

auf jeden Fall zu Beginn und am Ende der Versuchsreihe die Standardbedingungen eingestellt, um zu prüfen, ob die Ergebnisse durch einen Gang (z. B. Alterung der Katalysatoren) beeinflusst sind, und um diesen Gang evtl. durch Umrechnung eliminieren zu können.

Die Tabelle zeigt, daß die Temperaturen einen Bereich von 200—500° C bedecken, während die Chargierung von Rohstoff und Gas etwa je im Bereich einer Zehnerpotenz variiert wurde. In der Technik ist die Variationsbreite wesentlich geringer.

3.5 Die Analytik der Einsatz- und Reaktionsprodukte

Die Analytik der Einsatz- und Reaktionsprodukte wurde darauf abgestellt, Aussagen über den Einfluß der einzelnen Reaktionsbedingungen auf die einzelnen Teilreaktionen des gesamten Hydrierprozesses machen zu können.

Wie schon eingangs angedeutet, ist die gesamte Reaktion ein Nebeneinanderherlaufen von 3 Teilreaktionen:

1. Sprengung von C-O-, C-N- und C-S-Bindungen, im folgenden als Raffination bezeichnet
2. Hydrierung olefinischer und aromatischer Doppelbindungen, im folgenden als Hydrierung bezeichnet
3. Sprengung von C-C-Bindungen, im folgenden als Spaltung bezeichnet

Zur Feststellung des Ausmaßes des Ablaufs der einzelnen Teilreaktionen dienten folgende analytische Kenndaten (Tab. 4).

Tab. 4

Reaktion	Analytisches Merkmal	Rohstoff	100%iger Umsatz
Raffination	Gewichts-% Phenolgehalt der Fraktion 180—350° aus dem Reaktionsprodukt	ca. 10,0	0,0
Hydrierung	Anilinpunkt (°C) der gleichen Fraktion	32—33	75
Spaltung	% — 150° im Reaktionsprodukt, gelegentlich auch ° — 250°	1—5	100

4. Ergebnisse der Versuchsreihen

4.1 Variation der Temperatur T

Bild 3 zeigt die Abhängigkeit der Ergebnisse der Hydrierung über Kontakt 8376 bzw. 5058 von der Temperatur.

Von einem TTH-Verfahren können wir ja hier nicht mehr durchgehend reden, wo Temperaturen von fast 500° C erreicht werden und bis zu 85% der Rohstoffe in Benzin verwandelt werden.

Mit Hilfe der entsprechenden analytischen Kenndaten können nunmehr Aussagen über die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Teilreaktionen gemacht werden. Dies stellen die drei unteren Diagramme dar. Das obere Diagramm stellt sozusagen den Summeneffekt der drei anderen Diagramme dar, denn alle 3 Teilprozesse sind mit einer Senkung der Dichte verbunden.

Beginnen wir mit der Betrachtung des Raffinationsprozesses, so zeigt sich, daß schon bei 10.5 mV =

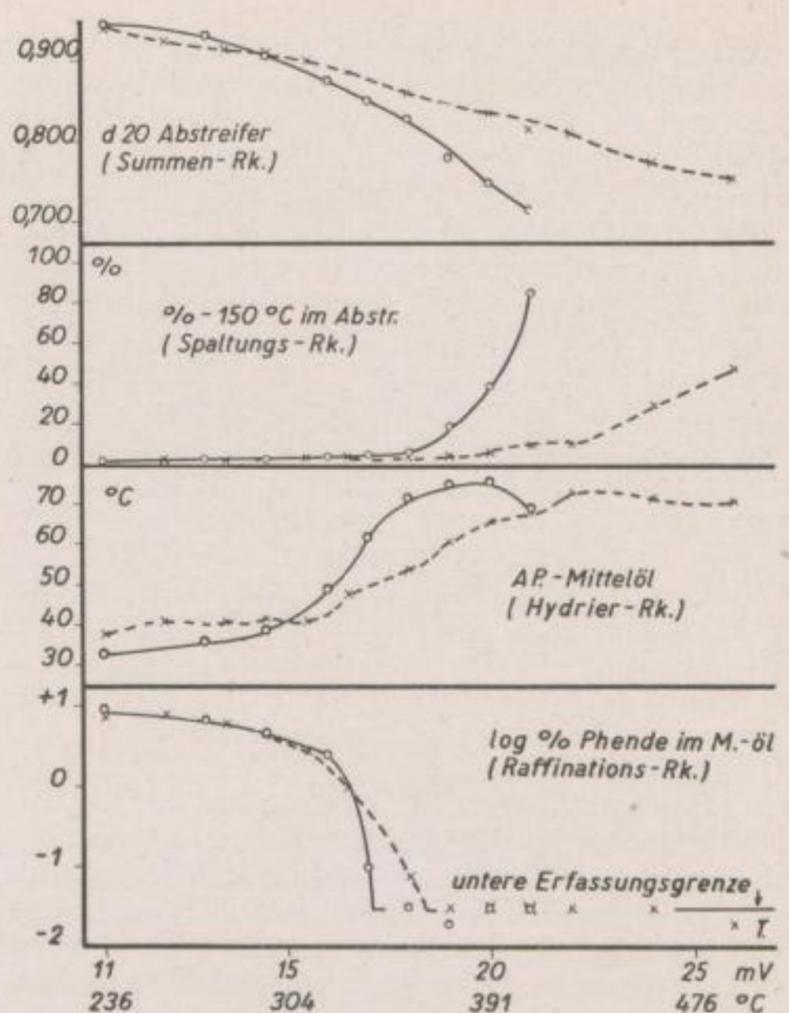


Bild 3

○—○—○ 5058
×---×---× 8346

227° C eine Reaktion vor sich geht, was auch bereits am Farbunterschied Rohstoff—Reaktionsprodukt festzustellen ist. Eine Überlegenheit eines Kontaktes über einen anderen ist dabei nicht festzustellen. Bis zu etwa 16 mV = 322° C wird die Phenolreduktion laufend besser. Erst oberhalb dieser Temperatur zeigen sich spezifische Unterschiede zwischen den Kontakten. Für die Reduktion der letzten Spuren saurer Oxyverbindungen braucht der konzentrierte Kontakt 5058 etwa 20° weniger Temperatur als der „verdünnte“ 8376.

Mit etwa 0,03% ist die untere Erfassungsgrenze unserer Reihenanalysen auf Phenolgehalt erreicht. (Dies deutet der geradlinige Verlauf der Kurve nach weiter rechts an.)

Bei der Hydrierung gehen wir von einem Rohstoff mit Mittelöl-AP ca. 33° C aus. Auch in dieser Beziehung haben wir bei 227° C bereits schwache Reaktion. Bis zu ca. 300° C beim 5058 und ca. 315° C beim 8376 nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierreaktion nur langsam zu. Von diesen Temperaturen an werden die Temperaturabhängigkeiten der Hydrierreaktionen stärker. Als charakteristischer Unterschied zwischen den beiden Katalysatoren zeigt sich beim 5058 eine größere Temperaturabhängigkeit als beim 8376. Wir halten es für wahrscheinlich, daß Unterschiede in der Aktivierungsenergie der gleichen Reaktion an beiden Kontakten der Grund sind. Wir haben leider noch nicht die Zeit gefunden, diesen Effekten nachzugehen.

Beim 5058 erreicht der AP etwa bei 20 mV = 392° C einen Maximalwert. Die darauffolgende Umkehr ist jedoch nur darauf zurückzuführen, daß infolge überaus starker Spaltung die hochsiedenden Anteile im Mittelöl fehlen, und gerade diese haben ja die hohen Anilinpunkte.