

Verw. V/Ko.

Oberhausen-Holtien, den 21. Oktober 1937

Herstellung von Benzol und anderen aromatischen Kohlenwasser-  
stoffen aus Acetylen.

Die früheren Versuche zur Umwandlung von Acetylen in benzolartige Kohlenwasserstoffe (s. Ber. Dr. Grimme vom 4.4.1930) hatten ergeben, daß es bei bestimmten Temperaturen und Aufenthaltsdauern möglich ist in einmaligem Durchgang 90 % des eingesetzten  $C_2H_2$  in flüssige Produkte überzuführen. Die Temperaturen werden dabei vom Reinheitsgrad des umgewandelten  $C_2H_2$  bestimmt. Reines Acetylen reagierte bei  $550-620^\circ$ , während für verdünntes, d.h. ca. 10 %iges  $C_2H_2$   $150-300^\circ$  höhere Temperaturen notwendig waren. In allen Fällen mußte gleichzeitig für Wärmeabfuhr durch Verwendung von Wasserkühlung im Heißkalten Rohr gesorgt werden. Dadurch wird die gesamte Reaktionswärme von 150 kcal pro Mol gebildeten Benzols an die Kühlflüssigkeit abgegeben, so daß zur Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur dauernde Wärmezufuhr notwendig ist. Die jetzigen Versuche bezweckten bei Verwendung von Rein-Acetylen durch Zirkulation des überschüssigen Gases die Reaktionswärme für die Reaktion selbst nutzbar zu machen, in dem das in den Kühlgefäßen abgekühlte Gas die Rolle des Kühlmittels übernimmt. Werden bei einmaligem Durchgang ca. 15 % des Acetylens umgesetzt, so genügt die Reaktionswärme, um das überschüssige Gas auf Reaktionstemperatur zu bringen. Bei ungefähr 6fachen Umlauf kann also gerade die gesamte Reaktionswärme aufgenommen werden, so daß ein derartiger Betrieb bei Vermeidung von Wärmeverlusten ohne äußere Heizung durchgeführt werden könnte. Einige Versuche zur Umwandlung von Acetylen in Benzol sind von Berl und Hofmann in Z.f. angew. Ch. 1931, S. 259 beschrieben worden. Bei diesen Versuchen wird Rein-Acetylen durch ein Porzellanrohr von ca. 20 mm Weite geleitet. Die entstehenden flüssigen Produkte werden durch elektrische Entladung oder mittels A-Kohle aus dem Gasstrom entfernt und das Restgas wieder dem Abfangegas zugeischt. Das verbrauchte Acetylen wird automatisch ersetzt. Da sich aber bei länger andauernden Versuchen <sup>Holtien</sup> Ethan und Wasserstoff in Gas anreichern infolge Acetylen-Zersetzung, muß nach wiederholtem Umpumpen das Restgas abgeblasen und durch Frischgas ersetzt werden. Auf diesem Wege können 98 % des Acetylens in flüssige Produkte übergeführt werden. Das Reaktionsrohr ist zur besse-

ren Wärmeverteilung und zur Erreichung einer Kontaktwirkung mit Füllkörpern versehen, die aus mit Buchenholzkohle überzogenen Porzellan- und Glaskugeln bestanden.

Von dem Gedanken ausgehend, daß es prinzipiell möglich sein muß, die Reaktionswärme für die Umsetzung selbst nutzbar zu machen, haben wir eine Versuchsanordnung gewählt, die in Figur 1 dargestellt ist. Der Reaktionsraum hat einen ringförmigen Querschnitt. (Elektrisch beheiztes Außenrohr Quarz oder Sillimanit, 22 mm  $\varnothing$ , 950 mm Länge, Innenrohr, Sillimanit 10,5 x 15 mm  $\varnothing$ ). Im Gegensatz zu Berl ist er ~~mit~~ leer, da die früheren Versuche gezeigt hatten, daß die Füllung bei anderweitiger guter Wärmeabfuhr die Umsetzung nicht verbessert, aber zur vermehrten Kohlenstoffbildung Veranlassung gibt. Die Größe des Reaktionsraumes war bei dieser Anordnung 200cm<sup>3</sup>

Das Acetylen wird im Reaktionsraum (6) nicht vollständig umgesetzt, so daß bei 7 eine Mischung von Benzoldämpfen und Acetylen abgezogen wird. Nach Kühlung und Abscheidung der Flüssigkeit wird das Umlaufgas bei 8 in das Kühlrohr eingedrückt, vermischt sich an oberen Ende des Kühlrohres mit dem bei 5 entströmenden Frischacetylen und wird im Reaktionsraum weiter umgesetzt. Bei dieser Anordnung ist es möglich, die Umlaufmenge bis zum 6-7fachen des Frischgasansatzes zu drosseln, ohne Überhitzung und damit wesentliche Kohlenstoffabscheidung und Wasserstoffbildung befürchten zu müssen. Da sich allerdings die Zersetzung nicht vollständig unterdrücken läßt, muß ein Teilstrom stets abgezweigt werden, da sonst der Acetylengehalt im Umlaufgas zu stark abfällt.

Eine andere Möglichkeit für gute Wärmeabfuhr und Vermeidung von Überhitzungen hat Ylla Conte in seinen DRP 716312 (Y557 IV/120) beschrieben. (s. Fig. 2). Das innere Rohr (K) ist hier so weit, daß ein Ventilator (B) zum dauernden Umpumpen des Gases angebracht werden kann. Dieses dauernde Umpumpen soll eine vollkommen gleichmäßige Temperaturverteilung innerhalb des ganzen Reaktionsraumes bewirken. Das Rohr (K) liegt vollständig innerhalb des Rohres (A), so daß keine Trennung, sondern nur eine Verlängerung des Reaktionsraumes durch den Einbau von (K) erreicht wird. Das Frischgas wird durch die Gasuhr (D) zugeführt, (C) ist ein Manometer, das den Druck innerhalb der Apparatur anzeigt. Bei (L) wird kontinuierlich ein Teil des Gases abgezogen, in (E, F, G) von den flüssigen Bestandteilen befreit und von der Umlaufpumpe (S) bei (M) wieder in den Reaktionsraum hineingedrückt. Die Menge des bei (L) abgesaugten Gases wird

so einreguliert, daß die Temperatur innerhalb des Reaktionsraumes konstant bleibt. Nach der Vorschrift von Ylla Conte bestehen die beiden Rohre (A) und (K) aus Eisen. (A) hat bei einer Gesamtlänge von 1000 mm einen Durchmesser von 150 mm, (K) hat einen Durchmesser von 82 mm. Der gesamte Inhalt des Reaktionsraumes betrug 17 l. Mit dieser Anordnung konnten wir nur höchstens 35-40 % des Acetylen in Flüssigkeiten umwandeln bei einer Acetylenzerstörung von 50 %.

Diese ungünstigen Ergebnisse können einerseits an den hohen Aufenthaltsdauern (200 sec gegen 0,5-2,0 sec bei Apparatur 1) andererseits an der Verwendung von Eisen als Ofenmaterial liegen. Eisen und Eisenoxyd katalysieren nach dem übereinstimmenden Urteil aller Autoren den Acetylen-Selbsterfall. (Vgl. an neueren Arbeiten Schläffer und Brunner, Helv. chim. Acta 13 (1930), 1125) Berl und Hofmann l. c.)

Einige Versuche ergaben auch, in einer eisernen Apparatur nach (1) nach 3/4 Stunden Laufzeit Verstopfung der Reaktionsrohre durch Kohlenstoff. Neben Eisen ~~ist~~<sup>sind</sup> auch andere Metalle von der Berührung mit Acetylen auszuschließen. Kupfer ergibt Cupren-Bildung und damit Verstopfung des Ofens. Nach einer Arbeit von Durand und Baues, Bull. Soc. chim. France (4) 41, (1927), 1294 sind auch Silber und Gold nicht zu verwenden, da sie Acetylide bilden, die mit  $C_2H_2$  flüchtige Verbindungen ergeben. Die Untauglichkeit von Silber hat sich bei unseren Versuchen ebenfalls erwiesen. Zu Beginn der Versuche benutzten wir als Kühlrohr ein Silberrohr (10x15 mm  $\phi$ ) das nach einigen Tagen beim Herausnehmen abbrach und an der Bruchstelle deutliche Korrosionserscheinungen zeigte. Da Aluminium wegen der hohen Temperatur nicht in Frage kommt, bleibt als Rohrmaterial neben Spezialstählen nur keramisches Material. Wir haben mit dem gleichen guten Erfolg Quarzrohre und Sillimanitrohre benutzt, während Berl in seiner zitierten Arbeit die Verwendung von Quarzrohren als zersetzungsfördernd ablehnt.

Zur Durchführung der Versuche wurden die mit Stickstoff gefüllte Apparatur schon einige Stunden vor Beginn angeheizt, um in der ganzen Isolationschicht eine gleichmäßige Wärmeverteilung zu erzielen. Die Temperatur wurde im Reaktionsraum ungefähr  $50^\circ$  unterhalb der eigentlichen Reaktionstemperatur gehalten, ca.  $500^\circ C$ . Nachdem der Stickstoff durch Acetylen verdrängt war, wurde die Temperatur erhöht und die Zirkulationspumpe eingeschaltet. Bei beginnender Reaktion betrug die Temperatur ca.  $950^\circ C$  und stieg während des Ver-

suches bis auf 650 - 700°C. Die eingesetzte Acetylenmenge war stets so groß, daß der von der Reaktion verbrauchte Teil ersetzt werden konnte. Dabei wurden der Überdruck in der Apparatur auf ca. 10-20mm Wassersäule gehalten. Zur Erhöhung der Durchsatzmenge konnte bei konstanter sehr hoher Zirkulation die Ofentemperatur erhöht werden. Dadurch kam man aber an einen Punkt, an dem die erhitzte Wand von dem vorbeistreichenden Gas nicht mehr genügend gekühlt wurde, so daß Überhitzung und Acetylenzersetzung eintrat. Ein zweiter Weg zur Erhöhung der Durchsatzmenge führte besser zum Ziel; dazu wurde die Ofentemperatur so einreguliert, daß bei geringem Durchsatz von ca. 10 Ltr. Acetylen pro Stunde und 100 - 120 Ltr. Zirkulation ein Gleichgewicht eintrat. Wurde nun die Zirkulation etwas reduziert, so stieg automatisch die umgesetzte Menge an, da nur ein geringeres Gasvolumen aufgeheizt wurde. Mit Steigerung des Umsatzes wurde dann ganz langsam auch die Zirkulation erhöht, so daß sie immer ungefähr 6-8 mal so groß war als der Umsatz. Diese selbsttätige Steigerung der Reaktion mußte sehr sorgfältig überwacht werden, damit das Verhältnis Zirkulation zu Umsatz nicht zu klein wurde. Durch vorübergehende Zirkulationssteigerung hatte man es immer in der Hand eine unerwünschte schnelle Reaktionssteigerung zu verhindern. Wir konnten so bis 70 Ltr. Acetylen pro Stunde durchsetzen, bei einem Umlauf von ungefähr 400 Ltr./h. Bei einer Aufenthaltsdauer von 0,5 Sekunden wurde stündlich das 350 fache des Reaktionsraumes eingesetzt. Dagegen konnte in der Apparatur 2 nach Ylla Conte im günstigsten Fall 10 Ltr./h durchgesetzt werden, das ist das 0,6fache des Reaktionsraumes.

Infolge der hohen Umsatzzahlen ist das Verhältnis zwischen Heizwärme des Ofens und Reaktionswärme immer günstiger geworden.

Bei den ersten Versuchen betrug

die Heizwärme 860 Kcal/h

die Reaktionswärme 15 Kcal/h , Verhältnis 57 : 1 .

Bei besserer Isolierung ging die Heizwärme herunter auf 235 Kcal/h

Reaktionswärme 23 Kcal/h , Verhältnis 10 : 1

Die letzten Versuche ergaben

Heizwärme 310 Kcal/h

Reakt.wärme 150 " , Verhältnis 2:1 .

Durch Vergrößerung der Apparatur und damit verbunden Verringerung der Abstrahlverluste wird es ohne weiteres möglich sein, dieses Verhältnis noch weiter zu verbessern, bezw. ohne äußere Heizung zu fahren.

Ergebnisse:

Die Ergebnisse der Versuche sind zahlenmäßig in Tabelle 1 zusammengestellt. Folgendes wurde gefunden:

1. Größter Umsatz unter optimalen Bedingungen 50-55 ltr. Acetylen pro Std.
2. Raungeschwindigkeit 250-300
3. Acetylen-Zerstörung 5-7 %
4. Verhältnis von Umlaufgas zu Umsatz 5-7.

Von den erhaltenen Produkten siedeten etwa 75 % unter 200°C und etwa 50-55 % unter 90°C.

Das spez. Gewicht der Fraktionen von 50-90° betrug 0,873, der Fraktionen 90-180° 0,900. Im Gegensatz zu diesem offensichtlich fast rein aromatischem Produkt bestehen die nach dem Verfahren von Ylla-Conte hergestellten flüssigen Produkte nur zum Teil aus Aromaten, wie aus folgendem spez. Gewichten hervorgeht:

Das Gesamtprodukt besteht aus etwa 55 % aus einem öligen Kondensat, das bei Abkühlung in verflüssigtem Zustand anfällt und zu 45 % aus Aktivkohle-Kondensat anfällt. Das spez. Gewicht des öligen Kondensats beträgt 0,872, das des Aktivkohlekondensats 0,817. Die Siedeanalyse ergibt

- 90°	49 %
- 180°	72 %
über 180°	28 %

Die bisherigen Resultate zeigen, daß es möglich ist, mit etwa 90-95 % Ausbeute Acetylen in aromatische Substanzen überzuführen, die zu etwa 50-55% aus Benzol bestehen, 20-25 % Aromaten zwischen 100 und 200° (Toluol, Xylol usw.) und 25 % höhere Aromaten, die z.T. teerigen Charakter haben. Zu einer genauen Kalkulation ist unbedingt erforderlich noch weitere Versuche zu machen mit etwas größeren Durchsätzen.

Anlagen.

Vallio

Nr.	Länge des Ofens mm.	Innen $\phi$ d. Reakt. Rohres mm.	Anssen $\phi$ d. Kuhlrohres mm.	Reaktionsraum in cm	Umsatz l/h	Reaktionsraum	Gas-Abzug in l/h	Gas in Anf. End-Gas	Verhättn. Umlauf zu Umsatz	Kondensation d. flüssigen Bestandteile	% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Verlust	Siedeanalyse -90° 90-180°	> 180°
1	950	22	15-16	190	70-75	380	-	> 99,0	4,6	ohne Tiefkühlg. A-Kohle	5,8	28,0	52,0
2	950	22	15-16	190	70-75	380	-	> 99,0	4,6-4,8	"	6,7	32,7	43,8
3	950	22	15-16	190	70-75	380	10-15	> 99,0	4,5-4,8	ohne Tiefkühlg. mit A-Kohle	8,3	39,0	31,6
4	950	22	15-16	190	45-50	250	-	> 99,0	6,0-7,0	"	4,7	43,0	34,4
5	950	22	15-16	190	45-50	250	-	> 99,0	5,5-6,0	ohne Tiefkühlg. A-Kohle	8,9	31,6	45,3
6	950	22	15-16	190	45-50	250	13-16	> 99,0	5,0-5,5	"	7,9	31,0	44,2
7	950	22	15-16	190	50-55	280	25	> 99,0	4,3-4,8	ohne Tiefkühlg. mit A-Kohle	7,2	45,7	36,5
8	950	22	15-16	190	40	210	20-25	> 99,0	7,5-8,0	"	7,0	55,2	25,2
9	950	22	15-16	190	40	210	12-13	> 99,0	4-5	"	3,0	51,2	30,6
10	950	22	15-16	190	40	210	15-20	> 99,0	5-6	"	3,2	57,9	23,8
11	950	22	15-16	190	50-55	280	20-25	> 99,0	5,2-5,9	"	6,1	48,0	29,0
12	950	22	15-16	190	90-100	500	25-30	85,3	3,0-3,3	"	13,7	42,7	34,6
13	950	22	15-16	190	45-50	250	3-4	79,3	5,7-6,2	"	4,7	44,7	28,5
14	950	22	9,5	310	15-20	50-60	-	> 99,0	12-13	"	3,5	68,1	140°
15	950	22	9,5	310	15-20	50-60	-	78,2	12-14	"	4,4	53,4	27,3
16	400	22	15-16	80	25-30	340	-	> 99,0	6-8	"	4,4	56,3	15,9
17	950	22	15-16	190	30-50	210	7-12	78,2	4-6	"	5,5	53,1	22,8
18	430	55	35	1000	35-40	37	5-6	75,7	10-12	"	6,5	59,4	22,3

Frischgas wird dem Umlaufgas zugeben.  
 " " Apparat undicht  
 " " Frischgas wieder oben eingeführt.