

Tab. 1

| Betrachtete Größe             | Symbol und Funktion   | Dimension          |                                   |
|-------------------------------|---|--------------------|-----------------------------------|
|                               |   | klein-techn.       | c-g-s-System                      |
| Reaktionsraum Volumen         | $V$   | cm <sup>3</sup>    | cm <sup>3</sup>                   |
| Länge                         | $L$   | cm                 | cm                                |
| Temperatur                    | $T$   | mV                 | °K                                |
| Druck                         | $P$   | kg/cm <sup>2</sup> | g cm <sup>-2</sup>                |
| Einspritzung pro Zeit-Einheit | $E$   | cm <sup>3</sup> /h | cm <sup>3</sup> sec <sup>-1</sup> |
| Gasmenge pro Zeit-Einheit     | $G$   | l/h                | cm <sup>3</sup> sec <sup>-1</sup> |
| Öl-Partialdruck               | $P_E = P \frac{E \cdot f_E}{E \cdot f_E + G \cdot f_G}$         | kg/cm <sup>2</sup> | g cm <sup>-2</sup>                |
| Gas-Partialdruck              | $P_G = P \frac{G \cdot f_G}{E \cdot f_E + G \cdot f_G}$         | kg/cm <sup>2</sup> | g cm <sup>-2</sup>                |
| Verweilzeit                   | $Z = \frac{V \cdot P}{(E \cdot f_E + G \cdot f_G) T \cdot f_B}$ | h                  | sec                               |

aktionsbedingungen. Die Funktionen wurden unter gewissen vereinfachenden Annahmen, von denen wir aber genau wissen, daß sie beim TTH-Verfahren nicht vollständig zutreffen, abgeleitet. Diese Vereinfachungen sind im einzelnen:

- Die Reaktionsmischung sei im gesamten Verlauf der Reaktion homogen. Die Funktionen der Tabelle 1 sind also so aufgestellt worden, als ob wir es mit einer reinen Gasphase zu tun hätten.
- Der Katalysator bedingte keine physikalischen Veränderungen gegenüber einem katalysatorfreien System.

In den beiden letzten Spalten sind die Dimensionen der betrachteten Größen in kleintechnischen Einheiten und im c-g-s-System angegeben.

$f_E$  und  $f_G$  sind Materialkonstanten von  $E$  und  $G$ , und zwar jeweils Dichte durch Molekulargewicht. Mit ihrer Hilfe können die Volumenmengen  $E$  und  $G$  in Anzahl Mole  $N_E = E \cdot f_E$  und  $N_G = G \cdot f_G$  umgerechnet werden, woraus dann die Partialdrucke resultieren.

$f_B$  ist eine thermodynamische Konstante zur Umrechnung der Molzahlen in Volumina unter den Bedingungen des Reaktionsraumes.

$$f_B = \frac{22400 \text{ cm}^3}{273^\circ \text{K} \cdot 1 \text{ at}}$$

#### 2.4 Der Zusammenhang zwischen den unabhängig veränderlichen Reaktionsbedingungen und den abgeleiteten reaktionskinetisch wichtigen Größen

Den Zusammenhang zwischen den unabhängig veränderlichen und den wichtigsten abgeleiteten Reaktionsbedingungen gibt die Tabelle 2 wieder.

In dieser Aufstellung bedeuten:

- keine Abhängigkeit
- + proportional abhängig
- (+) nahezu proportional abhängig
- (-) sehr geringe Abhängigkeit
- g gleichsinnig
- u ungleichsinnig

Die Aufstellung dieser Tabelle 2 wurde unter den gleichen vereinfachenden Voraussetzungen vorgenommen wie die der Tabelle 1. Die nahezu proportionalen bzw. sehr geringen Abhängigkeiten haben ihren Grund

Tab. 2

| Unabhängig variable Reaktionsbedingung | Abhängige Reaktionsbedingungen und ihr Abhängigkeitsverhältnis |       |       |
|--|--|-------|-------|
|  | $P_E$  | $P_G$ | $Z$   |
| $T$                                    | —  | —     | + u   |
| $P$                                    | + g  | + g   | + g   |
| $E$                                    | (+) g  | (-) u | (-) u |
| $G$                                    | (+) u  | (-) g | (+) u |

darin, daß  $G \cdot f_G = N_G$  stets groß ist gegenüber  $E \cdot f_E = N_E$ . Das Verhältnis Mole Gas/Mole flüssige Reaktionsteilnehmer  $N_G/N_E$  beträgt unter betrieblichen Bedingungen etwa 20:1, in den Extremfällen der später erläuterten Versuchsreihen 5:1 bis 125:1.

Die Bedeutung der Tabelle 2 sei an zwei Beispielen erläutert:

- Erhöht man die Gasmenge  $G$  unter Konstanthaltung von  $T$ ,  $P$  und  $E$ , so sinkt damit fast umgekehrt proportional der Partialdruck der flüssigen Produkte  $P_E$  und die Verweilzeit  $Z$ , da bei beiden Größen die Anzahl Mole ( $N_G + N_E$ ) im Nenner steht, und diese ist nahezu gleich  $N_G$ , wenn  $N_G \gg N_E$  ist.

Der Gaspartialdruck  $P_G$  hingegen steigt nur unbedeutend, da er durch den Ausdruck  $N_G/(N_G + N_E)$  bestimmt wird und dieser für den Fall  $N_G \gg N_E$  stets nahezu 1,0 ist.

- Beabsichtigt man, den Gaspartialdruck  $P_G$  nennenswert zu erhöhen, so ist dies nur durch Erhöhung von  $P$  möglich. Damit erhöhen sich aber gleichzeitig der Partialdruck der flüssigen Produkte  $P_E$  und die Verweilzeit  $Z$ .

In diesem Falle kann also die reaktionskinetisch wichtige Größe  $P_G$  nicht variiert werden, ohne gleichzeitig andere wichtige reaktionskinetische Größen zu beeinflussen.

Die reaktionskinetisch wichtigsten Größen in dieser Aufstellung dürften wohl  $T$ ,  $P_E$ ,  $P_G$  und  $Z$  sein, d. h. die Temperatur, die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer und die Verweilzeit derselben unter den Reaktionsbedingungen. Unsere Absicht war eigentlich, die Abhängigkeit des Reaktions Erfolges von diesen 4 wichtigen Größen im einzelnen zu untersuchen, d. h. jeweils eine zu variieren und die 3 anderen konstant zu lassen. Leider ist dies, wie das zuvor angeführte Beispiel b) zeigt, nicht möglich gewesen.

$T$  kann nur unter gleichzeitiger Änderung von  $Z$  variiert werden.

$Z$  kann nur gleichzeitig mit  $T$ , mit  $P_E$  und  $P_G$  oder mit  $P_E$  allein variiert werden.

Lediglich die Variation von  $P_E$  kann (durch Variation von  $E$ ) ohne größere Beeinflussung von  $T$ ,  $P_G$  oder  $Z$  erreicht werden.

Wir mußten uns deshalb darauf beschränken, den Einfluß der unabhängig veränderlichen Reaktionsbedingungen  $T$ ,  $P$ ,  $E$  und  $G$  auf das Reaktionsgeschehen zu studieren. Die Studien hinsichtlich  $T$ ,  $E$  und  $G$  sind abgeschlossen, mit Variation von  $P$  haben wir bisher noch nicht gearbeitet. Wir haben uns dies aber noch für dieses Jahr vorgenommen. Mit der Durchführung der bisherigen Studien und mit