

7537  
30. April 1940.

# Geheim!

## Bericht

### Über die bisherigen Versuchsergebnisse in der LT-Anlage.

Der Versuchsbetrieb der LT-Anlage gliedert sich in 3 hauptsächliche Abschnitte,

- 1.) die Herstellung von reinem  $C_7$  aus Akohlebensin,
  - 2.) die eigentliche Aromatisierung und
  - 3.) die Aufarbeitung der aromatisierten Produkte zu Reintoluol.
- Auf eine ausführliche Beschreibung der Anlage sei hier verzichtet. Das beigelegte Schalischema (Abb.1) enthält alle wesentlichen Angaben.

#### I. Herstellung von reinem $C_7$ aus Akohlebensin.

Einsetz ist stabilisiertes Akohlebensin mit 20 - 25 %  $C_7$ -Gehalt. Die Destillation erfolgt in einer von Avenarius gebauten Kolonne von 800 mm lichter Weite mit 80 Glockenböden. Das Frischprodukt wird auf Boden 21 eingespeist, aus dem Dampf der Kolonne werden die Anteile  $> C_7$ , als Kopfprodukt die Anteile  $< C_7$  abgezogen. Von den Böden 40 - 56 kann eine  $C_7$ -reiche Fraktion (etwa 90 % - 95 %  $C_7$ -Gehalt) in die aus 24 Glockenböden von 400 mm l.W. bestehende Seitenkolonne abgenommen werden. Das Kopfprodukt der Seitenkolonne wird auf Boden 56 der Hauptkolonne zurückgegeben, das Dampfprodukt der Seitenkolonne ist reines  $C_7$  und wird über Wechselvorlagen in den  $C_7$ -Vorratstank gedrückt. Die Einsatzmenge

in die Hauptkolonne beträgt 220 l/h, die Rücklaufmenge liegt zwischen 2,0 und 2,5 m<sup>3</sup>/h. Die Erzeugung an Rein-C<sub>7</sub> beträgt demnach ca. 50 l/h.

Die Durchführung der Destillation wurde so vorgenommen, daß eine konstante Einsatzmenge in die Hauptkolonne eingespeist wurde, der Wiederaufkocher zur Einstellung eines Rücklaufes von 2,0 - 2,5 m<sup>3</sup>/h mit einer konstanten Dampfmenge beaufschlagt wurde, das anfallende Bodenprodukt mit einem Schwimmer abreguliert wurde und eine konstante Kopf-temperatur von 52° durch GST-Regler und Rücklaufpumpe gehalten wurde. Je nach dem C<sub>7</sub>-Gehalt des Alkoholbensins konnte dann mehr oder weniger Produkt in die Seitenkolonne abgesegen werden. Die Dampfmenge für den Wiederaufkocher der Seitenkolonne wurde ebenfalls konstant auf eine solche Höhe eingestellt, daß eine genügend große Rücklaufmenge vorhanden war. Da das an Boden der Seitenkolonne anfallende Produkt automatisch abreguliert wurde, konnte die Reinheit des dort anfallenden C<sub>7</sub>, die in der Einhaltung einer Bodentemperatur von 98° zu erkennen war, nur dadurch eingestellt werden, daß mehr oder weniger Kopfprodukt dieser Kolonne wieder zur Hauptkolonne zurückgegeben wurde. Auf diese Weise gelingt es leicht, ein vollkommen C<sub>5</sub>- und C<sub>6</sub>-freies C<sub>7</sub> zu erhalten. Wichtig vor allem ist aber das vollständige Fehlen von C<sub>8</sub>-Anteilen, da diese nach der Aromatisierung in der Toluolfraction erscheinen und da Spuren von C<sub>8</sub> die Dichte des Toluols stark herabsetzen würden. Es zeigte sich jedoch, daß die Gefahr eines Einschleppens von C<sub>8</sub> in die Seitenkolonne bei der großen Anzahl der Mägen der

Hauptkolonne nicht vorlag. Sicherheitshalber wurde der Abzug der  $C_7$ -reichen Fraktion aus der Hauptkolonne in die Seitenkolonne meist von den oberen Abzugsböden (48 oder 50) vorgenommen.

Die Untersuchung der Reinheit des anfallenden  $C_7$  geschah in einer Feinschnittdestillation. Es erwies sich, daß  $C_5$ - oder  $C_6$ -Anteile niemals in der  $C_7$ -Fraktion vorhanden waren. Zur Feststellung eines  $C_8$ -Gehaltes wurde folgende Methode angewendet. Gleiche Teile  $C_7$ -Fraktion und Reintoluol wurden gemischt und aus dieser Mischung das  $C_7$  wieder vollständig abdestilliert. Aus der Bichte des zurückbleibenden Toluols konnte dann mit sehr großer Genauigkeit der  $C_8$ -Gehalt errechnet werden. In den ersten Tagen nach der Inbetriebnahme wurden z.T.  $C_8$ -Gehalte der  $C_7$ -Fraktion bis zu 0,4 % festgestellt. Späterhin lag der  $C_8$ -Gehalt aber immer unter 0,1 %.

Kopfprodukt und Bodenprodukt der Hauptkolonne wurden ebenfalls in der Feinschnittdestillation untersucht. Der  $C_7$ -Gehalt des Bodenproduktes lag zwischen 5 % und 40 %. Das Kopfprodukt hatte einen  $C_7$ -Gehalt von höchstens 1 %. (Vgl. dazu die Kurven der Abb.2).

Bei der Durchführung der halbttechnischen Destillation bereitete anfangs die genaue Einstellung der Menge der zur Seitenkolonne abzuziehenden  $C_7$ -reichen Fraktion Schwierigkeiten. Es wurde damals zu wenig abgezogen. Die Folge war, daß das überschüssige  $C_7$  den dann noch einzig möglichen Ausweg suchte, nämlich mit dem Bodenprodukt der Hauptkolonne abließ. Das aber bedeutete eine Verringerung der  $C_7$ -Ausbeute. Das Bodenprodukt enthielt damals teilweise 40 %  $C_7$ . Die Temperatur des unter-

sten Bodens lag bei 119°. In dem Maße wie größere Mengen Produkt zur Seitenkolonne abgezogen wurden, fiel der C<sub>7</sub>-Gehalt des Bodenproduktes der Hauptkolonne, was sich in einem Steigen der Sumpftemperatur bemerkbar machte. (119° bis 132°). Aus Abb.3, in der die Beziehung zwischen Sumpftemperatur und C<sub>7</sub>-Gehalt dargestellt ist, ist zu erkennen, daß man mit der Sumpftemperatur der Hauptkolonne sehr einfach die erforderliche Abzugsmenge der C<sub>7</sub>-reichen Fraktion in die Seitenkolonne bei wechselndem C<sub>7</sub>-Gehalt des Ausgangsbensins einstellen kann. Abb.4 gibt einen Überblick über die Temperaturen in der Haupt- und Seitenkolonne bei Einstellung des richtigen Gleichgewichts.

Bei einem C<sub>7</sub>-Gehalt des Bodenproduktes von 5 % und des Kopfproduktes von 1 % ergibt sich eine Gesamternte von ca. 94 % an 99,9%igem C<sub>7</sub>. In einzelnen teilen sich die Fraktionen in Übereinstimmung mit Feinschnittsiedeanalysen des Ausgangs-Akohlebensins etwa so auf:

ca. 60 % < C<sub>7</sub>,

ca. 22 % C<sub>7</sub>,

ca. 18 % > C<sub>7</sub>.

Die unausgewiesenen Verluste liegen meist unter 1 % und sind wohl z.T. durch C<sub>4</sub>-Verluste zu erklären.

## II. Aromatisierung.

Der wesentliche Teil der Aromatisierung ist der Reaktor (vgl. Abb.5). Er besteht aus einem aus Sideronal 8 verfertigten Topf von etwa 1400 mm l.W. und etwa 1 m zylindrischer Höhe. Oben und unten ist je ein Mannloch, das mit einem pilzartigen Einsatz, der zur Wärmeisolation mit Schlackenwolle gestopft ist, ausgefüllt ist. Das Gas tritt zunächst durch das innere Rohr dieses Pilzes und wird dann durch 2 Lochreihen am Pilsumfang in der in der Abbildung angedeuteten Weise auf die Kontaktfläche verteilt. Der Kontakt lagert auf einer Schicht von Raschigringen, die auf einem Lochblech mit möglichst vielen 10 mm weiten Löchern aufgelegt ist.

In unmittelbarer Nähe des Ofens sind eine Reihe von mit Preßluft gesteuerten Ventilen (2, 3, 2a, 3a, 2k, 2r, 3k) angebracht. Die Schaltung der Rohrverbindungen ergibt sich aus Abb.1. Es besteht die Möglichkeit, von unten und von oben mit heißer Luft bzw. heißem Wasserstoff zu blasen. Außerdem kann von unten und von oben kalte Luft in den Reaktor eingeführt werden.

Die Umschaltung der verschiedenen Gase : Luft, Wasserstoff und Rauchgas geschieht in kaltem Teil der Anlage, und zwar so, daß jedes dieser Gase mit einem besonderen Gebläse angesaugt wird und die Druckstutzen dieser Gebläse über entsprechende mit Preßluft gesteuerte Ventile (1, 4, 5, 5a, 5b) an eine gemeinsame Leitung angeschlossen sind. Durch diese Leitung geht dann jeweils eines dieser Gase über den mit der aus dem Reaktor

anstretenden Luft betriebenen Wärmeaustauscher in den Erhitzer (Röhre aus Sieromal 8, indirekte Aufheizung mit Rauchgas), um dann, auf Reaktionstemperatur vorgewärmt, in den Reaktor zu gelangen. Luft und teilweise auch Rauchgas treten nach dem Passieren des Reaktors durch den Wärmeaustauscher direkt ins Freie. Der Wasserstoff bläst über den Reaktionsgaskühler zum Wasserstoffgasometer zurück (Ventile 6 und 7).

Die Benzineinschlagung geschieht auf folgende Weise: Aus einer Meßvorlage wird die  $C_7$ -Fraktion mit einer Pumpe durch einen Benzineverdampfer in die Zuleitung zum Reaktor kurz oberhalb des oberen Pilses gedrückt. Die Absperrung nach Reaktionschluß erfolgt durch ein membransteuertes Ventil (8) kurz vor dem Benzineverdampfer. Durch ein daneben angeordnetes Ventil (10) kann Rauchgas zum Ausblasen der Benzinschlange nach Schluß der Reaktionsperiode eingeleitet werden.

Der Benzinewärmer besteht aus einer etwa 20 m langen Schlange aus  $V_2A$ -Rohr von 22 mm l.W. mit einem Windungsquerschnitt von etwa 500 mm. Das kalte Benzin tritt unten in die Schlange ein und verläßt dieselbe am oberen Ende verdampft und überhitzt. Die Schlange ist in einen ausgemauerten Ofen eingesetzt, in den in der in Abb. 1 angedeuteten Weise seitlich von unten heiße Rauchgase eingeführt werden. Die Benzineinschlagung beträgt ca. 20 l bzw. ca. 40 l pro halbe Stunde, je nachdem ob mit 10 Vol.-% oder 20 Vol.-% Einsatz gefahren wird. Die Temperatur der in dem Ofen eintretenden Rauchgase mußte, damit eine Abkühlung der obersten Kontaktschicht vermieden wird, auf etwa  $550^\circ$  bei 10 Vol.-% Einsatz und auf etwa  $650^\circ$  bei 20 Vol.-% Einsatz gehalten werden.

Die Reaktionsprodukte gelangen nach Verlassen des Reaktors über den Reaktionsgaskühler zum Abscheider. Dort fallen ca. 85 % des Flüssigproduktes an. Das Gas wird über die Aktivkohlanlage, in der es die restlichen Benzolanteile verliert, und über eine Gasuhr zum Wasserstoffgasometer geleitet, aus dem der Gasüberschuß, der nicht zur Reduktion des Kontaktes verbraucht wird, abgelassen wird. (Ventile 9 und 7). Die in der Aktivkohle anfallenden Benzolanteile enthalten außer etwa 5 % - 10 %  $C_4$ -Kohlenwasserstoffen 30 - 40 % unter  $90^\circ$  siedende Benzolanteile, 50 - 60 %  $C_7$ -Kohlenwasserstoffe und ca. 10 % Toluol.

Die Rauchgaspföhlung nach Schluß der Reaktion nimmt nach Verlassen des Reaktors zunächst denselben Weg wie die Reaktionsprodukte, wird aber nach Passieren der Aktivkohle statt in den Wasserstoffgasometer ins Freie geblasen (Ventil 11). Die zweite Rauchgaspföhlung zwischen Luftregenerierung und Wasserstoffbehandlung wird, wie schon oben erwähnt, genau wie die Verbrennungsluft ins Freie gegeben.

Das Zeit- und Mengenschema bei der Aromatisierung war das folgende:

- 1.) 30 Minuten Reaktion mit 10 Vol. % bzw. 20 Vol. % Einsatz, bezogen auf die reine Kontaktmenge.
- 2.) 1 Minute Ausblasen des Benzolverwärmers mit Rauchgas.
- 3.) 1 Minute Ausblasen des Reaktors mit Rauchgas, ca.  $100 \text{ m}^3$  pro Std. = 5 cm/sec. Strömungsgeschwindigkeit.
- 4.) 10 - 15 Min. (bei normalen Versuchen länger) Luftbehandlung, ca.  $600 \text{ m}^3/\text{h}$  = 30 cm/sec. Strömungsgeschwindigkeit.

- 5.) 1 Minute Ausblasen des Reaktors mit Rauchgas, ca.  
 $150 \text{ m}^3/\text{h} = 7,5 \text{ cm/sec}$ . Strömungsgeschwindigkeit
- 6.) 12 - 15 Min. (bei den ersten Versuchen 5 Minuten) Wasserstoffbehandlung, ca.  $200 \text{ m}^3/\text{h}$  bzw. ca.  $400 \text{ m}^3/\text{h} = 100 \text{ cm/sec}$ . bzw.  $20 \text{ cm/sec}$ . Strömungsgeschwindigkeit.
- 7.) 1 Minute Ausblasen des Reaktors mit Rauchgas, ca.  
 $150 \text{ m}^3/\text{h} = 7,5 \text{ cm/sec}$ . Strömungsgeschwindigkeit.

Die letzte Rauchgasblausung wurde später weggelassen, sie hatte nur analytische Bedeutung. Zeitweilig wurde bei der Blausung 2 und 3 statt Rauchgas Wasserstoff zum Ausblasen des Benzinvorwärmers und des Reaktors nach Beendigung der Reaktion verwendet, und zwar sowohl  $\text{H}_2$ -gemisch vom Kompressorenhaus als auch Reaktionsgas mit ca. 60 %  $\text{H}_2$ -gehalt. Es zeigte sich, daß die Verdrängung der Benzindämpfe mit Wasserstoff in gleich guter Weise wie bei Verwendung von Rauchgas möglich ist. Dabei wurde die interessante Beobachtung gemacht, daß die Ausblausung besser mit  $100 \text{ m}^3/\text{h}$ , d.i. mit  $5 \text{ cm/sec}$ . Strömungsgeschwindigkeit als mit  $200 \text{ m}^3/\text{h}$ , d.i.  $10 \text{ cm/sec}$ . Strömungsgeschwindigkeit erfolgt. Im ersten Falle ist schon, wie eine Untersuchung eines Teilgasstromes vor dem Reaktionsgaskühler zeigte, nach 1 Minute Blausung kein Benzindampf mehr festzustellen, im anderen Falle erst nach 2 Minuten dauernder Blausung.



Die erste, gegen Ende Dezember 1939 durchgeführte Füllung des Reaktors bestand aus einer Mischung von 70 Vol.-% Brockenmaterial und 30 Vol.-% Kontakt. Als Brockenmaterial wurde Sillimanitrohrbruch von 4 - 6 mm Korngröße, als Kontakt der üblich  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kontakt (Bezeichnung "G<sub>1</sub>") von 1 - 3 mm Korngröße verwendet. Da zur Zeit des Einfüllens nicht genügend Kontakt vorhanden war, betrug die Gesamtfüllung nur 1,1 m<sup>3</sup>. Die Füllhöhe war daher statt 1 m nur 71 cm.

Wie sich in Laborversuchen herausstellte, hatte der als Brockenmaterial verwendete Sillimanitrohrbruch aus bisher noch nicht geklärten Gründen in Gegensatz zu anderen Brockenmaterialien eine Aktivitätsverminderung zur Folge. Der Kontakt "G<sub>1</sub>" ergab z.B. ohne Zumischung von Brocken und nach Zumischung von Sillimanitrohrbruch im Verhältnis 70 : 30 die folgenden Werte:

Ohne Brocken	480°	20 Vol.-% Einsatz	55-60 Vol.-% Aromaten im Flüssigprodukt.
Mit Brocken	480°	20 Vol.-% Einsatz	40-45 Vol.-% Aromaten im Flüssigprodukt.

Im Reaktor der LT-Anlage war die Aktivität noch weiter vermindert, wenn man annimmt, daß die Temperaturmessungen im Laborofen und im Reaktor der LT-Anlage übereinstimmen. Ein Aromatengehalt von 40 Vol.-% konnte bei 20 Vol.-% Einsatz erst bei einer Mitteltemperatur von 505° erreicht werden. Bei den ersten beiden Versuchen waren die Ausbeuten nur unerheblich schlechter als in den Laborversuchen. Bei ca. 40 Vol.-% Aromaten im Flüssigprodukt ergab sich eine Flüssigausbeute von 85 - 86 Gew.-% bei 7 - 8 Gew.-% Crackgas, 1 Gew.-% H<sub>2</sub> und 4 Gew.-% CH<sub>4</sub>. Aber schon nach 80 Reaktionen setzte eine zunehmende Verschlechterung ein, bei etwa gleichem Aromaten-

gehalt stiegen die Crackgasverluste zuletzt bis auf 15 Gew.-%, die Kohlenstoffwerte bis auf 9 Gew.-%, so daß die Flüssigausbente nur 74 Gew.-% betrug. Außerdem war im Gegensatz zu Laborergebnissen eine bedeutend erhöhte Bildung von  $C_5$ - und  $C_6$ -Kohlenwasserstoffen zu beobachten, das Flüssigprodukt enthielt statt 5 Vol.-% bis zu 16 Vol.-%  $C_5$ ,  $C_6$ -Kohlenwasserstoffe.

War schon bei OH-Verlusten von 9 % eine Durchführung der Regenerierung in der zur Verfügung stehenden Zeit von 30 Minuten nicht möglich, so wurde die Regenerierdauer noch mehr verlängert durch das gleichzeitig in immer steigendem Maße eintretende Ansteigen der Temperatur in den Meßstellen 3 und 5. Abb.6 zeigt die Lage dieser Meßstellen im Ofen und gibt ein ungefähres Bild von der Temperaturverteilung im Reaktor bei der Reaktion. Die in gleicher Höhe, aber weiter zur Wand hin angeordneten Meßstellen 4 und 6 verhalten sich darnach vollkommen normal. Alle Meßstellen außer 3 und 5 steigen bei der Kohlenstoffverbrennung um ca.  $40^{\circ}$  an, die Meßstellen 3 und 5 dagegen bei den letzten Versuchen um  $200^{\circ}$  bis  $250^{\circ}$ . Um die Temperaturen bei Reaktionsbeginn wenigstens einigermaßen wieder heruntersuholen, wurden Luftblasenzeiten bis zu 2 Stunden benötigt. Wie in Abb. 6 dargestellt, hatte sich ein kegelförmiges Gebiet von hoher Temperatur ausgebildet, das zwar räumlich nur einen kleinen Teil der Reaktorfüllung ausmachte, unter Umständen aber doch sehr stark die Vermehrung der Gesamtkohlenstoff- und Crackgasverluste beeinflussen konnte.

Wir vermuteten, daß der Grund für diese abnorme Temperaturverteilung eine schlechte Gasverteilung war. Beim

7747

Ausbau der Reaktorfüllung ergab sich dann auch das folgende Bild. (Vgl. Abb.5). Die wenigen kleinen Löcher, die in die Mitte des unteren Pilzes eingebohrt worden waren, waren mit Raschigringen und Kontaktstaub fast vollständig verlegt. Der schmale Zwischenraum zwischen unterem Pilz und Lochplatte, der in der Abb. schwarz eingekreist ist, saß vollkommen mit Staub zu. So fiel also praktisch die gesamte Fläche zwischen dem Lochkreis des unteren Pilzes für den Gasdurchtritt aus. Die Folge davon war eine zu geringe Beanspruchung des mittleren Teiles der Reaktorfüllung, besonders in den unteren Partien. Es entstand das in Abb.6 dargestellte Temperaturbild, das identisch ist mit dem Gasverteilungsbild. In dem mittleren Teil waren nämlich infolge zu geringer Beanspruchung die Umsetzungsbedingungen zu scharf, es bildete sich dort zu viel Kohlenstoff, wodurch wiederum die hohen Temperaturen entstanden.

Bei der zweiten Reaktorfüllung, die Anfang Februar durchgeführt wurde, wurden diese Erfahrungen verwertet. Der Deckel des unteren Pilzes wurde abgeschnitten, so daß ein großer freier Raum unter der Lochplatte entstand. Die Lochplatte wurde entsprechend geändert (vgl. Abb.5). Auf eine Lage von Raschigringen, die sorgfältig von Hand im Winkel von  $45^\circ$  auf die Löcher der Lochplatte aufgesetzt waren, folgten zwei Lagen kleinerer Raschigringe. Darauf wurde das Kontakt- und Brockenmaterial im Volumenverhältnis 30 : 70 nicht wie bei der ersten Füllung gemischt aufgetragen, sondern in abwechselnden Lagen von Kontakt und Brocken von der Höhe von je 6 mm auf

je 14 mm. Es hatte sich beim Ausbau der ersten Füllung herausgestellt, daß der Staubgehalt in verschiedener Höhe des Reaktors praktisch derselbe war. Er betrug etwa 15 % vom Kontaktvolumen. Der Staub war, wie durch Vergleichsversuche festgestellt wurde, schon beim Mischen und Einfüllen der Kontaktbrockenmischung entstanden. Durch die etwas mühsamere Art der neuen Einfüllung sollte nach Möglichkeit diese Staubbildung vermieden werden.

Für die zweite Reaktorfüllung wurde dasselbe Brockenmaterial wie für die erste Füllung verwendet. Auch der alte Kontakt wurde wieder eingefüllt. Durch Zugabe von neuem Kontakt wurde die Schichthöhe auf 1 m gebracht.

Der erste Versuch mit der neuen Füllung bestätigte die Annahme über den Grund der schlechten Temperaturverteilung bei den früheren Versuchen. Es ergab sich jetzt ein vollkommen normales Temperaturbild:

Messtelle 1 und 2 :	490°
" 3 und 4 :	510°
" 5 und 6 :	530°

Auch die Temperaturerhöhungen bei der Luftbehandlung waren identisch.

Die hohen Crackgas- und Kohlenstoffverluste traten ebenfalls nicht mehr auf: statt 9 % Gew.% CH ergab sich 6 Gew.%; statt 15 Gew.% Crackgas jetzt 11 - 12 Gew.%. Im Vergleich zu den Laborresultaten und zu den Resultaten in der kleinen halbtechnischen Anlage (vgl. Bericht vom 15. Sept. 39) sind diese Werte jedoch noch als schlecht zu bezeichnen. Demals wurden bei gleichem Aromatengehalt von ca. 40 Vol.% 6 - 7 Gew.% Crackgas und 4 Gew.% CH erhalten.



Auffallend bei den letzten Versuchen war der verhältnismäßig starke Wasseranfall bei dem Flüssigprodukt. Nach vollständigen Anschalten der Möglichkeit, das Wasser von der Reaktion mit ins Flüssigprodukt der Reaktion gelangen konnte (durch Änderung der Leitungsführung) zeigte sich, daß ein Teil des früher beobachteten Wasseranfalles direkt aus der Reaktionsperiode stammte. Es war aber von früheren Laborversuchen her bekannt, daß Wasser bei der Reaktion die Umsetzung stark beeinträchtigt.

Zur gleichen Zeit wurden im Labor Versuche durchgeführt, durch die festgestellt werden sollte, ob statt der Rauchgaszwischenblasungen kurzzeitige Wasserdampfblasungen möglich seien. Auch bei diesen Versuchen zeigte sich wieder die starke Aktivitätsbeeinflussung durch Wasser. Wurde nach der Wasserstoffbehandlung kurz vor der Reaktion 1 Minute lang Wasserdampf geblasen, so fiel der Aromatengehalt des Flüssigproduktes z.B. sofort in der ersten nachfolgenden Reaktion von 56 % auf 18 %! Nach Weglassen der Wasserdampfblasung stieg der Aromatengehalt wieder bis auf den alten Wert. Wurden die Wasserschädigungen längere Zeit wiederholt, so traten auch Dauerschädigungen ein. (Darüber wird demnächst ausführlicher berichtet). Wollte man bei Wasserschädigung trotzdem einen höheren Aromatengehalt halten, was durch Steigerung der Temperatur zum Teil gelang, so wurden z.B. folgende Werte erhalten:

<u>35 Vol.-%</u> Aromaten	61 Gew.-% Flüssigausbeute
	<u>11</u> " Crackgas
	3 " H <sub>2</sub>
	<u>5</u> " CH <sub>4</sub>

also ganz ähnliche Werte wie bei Versuch L<sub>17</sub>.

Es lag daher nahe, als Ursache des schlechteren Arbeitens des Kontaktes in der LT-Anlage auch eine Schädigung durch Wasser anzunehmen. Es wurde nämlich sowohl Rauchgas als auch Wasserstoff im Gasometer über Wasser aufgefangen. Wegen der strengen Kälte war nun teilweise eine etwas zu starke Beheizung der Gasometer mit Dampf vorgenommen worden, so daß das austretende Gas wohl z.T. bei 30° - 40° wasserdampfgesättigt war. Ferner stellte es sich heraus, daß das Wasserstoffgebläse mit der Zeit stark undicht geworden war und ca. 10 % Luft mit ansaugte. So entstand bei der Reduktion eine zusätzliche Wasserbildung, die vor allem auch die obersten Kontaktschichten, die bei fortschreitender Reduktion nach anfänglicher Reduktionsfeuchtigkeit an sich trocken geblasen werden sollten, immer wieder benetzte.

Um diese ganzen Möglichkeiten auszuschalten, wurde erstens statt des zumindest bei 20° wasserdampfgesättigten Kreislaufwasserstoffes zur Reduktion trockenes H<sub>2</sub>-gemisch aus der Leitung von Kompressorenhaus verwendet, das aus der Druckleitung in den Reaktor entspannt wurde, und zweitens statt des von der Herstellung ebenfalls feuchten Rauchgases trockener Stickstoff aus der Leitung benutzt, der im Gasometer über Öl aufgefangen wurde. Trotz dieser Maßnahmen trat zunächst noch keine wesentliche Besserung ein. Erst als statt der 5 Minuten dauernden Wasserstoffbehandlung (mit 200 m<sup>3</sup>/h) 12 - 15 Minuten lang geblasen wurde, konnten gute Resultate erhalten werden. Die kurze Zeit von 5 Minuten genügte nicht, den gesamten Kontakt zu reduzieren. In diesem Falle wurde bei

der Reaktion die Reduktion fortgesetzt, was sich durch Wasserbildung bei der Reaktion bemerkbar machte. Im anderen Falle trat keine Wasserbildung während der Reaktion mehr auf, obwohl, wie Abb.7 zeigt, auch mit 15 Minuten die Reduktion noch nicht vollständig beendet ist.

Wie stark die Reduktion vom Feuchtigkeitsgehalt des verwendeten Wasserstoffs abhängig ist, zeigt ebenfalls Abb.7. Es hat aus der Form der dort dargestellten Kurven zunächst den Anschein, als ob die Reduktion beim Blasen mit feuchtem Wasserstoff schneller beendet sei. Betrachtet man aber die gesamtgebildete Wassermenge, die ein Maßstab für die Stärke der durchgeführten Reduktion des Kontaktes ist, so erkennt man, daß beim Blasen mit trockenem Wasserstoff eine ganz erhebliche Menge mehr an Wasser gebildet wird (in den ersten 25 Minuten z.B. 2,6 kg bei trockenem Wasserstoff gegen 1,3 kg bei 20° feuchtem Wasserstoff). Wie später noch angeführte Versuche zeigten, führte eine Reduktion selbst von 15 Minuten mit bei 10° feuchtem Wasserstoff daher auch nicht zum Ziel. Auch bei Verwendung von nur bei 0° mit Wasserdampf gesättigtem Wasserstoff werden, wie in Laborversuchen, über die demnächst berichtet wird, festgestellt wurde, keine befriedigenden Resultate bei der Reaktion erzielt.

Bei Anwendung von trockenem Wasserstoff aus der Leitung für die Dauer von 12 - 15 Minuten und trockenem Stickstoff aus der Leitung statt Rauchgas konnten dagegen recht gute Ergebnisse erhalten werden, und zwar sowohl bei 10 Vol.-% Einsatz und 480° als auch bei 20 Vol.-% Einsatz und 510° Mitteltemperatur. In Tabelle 1 sind diese Versuche zusammengefaßt.



Bei Kohlenstoffwerten von 3 % - 4 % können die normalen Luftblaseseiten von 10 - 15 Minuten eingehalten werden, so daß bei 12 - 15 Minuten Wasserstoffbehandlung und kurzen Stickstoffzwischenblasungen die Gesamtregenerierzeit von 30 Minuten nicht mehr überschritten wird.

Die Mittelwerte aus den in Tabelle 1 zusammengestellten Versuchen sind folgende:

Das Flüssigprodukt enthält 16 Vol. % Toluol und 5 Vol. % unter 90° siedende Benzinkohlenwasserstoffe.

Flüssigausbente	88 Gew. %
Crackgas	<u>6 "</u>
H <sub>2</sub>	3 Gew. %
OH	<u>1 "</u>

Das sind dieselben Ergebnisse wie im Laborversuch und in der kleinen halotechnischen Versuchsanlage, obwohl die Temperaturen im LT-Reaktor um ca. 30° höher liegen, als üblich und obwohl der größte Teil des Kontaktes schon nahezu 4 Monate in Betrieb ist und dabei dauernden Schädigungen durch Wassereinwirkung ausgesetzt war.

Wie schon oben erwähnt, genügt eine Reduktion mit 10° feuchtem Wasserstoff nicht. Bei den beiden Versuchen L<sub>25</sub> und L<sub>26</sub> wurde bei 5° - 10° mit Wasserdampf gesättigter Wasserstoff, und zwar bei L<sub>25</sub> Kreislaufwasserstoff aus der Reaktion und bei L<sub>26</sub> Kreislaufsynthesegas verwendet. (Der Gasometer wurde mit Öl gefüllt). Außerdem wurde durch geeignete Maßnahmen ein Ansaugen von Luft im Wasserstoffgebäude vermieden. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, sinkt bei gleichen sonstigen Bedingungen der Aromatengehalt von durchschnittlich 16 % auf 21 %, die Crackgas- und Kohlenstoffbildung bleibt dieselbe,

die Bildung von Leuchtbenzin steigt von 5 % auf 7 % bis 9 %.  
Im Vergleich zu Versuch L<sub>27</sub> (vgl. Seite 13) sind die Werte  
entsprechend dem gegenüber <sup>durch</sup> geringeren Feuchtigkeits-  
gehalt des Wasserstoffs und durch Ausschaltung der Gebläse-  
undichtigkeit natürlich besser.

Für Prüfung der Frage, ob auch das Rauchgas vollstän-  
dig trocken sein muß, wurde beim Versuch L<sub>31</sub> statt Stickstoff  
bei etwa 10° mit Wasserdampf gesättigtes Rauchgas verwendet.  
Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, ist keine Beeinflussung zu er-  
kennen. In Übereinstimmung damit wurde in Laborversuchen ge-  
zeigt, daß auch bei 20° mit Wasserdampf gesättigter Stickstoff  
keine Schädigungen hervorruft. Die früher teilweise durchge-  
führte Rauchgasblase nach der Wasserstoffbehandlung muß  
allerdings jetzt fortfallen. Nimmt man nämlich nach der Reduk-  
tion noch 1 Minute lang mit feuchtem Rauchgas, so fällt sofort  
der Arsentengehalt des Flüssigproduktes von 35 - 40 Vol.% auf  
15 - 20 Vol.% ab.

Zusammenfassung kann also gesagt werden, daß sowohl  
Luft als Rauchgas in bei normaler Temperatur wasserdampfge-  
sättigtem Zustand verwendet werden können, daß aber der Reduk-  
tionswasserstoff, mit dem vor der Reaktion genügend lange Zeit  
(z.B. 12 - 15 Minuten) geblasen werden muß, vollständig trocken  
sein muß. In Laborversuchen wird z.Zt. noch die untere Grenze  
festgestellt, bis zu der man die Menge und die Zeit des Blases  
evtl. verringern kann. Aus Gründen der Wärmeregulierung wird es  
jedoch zweckmäßig sein, dieselbe Strömungsgeschwindigkeit wie  
bei der Luftblase auch für die Wasserstoffbehandlung einzu-  
halten. In der Zeit aber wird man voraussichtlich nicht wesent-

lich unter 10 Minuten heruntergehen dürfen.

Die Trocknung des zur Reduktion benötigten Wasserstoffs kann mit Silicagel durchgeführt werden. In der LF-Versuchsanlage ist eine Trocknungsanlage im Bau, die mit Glycol betrieben werden soll.

Zur Zeit wird außerdem ein neuer Reaktor eingebaut, der im wesentlichen wie der alte Reaktor konstruiert ist, es aber gestattet, Kontaktfüllhöhen bis zu 2 m durchzuprüfen. Dabei soll vor allem die Temperaturverteilung bei Schütthöhen von über 1 m studiert werden. Die Thermoröhre sind so angeordnet, daß sie auch bei gefülltem Ofen ausgewechselt werden können. Das ist wichtig, denn beim alten Reaktor waren in letzter Zeit Schwierigkeiten bei der Temperaturmessung aufgetreten. Die mittleren und besonders die unteren Meßstellen gaben bei der Regenerierung zu starke Ausschläge, die nicht den geringen Kohlenstoffwerten der letzten Versuche entsprachen. Da beobachtet wurde, daß bei Unterbrechung der Luftbehandlung diese Temperaturen schneller abfielen als bei Fortsetzung der Luftblasung, konnte angenommen werden, daß sie nicht die wahren Temperaturen der entsprechenden Kontaktschicht anzeigten. Es konnte festgestellt werden, daß die Thermoröhre aus Sieromal 8 undicht geworden waren und sehr stark verkerkt waren ( $\text{CO}_2$ -Gehalt des bei der Luftbehandlung durch die Thermoröhre austretenden Gases 12 %). Es muß angenommen werden, daß durch Korrosion zunächst eine kleine Undichtigkeit entstand und dann durch Kohlenstoffablagerung und örtliche Temperatursteigerung der Angriff zunehmend verstärkt wurde.

In den letzten Tagen vor Abbruch der Versuchsreihe wurden teilweise Temperaturen von  $1000^{\circ}$  gemessen. Beim Ausbau der Reaktorfüllung zeigte sich daher auch, daß das mittlere Thermorohr zum kleinen Teil, das untere Thermorohr fast vollständig weggeschmort war.

Auch die Wandfläche des Reaktors und die Flächen an den beiden Deckeinsätzen waren etwas korrodiert, aber doch nur in sehr geringem Maße. Stärker angegriffen war das Lochblech, das aber nicht wie der Reaktor und die Rohrleitungen aus Sieromal 8, sondern aus dem nicht so temperaturbeständigen Material Deutro GS 65 bestand. An dem Rohr zwischen Überhitzer und Reaktor konnten bis auf eine ganz geringe Restschicht kaum Veränderungen festgestellt werden. Nach Ansicht des Herrn Dr. Schiffler von den Phönixröhrenwerken, der sich zusammen mit Herrn Nattermann die verschiedenen Teile nach dem Ausbau am 24.4. ansahen, bestehen bei Verwendung von Sieromal 8 keine Bedenken bezüglich der Haltbarkeit des Materials. Die Beobachtung des Angriffes von Deutro GS 65 und Sieromal 8 durch die wechselnde Beanspruchung in oxydierender und reduzierender Atmosphäre zeigt andererseits aber in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen (vgl. Bericht vom 15. Sept. 39) wieder, daß man bei der Konstruktion des Reaktors möglichst geringe Metalloberflächen schaffen sollte.

Im Schluß soll noch kurz die Frage der Foluolansbeute behandelt werden. Unter Zugrundelegung der Mittelwerte aus Tabelle 1 ergeben sich durch Rechnung für den Fall der vollständigen Aufarbeitung des eingesetzten Heptans die folgenden Zahlen:

Aus 1000 kg Frischheptan entstehen bei 1890 kg Gesamtheptan-  
einsatz

698 kg Toluol

57 kg Wasserstoff

75 kg unter 90° siedende Benzinkohlenwasserstoffe

57 kg OH

113 kg C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> - Kohlenwasserstoffe

Die Tolnolausbeute beträgt also ca. 70 Gew.-%.

Der Gesamtheptaneinsatz ist hier relativ hoch, da nur mit einem Aromatengehalt von 36 Vol.-% statt 40 - 45 Vol.-% gearbeitet wurde. Es ist möglich, daß die Ausbeute bei Verwendung eines neuen Kontaktes statt des 4 Monate alten und wassergeschädigten jetzigen Kontaktes und bei Verwendung von anderem Brockenmaterial noch etwas gesteigert werden kann.

Bei obiger Rechnung sind die unausgewiesenen Verluste, die durch Ofenundichtigkeiten und dergleichen entstehen können, nicht berücksichtigt worden. Diese Verluste betragen teilweise bis zu 10 %, konnten dann aber immer durch Undichtigkeiten oder dergleichen erklärt werden. Bei dichten Reaktor und genauer Messung der Einsatz- und Endprodukte ergeben sich unausgewiesene Verluste von 1 - 4 %.

### III. Aufarbeitung der aromatisierten Produkte zu Reintoluol.

Die Untersuchung des bei der Aromatisierung anfallenden Flüssigproduktes erfolgt durch Feindestillation. In Abb. 8 ist eine derartige Siedeanalyse dargestellt. Das bei der Destillation aufgefangene Tieflproduktkondensat wird durch Gasfeindestillation untersucht. Es enthält etwa 10 % C<sub>3</sub>-, 40 % C<sub>4</sub> und 50 % C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe. Die bis 90° siedenden Benzinkohlenwasserstoffe wurden gesondert durch Destillation zerlegt

(vgl. Abb. 8a). Sie enthalten beispielsweise 25 %  $C_5$ -Fraktion mit 60 % Olefingehalt, 14 %  $C_6$ -Fraktion mit 50 % Olefingehalt (aus der Jodzahl ermittelt) und ca. 15 % Benzolgehalt (aus der Dichte errechnet), 23 % einer bei  $80^\circ$  siedenden Fraktion mit 20 % Olefingehalt und 60 % Benzolgehalt (?) (errechnet aus der Dichte) und schließlich 38 % einer bei  $90 - 91^\circ$  siedenden Fraktion mit 20 % Olefingehalt, die auf Grund ihrer Dichte und Siedelage wohl hauptsächlich aus Methylhexan bestehen wird. Nimmt man zur ersten Orientierung an, daß die 40 % Paraffinanteile der Benzolfraktion zu gleichen Teilen aus  $C_6$ - und  $C_7$ -Kohlenwasserstoffen bestehen, so errechnen sich folgende Werte für die Zusammensetzung der bis  $90^\circ$  siedenden Vorfraktion:

25 Vol.-%	$C_5$ -Paraffinkohlenwasserstoffe
17 "	$C_6$ -Paraffinkohlenwasserstoffe
15 "	Benzol
42 "	1- $C_7$ -Paraffinkohlenwasserstoffe

Das würde bedeuten, daß fast die Hälfte der Vorfraktion aus wahrscheinlich noch zur Toluolbildung verwertbaren  $C_7$ -Kohlenwasserstoffen besteht und daß somit die erreichbare Toluolausbeute gegenüber den früher angeführten Zahlen noch etwas größer wäre. Es soll daher demnächst untersucht werden, ob diese 1- $C_7$ -Kohlenwasserstoffe zur Toluolbildung geeignet sind und dann soll der Schnitt der Vorfraktion evtl. entsprechend verlegt werden.

Zur Vereinfachung der Untersuchung des aromatisierten Flüssigproduktes wurde später die Feindestillation nur bis  $90^\circ$  durchgeführt. Das Tiefkondensat wurde in  $C_3$ -,  $C_4$ - und  $C_5$ -Kohlenwasserstoffe durch Gasdestillation zerlegt. Die über  $90^\circ$

siedenden Anteile, die Hepten, Heptan und Toluol enthalten, können dann durch Dichte- und Jodzahlbestimmung nach der in 1. Aromatisierungsbericht vom 24. Februar 1938 auf Seite 5 dargestellten Methode analysiert werden. Als Ergebnis einer solchen Untersuchung erhält man z.B. folgende Zahlen:

$C_3$ -, $C_4$ -Kohlenwasserstoffe	0,4 Vol.%
Unter $90^\circ$ siedende Benzinkohlenwasserstoffe	5,0 "
$C_7H_{14}$	8,6 "
$C_7H_{16}$	52,4 "
Toluol	33,6 "

Die so ermittelten Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit den durch Destillation erhaltenen Zahlen.

Die Aufarbeitung der Flüssigprodukte in der LT-Anlage erfolgt in einer Blasendestillation (vgl. Abb. 1). Diese Destillation besteht aus einer Blase, die mit  $2,0 - 2,5 \text{ m}^3$  gefüllt werden kann, und einer damit verbundenen Glockenbödenkolonne mit 60 Böden von 600 mm lichter Weite. Da die Kolonne bei der Destillation etwa  $1 \text{ m}^3$  Benzin aufnimmt, ist die Blase mit einer Füllung von höchstens  $2,5 \text{ m}^3$  zu klein. Bei der Destillation fallen daher im Verhältnis zum Einsatz zu große Zwischenfraktionen an. In Abb. 9 ist eine bei einer solchen Blasendestillation aufgenommene Siedekurve dargestellt. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis das zuletzt anfallende Destillat eine Dichte von 0,865 erreicht hat. Der bis  $90^\circ$  siedende Vorlauf geht zusammen mit dem Kopfprodukt der Hauptdestillation zur Benzinverladung zurück. Die  $C_7$ -Fraktion wird dem Einsatzprodukt für die Aromatisierung beigegeben. Die Zwischenfraktion, die zwischen  $99^\circ$  und  $110^\circ$  siedet, kommt in einem

besonderen Tank und wird bei der nächsten Blasendestillation noch einmal eingesetzt. Der Rückstand enthält die Toluolfraktion. Er muß, da der von dem Fertigtoluol verlangte Schwefelsäuretest unter 0,3 liegen muß, noch raffiniert werden.

Diese Raffination wird in üblicher Weise mit Schwefelsäure und Alkalinachwäsche ausgeführt. Bei der ersten im Betrieb durchgeführten Raffination entstanden durch die Bildung von verhältnismäßig großen Mengen fast unzerstörbarer Emulsion Schwierigkeiten. Es muß angenommen werden, daß damals die verschiedenen Verunreinigungen der neu angefahrenen Anlage die Ursache waren. Auch bei späteren Raffinationen wurde z.B. beobachtet, daß bei trüben, Schmutz- und Eisenoxydteilchen enthaltenden Produkten die Emulsionsbildung sofort stark vermehrt war. Bei sauberem Einsatzprodukt konnte die Emulsionsbildung zwar auch nicht restlos verhindert werden, war aber doch nur unwesentlich.

Die Behandlung erfolgte in einzelnen in folgender Weise: 500 l Rückstandstoluol aus der Blasendestillation wurden nach Filtration über einem Tuchfilter in einen Rührtopf eingefüllt. Nach Zugabe von 10 l konz. technischer Schwefelsäure wurde 10 Minuten langsam gerührt. Nach weiteren 30 Minuten konnte die schwarze, z.T. teerige Säure ohne Emulsionsschicht abgelassen werden. Mit 10 l Wasser wurde darauf nachgespült und das Wasser nach einigen Umdrehungen des Rührers wieder abgelassen. Dabei trat etwa 1/2 l Emulsion auf. Diese Nachspülung mit Wasser war zweckmäßig, um die noch im Topf, z.B. an den Rührern, zurückgebliebenen Säurereste herauszuspülen. Dann wurden 50 l 5%ige Sodalösung zugegeben, 10 Minuten



geführt und nach 30 bis 60 Minuten Stehenlassen die wässrige Schicht und etwa 2 l Emulsion abgelassen. Zwei weitere Waschungen erfolgten mit je 50 l 0,5 %iger Sodalösung in der gleichen Weise. Jedesmal wurden etwa 2 l Emulsion beobachtet. Wichtig für eine saubere Abtrennung war ein sehr langsames Abziehen der wässrigen Phase. Die Emulsionsschichten enthalten nur wenig Toluol. Die Gesamttoluolausbeute bei der Raffination kann mit etwa 98 % angegeben werden. Davon wird auf Grund von Laboruntersuchungen über die Hälfte bei der Schwefelsäurebehandlung verloren. Ein Unterschied bei der Raffination von Rückstandsrohluol aus der Blase und Destillatrohluol konnte praktisch nicht festgestellt werden.

Das raffinierte Produkt muß zur Abtrennung des Rückstandes noch einmal destilliert werden. Diese Destillation soll ebenfalls in der oben beschriebenen Blasendestillation durchgeführt werden. Da noch nicht genügend große Mengen zur Verfügung standen, erfolgte die Destillation bisher in einer kleineren Blase mit Raschigringkolonne. Demnächst kann auch eine größere Charge in der Blasendestillation der LT-Anlage ausgeführt werden.

Nach Laboruntersuchungen enthielt das aus den damaligen Versuchen erhaltene raffinierte, aber noch nicht destillierte Toluol etwa 5 Gew. % Rückstandsfraction. Von dieser Rückstandsfraction siedeten über die Hälfte über 160°. Es ist möglich, daß das aus den letzten guten Versuchen gewonnene Toluol kleinere Mengen Rückstandsfraction hat als das aus den durch Wasserdampfeinwirkung gestörten Versuchen. Die Untersuchungen müssen noch durchgeführt werden.

Das bisher hergestellte Reintoluol hatte folgende Daten:

	<u>Vorschrift d. Benzolverband.</u>
Korrigierter Siedepunkt: 110,8 (theoret. 110,68)	
90% gehen nach Krämer-Spilker über innerhalb von: 0,2°	0,6°
95% gehen nach Krämer-Spilker über innerhalb von: 0,3°	0,8°
Säuretest: praktisch 0	<0,3
Jodsahl: 0	<0,4
Dichte bei 20° : 0,8664	0,8654 ± 0,001

Die Vorschriften des Benzolverbandes sind also weit unterschritten. Nur im Falle der Dichte liegt unser Produkt direkt an der Grenze des oberen Toleranzwertes. Dazu ist aber zu bemerken, daß der gesichertste Literaturwert nach Zusammenstellungen der U.O.P.C. für 20° 0,86697 ist. Das heißt also, daß das in der LT-Anlage hergestellte Toluol fast die theoretische Dichte hatte und es rein ist, daß es den Rahmen bis auf eine gewisse Verunreinigung abgestellten B.V.-Vorschriften (Angabe von Dr. Weller) sprengt.

*Heinrich Holling*

1 Tabelle.