

70022E

2. Mai 1941.

001578

Herren Professor Martin
Dr. Hagemann
Direktor Alberts

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

Im 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_7 -Fraktionen kann das gebildete Toluol in sehr reiner Form durch Destillation abgetrennt werden. Die aus C_8 , C_9 , C_{10} -Fraktion gebildeten Aromaten sind in reiner Form als Zusatz zum Flugmotorenbenzol 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 tiefstookenden Aromaten sind aber in den Kohlenwasserstoffen 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 angelegte 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 Siedepunkteunterschiede kleiner werden und außerdem isomere Aromaten auftreten. Beim C_9 ist noch ein leidlicher Trenneffekt zu erzielen, beim C_9 und C_{10} dagegen erweist sich die Trennung durch fraktionierte Destillation als so schwierig, daß man sie als technisch unmöglich bezeichnen kann.

Dilo. Rg.
Wab

100227
001577

Für Abtrennung der Aromaten aus Kohlenwasserstoffgemischen ist auch großtechnisch schon die von der Edlechem ausgearbeitete Extraktion mit SO_2 verwendet worden. Derartige Anlagen laufen beispielsweise bei der Humble Oil in Houston Texas. Bei tiefen Temperaturen, etwa -60° , gelingt hier eine recht gute Abtrennung der in dem Rohöl 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 Vol.-% Aromaten sind etwa 10 - 20 % Olefine in den Aromatisierungsprodukten enthalten. Diese Olefine haben bei allen Temperaturen in 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 Fließgeschwindigkeitzusatz, so bekäme man viel zu hohe Jodzahlen, die die Klempfindlichkeit sowohl als auch die Induktionszeit und damit den Gumstest bzw. Harzbildertest 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 mitydriert wurden. Selbst bei sehr "vorsichtigen" Arbeiten, nämlich bei Arbeiten mit Temperaturen von ungefähr 140° und Atmosphärendruck, wurde selbst das verhältnismäßig schwierig hydrierbare Benzol zu etwa 80 % in Cyclohexan verwandelt.

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

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 Kohlenstoffblett der Kohlenwasserstoffe zerstörend einzuwirken, bei wesentlich höheren Temperaturen, nämlich bei Temperaturen bis ca. 500 - 600° darauf, verwenden, während die Kobalt-Nickel-Kontakte schon bei Temperaturen von ca. 300° unter Korbbildung zerstörend wirken und zerstört werden.

Versuchs:

Bei dem Versuchen wurde einheitlich der Aromatisierungskontakt 128a, bestehend aus haliniertem Aluminiumoxyd, ferner Chromoxyd mit ganz kleinen Anteilen 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 erhöhten 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.

700228

001579

Das Aromat.-Benzin wurde durch eine Förderpumpe über einen Vergaser in den Reaktionsofen gepumpt. Der Reaktionsofen, bestehend aus Siemal, hatte ein Kontaktvolumen von 775 cm^3 . Der Ofen wurde in 3 Abschnitten elektrisch beheizt und mit Luftthermometer über Xee-Begler gesteuert. Ein Temperatursystem war zentrisch eingesetzt, das 3 Thermoelemente 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 Benzinnmenge 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 Natrium begünstigt.

Bei 125 cm^3 Benzinnmenge je Stunde ($G_{\text{B}} = 0,760$) und einem Kontaktvolumen von 775 cm^3 betrug bei 400°C und 10 atü das Reaktionsvolumen $4,95 \text{ l}$ und damit die Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{4,95}{0,775} = 6,4$. Die während der Hydrierung durchgesetzte H_2 -Menge lag zwischen 80 und 120 l/h , die mußte so groß gewählt werden, damit ein kontinuierlicher Ausstrom des Kondensates aus dem Reaktionsrohr erhalten wurde.

Bei 90 l H_2 -Einstrom betrug, bei 400°C und 10 atü, das H_2 -Volumen $20,7 \text{ l}$ und damit die Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{20,7}{0,775} = 26,7$, die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit. Bei 15 g Chlorin waren ca. $1,3 \text{ ml H}_2$ zur Hydrierung nötig. Der H_2 -Überschuß betrug somit das Dreifache.

In Abb.2 wurde die Dichte, Refraktion und Jodzahl des Kondensates bei verschiedenen Reaktionstemperaturen aufgetragen. Bis 400°C ändern sich Dichte und Refraktion kaum und sind praktisch so groß wie in Ausgangsprodukt (mit H_2 bezeichnet). Die Jodzahl fällt bis 400° langsam ab, um über 400° steil anzusteigen, somit besitzt die J.Z.-Temperaturkurve bei ca. 460° nach obiger Zeichnung ein Minimum. Die Aromaten

wurden bis 460°C bei der Hydrierung nicht angegriffen. Über 460° steigen Dichte und Refraktion stark an. Gleichzeitig tritt eine vergrößerte Krackung ein. Während unter 460° das Erdgas zu etwa 99 % aus Wasserstoff bestand, wurden bei 500° nur noch 95,4 % 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° 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.

Versuche mit einer etwas geändertem Apparat haben gezeigt, daß mit viel weniger 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 120a mit 76 % Al_2O_3 , 22,6 % Cr_2O_3 , 1,3 Ni und 0,3 NaO. Ein cyclisiertes Benzol 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° , einer Reaktionsgeschwindigkeit von 33 und 10 atü H_2 -Druck an nur in geringem Maße beobachtet (ca. 1 Gew.%). Es tritt somit kein Verlust an Einsatzprodukt auf.

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

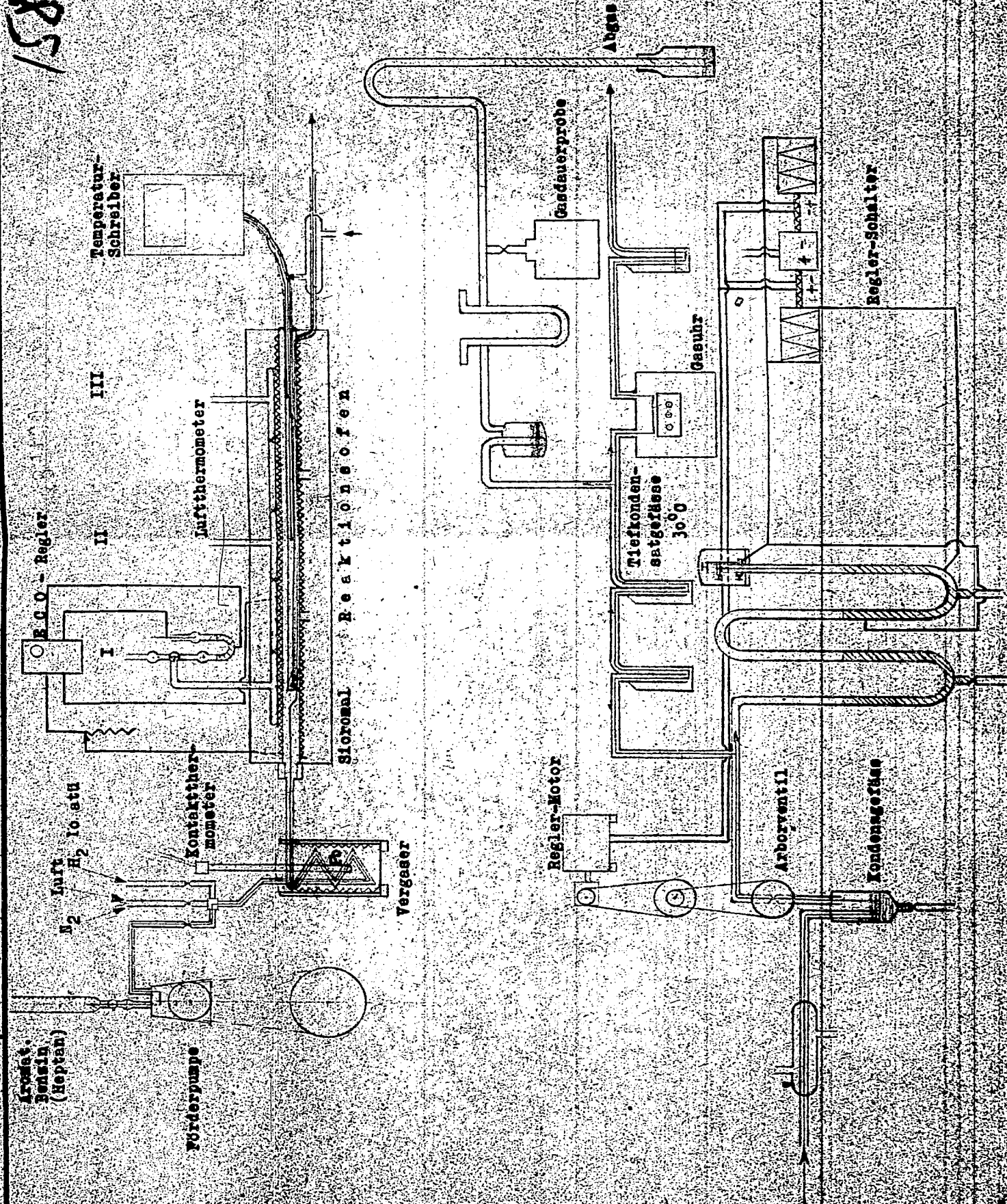
be *Kalippsha*

Ruhrchemie
Aktiengesellschaft
Oberhausen-Katteln

Apparatur zur Hydrierung von Aromatisierung - Benzol

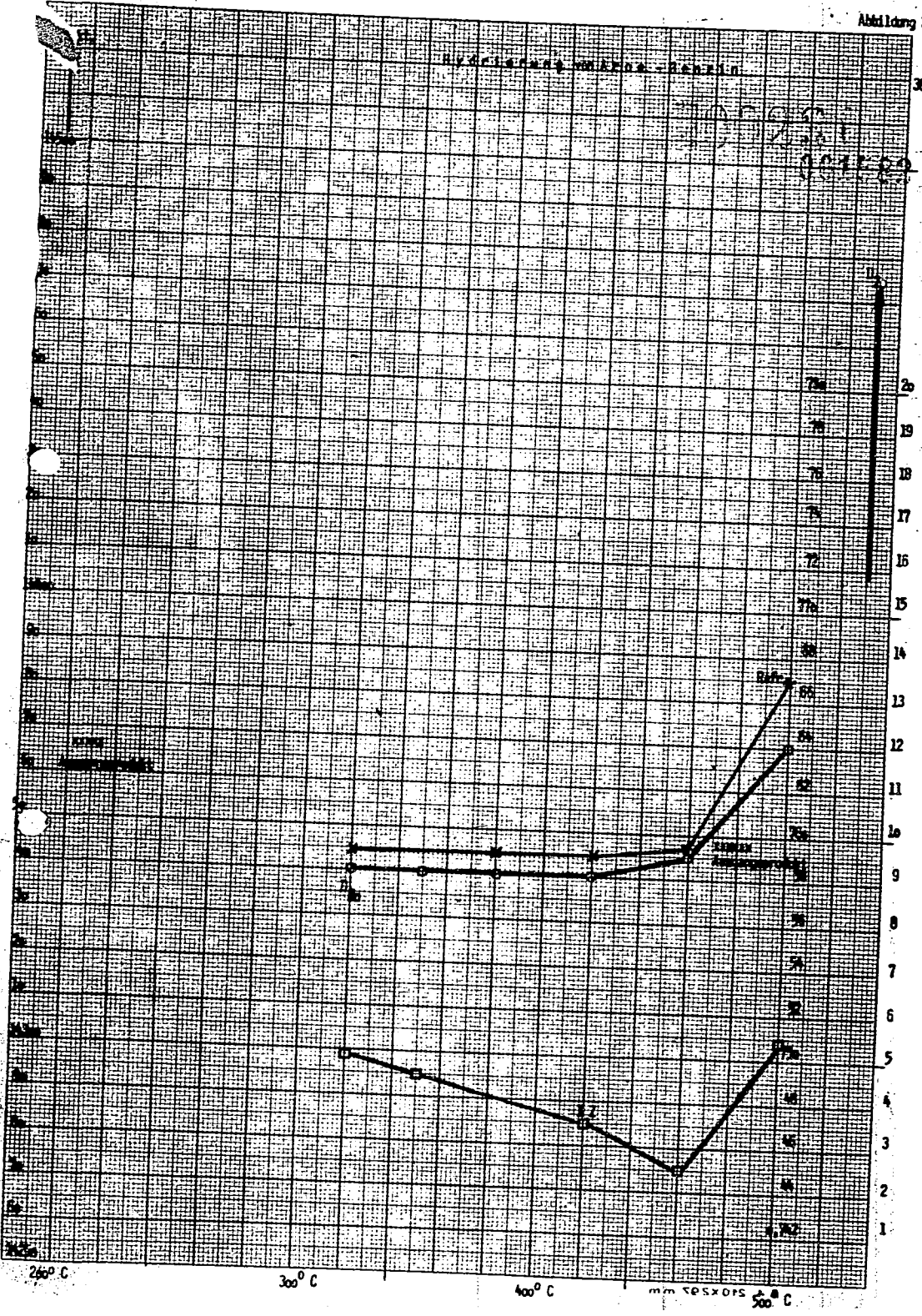
Abbildung 1

1851



Hydratation von $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - Kernen

10563
101789



260° C

300° C

400° C

500° C

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

25

30