

41/2/4

8. Februar 1941.

Geheim!

001586

Herrn Professor Martin
Dr. Hagemann
Direktor Alberts
Dipl.-Ing. von Asbeth
Dr. Rettig
Dipl.-Ing. Stahlfarrer

Zweiter Bericht

Über Aromatisierungsversuche in der LT-Versuchsanlage.

In Fortsetzung des Berichtes vom 30. April 1940 über die ersten Versuchsergebnisse in der LT-Versuchsanlage soll in folgendem über die nach Einbau des 2 m hohen Reaktors durchgeführten Aromatisierungsversuche berichtet werden.

Dieser neue Reaktor hat einen lichten Durchmesser von 1 m und gestattet es, mit Kontaktfüllhöhen von ca. 2 m zu arbeiten. Seine Konstruktion ist ähnlich der des früheren Reaktors, nähere Einzelheiten sind aus Abb. 1 zu erkennen. Zur Inbetriebnahme wurde zunächst der aus dem alten Reaktor ausgebaute Kontakt eingefüllt. Nach einigen Probeversuchen, über die in einem kurzen Notiz vom 25. Juni 1940 berichtet worden ist, wurde der Reaktor dann mit frischem Kontakt gefüllt. Auf die untere Synchronlochplatte und das darauf liegende Sieb aus Stahldraht mit 2 mm Maschenweite wurde zunächst eine etwa 20 mm hohe Schicht von 10 mm Durchmesser und erst dann, wie schon früher berichtet, in Lagen von je 6 bzw. 12 mm Höhe abwechselnd

0274

001587

takt und Steinmaterial aufgeschichtet. Insgesamt wurden 500 l $Cr_2O_3-Al_2O_3$ -Kontakt von 1 - 3 mm Körnung (Mischung aus den Kontaktchargen "G₄" bis "G₇") und 1 080 l Steinmaterial verbraucht. Als Steinmaterial dienten bei 700°C kalsinierte Schottersteine von 4 - 6 mm Korngröße. Das Kontakt-Stein-Volumenverhältnis war also 35:65. Die Höhe der Kontakt-Stein-Mischung betrug 2,10 m.

Die mit G₇-Fraktion durchgeführten Versuche sind in Tab. I zusammengefasst. Im Vergleich zu früheren, in der II-Anlage erhaltenen Versuchsergebnissen fällt die verhältnismäßig tiefe Reaktionsmitteltemperatur von ca. 470° auf. Bei den damaligen Versuchen waren zur Erreichung eines Aromatgehaltes von ca. 40 Vol.-% infolge der durch dauernde Wasserdampfentziehungen geschädigten Kontaktaktivität bei 20 Vol.-% Einsatz Mitteltemperaturen von ca. 510° erforderlich. Der jetzt eingefüllte neue Kontakt ergibt dieselbe Umsetzung unter sonst gleichen Bedingungen schon bei Mitteltemperaturen von ca. 470°. Bei solchen Mitteltemperaturen aber liegen selbst bei einem Temperaturgefälle von 50° - 60°, wie es sich jetzt bei dem 2 m hohen Reaktor einstellt, auch die unteren Temperaturen noch so niedrig, das ein Angriff auf das Sickersmaterial, der, aus Laboruntersuchungen zu schließen, bei Temperaturen über 520° doch schon recht unangenehm werden könnte, nicht zu befürchten ist. Da auch sonst, beim auf dem etwa verdoppelten Strömungswiderstand der Kontaktfüllung (vgl. Bericht vom 2.7.1940), keine Nachteile der 2 m - Füllung gegenüber der früheren 1 m - Füllung

1027

001588

zu beobachten sind, kann die Füllhöhe von 2 m als Grundlage für die Konstruktion der für die Großanlage vorgesehenen Reaktoren dienen.

Die Ausbeutezahlen sind im einzelnen aus der Tabelle zu ersehen. Gegenüber den früheren LI-Ergebnissen bedeuten diese Werte eine wesentliche Verbesserung, was durch die Verwendung des frischen, nicht durch Wasserdampfeinwirkungen geschädigten Kontaktes erklärt werden kann. Die aus den Versuchen L₃₇ und L₃₈/I berechneten Zahlen für die Gesamtaufarbeitung der eingesetzten C₇-Fraktion sind in der folgenden Zusammenstellung mit den im Bericht vom 30.4.1940 aufgeführten Zahlen der früheren Versuche verglichen:

	<u>frühere Werte</u>	<u>jetzige Werte</u>
C ₁ -C ₄ -Kohlenwasserstoffe	11,3 Gew.-%	8,5 Gew.-%
90° siedende Benzol-KW.	7,5 "	4,0 "
OH	5,7 "	4,8 "
H ₂	5,7 "	6,1 "
Toluol	69,8 "	76,6 "
Kreislaufverhältnis	1:1,89	1:1,84

Die Toluolabgabe konnte also von ca. 70 Gew.-% auf ca. 73 Gew.-% erhöht werden. Das entspricht einer Ausbeute von etwa 81 % der Theorie.

Die Tabelle 1 enthält auch Versuche, bei denen nur Reduktion des Kontaktes nicht, wie in den meisten Fällen, trockenes H₂-Gemisch aus der Leitung vom Kompressorhaus,

4027

- 4 -

001589

seniorn in einer Glykol-Wäsche getrocknet, in Kreislauf ge-
föhrtter Reaktionswasserstoff verwendet wurde. Abb. 2 gibt eine
schematische Darstellung dieser Glykol-Wäsche. Der zu trocknende
Wasserstoff wird danach zunächst in einer aus 5 Blechbündeln
von 625 mm ϕ bestehenden Waschkolonne in Gegenstrom mit Glykol
gewaschen und passiert dann zur Entfernung seines Glykolgehaltes
einen Aktivkohlestern. Im Sumpf der Waschkolonne ist eine Wasser-
kühlschlange zur Abführung der dort frei werdenden Absorptions-
wärme eingebaut. Das mit Wasser angereicherte Glykol wird über
eine mit Dampf betriebene Erhitzerschlange in den Abtreiber ge-
leitet, der unter einem Absolutdruck von ca. 200 mm Hg arbeitet.
Der Abtreiber besitzt in seinem unteren, breiteren Teil eine
Dampfschlange, die aufgesetzte Kolonne hat Waschringsfüllung.
Die Temperaturen betragen im Sumpf ca. 150°, am Kopf der Ko-
lonne ca. 80°. Der von einer Vakuumpumpe abgesaugte Wasserdampf
wird in einem Kühler zwecks Wiedergewinnung der mitgerissenen
Glykolanteile niedergeschlagen. Von Boden des Abtreibers gelangt
das getrocknete Glykol über einen Kühler in eine Wechselerfüllung,
von der es nach Druckausgleich mit einer Pumpe in einen Sammel-
behälter gesaugt wird, aus dem es mit einer anderen Pumpe wieder
auf die Waschkolonne gedrückt wird. Die Beaufschlagung der
Waschkolonne mit Glykol wurde so gewählt, daß der Wassergehalt
des Glykols am Boden des Wäschers während des Wasserstoffdurch-
ganges 3 - 5 % betrug. Da die Wäsche jedoch kontinuierlich ge-
fahren wurde, die etwa alle Stunden erfolgende Wasserstoffperio-
de aber nur 10 Minuten dauerte, war der Wassergehalt des ab-
laufenden Glykols im Durchschnitt wesentlich geringer. Um jede

- 5 -

10027

001599

Möglichkeit der Zuführung von Feuchtigkeit zu vermeiden, war die Glykolwäse bei den in Tab. 1 aufgeführten Versuchen im Gegensatz zu früheren Versuchen (vgl. Notiz vom 25.6.1940) zwischen Wasserstoffgebläse und Luftüberhitzer eingeschaltet. Der Wassergehalt des getrockneten Gases betrug $0,1 - 0,3 \text{ g/m}^3$. Er war also sogar noch etwas geringer als bei den Versuchen mit trockenem H_2H_2 -Gemisch aus der Druckleitung, da durch den O_2 -Gehalt des H_2H_2 -Gemisches von ca. $0,03 \text{ Vol.}\%$ bei der Verbrennung im Reaktor ein Wassergehalt von ca. $0,5 \text{ g/m}^3$ entsteht. Die bei Verwendung des getrockneten Reaktionswasserstoffs erhaltenen Versuchsergebnisse unterscheiden sich daher auch in keiner Weise von den übrigen Versuchen, d.h., die Glykolwäse hat sich für diesen Zweck als brauchbar erwiesen.

Neben der Aromatisierung der 2₇-Fraktion und der Herstellung von Toluol war für die II-Versuchsanlage noch eine weitere Aufgabe gestellt worden, nämlich die Aromatisierung der Fraktion 90° - 200° der Fischer-Synthese. Diese Fraktion sollte zur Herstellung von Autobenzin durch Aromatisierung auf eine Oktanzahl von ca. 65 gebracht werden. Die mittlere Zusammensetzung der Fraktion 90° - 200° von der Niederdruck- bzw. Mitteldruck-Synthese ist in der folgenden Tabelle mit der Zusammensetzung des Einsatzproduktes unserer Versuche, das durch entsprechende Mischung aus den verschiedenen, bei der Ruhrbenzin anfallenden Produkten hergestellt wurde, verglichen:

10/27

- 6 -

001591

	Niederdruck Vol.-%	Mitteldruck Vol.-%	Einsatzprodukt II-Anlage Vol.-%
< C ₇	-	-	1
C ₇	27	27	29
C ₈	24	22	21
C ₉	19	18	18
C ₁₀	16	17	17
C ₁₁	14	16	14

Die Siedekennziffer unseres Einsatzproduktes betrug 136, die Research-Oktanzahl 14. Zur Erreichung einer Research-Oktanzahl von ca. 65 muß nach den Erfahrungen der früheren Laborversuche unter Einsetzung eines Blendwertes von 120 für die Aromaten rechnerisch das bei der Aromatisierung anfallende Flüssigprodukt einen Aromatengehalt von ca. 45 Vol.-% besitzen. Die tatsächlich bei den II-Versuchen erhaltenen Oktanzahlen liegen etwas höher als sich nach der Rechnung ergibt, was durch die mit der Aromatisierung gleichzeitig verlaufende Spaltung mit Bildung geringer Anteile leichter siedender Benzine begründet ist.

Die Versuchsergebnisse bringt Tab. 2. Beim Vergleich mit den Werten der Tab. 1 fällt die etwas leichtere Aromatisierbarkeit der Fraktion 90 - 200^o auf. Der geforderte Aromatengehalt von 45 Vol.-% wird praktisch bei der gleichen Temperatur erhalten, bei der sich mit der C₇-Fraktion ein Aromatengehalt von nur 40 Vol.-% einstellt. Die Ausbeuten sind entsprechend dem höheren Aromatengehalt um ca. 2 % schlechter, und zwar steigt die Crackgas- und die Kohlenstoffbildung je

- 7 -

100279

001592

um ca. 1 % an. Zusammenfassend kann man sagen, daß es gelingt, die Fraktion 90° - 200° mit einer Research-Oktanzahl von ca. 14 und einer Dichte von 0,716 in einmaliger Durchgang durch die Aromatisierung mit einer Flüssigphase von 67 - 80 Gew.-% in ein Produkt zu verwandeln, das eine Dichte von ca. 0,735 und eine Research-Oktanzahl von ca. 67 besitzt.

Die Erhöhung der Kohlenstoffbildung bei der Aromatisierung der Fraktion 90° - 200° bedingte gegenüber den Versuchen mit C₇-Einsatz eine Verlängerung der Luftblassezeit. Es waren Luftblassezeiten von ca. 30 Minuten erforderlich, so daß die Gasregenerierungszeit, also einschließlich der H₂- und Wassergas-
spülungen und der H₂-Reaktion, länger als 30 Minuten betrug. Bei einer Reaktionszeit von 30 Minuten wäre damit in einer geplanten Großanlage ein kontinuierlicher Betrieb mit 2 Gruppen von Reaktoren, die abwechselnd auf Reaktion und Regenerierung laufen, unmöglich. Im folgenden soll aber gezeigt werden, daß die längeren Regenerierungszeiten in der LT-Versuchsanlage durch andere Faktoren bedingt waren, und daß sowohl beim Einsatz von C₇-Fraktion als auch von Schwerbenzin ein Verhältnis von Reaktion : Regenerierung von 1:1 durchweg möglich ist.

Zunächst die Verhältnisse bei der Aromatisierung von C₇-Fraktion. Der Reaktor enthält 300 l Kontakt und 1 080 l Steinmaterial. Die Wärmefähigkeit der Füllung beträgt, wenn man als spez. Wärme beider Materialien 0,25 und als Schichtgewichte 0,65 bzw. 1,3 einsetzt, 94 + 152, zusammen also 246 kWh pro 1°C. Bei 20 Vol.-% Einsatz werden stündlich 30 l = 40 kg

C_7 -Fraktion eingesetzt. Unter Zugrundelegung der Ausbeutezahlen der Versuche L_{37} und L_{38} erhält man dann folgende für die Zeit von 30 Minuten geltende Zahlen:

$$2,6 \text{ Gew.}\% \text{ CH} = 1,04 \text{ kg CH};$$

89,5 Gew.-% Flüssigprodukt = 35,8 kg mit 40 Vol.-% = 45 Gew.-%
Toluol ergibt 16,4 kg Toluol, die aus 17,8 kg C_7 -Fraktion entstanden sein müssen;

$$4,5 \text{ Gew.}\% \text{ Crackgas} = 1,8 \text{ kg Crackgas.}$$

Setzt man als Aromatisierungswärme 500, als Crackwärme 300, als Bildungswärme für CH 700 ein, so wird die Gesamtreaktionswärme:

$$\begin{aligned} 17,8 \cdot 500 &= 8900 \text{ VE} \\ 1,8 \cdot 300 &= 540 \text{ VE} \\ 1,0 \cdot 700 &= \underline{700 \text{ VE}} \\ &10140 \text{ VE} \end{aligned}$$

Die bei der CH-Verbrennung erzeugte Wärme beträgt aber:

$1,04 \cdot 9600 = 10000 \text{ VE}$, so daß praktisch ein Wärmengleichgewicht zwischen Reaktion und Luftregenerierung besteht. Hinzu kommt allerdings die bei der H_2 -Behandlung des Kontaktes freiwerdende Wärmemenge. In der LT-Versuchsanlage wurde die bei dieser Reaktion insgesamt erzeugte Wassermenge durchschnittlich mit etwa 0,9 kg pro Regenerierung bestimmt. Daraus errechnet sich die durch Verbrennung des Wasserstoffes freiwerdende Wärme zu 2820 VE pro Regenerierung. Ein kleiner Betrag von 115 VE setz hiervon für die Reduktion des CrO_3 zu Cr_2O_3 abzusiehen, so daß die abzuführende Wärmemenge $2820 - 115 = 2705 \text{ VE}$ pro Regenerierung beträgt.

Aus der eben berechneten Wärmefähigkeit der

112
100281

001594

Reakterfüllung und dem erzeugten bzw. verbrauchten Wärmestrom kann das Temperaturbild des Reaktors errechnet und mit den tatsächlich beobachteten Werten verglichen werden:

	berechnet	bemerkung
Temperaturabfall bei der Reaktion	25°	15 - 20°
Temperaturanstieg bei d. OH-Verbrennung	22,5°	15 - 20°
Temperaturanstieg bei d. H ₂ -Behandlung	6°	5 - 10°

Reaktion und OH-Verbrennung gleichen sich also aus. Die Luftbehandlung dient nur zur Verbrennung der OH-Überdeckungen und nicht zur Wärmeregulierung. Da die Verbrennung, wie aus den CO₂-Werten erkenntlich ist, in ca. 3 Minuten beendet ist, wären nur sehr kurze Luftblasenzeiten erforderlich, während der sich die unteren Partien der Reakterfüllung etwas abkühlen würden, da sich die Luft, die mit der Temperatur des obersten Reakterabschnittes von ca. 450° eintritt, entsprechend dem Temperaturanstieg der Reakterfüllung um ca. 30° erhitzen würde. Für die Abführung der bei der H₂-Behandlung freigesetzten Wärme dagegen müssen entsprechende H₂-Mengen zur Verfügung stehen. 1 m³ H₂ kann bei einem \dot{t} von 30° ca. 16 WE abführen. Für 2 705 WE sind also 169 m³ H₂ erforderlich. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 60 cm/sec. (d.h. ca. 210 m³/h H₂ beim LT-Reaktor) ergeben sich daher Blasenzeiten von ca. 16 Minuten, die noch etwas abgehört werden können, da die Luftbehandlung der Reakterfüllung schon zu viel Wärme entzogen hat. Bei einer geplanten Geschwindigkeit wird man die Wasserstoffzeit wohl auf 10 Minuten begrenzen und dafür die Luftblasenzeit von 3 Minuten auf 10 - 15 Minuten erhöhen. Jedenfalls ist, auch unter

001595

Berücksichtigung der H_2 - und Inertgaszufüllungen, die Gesamtregenerierzeit von 30 Minuten durchaus ausreichend.

In der IT-Versuchsanlage stand für die H_2 -Blasung nur eine Geschwindigkeit von etwa 20 cm/sec. zur Verfügung. Da 10 Minuten lang mit Wasserstoff behandelt wurde, konnten von den 2 705 VE nur 530 VE abgeführt werden, so daß die Luft, die mit 48 cm/sec. Strömungsgeschwindigkeit durchgeblasen wurde, theoretisch etwa 17 Minuten lang geblasen werden mußte. Die tatsächliche Luftblassezeit betrug 15 - 20 Minuten.

Bei der Aromatisierung der Fraktion $200^\circ - 220^\circ$ war die Reaktorfüllung die gleiche. Die Wärmeeinfahmefähigkeit des Reaktors betrug also wieder 446 VE pro $1^\circ C$; bei 20 Vol.-% Benzol werden halbtündlich 58 l = 41 kg Benzol eingesetzt. Halbtündlich werden erzeugt:

3,5 Gew.-% CH = 1,43 kg CH;
87 Gew.-% Flüssigprodukt = 35,7 kg mit 46 Vol.-% = 51 Gew.-% Aromaten ergibt 18,1 kg Aromaten, die aus 19,3 kg Benzinfraction entstanden sein müssen;

6,0 Gew.-% Crackgas = 2,5 kg Crackgas. Das ergibt

$$19,3 \cdot 500 = 9\ 690\ VE$$

$$2,5 \cdot 300 = 750\ VE$$

$$1,4 \cdot 700 = 980\ VE$$

11 380 VE Gesamtreaktionswärme.

Die bei der CH-Verbrennung erzeugte Wärme beträgt:
 $1,43 \cdot 9\ 600 = 13\ 700\ VE$, so daß ein Wärmeüberschuß von 2 380 VE abzuführen ist. Hinzu kommt noch der Betrag von 2 705 VE von der H_2 -Behandlung.

Daraus ergibt sich das Temperaturbild des Reaktors:

	<u>Reaktor</u>	<u>Reaktor</u>
Temperaturabfall bei der Reaktion	25,5°	20 - 25°
Temperaturanstieg bei der CH ₄ -Verbrennung	31°	30°
Temperaturanstieg bei der H ₂ -Behandlung	6°	5 - 10°

Die Temperaturen im Reaktor liegen wie folgt:

<u>Beginn der Reaktion</u>	<u>Ende der Reaktion</u>	<u>mittl. Lufttemperatur</u>
oben 490°	485°	455°
unten 900°	475°	505°

Die Lufttrittstemperatur ist 450°, in seitlichen Mittel der Luftbehandlung erwärmt die Luft sich von 450° auf 900°, also um ca. 50°. Auch die Erwärmung des Wasserstoffs beträgt ca. 50°. 1 m³ Luft bzw. 1 m³ Wasserstoff kann daher ca. 16 WE abführen. Man benötigt also zur Abführung der 2 300 WE Kohlenstoffverbrennungswärme 145 m³ Luft und zur Abführung der 2 705 WE Reduktionswärme 169 m³ Wasserstoff. Da mit der für die Gesamtregenerierung zur Verfügung stehenden Zeit von 30 Minuten auszugehen, sind Strömungsgeschwindigkeiten von ca. 70 cm/sec. (= 720 m³/h beim LB-Reaktor) erforderlich. Dann errechnet sich die Luftzeit zu ca. 12 Minuten und die Wasserstoffzeit zu ca. 14 Minuten. In für die Wasserstoff- und Kohlenstoffregenerierung insgesamt etwa 4 Minuten Zeit notwendig sind, es ergibt sich auch hier ein Anschlag zwischen Regenerierungs- und Reaktionszeit etwa im Sinne des folgenden Schemas:

30 Min. Reaktion

- 2 = Wasserstoffpyling
- 1 = Rauchgaspyling
- 12 = Luftbehandlung
- 1 = Rauchgaspyling
- 14 = Wasserstoffbehandlung

In der LI-Versuchsanlage konnten infolge der Begrenzung der Wasserstoff- und Luftmengen diese Zeiten nicht eingehalten werden. Es ergaben sich bei Begrenzung der Wasserstoffgeschwindigkeit auf 20 cm/sec. bzw. der Luftgeschwindigkeit auf 48 cm/sec. Klaseseiten von 10 Minuten bzw. 30 - 35 Minuten, die mit dem berechneten, theoretisch erforderlichen Klaseseiten übereinstimmen.

Leider zeigten sich nun aber noch immer ein 100 Reaktionsvermögen des neuen Katalytes in Verlaufe von 2 Versuchen eigentlich überraschenderweise schnell zunehmende Störungen des normalen UMS- bzw. Temperaturverhaltens, wie es oben dargelegt wurde. Und zwar traten auch jetzt wieder, ähnlich wie dies schon bei den früheren Versuchen in 1 u beim Reaktor nach einer gewissen Betriebszeit beobachtet werden war (vgl. Bericht vom 30. April 1940), starke Temperaturerhöhungen der beiden unteren Hochstellen 5 und 6, vor allem der unteren Hochstelle 6, bei der Luftbehandlung auf. Zur Herbeiführung der Temperaturgleichheit wurden daher sehr lange Luftklaseseiten erforderlich, andernfalls ergab sich in Verlaufe von wenigen Reaktionen ein "Aufschaukeln" dieser Hochstellen bis auf 1000°

2486

001598

und höher. Sehr bald waren auch die Thermoelemente aus Sichte-
mal 8 wieder so weit gesunken, daß sie unrichtig wurden und
Kohlenstoffabscheidungen im Innern der Röhre eintraten. Wir
nahmen zunächst an, daß das Hochschmelzen der Temperaturen
eine rein lokale Reaktion in der Nähe der heißen unteren Me-
tallen sei, die durch Aktivwerden des Sichteinmals bei Tempera-
turen über 500° entstanden sei. Doch konnten damit nicht die
anderen gleichzeitig mit dem hohen Anschlagen der unteren
Metallen eingetretenen Verschlechterungen, die Abnahme der
Ausbeutebildung und die trotzdem angestiegenen CH_4 -Bildungen
erklärt werden. Die zur Klärung dieser Probleme geplanten
Versuche mußten jedoch zunächst unterbrochen werden, da durch
Vertiefung und teilweise Verwunderung des Sichteinmaltes und
des Lochloches ein Teil des Kontaktes bei der Luftbehandlung
aus dem Reaktor, teilweise bis in den Luftdruckausgleich
herausgetragen wurde.

Da beim Zusammen dieser Kontaktstelle und beim Ausbleiben
des restlichen Kontaktes aus dem Reaktor ziemliche Verluste
eingetreten waren und zur Zeit kein neuer Kontakt zur Verfügung
bereit stand, wurde auf ein Anziehen des Kontaktes zur Be-
freiung von dem nicht wesentlichen Stanzteilen verzichtet und
die Kontaktsteinmischung ohne weitere Behandlung in den
reparierten Reaktor wieder eingefüllt. Die Kontakthöhe betrug
jetzt nur noch 1,90 m. Der erste Versuch nach der Wiederinbe-
triebnahme ergab ein unklares Bild, weil irrtümlich mit Abble-
benzin als Kinetprodukt gefahren werden war. Der zweite
Versuch aber hatte praktisch dasselbe Ergebnis wie der letzte
Versuch vor der Stillsetzung: beim Einsetzen der Funktion

00288

001599

90 - 200° war bei 475° die Aromatenbildung statt 45 Vol.-% nur 15 Vol.-%, die Kohlenstoffbildung aber statt 1,5 Gew.-% (bei 45 Vol.-% Aromaten) über 5 Gew.-%! Auch die erhöhten Anschläge der unteren Temperaturstellen waren wieder beachtet, obwohl die Temperaturstellen nicht in Zickrennen sondern in Pythagorenschichtrohren eingeführt waren. Die Temperaturerhöhungen waren zwar jetzt etwas geringer, weil die sekundäre Aktivierung infolge der Verunreinigung des Zickrenns wegließ, doch ergab sich qualitativ dasselbe Bild.

Da somit die Thermozone als Ursache der nachteiligen Erscheinungen ausgeschlossen waren, machten wir zunächst das zur Aromatisierung eingesetzte Ausgangsmaterial verantwortlich. Die Verschlechterung war damals nach den Versuchen mit der Fraktion 90 - 200° aufgetreten. Diese Fraktion konnte vielleicht störende Bestandteile enthalten. Aber auch diese Erklärungsmöglichkeit mußte fallengelassen werden, nachdem sich herausgestellt hatte, daß dieselben schlechten Ergebnisse auch mit scharfgeschnittener G₇- bzw. G₈-Fraktion erhalten wurden. Ja, die Ergebnisse wurden im Laufe der nächsten Versuche noch schlechter, der Aromatengehalt fiel auf 19 Vol.-%, der OH-Wert war mit 2,7 Gew.-% für diesen geringen Aromatengehalt zu hoch. Es blieb dann noch die Möglichkeit einer rapid abfallenden Kontaktaktivität, wodurch aber nicht die erhöhten Temperaturanschläge der unteren Metallien erklärt werden konnten. Zwei Beobachtungen wiesen in die andere Richtung. Zunächst konnte festgestellt werden, daß beim Verschieben der Metallien 5 und 6 von der Mitte des Reaktors zur Wand des

Reaktors hin eine zunehmende Verringerung der Regenerierwärmehöhen eintritt, ja daß in der Randzone sogar nur sehr kleine Temperaturunterschiede bei der Regenerierung entstanden. Dieser wurde, nachdem daraufhin an jeder der 6 Meßstellen die Thermoelemente zu den verschiedensten Zeiten auf dem Durchmesser des Reaktors verschoben wurden, beobachtet, daß bei Veränderung der Temperatur der eintretenden Luft z.B. immer zunächst die in der Randzone des Reaktors liegenden Kontaktanteile beeinflußt werden. Abb. 1 zeigt dies in graphischer Darstellung. Interessant an den in dieser Abbildung dargestellten Messungen ist außerdem die Tatsache, daß die 10 - 15 cm breiten Randzone, auch bei völliger Temperaturengleich, infolge der Abstrahlungsverluste 10 - 20° tiefere Temperatur als die übrigen Kontaktanteile besitzen. Das darf beim Reaktor der 12-Versuchsanlage im Gegensatz zu breiteren Reaktoren, wie sie für Großanlagen geplant sind, nicht vernachlässigt werden, weil diese Randzonen hier immerhin ca. 40 % des Querschnittes ausmachen.

Die beiden oben geschilderten Beobachtungen legen es nahe, als Erklärung für die aufgetretenen Schwierigkeiten eine schlechte Gasverteilung im Reaktor anzunehmen, soweit, daß vielleicht die Randzonen wesentlich stärker und die inneren Partien geringer als normal beaufschlagt würden. Das hätte dann einen zu hohen Aromatengehalt der inneren Teile mit übergrößer Regenerierwärme und einen zu geringen Aromatengehalt der Randpartien zur Folge gehabt. Da außerdem die Randpartien die großen Menge umsetzen würden, so ergäbe sich auf diese Weise, selbst bei nicht verminderter Aktivität des Kontaktes, ein zu geringer Aromatengehalt des Gesamtproduktes. Durch die Ergebnisse von

001601

an verschiedenen Stellen des Reaktors georgenen **Reaktionszeiten** **Wasser** zur **Reaktionszeit** konnte nun tatsächlich diese **stärkliche Verteilung der Arsenbildung** festgestellt werden! **Es ergaben sich z.B. folgende Zahlen:**

	Reaktionszeit	Reaktionszeit	Zusatz
Stütze 2	11 Vol.-% Arsen.	1 Vol.-% Arsen.	40%
" 4	40 " "	5 " "	40%
" 6	85 " "	15 " "	50%

Der Arsengehalt des Gesamtproduktes betrug 32 Vol.-%. **In Abb. 1 ist dies Ergebnis graphisch dargestellt. Liest man aus dem dort abgebildeten 2 Kurven die Arsenbildung pro Abschnitt ab, so ergibt sich folgendes Bild:**

Stütze	Reaktionszeit		Reaktionszeit	
	Arsen-Gehalt i. Vol.-%	Wasser-Gehalt in Vol.-%	Arsen-Gehalt i. Vol.-%	Wasser-Gehalt in Vol.-%
1	3	3	0	0
2	11	0	1	1
3	22	11	3	2
4	40	18	6	3
5	62	22	10	4
6	85	23	15	5

Man sieht, daß die **Reagenzierung der einzelnen Reaktionspartien**, abgesehen von den Unterschieden in zeitlicher Richtung, **wesentlich** war. Die unteren Partien arbeiten **stärker** als die oberen. Jede Abweichung von der normalen Verteilung auf sich also in den unteren Reaktionspartien **stark** auswirken. **Besonders** groß ist die **Arsenbildung** in den mittleren Stufen der unter-

sten Kontaktschicht. Es sind dies aber die Stellen, an denen die
Thermoelemente 3 und 6 schrieben und an denen die schon
großen Temperaturschwünge bei der Regenerierung beobachtet
wurden. Nach Feststellung der obigen Werte und unter Beach-
sichtigung, daß der Absolutwert des Arsengehaltes der
Produkte in der Gegend der Heizstelle 6 n.B. 35 Vol.-% beträgt,
ist die große Kohlenstoffbildung an dieser Stelle ohne weiteres
erkärllich. Auf die noch ungeklärte Tatsache, daß der Tempera-
turschubfall dieser beiden Heizstellen bei der Reaktion trotz der
großen Wärmefung nicht größer erscheint als der der übrigen
Heizstellen, soll später eingegangen werden.

Das Ergebnis der an Reaktor gegangenen Reaktionsver-
suchsreihen: stärkere Arsenbildung in Innern des Kontaktes
als in den Kanälen, kann nicht allein durch den oben beschrie-
benen, durch Abstrahlung nach außen hervorgerufenen Temperat-
urabfall der Kanälen erklärt werden. Ein Temperaturschubfall von
10 - 20° wird nicht solche Unterschiede in der Arsenbildung
hervorrufen. Außerdem hätte dann, vorausgesetzt, daß die Wärmef-
schlagung des Kontaktes völlig gleichmäßig erfolgte, das aus
dem Reaktor kommende Gesamtprodukt in obigen Beispiel mindestens
einen Arsengehalt von weit über 30 Vol.-% statt eines solchen
von nur 12 Vol.-% haben sollen. Die entscheidende Ursache mußte
also eine lokale Überhitzung, d.h., eine ungleichmäßige
Wärmeführung des Kontaktes sein.

Zur Prüfung dieser Annahme wurde eine Methode
entwickelt, mit der es in sehr einfacher Weise möglich ist,
Sauerstoffkonzentration unter den verschiedensten Voraus-

Messungen durchzuführen. In vorliegenden Falle wurden diese Messungen an erhaltenem Reaktor für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten angeführt. Das Prinzip der Messung besteht darin, daß einem Trägergas, das mit der gewünschten Strömungsgeschwindigkeit durch den Reaktor durchgeleitet wird, von einem bestimmten Zeitpunkt ab kontinuierlich genau dosierte Mengen von CO_2 zugegeben werden und durch Probenentnahme aus möglichst vielen Punkten der Reaktorfüllung mittels eingeführter dünner Probenröhren in gewissen Zeitabständen der CO_2 -gehalt des Trägergases an diesen Stellen festgestellt wird. Die praktische Ausführung beim IS-Reaktor geschah wie folgt: Als Trägergas verwendeten wir bei einer Strömungsgeschwindigkeit von ca. 1,5 cm/sec. (berechnet auf den leeren Reaktor), die dem Verhältnissen bei der Reaktion entsprechen sollte, H_2/N_2 -gemisch, bei einer Strömungsgeschwindigkeit von ca. 20 cm/sec. Luft. Eine größere Gasmenge als 20 cm/sec. stand nicht zur Verfügung. In der Höhe jeder der 5 Reihstellen konnten Probestellen so verschoben werden, daß direkt von der Wand des Reaktors und 5, 11, 15, 19, 27 und 30 cm von der Wand entfernt Proben genommen werden konnten. Dies entspricht bei dem Durchmesser des Reaktors von 1 m Stellen, die, von der Mittellinie des Reaktors aus gerechnet, flächenmäßig gesehen in 0 %, 20 %, 40 %, 50 %, 60 %, 80 % und 100 % des Querschnittes liegen. Die Zusetzung des Kohlenoxids betrug meist ca. 5 Vol.-%. Von der Zeit der CO_2 -Zugabe an wurden in bestimmten Zeitabständen, z.B. in der Zeit von 5 - 15 sec. in jeder Stunde, Gasproben aus den verschiedenen Probestellen gezogen. Abb. I zeigt so gewonnene

Indremiterte. Tragt man nun die Seiten, die zur Erzielung eines bestimmten 0_2 -Gehaltes an den verschiedenen Punkten erforderlich sind, in Abhängigkeit von der Durchströmung über die verschiedenen Teile von der Reaktorwand auftrifft liegenden Reihen stellen auf, so erhält man die Reihe von Kurven der Abb. 5. Die Schnittpunkte der Kurven mit der vertikalen Geraden sind in einem Punkt. Das zeigt, daß eine gewisse Zeit, im Beispiel der Abb. 5 z. B. eine solche von 22 sec., notwendig ist, bis sich in den Reaktionen von Reaktor und in den verbleibenden großen freien Raum, der sich in Reaktor über dem Reaktor befindet (Abb. 11), infolge der Durchströmung der nun betrachteten Reaktorwand mit dem Erzeugnis ein bestimmter 0_2 -Gehalt, im Beispiel der Abb. 5 z. B. 2 Vol.-%, eingestellt hat. Es wurde durch Messungen festgestellt, daß es keine Rolle spielt, was zwischen zwei diesen Kurven die Durchströmung erfolgt. Es konnte ferner festgestellt werden, daß der Schnittpunkt der Kurven mit der vertikalen Geraden durch Messung ermittelt werden kann.

Wenn in Abb. 5 die Seiten, die bei den einzelnen Reaktionen zur Erzielung eines anderen 0_2 -Gehaltes als 2 Vol.-%, z. B. 3 Vol.-% oder 4 Vol.-%, notwendig sind, aufgetragen so ergeben sich neue Kurven von Kurven, die aber genau die in Abb. 5 dargestellten Kurvencharaktere nur parallel verschieben sind. Es ergibt sich daraus die Tatsache, daß zur Aufhebung von Gasverteilungseffekten die Messungen nur für einen einzigen 0_2 -Messwert durchgeführt zu werden brauchen.

0029

001605

Erwartung war das Ergebnis, daß die Halogenide für alle Reaktionen von der Katalyse her ähnlich der Halogenide mit auf gewissen Linien liegen. Das bedeutet, daß die Unterschiede in der Strömungsgeschwindigkeit, die zwischen den Kurven bestehen, die verschiedenen weit von der Katalyse entfernt sind, auf der ganzen Kurvenreihe die gleichen bleiben. Die Schnittpunkte der Kurven der Abb. 6 mit der auf der Katalyse der Katalyseherstellung orientierten Kurve geben, verändert von dem Zeitabschnitt auf der Ordinate, die Zeit an, die der Gas in dem verschiedenen Querschnittlinien von Katalyseher durch die 1,00 m lange Katalyseherleitung benötigt. Wenn man sich diese Werte in die Strömungsgeschwindigkeiten in dem verschiedenen Querschnitt des Querschnittes. In Abb. 7 sind für die beiden angegebenen Gesamtströmungsgeschwindigkeiten die für die verschiedenen Querschnittstechniken auf diese Weise ermittelten Strömungsgeschwindigkeiten aufgetragen. Das Ergebnis beweist die Richtigkeit der Hypothese von der ungleichmäßigen Verteilung. Bei 1,5 cm/sec. Gesamtströmungsgeschwindigkeit z.B. verteilen sich die Strömungsgeschwindigkeiten. Sie in einem Teil der Katalyseherleitung konstant verbleiben, während im anderen Teil, bei 20 Vol.-% Katalyseherleitung werden die in der Katalyseherleitung des Katalyseher herkömmlichen Katalyseherleitung nur etwa mit 10 Vol.-% und die in der Katalyseherleitung liegenden Katalyseherleitung mit 30 Vol.-% konzentriert.

Die Halogenide über die Anwesenheit in Katalyseher, die in Abb. 4 wiedergegeben wurden, werden jetzt veröffentlicht. Nur durch eine so starke Ungleichmäßigkeit der Katalyseherleitung kann z.B. erklärt werden, wenn bei Anwesenheit in der

0029

001606

untersten Stelle des Kurzes von 20 Vol.-% in der Mitte und von 20 Vol.-% an der Rechterwand des gesamttaillierten Hohlkörpers nur einen Arsengehalt von 20 Vol.-% besitzt. Bei zunehmender Verunreinigung der Coverteiling kann es der Gesamtarsengehalt generell weiter abfallen, ohne daß die Reaktivität noch nur eines minimalen braucht. Bekanntlich sind gewisse Unterschiede in der Reaktivität gerade für Anreicherungsversuche mit der verhältnismäßig kleinen Reuechlagung von 20 Vol.-%, wie wir sie aus chemischen Gründen für unsere Versuche wählen müssen. In einer Ioberversuchsreihe, über die Dr. Nettig demnächst berichten wird, wurde nämlich festgestellt, daß die Abhängigkeit der Arsenebildung von der Reuechlagung besonders groß bei kleinen Reuechlagungen (10 - 20 Vol.-% Reuechlagung), dagegen wesentlich geringer bei größeren Reuechlagungen (20 - 30 Vol.-% Reuechlagung) ist. Die Unterschiede zwischen der Arsenebildung in der Mitte und an Rand des Reuechlagung, wie sie in der Abb. 4 dargestellt sind, bestehen allerdings nicht nur aus Reuechlagung von 10 Vol.-% auf 20 Vol.-%, sondern auch aus Reuechlagung von 20 Vol.-% auf 30 Vol.-%. Es ist daher anzunehmen, daß bei den Versuchen in den nur 1 u zweiten 10-Decken der Haupttaillierung in der Reuechlagung als zusätzlicher Effekt nicht zu vernachlässigen ist. Die schlechte Coverteiling ist aber nicht nur die Hauptursache für die verunreinigte Arsenebildung in den verschiedenen Versuchsaufbauten und erklärt es, wie oben gezeigt wurde, den Anteil des Gesamtarsengehaltes von Hohlkörpern, sondern nicht ohne Grund während auch bei der Lagerung

00294

001607

- 22 -

aus. Es wurde festgestellt, daß die größte Ausbeute bei der mittleren Zone in Höhe der Metallien 5 und 6 auftritt (vgl. Tabelle auf Seite 16). Dort entsteht also auch die größte Kohlenstoffverunreinigung und von dort mit Sicherheit der oberste große Beitrag an Schwefelwasserstoffausbeute kommen werden. Bei der Luft- bzw. Wasserdampfreaktion aber werden diese Zonen nur mit der geringsten Leistung beaufschlagt. Die Folge davon ist das beobachtete Temperatur-Verhalten dieser Zonen, wenn nicht unvorteilhaftig lang mit dem Gas gemischt wird.

In dieser Zusammenhang soll hier noch eine Feststellung erwähnt werden, die bisher noch nicht aufgeführt werden konnte. Man sollte nämlich annehmen, daß der Temperaturverlauf bei der in der Mittellzone angegebenen Metallien 5 und 6 bei der Reaktion infolge der oben geschilderten großen Ausbeute in dieser Zone besonders ausgeprägt sei. Der Temperaturverlauf gibt dafür jedoch keinen Anhalt. Im Gegenteil hat man fast den Eindruck, daß bei anderen Reaktionen dort ein noch geringerer Anteil der Temperatur zu beobachten war als bei den übrigen Metallien.

Das durch Reaktionswärmeperturben und Gasverteilungsergebnisse gewonnene Bild über die Ursachen der nach einer Reaktionszeit von etwa 100 Reaktionsstunden aufgetretenen Schwierigkeiten konnte nach Stillsetzung der Anlage beim Anlauf der Reaktionsanlage durch zwei Reaktionen weiter untersucht werden. Hierbei ergab sich nämlich bei Erhitzungen von

00295

001608

Kontakt aus den verschiedensten Oxyden, das die Abhängigkeit
des gesamten Kontaktes davon wie die Anordnungen nachfolgt
Sie gleichen voran wie vor Nichten des Kontaktes in den Kontakt
der II-Gruppe.

Esmer zeigte sich bei der Auslebung von Fraktionen,
die beim vorsichtigen Ansehen der Kontakt-Stammzucht in
den verschiedenen Kontaktstufen jeweils aus der Mittellinie
und aus der Kontaktzone entnommen werden waren, daß über die
gesamte Kontaktfläche verhältnismäßig gleichmäßig die von der
Mittellinie stammenden Fraktionen einen mittleren Gehalt sowohl an
Kontaktsubstanz (1 mg) als auch an feinkörnigen Kontakt (1-Gew)
hatten. In Abb. 2 ist dieses Ergebnis graphisch dargestellt.
Zeit vor der Wiederfüllung der Kontaktzelle in der Mittellinie
erheblich größer als der in den Kontaktzone und das Gesamt-
teilgebilde, wie es durch die CO_2 -Messungen erhalten werden
war, bestätigt.

Die Werte der Abb. 2 zeigen, daß der Gehalt des
Kontaktes in Staub einen recht hohen Betrag angenommen hatte.
Nach früheren Beobachtungen (Bericht vom 30. April 1940) tritt
diese Staubbildung in der Hauptsache beim Einfüllen des Kon-
taktes ein. Der Übergang Staubanteil bei den vorliegenden
Ansehen wird durch das infolge der Verunreinigung des Anlagens-
sicheres erfolgte Austragen des Kontaktes aus dem Reaktor und
durch das durch die damaligen Umstände bedingte unvollständige
Wiederanfüllen der Kontakt-Stammzucht hervorgerufen
werden sein.

Der hohe Staubgehalt der Kontakt-Bruchmischung
bei dieser Füllung ist wohl auch die Ursache für das schon

Am zweiten Tag nach der Wiederinbetriebnahme beobachtete
Vierereinsatzem der Störungen gewesen, während sich nach ver-
sichtigen Füllen des Reaktors mit frischer Kontakt-Stein-
ziehung die Störungen inner erst nach mehreren 100 Reaktions-
stunden einstellen. Man muß annehmen, daß in dem zuletzt-
genannten Fall die Gasverteilung zunächst gleichmäßig ist,
um sich dann später so wie in dem in diesem Bericht beschrieb-
ten Falle eigentlich überraschend schnell zu verschlechtern,
weil die Steinanteile aus dem Reaktor auf irgendeine Weise
verschwinden, wahrscheinlich durch Besenklappen bei der Luft-
schwingungen, die durch die Kreiskolbengebläse erzeugt werden.
vielleicht in-
folge von Luft-
Behandlung. Ungelöst bleibt allerdings die Frage nach der
ersten Ursache für das Verschwinden von Stein aus dem Reak-
tor.

Die Art der Kontaktfüllung bei den Aromatisierungs-
versuchen ist leider besonders geeignet, derartige Störungen
herbeizuführen, weil neben dem weichen Kern des Cr_2O_3 - Al_2O_3 -
Kontaktes, das eine Korngröße von 1 - 3 mm hat, das sehr harte
und dazu noch wie im vorliegenden Fall sehr feine Korn
des Steinmaterials mit 4 - 6 mm Korngröße verwendet wird.
Es sei hier schon erwähnt, daß bei den zur Zeit in der 12-
Versuchsanlage laufenden Versuchen zur katalytischen Spaltung,
bei denen nur ein gleichmäßiges Kern des wesentlich härteren
Spalthentertes Verwendung findet, durch CO_2 -ansammlungen von
Beginn der Versuche eine vollkommen gleichmäßige Gasverteilung
festgestellt werden konnte, und daß auch heute nach 4 Stunden
Betriebszeit keine Anzeichen für eine Störung dieses genannten
Verhaltens beobachtet werden können. Der Weg zur Beseitigung

00297

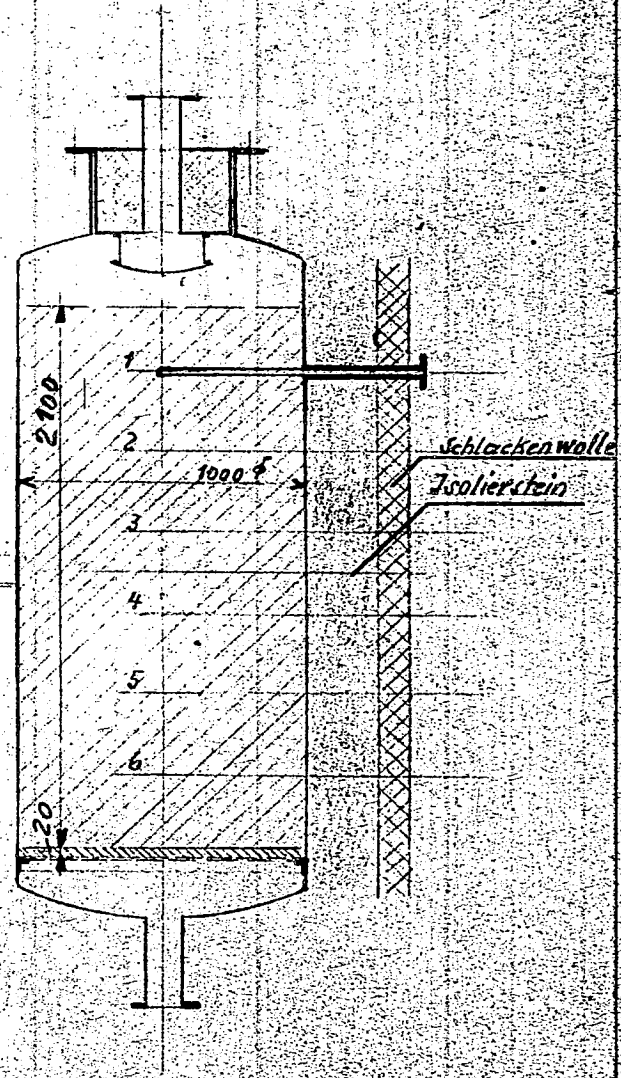
001610

derartiger Störungen auch bei dem Aromatisierungsversuchen geht daher - wenn man von der technischen Lösung der Aufteilung des 2 m hohen Reaktors in mehrere, vielleicht nur 20 - 30 cm hohe Kontaktschichten mit jeweils dazwischen liegenden freien Räumen absieht - unseres Erachtens dahin, neben härteren Kontaktschichten ein abgerundetes, an besten wohl ähnlich wie der Kontakt selbst hergestelltes Reaktormaterial zu verwenden, um so Störbildungen zu vermeiden. Versuche zur Herstellung von härteren Kontakten scheinen nach den bisher vorliegenden Ergebnissen erfolgreich zu sein, so daß zu hoffen ist, daß auch diese letzte Schwierigkeit bei der Durchführung halotechnischer Aromatisierungsversuche beim Einbau der nächsten Reaktorstellung überwunden wird.

Heinrich Helling

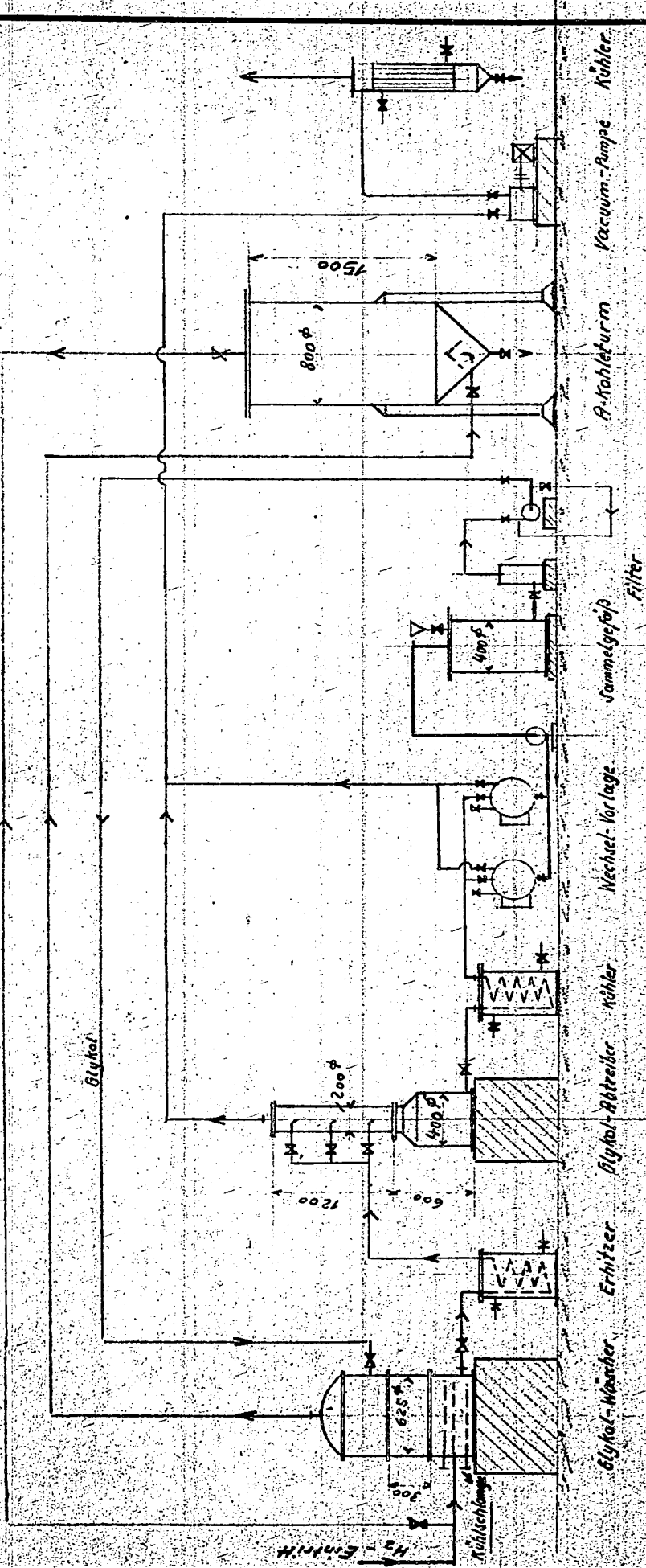
0124
1961

Bemerkung:



16/2

H₂-Austritt



(5)

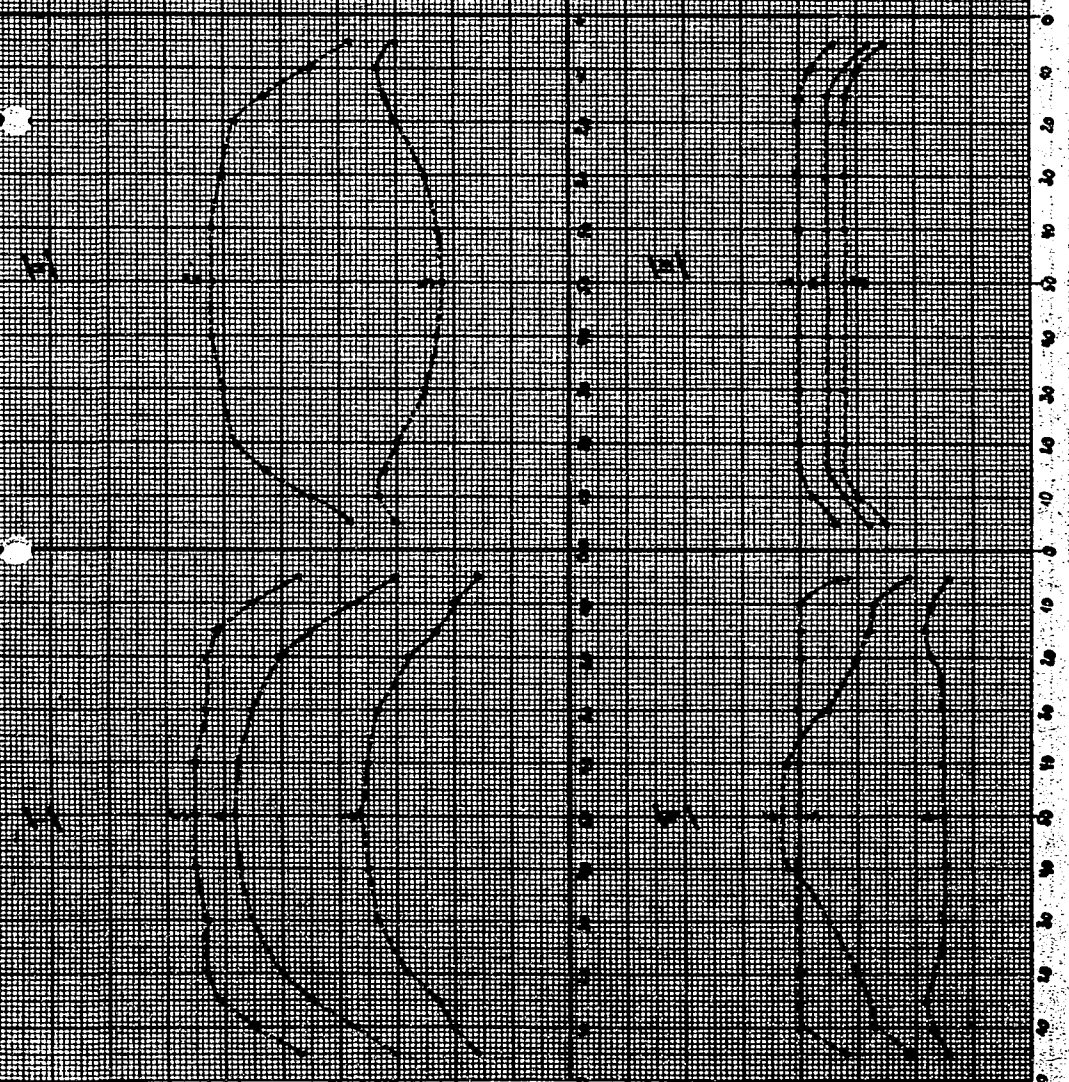
0039
00172

A 4 210x292 mm

1853

1. In the laboratory we observed
 that the higher the pressure, the
 more the volume of the gas
 decreases. This is because the
 particles are pushed closer
 together.

2. The temperature of the gas
 increases when the pressure
 increases. This is because the
 particles move faster and
 collide more frequently.



00

005
045
085
095
115

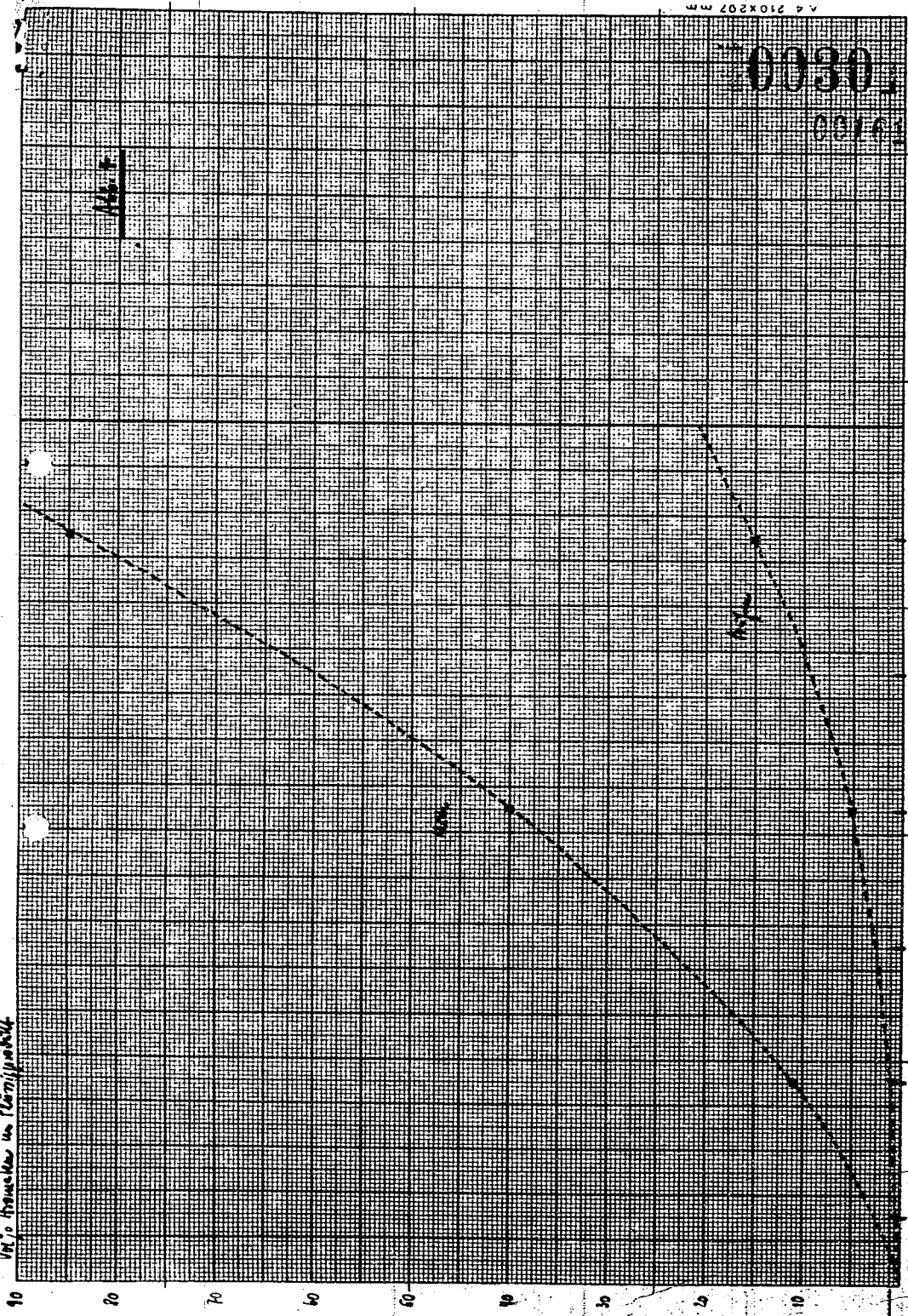


0030

001414

11.11.77

10% Bräcker in Platinjodid



↑ Wert für Kurven-
führung

6
Aufgabe

5
Aufgabe

4
Aufgabe

3
Aufgabe

2
Aufgabe

1
Aufgabe

→ Wert für
Kurveführung

10030

00000

②

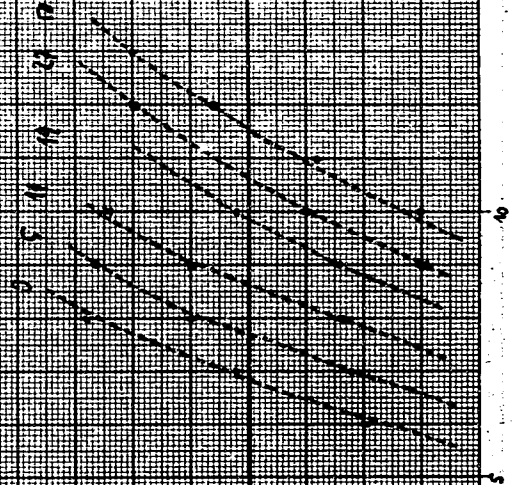
166.5

10030

10030

10030

10030



16

15

10

5

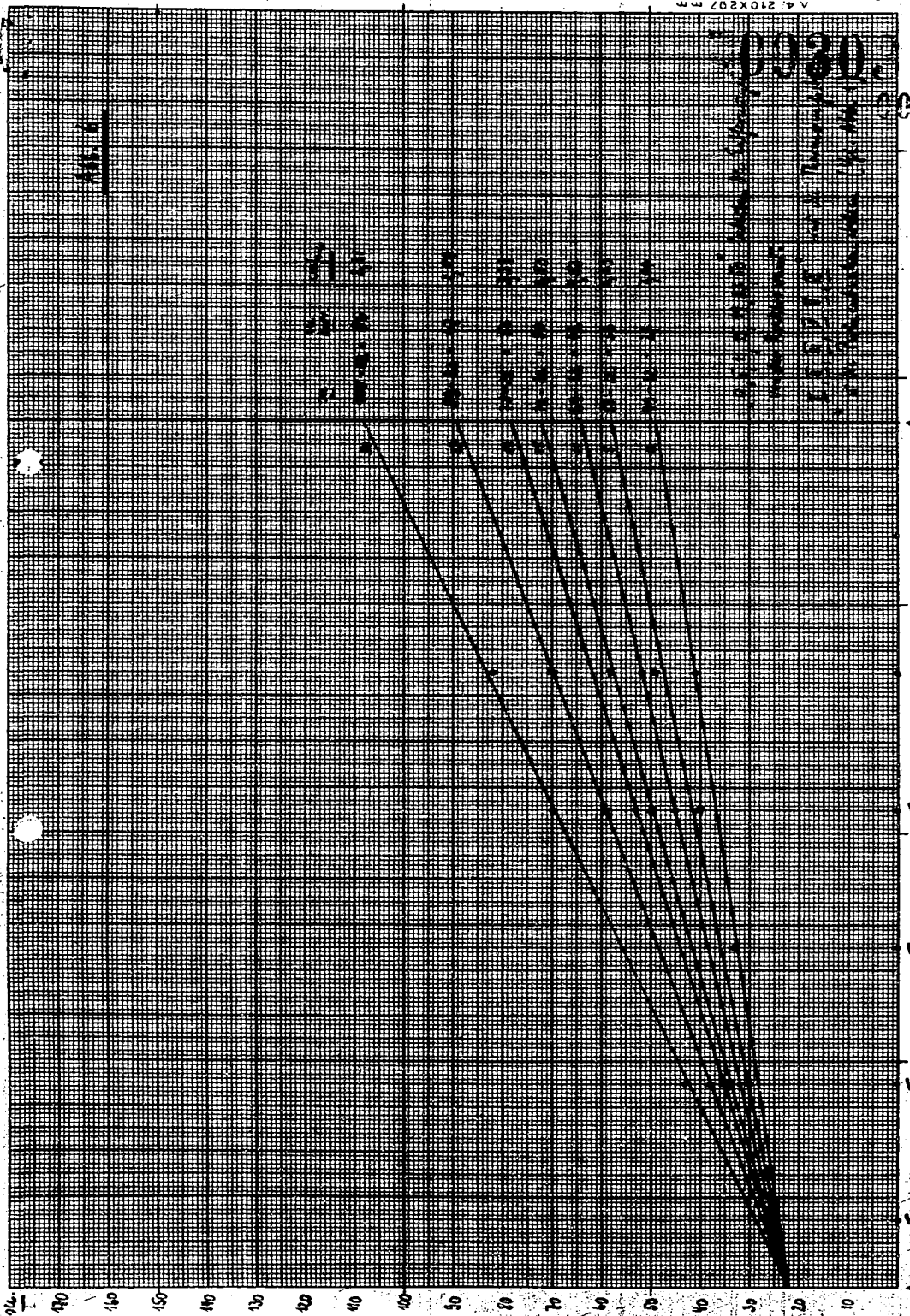
5

0930

01616

Fig. 6

115	110	105	100	95	90	85	80	75	70	65	60	55	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5	0
-----	-----	-----	-----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	---	---



Curve for
Northside filling

Curve for
Northside filling

70030

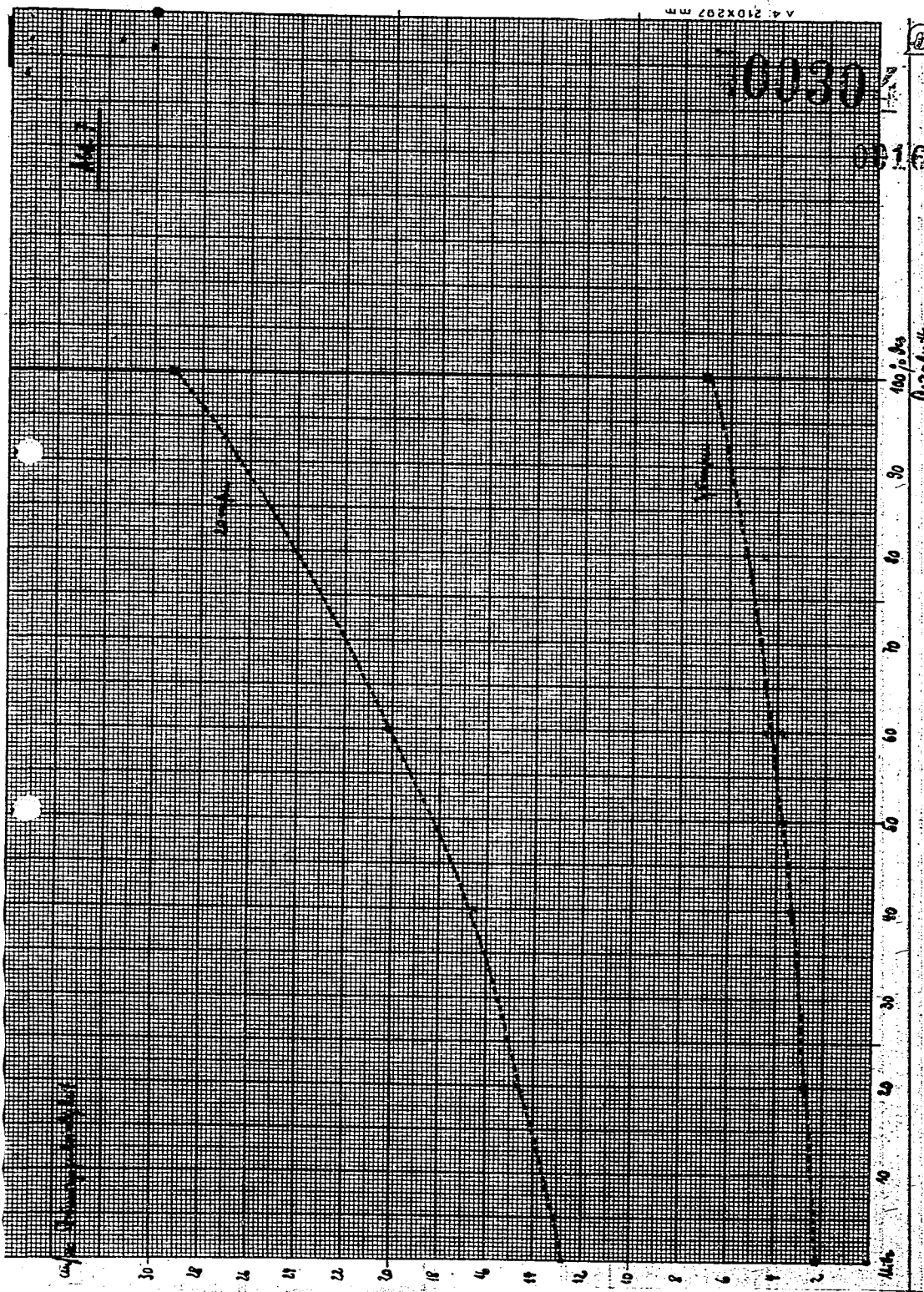
001617



16.7

0.001617

100 p/s
Densities
Reading Unit





00305

01618

11.6.8

Результаты измерений
показаний приборов

0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0

Мгновенная

1

2

3

4

5

Мгновенная

Мгновенная

Мгновенная

Мгновенная

0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0