

Bei Untersuchungen anderer Art haben wir übrigens gefunden, daß die Hydrierung ohne Spaltung bis zu einem Mittelöl - AP von 75—78° C getrieben werden kann. Mit den Werten bei 19 und 20 mV, also 375—390° C, sind wir schon sehr nahe daran.

Beim 8376 erreicht der AP ebenfalls ein Maximum. Dies ist wesentlich flacher und liegt bei Temperaturen oberhalb 22 mV = 425° C. Hier dürfte die Umkehr schon mindestens teilweise thermodynamisch bedingt sein, denn bei 26 mV = 492° C liegen auch bei H₂-Partialdrücken von 250 at in hochsiedenden Fraktionen in den Gleichgewichten deutliche Mengen Aromaten neben hydrierten Ringen vor. Es ist z. B. bekannt, daß in einer mitteldeutschen Braunkohlenhydrieranlage bei Temperaturen um 470—500° C sich erhebliche Mengen Coronen angereichert haben, also eines aromatischen KW-Stoffes mit 7 kondensierten Ringen. Es besagt dies zum mindesten, daß hier ein aromatischer Körper unter ähnlichen Hydrierbedingungen wie bei uns in Zeitz erhalten blieb.

Hinsichtlich der Spaltung sind die Verhältnisse relativ klar überschaubar. Bis zu 18 mV = 357° C beim 5058 und 22 mV = 425° C beim 8376 nehmen die Benzin-Prozente im Reaktionsprodukt nur sehr langsam zu. Der Grund hierfür ist wohl in der Zunahme der Vollständigkeit der Reduktion von Phenolen, Aminen und sonstigen heteroatomhaltigen Molekeln zu suchen. Bei den genannten Temperaturen setzt dann mit sehr starker Temperaturabhängigkeit die echte C-C-Spaltung ein. Auch hier ist die Abhängigkeit von T beim 5058 viel größer als beim 8376.

Aus diesen Diagrammen ergibt sich bereits der Hinweis für die spezifische Verwendung der Katalysatoren im technischen Prozeß.

Will man aus dem im wesentlichen hochsiedenden Teer Benzin herstellen, so wird man den Kontakt 5058 verwenden, da dieser bereits bei relativ niederen Temperaturen hohen Umsatz zu leichtsiedenden KW-Stoffen bewirkt.

Legt man hingegen Wert auf Paraffin und schwere Öle, so verwendet man den 8376 mit seiner hohen Raffinationsselektivität. Man erhält dabei diese Produkte weitgehend frei von Heteroatomen und olefinischen Doppelbindungen in nahezu theoretischer Ausbeute, also praktisch ohne Verlust durch gleichzeitige C-C-Spaltung.

Im großtechnischen Prozeß werden die Katalysatorbelastungen (= Durchsatz) und die Temperaturen im allgemeinen so eingestellt, daß man einen bestimmten

Raffinationseffekt erzielt. Nehmen wir an, dieser sei 0,1% Phenole. Damit korrespondieren nach unseren Diagrammen bei einem neuen 5058 bzw. 8376 etwa folgende Werte:

	5058	8376
AP (°C):	62	54
% — 150:	7	7
D ₂₀ :	0.846	0.860

Mit dem Altern der Kontakte wandern alle Diagramme nach rechts, und dies mit verschiedener Geschwindigkeit. Bei beiden Katalysatoren verschieben sich die Phenolreduktionskurve und die Anilinpunktskurve schneller nach rechts als die Spaltungskurve. Dies Phänomen ist beim 5058 ausgeprägter als beim 8376. Mit dem Altern der Kontakte im Betrieb kommen wir also beim 5058 schnell und beim 8376 langsamer auf Zustände, wo die Erreichung eines hinreichenden Raffinationsgrades zwangsläufig mit erhöhter Spaltung verbunden ist. Es kann dies jetzt nur auf Grund allgemeiner Betriebserfahrungen gesagt werden. Wir haben aber noch vor, auch diesen Effekt quantitativ zu erfassen. Es handelt sich hierbei quasi um eine Abnahme der Raffinationsselektivität der Kontakte.

4.2 Variation der Größe E

(Menge des flüssigen Reaktionspartners)

Aus der nächsten Tabelle ersieht man den Einfluß der Belastung auf die Hydrierergebnisse bei sonst gleichgehaltenen Bedingungen (Tab. 5).

Hier ist also nur die Größe E geändert worden. Der Bereich umfaßt etwa eine Zehnerpotenz. Wir sehen, daß bei beiden Katalysatoren eine Erhöhung der Belastung den prozentualen Ablauf der Summenreaktion (D₂₀), der Raffination (Phenole) und der Hydrierung (AP) im ungünstigen Sinne beeinflusst. Bei der Spaltung sehen wir praktisch keine Abhängigkeit, weil wir uns rein temperaturmäßig bei dieser Untersuchung noch gar nicht im Gebiet der Spaltung von C-C-Bindungen befinden. Beim Vergleich der beiden Katalysatoren sehen wir, daß der 5058 viel stärker auf Belastungsvariation reagiert als der 8376. So bedarf es z. B., um von AP 60 auf AP 50 herunterzukommen, beim 5058 nur eines Faktors von 2 bis 4, während beim 8376 eine 5- bis 7-fache Belastung den gleichen Effekt bringt. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Phenolreduktion und auch bei der Summenreaktion. Wir halten es für möglich, daß diese Effekte in Unterschieden in den Diffusionsvorgängen in den beiden Katalysatoren ihren Grund haben.

Tab. 5

Belastung m ³ /m ³ /h	Kontakt 5058 340° C — 1,0 m ³ Gas/l Kat/h				Kontakt 8376 357° C — 1,0 m ³ Gas/l Kat/h			
	D ₂₀ Rk.-P.	% Phenole M.-Fr.	AP M.-Fr.	%-250 Rk.-P.	D ₂₀ Rk.-P.	% Phenole M.-Fr.	AP M.-Fr.	%-250° C Rk.-P.
0,0625	0,837	0,06	70	25	—	—	—	—
0,125	0,857	0,47	60	22	0,859	0,04	60	24
0,250	0,871	1,63	51	23	0,861	0,10	57	26
0,375	0,876	1,76	50	21	0,863	0,11	54	25
0,625	0,890	—	44	21	0,862	0,25	52	27
0,875	0,892	3,50	42	22	0,867	1,16	48	27
1,125	0,900	4,00	40	20	0,873	1,20	47	27