

den 1. Oktober 1938. 000366

Herrn Prof. Martin,  
Herrn Dr. Hagemann.

Sekretariat Hg.	
Eingang:	3.10.1938
Lfd. Nr.:	1044
Beantw.:	/

Betr.: 2. Bericht über die Aromatisierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

In Fortführung des Berichtes vom 24.2.1938 über die Aromatisierung von Hepten und Heptan soll im folgendem über die seit März dieses Jahres in Zusammenarbeit mit Dr. Rottig durchgeführten Versuche zur Aromatisierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen berichtet werden. Als Ausgangsstoffe dienten zunächst auch wieder vornehmlich Hepten und Heptan. Später wurden jedoch auch Versuche mit Octen, Octan, Nonen und Nonan sowie mit Fraktionen von Crackbenzin und A-Kohlebenzin ausgeführt. Die erforderlichen reinen Ausgangsmaterialien wurden durch mehrmalige Fraktionierung bzw. durch vorherige Hydrierung u. nachfolgende Fraktionierung aus den entsprechenden Crackbenzin- und A-Kohlebenzinfractionen gewonnen, mit Ausnahme des Heptans, das von der I.G. bezogen wurde.

Die Versuchsordnung blieb im wesentlichen die gleiche wie früher. Auf das fraktionierte Abscheiden der bei den Versuchen entstehenden gasförmigen Produkte durch Kühlung mit flüssiger Luft wurde allerdings jetzt verzichtet. Nach Passieren des Vorstosses mit Wasserkühler, in dem sich der grösste Teil der Flüssigprodukte abscheidet, wird das Gas durch eine auf etwa  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlte Vorlage geleitet und dann in einer Gasuhr gemessen. Eine Gasdauerprobe wird mit einer evakuierten Flasche gezogen. Das in der gekühlten Vorlage anfallende Kondensat wird dem Flüssigprodukt beigemischt. Als "Endgas" wird also im folgenden ( nicht wie im 1. Bericht ) das gesamte beim Versuch anfallende Gas bezeichnet.

Eine Zusammenfassung über die Herstellung der Kontakte ist in einem besonderen Bericht von Dr. Rottig gegeben worden.

Die durchgeführten Aromatisierungsversuche lassen sich in 2 Gruppen einteilen:

- I. Versuche mit A-Kohlehaltigen Katalysatoren,
- II. Versuche mit A-Kohlefreien Katalysatoren.

Die Versuche der I. Gruppe ergaben sehr günstige Resultate, mussten aber schliesslich doch abgebrochen werden, da sich herausstellte, dass eine brauchbare Regenerierung A-Kohlehaltiger Kontakte nicht durchführbar ist. Bei den Versuchen der II. Gruppe traten zunächst grosse Schwierigkeiten auf, die vor allem darin bestanden, dass sich mit den meisten Trägermaterialien eine Aromatisierung der Olefinkohlenwasserstoffe nicht erreichen liess. Durch die Verwendung von MgO als Träger-substanz mit geeigneten Mengen Katalysators-substanz liessen sich jedoch auch diese Schwierigkeiten überwinden. Es ist uns heute möglich, mit Kontakten der II. Gruppe dieselben Ausbeuten an Aromaten zu erzielen wie mit A-Kohlehaltigen Kontakten, wobei sich ausserdem diese Kontakte in einfacher Weise regenerieren lassen und bisher selbst nach 4 - 6 wöchigen Betriebszeiten kein Nachlassen ihrer Wirksamkeit zeigten.

I. Versuche mit A-Kohlehaltigen Katalysatoren.

A. Ausgangsprodukt: Heptan.

Die im Januar begonnenen Versuche zur Erhöhung der Lebensdauer von A-Kohle-Kontakten durch stufenweise Temperaturerhöhung, über die am 24.2. schon berichtet worden ist, wurden fortgeführt. So ergab ein Versuch, der mit ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontakt auf Solvorbon gefahren wurde, bei langsamer Temperatursteigerung von 420° bis auf 560° (stufenweise zunächst etwa alle 20 Stunden um 5° erhöht) folgende Resultate:

Ausgangsprodukt Heptan

Druck 1 ata

Kontaktmenge ca. 300 cm<sup>3</sup>

28 cm<sup>3</sup>/h Einsatz

Bis zur 250. Stunde wurde mit 4 l/h H<sub>2</sub>-Trägergas gefahren. Toluolgehalt des anfallenden Flüssigproduktes konstant etwa 15 Vol%.

Temperatur	1.-250. Stunde 420 - 500°	250-292. Stunde 500 - 540°	292.-312. Stunde 540 - 560°
Vol% H <sub>2</sub>	87	81	63
Endgas " C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	2	2	11
" C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	11	17	26
Verh. Toluol: (Gas + C) bei den umgewandelten Produkten	72:28	63:37	44 : 56

Man erkennt, dass die obere Grenze der Temperatursteigerung etwa mit  $540^{\circ}$  erreicht ist, da oberhalb dieser Temperatur die Cracking doch zu stark wird. Insgesamt wurden bei diesem Versuch über ca. 100 g Aktivkohle mit 13 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und 14 g  $\text{ZnO}$  ca. 5850 g Heptan geleitet. Dabei entstanden ca. 960 g Toluol.

Interessant ist in diesem Zusammenhang ein Versuch, bei dem bei gleichbleibender Temperatur von  $460^{\circ}$  über denselben Kontakt bei sonst gleichenden Bedingungen (allerdings ohne  $\text{H}_2$ -trägergas) Heptan solange übergeleitet wurde, bis das anfallende Flüssigprodukt unter 10% Toluol enthielt. (Versuchsdauer ca. 90 Stunden). Bei einem Verhältnis von Toluol:(Gas + C) bei den umgewandelten Produkten von 72 : 28 ~~ent~~ entstanden hier mit 100 g Aktivkohle nur ca. 490 g Toluol, statt wie beim obigen Versuch in den ersten 290 Stunden ( $420 - 540^{\circ}$ ) ca. 900 g Toluol.

Im 1. Bericht wurde schon dargelegt, dass die Aktivitätsverminderung der Kontakte durch auf der Kontaktfläche abgeschiedene kohlenstoffhaltige Zersetzungsprodukte bedingt ist. Ganz unterdrücken liessen sich diese Abscheidungen nicht. Es musste daher ein Weg gefunden werden, diese inaktiven kohlenstoffhaltigen Abscheidungen von der Kontaktfläche heruntersubringen. Zunächst versuchten wir, durch Zugabe von Wasserdampf bei der Reaktion oder auch in geeigneten Abständen nach der Reaktion nach der Gleichung  $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$  dieses Ziel zu erreichen. Es zeigte sich jedoch, dass die dabei entfernte Kohlenstoffmenge nur höchstens  $\frac{1}{4}$  der selbst bei Verwendung von Heptan abgeschiedenen Kohlenstoffmenge ausmacht.

Eine weitere Möglichkeit bestand darin, die abgeschiedenen kohlenstoffhaltigen Produkte mit Kohlendioxid bei Temperaturen von  $800 - 900^{\circ}\text{C}$  abzubrennen bzw. zu aktivieren. Versuche mit ausgebrauchten Zinkchromat-Kontakten ( $\text{K}_7$ ) zeigten, dass die Adsorptionsfähigkeit der so regenerierten Kontakte gegenüber Butan bei Abbränden von ca. 20 Gew% noch grösser war als die frischer Kontakte. Die Aktivität bezüglich der Aromatisierung war zu Anfang ebenfalls fast wie die des <sup>un-</sup>gebrauchten Kontaktes, fiel dann aber doch wesentlich schneller ab. Der oben beschriebene Versuch wurde mit dem bei  $850^{\circ}$  mit  $\text{CO}_2$  regenerierten Kontakt weitergefahren. Während vorher bei Beibehaltung von 15Vol% Toluol in den Flüssigprodukten nach 250 Stunden die  $500^{\circ}$  Grenze erreicht war, dauerte dies jetzt nur 120 Stunden

Die Kontaktwirkung war allerdings immer noch eine spezifische, es fiel ein farbloses, nur Hepten, Heptan und Toluol enthaltendes Flüssigprodukt an, das Toluol:(Gas + C)-verhältnis war ca. 70 : 30. Möglicherweise ist die schnellere Erlahmung der Kontaktwirksamkeit z.T. auch auf die bei der Regenerierung teilweise eingetretene, deutlich erkennbare Reduktion des ZnO zu Zn zurückzuführen. Versuche mit Zn-freien Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontakten waren in Vorbereitung, wurden aber noch nicht durchgeführt.

Das CO<sub>2</sub>-Regenerierverfahren lässt sich mit Erfolg nur bei Temperaturen oberhalb 800° durchführen. Um die Regenerierung bei technisch günstigeren Bedingungen ausführen zu können, wurden die Versuche wieder aufgenommen, die kohlenstoffhaltigen Abscheidungen mit Luft von der Kontaktfläche abzubrennen. Diese Versuche waren bisher hauptsächlich an apparativen Schwierigkeiten gescheitert. Wurde nämlich Luft durch das Reaktionsrohr geleitet, so wurde die zu erst im Rohr liegende Kohlenkontaktschicht sehr stark angegriffen, während die dahinter befindlichen Anteile überhaupt kaum verändert wurden. Daher wurden die Versuche jetzt in einem besonderen Ofen durchgeführt, in dem die auf bestimmte Temperatur vorerhitzte Luft eine nur 5 - 10 mm hohe Kontaktschicht passierte. Verwendet wurden ausgebrauchte ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontakte mit einem Schüttgewicht von etwa 0,53 - 0,58. Wie aus Abb. 1 hervorgeht, besteht eine einigermaßen befriedigende Beziehung zwischen der Temperatur und Abbrandmenge pro Stunde. In der Abb. 1 ist als abgebrannte Menge einmal die tatsächlich gemessene Gewichts Differenz und einmal die aus der CO<sub>2</sub>-entwicklung berechnete Menge Abbrand eingetragen. Bei Temperaturen oberhalb 300° trat bei den gewählten Versuchsbedingungen eine Zündung der Aktivkohle ein, Frische Kontakte zündeten früher. Ein frischer Zirkonchromat-Kontakt entflammte z.B. schon bei 200°C. Der frische Kontakt K<sub>7</sub> hat ein Schüttgewicht von 0,45, der ausgebrauchte Kontakt K<sub>7</sub> hat ein Schüttgewicht von 0,58. Folglich müssen, bezogen auf den ausgebrauchten Kontakt, etwa 20 Gew% abgebrannt werden, um die abgelagerten kohlenstoffhaltigen Produkte zu entfernen. Bei 300 cm<sup>3</sup> = 170 g ausgebrauchtem Kontakt wären das etwa 34 g Abbrand. Die Regenerierzeit dauert also bei den in Abb. 1 angegebenen Bedingungen etwa 7 Stunden.

Die so regenerierten Kontakte zeigten in der ersten Zeit nach der Regenerierung eine recht gute Aromatisierung und Aktivität. Um die anfängliche Wirksamkeit eines Kontaktes zu normen,



wurde die sog. "Wasserstoffzahl" bestimmt, das ist die Menge  $H_2$ , die von  $25 \text{ cm}^3$  Kontakt in 1,5 Stunden bei  $460^\circ$  und Zugabe von  $0,7 \text{ cm}^3/10$  Minuten Heptan entwickelt wird. (kleiner Versuchsofen mit 16 cm langem Reaktionsrohr). Die Wasserstoffzahl des frischen  $ZnO-Cr_2O_3$ -Solvorbon-Kontaktes ( $K_7$ ) war etwa 2800 - 3000, die ausgebrauchter Kontakte etwa 400 - 700, die mit Luft bei  $230 - 250^\circ$  regenerierter Kontakte ca. 2000. Leider fiel aber die anfänglich verhältnismässig gute Aktivität der regenerierten Kontakte im weiteren Verlauf des Versuches erheblich rascher ab als die frischer Kontakte.

Da also die Regenerierung sehr oft durchzuführen wäre, musste versucht werden, bei der gleichen Temperatur zu regenerieren, bei der auch die Reaktion stattfindet. Dies gelang durch die Anwendung von Unterdruck und Verdünnung des  $O_2$ -Gehaltes des Regeneriergases (Luft-Stickstoff-Mischung). In Abb.2) sind für ausgebrauchte Zinkchromatkontakte die Angaben über "g/h Abbrand" in Abhängigkeit vom  $O_2$ -Gehalt des verwendeten Gases aufgetragen. Die Temperaturen betragen  $450 - 460^\circ$ , der Druck war 35 - 40 mm Hg. Die Zeitdauer der Regenerierung richtet sich nach der Beladung der Kontakte mit kohlenstoffhaltigen Produkten. Sie betrug z.B. bei den Versuchen  $R_{33}$  und  $R_{35}$  je 3 Stunden.

Wie aber Abb.3 zeigt, in der 2 Versuchereihen mit  $ZnO-Cr_2O_3$ -Kontakt ( $K_7$ ) dargestellt sind, ist der Erfolg der Regenerierungen sehr klein. Es wurde zwar bei den Regenerierungen durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen nennenswert jeweils die vorher in der Reaktionsperiode abgeschiedene Kohlenstoffschicht abgebrannt, die Aktivität ist auch nach der Regenerierung anfänglich etwas aufgebessert, im grossen und ganzen ergibt sich jedoch das normale Bild des Abfalles der Kontaktaktivität. Deutlich zeigt das auch Abb.4). Die beiden dort eingetragenen Versuche  $H_{151}$  und  $H_{152}$  wurden mit dem Kontakt  $K_{64}$  gefahren, der zur innigeren Durchmischung des  $Cr_2O_3$  mit der Aktivkohle durch Tränkung der Kohle im Vakuum mit Chromsalslösung hergestellt worden war. Bei Versuch  $H_{151}$  wurde nach je 10 - 12 Reaktionsstunden 1/2 Stunde Regenerierung im Reaktionsrohr bei 30 mm Hg mit einer entsprechenden Menge Luft- $H_2$ -Mischung (1:2) vorgenommen. Wie sich später beim Ausbauen des Kontaktes zeigte, waren hierbei aber nur die ersten 5 - 10 cm der Kontaktschicht angegriffen worden. Hier war die Kohle unter Zurücklassung eines  $Cr_2O_3$ -skelettes restlos verbrannt.

Der Versuch H<sub>151</sub> gibt daher wohl den normalen Aktivitätsabfall des Kontaktes K<sub>64</sub> wieder. Bei Versuch H<sub>152</sub> wurde der Kontakt nun alle 10 Stunden ausgebaut und im oben beschriebenen Regenerierofen bei 35 - 40 mm Hg mit 100 l/h Luft-N<sub>2</sub>-Mischung (1:2) bei 450 - 460° je etwa eine Stunde regeneriert. Die abgebrannten Mengen waren immer etwa doppelt so gross als die in der Reaktionszeit abgeschiedenen Kohlenstoffhaltigen Produkte. Die Schüttgewichte der Kontakte waren vor der Regenerierung etwa 0,42 - 0,43, nach der Regenerierung etwa 0,39 - 0,40. Da der Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator nicht nur an der Oberfläche der Kohleteilchen sass, sondern, wie die Skelette von Versuch H<sub>151</sub> zeigten, innig mit der Kohle vermischt waren, hätte das etwas zu starke Abbrennen nicht schaden können. Die Dichte-Zeitkurve des Versuches H<sub>152</sub> in Abb.4 zeigt jedoch, dass trotz anfänglich kleiner Spitzen gleich nach der Regenerierung das Gesamtbild sich mit dem des nicht regenerierten Kontaktes von Versuch H<sub>151</sub> deckt.

Auch eine noch öfter durchgeführte Regenerierung hatte kein besseres Ergebnis. In Abb.5 ist die Dichte-Zeitkurve von Versuch H<sub>161</sub> aufgetragen, bei dem der durch Vakuumtränkung von Solvorbon-Kohle mit Zinkchromat hergestellte Kontakt (K<sub>7a</sub>) alle 5 Stunden ausgebaut und regeneriert wurde.

Eine Erklärung für das Versagen der Regenerierungen kann nicht gegeben werden. Vielleicht findet, gerade bei den Regenerierungen bei 450°, doch eine örtlich begrenzte, sehr starke Überhitzung statt, die Schädigungen des Katalysators bewirkt. Vielleicht aber brennen auch bei der Regenerierung im wesentlichen gerade nur aktive Stellen des Kohlekontaktes ab u. die inaktiven, neu gebildeten kohlenstoffhaltigen Abscheidungen bleiben bestehen.

Diese letztere Ansicht scheint durch den Versuch H<sub>155</sub> bestätigt zu werden. Der zu diesem Versuch verwendete Kontakt war ein Kieselgur-Solvorbonkohle-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontakt mit einem Verhältnis von Kieselgur:Aktivkohle von 5:1. Er wurde bei 450° mit Luft-N<sub>2</sub>-Mischung in derselben Weise wie ein A-Kohlekontakt regeneriert. Wie Abb.6 veranschaulicht, hatten die ersten Regenerierungen einen recht schönen Erfolg, da hier durch das Fehlen grösserer Aktivkohlemengen auf der Kontaktfläche wohl in der Hauptsache zunächst die auf der Kontaktfläche abgelagerten kohlenstoffhaltigen Zersetzungsprodukte abgebrannt

wurden und die Katalysatoroberfläche so wieder frei wurde. In dem Masse aber wie durch wiederholte Regenerierungen auch die im Innern des Kontaktes befindliche Aktivkohle herausgebrannt wurde, erlahmte die Kontaktaktivität. ( Vgl. dazu Tabelle 1 ! )

### B. Ausgangsprodukte: Octan u. Nonan.

Die ersten Versuche zur Aromatisierung von Octan u. Nonan wurden mit Aktivkohlekontakten (  $K_7$  ) durchgeführt. Aus Ausgangsprodukte dienten verhältnismässig scharf geschnittene A-Kohlebenzinfractionen, die s.F. vorher über Fischer-Kontakt hydriert worden waren. Abb.7 zeigt die Siedeanalyse einer hydrierten Ok-tanfraktion, die anscheinend noch Anteile von Isnonan enthielt. In Abb.8 ist die Analyse eines bei der Aromatisierung dieses Oktans anfallenden Flüssigproduktes dargestellt. Da die Siedeanalyse in der kleinen Jantsenkolonne ausgeführt wurde, ist keine scharfe Trennung erfolgt. Man erkennt jedoch deutlich das Vorhandensein der Xylofraktion und einer allerdings nicht stark ausgeprägten Toluolfraktion.

Zur Aromatisierung eignen sich in gleicher Weise die hydrierte als auch die nicht hydrierte Oktanfraktion des A-Kohlebensins. Tabelle 2 bringt eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse. Man erreicht ein Verhältnis von Aromaten:Gas bei den umgewandelten Produkten von etwa 75:25. Bei der Berechnung dieser Zahlen sind allerdings die durch Bildung kohlenstoffhaltiger Produkte auf der Kontaktfläche verursachten Verluste sowie die ungeklärten Verluste nicht berücksichtigt. Dass die Abscheidung dieser Produkte stärker erfolgte als bei den Heptanversuchen, erkennt man an dem im Vergleich zu den Heptanversuchen erheblich stärkeren Absinken der Kontaktwirksamkeit. (Vgl. die Dichte-Zeitkurven der Abb. 9 und 4! ).

Noch schneller erlahmt die Kontaktaktivität beim Durchsatz von Nonanfraktion. Aus Abb.10 sind die Dichte-Zeitkurven von 2 Nonanversuchen, aus Tabelle 2 die dazu gehörigen Versuchsergebnisse ersichtlich. Auch hier ist anscheinend kein grosser Einfluss des Olefingehaltes der verwendeten Ausgangsstoffe vorhanden. In den Abb.11 und 12 sind Analysen des Ausgangsmaterials und des aromatisierten Produktes dargestellt. Wie aus der von Dipl.Ing.Scheibe durchgeführten genaueren Untersuchung des letzteren Produktes hervorgeht, enthält dies etwa 4 % Toluol, 5 %

Xylole und Aethylbenzol und 23% Propylbenzol und Äthyltoluol.-

## II. Versuche mit A-kohlefreien Katalysatoren.

### A. Ausgangsprodukt: Heptan u. Hepten.

Im ersten Bericht war schon die Vermutung ausgesprochen worden, dass das Versagen der Kontakte mit anderen Trägermaterialien als Aktivkohle auf die Wahl des Ausgangsproduktes zurückzuführen wäre. Die damaligen Versuche mit A-kohlefreien Kontakten waren alle mit Hepten durchgeführt worden. Es hatten sich dabei gelbgefärbte Flüssigprodukte von verhältnismässig hoher Dichte gebildet. Wie die Siedeanalysen jedoch gezeigt hatten, war die Dichtserhöhung zum überwiegenden Teil nicht durch die Bildung von Toluol bedingt, sondern durch das Entstehen hochsiedender, verharzender Stoffe. Alle damals untersuchten Trägermassen: Bimsstein, Silicagel, Kieselgur, Granusil, Ton, Sterohamol hatten dasselbe Resultat. Ein Versuch mit einem aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ohne Trägermaterial bestehenden Kontakt gab überraschenderweise heraus, er ergab ein Flüssigprodukt mit 18 % Toluol, das nur sehr wenig von den verhandenen Substanzen enthielt. Das zeigte, dass die Trägermassen wie Bimsstein, Granusil usw. auf das verwendete Hepten in irgend einer Weise, vielleicht polymerisierend, einwirkten und dass das im Vergleich zu den Aktivkohleträgermassen sehr schlechte Arbeiten dieser Materialien nicht nur durch die schlechtere Adsorptionskraft als vielmehr auch durch störende Nebeneinwirkungen dieser Trägermassen auf das damals als Ausgangsprodukt verwendete Hepten bedingt war. Einen Beweis hierfür brachten Versuche mit denselben Kontakten, die nicht mit Hepten sondern mit Heptan gefahren wurden. Es wurden dabei völlig farblose Flüssigprodukte erhalten, die

beim  $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ -Silicagel-Kontakt etwa 5 Vol% Toluol,  
beim  $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ -Kieselgur-Kontakt etwa 10 " Toluol  
u. beim  $\gamma\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Kieselgur-Kontakt etwa 20 " Toluol  
enthielten. Wurden die Versuche auf Hepten umgestellt, so vielen sofort wieder grüne Produkte der gleichen Zusammensetzung an, wie sie im ersten Bericht beschrieben worden sind.

Alle diese  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Fällungskontakte auf A-Kohlefreien Trägermassen haben jedoch einen grossen Mangel, sie lassen sich nicht mit Luft regenerieren. So ergab ein  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Kiesel-

gur-Kontakt mit Heptan beim Versuch H<sub>99</sub> in den ersten 5 Stunden z.B. ein Flüssigprodukt mit 30 - 35 Vol% Toluol, nach der dann erfolgten Luftregenerierung ein Flüssigprodukt mit 3 Vol% Toluol. Auch eine Regenerierung mit Luft-N<sub>2</sub>-Mischung oder mit nitrosen Gasen führte nicht zum Ziel.

Ganz anders verhielten sich in dieser Beziehung die Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zersetzungskontakte. So war z.B. ein durch Zersetzen von Chromnitrat auf Bimsstein dargestellter Kontakt bei etwa stündlicher Luftregenerierung 1 Monat lang ohne die geringste Einbuße seiner Aktivität in Betrieb. Durch verschiedene Versuche mit diesem Kontakt u. Heptan als Einsatzprodukt wurden die günstigsten Bedingungen festgestellt, in welchen Abständen und in welcher Weise die Regenerierungen durchgeführt werden müssen. In Abb. 13 sind die Dichte-Zeitkurve und die Endgaskurve vom Versuch H<sub>102</sub> dargestellt. Bei diesem Versuch betrug die Reaktionszeit je 3 Stunden, die Regenerierzeit je 2 Stunden, und zwar wie folgt gegliedert:

bei einem Kontaktraum von 300 cm<sup>3</sup>

10' N<sub>2</sub> 5 l  
60' Luft ca. 60 l  
10' N<sub>2</sub> 5 l  
40' H<sub>2</sub> ca. 30 l.

Man sieht, dass das Dichtemaximum meist erst in der zweiten Reaktionsstunde lag. Aus dem Kurvenverlauf der Perioden 6 u. 7, bei denen nach der Luftbehandlung kein Wasserstoff durchgegeben wurde, ist ersichtlich, dass die der Luftregenerierung nachfolgende Wasserstoffbehandlung erforderlich ist. Beim Versuch H<sub>103</sub> wurde nach je 2 Reaktionsstunden 1 Stunde Regenerierung nach folgendem Schema eingeschaltet:

5' N<sub>2</sub> 5 l  
35' Luft 30 l  
5' N<sub>2</sub> 5 l  
15' H<sub>2</sub> 25 l

Wie Abb. 14 zeigt, ist jetzt die Umsetzung in der zweiten Stunde immer schlechter als in der ersten Stunde. Bei stündlicher Regenerierung liegt die Maximalumsetzung in der 2. bis 3. Viertelstunde, wie aus Figur 15 zu erkennen ist, in der die pro 15 Minuten anfallende Endgasmenge, die bei dem verwendeten Kontakt K<sub>53</sub> der erzielten Dichteerhöhung genau proportional ist, eingetragen ist. Bricht man die Reaktionsstunde daher



schon nach 45 Minuten ab, so vermeidet man die tiefen Abfälle der Endgas- u. somit der Dichtekurve und erzielt ein noch besseres Gesamtergebnis. Diese Verkürzung der Reaktionszeit war tragbar, da sich gleichzeitig auch eine Verringerung der Regenerierdauer ermöglichen liess, und zwar bis auf folgende Bedingungen:

2' N<sub>2</sub> 5 l  
10' Luft 25 l  
2' N<sub>2</sub> 5 l  
5' H<sub>2</sub> 15 l

Eine weitere Verkürzung wurde beim Kontakt K<sub>53</sub> nicht durchgeführt. Es wurde aber festgestellt, dass durch zu lange Luftbehandlung die Kontaktaktivität leidet. Der Kontakt braucht dann vor allem eine längere Zeit, ehe er wieder die Höchstausbeute ergibt. (Vgl. Versuch H<sub>102</sub>, bei dem bei 60 Minuten dauernder Luftbehandlung das Maximum der Umsetzung erst in der zweiten Reaktionsstunde eintrat!)

Man wird also beim Einsatz von Heptan mit etwa 15 - 20 Minuten Regenerierdauer auskommen können. Das bedeutet aber bei einer Reaktionsdauer von 45 bzw. 60 Minuten ein Verhältnis von Regenerierung : Reaktion von ungefähr 1:3.

Wie später dargelegt, können diese mit K<sub>53</sub> und Heptan festgelegten Regenerierungsbedingungen für andere Kontakte und Ausgangsprodukte nicht als Norm angenommen werden.

Nicht alle Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zersetzungskontakte ergaben mit Heptan die guten Umsätze und farblose Flüssigprodukte wie der auf Bimsstein aufgetragene Kontakt. So fielen z.B. bei einem Granusilzersetzungskontakt stark gelbgefärbte, unangenehm riechende Flüssigkeiten mit nur wenig erhöhter Dichte an. Ein Bauxitzersetzungskontakt ergab ebenfalls Produkte mit nur höchstens 20 Vol% Toluol u. gleichzeitig merkwürdigerweise eine erhebliche Wasserbildung. Der Bimssteinzersetzungskontakt lieferte dagegen in allen Fällen mit Heptan praktisch farblose Flüssigprodukte. Die erzielte Dichteerhöhung war allerdings bei sonst gleichen Versuchsbedingungen nicht reproduzierbar. Derselbe Kontakt aus derselben Flasche ergab bei einem Versuch Flüssigkeiten mit 25 Vol% Toluol, bei einem anderen Versuch Flüssigkeiten mit 50 Vol% Toluol, ~~bei diesen anderen Versuchen~~. Dies unterschiedliche Verhalten konnte nicht geklärt werden. Entscheidende Bedeutung für die Güte einer Ofenfüllung haben die Aufheizbedingungen. In einigen Fällen versagte z.B. der Kontakt vollkommen. Dann

war entweder das frischgefüllte Kontaktrohr in einen noch zu heissen Ofen eingeschoben worden oder aber der Kontakt war bei Reaktionstemperatur zu lange ( 1 - 2 Stunden ) mit  $H_2$  oder  $N_2$  behandelt worden. Die in Tabelle 3 zusammengestellten Versuche <sup>mit</sup> auf dem Bimssteinsersatzkontakt  $K_{53}$  und Heptan als Ausgangsprodukt zeigen daher verschiedene Ergebnisse. Deshalb sind in der Tabelle die einzelnen Kontaktfüllungen durch Indices bezeichnet. Bei sonst gleichen Bedingungen ergaben Versuche mit diesen verschiedenen Kontaktfüllungen z.B. folgende Werte:

Kontaktfüllung	Vol% Toluol im Flüssigprodukt
$K_{53a}$	14
$K_{53b}$	26
$K_{53c}$	40
$K_{53d}$	33
$K_{53e}$	50

Der Einfluss der Reaktionszeit ist aus den Daten der Versuche  $H_{162}$ ,  $H_{192}$  und  $H_{186}$  zu erkennen:

Versuch Nr.	Reaktionszeit in Min.	Vol% Toluol im Flüssigprodukt
$H_{162}$	60	50
$H_{192}$	45	54
$H_{186}$	30	58

Bei zweimaligen Durchsatz des Flüssigproduktes erhöht sich der Toluolgehalt von 47 Vol% auf 68 Vol% ( Vgl.  $H_{168}$ ,  $H_{170}$  ).

Die Bedeutung der Aufenthaltszeit bzw. der Einsatzmenge ergibt sich aus den Resultaten der Versuche  $H_{192}$ ,  $H_{172}$  und  $H_{174}$ .

Versuch Nr.	cm <sup>3</sup> /h Ein-satz	Vol% Toluol im Flüssigprodukt	Gew% Toluol bei den umgew. Prod.	g Toluol/h / 300 cm <sup>3</sup> Kontakt
H <sub>192</sub>	28	54	80	10
H <sub>172</sub>	40	38	81	11
H <sub>174</sub>	56	32	78	13

Die Toluolgehalte der Flüssigkeiten fallen ab, die pro Stunde von 300 cm<sup>3</sup> Kontakt erzeugte Toluolmenge steigt dagegen an. Das Verhältnis Aromaten:Gas bleibt bei Verminderung des Einsatzes praktisch konstant.

Bezüglich der Verluste sei auf die Ausführungen im Abschnitt II E verwiesen.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass man mit dem Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bimssteinzersetzungskontakt K<sub>53</sub> und Heptan als Ausgangsprodukt bestenfalls - ohne Berücksichtigung der Verluste - etwa folgende Werte erhält:

bei 300 cm<sup>3</sup> Kontaktraum, einen Einsatz von 28 cm<sup>3</sup>/h, 480°, stündlicher Regenerierung und einmaligem Durchsatz ein Endgas mit 90 - 95 Vol% H<sub>2</sub>,

ein Flüssigprodukt mit ca. 50 Vol% Toluol,

eine ~~Endgas/Flüssigausbeute~~ Ausbeute von ca. 90 Gew%

bei restloser Umsetzung etwa 80 Gew% Toluol u. 20 Gew% Gas,

bei einmaligem Durchsatz einen Ertrag von ca. 50 Gew% Toluol,

bezogen auf das eingesetzte Heptan.

Das anfallende Flüssigprodukt ist farblos. Es enthält, wie die Siedeanalysen zeigten, neben Heptan, Hepten, Toluol und kleinen Anteilen leichtsiedender Stoffe unter 1% verharzende, hochsiedende Anteile. ( Vgl. Abb. 16 ).

Leider war der Kontakt K<sub>53</sub> nicht in gleicher Weise für die Aromatisierung von Olefinkohlenwasserstoffen geeignet. Wie bei den Fällungskontakten wurden ~~eben~~ jetzt wieder beim Einsatz von Hepten grüngelbe, unangenehm stinkende Flüssigprodukte erhalten, die in ihrer Zusammensetzung, wie Abb. 17 veranschaulicht, den früher erhaltenen Produkten genau entsprechen. (Umlagerung des 1-Heptens in 3-Hepten, keine ausgeprägte Toluolfraction, statt dessen hochsiedende, stark ungesättigte, verharzende Stoffe).

In Tabelle 4 sind die Versuche mit K<sub>53</sub> 11-Hepten, bzw. Hepten-Heptangemischen zusammengestellt. Durch Veränderung der Temperatur oder der Aufenthaltszeit z.B. durch Zugabe von

H<sub>2</sub>-Trägergas ist die Umsetzung nicht zu beeinflussen (vgl. H<sub>175</sub>, 177, 178, 209, 211). In allen Fällen wirkt scheinbar das Bimssteinmaterial stark polymerisierend auf die Olefinkohlenwasserstoffe ein. Beim Versuch H<sub>191</sub> wurde als Ausgangsprodukt ein bei 400° über Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Aktivkohlearomatisierungskontakt teilweise hydriertes Hepten verwendet. Das auch hier negative Ergebnis ist auf Grund der Resultate der Versuche H<sub>200, 202, 204, 205</sub> zu verstehen. Diese Versuche zeigten nämlich, dass selbst verhältnismäßig kleine Mengen Hepten neben Heptan den Reaktionsverlauf empfindlich stören. Ein Gemisch aus 90% Heptan und 10% Hepten verhält sich schon ähnlich wie reines Hepten. Interessant ist auch das Ergebnis von Versuch H<sub>199</sub> bei dem ein über Fischerkontakt in der Gasphase hydriertes Hepten eingesetzt wurde, das zwar weitgehend gesättigt war, aber, wie Abb. 18 zeigt, neben Heptan vor allem bei 90 - 98° Fraktionen enthält, die nach Jodzahl und Dichte als Isoheptane anzusehen sind. Auch in diesem Falle versagte der Kontakt K<sub>53</sub> vollständig.

Ein ähnliches Verhalten zeigte der Kontakt K<sub>82</sub> ein auf Bimsstein durch Zersetzen von Ammonchromat dargestellter Katalysator, der mit Heptan noch bessere Umsätze ergab als K<sub>53</sub> mit der Isoverbindungen enthaltenden Fraktion 90 - 98° aber ebenfalls schlechter arbeitete (vgl. Tab. 5).

Mit K<sub>82</sub> u. Heptan ergaben sich - wiederum ohne Berücksichtigung der Verluste, folgende Werte:

bei 300 cm<sup>3</sup> Kontaktraum, einem Einsatz von 28 cm<sup>3</sup>/h, 480°,

stündlicher Regenerierung und einmaligem Durchsatz

ein Endgas mit ca. 95 Vol% H<sub>2</sub>

ein farbloses Flüssigprodukt mit ca. 85 Vol% Toluol

eine Flüssigausbeute von ca. 87 Gew.%

bei restloser Umsetzung etwa 85 Gew.% Toluol u. 15 Gew% Gas

Bei einmaligem Durchsatz ein Ertrag von ca. 75 Gew% Toluol bezogen auf eingesetztes Heptan.

Wie ein Kurzversuch zeigte, war der Kontakt K<sub>82</sub> wie der Kontakt K<sub>53</sub> zur Umsetzung von Hepten nicht brauchbar, es fielen dieselben grüngefärbten Flüssigprodukte an.

Auf Grund einiger Literaturstellen, in denen siliciumhaltige Massen speziell als zur Polymerisation von Olefin-

kohlenwasserstoffen geeignete Katalysatoren beschrieben worden waren, entschlossen wir uns, auf siliciumhaltige Trägermaterialien zu verzichten, um so vielleicht auch Kontakte zu finden, die zur Aromatisierung von Olefinkohlenwasserstoffen geeignet seien. Wir wählten als Trägermasse MgO, das durch Calcinieren aus Magnesit hergestellt wurde. ( Vgl. Bericht von Dr. Rottig über die Herstellung der Kontakte ). In der Tat hatte ein aus Chromnitrat dargestellter Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Zersetzungskontakt ( K<sub>84</sub> ) nicht die unangenehme, polymerisierende Wirkung auf Olefinkohlenwasserstoffe. Das beim Einsatz von Hepten anfallende Flüssigprodukt war wie die beim Durchsatz von Heptan erhaltenen Produkte vollkommen klar und farblos.

Die mit diesem Kontakt erzielten Ausbeuten waren allerdings zunächst noch recht schlecht. Besonders bemerkenswert war die beobachtete starke Crackung. So enthielt das Endgas sowohl die Verwendung von Heptan als auch von Hepten nur etwa 70 Vol% H<sub>2</sub>. Entsprechend war das Toluol: Gasverhältnis bei den umgewandelten Produkten nur etwa 50:50. Als Grund für dieses Verhalten wurde die zu geringe Bedeckung der MgO-Stücke mit Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator erkannt. Die anfangs auf der Oberfläche haftende Oxydschicht fiel schon beim Einfüllen des Kontaktes zum grossen Teil ab und die zurückbleibenden, nur wenig Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthaltenden Stücke bewirkten dann die starke Crackung. Es gelang aber schliesslich, Kontakte herzustellen, die ca. 30 Gew.% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthielten. Als besonders gut erwies sich ein durch Zersetzen von Ammonchromat auf MgO hergestellter Kontakt ( K<sub>87</sub> ).

In Tab. 6 sind die mit MgO-Zersetzungskontakten durchgeführten Versuche zusammengestellt. Die mit Heptan erzielten Umsätze erreichen selbst bei 500° nicht die guten Werte wie bei den Versuchen mit Ammonchromat-Bimssteinkontakt bei 480°. Als Folge der höheren Versuchstemperatur tritt eine stärkere Crackung ein, das Toluol-Gasverhältnis bei den umgewandelten Produkten liegt statt bei 80 : 20 bei 75 : 25, das Endgas enthält statt 90 - 95 Vol% H<sub>2</sub> nur 85 - 90 Vol% H<sub>2</sub>.

Bezüglich der Verluste vgl. die Ausführungen in Abschnitt II<sub>E</sub>.

Ohne Berücksichtigung der Verluste ergeben sich



bestenfalls etwa folgende Werte:

bei  $300 \text{ cm}^3$  Kontaktraum, einem Einsatz von  $40 \text{ cm}^3/\text{h}$ ,  $500^\circ$ ,  
stündlicher Regenerierung und einmaligem Durchsatz

ein Endgas mit 85 - 90 Vol%  $\text{H}_2$

ein farbloses Flüssigprodukt mit ca. 60 Vol% Toluol,

eine Flüssigausbeute von ca. 80 Gew%

bei restloser Umsetzung etwa 74 Gew% Toluol und 26 Gew% Gas

bei einmaligem Durchsatz ein Ertrag von ca. 54 Gew% Toluol,  
bezogen auf eingesetztes Heptan.

Die Umsetzung von Hepten geht jetzt - wie früher bei den  
A-Kohlekontakten ( vgl. 1. Bericht ) - besser als die von Heptan.

Bei  $300 \text{ cm}^3$  Kontaktraum, einem Einsatz von  $28 \text{ cm}^3/\text{h}$ ,  $480^\circ$ ,  
stündlicher Regenerierung und einmaligem Durchsatz werden -

ohne Berücksichtigung der Verluste - bestenfalls erhalten;

ein Endgas mit 90 - 95 Vol%  $\text{H}_2$ ,

ein farbloses Flüssigprodukt mit ca. 85 Vol% Toluol,

eine Flüssigausbeute von ca. 85 Gew%,

bei restloser Umsetzung etwa 80 - 85% Toluol und 20 - 15 Gew.%  
Gas,

bei einmaligem Durchsatz ein Ertrag von ca. 73 Gew% Toluol, be-  
zogen auf eingesetztes Heptan.

Bemerkenswert ist die wie bei A-Kohle-Kontakten gleich-  
zeitig mit der Aromatisierung verlaufende Hydrierung. Die Jod-  
zahl fällt von 250 auf 10.

Selbst breiter geschnittene Heptenfraktion mit dem Siede-  
bereich  $90 - 98^\circ$  lässt sich noch recht gut aromatisieren, das  
dort anfallende Flüssigprodukt enthält etwa 65 Vol% Toluol.

Bei den Versuchen mit  $\text{MgO}$ -Kontakten wurden zunächst die  
mit dem Bimssteinkontakt festgelegten Regenerierbedingungen  
übernommen, also 45 bzw. 60 Minuten Reaktion u. ca. 15 bis 20  
Minuten Regenerierung ( 10 Minuten Luftbehandlung ). Es erwies  
sich jedoch, dass beim Einsatz von Heptan die stündliche Regene-  
rierung nicht notwendig war. Die Endgasmenge zeigte selbst nach  
1,5 Stunden keinen Abfall, der  $\text{H}_2$ -Gehalt der in jeweils 15 Minu-  
ten gezogenen Gasproben und die Dichte der pro 15 Minuten an-  
fallenden Flüssigprodukte stiegen sogar noch etwas an. Man wird  
also die Reaktionszeit vielleicht auf 2 Stunden verlängern kön-  
nen. Die 10 Minuten dauernde Luftbehandlung ist reichlich bemeh-  
sen. Der  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Regeneriergases ist schon nach 6 Minu-  
ten unter 1% gesunken. Bei Verringerung der Regenerierzeit viel-  
leicht auf 20 Minuten und ~~Verlängerung~~ Verlängerung der Reaktionszeit auf

etwa 2 Stunden würde sich dann ein Verhältnis von Regenerierung : Reaktion von etwa 1 : 12 ergeben.

B. Ausgangsprodukte: Octan u. Octan-Octenfraktionen.

Die Bedeutung des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -MgO-Kontakte ergab sich besonders bei den Versuchen zur Aromatisierung von Octan, Nonen und grösseren Fraktionen des A-Kohlebensins, denn der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Bimssteinkontakt brauchte ja nicht nur praktisch olefinfreie Produkte - die Herstellung solcher Stoffe wäre durch entsprechende vorherige Hydrierung möglich gewesen - , sondern war auch gegenüber geringen Beimengungen anderer gesättigter Stoffe (Isoparaffine ? ), die bei der Hydrierung neben den normalen Kohlenwasserstoffen entstanden, sehr empfindlich. Mit dem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -MgO-Kontakt dagegen war es jetzt möglich, auch ganz oder teilweise ungesättigte Octan- oder Nonanfraktionen, ja sogar breiter geschnittene A-Kohlebensinfraktionen mit allen darin enthaltenen Kohlenwasserstoffarten mit guter Ausbeute zu aromatisieren.

Eine Zusammenfassung der mit den beiden Bimsstein-Kontakten  $\text{K}_{53}$  und  $\text{K}_{92}$  und mit dem MgO-Kontakt  $\text{K}_{87}$  durchgeführten Versuche zur Aromatisierung von Octan und von Octan-Octenfraktionen bringt Tabelle 7. Die in der Tabelle angegebenen Zahlen über den Aromatengehalt der Flüssigprodukte sind z.T. aus Dichte- und Siedekurven von Destillationen berechnet, z.T. auf Grund der Gesamtdichte und Jodzahl geschätzt. Wie bei den Heptanversuchen waren die mit verschiedenen Kontaktfüllungen von  $\text{K}_{53}$  bei gleichartigem Ausgangsprodukt erzielten Ausbeuten recht verschieden:

Versuchs Nr.	Kontaktfüllung	Vol% Aromaten in den Flüssigprodukten
H <sub>106</sub>	$\text{K}_{53b}$	15
H <sub>127</sub>	$\text{K}_{53d}$	20
H <sub>187</sub>	$\text{K}_{53e}$	30

Mit reiner Octanfraktion (  $125 - 126^\circ$  ) gaben die beiden Bimssteinkontakte Umsätze, die nur wenig schlechter waren als die mit reinem Heptan erhaltenen Werte.

I. Aus Chromnitrat hergestellter Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bimsstein-  
Kontakt K<sub>53</sub>:

Bei 300 cm<sup>3</sup> Kontaktraum, einem Einsatz von 28 cm<sup>3</sup>/h, 480°,  
halbstündlicher Regenerierung und einmaligen Durchsatz - ohne  
Berücksichtigung der Verluste -  
ein Endgas mit ca. 85 Vol% H<sub>2</sub>,  
ein farbloses Flüssigprodukt mit ca. 50 Vol% Aromaten,  
eine Flüssigausbute von ca. 84 Gew%,  
bei restloser Umsetzung etwa 74 Gew.% Aromaten und 26 Gew.% Gas,  
bei einmaligem Durchsatz ein Ertrag von ca. 46 Gew% Aromaten,  
bezogen auf eingesetztes Octan.

II. Aus Ammonchromat hergestellter Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bimssteinkontakt K<sub>82</sub>:

Bei 300 cm<sup>3</sup> Kontaktraum, einem Einsatz von 28 cm<sup>3</sup>/h, 480°,  
stündlicher Regenerierung und einmaligem Durchsatz - ohne Be-  
rücksichtigung der Verluste  
ein Endgas mit ca. 85 Vol% H<sub>2</sub>,  
ein farbloses Flüssigprodukt mit ca. 60 Vol% Aromaten,  
eine Flüssigausbute ca. 82 Gew%  
bei restloser Umsetzung etwa 79 Gew% Aromaten u. 26 Gew.% Gas,  
bei einmaligem Durchsatz ein Ertrag von ca. 53 Gew% Aromaten,  
bezogen auf eingesetztes Octan.

Beim Einsatz breiterer Fraktionen, z.B. der hydrierten  
Fraktion 120 - 130°, fallen die Ausbeuten:

Vers.Nr.	Kontakt Nr.	Ausgangsprodukt	Vol% Aromaten in den Flüssigprodukt.
H <sub>180</sub>	K <sub>53e</sub>	125-126° J.Z.0.	50
H <sub>187</sub>	"	120-130° J.Z.1	30
H <sub>228</sub>	K <sub>82</sub>	125-126° H.Z.0.	60
H <sub>229</sub>	"	120-130° J.Z.0	20

Noch schlechter wird der Umsatz bei Verwendung von olefinhalti-  
gen Fraktionen. Der MgO-Kontakt jedoch gibt auch hier gute Werte:

Vers.Nr.	Kontakt Nr.	Ausgangsprodukt	Vol% Aromaten in den Flüssigprodukten
H <sub>193</sub>	K <sub>530</sub>	120-130° J.Z.52	16
H <sub>241</sub>	K <sub>87</sub>	120-130° J.Z.52	42

Bei den Octanversuchen wurde etwa in derselben Weise regeneriert wie bei den Heptanversuchen. Beim Kontakt K<sub>53</sub> zeigte sich, dass der Abfall der Aktivität beim Einsatz von Octan stärker ausgeprägt war als bei Verwendung von Heptan. Ein Vergleich der Abb. 19 mit Abb. 15 zeigt z.B., dass schon <sup>in</sup> der 3. Viertelstunde einer Reaktionsstunde die Endgasmenge hier sehr klein war. Die Reaktionszeit wurde daher in den späteren Versuchen mit K<sub>53</sub> auf 30' verkürzt.

Bei den Versuchen mit dem Kontakt K<sub>87</sub> betrug die Reaktionszeit 45 Minuten. Die viertelstündlich gezogenen Endgasproben gaben folgendes Bild:

	Vol%			Vol%		
	H <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>
nach 15 Minuten	83	5	12	86	4	10
" 30 "	74	8	17	78	6	15
" 45 "	70	10	19	75	9	16

Auch hier konnte also im Gegensatz zu den Heptanversuchen ein starker Abfall der Aromatisierungsaktivität ( d.h. also eine Abnahme der H<sub>2</sub>-Entwicklung ) beobachtet werden und es dürfte daher zur Erzielung eines besseren Aromaten:Gasverhältnisses zweckmässig sein, die Reaktionsperioden zu verkürzen. Die Luftregenerierung dauerte bei den Versuchen mit K<sub>87</sub> 10 Minuten. Es wurde jedoch festgestellt, dass nach dieser Behandlung noch etwa 10% CO<sub>2</sub> im Regenerierendgas nachzuweisen waren, dass also der Kontakt noch nicht restlos regeneriert war.

#### C. Ausgangsprodukt: Nonan-Nonenfraktion.

Aromatisierungsversuche mit reiner Nonenfraktion wurden nicht durchgeführt. Mit dem Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Kontakt war es möglich, die nicht hydrierte Fraktion 145 - 155° des A-Kohlebensins umzusetzen. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Aus den beiden Versuchen ist recht deutlich der Einfluss der richtigen Bemessung der Regenerier- und Reaktionszeiten zu

erkennen. Beim Versuch H<sub>279</sub> wurde die Reaktion dann abgebrochen, wenn der H<sub>2</sub>-gehalt des Endgases unter 80% sank und die Luftregenerierung solange ausgedehnt, bis der CO<sub>2</sub>-Gehalt des Regenerierendgases unter 5% lag. Es ergeben sich dann folgende Bedingungen:

30 Minuten Reaktion	20 Minuten Regenerierung
	2 Min. N <sub>2</sub>
	8 " Luft
	2 " H <sub>2</sub>
	5 " H <sub>2</sub>

Durch diese Massnahmen konnte das Aromaten:Gasverhältnis bei den umgewandelten Produkten von 56 : 44 auf 73 : 77, die Flüssigausbente trotz gleichzeitiger Steigerung des Aromatengehaltes des Flüssigproduktes von 37 Vol% auf 63 Vol%, von 75 Gew% auf 80 Gew% gesteigert werden. Ohne Berücksichtigung des Verluste können jetzt folgende Werte erreicht werden:

bei 300 cm<sup>3</sup> Kontaktraum, einem Einsatz von 28 cm<sup>3</sup>/h, 480°, halbstündlicher Regenerierung und einmaligem Durchsatz ein Endgas mit ca. 85 Vol% H<sub>2</sub>.

ein fast farbloses Flüssigprodukt mit ca. 63 Vol% Aromaten, eine Flüssigausbente von ca. 80 Gew%

bei restloser Umsetzung etwa 73 Gew.% Aromaten u. 27 Gew% Gas bei einmaligem Durchsatz ein Ertrag von 54 Gew% Aromaten, bezogen auf die eingesetzte Substanzmenge.

#### D. Ausgangsprodukte: breiter geschnittene Benzinfractionen

Bei der Verwendung grösserer Benzinfractionen als Ausgangsprodukte für die Aromatisierungsversuche ist es ohne weiteres nicht mehr möglich, aus Jodzahl- und Dichtebestimmung den Gehalt der anfallenden Flüssigprodukte an aromatischen Kohlenwasserstoffen anzugeben. Analytische Methoden zur Bestimmung der Aromaten z.B. durch kombinierte Jodzahl- und Kattwinkelbestimmung sind, besonders bei hochsiedenden Fraktionen, sehr ungenau. Eine verhältnismässig exakte und sehr einfache Methode, wie man aus Siede- und Dichtekurve und Jodzahl des erhaltenen Flüssigproduktes den Aromatengehalt berechnen KANN? soll im folgenden kurz erläutert werden.

In üblicher Weise werden vom Flüssigprodukt Siede- und Dichtekurven durch Englerdestillation fertiggestellt.

Aus der Siedelage, der Jodzahllkurve für die reinen Olefin-



Kohlenwasserstoffe ( Abb. 20 ) und der Jodzahl des Gesamtproduktes lässt sich der Olefingehalt bestimmen, z.B.

$$\text{Fraktion } 100 - 150 \quad d_{20} = 0,787 \quad \text{Jodzahl } 28$$

Jodzahl der Olefinkohlenwasserstoffe dieses Siedebereichs ca. 225

$$\frac{28}{225} \cdot 100 = \underline{12,5 \text{ Gew.}\% \text{ Olefine}}$$

Die Dichte der Olefine dieser Siedelage ergibt sich aus der entsprechenden Dichte-Siedepunktkurve der reinen n-Olefinkohlenwasserstoffe zu etwa 0,725.

100 g Flüssigprodukt enthalten 12,5 g Olefine

$$\frac{100}{0,787} = 127 \text{ cm}^3 \quad \quad \quad \frac{12,5}{0,725} = 17,3 \text{ cm}^3 \text{ Olefine}$$

Das ist 13,6 Vol% Olefine.

Da es für die weitere Berechnung gleich ist, ob ich einen Wert von 13 % oder 14 % Olefinen einsetze, erübrigt sich die eben beschriebene Umrechnung von Gew% in Vol% Olefine.

Nun zerlegt man die erhaltenen Siedekurven in 20°-Fraktionen, also z.B.

Fraktion 90 - 110°	mittlere Siedelage 100°
" 110 - 130°	" " 120°
" 130 - 150°	" " 140°
usw.	usw.

Aus den Dichte-Siedepunktkurven für die reinen n-Paraffin- und Olefinkohlenwasserstoffe kann man unter Berücksichtigung des oben berechneten Olefingehaltes die Dichte der Aromatenfreien 20°-Fraktionen 90 - 110°, 110 - 130° usw., also die Dichten für die mittlere Siedelage 100°, 120° usw. angeben. Man erkennt aus Abb. 21, dass ein Fehler von einigen Prozent in der Olefinbestimmung keinen Einfluss auf die Dichteberechnung hat, da die Dichteunterschiede zwischen Paraffinen und Monoolefinen sehr klein sind.

Die Vergleichsdichten für die aromatischen Kohlenwasserstoffe ergeben sich aus Abb. 22, in der die besten Literaturwerte aus der Veröffentlichung der U.O.P.C. für die Kohlenwasserstoffe eingetragen sind.

Aus den Dichten für die aromatenfreie und die nur aus Aromaten bestehende 20°-Fraktion und der tatsächlich ermittelten Dichte dieser Fraktion kann man jetzt ohne weiteres den Aromatengehalt dieser Fraktion berechnen. Vereinfacht wird dies durch die graphischen Darstellungen ( Abb. 23 und 24 ), in denen für 4 verschiedene Olefingehalte ( 5, 10, 15 und 20% ) die Dichtelinien für die Frak-

tionen 50 - 70° bis 190 - 210° ausgezogen sind. Man braucht also nur mit den Dichten der einzelnen 20°-Fraktionen des Flüssigproduktes in der dem Olefingehalt des Benzins entsprechenden Kurvenschar der Abb. 23 und 24 den Aromatengehalt dieser Fraktionen abzulesen. Aus Substanzmenge und Aromatengehalt dieser 20°-Fraktionen ergibt sich der absolute Aromatengehalt dieser Einzelfraktionen und durch Addition der Werte der Gesamtgehalt des Flüssigproduktes an Aromaten in Vol%, z.B.

Flüssigprodukt 90 - 210°				Olefingehalt ca. 15 %	
Fraktion	mittl. Siedel.	Vol% Benzin	d <sub>20</sub>	Aromatengehalt	Vol% Aromaten
90-110°	100°	6,4	0,725	20%	1,3
110-130°	120°	18,5	0,748	27%	5,0
130-150°	140°	25,0	0,768	34%	8,5
150-170°	160°	24,2	0,785	41%	9,9
170-190°	180°	16,4	0,790	41%	6,7
190-210°	200°	9,0	0,793	39%	3,5
Rückstand		0,5			34,9

Aromatengehalt des Flüssigproduktes ca. 35 Vol%.

Die Ergebnisse der wichtigsten bisher durchgeführten Versuche zur Aromatisierung breiter geschnittener Benzinfractionen sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Die Versuche hatten mehr aromatisierende Bedeutung. Nachdem durch diese Versuche festgestellt worden war, dass sich mit den neuen Katalysatoren nicht nur reine gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, sondern auch grössere Fraktionen unserer Benzine z.B. mit dem Siedebereich 100 - 200° aromatisieren lassen, können in den zur Zeit laufenden Versuchsreihen die verschiedenen möglichen Variationen wie Temperatur, Einsatzmenge, Dauer der Reaktions- und Regenerierperioden, Siedegrenzen und Gehalt an ungesättigten Bestandteilen des Ausgangsproduktes systematisch untersucht werden. Vor allem wird man, um auf bessere Verhältnisse von Aromaten : Gas zu kommen, die Reaktions- und Regenerierzeiten entsprechend der Siedelage des Ausgangsproduktes verändern müssen. In den meisten Fällen genügen auch für eine ausreichende Oktanzahlverbesserung die geringen Aromatisierungen nicht, wie sie bei den in Tabelle 9 behandelten Versuchen erreicht wurden. Durch Verringerung der Einsatzmenge wird eine Steigerung der Aromatisierung möglich sein. Die Oktanzahlerhöhungen waren daher noch verhältnismässig gering. Mit Berücksichtigung der Verluste wurden bei etwa 80% Flüssigausbente <sup>Durchschnitt</sup> Oktanzahlsteigerungen von ca. 50 Einheiten erzielt.

E. Bestimmung der durch Bildung kohlenstoffhaltiger  
Zersetzungsprodukte bedingten Verluste.

Bei der Auswertung der Versuchsergebnisse wurden die Verlustzahlen nicht berücksichtigt, da sie s.B. bei gleichen Versuchsbedingungen sehr oft ganz verschieden waren. Diese Schwankungen dürften durch apparative Mängel, wie Undichtwerden der verschiedenen Schliffverbindungen, vor allem an der Zulaufburette, zu erklären sein. Es würde daher falsch sein, würde man diese vielleicht zufälligen Verluste ohne weiteres als tatsächliche, durch Zersetzung von Einsatzsubstanz zu kohlenstoffhaltigen Produkten bedingte Verluste einsetzen.

Aus Analyse und Menge des bei der Luftregenerierung anfallenden Erdgases lässt sich eine genauere Bestimmung der Verlustzahlen ableiten. Wäre s.B. das abgeschiedene Zersetzungsprodukt reiner Kohlenstoff, so würde der Luftsauerstoff nach der Gleichung  $C + O_2 \rightarrow CO_2$  vollständig als  $CO_2$  wiedererscheinen und der  $CO_2$ -gehalt des Regenerierendgases wäre zu Anfang der Regenerierung bei restlosem Verbrauch des Sauerstoffs 20%. Ist das Zersetzungsprodukt wasserstoffhaltig, so würde s.B. nach  $4 CH + 5 O_2 \rightarrow 4 CO_2 + 2 H_2O$  der Luftsauerstoff auch zur Wasserbildung herangezogen und der  $CO_2$ -gehalt wäre im  $O_2$ -freien Regenerierendgas nur ca. 17%. Tatsächlich wurde bei allen Regenerierungen sowohl stets eine Wasserbildung beobachtet als auch durchschnittlich ein  $CO_2$ -gehalt des  $O_2$ -freien Gases von ca. 16 - 18% festgestellt. Das würde also bedeuten, dass bei der Aromatisierung eine Zersetzung des Einsatzproduktes zu wasserstoffhaltigen Produkten mit einem C:H-verhältnis von ca. 1:1 eintritt. Es ist nun möglich, aus Gesamtlitersahl und Durchschnittskohlensäuregehalt des Regenerierendgases die abgebrannte CH-menge zu berechnen. Bei den in letzter Zeit durchgeführten Versuchen wurden nach dieser Methode die durch Bildung von Zersetzungsprodukten bedingten Verluste bestimmt.

In den beiden Abbildungen 25 und 26 sind die üblichen Verlustzahlen und mit roter Markierung die nach der neuen Methode ermittelten Verluste bei Versuchen mit verschiedenen Ausgangsprodukten in Abhängigkeit vom Aromatengehalt der Flüssigprodukte aufgetragen. Die ausgezogenen Kurven passen sich den eingezeichneten Punkten verhältnismäßig gut an, wenn man die Unsicherheit der Verlustwerte berücksichtigt.

Diese Kurven sind nach der Gleichung:

$$\text{Gew\% Verlust} = f \cdot (C_A)^2,$$

in der  $C_A$  die Konzentration der Aromaten im Flüssigprodukt bedeutet, berechnet, wobei für den Faktor  $f$  die Werte 20, 25, 80 und 100 eingesetzt wurden. Eine Erklärung für diese Beziehung würde die Vorstellung bieten, dass die auf der Kontaktfläche abge-  
schiedenen Produkte durch eine Zerstörung oder Umwandlung der ge-  
bildeten Aromaten entstehen und dass die Menge dieser Produkte  
abhängig ist von der Konzentration und der Aufenthaltszeit der  
Aromaten im Kontaktraum. Da nämlich die Konzentration der Aro-  
maten proportional der Aufenthaltszeit der umzuwandelnden Produk-  
te im Kontaktrohr ist, ergibt sich eine quadratische Abhängig-  
keit von der Konzentration der Aromaten. Der Faktor  $f$ , der, wie  
die Abbildungen zeigen, verschiedene Werte annimmt, würde dann  
im wesentlichen die verschiedene Stabilität der gebildeten Aro-  
maten, wie Benzol, Propylbenzol, Butylbenzol usw. berücksichti-  
gen. Daneben würden natürlich die speziellen <sup>frischen</sup> Eigenschaften des  
Katalysators die Grösse dieses Faktors mitbestimmen. So scheinen  
z.B. nicht restlos regenerierte Kontakte eine stärkere Zersetzung  
zu bewirken.

Wenn auch die Werte der Abb.25 u.26 noch verhältnismässig  
unsicher sind, so ist doch jedenfalls der grosse Unterschied der  
Verlustwerte z.B. für Versuche mit  $C_7$ -Fraktion und über  $100^\circ$  sie-  
denden Benzinfraktionen festzustellen:

Vol% Aromaten in Flüssigprodukt	Gew% Verluste	
	$C_7$ -Fraktion	Benzinfraktion ca. $100 - 200^\circ$
30	2	6
50	5-6	10-15
70	11-12	

Die in den bisherigen Zusammensetzungen angegebenen ohne  
Berücksichtigung der Verluste berechneten Werte für die Flüssig-  
ausbeute und die Verhältniszahlen der umgewandelten Produkte  
können daher jetzt mit einiger Genauigkeit durch Einsetzung der  
entsprechenden Verlustzahlen korrigiert werden. In Tabelle 10  
sind einige wichtige Angaben in dieser Weise geändert worden.

*Rauer* *Holting*

Tabelle 1.

Versuch H 155'

	g Abbrand	Schüttgewicht d. Kontaktes
36 Std. Reaktion	—	44
1 " Regenerierung	15	41
15 " Reaktion	—	43
1/2 " Regenerierung	7	41
13 " Reaktion	—	41
1/2 " Regenerierung	3	40
11 " Reaktion	—	41
1/2 " Regenerierung	0,5	41
10 " Reaktion	—	41
1/2 " Regenerierung	0,5	40
10 " Reaktion	—	41
1/2 " Regenerierung	0,5	41



000390

Tabelle 2

Aromatisierung von Octan und Nonan mit A-Kohlekontakten  
 Kontaktraum ca. 300 cm<sup>3</sup>

Versuch Nr.	Kontakt Nr.	Ausgangsprodukt Bezeichnung	Ausgangsprodukt d <sub>20</sub>	Versuchs- dauer i. Std.	Temp. °C	Einsatz cm <sup>3</sup> /h	Endgas		OH <sub>2</sub> Zn Vol%	OH <sub>2</sub> Zn+2 d <sub>20</sub>	Flüssigprodukt		Gew.% verlust	Ohne Berücksichtigung der Verluste: Gew.% Flüssig- sigkeit	Ohne Berücksichtigung der Verluste: Gew.% Aromaten bei den ungew. Produkten.	
							l/h	H <sub>2</sub>			J.Z.	Vol% Aromaten				
H <sub>120</sub>	K <sub>7</sub>	Octan Nr. 5 hydriert	0,704	15	450	28	11	93	1	6	0,707	8	46	8	89	80
H <sub>130</sub>	K <sub>7</sub>	Octan Nr. 3	0,708	41	460- 480	28	18 <sup>1/4</sup>	83	1	16	0,754	28	ca. 27	9	84	82
H <sub>137</sub>	K <sub>7</sub>	Octan Nr. 3	0,708	48	450- 470	28	16 <sup>1/4</sup>	89	1	10	0,707	26	ca. 35	12	89	76
H <sub>140</sub>	K <sub>7</sub>	Octan Nr. 3	0,708	42	450- 490	28	14 <sup>1/4</sup>	—	—	—	0,797	18	ca. 53	20	86	78
H <sub>121</sub>	K <sub>7</sub>	Nonan hydriert	0,705	20	450	28	11 <sup>1/5</sup>	89	4	7	0,703	13	ca. 43	0	89	79
H <sub>131</sub>	K <sub>7</sub>	Nonan	0,721	41	460	28	14 <sup>1/3</sup>	80	2	18	0,708	31	32	?	85	70

000391

Tabelle 3.

Aromatisierungsversuche von Heptan mit dem Bismut-Zersetzungskontakt  $K_{53}$  Kontakttraum ca. 300 cm<sup>3</sup>

Vers. Nr.	Kont. Füllig	Ausgangsprod. $d_{20}$	Versuchs- d. Std.	Temp. °C	Einsatz $cm^3/h$	Reakt. Zeit i. Min.	Endgas		$CO_2$	$CO$	$CH_4$	$C_2H_6$	Flüssigprodukt		Gen. % Ver- lust	Gen. % Flüssigprod.	Ohne Berücksichtigung der Verluste		Gen. % To- luol bez. auf ein- ges. Heptan i. Gen. %
							$H_2$	$CO$					$d_{20}$	J.Z.			Gen. % To- luol b.d. ungen. Prod.	Gen. % To- luol b.d. ungen. Prod.	
H <sub>102</sub>	K <sub>53a</sub>	0,682	55	470	28	60	4-5	96	1	3	0,712	29	14	0,5	96	4	80	17	
H <sub>115</sub>	K <sub>53b</sub>	0,682	14	480	28	60	7	94	1	4	0,731	17	26	0	95	5	84	28	
H <sub>109</sub>	K <sub>53c</sub>	0,682	50	470	28	60	8-10	96	1	3	0,756	22	40	0	93	7	86	42	
H <sub>118</sub>	"	0,682	8	470	10	60	3-4	95	1	4	0,763	21	43	2	90	10	84	44	
H <sub>119</sub>	"	0,682	4	470	60	60	9-10	92	2	6	0,710	20	14	0	95	5	77	16	
H <sub>126</sub>	K <sub>53d</sub>	0,682	5	480	28	60	8	--	--	--	0,745	---	ca. 33	--	--	--	--	--	
H <sub>102</sub>	K <sub>53e</sub>	0,682	34	480	28	60	12	92	1	5	0,775	17	50	8	90	10	82	51	
H <sub>102</sub>	"	0,682	7	480	28	45	12	92	1	6	0,782	10	54	231	87	13	80	52	
H <sub>106</sub>	"	0,682	10	480	28	20	12	95	1	4	0,789	9	58	301	85	15	79	54	
H <sub>168</sub>	"	0,682	36	480	28	45	11	93	1	6	0,770	13	47	15	89	11	82	47	
H <sub>170</sub>	"	0,770*	11	480	28	45	5	--	--	--	0,807	6	68	13	95	5	79	62**	
H <sub>172</sub>	"	0,682	8	480	40	45	14	94	1	5	0,752	13	38	6	91	9	81	40	
H <sub>174</sub>	"	0,682	6	480	55	45	15	94	1	4	0,743	12	32	3	90	10	78	34	

\* Prod. von H<sub>168</sub>\*\* bezogen auf H<sub>168</sub>

000392

Tabella 4.

Aromatisierungsversuche von Hepten und Hepten-Heptangemischen mit dem  $O_2/O_3$ -Blassteinersatzkontakt  $K_{53}$ . Kontakttraum ca.  $300 \text{ cm}^3$ .  
 (Nach den einzelnen Heptenversuchen wurde der Kontakt  $K_{53c}$  jeweils mit Hepten auf seine Aktivität geprüft.)

Vers. Nr.	Kont. Full. Art	Ausgangsprodukt		Temp. °C	Einsatz $\text{cm}^3/15'$	Reakt. Zeit Min.	Endges. $1/15'$	OH <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub>	OH <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub>	d <sub>20</sub>	Flüssigprodukt		Farbe	Gasf. Verlust	Ohne Berücksichtigung der Verluste Gasf. Flüss. eigprod.	Gasf. Ertrag an Toluol bez. auf einges. Hepten i. Gasf.	H <sub>2</sub> Trägersgas 1/15'
		J.Z.	d <sub>20</sub>								J.Z.	Vol% Toluol					
H 175	"	K <sub>53c</sub>	Hepten 93-94°	480	7	30	1,0-1,5	8	11	0,730	197	---	grün gelb	---	86	---	---
H 177	"	"	"	480	7	15	1,5-2,0	-	---	0,742	164	---	grün gelb	---	82	---	2
H 178	"	"	"	480	7	15	1,0-1,5	-	---	0,737	182	---	grün gelb	---	87	---	4
H 209	"	"	"	440-470	7	45	0,5-1,2	-	---	0,710	218	---	grün gelb	---	---	---	---
H 211	"	"	"	420	7	45	0,5-1,5	8	10	0,71-	215	---	grün gelb	---	---	---	2.1-2.4
H 191	"	"	Hepten Nr. 20	440	7	30	0,5-1,3	4	11	0,73	50	---	grün gelb	6	93	---	---
H 200	"	"	92% Hepten 1% Hepten	480	7	45	2,0-2,5	1	5	0,765	13	ca. 44	schwach gelb	7	89	80	43
H 202	"	"	97% Hepten 3% Hepten	480	7	45	2,0-3,0	1	5	0,757	15	ca. 40	---	6	90	80	41
H 204	"	"	98% Hepten 2% Hepten	480	7	45	1,0-2,5	2	12	0,743	24	ca. 32	grün gelb	231	87	72	72
H 205	"	"	94% Hepten 1% Hepten	480	7	45	0,5-2,0	3	12	0,717	25	ca. 19	grün gelb	0	90	677	177
H 199	"	"	Hepten Nr. 21	480	7	45	0,3-2,0	5	12	0,704	25	---	grün gelb	9	90	---	---

000393

Tabelle 5.

Aromatisierungsversuche von Hepten mit dem aus Ammoniumdichromat dargestellten  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Blasstein-Zeratzungskontakt  $K_2$   
 Kontaktstrom ca.  $300 \text{ cm}^3$

Versuch Nr.	Ausgangsprodukt		J.Z.	Temp. $^{\circ}\text{C}$	$\text{cm}^3/15'$ Einsatz	Reakt.- Zeit i. Minuten	1/15'	Endgas		$\text{CrH}_2\text{Zn}$	$\text{CrH}_2\text{Zn}^2$	$d_{20}$	Flüssigprodukt		Gen. % Verluste	Gen. % Flüssig- produkt	Gen. % Toluol bei d. ungew. Produkten	Ohne Berücksichtigung d. Verluste Ertrag an To- luol bei. auf einges. Hepten in Gen. %
	Art	$d_{20}$						$\text{H}_2$	$\text{OH}_2\text{Zn}$				J.Z.	Vol. % Toluol				
223	n-Heptan	0,682	0	480	7	60	—	94	0	6	0,842	4	85	7	86	84	75	
225	Heptenfrakti- on 98,0-99,5 aus hydrierter Hepten	0,683	3	480	7	60	3-4	94	0	6	0,840	6	85	13	88	86	76	
226	Heptenfraktion 90-99 $^{\circ}$ aus hy- drierter Hepten	0,686	7	480	7	45	2-3,5	89	1	9	0,751	28	97	3	88	75	37	

000394

Tabelle 6

Aromatisierungsversuche von Hepten und Hepten mit  $Cr_2O_3$ - $H_2O$ -Zersetzungskontakten. Kontakttraum ca.  $300\text{ cm}^3$ 

Vers. Nr.	Kontakt Nr.	Ausgangsprodukt Bezeichnung	J.Z.	Vers. Dauer Min.	Temp. °C	ca <sup>3</sup> /h Einsatz	Reakt.-Zeit i. Minuten	Endgas		Vol% $Cr_2O_3$	$d_{20}$	Flüssigprodukt		Gew.% Gas	Ohne Berücksichtigung der Verluste:		Ertrag an Toluol bezogen auf einges. Hepten in Gew.%
								1/h	H <sub>2</sub>			J.Z.	Vol% Toluol		Gew.% Flüssigprodukte	Gew.% Gas bei den umgew. Produkten	
H <sub>246</sub>	K <sub>87</sub>	Hepten	0	11	500	40	45	15	88	2	0,757	40	0	84	71	39	
H <sub>257</sub>	K <sub>88</sub>	"	0	15	500	40	60	15	83	3	0,773	49	6	80	70	44	
H <sub>269</sub>	K <sub>87</sub>	"	0	0	480	40	60	18	89	2	0,758	40	0	93	82	42	
H <sub>272</sub>	"	"	0	10	500	40	60	20	89	2	0,800	62	3	79	74	54	
H <sub>275</sub>	K <sub>87</sub>	"	0	16	500	28	60	17	87	2	0,787	57	0	80	72	50	
H <sub>235</sub>	K <sub>87</sub>	Hepten 93,0-93,5	250	7	480	28	45	13	91	2	0,801	64	7	86	81	60	
H <sub>239</sub>	K <sub>84</sub>	Hepten 93-94,0	250	5	480	28	45	15	95	2	0,837	84	21	85	83	73	
H <sub>238</sub>	K <sub>87</sub>	Hepten 94-98	221	9	480	28	45	15	89	3	0,862	ca.63	6	85	79	98	
H <sub>239</sub>	K <sub>88</sub>	"	221	20	500	40	60	24	80	3	0,811	ca.69	18	74	68	55	



000395

Tabelle 7.

Aromatisierungsversuche von Octen mit Octenfraktionen mit den Kontakten K<sub>53</sub>, K<sub>82</sub> und K<sub>87</sub>  
 Kontaktlänge ca. 300 cm<sup>3</sup>

Versuch Nr.	Kontakt Nr.	Ausgangsprodukt Bezeichnung	J.Z.	Vers.- dauer f. Std.	Temp. °C	Reakt.- zeit i. Min.	Einsetz cm <sup>3</sup> /h	E n d g a s		OH <sub>2</sub> Zn	Vol% OH <sub>2</sub> Zn <sup>2</sup>	d <sub>20</sub>	Flüssigprodukt		Gew% Verlu- ste	Ohne Berücksichtigung der Verluste Gew% Flüssigprodukt		Ertrag an Aromaten bez. auf eingesetzte Substanzmenge
								1/151	H <sub>2</sub>				J.Z.	Vol% Aromaten		bei d. ungesättigten Produkten	Ertrag an Aromaten bez. auf eingesetzte Substanzmenge	
1106	K <sub>53b</sub>	Octen Nr.5	2	22	480	60	28	1,2	84	3	12	0,730	22	15	1	93	70	17
1111	"	Octen Nr.5	2	7	470	60	28	1,0	87	3	9	0,722	22	10	2	94	65	10
1125	K <sub>53d</sub>	Octen Nr.5a	0	13	480	60	28	1,2	90	2	8	0,733	27	17	2	93	71	19
1127	"	"	0	10	480	60	28	1,5	88	2	8	0,738	30	20	7	92	73	22
1128	"	"	0	12	490	60	28	1,7	84	4	12	0,736	27	19	4	89	64	20
1129	"	"	0	20	480	60	28	1,2	85	3	11	0,730	25	15	3	93	68	17
1160	K <sub>53c</sub>	" Nr.8	0	3	480	30	28	2,2	85	2	13	0,787	13	50	15	84	74	46
1181	"	" Nr.9	0	7	480	30	28	2,0	92	2	6	0,771	7	42	16	90	60	42
1187	"	" Nr.5	1	5	480	30	28	1,8	89	2	9	0,753	20	30	-	89	75	31
1193	"	" Nr.3	2	5	480	30	28	1,0	74	9	16	0,732	42	16	-	87	55	17
1228	K <sub>82</sub>	" Nr.11	0	3	480	60	28	3,0	-	-	-	0,805	10	60	-	82	74	53
1229	"	" Nr.10	0	4	480	45	28	1,7	87	3	9	0,734	26	20	2	86	60	20
1241	K <sub>87I</sub>	" Nr.3	2	31	480	45	28	2,5	84	5	11	0,770	14	42	20	81	70	43
1252	K <sub>87II</sub>	" Nr.1	3	17	500	45	40	3,5	78	6	16	0,756	16	31	9	82	61	29
1251	K <sub>87II</sub>	" Nr.1	3	30	500	45	60	4,5	75	7	17	0,742	18	24	10	83	58	23
1254	K <sub>87II</sub>	" Nr.1	3	21	500	45	80	4,5	68	11	20	0,742	22	24	7	81	54	23

000396

zu Tabelle 7.

Bezeichnung	Herstellung	Siedepreizen
Okten Nr. 1	mit Fischerkontakt in der Flüssigphase unter Druck hydrierte A-Kohlebenzinfraktion	120 - 130 ca. 60 % siedet zwischen 124 und 126
Okten Nr. 3	Fraktion von A-Kohlebenzin	120 - 130
Okten Nr. 5	wie Okten Nr. 1	120 - 130 ca. 75% siedet zwischen 124 und 127 (vgl. Abb. 7)
Okten Nr. 5a	Okten No. 5 bei 250° über Solventkohle geleitet	wie Okten Nr. 5
Okten Nr. 6	wie Okten Nr. 1	120 - 130
Okten Nr. 8	Fraktion 125 - 126 von Okten Nr. 5	
Okten Nr. 9	Fraktion 125 - 126 von Okten Nr. 5a	
Okten Nr. 10	über Fischerkontakt in der Gasphase bei Normaldruck hydrierte A-Kohlebenzinfraktion	120 - 130 ca. exp. siedet zwischen 124 und 126
Okten Nr. 11	Fraktion 125 - 126 von Okten Nr. 10	

Aromatisierungsversuche von Nonan-Nonenfraktion mit dem  $CF_2O_3$ -MgO-  
Zersetzungskontakt  $K_{87}$ .  
Kontaktraum ca. 300 cm<sup>3</sup>.

Versuchs-Nr.		H <sub>242</sub>	H <sub>279</sub>
Kontakt-Nr.		$K_{87}^I$	$K_{87}^{III}$
	Bezeichnung	Nonanfraktion	Nonanfraktion
Ausgangs-	Siedegrenzen	145-155	145-155
produkt	$d_{20}$	0,721	0,721
	J.Z.	43	43
Versuchsdauer	in Std.	26	20
Temp.	in °C	480	480
Reaktionszeit	in Min.	60	30
Einsatz	cm <sup>3</sup> /h	28	28
	1/15'	2,5	3,2
End-	Vol% H <sub>2</sub>	80	85
gas	Vol% C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	6	2
	Vol% C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	14	13
Flüssig-	$d_{20}$	0,775	0,810
produkt	J.Z.	20	15
	Vol% Aromaten	37	63
Gew.% Verlust		23	4
Ohne Be-	Gew% Flüssigprodukte	75	80
rücksich-	Gew.% Aromaten bei d.	56	73
tigung d.	ungev. Produkten		
Verluste	Ertrag an Aromaten bezogen auf eigent- liche Substanzmenge in Gew.%	32	54

000398

Tabelle 9.

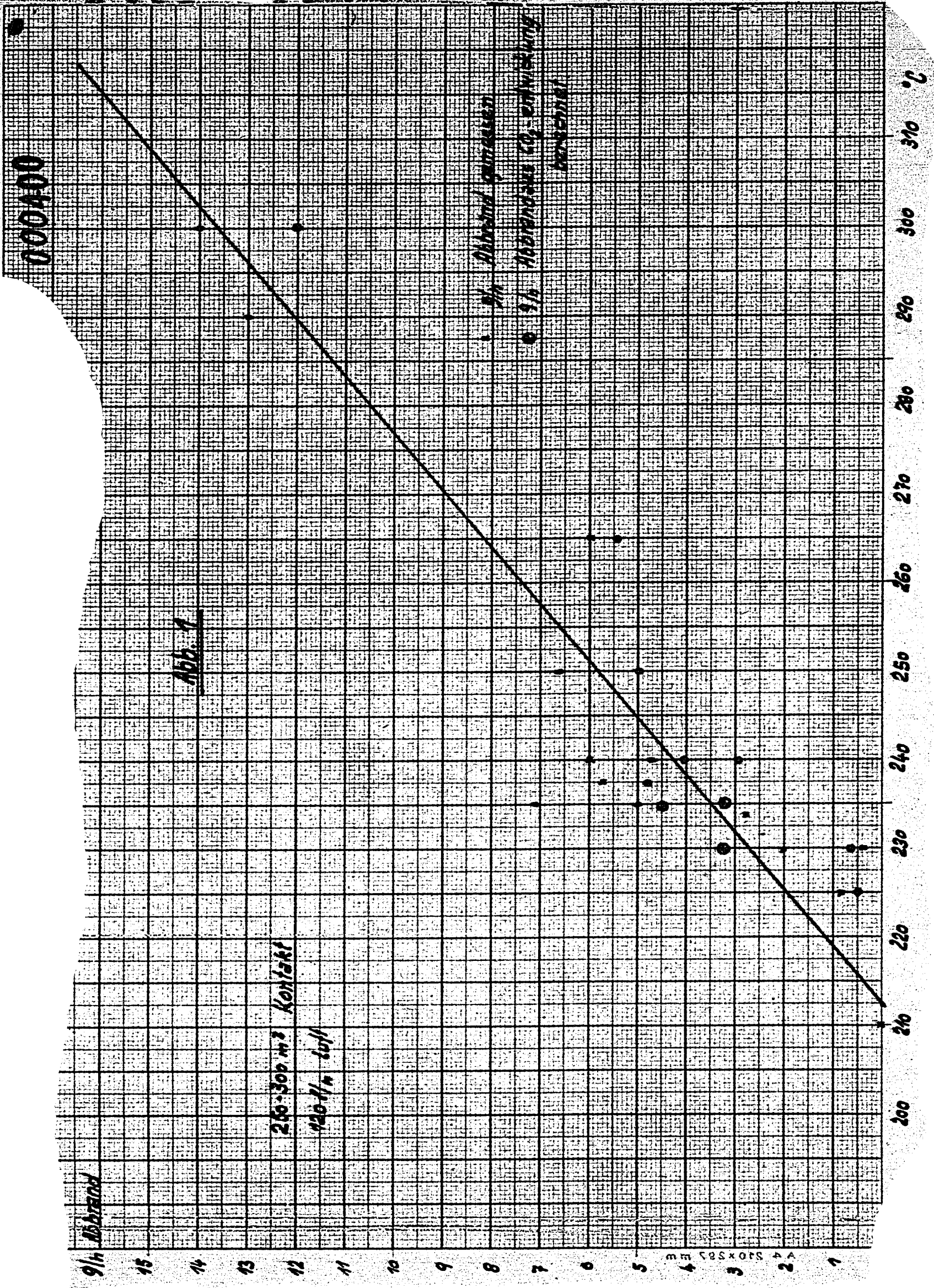
Aromatisierungsversuche von Benzinfractionen und  $C_2O_3$ -kg $\beta$ -Zersatzungskontakten. Kontaktmenge ca. 300 cm<sup>3</sup>.

Versuchs Nr.	Kontakt Nr.	Ausgangsprodukt		Versuchsdauer in Stunden	Reakt.-Zeit in Minuten	Temp. °C	Einsatz cm <sup>3</sup> /h	E n d g a s			Flüssigprodukt			Gew% Ver-lust	Gew% Flüssigprod.	Ohne Berücksichtigung d. Verluste		Gew% Brtrag an Aromaten bez. auf einges. Substanzmenge	
		Bezeichnung	Siedegrenzen					d <sub>20</sub>	J.Z.	O.Z.	H <sub>2</sub>	1/15	Ort <sub>2n</sub>			Ort <sub>2n+2</sub>	Ort <sub>2n</sub>		Ort <sub>2n+2</sub>
H <sub>249</sub>	87 <sup>III</sup>	Schwerbenzin hydriert	100-200	30	60	480	80	6	87	3	10	0,753	19	28	2	88	90	73	29
H <sub>253</sub>	87 <sup>III</sup>	Schwerbenzin	100-200	45	60	480	80	5	80	5	14	0,760	29	29	13	72	83	61	27
H <sub>256</sub>	87 <sup>III</sup>	"	100-200	15	60	480	120	7	74	8	18	0,740	41	15	10	75	84	51	17
H <sub>263</sub>	87 <sup>III</sup>	"	100-200	10	60	500	80	6,5	69	10	20	0,766	37	36	11	67	75	56	31
H <sub>266</sub>	87 <sup>III</sup>	"	100-200	20	60	480	80	5	72	9	18	0,753	33	22	5	81	85	58	22
H <sub>268</sub>	87 <sup>III</sup>	Fraktion	110-170	25	60	480	80	6	75	7	17	0,753	37	26	6	80	85	64	26

Tabelle 10.

Kon- takt	Ausgangsprodukt Bezeichnung	Siedegrenzen	Temp. °C	Reakt.- Zeit i. Minuten	Einsatz g/h	Vol% H <sub>2</sub> im Erdgas	Vol% Aro- maten in Flüssigprodukt	Gem.%		Gem.% Aro- maten:fest- OH	Erttrag an Aromaten bezogen auf ein- gesetzte Substanzmenge	
								Flüssigprodukt	Gas			
K <sub>53</sub>	Hepten	97,5-98,0	480	60	28	90-95	50	85	10	5	70 : 24	48
K <sub>62</sub>	Hepten	97,5-98,0	480	60	28	95	85	75	11	14	73 : 27	66
K <sub>67</sub>	Hepten	97,5-98,0	500	60	40	85-90	60	74	10	8	65 : 35	48
K <sub>67</sub>	Hepten	93 - 94	480	60	28	90-95	85	73	13	14	70 : 20	64
K <sub>53</sub>	Octen	125-126	480	30	28	85	50	71	14	15	57 : 43	39
K <sub>62</sub>	Octen	125-126	480	60	28	85	60	70	15	15	60 : 40	45
K <sub>67</sub>	Nonen	145-155	480	30	28	85	63	68	17	15	59 : 41	46





000001

ADD 2

250-3000000000

100% ENITRILLOX CLINE

TEMPERATURE 185.0000

DRUG 16-10000000

Abbrevia

9/1

15

14

13

12

11

10

9

8

7

6

6

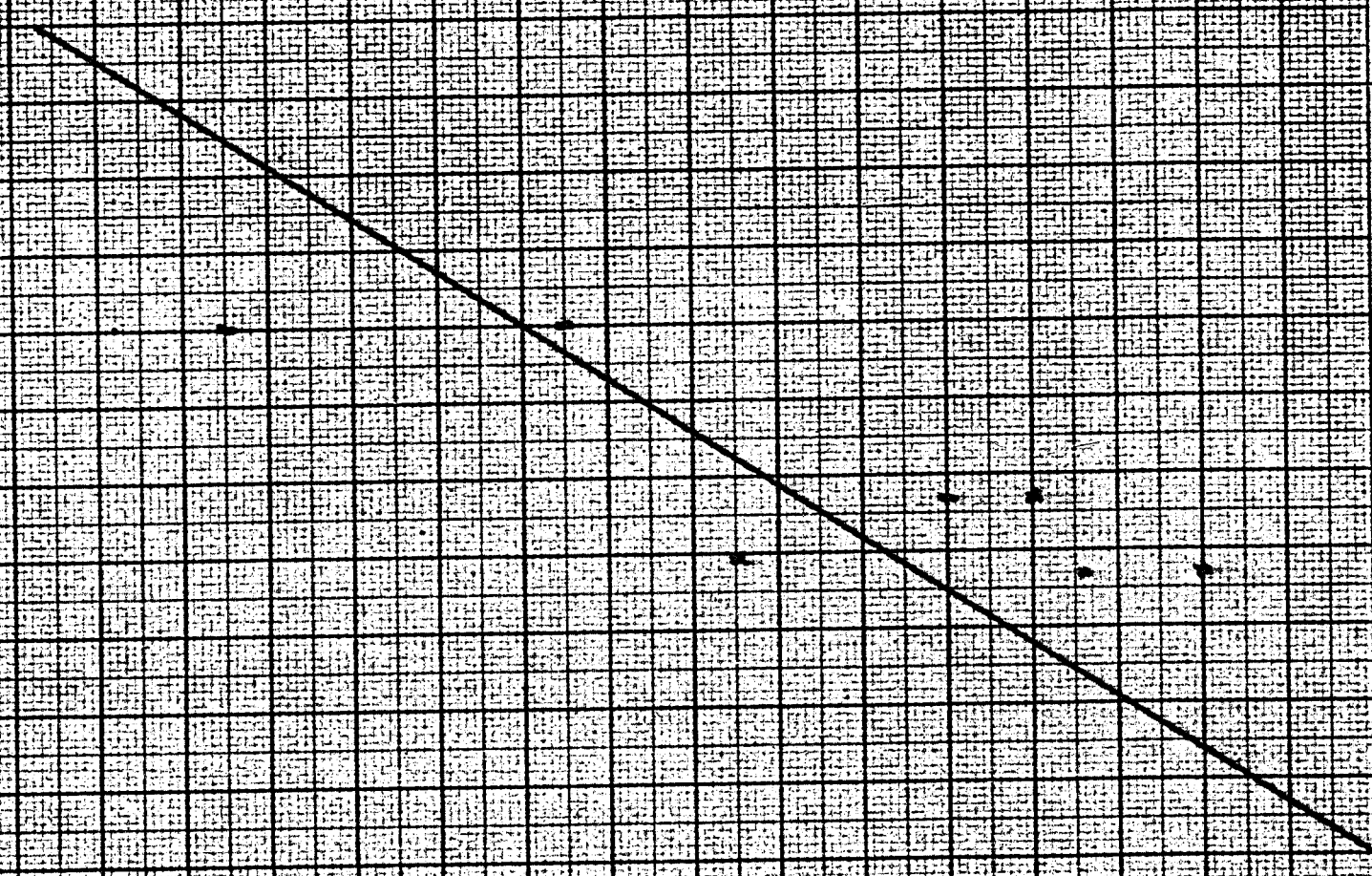
4

2

1

4x50x585 mm

7 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 % 0.01m Enitrillox





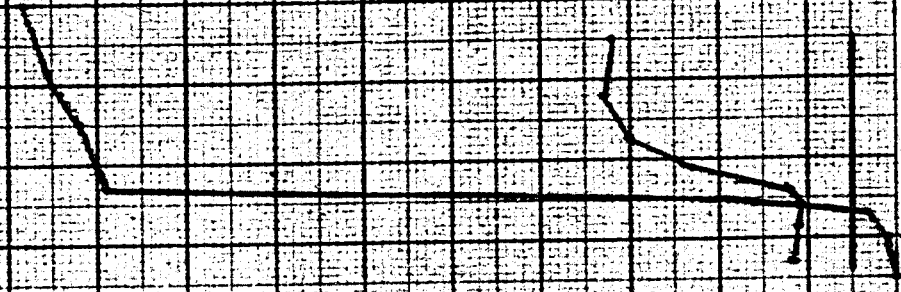
000402

667

ANALYSIS OF WATER

———— Sulfur  
 ———— Oxygen  
 ———— Hydrogen

101.90  
 100.00  
 90.00  
 80.00  
 70.00  
 60.00  
 50.00  
 40.00  
 30.00  
 20.00  
 10.00



100 110 120 130 140 150 160 170 180 °C

074403

1118

TEMPERATURE OBSERVATIONS

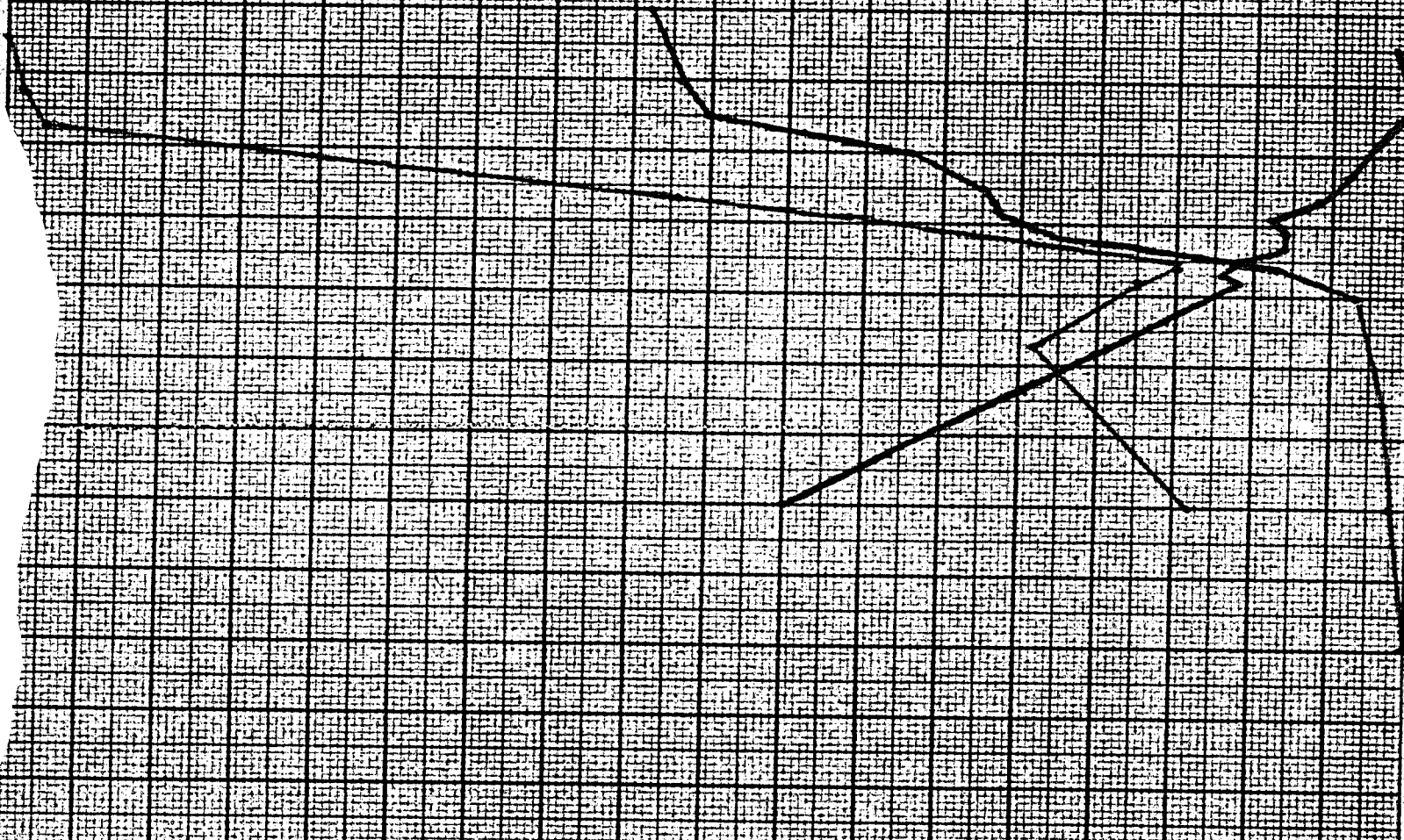
STATION

DATE

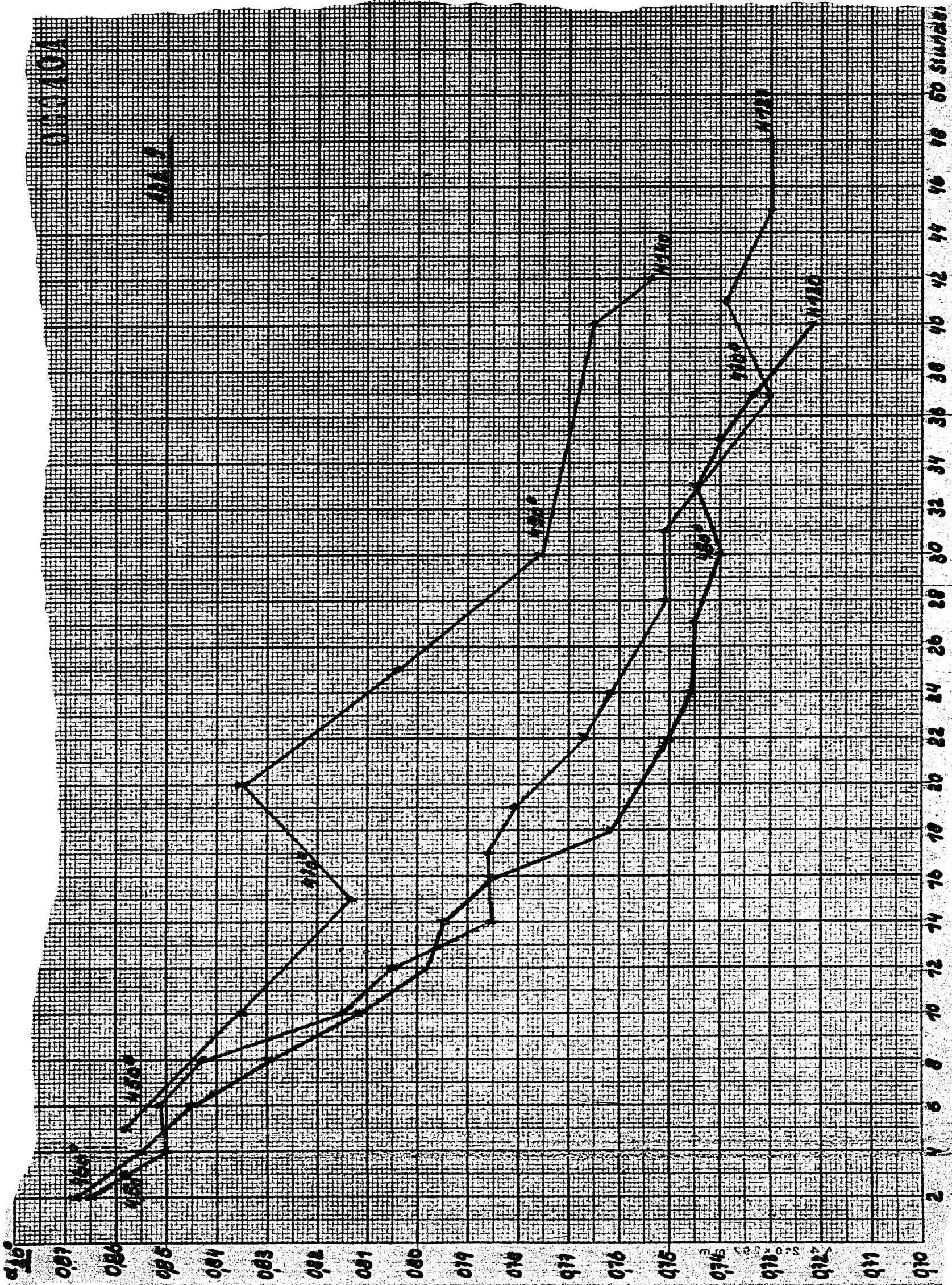
TIME

100 04 50  
 90 04 45  
 80 04 40  
 70 04 35  
 60 04 30  
 50 04 25  
 40 04 20  
 30 04 15  
 20 04 10  
 10 04 5

50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 °



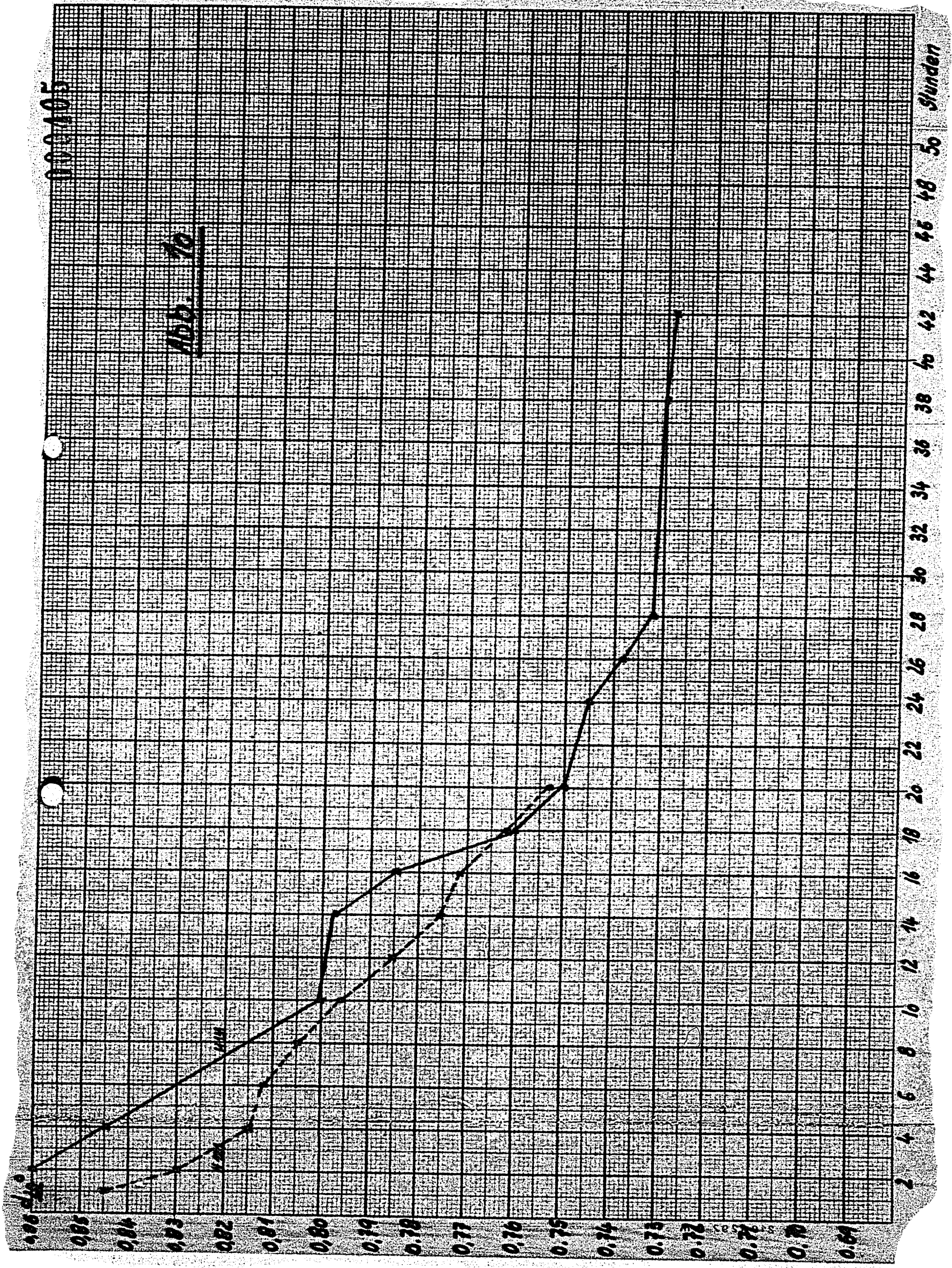






100/105

Abb. 70









1005407

Aromatisierte Acetonfraktion

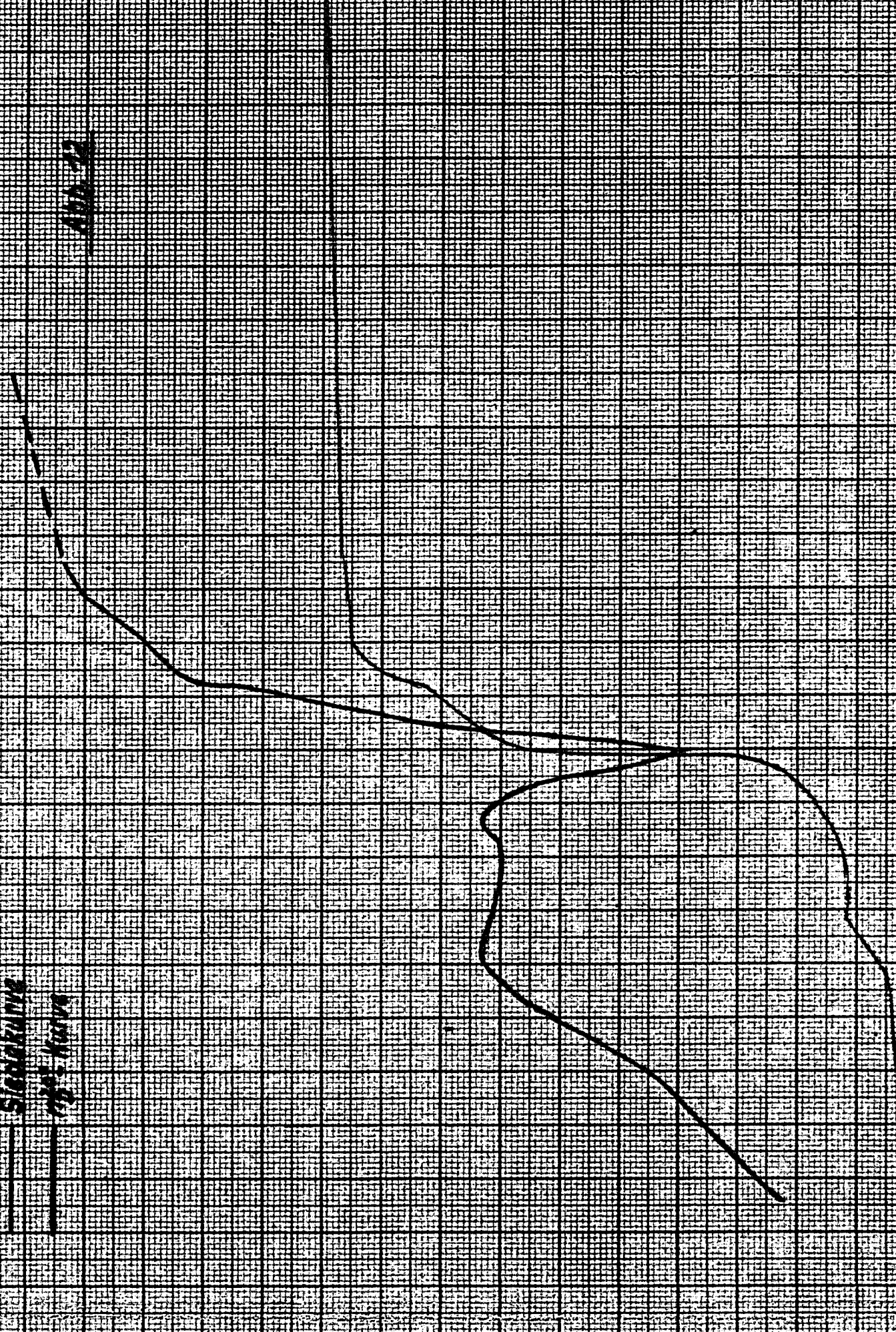
— Siedekurve

— 75% Form

100-12

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100%

50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230 240 250°C



408

Ergebnis

Direktion Pflanzschule

18.11.78

11.11.1978

Regenerierung

10.11.78

11.11.78

d<sub>20</sub> in Entlast.

0,10

0,11

0,16

0,18

0,14

0,13

0,12

0,11

0,10

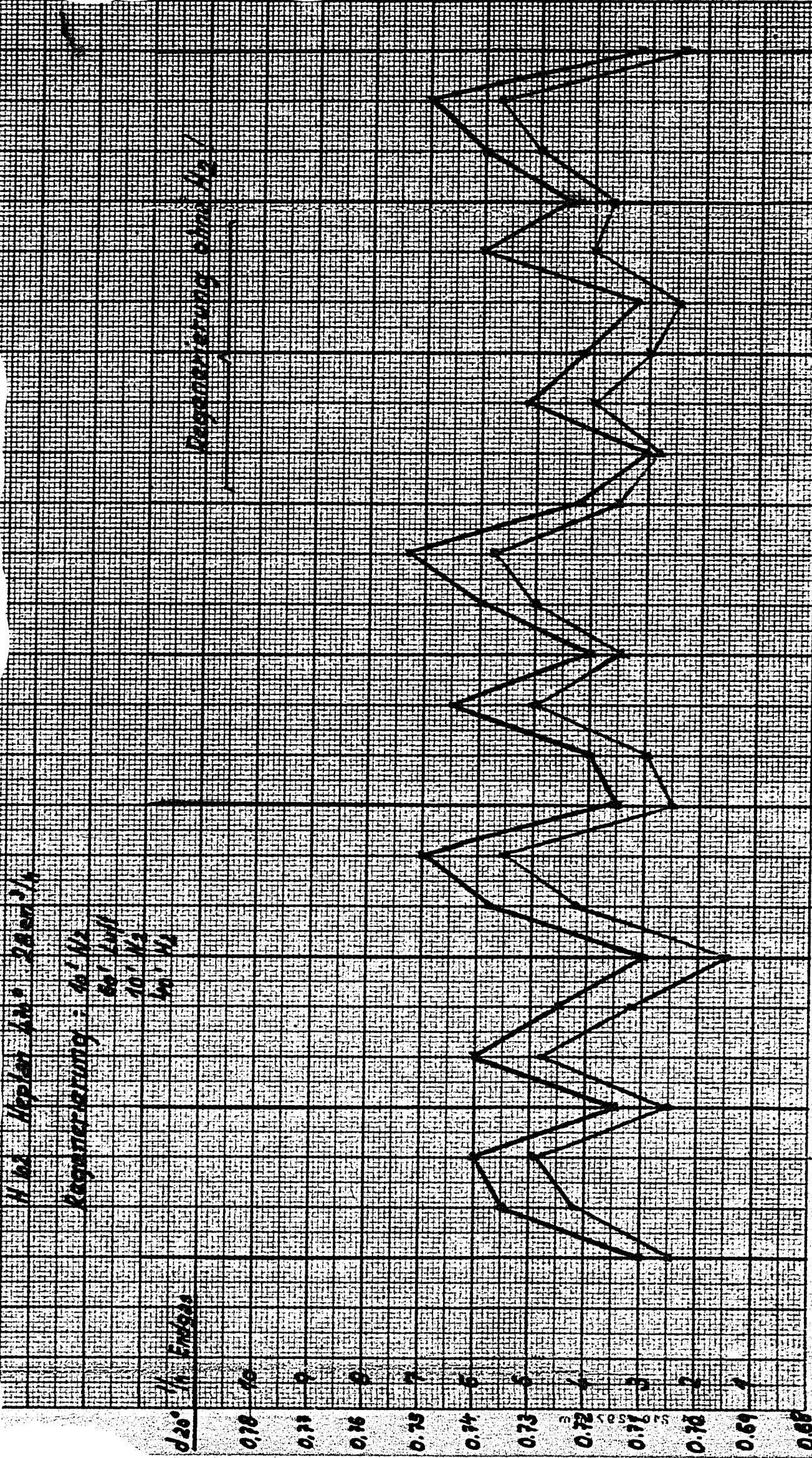
0,09

0,08

Regenerierung

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24

Stunden



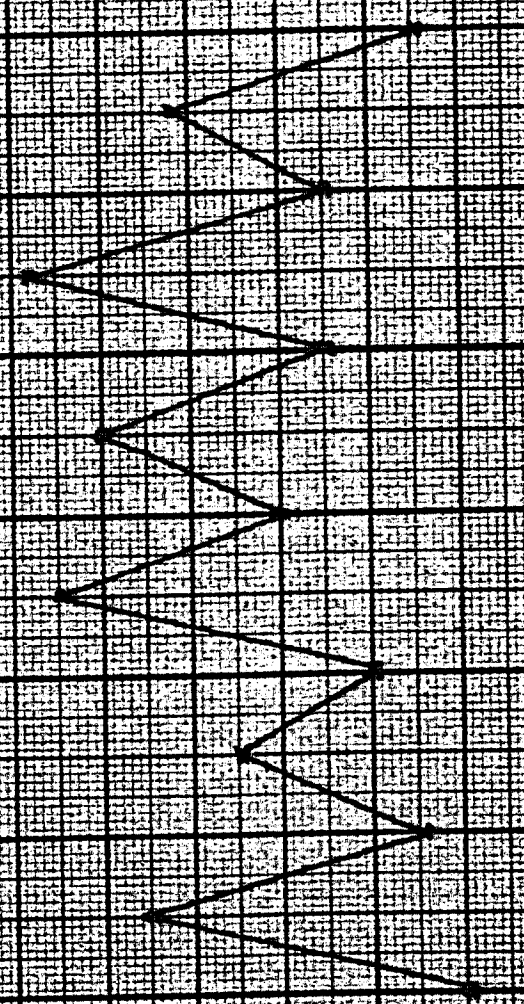


1000

1000

1000

1000



1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 Stunden



00000

Abb. 15

Aug. 1891

Aug. 1891

Aug. 1891

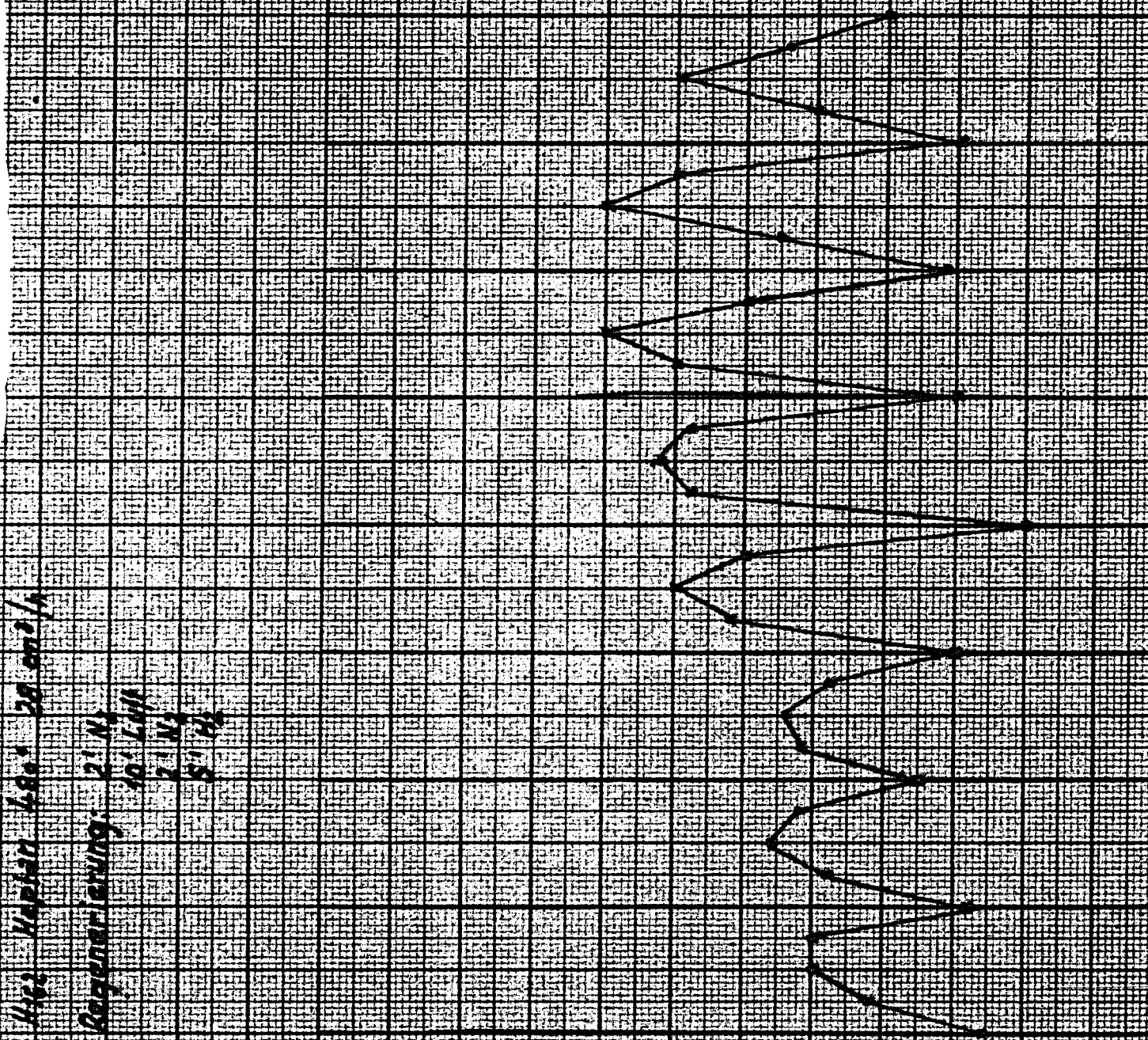
Aug. 1891

Aug. 1891

Aug. 1891

m m 105 x 015 A

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10



111111

11.16

Flüssigprodukt von H 100

100

SILBERWAGE

DIAMANTWAGE

TECHNOLIN

100%

100

10

80

70

60

50

40

30

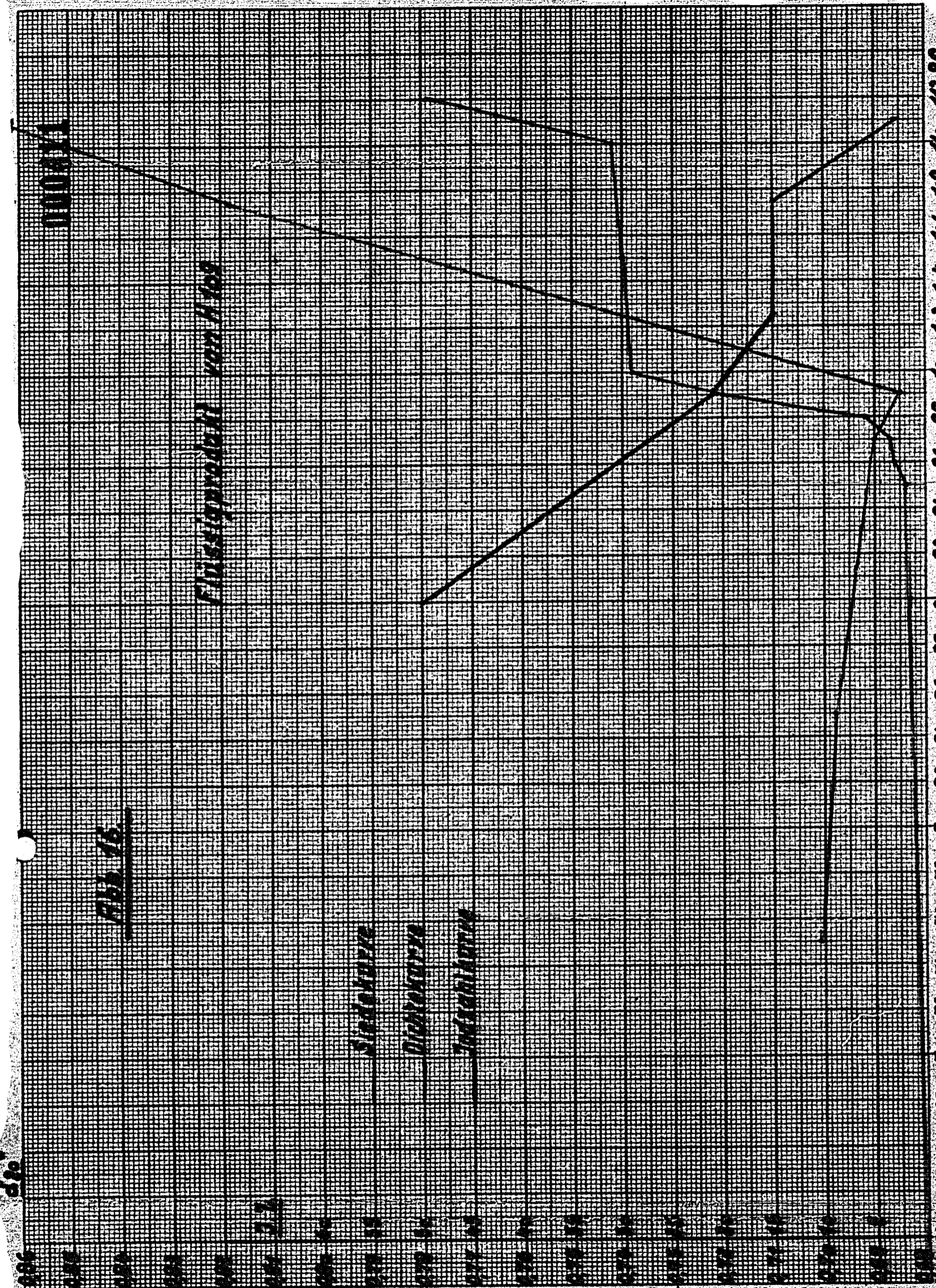
20

10

0

100

60 61 62 63 64 65 66 68 70 72 74 76 78 80 82 84 86 88 90 92 94 96 98 100 102 104 106 108 110 112 96



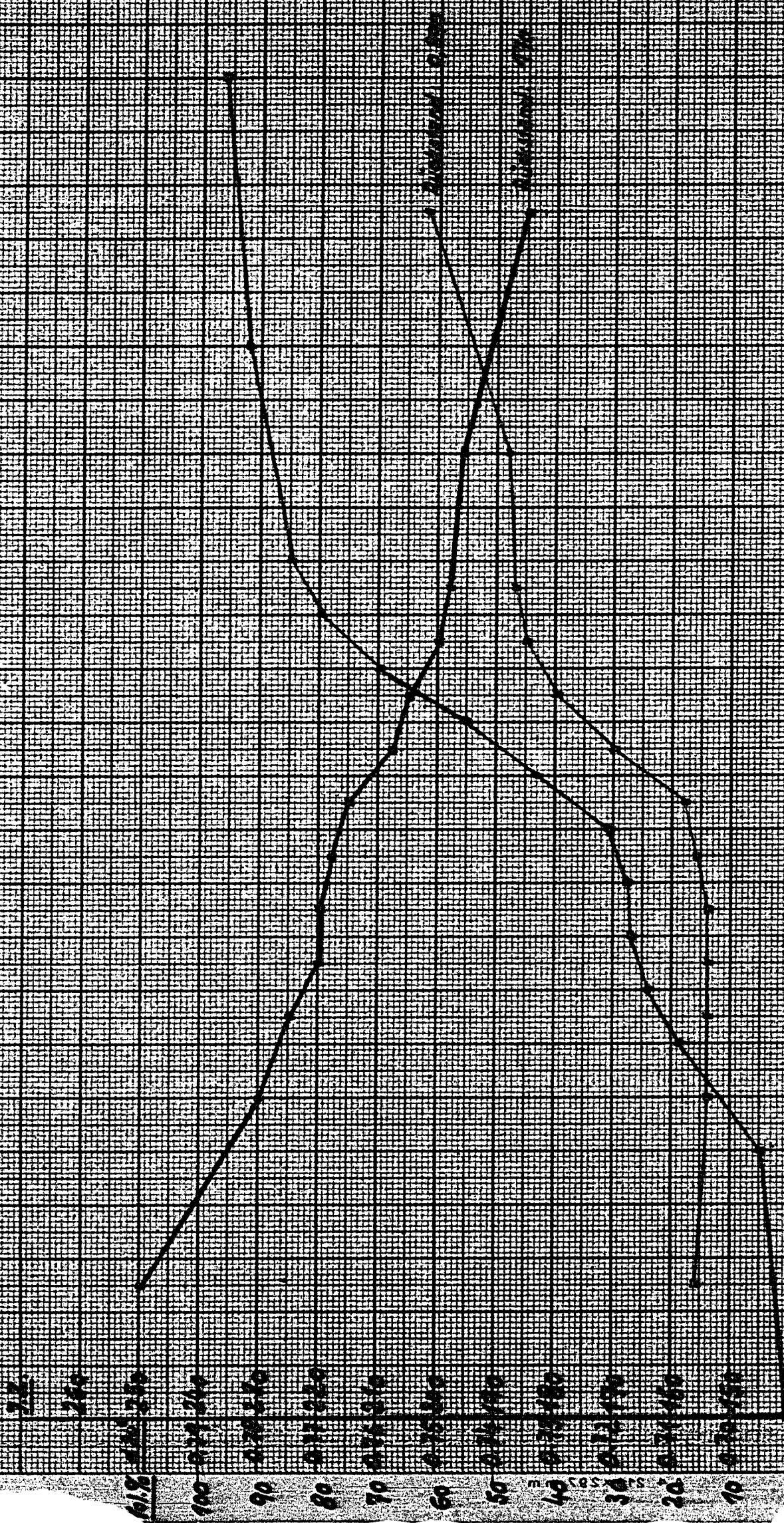


231000

12 1971

———— Circulation  
 ———— Distribution  
 ———— Publications

Distribution of Arts and  
 Publications of Arts and  
 Publications of Arts and

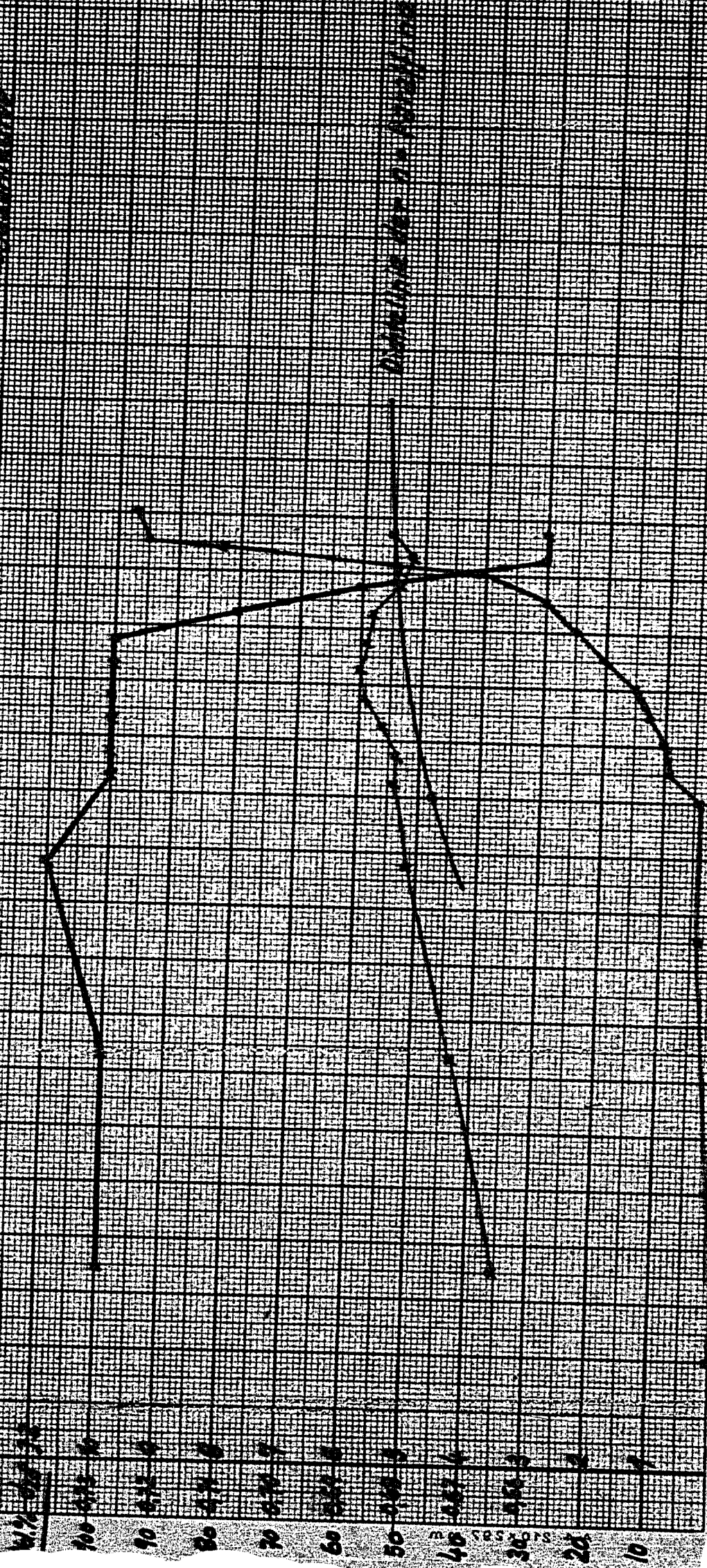


85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 90

100043

Tab. 18

1. *Staphylococcus aureus* (1911-1915)  
 2. *Staphylococcus aureus* (1916-1920)  
 3. *Staphylococcus aureus* (1921-1925)



70 72 74 76 78 80 82 84 86 88 90 92 94 96 98 100 102 104 106



UNIVERSITY

RESEARCH IN PHYSICS  
DEPARTMENT OF PHYSICS  
UNIVERSITY OF TORONTO

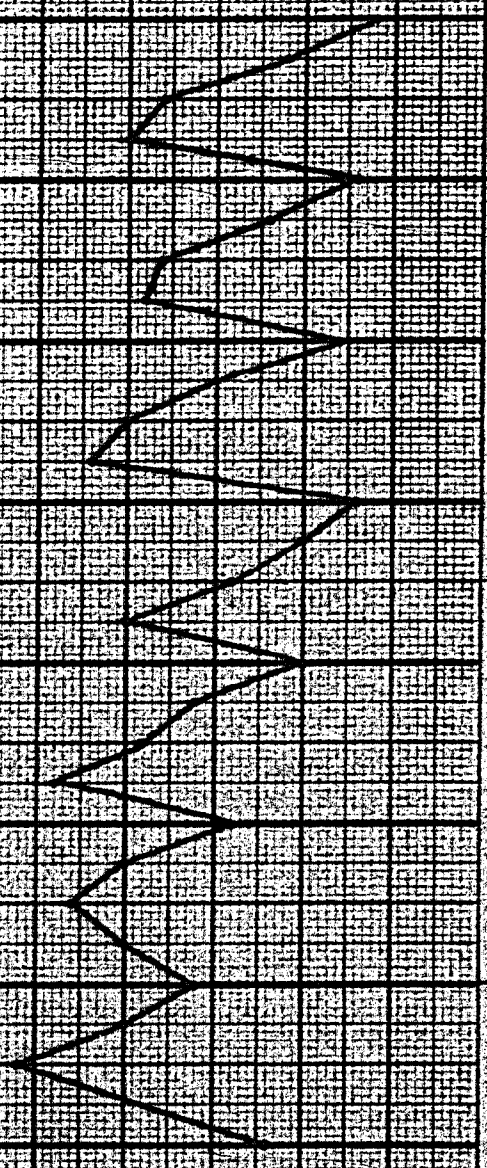
1957

RESEARCH

1 2 3 4 5 6 7 8

mm 95-0-1-A

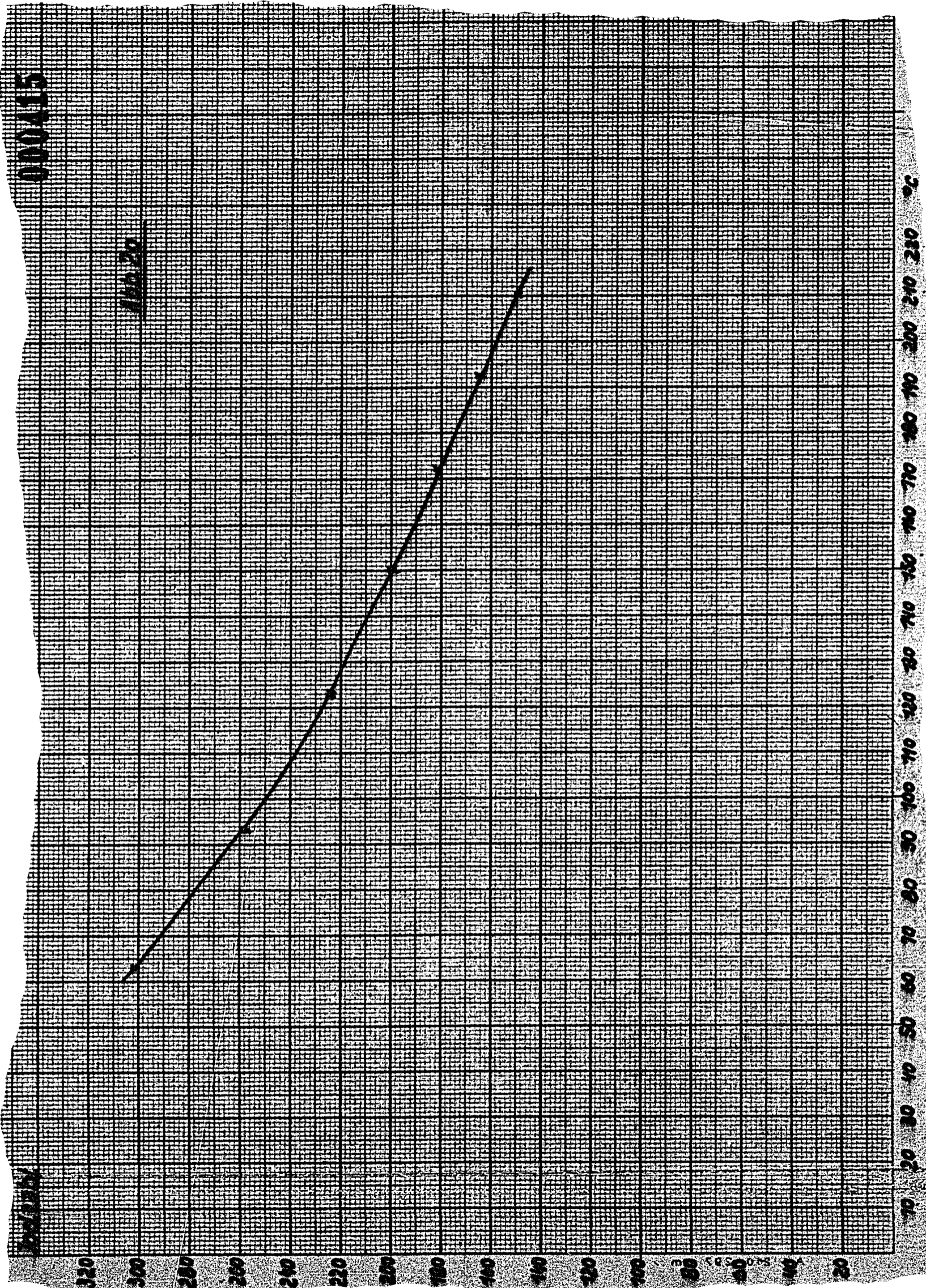
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10





00045

166.20



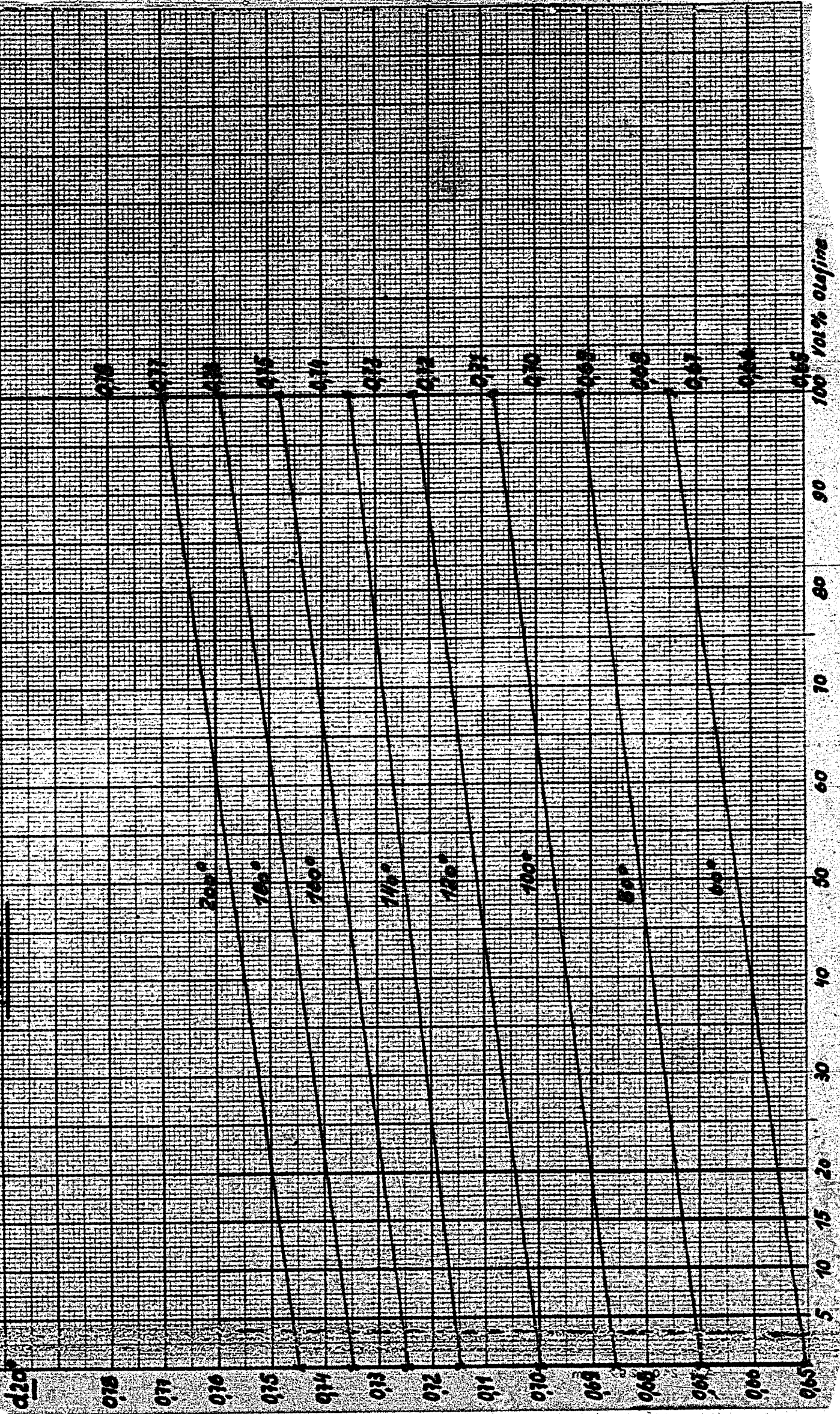
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230

320 300 280 260 240 220 200 180 160 140 120 100 80 60 40 20



000415

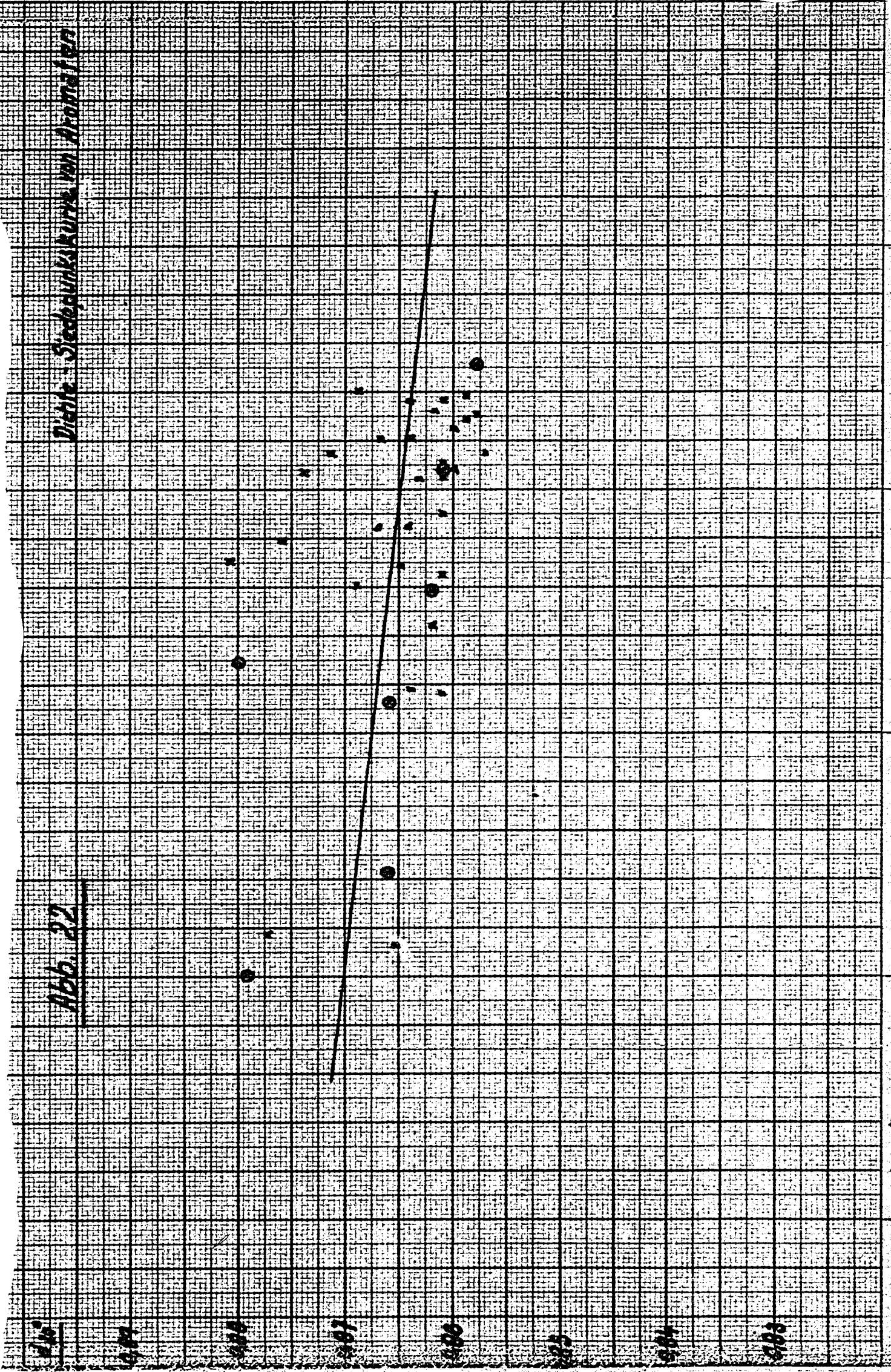
Aug 21



217000

Diele - Siebdruckkumulus in Abnahme

Abb. 22



10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 °C

large  
document

2 sections



000418 a

Abb. 23

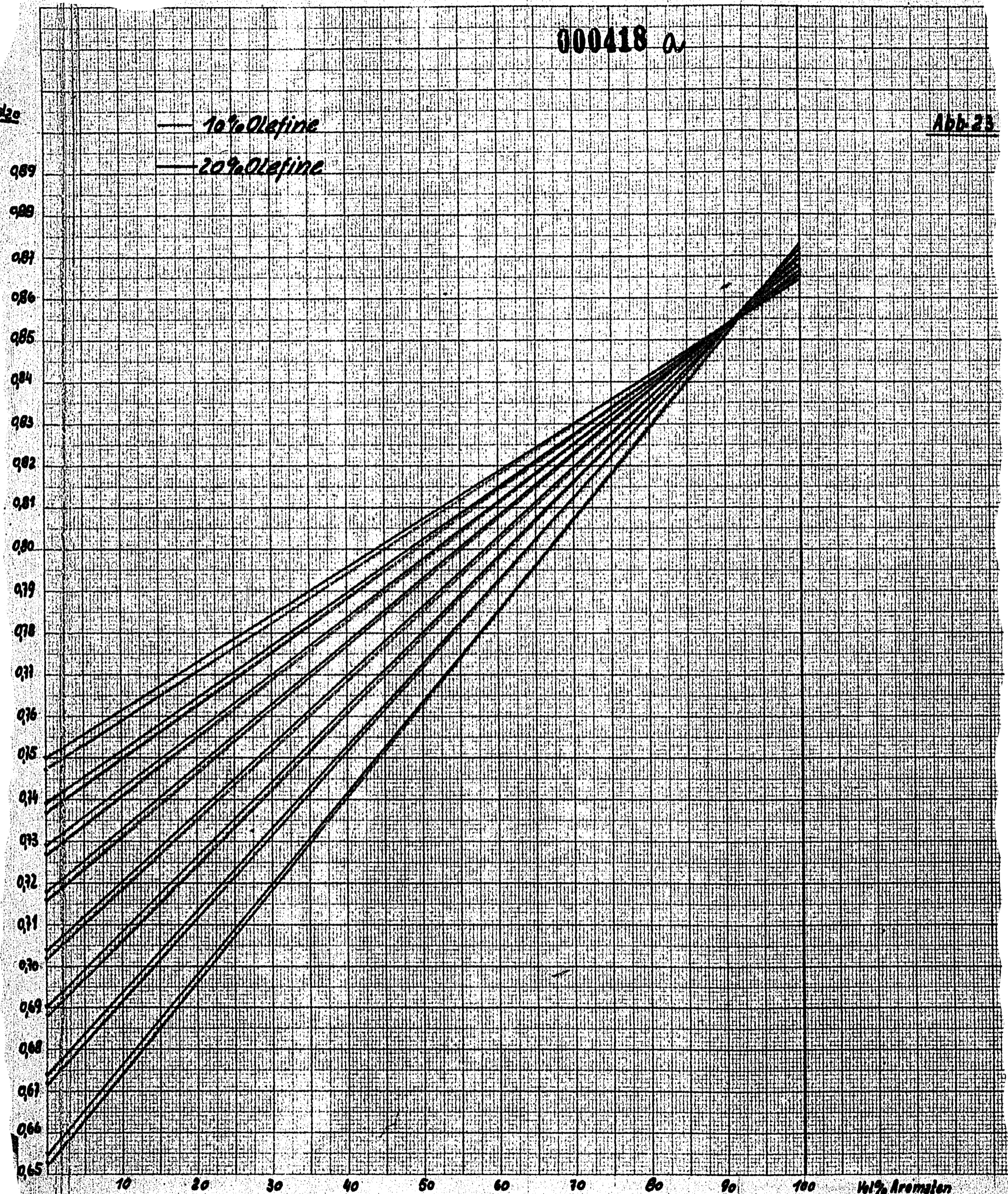
$d_{20}$

— 10% Olefine

— 20% Olefine

0,89  
0,88  
0,87  
0,86  
0,85  
0,84  
0,83  
0,82  
0,81  
0,80  
0,79  
0,78  
0,77  
0,76  
0,75  
0,74  
0,73  
0,72  
0,71  
0,70  
0,69  
0,68  
0,67  
0,66  
0,65

10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 % Aronsten

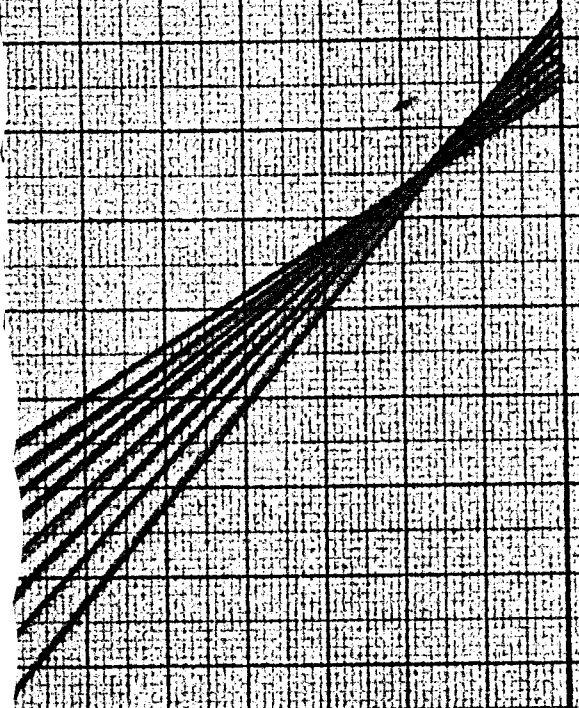




000418 a

4186

Abb. 23



70 80 90 100 Vol% Armaten

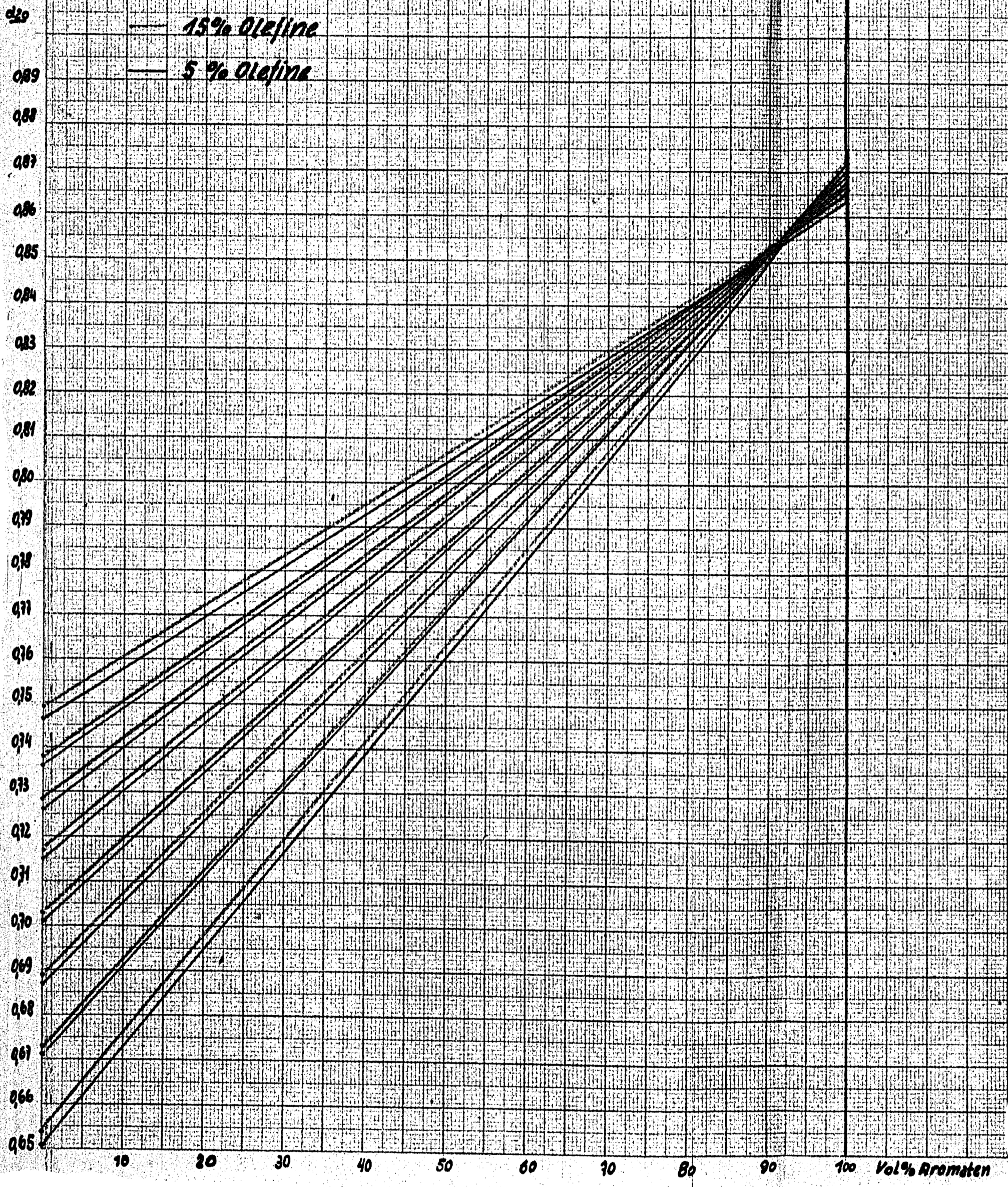
large

document

2 sections



000419

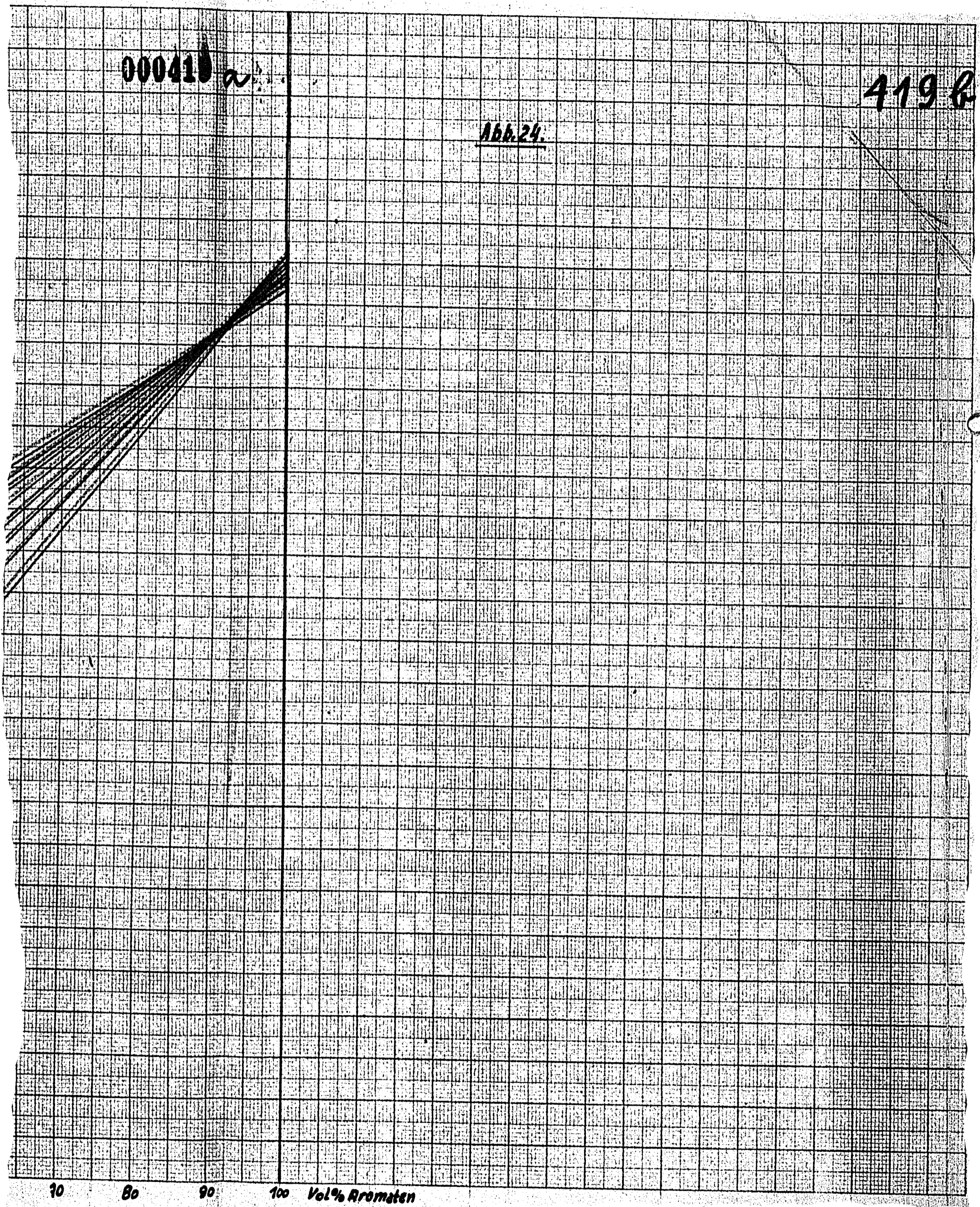




000410 ~

4198

Abb. 24.



10 80 90 100 Vol% Aromaten





000421

JUN 25

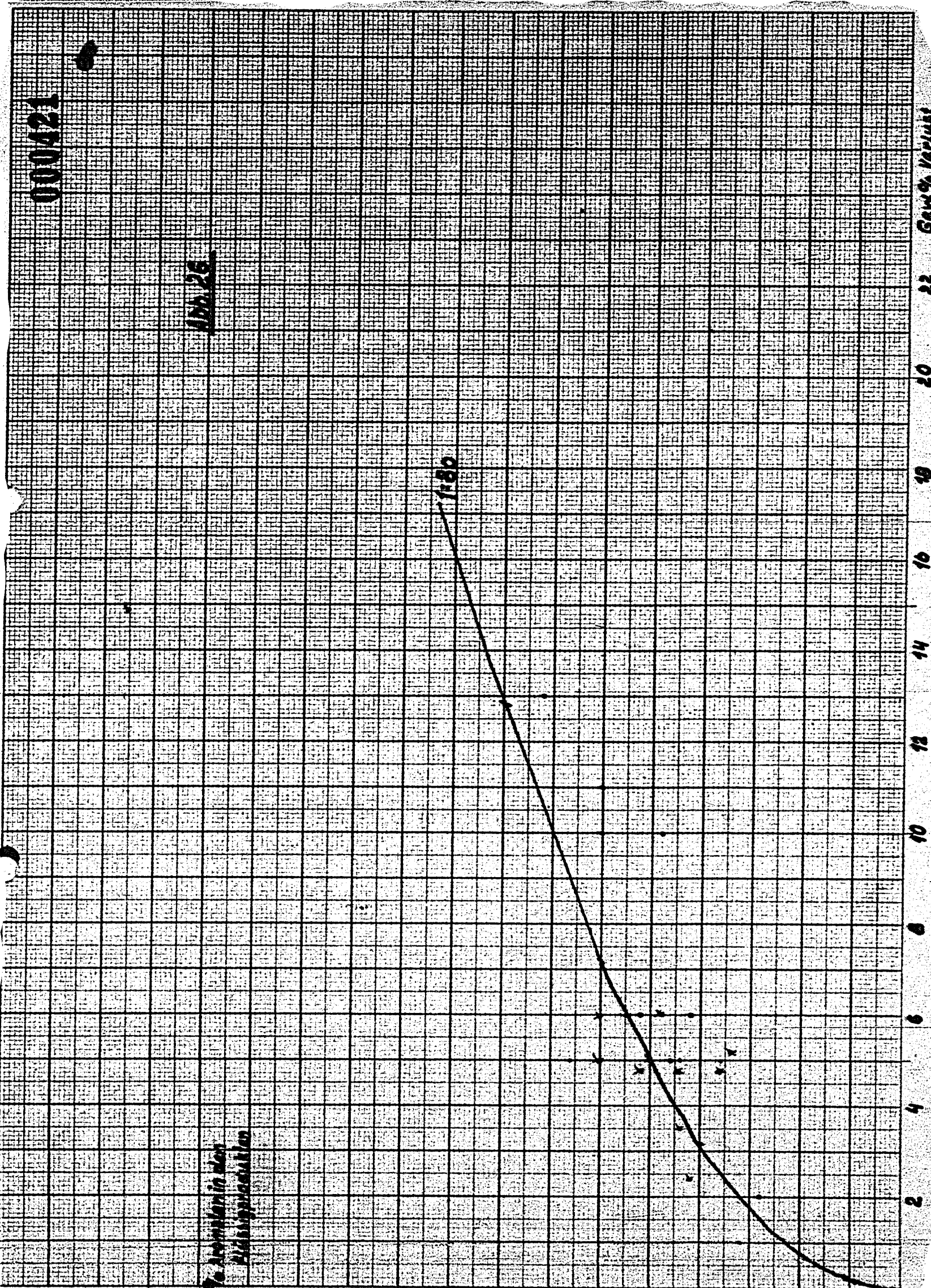
Vol% Acetaminophen  
Kapsulenkapseln

60  
50  
40  
30  
20  
10

SBS x 100

2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22  
GPH% Verlust

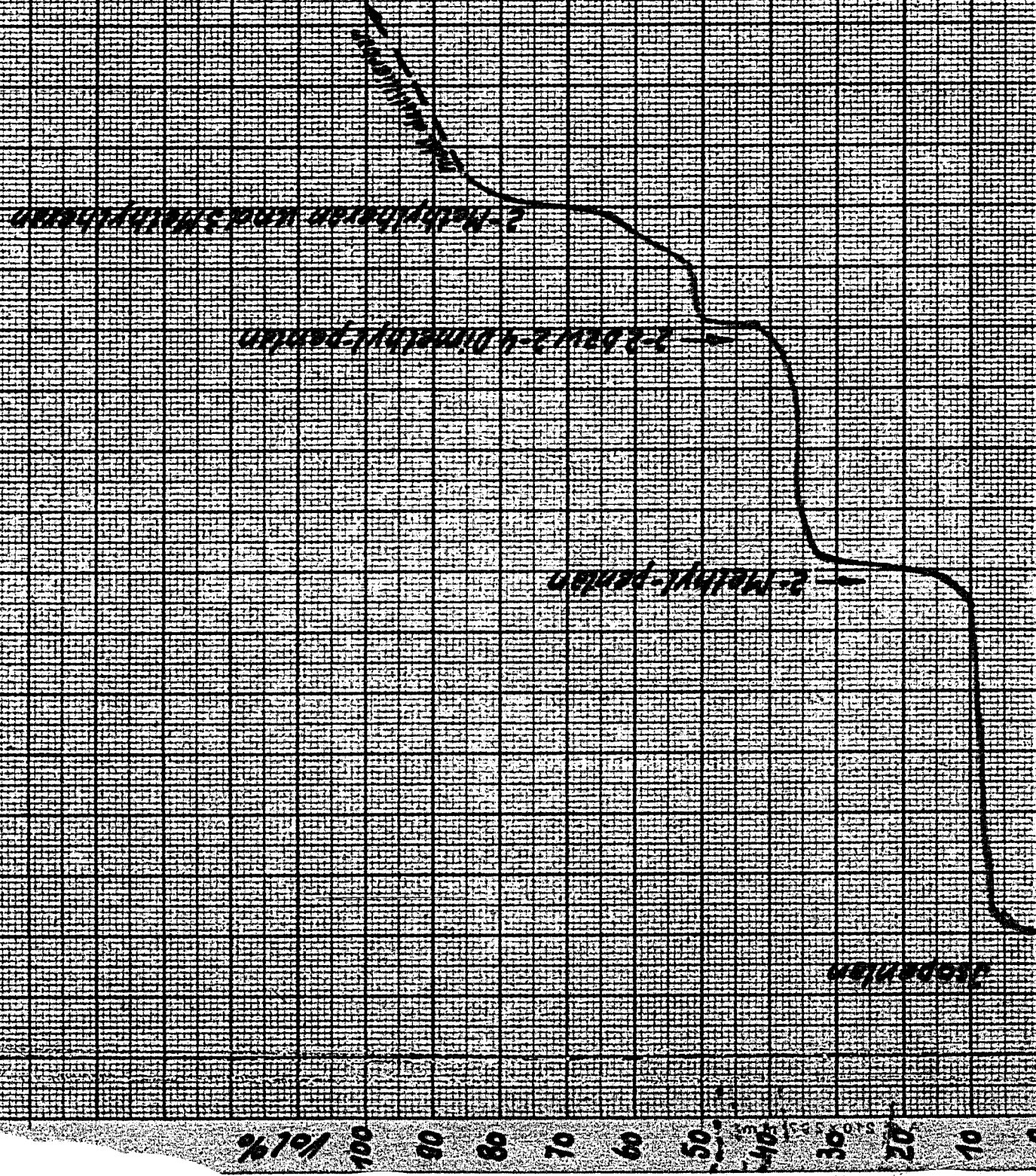
186





000422

Fractionierung von Fraktionen 50-945° von Versuch 13



30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100  $^{\circ}\text{C}$