebereich der Leicht-Kraftstoffe nicht stattgefunden hatte, lediglich in den höher siedenden Fraktionen konnte eine stärkere Aromatisierung festgestellt werden, die Rücklauföle hatten s.T. teerigen Charakter. Die Versuche wurden bei diesem Stand sunächst abgebrochen, da Aromatisierung nur in sehr geringem Umfang eingetreten war und die Verluste ausserordentlich hoch waren.

Auf Grund Ihrer Notiz wurden diese Arbeiten nochmals aufgenommen und ein Versuch bei 580°C und 300 atü durchgeführt, der in der Ausbeute unter 40 % blieb. Die analytischen Daten stehen s.T. noch aus, doch ergibt sich schon jetzt, dass eine wesentliche Aromatisierung nicht eingetreten ist.

Alle diese Versuche lassen sich nur sehr schwer über längere Zeit ausführen, da durch die starke Kohlenstoffausscheidung die Rohre sehr schnell zugesetzt werden. Eine Erhöhung des Drucks ist bei der s.St. vorhandenen Apparatur nicht möglich. Durch Zusatz von Wasserdampf und / oder Wasserstoff soll versucht werden, der starken Kohlenstoffabscheidung entgegenzuarbeiten.

Durchschrift

Die bei diesen Versuchen anfallenden Spaltgase bestehen fast ausschliesslich aus gesättigten Kohlenwasserstoffen, bei steigenden Temperaturen nimmt der Gehalt an Methan stark zu. Auch bei Abwesenheit von Wasserstoff nimmt mit steigenden Drucken der Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen zu.

Da es wenig aussichtsreich erschien, auf rein thermischen Wege zu einer Aromatisierung bei erträglichen Verlusten zu kommen, wurden Versuche durch Spalten über Kontakten evtl. in Gegenwart von Wasserstoff zum Ziel zu gelangen. Diese Versuche wurden bei 440 - 520°C bei max. 300 atü durchgeführt. Als Katalysatoren fanden zunächst verschiedene, z.T. aktivierte, Molybdänkontakte Verwendung. (Uhd-Kontakte) Es zeigte sich auch hier, dass bei steigenden Temperaturen die Gasbildung schnell zunimmt.

Durch Gegenwart der Kontakte und des Wasserstoffs wurde der Spaltvorgang beschleunigt, auch bei entsprechend gewählten Verweilzeiten wurden die Ausbeuten immer schlechter. Bei einer Versuchstemperatur von 520°C betrug die Ausbeute 60 %, eine weitere Steigerung der Temperatur erschien daher zwecklos. Auch hier ergab die Untersuchung keine wesentliche Aromatisierung der leichtsiedenden Produkte. Die O.Z. betrug im günstigsten Fall 58,5.

Es wurde dann versucht, über andere Katalysatoren bei milden Spaltbedingungen eine Umlagerung der sich polymerisierenden Kohlenwasserstoffe zu erreichen. Als Kontakte fanden Aluminiumchlorid, Aluminiumphosphat und Phosphorsäure Verwendung. Diese Versuche sind z.Zt. noch nicht abgeschlossen.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtten

Han/Am

Holtten, den 7. Oktober 1939

000058

Herrn Prof. Martin

Betr.: Kohlenwasserstoff-Aromatisierung
Patentlage in Deutschland

Von den in Deutschland auf dem Gebiete der Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen erteilten Schutzrechten sind die nachstehend aufgeführten z.Z. noch in Kraft. Zu beachten ist, dass der Inhalt der einzelnen Patentschriften sich meist nicht nur auf die Aromatisierung, sondern allgemein auf die thermische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Dehydrierung, Polymerisierung und Aromatisierung bezieht.

Für die Aromatisierung ist zu beachten, dass in dem inzwischen erloschenen DRP 227 178 vom 2.4.1909 beansprucht wurde, aromatische Kohlenwasserstoffe aus Erdöl und Erdölfractionen unter Verwendung von Kontakten herzustellen, welche aus Metalloxyden, Superoxyden und Salzen bestehen. Wenn hierbei beispielsweise auch nur Eisenoxyd, Bleioxyd, Ceroyd und Mangansuperoxyd genannt wurden, so besteht doch kein Zweifel, dass auf Metalloxyde allgemein zur Verwendung als Aromatisierungskatalysator in Deutschland kein Schutz mehr zu erhalten ist.

578 778 - 10.7.1930 - I.G.-Farbenindustrie A.-G.

In diesem Patent, dass in gleicher Weise auch für die Polymerisation gilt, wird bei der an sich bekannten thermischen Kohlenwasserstoffumwandlung in periodisch aufheizbaren Kammeren, die Anbringung eines Überzuges aus Si oder Cr auf Speichermaterial und Gefäßwandung geschützt. (besteht 1.3.1939)

583 685 - 26.1.1929 - I.G.-Farbenindustrie A.-G.

Bei der Umwandlung (Aromatisierung) schwefelhaltiger, olefinischer Gasgemische ist die Verwendung von Si als Katalysator und die Auskleidung der Reaktionsgefäße mit solchen Materialien geschützt, welche weder von H_2S angegriffen werden, noch die Kohlenstoffabscheidung begünstigen. Temperaturen 500 - 550°C, Druck z.B. 100 at. (besteht 1.3.1939)

578 567 - 20.1.1929 - I.-G. Farbenindustrie A.-G.

Bei der Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen wird eine Kombination beansprucht, derart, dass Co, Fe oder Metalle der fünften bis siebten Gruppe oder deren Verbindungen, insbesondere ihre Oxyde in gegenseitiger Mischung oder unter Zusatz von Pb, Sn, Zn, Cd oder Verbindungen der Metallide der fünften Gruppe nach einer Vorbehandlung bei oberhalb 200°C mit Gas- oder dampfförmigen Verbindungen mit festen Metalliden der fünften und sechsten Gruppe des periodischen Systems als Katalysator Verwendung finden sollen. Als Metalle und Metalloxyde werden beispielsweise genannt, V, Mo, W, Cr, Mn. Zur Vorbehandlung finden z.B. H₂S, H₂Se, PH₃, CS₂ Verwendung.
(besteht 1.3.1939)²

602 444 - 23.1.1931 - I.-G. Farbenindustrie A.-G.

Zusatz zu 593 257, (vergl. Polymerisation). Bei der Behandlung von flüssigen Kohlenwasserstoffen sollen, gegebenenfalls auch unter 500° die Massnahmen des Hauptpatentes angewandt werden, d.h. keramisch hergestellte Si-Formstücke Benutzung finden. In der Beschreibung wird ausdrücklich die Gewinnung aromatischer Kohlenwasserstoffe bei beliebigem Druck erwähnt. (besteht 1.3.1939)

617 595 - 29.7.1926 - I.G.-Farbenindustrie A.-G.

Geschützt ist die Herstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Dehydrierung bei erhöhter Temperatur unter Verwendung von grossoberflächigen Stoffen, welche frei von Edelmetallen sind, bei Temperaturen, bei denen noch keine wesentliche Spaltung eintritt. Als Kennzeichen grossoberflächiger Stoffe wird angegeben, dass dieselben mit Flüssigkeiten Benetzungswärme entwickeln, (aktive Kohle, Silikagel, aktivierter Grudekoks etc.). Trotzdem es sich um eine Dehydrierung handelt, wird die Bildung von ringförmigen Kohlenwasserstoffen nicht ausdrücklich erwähnt.
(besteht 1.3.1939)

664 646 - 26.2.1932 - I.-G. Farbenindustrie A.-G.

Bei der an sich bekannten thermischen Herstellung von Olefinen mit Schwefeldampf bei 400 - 700°C wird beansprucht, dass ein Volumenteil Kohlenwasserstoffgas mit ein Volumenteil Schwefeldampf gemischt wird, wobei gegebenenfalls unter Zusatz von Sauerstoff im Gegenwart von Kontakten (Bimstein, Silikagel, Koks, Si und dergl.) gearbeitet wird, die durch Sb, Te, Bi etc. aktiviert sind.
(besteht 1.3.1939)

665 318 - 11.12.1930 - I.-G. Farbenindustrie A.-G.

Beansprucht wird als Katalysator ein Gemisch von Titan mit Zink- oder Aluminium- oder Verbindungen dieser Metalle, wobei das Atomverhältnis des Al oder Zn zum Ti zwischen 1:100 und 9:100 liegen soll. (besteht 1.3.1939)

Neben den vorstehend angeführten Schutzrechten zur katalytischen Aromatisierung, bestehen noch einige Patente, welche die rein thermische Aromatisierung betreffen. Es sind dies die DRP DRP

602 584	643 386
606 011	649 102
634 330	

Diese Patente schützen nur ganz spezielle Ausführungsformen der reinen Wärmeanwendung, teilweise unter Benutzung elektrischer Entladungen. Für unsere Arbeitsweisen sind diese Schutzrechte nicht hinderlich. Von schwebenden Patentanmeldungen konnten nachfolgende/ermittelt werden.

A 54 625 - 29.6.1928 - 9.6.1932

Anglo Persian Oil Co. London

Aromatische Kohlenwasserstoffe werden hergestellt indem Paraffinkohlenwasserstoffe zunächst in engen Röhren vorgewärmt, danach in weiten Röhren auf die Zersetzungstemperatur von beispielsweise 650 - 975°C erhitzt und schliesslich durch plötzliche Entspannung in weiten Räumen abgekühlt werden.

25.1.1932

Anglo Persian Oil Co. London

Gasförmige Paraffin- oder Olefinkohlenwasserstoffe werden mit grosser Geschwindigkeit durch hoch erhitze Reaktionsröhren geleitet (450 - 1250°C) und danach in einen grossen Kessel geleitet, dessen Rauminhalt sehr viel grösser ist, als derjenige der Reaktionsröhre (z.B. 10:1). In einem angeschlossenen weiteren Kessel wird das Gas abgekühlt. Die Behandlung kann unter Überdruck und auch unter Zuzuführung von Verdünnungsgasen vorgenommen werden.

I 17/30 120-13.1.1936 - 28.1.1937

I.G.-Farbenindustrie A.-G.

Gasförmige aliphatische Kohlenwasserstoffe werden über Rückstände geleitet, die sich bei der trockenen Destillation von kohlenstoffhaltigen Material ergeben, z.B. Gaskoks oder Hochtemperaturkoks. Als Neuerung wird beansprucht, dass die Behandlung unter Druck und gegebenenfalls in diskontinuierlich arbeitenden Generatoren (cowpers) bei solchen Temperaturen vorgenommen wird, bei denen noch keine Spaltung eintritt.

I 48 194 - 25.10.1933 - 15.12.1938

I.G.-Farbenindustrie A.-G.

Niedrig-seidende aromatische Kohlenwasserstoffe werden dadurch

erzeugt, dass die Ausgangsstoffe, z.B. Schwerbenzol) zunächst oberhalb 300° C und dann oberhalb 500° C einer Druckhydrierung unterworfen werden.

Patentstelle

+