

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt. HL.-Schf.

den 28. September 1938.

Herrn Prof. Martin,
Herrn Dr. Hagenmann,
Patentstelle.

100426

001740

Bezt.: Übersicht über die Wirkungsweise der Katalysatoren.

Im folgenden soll eine kurze Übersicht der Versuche zur Prüfung der verschiedenen Katalysatoren gegeben werden. Bei den eingehender untersuchten Kontakten wird auf die entsprechenden Ausführungen in den beiden Aromatisierungsberichten verwiesen (Bericht I vom 24.2.1938 und Bericht II vom 1. Oktober 1938). Gab der Katalysator beim Durchsatz von Heptan bei den üblichen Reaktionsbedingungen Flüssigprodukte mit nur ganz geringer Dichteerhöhung (von 0,682 bis 0,690), so kann er als „wirkungslos“ bezeichnet werden. Sind Zahlenangaben über den Toluolgehalt oder die Dichte des Flüssigproduktes eingetragen, so beziehen sie sich auf Heptan oder Heptan als Ausgangsprodukte, auf Temperaturen von 45° bei A-Kohlehaltigen Kontakten und bei 48° bei A-Kohlefreien Kontakten und auf einen Durchsatz von etwa 100 cm³ pro 1 Kontakt pro Reaktionsstunde. In einigen Fällen wurde die sog. „Wasserstoffzahl“ bestimmt, d.i. die Menge H₂, die in einem kleinen Versuchsaß von 25 cm³ Kontakt in 1,5 Stunden bei Zugabe von 0,7 cm³/10 Minuten Heptan entwickelt wird. Die Versuchstemperatur beträgt dabei 45° bei A-Kohlehaltigen und 48° bei A-Kohlefreien Kontakten.

Gruppe I.

700427

- K₁ Wirkungslos, da zu wenig Katalysator im Kontaktraum.
- K₂ Nur mit Hexen geprüft, Wirkung etwa wie K₇.
- K₅ Wie K₁.
- K₆ Schlechter als K₃₅, mehr Crackung, vgl. Tabelle 3 Bericht I.
- K₇ H₂-Zahl 3000, vgl. Tab. 3 und 6, Bericht I.
- K₁₁ Nicht geprüft.
- K₁₂ Anfangsumsetzung besser noch als die von K₇, Anfangsdichte beim Durchsatz von Hepten 0,83, jedoch sehr rascher Aktivitätsabfall, vgl. Tab.3 und Abb.18, Ber.I.
- K₁₄ Wirkungslos, gelbgefärbtes Flüssigprodukt mit Hepten.
- K₁₅ Wirkungslos, gelbgefärbtes Flüssigprodukt mit Hepten.
- K₂₁ Wie K₃₅, vgl.Tab.3 Bericht I.
- K₂₂ H₂-Zahl 1200, wesentlich schlechter als K₃₅.
- K₂₉ Anfangsumsetzung sehr gut, Anfangsdichte beim Durchsatz von Hepten 0,85, jedoch stärkerer Aktivitätsabfall als K₇, vgl. Tabelle 3 und Abb.18, Bericht I.
- K₃₀ genau wie K₂₉
- K₃₁ Wie K₃₅ bei etwas stärkerer Crackung, vgl.Tab.3,Bericht I.
- K₃₂ Kein Unterschied gegenüber K₇, Anfangsdichte beim Durchsatz von Hepten 0,81, vgl.Tab.3,Abb.18, Bericht I.
- K₃₅ H₂-Zahl 2700, schlechter als K₇, Anfangsdichte beim Durchsatz von Hepten 0,77, vgl.Tabelle 3 u.Abb.18, Bericht I.
- K₃₆ Schlechtere Toluolausbeute als K₃₅, gelbgefärbte Flüssigprodukte, Anfangsdichte beim Durchsatz von Hepten 0,74, vgl.Tabelle 3 u. Abb.18, Bericht I.
- K₃₇ Etwas schlechter als K₃₅, H₂-Zahl 2000.
- K₃₉ Nicht geprüft.
- K₄₂ Schlechter als K₃₅, gelbgefärbte Flüssigprodukte mit Hepten, vgl. Tab. 3 und Abb.18 Ber.I.
- K₄₃ Kein Unterschied gegenüber K₃₅
- K₄₄ Gibt mit Hepten unangenehm siedende Flüssigprodukte mit nur geringer Dichteerhöhung

- K₄₅ Kein Unterschied gegenüber K₃₅.
K₅₀ Nicht geprüft.
K₅₇ Wahrscheinlich wegen der besseren Verteilung des Katalysators in der Kohle besser als K₃₅; verteilt sich wie K₇, H₂-Zahl 3100.
K₆₄ Wie K₅₇ u. K₇, vgl. Abb.4, Bericht II.

Gruppe II.

- K₄₀ Wirkungslos.
K₄₁ Wirkungslos.
K₅₄ Anfangs fast so wirksam wie K₃₅ oder K₇, die Aktivität fällt jedoch rascher ab, Regenerierung ist wie üb der Aktivkohlekontakte nicht möglich, vgl. Seite 6 u. Abb.6, Bericht II.
K₆₃ Wie K₅₄
K₆₅ H₂-Zahl 2100.
K₆₉ Der Kontakt enthielt nur sehr wenig Kohlenstoff, als Cr₂O₃-Bimsstein-Zersetzungskontakt jedoch verhältnismäßig gut, H₂-Zahl 1600.
K₇₀ Bei der Herstellung zu Staub zerfallen, daher im Kontaktrohr an Schichten, abwechselnd mit Asbestlagen, eingebaut, H₂-Zahl 1000.
K₇₁ Nicht geprüft.

Gruppe III.

- K₃ Nicht geprüft.
K₄ Nicht geprüft.
K₈ Nicht geprüft.
K₉ Gibt mit Hepten gelbgefärbte Produkte, die praktisch kein Toluol enthalten; mit Heptan farblose Flüssigkeiten mit 5-10 Vol% Toluol, nicht mit Luft regenerierbar, vgl. Seite 15 und Tabelle 2, Bericht I und Seite 8 Bericht II.
K₁₀ Nicht geprüft.
K₁₆ Nicht geprüft.
K₁₇ Wie K₉

700429

- K₁₈ Wie K₉.
- K₁₉ Wie K₉.
- K₂₀ Wie K₉.
- K₂₃ Wie K₉, aber im Gegensatz zu K₂₅ wegen des hohen Gehaltes an löslichen Eisenverbindungen stark vorackend, vgl. Tab. 2, Bericht I.
- K₂₅ Wie K₉.
- K₂₆ Nicht geprüft.
- K₂₈ Wie K₉.
- K₃₈ Nicht geprüft.
- K₄₆ Wesentlich schlechter als K₅₃.
- K₄₇ Wirkungslos.
- K₄₈ Gibt mit Heptan Flüssigprodukte mit 20-30 Vol% Toluol, mit Heptan gelbgefärbte Flüssigkeiten ohne Toluolgehalt, ist nicht mit Luft regenerierbar, vgl. Seite 8, Bericht II.
- K₄₉ Fast wirkungslos.
- K₅₁ Nicht geprüft.
- K₅₂ Nicht geprüft.
- K₅₃ Gibt mit Heptan gute Umsätze, versagt bei Olefinkohlenwasserstoffen, lässt sich mit Luft regenerieren, vgl. Tab. 3 und 4, Bericht II.
- K₅₅ Wirkungslos
- K₅₆ Wirkungslos, H₂-Zahl 300.
- K₅₈ Gibt mit Heptan gelbgefärbte, unangenehm stinkende Produkte mit nur wenig erhöhter Dichte.
- K₅₉ Wirkungslos.
- K₆₀ Wirkungslos.
- K₆₁ Als Staub mit Aebestschichten abwechselnd im Kontaktrohr eingebaut, H₂-Zahl 1150.
- K₆₂ Wirkungslos
- K₆₆ H₂-Zahl 1800, wahrscheinlich als Fällungskontakt nicht regenerierbar.

500430

- K₆₇ H₂-Zahl 1300, wahrscheinlich als Fällungskontakt nicht regenerierbar.
- K₆₈ Wie K₇₉.
- K₇₂ H₂-Zahl 1100, wahrscheinlich als Fällungskontakt nicht regenerierbar.
- K₇₃ Nicht geprüft.
- K₇₄ Nicht geprüft.
- K₇₅ Wirkungslos, H₂-Zahl 300.
- K₇₆ Wie K₇₉
- K₇₇ Nicht geprüft.
- K₇₈ Nicht geprüft.
- K₇₉ Gibt mit Heptan gelbgefärbte Flüssigprodukte mit Dichten von 0,72 - 0,74, crackt stark, besonders zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen, starke Wasserbildung, H₂-Zahl 1200 - 1800.
- K₈₀ Wirkungslos, H₂-Zahl 200
- K₈₁ Nicht geprüft.
- K₈₂ Gibt mit Heptan noch bessere Ausbeuten als K₅₃; versagt bei Olefinkohlenwasserstoffen, lässt sich regenerieren, vgl. Tab. 5, Ber. II.
- K₈₃ ---
- K₈₄ Der Kontakt enthält zu wenig Chromkatalysator, daher zu starke Cracking, sonst wie K₈₇; vgl. Seite 14, Bericht II.
- K₈₅ Nicht geprüft.
- K₈₆ Nicht geprüft.
- K₈₇ Gibt mit Paraffin- und Olefinkohlenwasserstoffen gute Umsätze H₂-Zahl 2500, lässt sich regenerieren, vgl. Tab. 6 Ber. II.

Gruppe IV.

- K₁₃ Gibt mit Heptan und Hepten fast farblose Flüssigprodukte mit etwa 25 % Toluol, crackt aber verhältnismäßig stark und lässt sich nicht mit Luft regenerieren.
- K₂₄ Wirkungslos.
- K₂₇ Wirkungslos.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

- 6 -

001745

000431

K₃₃ Gibt auch mit Hepten fast farbloses Flüssigprodukt mit 15 -
20% Toluol, lässt sich aber nicht regenerieren.

K₃₄ Wie K₃₃.

Werner Holling

001746

132

Tabell 1c.

Kontakt	Ausgangsprodukt		Temp. °C	Reakt.-Zeit i. Minuten	Eigetz. ca/h	Vol% H ₂ in Erdgas	Vol% Arsen in Flüssigprodukt	Gem. %		Cl	Gem. % Arsen in flüssigen Substanzen	Ertrag an Arsen in bezogen auf eingeleitete Substanzen
	Bezeichnung	Siedegrenzen						Flüssigprodukt	Gas			
K ₅₃	Heptan	97,5-98,0	480	60	28	90-95	50	85	10	5	78 : 24	48
K ₅₂	Heptan	97,5-98,0	460	60	28	95	85	75	11	14	73 : 27	66
K ₅₇	Heptan	97,5-98,0	500	60	40	85-90	60	74	18	8	65 : 35	48
K ₅₇	Heptan	99 - 94	480	60	28	90-95	85	73	13	14	70 : 30	64
K ₅₃	Octan	125-126	480	30	28	85	50	71	14	15	57 : 43	28
K ₅₂	Octan	125-126	480	60	28	85	60	70	15	15	60 : 40	45
K ₅₇	Nonan	145-155	480	30	28	85	63	68	17	15	59 : 41	46

001748

zu Tabelle 7.

Bezeichnung	Herstellung	Siedegrenzen
Oktan Nr. 1	mit Fischerkontakt in der Flüssigphase unter Druck hydrierte A-Kohlensäurefraktion	120 - 130 ca. 60 % siedet zwischen 124 und 126
Oktan Nr. 3	Fraktion von A-Kohlensäure	120 - 130
Oktan Nr. 5	wie Oktan Nr. 1	120 - 130 ca. 73% siedet zwischen 124 und 127 (vgl. Abb. 7)
Oktan Nr. 5a	Oktan Nr. 5 bei 250° über Solverbomühle geleitet	wie Oktan Nr. 5
Oktan Nr. 6	wie Oktan Nr. 1	120 - 130
Oktan Nr. 8	Fraktion 125 - 126 von Oktan Nr. 5	
Oktan Nr. 9	Fraktion 125 - 126 von Oktan Nr. 5a	
Oktan Nr. 10	über Fischerkontakt in der Gasphase bei Normaldruck hydrierte A-Kohlensäurefraktion	120 - 130 ca. 64% siedet zwischen 124 und 126
Oktan Nr. 11	Fraktion 125 - 126 von Oktan Nr. 10	

001748

001749

Tabella 7.

Aromatisierungsversuche von Octan \rightarrow Octanfraktionen mit den Kontakten K_{53} , K_{82} und K_{87}
 Kontaktzeit ca. 300 min³

Versuch. Kontakt Nr.	Ausgangsprodukt Bezeichnung	J.Z.	Vers.- Dauer i. Std.	Temp. °C	Reakt.- Zeit i. Min.	Eigensitz cm ³ /h	E n d g a s 1/15 ¹ H ₂	Okt ₂₀ Okt ₂₀₊₂	Flüssigprodukt d ₂₀ J.Z. Vol% meten	Gew. Verlu- ste	Ohne Berücksichtigung der Verluste Gew. Flüssigprodukt bei d. ungesättigten Produkten	Erfolg an Aromaten bez. auf eingesetzte Substanzmenge					
													1/15 ¹ H ₂	Okt ₂₀	Okt ₂₀₊₂	1/15 ¹ H ₂	Okt ₂₀
K _{53b}	Octan Nr. 5	2	22	460	60	28	1,2	84	3	12	0,720	22	15	1	83	70	17
K _{53d}	Octan Nr. 5	2	7	470	60	28	1,0	87	3	9	0,722	22	14	2	84	65	10
K _{53d}	Octan Nr. 5	0	13	480	60	28	1,2	90	2	8	0,733	27	17	2	93	71	19
K _{53d}	"	0	10	480	60	28	1,5	88	2	8	0,738	30	20	7	92	73	22
K _{53d}	"	0	12	490	60	28	1,7	84	4	12	0,756	27	19	4	89	64	20
K _{53c}	"	0	20	490	60	28	1,2	85	3	11	0,730	25	15	3	93	69	17
K _{53c}	"	0	3	480	30	28	2,2	85	2	13	0,767	13	50	15	84	74	46
K _{53c}	"	0	7	460	30	28	2,0	92	2	6	0,771	7	42	16	90	80	42
K ₈₂	"	1	5	480	30	28	1,8	89	2	9	0,753	20	30	-	89	75	31
K ₈₂	"	2	5	480	30	28	1,0	74	9	16	0,732	42	16	-	87	55	17
K ₈₇	"	0	3	480	60	28	3,0	-	-	-	0,865	10	60	-	82	74	53
K ₈₇	"	0	4	480	45	28	1,7	87	3	9	0,734	26	20	2	86	60	20
K ₈₇	"	2	31	460	45	28	2,5	84	5	11	0,770	14	42	20	81	70	43
K ₈₇	"	3	17	500	45	40	3,5	78	6	16	0,755	16	31	9	82	61	29
K ₈₇	"	3	30	500	45	60	4,5	75	7	17	0,742	18	24	10	83	58	23
K ₈₇	"	3	21	510	45	80	4,5	68	11	20	0,742	22	24	7	81	54	23

1007431

001750

436

Tabelle 6

Arbeitsversuche von Hepten und Hepten mit C_2O_3 - H_2O -Zersetzungskontakten. Kontakttraum ca. 300 cm^3

Kontakt Nr.	Ausgangsprodukt Bezeichnung	ρ_{20}	J.Z.	Vers. Dauer Min.	Temp. $^{\circ}C$	cm^3/h Einsatz	Reakt.-Zeit i. Minuten	$1/h$	Endgas H_2	$\text{vol} \%$ OH_2, Zn	$\text{vol} \%$ OH_2, Zn	ρ_{20}	J.Z.	Flüssigprodukt H_2O	Flüssigprodukt H_2O	Gasverlust bei den unges. Produkten	Eine Berücksichtigung der Verluste: Gasfl. Flüssigprodukte	Gasfl. bei den unges. Produkten	Ertrag an Toluol bezogen auf einges. Hepten in Gasfl.
K ₈₇	Hepten	0,682	0	11	500	40	45	15	88	2	10	0,757	20	40	0	0	71	39	
K ₈₈	"	0,682	0	15	500	40	60	15	83	3	13	0,773	13	49	6	6	70	44	
K ₈₇	"	0,682	0	6	480	40	60	18	89	2	8	0,759	11	40	0	82	42		
K ₈₇	"	0,682	0	10	500	40	60	20	89	2	8	0,800	9	62	3	74	54		
K ₈₇	"	0,682	0	16	500	28	60	17	87	2	11	0,787	13	57	0	72	50		
K ₈₇	Hepten 93,0-90,5	0,688	250	7	480	28	45	13	91	2	7	0,861	33	64	7	85	81		
K ₈₈	Hepten 93-94,0	0,700	250	5	480	28	45	15	95	2	3	0,837	9	64	21	85	73		
K ₈₇	Hepten 90-98	0,705	221	9	480	28	45	15	89	3	7	0,822	29	ca. 63	6	85	58		
K ₈₈	"	0,705	221	20	500	40	60	24	80	3	16	0,811	34	ca. 69	18	74	55		

001751

Tabelle 5.

Aromatisierungsversuche von Heptan mit dem aus Ammoniumdicyanat dargestellten O_2-N_2 -Blasstein-Zersetzungskontakt kg
 Kontaktstrom ca. 300 cm³

0437

Versuchs- Nr.	Ausgangsprodukt		Temp. °C	Reakt.- Zeit i. Minuten	1/15	Endgas		Flüssigprodukt	Gew.- Verluste	Über Berücksichtigung d. Verluste Gew.- Flüssig- produkt bei d. angew. Produktion	Ertrag an To- luol bez. auf einge- setztes Heptan in Gew.-%				
	Werte	d_{20}				H ₂	OH ₂					OH ₂	J.Z.	Wt.-% Toluol	
Z3	n-Heptan	0,682	460	60	--	9%	0	6	0,842	4	86	7	86	84	75
Z5	Heptanfrakti- on 98,0-98,5 aus hydrierter Heptan	0,683	460	60	3-4	9%	0	6	0,840	6	86	13	86	86	76
Z6	Heptanfraktion 90-98° aus by- drattem Heptan	0,686	460	45	2-3,5	8%	1	9	0,751	28	37	3	88	75	37

001752

Tabelle 4.

Arbeitsversuche von Heptan und Heptan-Heptangemischen mit dem $C_{20}O_3$ -Einschmelzungs-Kontakt K_{53} Kontaktzeit ca. 30 sec.
 (Nach den einzelnen Heptanversuchen wurde der Kontakt K_{53} jeweils mit Heptan auf seine Aktivität geprüft.)

Vers. Nr.	Kontakt K_{53}	Flüssigprodukt		Temp. ca. 1/15 °C	Reakt. Zeit 1. Min.	Einschmelz. 1/15 H ₂ O ₂ 2h	O ₂ 2h, 2	d ₂₀	Flüssigprodukt 10% Toluol	Farbe	Gew. Verlust	Gew. Flüssigprodukt bei d. angew. Produktion	Gew. Sauerstoff bei d. angew. Produktion	Gew. Sauerstoff bei d. angew. Produktion	H ₂ Trägervolumen 1/15 l
		d ₂₀	J.Z.												
H 175	Heptan 93,0%	0,762	263	460	7	30	8	0,730	197	grünlich	—	86	—	—	—
H 176	"	0,762	263	460	7	15	—	0,762	164	grünlich	—	82	—	—	2
H 177	"	0,762	263	460	7	15	—	0,737	182	grünlich	—	87	—	—	4
H 178	"	0,762	263	460	7	45	—	0,710	218	grünlich	—	—	—	—	—
H 209	"	0,762	263	460	7	45	8	0,710	215	grünlich	—	—	—	—	21, 2, 4
H 211	"	0,680	263	460	7	30	4	0,723	50	grünlich	6	83	—	—	—
H 191	Heptan 97,2%	0,683	263	460	7	30	4	0,723	50	grünlich	7	89	—	—	—
H 200	92% Heptan 7% Heptan	0,683	263	460	7	45	1	0,765	13	schwach gelb	6	80	—	—	—
H 202	97% Heptan 3% Heptan	0,683	263	460	7	45	1	0,757	15	ca. 10	6	80	—	—	—
H 204	97% Heptan 5% Heptan	0,683	263	460	8	45	2	0,763	24	ca. 27	231	87	—	—	—
H 205	94% Heptan 10% Heptan	0,684	263	460	7	45	3	0,717	25	ca. 19	0	90	—	—	—
H 199	Heptan 97,2%	0,680	263	460	7	45	5	0,704	25	—	9	90	—	—	—

438

001753

Arbeitsversuche von Heptan mit dem Bismut-Zersetzungskontakt K₃₃. Kontaktstrom ca. 300 ca³

Tabelle 3.

Kont. Füllg	Krit. Ausgangsprd. d ₂₀	Versuchsd. i. Std.	Temp. °C	Einsatz ca ³ /h	Reakt. Zeit i. Min.	Endgas 1/h	H ₂ O ₂ D ₂		Flüssigprod.		Gew.-% Ver- lust	Ohne Berücksichtigung des Verluste		Gew.-% To- lual b.d. ungen. Prod.	Beitrag an To- lual bez. auf ein- ges. Heptan i. Gew.-%		
							H ₂	O ₂	D ₂	d ₂₀		J.Z. To/100l	Gew.-% Flüssigprod.			Gew.-% Gasprod.	
H ₁₀₂	0,082	55	470	28	60	4-5	95	1	3	0,712	29	14	0,5	95	4	80	17
H ₁₀₃	0,082	14	460	28	60	7	94	1	4	0,731	17	26	0	95	5	84	28
H ₁₀₈	0,082	50	470	28	60	8-10	96	1	3	0,756	22	40	0	93	7	86	42
H ₁₁₈	0,082	8	470	10	60	3-4	95	1	4	0,763	21	43	2	90	10	84	44
H ₁₁₉	0,082	4	470	60	60	9-10	92	2	6	0,776	26	14	0	95	5	77	16
H ₁₂₀	0,082	5	460	28	60	8	-	-	-	0,765	-	ca.33	-	-	-	-	-
H ₁₂₂	0,082	34	460	28	60	12	92	1	5	0,775	17	50	8	90	-	-	51
H ₁₂₃	0,082	7	460	28	45	12	92	1	6	0,782	16	54	23	87	10	82	52
H ₁₂₆	0,082	10	460	28	20	12	95	1	4	0,789	9	58	30	85	13	80	52
H ₁₂₈	0,082	36	460	28	45	11	93	1	6	0,770	13	47	15	89	15	79	54
H ₁₇₀	0,770	11	460	28	45	5	-	-	-	0,697	6	68	13	85	11	82	47
H ₁₇₂	0,082	8	450	40	45	14	94	1	5	0,752	13	38	6	91	9	81	62**
H ₁₇₄	0,082	6	460	55	45	15	94	1	4	0,793	12	32	4,3	90	10	78	40

* Prod. von H₁₀₈

** bezogen auf H₁₀₈

0440

Tabelle 2

Arzettisierung von Octyn und Nonan mit /k-Kohlkontakten
 Kontaktraum ca. 300 cm³

001754

Versuch Nr.	Katalysat. W-%	Ausgangserzeugt Bezeichnung	J-Z. d ₂₀	Versetzungs- dauer i. Std.	Temp. C	Einsatz cm ³ /h	I/h	Ergebnis H ₂	10% OH _{2n}	OH _{2n+2}	Flüssigerzeugt		Gew.-% Verlust	Eine Berücksichtigung der Verluste: Gew.-% Flüssigerzeugt bei der usgen. Produktion
											J-Z.	10% Arzette		
H ₁₂₀	K ₇	Octan Nr. 3 hydriert	2	15	450	28	11	93	1	6	d ₂₀ 0,787	8	60	
H ₁₃₀	K ₇	Octan Nr. 3	32	41	450	28	12 ¹ / ₄	83	1	16	d ₂₀ 0,784	9	62	
H ₁₃₇	K ₇	Octan Nr. 3	32	48	450	28	16 ¹ / ₄	89	1	10	d ₂₀ 0,787	12	70	
H ₁₄₀	K ₇	Octan Nr. 3	32	42	450	28	14 ¹ / ₄	-	-	-	d ₂₀ 0,787	20	78	
H ₁₂₁	K ₇	Nonan hydriert	3	20	450	28	11 ¹ / ₅	86	4	7	d ₂₀ 0,783	0	79	
H ₁₃₁	K ₇	Nonan	43	41	460	28	14 ¹ / ₃	80	2	18	d ₂₀ 0,788	7	70	