

Oberhausen-Holten, den 11. Juli 1939

Herrn Prof. M a r t i n  
" Dr. H a g e m a n n  
" Dir. A l b e r t s  
" Dip. Ing. W i l k e

Sekretariat I./g.	
Eingang:	2. 8. 1939
Urd. Nr.:	2228
Beantw.:	.....

Bericht über Leerrohrversuche im Rahmen der  
Aromatisierung von K.-Wasserstoffen.

Beim Übergang von Laborversuchen zur Aromatisierung im halbertechnischen Maßstabe ergab sich die Notwendigkeit festzustellen, welches Material zur Aufnahme des Kontaktes am geeignetesten wäre. Zuberücksichtigen waren Zunderbeständigkeit (bei dem dauernden Wechsel Reaktion-Regenerierung), krackende und zerstörende Eigenschaften des Materials bezügl. der K.-Wasserstoffe, Preis und anderes mehr. Folgende Rohre wurden untersucht:

- I. Metalle und Legierungen:
- Deutro 16
  - Sichromal 8
  - " 10
  - " 12
  - Eisen
  - V<sub>2</sub>A
  - Kupfer
- II. Keramische Stoffe:
- Sillimanit
  - Porzellan
  - Pythagoras
  - ferner Duranglas.

Die Versuchsbedingungen waren - falls nicht besonders in den Tabellen angegeben - stets dieselben. Reaktionstemperatur 490 °  
20 % Belastung pro Reaktionsstunde. (1 Reaktionsstunde = 60 Min.)  
Vergasertemperatur 200 °. Die Regenerierung d.h. die Luftbehandlung richtete sich nach der Menge des abgeschiedenen Kohlenstoffes.

1. Stickstoffausblasung 3 Min., 2. Stickstoffausblasung 2 Min.  
Synthesegasbehandlung 5 Minuten. Die unausgewiesenen Verluste waren z.T. erheblich (bis 15 %), hauptsächlich durch undichte Stopfbüchsen, Risse in Schweißnähten und dergl. hervorgerufen. Auch war eine völlige Kondensation der tiefsiedenden Bestandteile - es wurde eine Benzinfraktion 100 ° - 200 ° eingesetzt - bei dem zeitweilig sehr warmen Wetter - es wurde vorübergehend 40 ° Raumtemperatur gemessen - nicht immer zu erreichen,

worauf auch die in verschiedenen Gasproben gefundene C-Zahl 2,5 - 2,7 gegen sonst 2,0 - 2,1 hindeutet.

Tabelle I gibt nur die Endgasverhältnisse wieder, während in Tabelle II die gesamte Versuchsauswertung angegeben ist.

Tabelle I zeigt, dass sämtliche Metallrohre mit Ausnahme von Kupfer und allenfalls noch Deutro 16 stark zu Zerstörung der K.-Wasserstoffe neigen, dadurch erkennbar, dass der H<sub>2</sub>-Gehalt im Endgas bis zu 76 % beträgt. Ferner überwiegen bei grossem H<sub>2</sub>-Gehalt im Endgas stets die Anteile (in Vol %) der gesättigten K.-Wasserstoffe gegenüber den ungesättigten. Dies ist wohl auf eine hydrierende Wirkung der Metalloberfläche zurückzuführen, denn in den Fällen, in denen der H<sub>2</sub>-Gehalt verhältnismässig gering ist liegen die Verhältnisse stets umgekehrt.

Sehr schön ist zu sehen wie bei Sichromal 8 nach 10 Reaktionsstunden - bis dahin ist der H<sub>2</sub>-Gehalt im Endgas noch nicht sehr hoch - eine Aktivierung eintritt, sodass der H<sub>2</sub>-Gehalt auf 69 %, also fast auf das Dreifache des Anfangswertes ansteigt.

Ferner ist es sehr wesentlich, ob in den Metallrohren Rost vorhanden ist oder nicht. Tabelle I Reihe 7 und 8 gegenüber Reihe 11 und 12 zeigen dies deutlich. Rost begünstigt in jedem Falle eine Zerstörung der K.-Wasserstoffe und vergrössert die Verluste durch Kohlenstoffbildung.

Auch die Aufenthaltsdauer ist für die Gaszusammensetzung erheblich. Dies ist aus Tabelle I Reihe 5 und 6 gegenüber Reihe 7 und 8 zu entnehmen. Die <sup>weil</sup> ~~Versuchs~~zeit ist bei 5 und 6 angenähert 3 mal so lang wie bei 7 und 8, was nun allerdings zu einer wesentlich grösseren Krackgasbildung führt. Deutlich <sup>er</sup> kommen diese Verhältnisse in Tabelle II zum Ausdruck.

Aus Tabelle II ist festzustellen, dass - etwas überraschend - Kupfer im Leerrohrversuch eindeutig am besten ist, selbst wenn man berücksichtigt, dass durch unausgewiesene <sup>Verluste</sup> bei anderen Versuchen sich die Verhältnisse Flüssigprodukt - Krackgas noch etwas verschieben könnten. Kohlenstoffverluste treten bei Kupfer überhaupt nicht auf, der Wasserstoff rührt wohl von einer gesteigerten Olefinisierung her, die gewichtsmässig in Tab. II und volumemässig in Tab. I zum Ausdruck kommt. Etwas schlechter - bezüglich der Krackung - sind Porzellan und Pythagoras, noch schlechter Sillimanit und Duranglas. Sie weisen aber trotz vergrößerter Krackgasbildung noch keine Kohlenstoffverluste auf.

Erst bei Verwendung von Eisenrohren - auch bei legierten -

Durchschrift

stellte sich eine Kohlenstoffabscheidung ein, die aber bei Sichromal 12 (Reihe 11) und Sichromal 10 (Reihe 12), beide entrostet, noch nicht übermäßig groß ist. (1,7 bzw. 2 %). Gleichzeitig ging die Krackgasbildung erheblich zurück, sodass die Flüssigausbeute sogar grösser war als bei Sillimanit und Duranglas. Auch Deutro 16 zeigt in den ersten 10 Stunden nur 2,5 % C-Bildung, in den folgenden 9 Stunden dagegen bereits 3,6 %, sodass auch hier eine geringe Aktivierung auftritt, die bei längerer Versuchsdauer sehr wahrscheinlich noch weiter angestiegen wäre.

Völlig unbrauchbar sind Sichromal 8 und Eisen, ebenso V<sub>2</sub>A, bei denen die Verluste nach 25 Reaktionsstunden bereits fast 10 % betragen. Sichromal 8 ergibt zwar in den ersten 10 Stunden nur 2,7 % Verlust, die Aktivierung setzt dann aber sehr stark ein. Tab. II Reihe 3 und 4)

*Zwecke* Auch Sichromal 10 und 12 rostfrei dürften für vorliegende *Probe* nicht in Frage kommen. Die Verluste betragen zwar nur 1,7 % (Si 12) bzw. 2,3 % (Si 10) sind aber im Verhältnis zur Gesamtkohlenstoffbildung bei der Aromatisierung (ca. 4-5 %) reichlich hoch. Eine Aktivierung war während der Versuchsdauer von 21 Stunden nicht festzustellen, es ist aber nicht ausgeschlossen, dass diese später doch noch eintritt. Möglicherweise wird die Induktions<sup>periode</sup> durch den höheren Gehalt an Silicium und Aluminium nur verlängert.

Welchen Einfluß ein vorhandener Rostansatz auf die Zerstörung von K.-Wasserstoffen besitzt, ist aus Tab. II Reihe 7 und 8 gegen Reihe 11 und 12 erkennbar. Die Verluste betragen (nicht entrostet): 6 % bei Si 12 und 7 % bei Si 10. Dieselben Rohre, mechanisch vom Rost befreit mittels Dragtbürste, zeigen später nur noch 1,7 % (Si 12) und 2,2 % (Si 10) Verluste. Die Krackgasbildung ist vor und nach der Entrostung praktisch dieselbe, der Rost ist also darauf ohne Einfluß.

Die Menge des gebildeten Krackgases hängt dagegen stark von der Aufenthaltsdauer der Reaktionsprobe im Reaktionsraum ab. Tab. II Reihe 5 und 6 gegen Reihe 7 und 8 zeigen dies ganz eindeutig. Die schon erwähnten Sichromalrohre 10 u. 12 (nicht entrostet) wurden einmal mit 8,5 % (Si 12) bzw. 6,1 % (Si 10) anschließend mit 20 % ~~xxxxxxx~~ beaufschlagt. (Beaufschlagung ausgedrückt in  $\frac{\text{ccm Benzol/Std}}{\text{ccm Rohrvolumen}}$ )

In den beiden ersten Fällen ist die Bildung von Krackgas mehr als doppelt so groß wie bei 20 % iger Beaufschlagung. Wesentlich dabei

ist, dass die Kohlenstoffbildung von der Aufenthaltsdauer unabhängig ist, die Verluste sind trotz 3 mal so grosser <sup>weil</sup> Versuchszeit bei den entsprechenden Versuchen (5-7 und 6-8) innerhalb der Versuchsfehler gleich.

Zuletzt seien noch einige Versuche erwähnt, die der Feststellung dienten, welchen Einfluß die GröÙe der <sup>fläche</sup> Wandschleuse auf Krackung und Zerstörung ausübt. Zwei Pythagorasrohre  $\phi$  14 mm und  $\phi$  19,6 mm fanden zu diesem Zweck Verwendung. Die Dimensionen waren so gewählt worden, dass das 14 mm Rohr fast genau das halbe Volumen wie das 19,6 mm Rohr besaß. Die Beaufschlagung betrug bei beiden Versuchen genau 18 %. Es entsprachen also bezüglich der Durchsatzmenge 2x14 mm Rohre genau einem 19,6 mm Rohr. Dagegen war an <sup>fläche</sup> Wandschleuse vorhanden: im ersten Fall  $2 \times 620 \text{ cm}^2$ , im zweiten Fall  $1 \times 870 \text{ cm}^2$ . Das Ergebnis der Versuche zeigt Tab. II Reihe 15 u. 16. Deutlich erkennbar ist die Flüssigausbente bei dem 19,6 mm Rohr grösser als bei dem 14 mm Rohr, dagegen ist die Krackgasmenge geringer. Verluste traten in beiden Versuchen nicht auf. Damit ist sichergestellt, dass bei sonst gleichen Bedingungen, je grösser das Verhältnis <sup>fläche</sup> Wandschleuse - Einsatzmenge ist, desto ungünstiger das Verhältnis Flüssigausbente - Krackgasmenge sein wird.

Bei der Auswertung sämtlicher Versuche wurden die unausgewiesenen Verluste unberücksichtigt gelassen.

Tabeller I

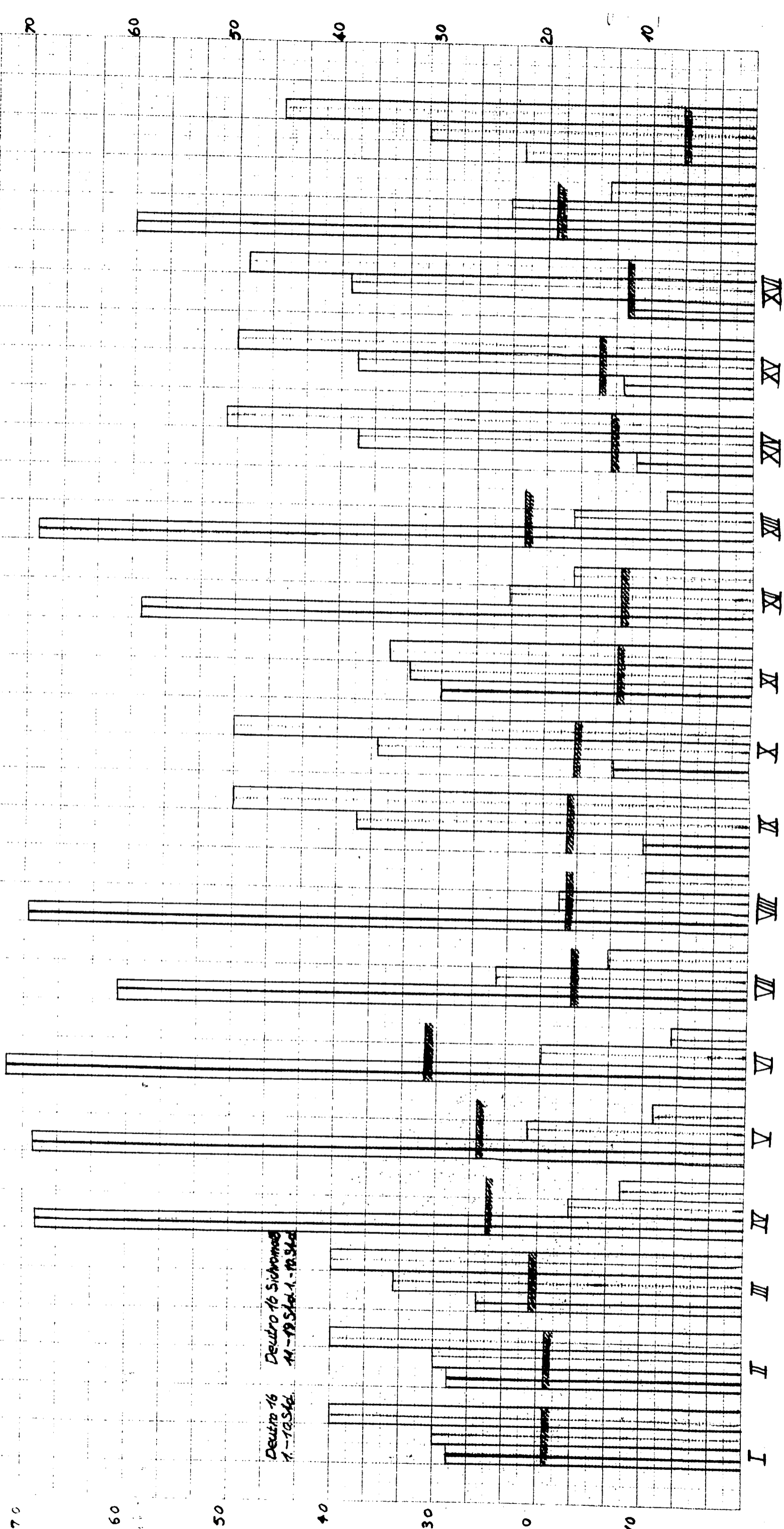
Gesamtverluste an Crackgas, H<sub>2</sub> und Kohlenstoff in Gew. %

RuH Ver. % H<sub>2</sub> im Endgas

Ver. % H<sub>2</sub> im Endgas

Ver. % H<sub>2</sub> im Endgas

80	Sichromale 14-19 Std.	Sichromale 10	Duroxglas	Silimamit	Sichromale 10	Eisen	Porzellan	Pfahngerass	1/2 A-Rohr	Kupferrohr	80
	nicht entrostet	nicht entrostet			entrostet 20%	entrostet 20%		s = 14 mm	Ø = 20 mm		
	rostet 85%	rostet 91%									
	Beaufschlagung	Beaufschlagung									



Deutro 16  
1-10 Std.  
14-19 Std. 1-10 Std.

Deutro 16 Sichromale  
14-19 Std. 1-10 Std.

