

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt. HL - Tr/Bch.

Oberhausen-Holten, den 27. Aug. 1941.

41/8/2

3449 - 30/8/01 - 77

000898

Herrn Prof. M a r t i n,
" Dr. H a g e m a n n,
" Dr. K o l l i n g, je besonders.

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

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

Anlage

1. August 1941.

000899

B e r i c h t

Über die Aromatisierung von Eisenkontakt-Kreislaufbenzin.

Im Rahmen der Aromatisierungsversuche wurde vor einiger Zeit die Aufgabe gestellt zu untersuchen, welche Probleme die Verwendung von Eisenkontakt-Kreislaufbenzin mit sich bringen würde. Da dieses Produkt eine ganz andere Zusammensetzung besitzt als die bisher fast ausschließlich zu unseren Versuchen eingesetzte C₇-Fraktion aus dem AK-Benzin, war mit dem Auftreten von Schwierigkeiten von vornherein zu rechnen. Allein die Tatsache, daß im Eisenkontakt-Kreislaufbenzin erhebliche Mengen von Alkoholen vorhanden sind, die bei der Behandlung über unseren Al₂O₃-Cr₂O₃-Kontakt mit Sicherheit dehydratisiert werden, gab zu Bedenken Anlaß, da nach all unseren bisherigen Erfahrungen der Aromatisierungskontakt außerordentlich wasserempfindlich ist. Auch das Vorhandensein von Aldehyden, Säuren und Estern konnte vorausichtlich der Aromatisierung nur abträglich sein.

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

Siedekennziffer	133°
20	0,732
Jodzahl	143
N.Z.	0,27
V.Z.	5,1
CC-Zahl	14
OK-Zahl	68

000960

- 2 -

In Tab. 1 sind im wesentlichen die Versuche angegeben, die nicht zu dem gewünschten Ziel geführt haben, d.h. bei denen die Ausbeuten infolge hohen Kohlenstoff- und Crackgasgehaltes zu niedrig waren. Das nicht vorbehandelte Einsatzprodukt ergibt bei unseren z.Zt. üblichen Aromatisierungsbedingungen, d.h. einer Reaktionstemperatur von 480°C und 20 Vol.% Kontaktbelastung, bezogen auf den Flüssigeinsatz, nur eine Flüssigausbeute von rd. 80 %. Der Kohlenstoffgehalt von 6,5 ist bei dem sehr geringen Aromatengehalt von nur 25 Vol.% im Flüssigprodukt um fast das Dreifache überhöht gegenüber unseren Kohlenstoffwerten beim Einsatz von AK-Benzin der gleichen Siedelage. Auch die Crackgasmenge von 11,6 Gew.% erscheint außerordentlich hoch. Es sei allerdings hier noch erwähnt, daß olefinreiche Produkte, zu denen auch das voranstehende Kreislaufbenzin gehört, stets gegenüber den Normalergebnissen gesteigerte Kohlenstoff- und Crackgasverluste bei der Aromatisierung ergeben.

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

Tab. 2 zeigt eine Anzahl von Versuchen, die zwischen-
durch eingeschaltet wurden mit dem Ziel, zur Aufklärung der
noch vorhandenen Schwierigkeiten beizutragen. Versuch 1 ist ein
normaler Aromatisierungsversuch mit der C₇-Fraktion unseres
AK-Benzins. Die Resultate entsprechend den üblichen: eine Flüssig-
ausbeute von ca. 90 % bei 44 Vol.-% Aromaten und 3,1 Gew.-% Koh-
lenstoff sind unsere z. Zt. durchschnittlichen Ergebnisse bei
Laborversuchen. Dieser Versuch hatte den Zweck festzustellen,
ob der Kontakt durch die vorausgehenden verschiedenen Einsatz-
produkte in seiner Aktivität geschädigt worden sei. Dies ist
also nicht der Fall. Anschließend wurden zu ~~1000~~ 500 g der C₇-
Fraktion 100 g dem Methyläthylketon gegeben, um dieses Produkt,
das nunmehr eine CO-Zahl von 9 aufwies, zur Aromatisierung ein-
gesetzt. Eindeutig ist ein Abfall in der Flüssigausbeute und im
Aromatengehalt festzustellen, während die Kohlenstoffverluste
um ca. 10 % angestiegen sind. Damit war ein wertvoller Hinweis
gewonnen. Ganz streng vergleichbar mit den Verhältnissen im
Eisenkontaktkreislaufbenzin ist dieser Versuch allerdings nicht,
da die CO-Zahl dort mit großer Wahrscheinlichkeit nicht auf das
Vorliegen von Ketonen, sondern von Aldehyden zurückzuführen ist.

Ein Versuch mit "Hepten", welches aus C₇-Benzin durch
Feinfraktionierung isoliert worden war, eine Jodzahl von 222
entsprechend einem Olefingehalt von ca. 85 % besaß und zwischen
92,5° und 93,5° siedete, wurde anschließend durchgeführt. Hier
ist klar zu erkennen, wie schwierig die Aromatisierung von ole-
finischen Produkten ist. Bei nur 42 Vol.-% Toluol im Flüssig-
produkt beträgt die Kohlenstoffmenge 8,5 Gew.-% und die Flüssig-
ausbeute ist auf 80,5 % abgefallen. Hinzu kommt noch, daß die
Reaktionstemperatur bei diesem Versuch 465° betrug gegenüber
sonst 480° ^{x)} Ein anschließend durchgeführter Versuch mit der C₇-
Fraktion diente erneut der Überprüfung der Kontaktaktivität.

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

x) Das verwandte "Hepten" hatte allerdings 2 1/2 Jahre 4 -
gestanden und zeigte starken Peroxydgehalt, der
möglicherweise der Grund für die vorliegenden
schlechten Ergebnisse ist.

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

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

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

+) siehe Nachtrag.

Kreislaufbenzin Verwendung. Allerdings war nach der Vorbehandlung dieses Produktes über Aluminiumoxyd die C₇-Fraktion durch Destillation herausgenommen worden, so daß die Siedelago nicht mehr wie bei den übrigen Versuchen 80 - 130°, sondern 105 bis 180° betrug. Die C₇-Fraktion wurde für andere Untersuchungen benötigt. Wie aus den Ergebnissen ersichtlich, arbeiten auch die neuen Kontakte recht befriedigend, sowohl was die Aromatisierung als auch die Kohlenstoffbildung anbelangt. Bei dem letzten Versuch war das Benzin vorher noch weitgehend hydriert worden. Es sollte festgestellt werden, ob durch eine vorherige Hydrierung möglicherweise eine Verringerung der Kohlenstoffbildung erreicht werden könnte. Nach den vorliegenden Resultaten ist dieses wahrscheinlich nicht möglich.

Die Zusammensetzung der Kontakte einschließlich des gebrauchten Kontaktes aus der LT-Anlage belief sich auf ca. 75% Al₂O₃ calciniert und 23% Cr₂O₃, der Rest bestand aus Nickel und Mangan.

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

Es sei hier noch kurz erwähnt, daß in Tab. 4 nur der Auszug aus einer größeren Anzahl von durchgeführten Versuchen enthalten ist. Die gegenüber den normalen Reaktionstemperaturen von 48° hier fast 20° tiefere Temperatur erklärt sich durch den außerordentlich hohen Olefingehalt des über Al₂O₃ vorbehandelten Produktes, der über 80 Vol.-% beträgt.

Bezüglich der Vorbehandlung des Eisenkontakt-Kreislauf-Benzins über Al₂O₃ war die Beobachtung interessant, daß nach anfänglicher restloser Entfernung der sauerstoffhaltigen Produkte die Kontaktaktivität allmählich nachließ, erkenntlich daran, daß

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

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

000905

Nachtrag.

Wie zur Entfernung der sauerstoffhaltigen Verbindungen aus dem Eisenkontaktkreislaufbenzin notwendige Vorbehandlung wurde wie folgt durchgeführt: In einem senkrechten, elektrisch beheizten Aluminiumblockofen (Länge ca. 1,10 m) befand sich ein Duranglarrohr von 19 mm I. D., das mit calcin. Aluminiumoxyd (Korngröße 1 - 3 mm) gefüllt war. Stündchen wurden über diesen Kontakt bei 380° 100 Vol. % Kreislaufbenzin durchgesetzt (250 cm³), später, als der Kontakt ein geringes Nachlassen der Aktivität zeigte, 50 Vol. % Flüssigeinsatz (13° ca³). Eine Reaktionsperiode umfasste 10 - 15 Zeitstunden. Danach wurde der Kontakt eine Stunde mit Luft regeneriert, um die abgeschiedenen harzigen Bestandteile und Polymerisationsprodukte zu verbrennen. Vorher war eine kurze Stickstoffzwischenblase eingeschaltet worden. Nach Beendigung der Luftregenerierung wurde erneut kurz mit Stickstoff ausgeblasen und der Kontakt war für abermals 10 - 15 Std. betriebsfähig.

Über die endgültige Lebensdauer eines Al₂O₃-Kontaktes für vorliegende Zwecke kann Genaues noch nicht gesagt werden, doch steht fest, daß innerhalb von ca. 300 Betriebsstunden, abgesehen von einer geringen anfänglichen Spitzenaktivität, ein weiterer Leistungsabfall nicht festgestellt werden konnte.

