

Sekretariat Hg.

Herren Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann
Direktor von Asboth
Dr. Kolling

Empfang: 10.10.43
H. Nr.: 1145
J. Nr.: 43/10/1

Betrifft: Aromatisierung der C₇-Fraktion des A.K.-Benzins an Toluol unter Anwendung von alkalisierten Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakten in Dauerversuch.

Kurz nach Entdeckung der Tatsache, daß ein geringer Alkalizusatz zu unseren aus 38 % Cr₂O₃ und 82 % Al₂O₃ bestehenden Aromatisierungskontakten vor allem die Kohlenstoffbildung ganz außerordentlich herabzusetzen im Stande ist, wurde mit einigen Kontakten, die auf dieser Grundlage hergestellt worden waren, eine Dauerversuchreihe begonnen, deren wichtigste Zahlenergebnisse in den beigefügten Anlagen enthalten sind. Wenn auch hieraus alles Wesentliche schon zu entnehmen ist, so sollen die nachstehenden Ausführungen vor allem zur Ergänzung und Erläuterung der Zahlenangaben dienen.

Die Herstellung der Kontakte erfolgte in der Weise, daß das kalsinierte, aus Natriumaluminat mittels CO₂-Fällung hergestellte alkalifreie Al₂O₃ mit der entsprechenden Menge Chromnitrat, Alkalinitrat und bei K 429 Mangannitrat unter schwachen Erwärmen und Zugabe von wenig Wasser intensiv gerührt wurde, um eine völlig homogene Paste herzustellen. Diese wurde dann auf eine Platte gegossen, sodaß eine dünne Schicht entstand von ca. 5 - 8 mm Höhe. Nach zweistündigem Trocknen bei ca. 150° - 175° wurde innerhalb 90 Minuten in einer Muffel auf 600° aufgeheizt und 90 Minuten bei 600° kalsiniert. Nach dem Abkühlen wurden die plattenförmigen Gebilde zerkleinert (auf 1 - 3 mm Korngröße) und vom Staub abgeleibt. Danach war der Kontakt einbaufertig. Eine Poragabe hat bei allen drei Kontakten nicht stattgefunden.

Als Reaktionsöfen wurden unsere bekannten Al-Blocköfen mit automatischer Fördereinrichtung und Gasprobenahme verwendet, die bei einer Länge von 100 cm und Breite von 12 cm drei Bohrungen von je 25 mm l.w. enthalten, welche zur Aufnahme der Reaktionsrohre - aus Pyrexglas - bestimmt sind. Das Kontaktvolumen betrug jeweils 250 ccm, die Heizung geschah in vier Abschnitten elektrisch und durch Widerstände geregelt. Trotz der guten Wärmeleitfähigkeit des Aluminiumblockes gelang es, in dem Ofen ein Temperaturgefälle herzustellen und zwar lag die Temperatur oben - die Ofen sind senkrecht montiert - beim Eintritt des Flüssigproduktes am tiefsten und stieg von Abschnitt zu Abschnitt um je 10°. Zum Beispiel betrug der Temperaturverlauf bei einer mittleren Reaktionstemperatur von 450° von oben nach unten 435°, 445°, 455° und 465°. Eine Vorwärmung des Flüssigproduktes vor dem Eintritt in den Ofen erfolgte nicht, sodaß man praktisch den obersten Ofenabschnitt als Vorwärmszone und noch nicht als Reaktionszone ansehen kann. Daher ist die Kontaktbeaufschlagung, die zu 10 Vol.-% bezogen auf 250 cc Kontakt und somit auf 25 ccm Flüssigeinsatz/Std. festgesetzt wird wohl besser mit 13,5 % - entsprechend der Vernachlässigung der obersten Heizzone als Reaktionszone - anzusetzen. Nach dem Passieren des Ofens wurde die größere Menge des Flüssigproduktes in einen kleinen luftgekühlten Abscheider kondensiert, das Reaktions

gas anschließend bei -30° von den letzten Resten des Flüssigproduktes befreit, gemessen und ging, an der im Nebenschluss liegenden automatischen Probenahme vorbei, in die Abgasleitung.

Das Einsatzprodukt bestand bei den meisten Versuchen aus der in der LT-Anlage herausdestillierten C7-Fraktion des AK-Benzins, siedend zwischen 90 und 99° . Die Dichte lag meistens bei $0,690$, der Olefingehalt um ca. 25% . Einige Versuche wurden auch mit anderen Produkten, wie beispielsweise der C7-Fraktion eines rumänischen Benzins gefahren. Leider kam am Schluß des Betriebsjahres längere Zeit, ca. $4 - 5$ Wochen, eine C7-Fraktion zum Einsatz, die etwa $10 \text{ Vol.}\%$ eines hochsiedenden Rückstandes enthielt. In der Aromatisierung machte sich dieses durch gesteigerte Kohlenstoff- und Crackgasbildung und demgemäß verringerte Flüssigausbeute bemerkbar. Ob damit eine Dauerschädigung verbunden war, sei dahingestellt, nach dem Rückgang auf das frühere Einsatzprodukt lag der Kohlenstoffwert wieder völlig normal, es blieb dagegen die etwas erhöhte Crackgasbildung, die eventuell aber auch auf eine normale Kontaktalterung zurückgeführt werden kann.

Die Reaktionsdauer betrug stets 60 Minuten, danach war 5 Minuten Stillstand, anschließend wurde 5 Minuten Stickstoff geblasen - Strömungsgeschwindigkeit $90 \text{ l/Std.} - 25$ Minuten mit Luft - $90 \text{ l/Std.} -$ regeneriert, wieder 5 Minuten Stickstoff geblasen und zuletzt 5 Minuten mit Wasserstoff - $60 \text{ l/Std.} -$ reduziert. Somit dauerte die Regenerierung insgesamt 45 Minuten und die Reaktions- zur Regenerierzeit betrug $1,33 : 1$.

Wie aus den Anlagen zu ersehen ist, haben die Dauerkontakte innerhalb eines Jahres gegen $3\ 600$ reine Reaktionsstunden durchgehalten. Das es nicht mehr sind, findet seine Erklärung in den häufigen Ausfällen der Sonntagschicht, den wiederholten Stillständen infolge von Bombenangriffen, Betriebsstörungen u.ä. Auch ist nach ca. $3\ 000$ Std. der dritte Heizabschnitt von oben durchgebrannt, sodaß der Temperaturverlauf seitdem nicht mehr so exakt ist, wie oben angegeben, da der defekte Abschnitt jetzt von den Nachbarabschnitten mit beheizt wird. Auf eine Reparatur wurde absichtlich verzichtet. Bei dem notwendigen Aus- und Wiedereinbau des Kontaktes können eventuell Verluste entstehen, da beobachtet wurde, daß die Duranglasrohre bei langen Betriebszeiten über 450° die Neigung besitzen, etwas zu erweichen und damit in der Bohrung des Al-Blockofens fest anzuliegen, was beim Ausbau der Duranrohre stets zur Zerstörung der Rohre führt. Andererseits sind durch diese wiederholten Zwischenfälle die Kontakte auf ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber Abkühlung, Stillstand während der Reaktion sowie Regenerierung bzw. praktisch allen Überhaupt vorkommenden betrieblichen Schwierigkeiten - abgesehen natürlich von einer Überhitzung - geprüft worden und man kann sagen, daß alle diese Vorkommnisse praktisch kaum einen Einfluß auf die Kontaktaktivität ausgeübt haben.

Ein Vergleich der beiden Kontakte 426 und 427 - die völlig identisch sind bis auf den Na_2O - bzw. K_2O -Zusatz, wobei aber $0,85\%$ Na_2O stöchiometrisch $1,27\%$ K_2O entsprechen - zeigt, daß die Aktivität, ausgedrückt im mittleren Aromatengehalt, praktisch gleich ist: 41% gegen 42% Aromaten. An dieser Stelle sei erwähnt, daß bei Beginn dieser Versuche ein Soll-Aromatengehalt von $40 - 45 \text{ Vol.}\%$ im Flüssigprodukt festgelegt wurde. Auch die Endgasmenge und die Endgaszusammensetzung sind völlig identisch, die Bilanz ergibt im Mittel von 54 Versuchsperioden weitgehende Überein-

stimmung. Der Kohlenstoff ist mit 1,3 bzw. 1,4 % sehr günstig. Es sind dies übrigens auch die Werte, die zur Zeit - ca. 14 Tage nach Abschluß der Jahresbilanz - noch in den Bilanzen erhalten werden. Unterschiedlich sind lediglich die Toluolmengen, die pro Kilogramm Kontakt und Jahr erhalten wurden, und zwar liegt K 427 trotz etwas höheren Aromatengehaltes und etwas längerer Laufzeit deutlich tiefer. Es hat dies seinen Grund vor allem in dem höheren Schüttgewicht von K 427, bei dem 250 ccm 128 g erfordern gegen 120 g bei K 426. Aber auch die unausgewiesenen Verluste, die bei K 427 13,5 % gegen 8,6 % bei K 426 betragen, und die fast ausschließlich Verluste an Flüssigprodukt darstellen, haben zur Folge daß die Jahres-Toluolausbeute bei K 427 erheblich geringer ist.

Von diesen beiden Kontakten unterscheidet sich K 429, der im Vergleich zu K 426 noch 1,3 % MnO-Zusatz enthält, erheblich. Der Durchschnittsaratengehalt liegt mit 46,6 % über 10 %, bezogen auf die Aromatenausbeute, höher als bei den vorherigen Kontakten, die Endgaszusammensetzung ist ebenfalls etwas besser und die Flüssigausbeute weist bilanzmäßig ca. 1 Gew. % mehr aus. Da das Schüttgewicht von K 429 den kleinsten Wert besitzt, so kommt dieser Kontakt bei Berücksichtigung der längsten Laufzeit sowie des hohen Aromatengehaltes von 46,4 % und trotz der 10 Gew. % unausgewiesenen Verluste auf die hohe Toluolausbeute von 243 kg pro Jahr bezogen auf 1 kg Kontakt. Der Kohlenstoffwert von 1,1 Gew. % ist deutlich geringer als bei den anderen Kontakten und liegt zur Zeit ebenfalls nur knapp über 1 %, also außerordentlich günstig. Dieser Kontakt stellt nach den bisherigen Erfahrungen ein Optimum an Lebensdauer, Kohlenstoffbildung und Kontaktaktivität dar. Es ist noch zu bemerken, daß die Reaktionstemperatur seit über 2 000 Std. praktisch konstant ist, die Kontakte befinden sich von der 600. Std. ab im gleichen Ofen.

Das zweite Jahr dieser Dauerversuchsreihe hat seit etwa vierzehn Tagen begonnen und es ist nach einem Rückblick auf das verflossene Betriebsjahr durchaus möglich, daß die obigen drei Kontakte auch das zweite Jahr noch durchhalten werden.



Dauerversuch mit Kontakt N: 426.(Kont. Zus. Setzung: 81.5% Al_2O_3 , 17.6% Cr_2O_3 , 0.85% Na_2O .)Jahresbilanz,Zusammengestellt aus 54 Versuchsperioden mit je 67 Reakt. Std.
• 67 Zeitstunden durchschnittlich, bezw 3618 Ges.-Stunden.

Mittlerer Temp. Durchschnitt: 456 °C.

Chromatengehalt — " — 40.8 %.

Einsatz (C_7, a_{10} 0,690-0,692)a.) auf 120 g Kont.
bezogen:

62,5 kg

b.) auf 1 kg Kont.
bezogen.

527,0 kg

10% Belastg.

Ernte:

a.)
Flüssigprod. 52,2 kg
Crackgas 2,0 "
 H_2 2,1 "
C-Verlust 0,8 "
57,1 "
Verlust 5,4 kg
unausgewiesen 8,6 %

b.)
434,8 kg
17,3 "
17,4 "
6,3 "
475,8 kg
Verl. 45,2 "
unausgew. 8,6 %

c.) ohne unausgewiesene
Verluste:
91.4 Gew. %
3.6 "
3.7 "
1.3 "

Endgas 25459 n. Liter.Zusammensetzung
des Endgases:

C_3H_6 0.22 Vol. %
 C_2H_4 0.52 "
 H_2 94.20 "
 C_nH_{2n+2} 5.06 "

Toluolmenge: 219.0 kg bezogen auf
1 kg Kont.H₂