

2. Mai 1941.

4/5/2

Herrn Professor Martin  
Dr. Hagemann  
Direktor Alberts

Betreff: Hydrierung von aromatisiertem Primärbenzin zum Zwecke der Extraktion der gebildeten Aromaten.

In Rahmen der Aromatisierungsarbeiten tauchte verschiedentlich das Problem auf, die bei der Aromatisierung gebildeten zyklischen Kohlenwasserstoffe in reiner Form zu gewinnen. Bei der Zyklisierung von C<sub>7</sub>-Fraktionen kann das gebildete Toluol in sehr reiner Form durch Destillation abgetrennt werden. Die aus C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>-Fraktion gebildeten Aromaten sind in reiner Form als Zusatz zum Fliegerbenzin besser geeignet als das sogenannte Flugmotorenbenzol, das nur in verhältnismäßig kleinen Mengen zugesetzt werden kann, weil es im wesentlichen Benzol enthält (etwa 80 %), das infolge seines hohen Siedepunktes bei Abkühlung des Benzins zum Auskristallisieren neigt. Die höheren tiefstockenden Aromaten sind aber in den Kokereibenzenolen hauptsächlich moderner, bei hoher Temperatur laufender Anlagen wenig enthalten.

Die Abtrennung des Toluols ist ein verhältnismäßig einfaches technisches Problem, weil die Siedelücke zwischen Toluol und Heptan groß genug ist, um durch eine entsprechend ausgelegte Fraktionierung noch einen ausreichenden Trenneffekt zu erzielen. Wie schon früher berichtet, sind hier von uns ganz einwandfreie Resultate erhalten worden. Bei den höheren Kohlenwasserstoffen aber wird die destillative Abtrennung sehr bald unmöglich, da die Siedepunktunterschiede kleiner werden und außerdem isomere Aromaten auftreten. Beim C<sub>8</sub> ist noch ein leidlicher Trenneffekt zu erzielen, beim C<sub>9</sub> und C<sub>10</sub> dagegen erweist sich die Trennung durch fraktionierte Destillation als so schwierig, daß man sie als technisch unmöglich bezeichnen kann.

000920

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

- 2 -

Zur Abtrennung der Aromaten aus Kohlenwasserstoffgemischen ist auch großtechnisch schon die von der Edleam ausgearbeitete Extraktion mit  $\text{SO}_2$  verwendet worden. Derartige Anlagen laufen beispielsweise bei der Humble Oil in Houston Texas. Bei tiefen Temperaturen, etwa  $-60^\circ$ , gelingt hier eine recht gute Abtrennung der in den Rohölen vorhandenen Aromaten.

Bei der von uns durchgeführten Aromatisierung tritt aber eine besondere Schwierigkeit auf. Die Aromaten treten immer vergesellschaftet mit Olefinen gleicher Siedelage auf. Es hat sich, wie in dem Bericht über die Aromatisierung näher geschildert, als zweckmäßig herausgestellt, im einzelnen Durchgang den Aromatengehalt auf etwa 50 Vol.% im austretenden Produkt zu begrenzen. Neben diesen 50 Voll% Aromaten sind etwa 10 - 20 % Olefine in den Aromatisierungsprodukten enthalten. Diese Olefine haben bei allen Temperaturen in  $\text{SO}_2$  praktisch die gleiche Löslichkeit wie die Aromaten und gehen somit bei der Extraktion mit in den Extrakt.

Würde man eine derartige Aromatenfraktion dem Fliegerbenzin zusetzen, so bekäme man viel zu hohe Jodzahlen, die die Bleiempfindlichkeit sowohl als auch die Induktionszeit und damit den Gumtest bzw. Harzbildnertest der Benzine ungünstig beeinflussen würde.

Schon in früheren Jahren ist bei Arbeiten in unserem Laboratorium versucht worden, die Olefine in Gegenwart der Aromaten zu hydrieren. Würde das gelingen, so wäre damit eine saubere und technisch durchaus durchführbare Trennungsmöglichkeit durch Extraktion gegeben. Es zeigte sich aber, daß mit den normalen Hydrierungskontakten, beispielsweise Nickel- oder Kobaltkontakten, die Aromaten stets weitgehend mthydriert wurden. Selbst bei sehr "vorsichtigem" Arbeiten, nämlich beim Arbeiten mit Temperaturen von ungefähr  $140^\circ$  und Atmosphärendruck, wurde selbst das verhältnismäßig schwierig hydrierbare Benzol zu etwa 80 % in Cyklohexan verwandelt.

Betrachtet man die Hydriergleichgewichtslage von Aromaten und Olefinen so zeigt sich, daß die Naphthene nur bei tiefen Temperaturen beständig sind, dagegen bei steigender

- 3 -

Temperatur sehr bald die Aromaten beständig werden, so daß bei ca. 300° Naphthene praktisch nur noch in Spuren vorhanden sind. selbst bei Anwendung von Drucken bis zu ca. 20 atm. liegt bei 400° das Gleichgewicht noch vollständig auf seiten der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Bei Olefinen hingegen liegt das Wasserstoffabspaltungs-Gleichgewicht wesentlich nach höheren Temperaturen verschoben. So kann man eine wesentliche Olefinbildung aus Paraffinen erst bei Temperaturen oberhalb von 450° erwarten.

Unsere Überlegungen gingen dahin, diese Differenzen der Gleichgewichtslage durch Anwendung eines geeigneten Kontaktes zur selektiven Hydrierung der Olefine auszunutzen. Der Kontakt war uns gegeben durch den bei uns entwickelten Aromatisierungskontakt. Dieser Aromatisierungskontakt läßt sich im Gegensatz zu den früheren für Hydrierung verwendeten Nickel- und Kobaltkontakten ohne auf das Kohlenstoffskelett der Kohlenwasserstoffe zerstörend einzuwirken, bei wesentlich höheren Temperaturen, nämlich bei Temperaturen bis ca. 500 - 600° herauf, verwenden, während die Kobalt-Nickel-Kontakte schon bei Temperaturen von ca. 300° unter Karbidbildung zerstörend wirken und zerstört werden.

#### Versuche:

Bei den Versuchen wurde einheitlich der Aromatisierungskontakt 128a, bestehend aus kalsiniertem Aluminiumoxyd, ferner Chromoxyd mit ganz kleinen Zusätzen von Nickel und Mangan verwendet. Es wurden zunächst einige Versuche bei Normaldruck durchgeführt, die eine etwa 50%ige Hydrierung der im Ausgangsprodukt enthaltenen Olefine ergaben. Die weiteren Versuche wurden bei erhöhtem Druck durchgeführt, da, wie oben ausgeführt, eine Druckerhöhung das Aromatengleichgewicht noch in keiner Weise störte, dagegen die Anwendung etwas höherer Hydrierungstemperaturen erlaubt, ohne daß die Olefingleichgewichte schon merklich zur Seite der Olefine hin verschoben wurden.

Das Aromat.-Benzin wurde durch eine Förderpumpe über einen Vergaser in den Reaktionsofen gepumpt. Der Reaktionsofen, bestehend aus Sigrimal, hatte ~~ein~~ Kontaktvolumen von 775 cm<sup>3</sup>. Der Ofen wurde in 3 Abschnitten elektrisch beheizt und mit Luftthermometer übereco-Begler gesteuert. Ein Temperaturstutzen war zentrisch eingesetzt, der 3 Thermolemente enthielt, mittels der die Temperaturen auf einem Schreiber registriert wurden. Die Meßstellen lagen jeweils in der Mitte der 3 Heizungsabschnitte (vgl. Abb.1).

Die pro Zeiteinheit geförderte Benzinnenge war, von geringen Schwankungen abgesehen, ausreichend konstant. Im Vergaser wurde das Reaktionsprodukt auf eine Temperatur vorgewärmt, die 100°C unter der jeweiligen Reaktionstemperatur lag. Die Temperaturregelung erfolgte über ein Kontaktthermometer. Das dazu gehörige Tauchrohr befand sich in der Mitte des Vorwärmers. Der Wärmeübergang wurde durch flüssiges Blei begünstigt.

Bei 125 cm<sup>3</sup> Benzineinsatz je Stunde ( $d_4^{20} = 0,760$ ) und einem Kontaktvolumen von 775 cm<sup>3</sup> betrug bei 400°C und 10 atü das Heptandampfvolumen 4,95 l und damit die Raumschwindigkeit  $\frac{4,95}{0,775} = 6,4$ . Die während der Hydrierung durchgesetzte H<sub>2</sub>-Menge lag zwischen 60 und 120 l/h, sie mußte so groß gewählt werden, damit ein kontinuierlicher Austritt des Kondensates aus dem Reaktionsrohr erhalten wurde.

Bei 90 l H<sub>2</sub>-Einsatz betrug, bei 400°C und 10 atü, das H<sub>2</sub>-Volumen 20,7 l und damit die Raumschwindigkeit  $\frac{20,7}{0,775} = 26,7$ , die Gesamtraumschwindigkeit 33,1. Bei 15 % Olefinen waren ca. 3,3 ml H<sub>2</sub> zur Hydrierung nötig. Der H<sub>2</sub>-Überschuß betrug somit das Dreißigfache.

In Abb.2 wurde die Dichte, Refraktion und Jodzahl des Kondensates bei verschiedenen Reaktionstemperaturen aufgetragen. Bis 460°C ändern sich Dichte und Refraktion kaum und sind praktisch so groß wie im Ausgangsprodukt (mit xxx bezeichnet). Die Jodzahl fällt bis 460°C langsam ab, um über 460°C steil anzusteigen, somit besitzt die J.Z.-Temperaturkurve bei ca. 460°C nach obiger Zeichnung ein Minimum. Die Aromaten

werden bis  $460^{\circ}\text{C}$  bei der Hydrierung nicht angegriffen. Über  $460^{\circ}$  steigen Dichte und Refraktion stark an. Gleichzeitig tritt eine vergrößerte Krackung ein. Während unter  $460^{\circ}$  das Endgas zu etwa 99 % aus Wasserstoff bestand, wurden bei  $500^{\circ}$  nur noch 95,4 %  $\text{H}_2$ , dafür aber jetzt 4,6 % gesättigte Kohlenwasserstoffe mit einer C-Zahl von 2,8 gefunden.

Die Kohlenstoffabscheidung auf dem Kontakt beträgt bei Temperaturen bis  $460^{\circ}$  stets weniger als 1 Gew.-% des Einsatzes. Nach 60 Min. Reaktion wurde der Kontakt, ähnlich wie bei den Aromatisierungsversuchen, regeneriert. Durch fortlaufende Kontrolle der Jodzahlen konnte aber festgestellt werden, daß auch eine Reaktionsperiode von 5 Std. durchaus möglich ist, da die Hydrierung bis zu diesem Zeitpunkt keinerlei Nachlassen zeigt, was an einem Anstieg der Jodzahlen erkennbar wäre.

Die auf dem Kontakt abgeschiedene Kohlenstoffmenge war nach 5 Std. Reaktionsdauer kaum größer (0,5 g zu 0,35 g Kohlenstoff) als nach einer Reaktionsstunde.

Vorversuche mit einer etwas geänderten Apparatur haben gezeigt, daß mit viel weniger  $\text{H}_2$ -Überschuß hydriert werden kann.

Vorstehende Versuche haben gezeigt, daß Olefine in Gegenwart von Aromaten hydriert werden können, ohne daß die Aromaten dabei angegriffen werden. Verwendet wurde der für die Aromatisierung am meisten gebrauchte Kontakt 128a mit 76 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 22,6 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 1,3 Ni und 0,3 MnO. Ein cyclisiertes Benzin mit 40 % Aromaten und 15 % Olefin-kohlenwasserstoffen ergab bei der Hydrierung ein Produkt mit der S.Z. = 2,5, d.h., mit 1 % ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Spaltgas und Kohlenstoffabscheidung wurden bei der Reaktionstemperatur von  $460^{\circ}$ , einer Raumgeschwindigkeit von 33 und 10 atü  $\text{H}_2$ -Druck ~~in~~ nur in geringem Maße beobachtet (ca. 1 Gew.-%). Es tritt somit kaum Verlust an Einsatzprodukt auf.

Auf Grund der Versuche ist eine Isolierung der Aromaten aus dem cyclisierten Benzin durch Extraktion nach dem Edleann-Verfahren technisch durchführbar, da die störenden Olefin-K.V. fast quantitativ hydriert wurden.

Apparatur zu "Hydrierung von Aromatisierung - Benzin".

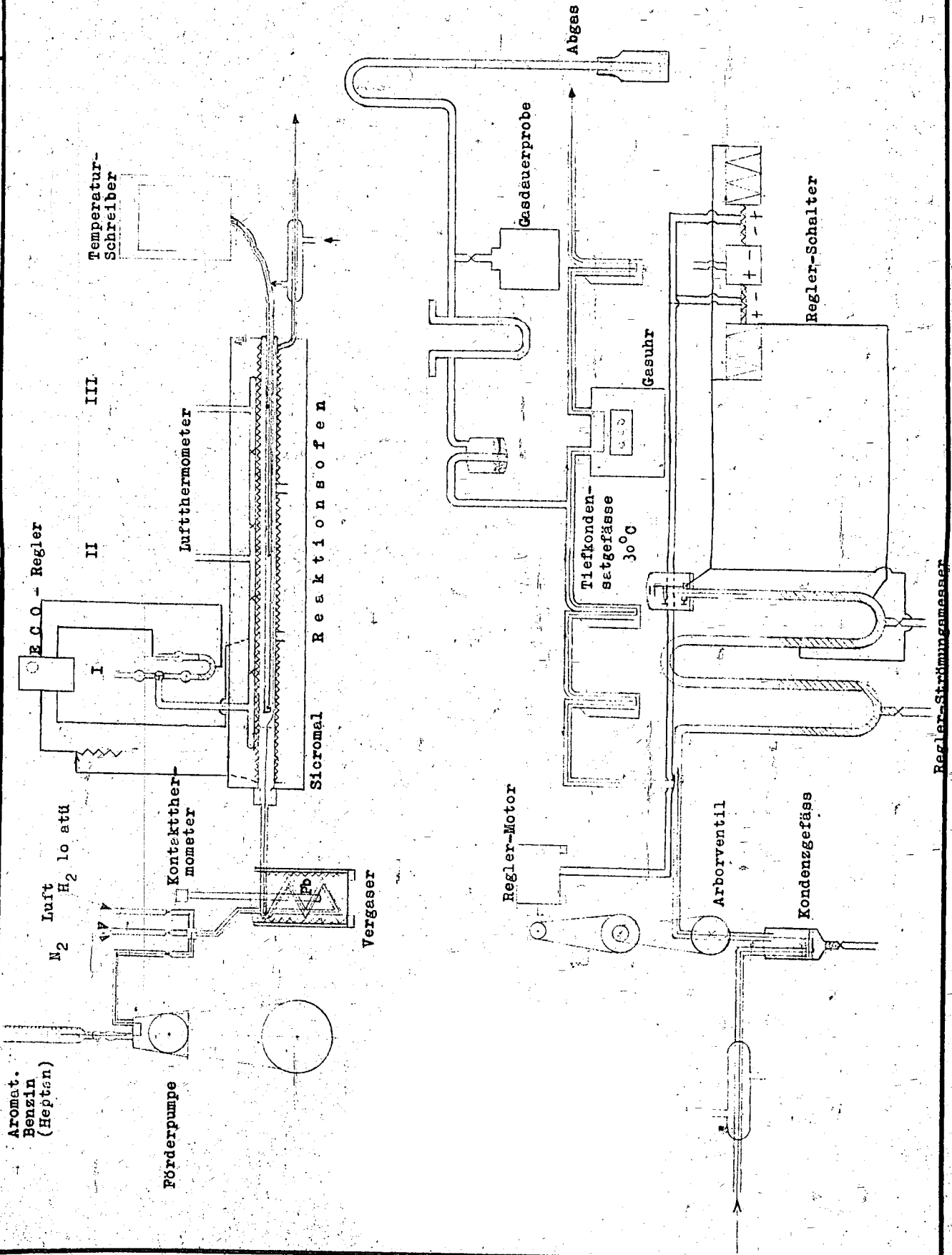


Abbildung 2

