

den 15. ¹⁰⁰³¹September 1939.

Herren: Professor Martin
Dr. Hagemann
Direktor Alberts
Dipl.-Ing. von Asboth
Dr. Rettig

001628

Geheim!

Betr.: 3. Bericht über die Aromatisierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Der vorliegende Bericht gibt eine Zusammenfassung der seit dem letzten Bericht vom 1. Oktober 1938 durchgeführten Versuche zur Aromatisierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Die Versuche wurden teils in Laboratorium in der früher beschriebenen Versuchsanordnung in Duran, Sillimanit- oder Porzellanrohren, teils in halbttechnischen Maßstäbe ausgeführt. Allgemein wurden folgende Versuchsbedingungen festgelegt:

- 1.) Die Reaktion wird nur so lange durchgeführt wie der Wasserstoffgehalt des anfallenden Endgases noch über etwa 85 % liegt. Die Reaktionszeiten variieren je nach Ausgangsprodukt und sonstigen Versuchsbedingungen von 30 bis 90 Min.
- 2.) Die nach Zwischenblasung mit Stickstoff dann durchgeführte Luftbehandlung wird erst beendet, wenn der Kohlenstoffgehalt des Regenerierendgases unter 0,5% beträgt, d.h., bis der Kontakt praktisch wieder kohlenstofffrei geworden ist. Die Dauer der Luftbehandlung beträgt bei einer Strömungsgeschwindigkeit von ca. 70 % der Geschwindigkeit, bei der der Kontakt zu "tansen" beginnt, etwa 5' bis 20'.
- 3.) Nach wiederum erfolgter Stickstoffzwischenblasung wird mit Wasserstoff, und zwar mit etwa 1/5 bis 1/8 der Luftmenge reduziert.
- 4.) Der Einsatz an Reagenz wird in "Vol.-%", bezogen auf Kontaktvolumen, Flüssigbenzin und Reaktionsstunde, angegeben.

10 Vol.-% Einsatz bedeutet also z.B. 10 ccm Flüssigbenzin pro 100 ccm Kontakt pro 60' Reaktion. Die Einsatzmenge variiert von etwa 10 Vol.-% bis 30 Vol.-%.

Die Probennahme und Untersuchung des bei den Versuchen anfallenden Benzins und des Endgases wird wie früher durchgeführt. Aus Menge und Kohlensäuregehalt des Regenerierendgases wird entsprechend den Ausführungen auf Seite 22 des letzten Berichtes die gebildete CH-Menge berechnet. Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, diese Gasproben nicht als Dauerproben sondern als Stichproben während einer Luftbehandlung etwa nach dem Schema 0' - 5', 5' - 10', 10' - 15', 15' - 20' zu ziehen.

Die Auswertung der Versuche erfolgt im wesentlichen wie früher. Die nicht als Flüssigprodukt, Gas oder Kohlenstoff nachgewiesenen Substanzmengen werden als "unausgewiesene Verluste" bezeichnet. Wegen der Zufälligkeit dieser Verlustwerte ist die Aufteilung der Produkte ohne Berücksichtigung dieser "unausgewiesenen Verluste" berechnet. Im Gegensatz zu früheren Auswertungen wird jetzt zur besseren Erkenntnis der durch Cracking erfolgten Gasbildung die anfallende Wasserstoffmenge, die zum überwiegenden Teil schwankend auf Grund der Aromatisierungsreaktion und nur zum kleinen Teil bei der Kohlenstoffbildung entsteht, getrennt aufgeführt.

A) Versuche mit $Cr_2O_3 - MgO$ - Kontakten.

Die zu den Versuchen verwendeten Kontakte waren $Cr_2O_3 - MgO$ - Kontakte, später $Cr_2O_3 - Al_2O_3$ - Kontakte und Cr_2O_3 - Kontakte ohne Trägermaterial. Über die Herstellung der Kontakte vgl. die Berichte von Dr. Rottig vom 30. August 38 u. 11. Juli 1939.

Der Chromoxyd-Magnesiumoxyd-Kontakt wurde nicht mehr weiter entwickelt. Die mit diesem Kontakt noch durchgeführten Versuche sollten in Fortführung der im 2. Aromatisierungsbericht beschriebenen Versuche, bei denen als Einsatzprodukt im wesentlichen nur reine Kohlenwasserstofffraktionen benutzt werden waren, die Verhältnisse beim Einsatz von breiter geschnittenen Benzinfractionen klarlegen.

In einer kleinen Versuchsgruppe, die erst später durchgeführt wurde, sollte außerdem noch mal genau festgestellt werden, ob die damals gemachte Beobachtung, daß Kontakte mit etwa 20 bis 30 Gew.-% Cr_2O_3 besser arbeiten als solche mit unter 5 Gew.-% Cr_2O_3 , zutrifft oder ob die früheren schlechteren Resultate mit den letzteren Kontakten vielleicht nur durch eine damals noch nicht so gute Kontaktsüberbereitung bedingt waren. Die Vergleichskontakte wurden durch ^{von} Vaktränkung von Kalziniertem Magnesiumoxyd mit Ammonchromatlösung hergestellt, da Ammonchromatlösung die Magnesiumoxydstücke besser als Chromittratlösung tränkt. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse dieser Versuchsgruppe. Man erkennt daraus, daß die Kontakte mit geringerem Chromoxydgehalt eine schlechtere Aromatisierungsfähigkeit besitzen. Der Aromatengehalt steigt bei Kontakten mit 2% bis 20% Cr_2O_3 -Gehalt von 19 auf 30%. Dagegen tritt eine vermehrte Crackgebildung, wie sie bei den früheren Versuchen beobachtet worden war, nicht mehr auf. Die früheren Kontakte mit wenig Chromoxyd waren im Gegensatz zu den Kontakten mit Viel Chromoxyd durch Tränkung mit Chromittratlösung hergestellt worden und hatten daher wahrscheinlich eine ungleichmäßigere Katalysatorbedeckung.

Die mit den durch Tränkung mit Ammonchromat hergestellten Chromoxyd-Magnesiumoxyd-Kontakten mit 20 - 30 Gew.-% Cr_2O_3 K₈₇, K₉₇ und K₁₀₁ durchgeführten Versuche sind in den Tabellen 2, 3, 4 und 5 zusammengefaßt. Die Kontakte K₉₇ und K₁₀₁ unterscheiden sich von K₈₇ nur durch eine Zuzugabe von 5% Kobalt bzw. 5% Co und 0,5% Th₂O₃. Eine vergleichende Zusammenstellung der Mittelwerte dieser Versuche bringt Tabelle 6. Man erkennt folgendes:

- 1.) Für die Stärke der Aromatisierung ist es bei gleicher Kontaktbeanspruchung und Temperatur praktisch gleichgültig, ob man reines Heptan, C₇-Fraktion von Akohlebensin mit den Siedegrenzen 85 - 105, Akohlebensinfraktion 100 - 150, 150 - 200 oder gar die Gesamtfraction des Akohlebensins von 100 - 200° einsetzt.

- 2.) Die bei gleichen sonstigen Bedingungen mit verschiedenen Einsatzmaterial gebildeten Crackgemengen sind ebenfalls praktisch unabhängig vom Siedebereich des Ausgangsproduktes.
- 3.) Der einzige Unterschied bei der Verwendung der verschiedenen Benzinfractionen ist die mit steigender Siedehöhe steigernde Menge an gebildetem Kohlenstoff, und zwar steigt die Menge bei 40 Vol.-% Aromaten im Flüssigprodukt entsprechend den Kennziffern 96, 134, 180 von 3% auf 5% und 8,5%. Die Fraktion 100 - 200, die ein Gemisch der Fraktionen 100 - 150 und 150 - 200 darstellt, hat als Mittel aus 5% - 8,5% eine CN-Menge von 6,5%.
- 4.) Es ist daher also vollständig gleichgültig, ob man zur Aromatisierung der Aethylfraktionen 100 - 200 diese ohne weitere Verbehandlung oder nach Zerlegung in zugeschnittene Fraktionen einsetzt. Dieses Ergebnis widerlegt die Anschauungen von Franz Fischer und H. Koch, die eine Aromatisierung des Aethylbensins nur für möglich halten, wenn zugeschnittene Fraktionen verwendet werden. Die abweichenden Ergebnisse Fischers und Kochs sind nach unserer Ansicht auf die Unvollkommenheit der im Kaiser-Wilhelm-Institut verwendeten Kontakte zurückzuführen und ferner darauf, daß sie bei allen Versuchen mit Wasserstoff als Trägergas gearbeitet haben.
- 5.) Wie ein Vergleich der Versuche H 333, H 337 und H 338, bei denen vollständige hydrierte Benzine eingesetzt wurden, mit den entsprechenden Versuchen mit unhydrierten Benzinen der Tabelle 4 zeigt, hat eine vorherige Hydrierung der Aethylbenzinfraction keine Bedeutung. Abweichende Ergebnisse dagegen wurden mit unraffinierten Crackbenzinfractionen erhalten. Der Dielenfingehalt dieser Fraktionen führt zu vermehrter Kohlenstoffabscheidung und allen damit verbundenen Nachteilen. Raffinierte Crackbenzinfractionen lassen sich jedoch, wie schon früher nachgewiesen, mit gutem Erfolg aromatisieren.

Figur 1 bestätigt die im Bericht vom 1.10.1938 auf Seite 23 dargelegte Abhängigkeit: Gew.-% CN = $f \cdot (CA)^2$, wobei CA die Konzentration der Aromaten im Flüssigprodukt bedeutet.

001632

Der oben erwähnte Unterschied in der Menge des gebildeten Kohlenstoffs beim Einsatz der verschiedenen Benzinfractionen ist aus der Abbildung klar zu erkennen.

Die Chromoxyd-Magnesiumoxyd-Kontakte haben verschiedene Nachteile. Zunächst liegt die für eine ausreichende Aromatisierung erforderliche Temperatur noch verhältnismäßig hoch. Zur Herstellung von Motorbenzin aus dem Gesamt-AK-Benzin muß die Fraktion 100 - 200, wie später noch ausgeführt wird, nach der Umsetzung etwa 40 Vol.-% Aromaten enthalten. Bei Kontaktbelastungen von 10 - 30 Vol.-% sind dann Temperaturen von 400 - 500° notwendig. Die Crackgasmenge beträgt dabei ca. 10 Gew.-% vom Einsatz. Bei 3% Wasserstoffbildung und 7% Kohlenstoffbildung ist also die Gesamtflüssigkeitsabgabe nur etwa 50 Gew.-%.

Bei Dauerbeanspruchungen wird das Bild noch schlechter. Schon nach 200 - 300 Reaktionsstunden mit durchschnittlich 30 Vol.-% Kontaktbelastung muß die Temperatur zur Aufrechterhaltung der gleichen Aromatisierung auf 520 bis 530° erhöht werden. Die Crackgasmenge steigt auf etwa 20 Gew.-%, die Gesamtflüssigkeitsabgabe fällt auf 70 Gew.-%.

Eine für die Durchführung technischer Versuche unangenehme Eigenschaft der Magnesiumoxyd-Kontakte ist schließlich ihre ziemlich starke Neigung zur Staubbildung. So ist es z.B. kaum möglich, den Kontakt in senkrecht angeordneten Röhren einzubauen, was, wie später dargelegt, gerade bei technischen Versuchen unbedingt erforderlich ist.

B) Versuche mit $Cr_2O_3 - Al_2O_3$ - Kontakten.

Eine wesentliche Verbesserung in allen diesen Punkten brachte die Verwendung von $Cr_2O_3 - Al_2O_3$ - Kontakten. Wie bei den Magnesiumoxydkontakten wurden auch hier wieder Katalysatoren angewendet, die etwa 20 - 30 Gew.-% Cr_2O_3 enthalten. Durch die Verwendung dieser verhältnismäßig großen Chrommengen gelingt es, einen äußerst festen Kontakt, der selbst nach monatelangem Betrieb noch kaum Staubbildung zeigt, herzustellen.

Mit wenig $Cr_2 O_3$, beispielsweise mit unter 3% ist es dagegen ohne weiteres überhaupt nicht möglich, aus gepulvertem, calcinierten $Al_2 O_3$ u. $Cr_2 O_3$ einen festen Kontakt zu formen,

Die zu dem in folgenden behandelten Versuchen verwendeten Kontakte unterscheiden sich durch die Zumischung von kleinen Mengen verschiedener Aktivatoren:

- K_{108} $Al_2 O_3$ von Riedel, calciniert, u. 3,3% $Cr_2 O_3$ (aus wasserhalt. Chromnitrat)
 K_{109} wie K_{108} mit Zusatz von 3% Co + 0,5% ZnO_2
 K_{116} wie K_{108} " " " 10% Co + 1,5% ZnO_2
 K_{128} wie K_{108} " " " 5% Ni + 0,5% MnO .

Außer diesen Kontakten wurde noch eine Reihe weiterer Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakte, die sich hauptsächlich durch die verschiedene Art der Zubereitung des $Al_2 O_3$ unterscheiden, untersucht. Dr. Rottig wird über die Ergebnisse dieser Kontaktprüfversuche berichten (vergl. dazu auch den Bericht von Dr. Rottig vom 11.7.1939).

I. Laborversuche in Duran- u. Sillmanitrohren.

Die Unterschiede zwischen den Kontakten K_{109} , K_{116} und K_{128} sind nur geringfügig, so daß alle mit diesen Katalysatoren im Laboratorium in der üblichen Weise durchgeführten Versuche bei der Beurteilung zusammengefaßt werden können. In Abb. 2 sind die Versuchsergebnisse mit der AK-Benzin-Fraktion 100 - 200 von der Normaldrucksynthese und mit der A-Kohlbenzinfraction 80 - 200 von der Mitteldrucksynthese, in Abb. 1 die Versuchsergebnisse mit der A-Kohlbenzinfraction 85 - 105 bzw. 90 - 100 sowie die mit reinem Heptan erhaltenen Werte graphisch dargestellt. Die nicht eingekreisten Werte "Gew.-% H_2 " sind leicht aus der Beziehung "Gew.-% H_2 = Gew.-% Umwandlung - Gew.-% Aromaten - Gew.-% Crackgas - Gew.-% CH_4 " zu errechnen. Einige der in den beiden Abbildungen eingetragenen Versuche sind in den Tabellen 7 und 8 ausführlicher aufgeführt. Außerdem sind in Tab. 9 noch die beim Einsatz von

Oktan bzw. Hexan-Fraktion ermittelten Werte eingetragen.
Ein Vergleich der beiden Abbildungen und der 3 Tabellen läßt folgendes erkennen:

- 1.) Wie aus Tab. 7 hervorgeht, besteht kein Unterschied beim Einsatz von Normaldruckfraktion 100 - 200 oder Druckfraktion 80 - 200.
- 2.) Ebenso besteht, wie Tab. 8 zeigt, außer der vielleicht etwas schwereren Aromatisierbarkeit - es sind 5 - 10° höhere Temperaturen notwendig - kein Unterschied beim Einsatz von n-Heptan und der ca. 35% Olefine enthaltenden C₇-Fraktion des A-Kohlensäure.
- 3.) Ein Vergleich des für die Oktanfraktion erhaltenen Mittelwertes aus Tab. 9 mit einem aus der Abb. 1 für die Heptanfraktion für denselben Aromatengehalt ermittelten Wert ergibt, daß auch hier Übereinstimmung vorhanden ist:

Einsatz	Vol.-% Aromat. i. Flüssigprod.	Flüssig-Aro- produkt mat.	Gew.-%			Ausbeute Crackgas	
			Crack- gas	H ₂	CH ₄		
Oktan- fraktion	47	86	45	7	3	4	87%
Heptan- fraktion	47	85	45	8	3	4	85%

- 4.) Die Kurven der Abb. 1 und 2 fallen praktisch zusammen. Das bedeutet, daß die Gesamtfractionen 100 - 200 bzw. 80 - 200 sich mit denselben Ausbeuten aromatisieren lassen wie die Heptanfraktion oder wie n-Heptan. Im Gegensatz zu den Magnesiumoxyd-Kontakten zeigt also bei Verwendung des Aluminiumoxydkontaktes die Menge des gebildeten Kohlenstoffes nicht mit steigender C-Zahl des Ausgangsproduktes. Es ergeben sich z.B. für 42 Vol.-% Aromaten im Flüssigprodukt folgende Werte:

Einsatz	Vol.-% Aromat. i. Flüssigprod.	Flüssig-Aro- produkt mat.	Gew.-%			Ausbeute Crackgas	
			Crack- gas	H ₂	CH ₄		
Heptan- fraktion	42	86	41	7	3	4	85%
Frakt. 100-200	42	86	41	7	3	4	85%

00322

001605

5.) Die Hexanfraktion dagegen lässt sich, wie Tab. 9 zeigt, sehr schwer und dann auch nur mit schlechten Ausbeuten aromatisieren. Offenbar erfolgt der Ringchluss beim Ger-Ring nicht so leicht. Bei etwa 490° und 20 Vol.-% Einsatz ist nur ein Aromatengehalt von ca. 25 Vol.-% zu erreichen. Gleichzeitig sind aber schon 12 Gew.-% Crackgas und trotz des niedrigen Aromatengehaltes schon Kohlenstoffverluste von 5 Gew.-% zu verzeichnen.

Gegenüber den mit dem Magnesiumoxydkontakten erhaltenen Ergebnissen kann folgendes festgestellt werden: Bei gleichem Einsatzprodukt und gleicher Kontaktbelastung wird die gleiche Aromatisierung schon bei etwa 20 bis 30° tieferen Temperaturen erreicht. Das bedingt eine Verminderung der Crackgasverluste. Durch die unter 4.) schon erwähnte Unabhängigkeit der Kohlenstoffbildung von der Siedelage des Ausgangsproduktes ergeben sich außerdem für die Fraktionen über 100°, hauptsächlich für die Fraktion 100 bis 200, kleinere Kohlenstoffverluste. Die Gesamtflüssigausbeute wird daher gerade bei der Aromatisierung der Fraktion 100 - 200 wesentlich erhöht. Diese Fraktion mag, wie schon früher ausgeführt, auf ein ^{en}Aromatengehalt von ca. 40 Vol.-% gebracht werden, damit sie in Mischung mit der unter 100° siedenden Fraktion des Crackbensins eine ausreichende Oktanzahl für Motorbensin ergibt.

Einsatz	Vol.-% Aromat. 1. Flüssigprod.	Gew. % Flüssig-Aro- produkt ent.	Crack- gas	H ₂	CH ₄	Aromat. Crackgas
Heptan- fraktion	41	85	8	3	3	Cr ₂ O ₃ , MgO
dte.	41	86	7	3	4	Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃
AK-Bensinfrak- tion 100-200	40	80	10	3	7	Cr ₂ O ₃ , MgO
dte.	40	87	6	3	4	Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃

Außer diesen Vorteilen haben die Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakte noch einen großen Vorzug, nämlich eine ausgezeichnete Lebensdauer. Die jetzt laufenden beiden Reserver-suche 3 und 4 haben bisher 1600 bzw. 1800 Stunden Reaktionszeit, das sind einschließlich der Regenerierzeit etwa 2300 bzw. 2600 Betriebsstunden. Über ca. 168 gr Kontakt werden

werden stündlich 43 g Benzol aromatisiert; das bedeutet, daß über 1 kg Kontakt bis jetzt ca. 410 bzw. ca. 460 kg Benzol umgesetzt worden sind. Bei beiden Versuchen ist noch keine Ermüdung des Kontaktes festzustellen. Versuch 4) z.B. gibt nach 2600 Betriebsstunden mit der Fraktion 100 - 200 bei einem Aromatengehalt des anfallenden Flüssigproduktes von 40 Vol.-% noch immer 87 Gew.-% Flüssigausbeute 7 Gew.-% Crackgas, 3 Gew.-% Wasserstoff, 3 Gew.-% Kohlenstoff, obwohl als Produkte neben der meist verwendeten Fraktion 100 - 200 auch andere Fraktionen wie C₆C₇-oder C₈ Fraktionen eingesetzt wurden. Die Dauerversuche I und II ergaben kein so befriedigendes Resultat (vergl. Bericht von Dr. Rottig vom 26. Mai und 7. Juni 39), hauptsächlich wohl deshalb, weil infolge gleichmäßiger Beheizung des gesamten Ofens der in Rohr zuerst liegende Kontakt - wie später noch ausführlich dargelegt - zu schnell inaktiv wurde und schädigend auf die gesamte Umsetzung wirkte. Bei den Dauerversuchen 3 und 4 wurde dagegen auf der Kontaktstrecke eine stufenweise Steigerung der Temperatur durchgeführt, so daß die zuerst liegende Kontaktschicht z.B. 450° und die zuletzt liegende Kontaktschicht z.B. 500° hatte. Dadurch kann eine vollständig gleichmäßige Beanspruchung des Gesamtkontaktes und damit eine wesentliche Erhöhung der Kontaktlebensdauer erreicht werden.

II. Halbtechnische Versuche in Stromalöhren.

Die Versuche, die mit dem Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakt im Laborversuch erhaltenen guten Resultate auch in etwas größerem Maßstabe in halbtechnischen Betrieb zu reproduzieren, mißlingen zunächst. Diese ersten halbtechnischen Versuche waren in genauer Kopie der Laborversuche durchgeführt worden. Statt des Rohres aus Duranglas in elektrischen Ofen wurden jetzt entsprechend größere Rohre aus Nickelmetall benutzt, die in der gleichen wängerechten oder schwach geneigten Anordnung in elektrisch beheizten Öfen eingebaut waren. Die dabei erzielten Umsetzungen waren nur sehr gering. Selbst bei weit höheren Temperaturen konnten die im Laborversuch erhaltenen Aromatengehalte nicht erreicht werden. Außerdem waren

00324

001607

Kohlenstoff- und Crackgasbildung infolge dieser höheren Temperatur wesentlich erhöht.

Die Versuche hatten erst Erfolg, als mit ~~senkrecht~~ gestellten Rohren gearbeitet wurde. Offenbar war also der Grund für das schlechte Arbeiten der Kontakte in weiten wängerechten Rohren, die infolge seitens der Kontakte eingetretene Bildung eines Hohlkanals an der höchsten Stelle des Rohres, durch den dann die eingesetzten Produkte ohne wesentliche Berührung mit dem Kontakt hindurchströmten.

Bei den Versuchen mit senkrecht gestellten Sieromalrohren wurde außerdem statt der elektrischen Beheizung eine ~~Dampf- bzw. Rauchgasbeheizung~~ durchgeführt. Das Sieromalrohr war zu diesem Zweck von einem in mehrere Abschnitte unterteilten Mantel umgeben, durch den große Mengen Dampf- oder Rauchgas, die durch automatische Temperatursteigerung auf entsprechende Temperaturen vorgewärmt wurden, geleitet wurden. Auf diese Weise sollten die bei der Luftregenerierung des Kontaktes freiwerdenden Wärmemengen nach Möglichkeit abgeführt werden. (Vergl. Abb. 4)

Als Material für die Kontaktrohre wurde, wie schon oben erwähnt, Sieromalstahl, und zwar Sieromal 12 verwendet, da dieser Stahl von allen eisenhaltigen Materialien die besten Ergebnisse im Leerrohrversuch gezeigt hatte (vergl. Bericht von Dr. Rottig über Leerrohrversuche vom 11.7.39). Die später mit Kupferrohr erhaltenen guten Ergebnisse waren damals noch nicht bekannt. Die Länge der Rohre betrug etwa 1,50 m, die lichte Weite der Rohre meist 12 mm. Ein Versuch in einem Rohr von 50 mm lichte Weite verlief ungünstig, vor allem wohl, weil die Regenerierungswärme hier zu schlecht abgeführt werden konnte und die Temperaturerhöhung des Kontaktes während der Regenerierung daher zu groß wurde.

Abb. 5 bringt die Versuchsergebnisse mit senkrecht stehendem Sieromalrohr von 32 mm lichte Weite beim Einsetzen der Fraktion 100 - 200 der Normaldrucksynthese. Man erkennt beim Vergleich der Kurven der Abb. 2 und 5, das kein wesentlicher Unterschied mehr zwischen den Ergebnissen der Laborversuche und der halbertechnischen Versuche in Sieromalrohr besteht. Die Flüssigausbeuten sind bei gleichem Arcmatengehalt etwas

niedriger, etwa entsprechend den Werten

	Vol.-% Arom.	Gew.-% Flüssig.	Crackg.	H ₂	OH
Laborversuch	40	87	6	3	4
Sioromalversuch	40	85	7	3	5
Laborversuch	50	84	7	3	6
Sioromalversuch	50	82	8	3	7

Die Erhöhung der Kohlenstoffverluste ist ohne weiteres aus den Ergebnissen der Leerrohrversuche verständlich. (Unterschied Glas - Sioromal). Die Erhöhung der Crackgasmenge kann ihren Grund darin haben, daß infolge der gegenüber den Laborversuchen etwas weiteren Rohre während der Regenerierung eine größere Temperaturerhöhung eintritt, die zu Beginn der Reaktion vielleicht noch nicht ganz ausgeglichen ist.

III. Halbtechnische Versuche inehrstufig be- heizten Sioromalrohren.

Nachdem festgestellt worden war, daß die halbtechnischen Versuche in Sioromalrohren dieselben oder doch nur unwesentlich schlechtere Ergebnisse wie die früheren Laborversuche hatten, war für die technische Weiterentwicklung des Verfahrens die Frage nach der Rohrweite und Rohrlänge zu klären. Wie schon oben kurz erwähnt, scheinen wegen der Schwierigkeiten, die Regenerierungsölrne genügend rasch abzuführen, Rohre bis zu höchstens 1,5 Zoll lichter Weite noch ohne Schädigung des Kontaktes durch übermäßig hohe Temperatursteigerungen anwendbar zu sein. Zur Beantwortung der Frage nach der Rohrlänge war es vor allem wichtig, über den Verlauf der Umsatzung auf der Länge der Kontaktschicht orientiert zu sein. Schon früher war die Beobachtung gemacht worden, daß die Temperatursteigerungen des Kontaktes bei der Regenerierung nicht auf der ganzen Länge des Kontaktes gleichmäßig erfolgten sondern ganz besonders stark am Anfang der Kontaktschicht auftraten. Andererseits war aber festgestellt worden, daß die diese Temperaturerhöhung verursachende Kohlenstoffablagerung in erster Annäherung proportional dem Quadrat der Aromaten-

326

001600

bildung verläuft. Es lag also nahe, anzunehmen, daß die Aromatisierung in den ersten Schichten des Kontaktes besonders stark und in den letzten Schichten vielleicht nur noch sehr schwach ist, d.h., daß der Kontakt im wesentlichen nur in den vorderen Schichten arbeitet.

Auch aus theoretischen Gründen mußte diese in der Länge der Kontaktschicht ungleichmäßig verlaufende Umsetzung gefolgert werden. Für monomolekulare Reaktionen ist die Bildungsgeschwindigkeit der entstehenden Substanz durch die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)$$

gegeben, worin x die jeweilige Konzentration des entstehenden Stoffes, t die Reaktionszeit, k eine Konstante und a die Anfangskonzentration der Ausgangssubstanz bedeutet. Nach Integrierung geht diese Beziehung in die logarithmische Funktion $x = a (1 - e^{-kt})$ über.

Auf unsere Verhältnisse übertragen, würde das zunächst folgendes bedeuten: Bei gleicher Reaktionszeit t und derselben Konstante k , also bei gleichen Versuchsbedingungen und bei gleicher Kontaktaktivität ist die Konzentration der gebildeten Aromaten x abhängig von der Konzentration der anwesenden Paraffinkohlenwasserstoffe. Beim Einsatz von aromatenfreiem Produkt, d.h., bei $a = 100$ sei z.B. ein Produkt mit 35% Aromaten, d.h. mit $x = 35$ angefallen. Rechnerisch kann man jetzt den Wert für das Produkt " $k \cdot t$ " und daraus für ein anderes Einsatzprodukt, also für ein anderes a die Konzentration x der neugebildeten Aromaten bestimmen. Einfacher führt die graphische Lösung aus Abb.6 zum Ziel.

Für Prüfung dieser Annahmen wurden 3 Versuche durchgeführt, die unter genau denselben Bedingungen mit Einsatzprodukt gefahren wurden, das steigende Mengen Aromaten beigemischt worden waren. Leider stellte sich heraus, daß der Kontakt nach Abschluß der Versuche stark gelitten hatte, ergab zu Beginn mit aromatenfreiem Einsatzprodukt 35 % Aromaten, nachher nur noch 28% Aromaten. Bei der Bestimmung von " $k \cdot t$ " aus Abb.6 wurde deshalb für $a = 100$ beim 1.Versuch $x = 35$, beim 3.Versuch $x = 28$ und beim 2.Versuch das Mittel $x = 31$

von Siebtüchern bestand die Möglichkeit, nach jedem Abschnitt Gas- und Flüssigkeitsproben abzunehmen. (vgl. Abb. 4).

In Abb. 7 sind die Konzentrationen der neu gebildeten Aromaten im Flüssigprodukt nach dem einzelnen Teilabschnitt für 2 Versuche mit der Fraktion 100 - 200 bei 460° und 10 Vol.-% Einsatz und bei 470° und 20 Vol.-% Einsatz dargestellt (Kurven B). Die Kurven A sind nach Abb. 6 aus der Aromatenbildung des 1. Abschnittes bestimmt. Der stärkere Abfall der gemessenen Werte erklärt sich, wie schon oben erwähnt, teils aus der Verminderung der Reaktionszeit in dem letzten Abschnitt, teils daraus, daß für die letzten Abschnitte mit höherer Aromatenkonzentration die einfache Beziehung $x = a \cdot (1 - e^{-kt})$ nicht mehr streng zutrifft.

Es steht jedenfalls fest, daß in den verschiedenen hintereinanderfolgenden Abschnitten einer Kontaktführung eine recht verschiedene Aromatenbildung eintritt, daß also der Kontakt ganz ungleichmäßig beansprucht wird.

Im Zusammenhang mit den obigen Versuchen konnte jetzt auch über die Bildung kohlenstoffhaltiger Zersetzungserzeugnisse auf der Kontaktoberfläche nähere Aufklärung gewonnen werden. Im Bericht vom 1. Oktober 1938 war für $\text{HgO-Cr}_2\text{O}_3$ -Kontakte die Abhängigkeit der abgeschiedenen Kohlenstoffmenge von der Konzentration der Aromaten im Flüssigprodukt graphisch dargestellt worden. Auch bei den $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Kontakten besteht eine ähnliche Beziehung mit dem Unterschied allerdings, daß, wie auch schon auf Seite 7 dargelegt, die Kohlenstoffmenge praktisch unabhängig von der Art des Ausgangserzeugnisses (vgl. Abb. 8). Nicht geklärt war die Frage nach der Entstehung der Kohlenstoffmenge, sei es bei der Bildung der Aromaten selbst, also hauptsächlich in den ersten Kontaktschichten, sei es durch die nachträgliche Zerstörung der gebildeten Aromaten, also vor allem in den letzten Kontaktschichten, da dort die Aromatenkonzentration am höchsten ist. Wie schon oben erwähnt, deutete die beobachtete vermehrte Temperatursteigerung in den ersten Kontaktschichten auf die erste Annahme

hin. Versuche in dem Ofen mit 4 Teilabschnitten brachten den klaren Beweis. Wie Abb. 2 zeigt, die die Ergebnisse der während der Ausstromung nach den einzelnen Abschnitten gesammelten CO_2 -Proben bringt, besteht eine klare Beziehung zwischen Aromatenbildung und Kohlenstoffabscheidung; dort, wo die größte Aromatenbildung ist, entsteht auch der meiste Kohlenstoff. Es hat also den Anschein, als ob die Kohlenstoffbildung nur gleichzeitig mit der Aromatisierungsreaktion eintritt. Im kleinen Maße wird jedoch auch eine nachträgliche Zersetzung der an anderer Stelle gebildeten Aromaten eine Rolle spielen. Das zeigen Versuche, in denen als Zusatzprodukt stark aromatenhaltige Fraktionen dienten:

Versuchs- Nr.	Vol.-% vorher	Aromaten i. Flüssigprodukt		Gew.-% Ist	GH Soll
		nachher	neugebildet		
H 673	32	53	21	3	6, 2
H 676	53	61	8	3	7, <1

Aus Abb. 3 müßte man für 21% neugebildete Aromaten ca. 2% GH, für 8% Aromaten <1% GH erwarten. Andererseits würden 53% Aromaten eigentlich ca. 6% GH und 61% Aromaten ca. 7% GH entsprechen. Das tatsächlich in beiden Fällen 1% GH entstanden, beweist, daß in wesentlichem die Menge der neugebildeten Aromaten ausschlaggebend ist, daß aber bei hohen Aromatenkonzentrationen auch eine teilweise Zerstörung der an anderer Stelle gebildeten Aromaten eintritt.

Die Erkenntnis, daß in einem Kontaktrohr die zuerst liegenden Kontaktschichten wesentlich stärker zur Aromatenbildung herangezogen werden als die später folgenden Schichten und daß auf denselben Schichten daher die Hauptmenge des Kohlenstoffs abgeschieden wird, daß also hier die für die Lebensdauer des Kontaktes schädliche Temperatursteigerung während der Ausstromung am größten ist, führt zu der Frage, ob es nicht möglich ist, eine gleichmäßige Beanspruchung des

100330

001648

Gesamtkontaktes zu erzielen (vgl. die Bemerkungen über die Demerversuche auf Seite 9). Die Versuche in dem in 4 Abschnitte geteilten Ofen zeigten, gelingt dies durch stufenweise Steigerung der Temperatur in den aufeinanderfolgenden Abschnitten. In Abb. 9 ist das Ergebnis eines solchen Versuches graphisch dargestellt. Die Temperaturen lagen in den 4 Abschnitten bei 440, 460, 480 und 500°, im Mittel also bei 470°. Man erkennt, daß hier sogar eine kleine Zunahme der Aromatenbildung in den aufeinanderfolgenden Abschnitten eingetreten ist, die durch die etwas willkürliche Steigerung der Temperatur um 20° pro Abschnitt zu erklären ist. Wichtig ist jedenfalls, daß es gelingt, durch stufenweise oder kontinuierliche, richtig bemessene Steigerung der Temperatur in einem Kontaktrohr von Eintritt bis zum Austritt der Produkte eine gleich starke Aromatisierung in jeder Kontaktstrecke und damit zusammenhängend eine gleichmäßige Ablagerung von kohlenstoffhaltigen Tarprodukten auf dem Kontakt zu erreichen.

Die Festlegung der Gesamtkontaktlänge ist also, abgesehen von anderen Gesichtspunkten, die später noch behandelt werden, von den Temperaturgrenzen abhängig, zwischen denen man die Temperatur steigern kann. Zur Bestimmung dieser Temperaturgrenzen dienten Versuche in dem Ofen mit stufenweise beheiztem Siermalrohr, bei denen Einsatzmenge und Einwirkdauer variiert wurden. Als Einsatzprodukt diente die Altholzfraktion 190 - 200. Abb. 12 zeigt die Abhängigkeit des Aromatengehaltes des Flüssigproduktes von Temperatur und Einwirkdauer. Da ein Flüssigprodukt mit 40 Vol.-% Aromaten zu erzielen, kann man z.B. mit 10 Vol.-% Einsatz bei 445°
20 Vol.-% " " 480°
30 Vol.-% " " 505° fahren.

Die Temperaturen sind als Mittelwerte aus den 4 Stufen angegeben, 500° bedeutet also z.B. 470, 490, 510, 530°.

Interessant ist das Ergebnis der Abb. 11. Man erkennt, daß Flüssig- und Aromatengehalte bei bestimmter Umrohung,

also bestimmten Arsenatengehalt des Flüssigproduktes, Unabhängig von Temperatur und Einsatzmenge sind; das kommt daher, weil die Kohlenstoffbildung dem Arsenatengehalt proportional verläuft und weil die Abhängigkeit der Crackgasbildung von Temperatur und Einsatzmenge praktisch gleich groß ist.

Wie Abb. 11 zeigt, fallen die Ergebnisse bei Temperaturen von 510, 530, 550, 570, im Mittel also bei 540° heraus. Bei diesen Temperaturen erreichen nämlich die Temperaturspitzen bei der Regenerierung zu hohe Werte. Dadurch tritt eine Schädigung der Kontakte ein. Der Arsenatengehalt erreicht nicht die erforderliche Höhe (vgl. Abb. 11 und 12), und, wie eine Wiederholung desselben Versuchs zeigte, gibt der so geschädigte Kontakt dann später auch höhere Crackgasverluste, so daß die Flüssigausbeute noch weiter sinkt (Versuch 2 in Abb. 11). Bei Versuchen in Siedrohrreakoren von 32 mm lichter Weite ist die Höchsttemperatur der untersten Stufe, also auf ca. 550°, die höchste Mitteltemperatur bei 4 Abschnitten auf ca. 520° festgelegt.

IV. Halbtechnische Versuche in Reaktionskammern.

Bei weiteren Versuchen liegen diese Grenztemperaturen noch entsprechend tiefer und, wie schon früher erwähnt, können in Rohren mit einem größeren Durchmesser als etwa 2 Zoll selbst bei 10 % Einsatz und Temperaturen von etwa 450° keine Schädigungen des Kontaktes vermieden werden, da die Ableitung der Regenerierwärme über die Außenfläche dort nicht mehr schnell genug erfolgt. Die Umsetzung in Reaktionskammern nach der bisherigen Art durchzuführen, erscheint daher zunächst als völlig unmöglich.

Welche Temperatursteigerungen zu erwarten sind, wenn man die Ableitung der Wärme über die Rohrwände außer Betracht läßt, zeigt Abb. 12. Dort sind in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer die für 10 Vol.-% und 30 Vol.-% Einsatz dann auftretenden Temperatursteigerungen des Kontaktes in °C aufgetragen, wenn man entweder mit Luft oder mit Bausgas mit 2 % O₂-Gehalt ausbrennt. Dabei ist angenommen, daß

von Kinetenprodukt 5 % Kohlenstoff gebildet werden, das nur mit der theoretisch zur Verbrennung dieses Kohlenstoffs erforderlichen, auf 350° verdünnten Sauerstoffmenge gelassen wird. Man erkennt, das beim Ausströmen mit Luft und 30 % Kineten, z.B. bei 60 Min. Reaktionszeit, Temperaturerhöhungen von über 560° eintreten würden. Eine Regenerierung mit schwachsaurestoffhaltigen Rauchgasen würde dagegen keine schädlichen Temperaturerhöhungen hervorrufen.

Die Ausströmung mit Rauchung hat jedoch verschiedene Nachteile. Zunächst werden natürlich sehr große Gasengen benötigt und da, wie später noch angeführt, die Strömungsgeschwindigkeiten im Kontakt begrenzt sind, würde die Regenerierung eine viel zu lange Zeit in Anspruch nehmen. Ferner ist zu bedenken, das die Regenerierung nur zu einer wenig wertvollen Anreicherung des Rauchgases ausgeführt werden kann, während andererseits die für die endtätige Reaktion erforderlichen Wärmemengen wieder in den Kontakt heringebracht werden müssen.

Eine befriedigende Lösung schien durch folgende Überlegungen gegeben. Es sollte versucht werden, durch Einleiten des Kontaktes in ein Sitterwerk aus kieseligen Material die Gesamtwärmeaufnahme des Reaktionsraumes so zu bemessen, das durch die freiverbleibende Regenerierung eine Temperatursteigerung von Kontakt und Sitterwerk nur von ca. 20° eintritt.

Die Regenerierung ist abhängig von Kontaktbeschlagung, Reaktionsdauer und Größe der Kohlenstoffbildung. Nimmt man an, das 5 % Kohlenstoff gebildet werden, das die Ausströmung mit Luft von Reaktions Temperatur erfolgt, das also z.B. der Ausströmung keine Wärme abgeführt wird, so errechnen sich beim Kineten von 0,2 für die spez. Wärme von Kontakt und Steinmaterial und für die Verwendung von Siliziumnitriden mit einem Molekulargewicht von 2,4 die folgenden Zahlen:

Gesamt-Volumen von Steinmaterial und Kontakt in 1 bei
1 kg = 1,7 l Kontakt.

Reaktionsdauer	20'	30'	40'
Vol. % Kinnerts			
10 %	2,95	3,8	4,6
20 %	4,6	6,8	8,0
30 %	6,3	8,8	11,3

	Vol. % Stein		
Reaktionsdauer	20'	30'	40'
Vol. % Kinnerts			
10 %	42	55	63
20 %	63	71	79
30 %	73	81	85

Bei den üblichen Bedingungen von 10 - 30 Vol. % Kinnerts und 30' Reaktionsdauer würde das bedeuten, daß 20 - 30 Vol. % Steinmaterial bei 10 - 40 Vol. % Kontakt eingebaut werden müßten. Dabei ist also eine Temperaturerhöhung von 20° während der Regenerierung angemessen. Sollte die beobachtete Kohlenstoffbildung größer oder kleiner als 5 % sein, so würde z.B. bei 3 % Kohlenstoffbildung diese Temperaturerhöhung nur 12°, dagegen bei 17 % Kohlenstoffbildung 35° statt 20° betragen.

Für die Durchführbarkeit dieses Verfahrens waren allerdings 2 Fragen zu klären. Erstens mußte durch Experiment festgestellt werden, ob die Überführung der Regenerationswärme auf das keramische Gitterwerk tatsächlich so rasch erfolgt, daß schädliche Überhitzungen des Kontaktes während der Ausbrennung vermieden werden können und zweitens mußte zwischen erforderlicher Reaktionsdauer und freierstehender Regenerationswärme eine einigermaßen gute Übereinstimmung bestehen. Die Versuche zeigten, daß die erstere Schwierigkeit nicht besteht. Die beobachteten Temperatursteigerungen hielten sich praktisch in den berechneten Grenzen.

Die Lösung des zweiten Problems hängt wesentlich von der Menge des gebildeten Kohlenstoffs ab. Nimmt man beispielsweise an, daß, wie bei den üblichen Versuchen mit 40 Vol.-% Aromaten in Flüssigprodukt von Einsatz 45 % aromatisiert werden, 10 % gesenkt werden und 45 % unverändert bleiben und setzt für die Aromatisierungswürme den Wert für Heptan von 500 VE/kg und für die Oxidation den Wert von 300 VE pro kg ein, so ergibt sich für 1 kg Einsatz eine erforderliche Reaktionswärme von 295 VE. Bei 3, 5 und 7 % Kohlenstoffbildung werden aber 252 VE, 420 VE und 508 VE frei. Bei einer Kohlenstoffbildung von mehr als 3 %, bewegen sich dem Einsatz, mischt also schon mehr Wärme als in der Reaktionsperiode verbraucht wird.

Diese überschüssigen Wärmemengen müssen während der Regenerierung durch Luft- bzw. Rauchgasblase entfernt werden, da sich andernfalls die Temperatur der Reaktionskammer sehr schnell hochschaukeln würde. Durch Versuche hat sich erwiesen, daß man dabei im wesentlichen nur mit Luft von der Temperatur des obersten Kontaktschnittes behandeln darf, da sonst diese Kontaktschicht kalt gelassen würde. Während der ersten 2 Minuten der Kohlenstoffabströmung kann allerdings sogar mit kalter Luft gelassen werden. Es ist auf diese Weise möglich, wenigstens die Oberabschlüsse der obersten Schichten abzuführen. Sicht man von dieser Möglichkeit ab, so kann man also nur mit etwa 40° Temperatursteigerung der Luft beim Durchtritt durch die Reaktionskammer, entsprechend den Temperaturen der Kontaktschicht von 400° - 500° rechnen. Dann aber benötigt man für die Fülle von 3 %, 5 % und 7 % Kohlenstoffbildung bei 1 kg Einsatz 3,5 cbm, 17,5 cbm und 31,5 cbm Luft um Abführen der überschüssigen Regenerationswärme. Das aber bedeutet eine erhebliche Verdünnung der Reaktionsmischung gegenüber den Versuchsmischungen, bei denen die Oberabschlüsse über die Rohrwand abgeführt werden konnten. Die Dauer der Luftblase hängt von der Kontaktschichthöhe ab, da die Strömungsgeschwindigkeit der Luft nicht beliebig gesteigert werden kann. Als zulässige Luftströmungsgeschwindigkeit würde, wie schon früher erwähnt, etwa 30 cm pro Sek., gerechnet unter Temperaturbedingungen des Reaktionsraumes, eingesetzt.

10023
1648

Dabei ist die Raumbeanspruchung des Kontaktes nicht berücksichtigt. Bei Strömungsgeschwindigkeiten von 50 - 60 cm/sec. treten nämlich schon Bewegungen des Kontaktes auf, die zur Zermahlung des Kontaktkornes führen, wenn man durch wagrecht liegende Röhre oder in Reaktionskammern oder senkrecht angeordneten Röhren von unten nach oben bläst. Bläst man dagegen von oben nach unten, so können bei diesen und auch noch bei wesentlich höheren Geschwindigkeiten keine Veränderungen in der Kontaktlagerung beobachtet werden. Trotzdem wurde zunächst die Begrenzung der Luftströmungsgeschwindigkeit von 30 cm/sec. beibehalten, auch schon deshalb, weil bei höheren Geschwindigkeiten ein erheblicher Anstieg des Widerstandes auftritt. Abb. 1) zeigt die dann für den Fall von 5 % Kohlenstoffbildung bei 30 cm und 1 m Kontakthöhe für verschiedene Werte von "cm³ Einsatz bei 1 kg Kontakt" erforderlichen Luftklassenzeiten. Die Angabe "cm³ Einsatz bei 1 kg Kontakt" bedeutet bei 1/2 l = 1 kg Kontakt das Produkt aus Vol.-% Einsatz und Reaktionsdauer, s.B.

ist 10 Vol.-% Einsatz	20' Reaktionsdauer	36,6 cm ³ Einsatz
10 " "	30' " "	65 " "
20 " "	20' " "	113 " "
20 " "	30' " "	170 " "

Man erkennt aus Abb. 1), daß sich s.B. bei 1 m Kontakthöhe sehr lange Klassenzeiten ergeben, s.B. für 20 Vol.-% Einsatz und 30' Reaktionsdauer eine Klassenzeit von 170 Minuten. Solche Klassenzeiten sind natürlich für technische Verfahren untragbar. Bei Kohlenstoffbildungen von über 3 % muß daher nach einer anderen Möglichkeit gesucht werden. Wie später noch dargestellt, läßt sich eine wesentliche Verkürzung der Klassenzeit durch Verwendung des Steinmaterials in Breckenform erzielen.

In dem bei uns in der kleinen halbertechnischen Versuchsanlage durchgeführten Versuchen wurden, obwohl die Kohlenstoffwerte weit über 3 % lagen, diese extremen Zeiten nicht beobachtet, da wegen des durch die Kleinheit der Apparatur bedingten schlechten Verhältnisses zwischen Oberfläche und Kontaktraum der Reaktionskammer die Wärmeabstrahlverluste verhältnismäßig stark ins Gewicht fielen.

Für die Durchführung der Aromatisierungsversuche in Reaktionskammern wurde eine kleine halbtechnische Versuchsanlage gebaut. Sie besteht im wesentlichen aus einer Reihe von elektrisch beheizten und automatisch gesteuerten Heizblöcken mit Rohrleitungen, die für die Umheizung der verschiedenen Medien gebraucht werden, und der Reaktionskammer, die ohne zusätzliche Heizung bleibt. Heizblöcke und Reaktionskammer stehen in einem großen Kasten und sind vollständig in Schlackenwolle eingepackt. Die übrigen benötigten Apparateteile wie Einsatzbehälter, Benzinpumpe, Kühler, Tieft Kühler und Abholanlage entsprechen den üblichen Ausführungen. Die Schaltanordnung bringt Abb. 14. Die Umschaltung der verschiedenen Gase wie Luft, Stickstoff und Wasserstoff erfolgt, wie aus der Abbildung zu erkennen ist, im kalten Teil, und zwar durch geeignete Verkopplung der Ventile so, daß niemals Luft mit Wasserstoff zusammen einströmen kann. Auch die anderen Schaltventile liegen im kalten Teil der Apparatur, da geringe Undichtigkeiten bei Heißventilen bei der Kleinheit der Apparatur stark ins Gewicht fallen.

Die ersten Versuche wurden in einem zylindrischen Topf von 300 mm lichter Weite und 500 mm Höhe durchgeführt. Der Topf war mit 4 je um 90° gegeneinander versetzten Lagen von Siliciumplatten 100 mm x 100 mm x 8 mm in der Art des Acetylenofens ausgestattet. Der Abstand zwischen 2 Platten betrug 8 mm. Das Verhältnis von Plattenvolumen : Kontaktvolumen war ca. 65 % : 35 %. Wände, Flanschen und Deckel des Topfes waren aus Eisen, der Kontakt lag auf einem feinnetzigen Eisenblech. Die mit dieser Reaktionskammer erhaltenen Ergebnisse stimmten, wie schon oben erwähnt, bezüglich der Temperatursteuerung bei der Ausbreitung mit der Rechnung überein. Die Aromatisierung verlief ebenfalls befriedigend. Die Flüssigkeitsverluste waren allerdings schlechter als bei den Labor-Glas-Versuchen und bei den Versuchen in Siebentwürfen (Einsatzgedekt war die Fraktion 100/1500 vom Normaldruckbenzin). Wie folgende kleine Tabelle zeigt, in der die Mittelwerte aus diesen Versuchen mit früher erhaltenen Zahlen verglichen werden, liegt dies vor allem an der starken

Erhöhung der Kohlenstoffverluste, was durch die Verwendung von Eisen erklärt werden kann. (vgl. Bericht von Dr. Nettig über Kesselversuche vom 11.7.39).

	Vol.-% Aromat.	Flüssig- substanz	Gew.-%		
			Crack- gas	H ₂	CH ₄
Laberversuche	45	85	7	3	5
Sicherheits- versuche	45	84	7	3	6
Reaktions- nummer	44	77	8	4	11

Nach Abschluss der Versuchsreihe konnte man feststellen, daß die Kessel stark verunreinigt waren. Ferner stellte sich heraus, daß etwa die Hälfte der Siliziumplatten offenbar infolge des Temperaturwechsels zwischen Reaktion und Regenerierung, der wegen der hohen Kohlenstoffbildung etwa 40 - 50° betrug, gesprungen war.

Beim Bau der nächsten Reaktionsnummer wurden daher, wie Abb. 15 zeigt, die Eisenteile mit gebrannten Siliziumsteinen verkleidet. Ferner bestand der Richtapparat aus Füllrohr von 14 mm I.W. und 410 mm Länge in die der Kontakt eingefüllt wurde. Die Rohre waren in einem Siliziumstein eingesetzt, der auf einer Sicherheitsplatte ruhte. Zwischen die Rohre wurde ungebrannte Siliziumsteinmasse feucht eingefüllt. Durch vorsichtiges Trocknen wurde die Masse fest. Das Verhältnis von Steinmasse zu Kontakt wurde wiederum auf ca. 65 Vol.-% : 35 Vol.-% bemessen. Mit dieser Reaktionsnummer konnten keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden, einmal, weil die Gasverteilung, auch nach Hinben von engen Düsen, auf jedes Rohr, Schwierigkeiten bereitete und dann, weil sich die ungebrannte Steinmasse, wie Laberversuche mit dieser Masse zeigten (vgl. Bericht von Dr. Nettig vom 7.9.39), für Aromatisierungsversuche als vollkommen ungeeignet erwies.

Statt der in ungebrannter Stampfmasse eingesetzten
 Bohre wurden daher für die nächste Reaktionskammer Sillimanit-
Rehröhren 250 x 125 x 145 mm mit je 21 Bohrungen von
 24 mm I.W. verwendet. Acht von diesen Rehröhren wurden,
 wie Abb. 16 darstellt, zu einem Ofen mit quadratischem Quer-
 schnitt zusammengestellt. Das Verhältnis von Steinmaterial :
 Kontaktfüllung betrug 67 Vol.-% : 33 Vol.-%. Der zwischen
 Stein und Eisenwand übrigebleibende Raum wurde sehr fest mit
 Asbestschur ausgestampft. Die beiden aus Eisenblech herge-
 stellten Deckel waren sehr klein gehalten, damit der tote
 Raum möglichst gering blieb. Die Gasverteilung erfolgte durch
 ein Prallblech mit 3 mm Lüchern in der in der Abb. 16 darge-
 stellten Weise. Außerdem war der Raum zwischen Kontakt und
 Prallblech bei beiden Deckeln mit Sillimanitbrocken von
 ca. 8 mm Korngröße ausgefüllt. Der Kontakt lag daher nicht
 mehr wie früher auf einem feinschichtigem Sieb, sondern auf
 dem Sillimanitbrocken. Die mit diesem Ofen durchgeführten
 Versuche hatten bessere Resultate als die ersten halbttech-
 nischen Versuche in der Reaktionskammer aus Eisen, die mit
 Sillimanitplatten ausgesetzt war. Wie aber folgende Tabelle
 zeigt, in der die in Laborglasversuch für denselben Arsen-
 gehalt erhaltenen Werte in Klammern beigefügt sind, ist je-
 doch vor allem, wenn auch nicht so stark wie früher, wiederum
 eine Erhöhung der Kohlenstoffbildung zu verzeichnen.

Vol.-% Arsen	Flüssig- substanz	Gew.-%		
		Gas- gas	H ₂	CO
30	90 (90)	4 (5)	2 (2)	4 (3)
44	84 (86)	6 (7)	3 (3)	7 (5)
59	79 (81)	8 (9)	4 (4)	9 (7)

Wir nehmen an, daß das beim Öffnen der Reaktionskammer fest-
 gestellte Einwandern von Eisenspartikeln vermutlich aus dem
 Eisenverbrüchern in die oberste Kontaktschicht der Grund für
 die stärkere Kohlenstoffentstehung war, doch ergab sich, daß
 der nur geringe Eisenspartikelgehalt des Kontaktes (20 - 30 mg
 Eisen pro 100 cm Kontakt), wie Laberversuche mit diesem Kon-

takt zeigten, keine Erhöhung der Kohlenstoffbildung bewirkte.

Bei diesen erhöhten Kohlenstoffwerten wird natürlich, wie schon früher erörtert, die Luftblaszeit sehr groß. Bei 7 % Kohlenstoffbildung, 20 Vol.-% Ninnatz, 30' Reaktionsdauer und 1 m Kontakthöhe waren, trotz der starken Wärmestrahlung unserer Kammer, bis zu 2 Stunden Luftblasung notwendig. Die theoretischen Zeiten liegen bei diesen Bedingungen bei ca. 300 Minuten!

Es war daher naheliegend, zu versuchen, statt des keramischen Materials in fester Anordnung, sei es als Plattenmaterial in Gitterwerk, sei es als Kieselstein, dasselbe keramische Material in Form von Kieselstein von etwa der gleichen Korngröße wie der Kontakt zu verwenden. Auf diese Weise konnte man bei gleicher maximal zulässiger Strömungsgeschwindigkeit wesentlich größere Luftmengen bei der Regenerierung durch die Kammer schicken und so die Blaszeit erheblich verkürzen. Abb. 17 bringt in graphischer Darstellung für eine Kohlenstoffbildung von 5 Gew.-% in Analogie zu Abb. 13 die Blaszeiten für verschiedene Einsetzmengen bei Kontakthöhen von 30 cm und 1 m bei einer Luftströmungsgeschwindigkeit von 30 cm/sec. Statt einer Blaszeit von 170 Min. errechnet sich z.B. jetzt nur eine Blaszeit von 27 Minuten!

Bei der Prüfung der Frage, ob durch Zuzugabe des keramischen Kieselsteins zum Kontakt irgendwelche Schädigungen für die Kontaktaktivität eintreten würden, hatte sich, wie im Bericht von Dr. Rettig vom 7.9.1933 dargelegt, überraschenderweise in Laberversuchen gezeigt, daß im Falle der Beimischung von Kieselstein aus getriebenem Sillimanitstein sogar noch eine wesentliche Verbesserung der Kontaktaktivität auftrat. Eine Mischung von 60 Teilen Sillimanitbrecken und 40 Teilen Kontakt derselben Korngröße verhielt sich genau so, als ob nur Kontakt vorhanden wäre. Leider konnte später dieser günstige Effekt nicht reproduziert werden. Es muß angenommen werden, daß die damaligen Resultate durch apparative Mängel, vielleicht durch nicht

10034

ganz exakte Temperaturverteilung im Laborofen, hervorgerufen worden sind. Nach jetzigen Versuchsergebnissen ergibt sich, daß in Falle der Beimischung von Sillimanit- oder auch von Schamotte- oder Karundbrocken keine Veränderung der Kontaktaktivität, aber auch keine Beeinflussung der Nebenreaktionen wie der Crackung oder der Kohlenstoffabscheidung zu beobachten ist. Eine Verschlechterung der Kontaktaktivität scheint dagegen bei Mischung von Siphern (Sillia) und auch von stark porösen Schamotte oder Sillimanit eintreten. Die Versuche zur genaueren Klärung dieser Verhältnisse sind angeblich noch in Arbeit.

In halbertechnischen Maßstab wurden Versuche mit Beimischung von Brocken zuerst in dem in Abb. 12 dargestellten Ofen durchgeführt. Die Ausführung des Deckel und der Gasverteilung war, wie bei dem früher geschilderten Reaktor, mit Sillimanitrohrsteinen (Abb. 16) mit dem Unterschied allerdings, daß jetzt Deckel aus V_2A benutzt wurden. Der Ofenmantel aus Eisen war mit 50 mm dickem Steinwolle ausgekleidet mit Sillimanit ausgekleidet. Der Raum zwischen Stein und Eisenwand wurde sehr fest mit Asbestschur ausgelegt. Zur Füllung der Reaktionskammer wurde eine Mischung aus Kontakt von 1 - 3 mm Korngröße mit Brocken aus gebranntem Sillimanitsteinen von 4 - 6 mm Korngröße hergestellt. Das Mischungsverhältnis war nicht, wie aus Abb. 17 für eine Reaktionsdauer von 30' bei 20 Vol.-% Einsatz berechnet, 85 Vol.-% : 15 Vol.-%, sondern 70 Vol.-% : 30 Vol.-%. Dadurch wird der Temperaturanstieg bei der Regenerierung statt 20° ca. 40°.

Wie die nachfolgende Tabelle zeigt, sind die mit dieser Reaktionskammer erhaltenen Ergebnisse immer noch schlechter als die in Glas- und auch in Stiermälzern erhaltenen Resultate.

	Vol.-% Aromat.	Flüssig- prod.	Gew.-% Crack- gas	H ₂	OH
Glasrohr	40	87	6	3	4
Sichrenalrohr	40	85	7	3	5
Reaktor mit Brockenfüllung	40	83	7	3	7
Glasrohr	50	84	7	3	6
Sichrenalrohr	50	82	8	3	7
Reaktor mit Brockenfüllung	51	79	9	4	8
Glasrohr	68	78	10	4	8
Sichrenalrohr	68	76	12	4	8
Reaktor mit Brockenfüllung	68	72	13	5	10

Vor allem ist wiederum neben erhöhter Crackgasbildung eine vergrößerte Kohlenstoffbildung festzustellen. Wenn auch jetzt die Luftblasen seitens dank der Brockenfüllung gegenüber den Versuchen mit Reaktionskammern mit fest angeordneten katalytischen Material wesentlich vermindert sind und es immerhin technisch einigermaßen möglich erscheint, mit Kohlenstoffwerten von 7 % zu arbeiten, so müßte doch geklärt werden, warum bei den Versuchen mit Reaktionskammern diese wesentlich erhöhten Nebenreaktionen eintreten.

Vorher vermuteten, daß vielleicht die verhältnismäßig dickwandige, poröse Anklebung aus Sillimutstein die Ursache bilden könnte. Daher wurde eine Reaktionskammer gebaut, bei der der Wandschutz aus einem Stück Emailrohr von 1 m Höhe und 15 mm Wandstärke bestand (Abb. 19). Der Zwischenraum zwischen Eisrohr und Emailrohr wurde wieder mit Asbest gestopft. Die Auflagerung der Kontaktbrockenmischung geschah auf einem V₂A-Block, das in der in Abb. 19 dargestellten Weise ca. 15 mm über dem unteren Rand des zylindrischen Ofenteiles angeordnet war, wodurch ein kleiner, freier Raum entstand. Ebenso wurde zwischen oberem Beckel und Füllung ein kleiner Raum freigelassen. Diese Änderungen

100342

001655

wurden getroffen, da es sich in Metallversuchen (Schwefelwasserstoffzuführung von mit Kleinstet getränktem Sillimitkörnern) herausgestellt hatte, daß auf diese Weise die bestmögliche Gasverteilung gewährleistet war. Bei unseren kleinen Reaktionskammern wird diese Änderung allerdings ohne Bedeutung gewesen sein, da bei dem kleinen Querschnitt die Gasverteilung auch in der alten Weise ausreichend gut gewesen sein dürfte.

Die Versuchsergebnisse bringt die folgende Zusammenfassung:

Vol. % Aromaten	Flüssig- produkt	Gew. % Crack- gas	H ₂	CH ₄
38	86	7	3	4
43	86	7	3	4
54	84	8	4	4

Interessant war, daß als Folge der geringen Kohlenstoffabscheidung und der verhältnismäßig großen Wärmeverluste durch Abstrahlung das Wärmegleichgewicht zwischen Reaktion und Regenerierung nicht mehr aufrechterhalten blieb, sondern daß nach etwa 4 - 5 Reaktionen jeweils eine Aufheizung der Reaktionskammer erfolgen mußte. Die Luftblaszeiten betragen 10 - 15 Minuten. Sie waren notwendig, um eine reiblose Verbrennung des gebildeten Kohlenstoffs herbeizuführen.

Die Erhöhung der Nebenreaktionen war also offenbar durch die Porosität der dickwandigen Sillimitkammer hervorgerufen worden, die zwar den schädlichen Einfluß der Eisenwandung ausgeschaltet hatte, dafür aber selbst ähnliche Reaktionen ausgelöst hatte. Es lag jetzt nahe, festzustellen, ob der Wandeinfluß auch dann herabgesetzt werden konnte, wenn man statt Eisen hochwertigem Stahl wie Sieromal 12 oder dergl. verwenden würde. Zur Prüfung dieser Frage wurde eine Reaktionskammer aus Dextru GE 62 hergestellt, die ähnlich wie die vorige gebaut war, aber ohne jeglichen Wandschutz aus keramischem Material blieb (vergl. Abb. 19).

Ansch hiermit konnten wiederum in wesentlichen die gleichen guten Resultate erzielt werden:

Vol.-% Ararat.	Gew. %		H ₂	OH
	Flüssig- produkt	Crack- gas		
42	84	7	4	2
45	83	8	4	2
46	83	8	4	2

Die geringe Erhöhung der Kohlenstoffverluste ist vermutlich eine Folge des Wandinflusses von Deute CS 65, was bei den kleinen Kammern infolge des ungünstigen Verhältnisses von Kontaktfüllung zu Wandfläche verständlich ist. Bei größeren Reaktionskammern dürfte dieser schädliche Einfluß ohne Bedeutung bleiben und es ist daher zu erwarten, daß in solchen größeren Reaktoren aus hochwertigem Stahl die gleichen Ergebnisse wie bei den Laborversuchen im Duranglasrohr erhalten werden können.

Bei Kohlenstoffverlusten von 4 Gew.%, bezogen auf den Einsatz, ist dann rechnerisch noch ein kleiner Wärmeüberschuß der Regenerierung gegenüber der Reaktion vorhanden. Arbeitet man aber mit Reaktionskammern mit Kontakt-Brockmischung, so ergeben sich bei einer Füllhöhe von 1 m, einem Mischverhältnis von Stein : Kontakt von 30 Vol.-% : 30 Vol.-%, einer Reaktionsdauer von 30 Min., bei 20 Vol.-% Einsatz, bezogen auf den Kontakt, unter Zugrundelegung einer Erwärmung der eintretenden Luft um 40° beim Durchtritt durch die Reaktionskammer und bei 30 cm/sec. Strömungsgeschwindigkeit Luftblaseseiten von 15 - 20 Minuten. Bei 5 Minuten Wasserstoffbehandlung und zweimal je 1 - 2 Minuten Stickstoffzwischenblasung ergibt sich also eine Gesamtregenerierzeit von 25 - 30 Minuten oder ein Verhältnis von Reaktion : Regenerierung von 1 : 1.

Am Schluss sollen noch kurz der Temperaturverlauf in der Kontaktkammer geschildert werden. Die Forderung nach Temperatursteigerung der Kontaktschichten im Sinne des Durchtrittes der Produkte war natürlich beim Fehlen der Aufheizung nicht so einfach wie bei den Rohrversuchen einzuhalten. Es zeigte sich jedoch, daß man ein einigermaßen vernünftiges Temperaturgefälle erhalten kann, wenn man vor den ersten Anfahren, sei es durch abwechselndes Klappen von oben und unten mit verschieden heißer Luft, sei es durch vorsichtiges Kaltblasen der oberen Abschnitte in einer gleichmäßig angeheizten Kammer, ein Temperaturgefälle geschaffen hat. Die Temperatur des untersten Abschnittes bereitete uns bei den kleinen Reaktionskammern größere Schwierigkeiten. Offenbar infolge größerer Abstrahlung nach unten konnten nämlich die Temperaturen nicht wesentlich höher als die des darüber liegenden Abschnittes gehalten werden. Bei 1 m Kontakthöhe waren die Thermoelemente in etwa gleichen Abständen verteilt (vgl. Abb. 18). Von oben nach unten gerechnet wurden folgende Temperaturen gemessen: (von links nach rechts zu lesen)

1. Messung	440 (15)	455 (20)	475 (30)	470 (15)
2. "	460 (25)	475 (20)	490 (30)	500 (20)
3. "	490 (25)	495 (20)	485 (20)	475 (15)
4. "	430 (15)	445 (20)	470 (25)	485 (25)

Der Abfall der einzelnen Temperaturen während der Reaktion (eingeklammerte Zahlen in obiger Tabelle) ist ein ungefähres Maß für die Stärke der in den verschiedenen Abschnitten verlaufenden endothermen Reaktion. Man erkennt, daß in wesentlichen die auf Seite 16 dieses Berichtes geforderte gleichmäßige Beanspruchung des gesamten Kontaktes erreicht werden konnte. Die in unseren kleinen Reaktionskammern gemessenen Werte sind allerdings wohl zum Teil durch Abstrahlungsverluste, vor allem nach oben und unten, ungenauer. Die genaue Festlegung dieser Zahlen muß in einem größeren Reaktor durchgeführt werden.

100345

001408

C) Versuche mit Chromoxydkontakt ohne Trägermaterial.

Schon früher hatten wir Versuche mit Chromoxydkontakten ohne Trägermaterial durchgeführt (vergl. Berichte vom 2.2.38 und 11.10.38), doch hatten die damals verwendeten Kontakte als Füllungskontakte - sie waren zum Teil aus Chromoxydöl hergestellt worden - den großen Nachteil, daß sie sich nicht regenerieren ließen. Chromoxydkontakte ohne Träger als Issetsungskontakte hergestellt, mußten - nach den bisherigen Ergebnissen zu urteilen - gut arbeiten.

Es gelang nun, auf sehr einfache Weise einen derartigen Chromoxydissetsungskontakt darzustellen. Ammonchromat wurde bei 600° im Ofen issetzt. Dabei entsteht bei erheblicher Volumenvergrößerung ein sehr lockeres, leichtes Pulver, das mit wenig Wasser zu einer Paste angerührt werden kann. Die nach Durchpressen dieser Paste durch eine übliche Fettspritze entstandenen Wüsten ergeben nach vorsichtigem Antrocknen bis zu 150° einen verhältnismäßig festen Kontakt bei ganz geringer Staubbildung. Der Kontakt ist widerstandsfähig genug, um, beispielsweise mit Siliciumdioxid gemischt, verschiedene Male in Laborglasversuchen eingesetzt zu werden. Er erreicht natürlich bei weitem nicht die Festigkeit der Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakte.

Die Aktivität dieses Chromoxydkontaktes ist sehr gut. Er ergibt Aromatengehalte des Flüssigproduktes von 40 - 45 Vol.-% bei 20 Vol.-% Einsatz schon bei 450°, statt, wie der übliche Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakt bei 480°. Dadurch kann in der Ausbeute sogar noch eine kleine Verbesserung gegenüber den Laborergebnissen bei Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakten (eingeklammerte Zahlen) erzielt werden:

Vol.-% Aromaten	Flüssig- anteile	Gew. %			CH
		Crack- gas	H ₂		
37	89	5	3	3	
45	89 (87)	6 (6)	3 (3)	3 (4)	
45	88 (86)	6 (7)	3 (3)	3 (5)	

Nicht befriedigend erscheint im Augenblick noch die Lebensdauer des Chromoxyd-Kontaktes. Von 45 Vol.-% Aromaten fällt der Umsatz nach ca. 80 Reaktionsstunden auf 40 Vol.-%, nach insgesamt 140 Reaktionsstunden auf 35 Vol.-% und nach insgesamt 180 Reaktionsstunden auf 30 Vol.-%. Günstiger verlief in dieser Hinsicht der Versuch mit einer Mischung aus 70 Volumteilen Sillimitbrocken und 30 Volumteilen Kontakt, hier fiel der Aromatengehalt des Flüssigproduktes von 42 Vol.-% im Anfang auf 30 Vol.-% nach ungefähr 300 Reaktionsstunden. Die beiden Dauerversuche mußten vorläufig aus Zeitmangel unterbrochen werden. Es ist durchaus möglich, daß die Kontaktaktivität nur im Anfang etwas stärker abfällt und nachher, evtl. bei kleiner Temperatursteigerung, praktisch konstant bleibt. Der Dauerversuch III mit Chromoxyd - Aluminiumoxyd-Kontakt zeigte a.B. bis zur 300. Stunde einen ähnlichen Verlauf, während er dann bis zur 2100. Reaktionsstunde fast konstant blieb.

**D) Untersuchung der bei der Aromatisierung
anfallenden Flüssigprodukte.
Herstellung von Motorbenzinen.**

Als Ausgangsprodukt für die meisten Aromatisierungsversuche diente die Fraktion 100 - 200 von der Normaldruck-synthese. Diese Benzinfraktion wurde von uns entsprechend den vom Betrieb der Ruhrbenzin angegebenen Zahlen im Anfallverhältnis aus Ab-Benzin, Leichtbenzin und Schwerbenzin

100347

001860

gemischt. Sie stellt also die Gesamtheit der zwischen 100 und 200° siedenden Anteile der Primärsynthese dar. Die Siedeanalyse einer solchen Fraktion ist in Abb. 20 dargestellt. Man erkennt, daß der Siedeschnitt nicht ganz scharf ist. Der 5 % Punkt liegt bei 95°, der 95 % Punkt bei 180°. Die Kennziffer ist 139°.

Bei der Aromatisierung erfolgt keine wesentliche Verschiebung der Siedelage. Meist hatten die Flüssigprodukte mit 40 - 50 Vol.-% Aromatengehalt Kennziffern von ca. 137. Der Siedebeginn lag durchweg bei etwa 40°. Der Gesamtanteil der unter 100° siedenden Anteile war jedoch nicht vermehrt. In Abb. 20 ist die Siedeanalyse eines Produktes mit etwa 40 % Aromatengehalt aufgeszeichnet. Die nur unwesentliche Verschiebung der Gesamtsiedelage erklärt sich dadurch, daß einerseits eine geringfügige Cracking des Benzins zu leichter siedenden Anteilen eintritt und andererseits durch die Aromatisierung eine kleine Erhöhung der Siedelage erfolgt.

Die bei den Aromatisierungsversuchen anfallenden Flüssigprodukte waren im Gegensatz zum farblosen Ausgangsprodukt mehr oder weniger stark gelb gefärbt. Bei der Fraktionierung solcher Benzine konnte man beobachten, daß die bis 100° siedenden Anteile farblos übergangen und die dann folgenden Fraktionen zunehmend stärker gefärbt waren. Durch Destillation von 20 l eines bei halbertechnischen Versuchen in Reaktionskammern erhaltenen Flüssigproduktes mit ca. 40 Vol.-% Aromatengehalt wurde festgestellt, daß es insgesamt etwa 2 Gew.-% über 200° siedende Anteile enthält. Das Untersuchungsergebnis dieser Anteile bringt Abb. 21. Man erkennt, daß es sich im wesentlichen um zwischen 200 und 250° siedende Produkte handelt, die auf Grund ihrer Dichte und Jodzahl der Gruppe der Aromaten $C_n H_{2n-8}$ bzw. $C_n H_{2n-10}$ das sind Kohlenwasserstoffe mit einem Aromatenring bzw. einem Aromaten- und einem Naphthenring mit 0 bis 2 Doppelbindungen in der Seitenkette, zugeordnet werden müssen.

Der feste, pechartige, über 330° siedende Rückstand hatte eine Dichte von 1,14. Er besaß eine große Färbkraft für Benzine. Bei der Hydrierung der aromatisierten Benzine über Fischerkontakt verschwindet die Gelbfärbung.

Die Hydrierung verläuft sehr glatt, da die aromatisierten Produkte, ähnlich wie das Ausgangsprodukt, nur wenig Ungesättigte enthalten. Interessant ist das Ergebnis der Abb. 22. Dort sind in Abhängigkeit vom Aromatengehalt die gefundenen Werte für "Vol.-% Olefine" aufgetragen. Die beiden gestrichelten Kurven verbinden die aus dem Ausgangs-olefingehalt von Benzin der Normaldruck- und der Druck-synthese für die verschiedenen Aromatengehalte berechneten Werte. Es zeigt sich also, daß ausgehend von Normaldruckbenzin eine kleine Hydrierung und ausgehend von Druckbenzin eine kleine Olefinisierung der nicht aromatisierten Anteile eintritt: der Olefingehalt des aromatenfreien Produktes fällt in 1. Falle von 27 % auf ca. 24 % und steigt in 2. Falle von 13 auf ca. 24 %.

Diese nur geringfügige Veränderung im Olefingehalt des aromatenfreien Anteiles und die ebenfalls nur unwesentliche Verschiebung der Siedelage des Flüssigproduktes gibt die Möglichkeit, aus der festgestellten Dichteschätzung der Flüssigkeit vor und nach der Aromatisierung eine einigermaßen exakte und schnelle Bestimmung des Aromatengehaltes abzuleiten.

Die Dichten von Normaldruck-Benzinfraktionen sind in Abb. 23 in Abhängigkeit von der Kennziffer aufgetragen. Sie sind gegenüber den reinen Paraffindichten entsprechend dem Olefingehalt etwas erhöht. Die Dichten von Druckbenzinfractionen fallen praktisch mit den Paraffindichten zusammen. Das Ausgangsprodukt 100 - 200 von Normaldruckbenzin hat, wie schon oben erwähnt, eine Kennziffer von 139 und eine Dichte von 0,716. Die Verringerung des Olefingehaltes von 27 % auf 24 % erniedrigt die Dichte auf etwa 0,715. Im Falle der Druckbenzinfraction 80 - 200 würde die Dichte von 0,707 auf etwa 0,709 steigen. Die durch die Erniedrigung der Siedekennziffer bei der Aromatisierung bedingte Verringerung der Dichte der aromatenfreien Anteile läßt sich nicht exakt

feststellen, da die tatsächliche Verschiebung der Siedelage der nicht aromatisierten Produkte durch die gleichzeitige Erhöhung der Siedelage in Folge der Aromatenbildung verdeckt wird. Man kann nur die Gesamtniedrigung der Kennziffer, beispielsweise von 139 auf 137, in Rechnung setzen und statt einer Dichte der aromatenfreien Anteile von 0,715 eine Dichte von etwa 0,714, bzw. bei der Druckbenzinfraction statt 0,709 eine Dichte von 0,708 einsetzen. Die Besagtedichten liegen also statt bei 0,716 bei 0,714 bzw. statt bei 0,707 bei 0,708. Die Dichte der aromatisierten Anteile ist auf Grund früherer Zusammenstellungen (vergl. 2. Aromatisierungsbericht vom 1.10.38) unabhängig von der Siedekennziffer etwa 0,867. Die Bestimmung des Aromatengehaltes erfolgt man in einfacher Weise aus Abb. 24. Es ist klar, das aus den oben erwähnten Gründen diese Methode nur angenähert richtige Werte geben kann. Der tatsächliche Aromatengehalt wird etwas höher liegen, da die Dichte der aromatenfreien Anteile in Folge der teilweisen Aufspaltung zu niedriger siedenden Produkten wahrscheinlich noch niedriger sind als oben angenommen wurde.

Für den praktischen Gebrauch, insbesondere zur Beurteilung von Oktanahlerhöhungen genügt jedoch die Genauigkeit dieser Ermittlung des Aromatengehaltes, da die experimentelle Bestimmung der Oktanzahlen verhältnismäßig ungenau ist. In Abb. 25 sind die Ergebnisse von etwa 40 Oktanzahlbestimmungen verschiedener mehr oder weniger breit geschnittener Fraktionen von Normaldruck- und Druckbenzin in Abhängigkeit von der Kennziffer graphisch dargestellt. Die Normaldruckfraktionen 100 - 200 mit einer Kennziffer von 139 hat demnach eine Oktanzahl von 15. Durch die bei der Aromatisierung eintretende Erniedrigung der Kennziffer auf 137 steigt die Oktanzahl auf 16. Gleichzeitig tritt aber, wie oben schon dargelegt, eine geringfügige Hydrierung ein, die schätzungsweise eine Verringerung der Oktanzahl um eine Einheit verursacht. Die Oktanzahl des aromatenfreien Produktes würde also etwa 15 betragen. Setzt man nun den Aromatenblendwert mit 120 in Rechnung, so ergibt sich die für verschiedene Aromatengehalte des Flüssigproduktes "100 - 200"

berechnete "theoretische Linie" der Abb.26. Man erkennt, daß die experimentell ermittelten Werte mit verhältnismäßig großen Abweichungen um diese Linie streuen. Eine Berechnung der Oktanzahl aus Siedekennziffer und Aromatengehalt des Flüssigproduktes erscheint daher ebenso exakt wie die experimentelle Bestimmung. Die "theoretische Linie hydriert" der Abb.26 ergibt sich durch Einsetzung einer Benzolzahl von -12 für die Kennziffer 137 auf Grund der Werte der Abb.25. Die nach der Research- bzw. Motormethode gemessenen Oktanzahlen der hydrierten Benzine stimmen einigermaßen exakt mit dieser Linie überein. Außerdem zeigt Abb.26 die Klempfindlichkeit der hydrierten Aromatbenzine, die mit zunehmendem Aromatengehalt abfällt.

Mit den in den beiden Abb. 2 u.3 graphisch dargestellten Werte für die Flüssigausbeuten in Abhängigkeit des Aromatengehaltes des Flüssigproduktes und unter Benutzung der Abb.25, in der für verschiedene Siedekennziffern die Oktanzahlen von Benzinen der Normaldruck- und Drucksynthese aufgeschrieben sind, lassen sich leicht in sehr einfacher Weise aus Kennziffer und Aromatengehalt des Flüssigproduktes für die verschiedensten Benzinfractionen die Ausbeuten bei jeder gewünschten Oktanzahlberechnung berechnen, wenn man als Klempwert der Aromaten 120 einsetzt. Für die Fraktion 100 - 200° verwendet man zweckmäßig die "theoretische Linie" der Abb.26.

An Hand eines Beispiels soll dies näher ausgeführt werden. Es sei die Aufgabe gestellt, die Gesamtflüssigprodukte der Normaldrucksynthese, die unter 200° siedenden, durch Aromatisierung auf Motortreibstoff mit einer Research-Oktan-Zahl von 65 ohne Klempsatz aufzuarbeiten. Man wird dabei zweckmäßig die unter 100° siedenden Anteile unverändert lassen und die von 100 - 200° übergehenden Produkte aromatisieren.

Das Gesamtprodukt von Siedebeginn bis 200° hatte beispielsweise folgende Daten:

700351

- 37 -

001364

5 % Siedepunkt = 34° 95 % Siedepunkt = 180°

KZ 101

OZ 42

d_{20} 0,689

Bis 100° siedeten 50 Vol.%, von 100 - 200° ebenfalls 50 Vol.%. Die bis 100° siedende Fraktion hatte eine KZ von 60, eine Dichte von 0,655 und eine Oktanzahl von 72. Die Fraktion 100 - 200 hatte eine KZ von 140, eine Dichte von 0,716 und eine OZ von 14. Die Richtigkeit dieser Werte ergibt sich durch die Kontrollrechnungen:

	gefunden:
50 x 0,655 + 50 x 0,716 = 0,686	0,689
50 x 60 + 50 x 140 = 100	101
50 x 72 + 50 x 14 = 43	42

Bei der Aromatisierung der Fraktion 100 - 200 fiel ein Flüssigprodukt mit der Dichte 0,776, also mit etwa 41 Vol.% Aromaten an. Aus der "theoretischen Linie unhydriert" der Abb.26 ergibt sich dann eine Oktanzahl von 58. Tatsächlich ermittelt wurde die Oktanzahl von 59. Die Flüssigsubstanz bei der Aromatisierung ist nach Abb.2 etwa 86 Gew.%. Die Aufteilung der beiden Fraktionen "Siedebeginn bis 100°" und "100 - 200°" in Gew.% ergibt sich aus den Dichten und den Angaben über Vol.% Aufteilung zu 51,3 Gew.% bis 100° und 48,7 Gew.% von 100 - 200°. Die Gesamtflüssigsubstanz nach erfolgter Aromatisierung ist daher 51,3 + 48,7 x 86 = 51,3 + 41,9 = 93,2 Gew.%. Oktanzahl und Dichte des Gesamtflüssigproduktes ergibt sich durch Rechnung und Experiment, die Dichte:

	$\frac{51,3 \times 0,655 + 41,9 \times 0,776}{93,2} = 0,710$	gefunden 0,710
d.Oktanzahl	$\frac{51,3 \times 72 + 41,9 \times 58}{93,2} = 65,7$	68

Es gelingt also, die unter 200° siedenden Gesamtflüssigprodukte der Normaldruckmethode mit einer Gesamtflüssigsubstanz von 93 Gew.% in einem etwa 21 Gew.% Aromaten ent-

- 38 -

700352

- 38 -

001665

haltenden Motorreibstoff mit einer Researchzahl von ca. 67 ohne Bleisatz bei gleichzeitiger Dichtzahl von 0.69 auf 0.71 umzuwandeln.

Entsprechende Zahlen ergeben sich einigermäÙ bei der Bearbeitung der Produkte aus der Mitteldrucksynthese. Hier wird man zweckmäÙig die Produkte von 80 - 200° aromatisieren und die Produkte von Siedebeginn bis 80° hinausziehen. Die Gesamtflüssigausbeute bei der Herstellung eines Benzins mit 65 OZ ohne Blei liegt bei etwa 90 Gew.-%.

Für die Erzeugung von Produkten mit höheren Oktanzahlen ist zur Erzielung von höheren Flüssigausbeuten u.U. eine Kombination der Aromatisierung mit einer Molekularextraktion vorteilhaft.

Auf die Herstellung von Reinaromaten wie Toluol, Xylol usw. durch Feinfraktionierung der Ausgangs- und Endprodukte soll hier nicht eingegangen werden. Es sei nur erwähnt, daß es s.B. gelingt, ein in jeder Beziehung ausgezeichnetes Reintoluol aus Ak-Benzin herzustellen.

Fraun

Holten