

Een studie over de destructieve hydrogenering van naftaleen, phenantreen antraceen

Citation for published version (APA):

Penninger, J. M. L. (1968). *Een studie over de destructieve hydrogenering van naftaleen, phenantreen antraceen*. [Dissertatie 1 (Onderzoek TU/e / Promotie TU/e), Chemical Engineering and Chemistry]. Technische Hogeschool Eindhoven. <https://doi.org/10.6100/IR34471>

DOI:

[10.6100/IR34471](https://doi.org/10.6100/IR34471)

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1968

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

EEN STUDIE OVER DE DESTRUCTIEVE
HYDROGENERING VAN
NAFTALEEN, PHENANTREEN, ANTRACEEN
(WITH SUMMARY IN ENGLISH)

J.M.L. PENNINGER

EEN STUDIE OVER DE DESTRUCTIEVE
HYDROGENERING VAN
NAFTALEEN, PHENANTREEN, ANTRACEEN
(WITH SUMMARY IN ENGLISH)

EEN STUDIE OVER DE DESTRUCTIEVE
HYDROGENERING VAN
NAFTALEEN, PHENANTREEN, ANTRACEEN
(WITH SUMMARY IN ENGLISH)

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN DE
TECHNISCHE WETENSCHAPPEN AAN DE TECHNISCHE HO-
GESCHOOL TE EINDHOVEN, OP GEZAG VAN DE RECTOR
MAGNIFICUS PROF. IR. A. A. TH. M. VAN TRIER, HOOGLERAAR
IN DE AFDELING DER ELEKTROTECHNIEK, VOOR EEN
COMMISSIE UIT DE SENAAT TE VERDEDIGEN OP DINSDAG
17 DECEMBER 1968 DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

JOHANNES MATHIEU LEONARDUS PENNINGER

GEBOREN TE HEERLEN

DRUKKERIJ J. H. PASMANS - 'S-GRAVENHAGE

DIT PROEFSCHRIFT IS GOEDGEKEURD DOOR DE PROMOTOR
PROF. IR. H. W. SLOTBOOM

Ter herinnering aan mijn Vader
Aan mijn Moeder
Aan Gertie

Een ieder die op enigerlei wijze heeft bijgedragen tot de realisering van dit proefschrift betuig ik hierbij mijn oprechte dank. Mijn bijzondere erkentelijkheid gaat uit naar het Kon/Shell Laboratorium te Amsterdam dat mij gedurende twee jaren een stipendium verleende.

		bladzijde
Hoofdstuk I	INLEIDING EN DOEL VAN HET ONDERZOEK	11
II	OVERZICHT VAN DE LITERATUUR	14
III	DE HOGEDRUK INSTALLATIE	20
1	Overwegingen bij het ontwerp	28
2	Beschrijving van de ontworpen installatie	21
3	De reactoren	22
4	Het regelen en meten van de reactiecondities	24
4.1	De reactietemperatuur	24
4.2	De reactiedruk	26
4.3	De reactietijd	26
4.4	De partiële spanningen der reactanten	27
IV	DE ANALYSE VAN GRONDSTOFFEN EN REACTIE PRODUKTEN	28
V	ORIENTERENDE PROEVEN OVER DE DESTRUCTIEVE HYDROGENERING VAN NAFTALEEN EN DERIVATEN	39
VI	DE DESTRUCTIEVE HYDROGENERING VAN 1,2,3,4-TETRAHYDRONAF-TALEEN	40
1	De invloed van de reactietijd	40
2	De invloed van de temperatuur	46
3	De invloed van de totale druk	50
4	De invloed van de molaire verhouding waterstof/tetraline	55
5	Samenvattende conclusies van hoofdstuk VI	57

		bladzijde
Hoofdstuk VII	HET SIMULEREN VAN EEN REACTIEMODEL VOOR DE METINGEN BIJ 540°C	59
VIII	EEN NADER EXPERIMENTEEL ONDERZOEK VAN HET REACTIEMODEL	67
IX	VERGELIJKING VAN HET MODEL EN DE METINGEN BIJ 500°C en 460°C	73
X	ENIGE BESCHOUWINGEN OVER HET REACTIE- MECHANISME	81
XI	DE DESTRUCTIEVE HYDROGENERING VAN PHENANTREEN EN ANTRACEEN	92
	SAMENVATTING	98
	SUMMARY	99
	LITERATUUR REFERENTIES	100
	BIJLAGEN	103

Hoofdstuk 1

INLEIDING EN DOEL VAN HET ONDERZOEK

Het veredelen van organische delfstoffen door DESTRUCTIEVE HYDROGENERING is een techniek waarvan de geschiedenis teruggaat tot het begin van deze eeuw. Als grondlegger ervan wordt algemeen beschouwd de duitser Friedrich Bergius.

Al in 1913 deed hij proeven waarbij het hem gelukte om waterstof onder hoge druk aan te leggen "aan zich in krakende toestand bevindende koolwaterstoffen".

Op deze wijze kon hij steenkool omzetten in vloeibare koolwaterstof mengsels (1). De ontdekking werd het begin van een industriële activiteit, die vooral door de toepassing van zwavelvaste katalysatoren door de Badische Anilin- und Soda Fabrik een geweldige stimulans kreeg. In 1926 werd begonnen met de bouw van een installatie in Leuna (tegenwoordig nog steeds in bedrijf) met een capaciteit van 100.000 ton per jaar aan benzine.

In de loop der jaren werd het aantal installaties zo sterk uitgebreid (hetgeen voor een belangrijk deel mede het gevolg was van de bijzondere economische en politieke stromingen in die tijd) dat in 1944 de gezamenlijke produktie ervan ongeveer 4 miljoen ton per jaar bedroeg, voldoende om 50% van de toenmalige totale jaarbehoeften aan olieprodukten te dekken (2).

Hoewel de hydrogenering als raffinage-techniek altijd al de belangstelling genoot van de aardolie-industrie kwam de toepassing op grote schaal in de Verenigde Staten pas laat in de jaren '50 begin '60.

De oorzaak hiervan was het te grote aanbod van middeldestillaten en zware olies ten gevolge van de concurrentie van het aardgas. Door het destructief hydrogeneren (in de V.S. genoemd: "hydrocracking") konden nu deze aardoliefracties met lage handelswaarden omgezet worden in waardevollere mengsels als benzine. (3)

"s Werelds grootste hydrocracking-plant was in begin 1966 de Isomax-plant van de Socal's Richmand Refinery met een capaciteit van 64.500 barrels*) per dag. Gezien de prognoses voor het jaar

* 1 barrel is ongeveer 165 liter.

1970 (rond de 1,5 miljoen barrel per dag totale hydrocracking capaciteit in de V.S.) verwacht men dat deze techniek de capaciteitsgrens van de conventionele kraakprocesses, die momenteel bereikt is, kan overschrijden.

Een ander en recent aspect van de destructieve hydrogenering is de mogelijkheid om uit andere, om economische redenen minder aantrekkelijke reservoirs ruwe olie te winnen.

Hieronder vallen olieschalies en teerzanden, tezamen een voorraad vormend, die men schat op 2 à 3 maal de bekende hoeveelheid aan "gewone" olie. Een fabricage van olieprodukten hieruit kan alleen door een proces met een hoog rendement op de grondstof economisch aantrekkelijk worden gemaakt, waartoe momenteel destructieve hydrogenering de meeste kans op succes biedt.

In de Verenigde Staten heeft men de laatste tijd weer veel aandacht besteed aan de bereiding van gas en benzine uit steenkool door hydrogenering. De winning van steenkool is hier goedkoop i.t.t. Europa door gunstige geologische situering dicht onder het aard-oppervlak; bovendien is ze er in grote hoeveelheid. Het Office of Coal Research, dat hierover onderzoekingen aan het doen is, heeft reeds op semi-technische schaal zo'n veel belovende resultaten geboekt dat volgens de verwachting rond 1975 een commercieël levensvatbaar proces mogelijk zal zijn (4).

Hoewel de ontwikkeling van de destructieve hydrogenering sinds de tijd van Bergius industrieël een grote vlucht heeft genomen, heeft dit nauwelijks weerslag gevonden in de wetenschappelijke literatuur. Wel is er, zoals verwacht kon worden, een enorme hoeveelheid patenten verschenen. Deze beschrijven een speciale katalysator of een procédé om een speciale grondstof te verwerken of een bepaalde installatie; in het algemeen dus oplossingen voor velerlei specifieke optimaliseringsproblemen. Het aantal publikaties die handelen over de fundamentele kennis van de reacties zijn tegen deze achtergrond zeer gering. Hierbij speelde zeer zeker de gecompliceerdheid van de uitgangsmengsels en reactieprodukten en de beperkte analyse mogelijkheden een belangrijke rol.

Sindsdien is deze situatie grondig veranderd door de ontwikkeling van de diverse fysische analysetechnieken waarvan de gas-

chromatografie als exponent beschouwd kan worden.

Daarom werd het onderzoek door Dr. Perquin, dat destijds aan de Technische Hogeschool te Delft onder diens leiding werd uitgevoerd, 5 jaar geleden weer aangevangen met gebruikmaking van de meest geavanceerde experimentele en analysetechnieken enerzijds en de moderne inzichten omtrent reactiekinetiek en katalyse anderzijds.

Aanvankelijk was de aandacht gericht op vaste paraffine, bestaande uit rechte verzadigde ketens. Ook werden de proeven ladingsgewijs uitgevoerd in autoclaven van het type door Perquin beschreven (39).

Na deze inleidende fase werd apparatuur ontwikkeld waarmee de proeven onder doorstromingscondities konden worden uitgevoerd en werden onderzoeken begonnen met aardoliefracties met een aromatisch karakter die industrieel voor hydrocracking in aanmerking komen.

In dit kader werden de thermische reacties bestudeerd tussen modelstoffen als naftaleen, phenantreen en antraceen, die in deze oliefracties voorkomen, en waterstof onder verhoogde druk.

Dit onderzoek alsmede de ontwikkeling van de continue hogedruk apparatuur is in dit proefschrift beschreven.

Hoofdstuk II

OVERZICHT VAN DE LITERATUUR

Over de thermische ontleding van aromatische koolwaterstoffen met meer dan één ring wordt al gerapporteerd tijdens het eerste decennium van deze eeuw; ze waren modelstoffen voor steenkoolteer, toenmaals de belangrijkste grondstof voor de organisch-chemische industrie. Zo vermelden Kling en Florentin (5) dat naftaleen verhit onder waterstofdruk naast hydrogenering tot tetraline ook splitsing in alkylbenzenen ondergaat. De vorming in deze laatste schreven ze toe aan de splitsing van één van de aromatische ringen van het naftaleen.

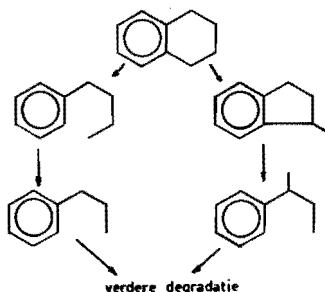
Spilker (6) kreeg analoge resultaten doch hij kwam tot de conclusie dat voor de ringopening eerst een verzadigingsstap nodig was, zodat dus de alkylbenzenen in feite niet rechtstreeks uit naftaleen zouden ontstaan maar uit tetraline.

Tot dezelfde gedachte kwam Orlov (7), toen hij constateerde dat de alkylbenzenen gevormd bij de afbraak van phenantreen afkomstig moeten zijn van een hydrophenantreen.

Nemtsov (8) bepaalde experimenteel de activeringsenergie voor de ontleding van tetraline in waterstof en vond een waarde van 66 kcal/mol. Voor de botsingsfactor vond hij een waarde die ongeveer 400 maal groter was dan die hij berekende uit de botsingstheorie, hetgeen een goede aanwijzing voor een ketenreactie is.

Hall (9) deed gelijksoortige proeven met tetraline. Door een gedetailleerdere analyse vond hij dat de gevormde alkylbenzenen bestonden uit n-butylbenzeen, ethylbenzeen, toluen en benzeen.

Gavrilova et al. (10) kwamen tot het volgende mechanisme:



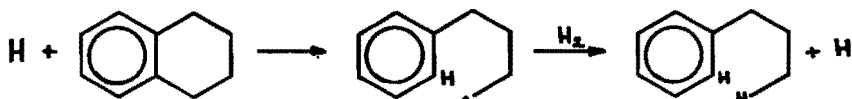
Zij stellen dat tetraline twee primaire reactieproducten vormt, n.l. 1-methylindaan en n-butylbenzeen hetgeen betekent dat de sterkste binding van de verzadigde ring opengaat.

De invloed van de druk blijkt het grootst op de vorming van n-butylbenzeen en is op de isomerisatie niet duidelijk.

Uit de variatie van de reactietemperatuur concludeerden ze dat de vorming van n-butylbenzeen met een lagere activeringsenergie verloopt dan de vorming van 1-methylindaan.

In analogie met hun vroegere onderzoekingen aan alkylbenzenen verklaren zij de ringopening van tetraline met een radicaal-keten reactie waarbij een waterstofatoom als ketenoverdrager fungeert. Dit waterstofatoom addeert van de aromaatring. Het aldus gevormd radicaal kan vervolgens zijn nafteenring openen. Het nieuwe radicaal combineert verder met een waterstofmolekuul waarbij n-butylbenzeen ontstaat en een waterstofatoom. Dit laatste zet de keten voort door combinatie met een nieuw tetraline molekuul.

Deze hypothese gaven Gavrilova et al. als volgt schematisch weer:



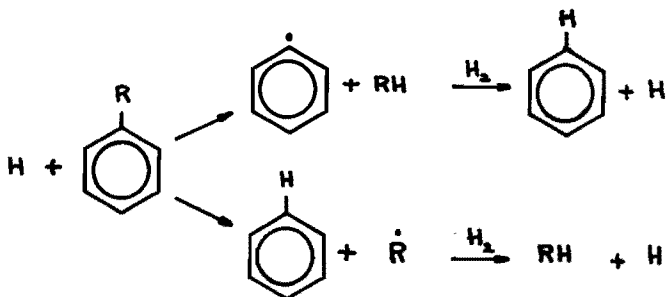
Op deze manier zou het gevormde n-butylbenzeen verklaard kunnen worden.

Hoewel ze belangrijke hoeveelheden ethylbenzeen, toluen en benzeen hebben geconstateerd blijkt dat niet uit hun beeld over de reactie.

In tegenstelling tot de meerkernige aromaten is veel onderzoek verricht over de reacties tussen alkylbenzenen en waterstof.

De belangrijkste reactie hierbij is de afsplitsing van de alkylgroep. Omdat er analogieën gemaakt kunnen worden tussen dit soort reacties en die van polyaromaten in waterstof zal nader op de literatuur hiervan worden ingegaan. De versnellende invloed van waterstof op de demethylering van tolueen en de remmende werking op de vorming van polycondensaten (11,12) werd al vroeg ontdekt.

In de loop der tijd werd door verschillende onderzoeken de selectieve werking van de waterstof, die vooral onder druk nagenoeg alleen benzeen oplevert (13,14,15,16,17), duidelijker. Diverse mechanismen werden opgesteld om de reacties te beschrijven. Al deze benaderingen hebben gemeen dat het mechanisme als een ketenreactie wordt voorgesteld en dat de essentiële reactie: de splitsing van de binding tussen de ring en de zijketen, het gevolg is van een interactie tussen het toluen-molekuul en een waterstofatoom waarbij òf benzeen en een methylradicaal òf methaan en een phenylradicaal worden gevormd. Deze radicalen reageren verder met moleculaire waterstof onder verzadiging van het radicaal en de vorming van een nieuw waterstofatoom. Schematisch is dit als volgt voor te stellen:



Over de bron van de eerste waterstofatomen verschillen de meningen nogal. Volgens Gonikberg (13) ontstaan ze op de volgende wijze:

tolueen splits door thermische ontleding een waterstofatoom af van de methylgroep waardoor het benzyradicaal ontstaat; een reactie die uitvoerig onderzocht werd door Swarc (18). In overmaat waterstof vormt dit weer toluen en een waterstofatoom dat de keten kan starten.

Stijntjes et al. (16) beschouwen de thermische dissociatie van waterstof al als voldoende (bij 700-900°C) om de reactie te starten; een gemeten activeringsenergie van meer dan 50 kcal/mol komt hiermee overeen. Deze initiatie reactie werd al door Silsby (14) aangenomen. Hij kon de dealkyleringssnelheid voor het eerst beschrijven als functie van de concentratie van de reactanten:

$$\frac{d(\text{benzeen})}{dt} = k (\text{tolueen}) (\text{waterstof})^{\frac{1}{2}}$$

Deze relatie werd later door meerdere onderzoekers bevestigd (15,16). Bij lagere temperatuur wordt een initiatie volgens Gonikberg waarschijnlijker daar dan de activeringsenergie onder 50 kcal/mol daalt.

Met een analoge formule konden Betts, et al. de demethylering van de methylnaftalenen goed beschrijven (19).

De diverse bronnen geven voor de activeringsenergieën de volgende waarden op: van 700-900°C resp. 45 kcal/mol (17) en 50 kcal/mol (14) bij normale druk en 56 kcal/mol (16) voor drukken tussen 1 en 25 atm.

Tussen 500 en 600°C werd 47 kcal/mol gemeten bij ongeveer 300 atm. (14). Voor de demethylering van tolueen zonder waterstof werd tussen 700 en 900°C resp. 80-90 kcal/mol (17) en 77.5 kcal/mol (18) gemeten.

Het verschil in de activeringsenergieën tussen de reactie met en zonder waterstof verklaren Burr et al. (17) door het optreden van de ketenreactie in aanwezigheid van waterstof.

Voor de demethylering van methylnaftaleen werd gemeten: 53,5 en 50,4 kcal/mol resp. voor het α - en β -derivaat (19) bij 560-600°C.

Burr et al. (17) hebben proeven uitgevoerd met tolueen in deuterium en met gedeutereerde tolueen in waterstof. Hiermee hebben ze enige fijnere details van de dealkylering onthuld. Zo werd gevonden dat het gevormde methaan en benzeen niet alleen ontstaan door combinatie van het radicaal met een waterstofmolekuul van het toegevoegde gas maar ook door combinatie met een tolueen molekuul dat een waterstofatoom verliest.

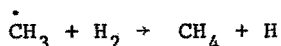
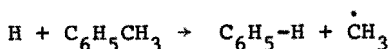
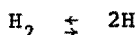
Het phenylradicaal is in dit opzicht het reactiefst; de ring staat in vergelijking met de zijketen het makkelijkst een waterstofatoom af.

Benson et al. (20) correleerden alle in de literatuur bekende kinetische gegevens over de ontleding van tolueen tot de relatie

$$\frac{-d(\text{tolueen})}{dt} = 10^{(11,5 \pm 1)} \exp\left(\frac{-55 \pm 3}{2,3RT}\right) (\text{tolueen}) (\text{H}_2)^{\frac{1}{2}}$$

voor een groot gebied van reactieomstandigheden zoals een varia-

tie van een factor 10^7 in reactiesnelheid, 10^5 in druk en 500°C in temperatuur (tussen ~ 550 en 1000°C). Zij stellen het eenvoudigste mechanisme voor:



Hieruit werd de volgende snelheids-formule afgeleid:

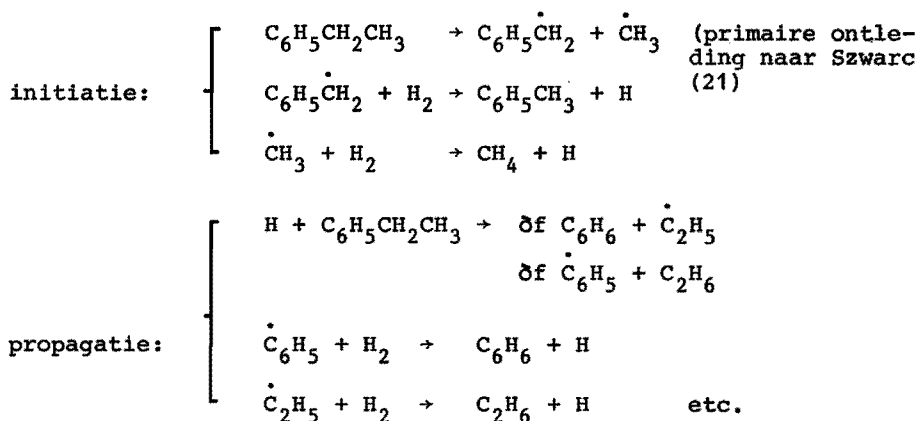
$$\frac{-d(\text{tolueen})}{dt} = k_2 (\text{H}) (\text{tolueen}) = K^{\frac{1}{2}} k_2 (\text{tolueen}) (\text{H}_2)^{\frac{1}{2}}$$

Hierin is K = evenwichtconstante voor de thermische dissociatie van waterstof in atomen.

Deze waarde is bekend uit spectroscopische metingen bij diverse temperaturen. Evenzo kon de waarde van k_2 op een andere manier bepaald worden dan door tolueen ontleding.

Substitutie van deze waarden in de snelheidsformule leverden snelheidsconstanten en Arrhenius-parameters op die goed met de metingen overeenkwamen.

Op de ontleding van homologen van tolueen heeft waterstof een soortgelijke invloed. Nemtsov (8) ontdekte in 1938 dat verhoging van de waterstofdruk de splitsing van ethylbenzeen bevordert in benzeen en ethaan. Zonder waterstof werd voornamelijk tolueen gevormd en methaan naast een groot aantal andere (polycondensatie-) produkten. Deze reactie werd later uitvoerig onderzocht door Swarc (21). Kennelijk wordt ook hier onder invloed van waterstof de α -band in de zijketen preferent verzwakt. Gonikberg et al. formuleerden aan de hand van proeven het volgende mechanisme voor de destructieve hydrogenering van ethylbenzeen (22):



Op soortgelijke wijze konden dezelfde onderzoekers later in kwalitatieve termen de destructieve hydrogenering verklaren van i-propylbenzeen (22,23).

De stand van de literatuur met betrekking tot de reacties tussen waterstof en alkylbenzenen is als volgt samen te vatten.

Waterstofatomen adderen aan de benzeenring. Het gevormde radicaal splitst vervolgens de zijketen af onder vorming van benzeen en een alkylradicaal of een phenylradicaal en een alkaan.

Met moleculaire waterstof vormen deze twee radicalen resp. een alkaan en benzeen waarbij waterstofatomen ontstaan.

De radicalen kunnen onderling combineren, resulterend in koolvorming. Deze reacties worden door waterstof onderdrukt.

De vorming van de initieële waterstofatomen hangt voornamelijk van de reactietemperatuur af.

Bij hoge temperatuur (600-900°C) is thermische dissociatie van waterstof kennelijk voldoende; verondersteld wordt dat bij lagere temperatuur (rond 500°C) waterstofatomen ontstaat door reactie van moleculaire waterstof en radicalen gevormd door dissociatie van een verzadigde C-C band.

Er bestaan aanwijzingen dat meerkernige aromaten alvorens te kraken in waterstof partieel gehydrogeneerd worden.

Hoofdstuk III

DE HOGEDRUK INSTALLATIE

III-1 OVERWEGINGEN BIJ HET ONTWERP

Bij het ontwerpen werd ervan uitgegaan dat bij condities vergelijkbaar met die in industriële hydrocrackingreactoren gewerkt zou kunnen worden.

Deze conceptie vereiste:

- 1) een zo groot mogelijke flexibiliteit t.a.v. de reactiecondities als temperatuur, druk en verblijftijd.
- 2) de mogelijkheid om zowel gas-gas als gas-vloeistof reacties met en zonder (katalysator) bed uit te voeren.
- 3) de mogelijkheid om zowel met technische koolwaterstofmengsels als met zuivere koolwaterstoffen te kunnen werken en
- 4) dat binnen het tijdsbestek van ongeveer 8 uur voldoende reactieproduct kon worden verkregen om een eerste indruk van de "technische" kwaliteit ervan te verkrijgen.

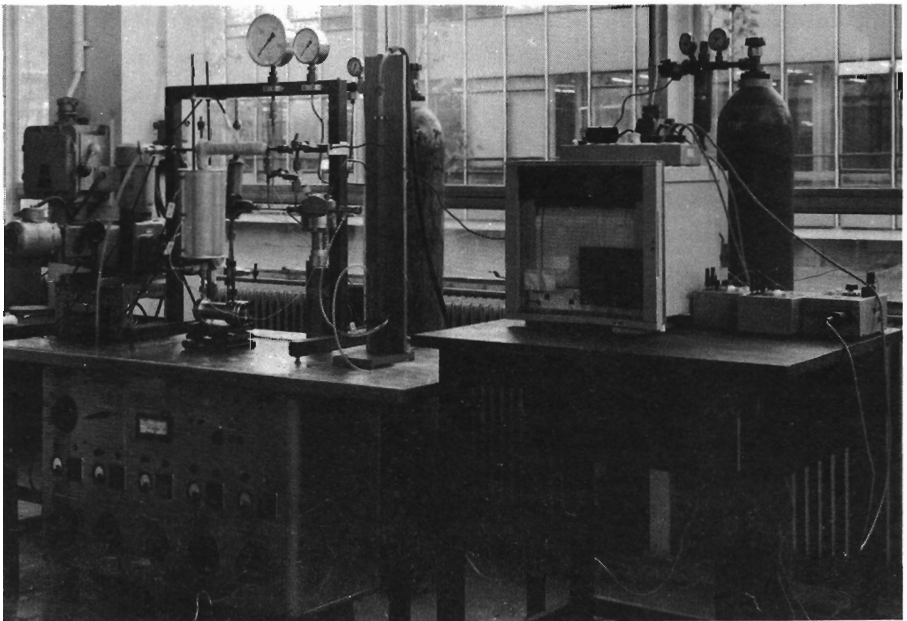


Fig. 3.1 Overzicht van de hogedruk installatie

Aan de hand hiervan werd in glazen model-reactoren oriënterend onderzoek verricht naar het stromingsbeeld om de meest geschikte dimensionering te vinden.

De resultaten van deze empirische onderzoeken culmineerden in een ontwerp dat in de volgende paragraaf gedetailleerd is beschreven.

III-2 BESCHRIJVING VAN DE ONTWORPEN INSTALLATIE

De installatie is afgebeeld in fig. 3.1 en schematisch weergegeven in fig. 3.2.

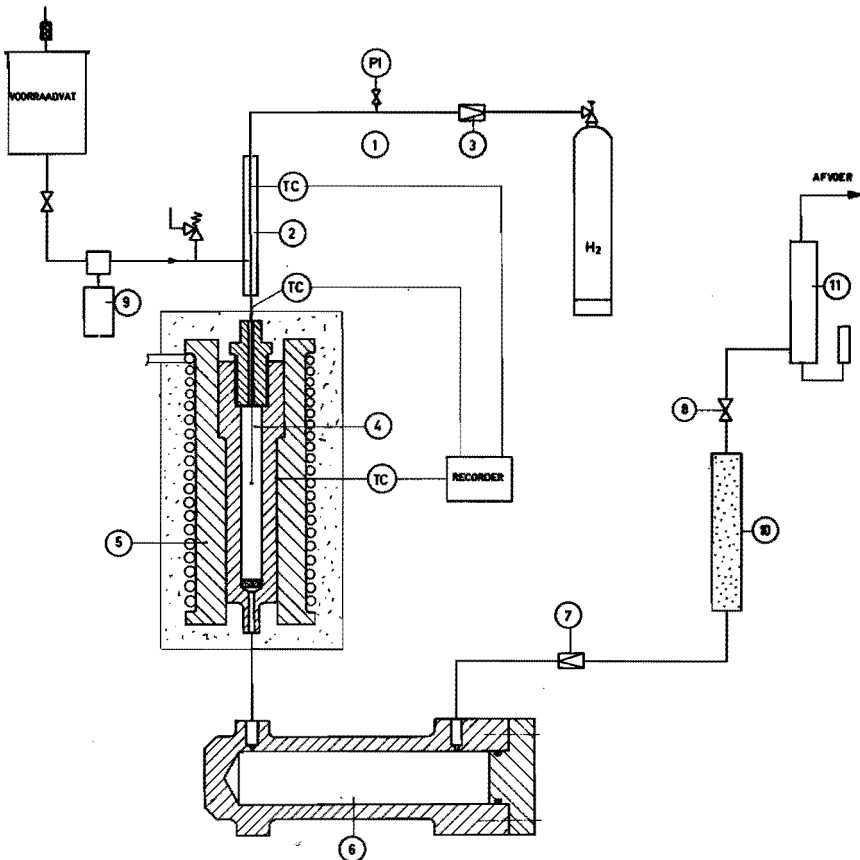


Fig. 3.2 Schema van de hogedruk installatie

Met reduceerventiel (3) wordt de gewenste reactiedruk van de waterstof ingesteld. Het gas doorloopt de voorverwarmer (2), de reactor (4), die met verwarming (5) op de goede temperatuur is gebracht, de hogedruk-afscheider (6) en het reduceerventiel (7) waarmee de druk verlaagd wordt tot atmosferisch. Met regelventiel (8) wordt de uitstroomsnelheid ingesteld en op de gassnelheidsmeter (11) (zeepvliesmeter) afgelezen.

De pomp (9) doseert de koolwaterstof in de waterstofstroom. Het reactieprodukt condenseert voor een deel in de hogedruk-afscheider (6) en de rest wordt geabsorbeerd in de absorptietoren (10).

De uitvoering van de proef verliep in de regel als volgt: de installatie werd op druk gebracht en op lek gecontroleerd. Vervolgens werd de verwarming ingeschakeld. Tijdens het opwarmen werd de gassnelheid ingesteld. Als de reactor op temperatuur was gekomen werd de doseerpomp gestart en ingesteld. Gedurende enige uren (\pm 5 uur) werd op deze wijze continu een mengsel van waterstof en een koolwaterstof door de reactor geleid. Tijdens deze proeftijd werd ervoor gezorgd dat de reactievariabelen zoals de temperatuur, de totale druk, de uitstroomsnelheid van waterstof en het pompdebiet zo constant mogelijk werd gehouden.

Na beëindiging van de proef werd de hogedruk-afscheider losgekoppeld en de erin gecondenseerde koolwaterstoffen geanalyseerd.

III-3 DE REACTOREN

Fig. 3.2 geeft een afbeelding van de buisreactor, waarmee geëxperimenteerd werd.

Het materiaal was r.v.-staal AISI 316, de inwendige diameter bedroeg 13 mm en de inwendige lengte 117 mm zodat het volume 15,3 ml was.

Om redenen van temperatuursbeheersing in de reactor werd de waterstof tot op reactie-temperatuur voorverwarmd in een verwarmde leiding. Tijdens het experimenteren met de installatie bleek echter dat deze oplossing niet voldoende was. Daarom werd een gemodificeerde vorm van deze reactor ontworpen waarbij in de wand evenwijdig aan de as een kanaal was geboord waar-

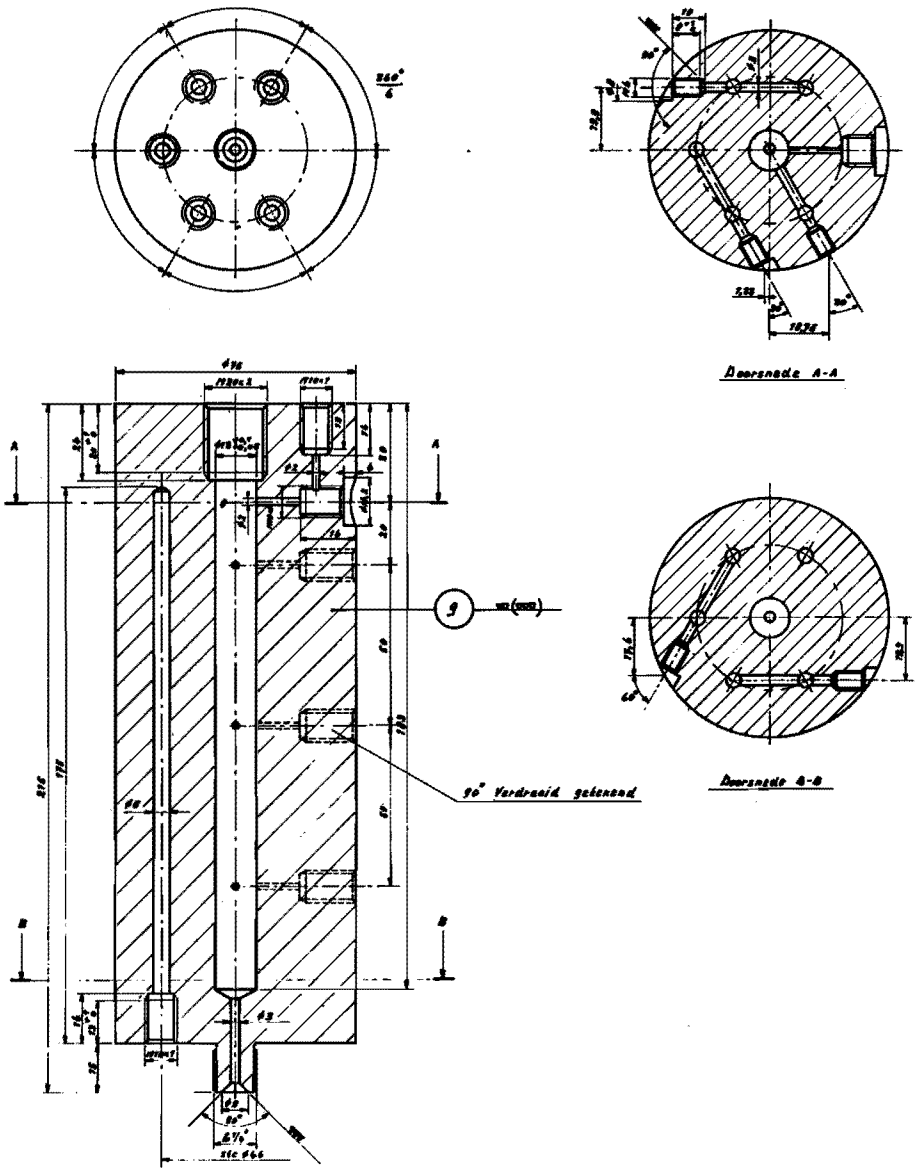


Fig. 3.3 Reactor met "inwendige" waterstofvoorverwarmer

in de waterstof tot op de reactietemperatuur werd voorverwarmd. De koolwaterstof werd eveneens voorverwarmd.

Fig. 3.3 geeft er een gedetailleerde afbeelding van.

III-4 HET REGELEN EN METEN VAN DE REACTIECONDITIES

De reactieparameters die onafhankelijk van elkaar gevarieerd konden worden zijn:

a. de temperatuur, b. de totale druk, c. de molaire verhouding van de reactanten, d. de reactietijd.

Tijdens de beginfase van het onderzoek is veel aandacht besteed aan de wijze waarop deze variabelen gemeten en ingesteld kunnen worden. Speciale aandacht hierbij genoot de reactietemperatuur. In het volgende zal hierop nader worden ingegaan.

III.4.1 *De reactietemperatuur*

Deze werd aanvankelijk gemeten met ijzer-constantaan thermokoppels, doch ze bleken niet voldoende bedrijfszeker.

De oorzaak hiervan was roestvorming op de ijzerdraad en het verbinden der draden met zilversoldeer.

Gepunt-laste koppels van chromel-alumel (fabr. Honeywell) voldeden beter. Ze werden regelmatig geijkt op de kookpunten van aniline (184°C), diphenylamine (302°C) en zwavel (444,6°C). De afwijking bij het zwavelpunt bedroeg nooit meer dan 2°C.

De thermospanningen werden gemeten en geregistreerd op een meerpuntsschrijver. (fabr. Philips, type PR 3500) met een bereik van 0-1 mV.

Daar de thermospanningen in de regel veel groter waren dan 1 mV werd het koppel in serie geplaatst met een potentiometer (Philips nulpuntsonderdrukkingseenheid PT 1431/01). Hiermee werd zoveel tegenspanning gegeven dat van het oorspronkelijk signaal minder dan 1 mV overbleef. Wanneer bijv. bij 500°C de thermospanning 20.65 mV bedroeg dan werd 20.00 mV tegenspanning gegeven zodat er 0.65 mV op de reactor werd geschreven.

Op deze wijze was het mogelijk op ieder gewenst temperatuurni-

veau een temperatuursvariatie van 0.1°C goed waar te nemen. De recorder en de potentiometer werden regelmatig geijkt met een compensator (fabr. Dr. Bleeker).

Aanvankelijk was het thermokoppel, waarmee de reactietemperatuur werd bepaald, aangebracht in een dunne metalen buis, die over de lengte-as in de reactor was bevestigd. Het bleek echter zowel uit eigen proeven als uit de literatuur (24) dat er zo belangrijke miswijzingen konden ontstaan. Daarom werd deze wijze van meten vervangen door een andere waarbij de warme las in direct contact met het reagerende mengsel kwam. (Thermocoax-koppel fabr. Philips).

In combinatie met een thermokoppel, bevestigd op de buitenwand van de reactor halverwege de reactieruimte, werd een indruk verkregen van het radiale temperatuurverschil. In het algemeen was dit kleiner dan 1°C .

Het axiale temperatuurprofiel van de reactorwand was alleen afhankelijk van de constructie van de reactorverwarming. Hiervoor werd een dikwandige aluminiumcylinder gekozen die met een nauwe passing de reactor omsloot. De cylinder werd electricch verwarmd met regelmatig erom gewikkelde verwarmingsdraad (nichrom-draad in asbest, $3\Omega/\text{m}$) en thermisch van de omgeving geïsoleerd met glaswol. (zie fig. 3.2)

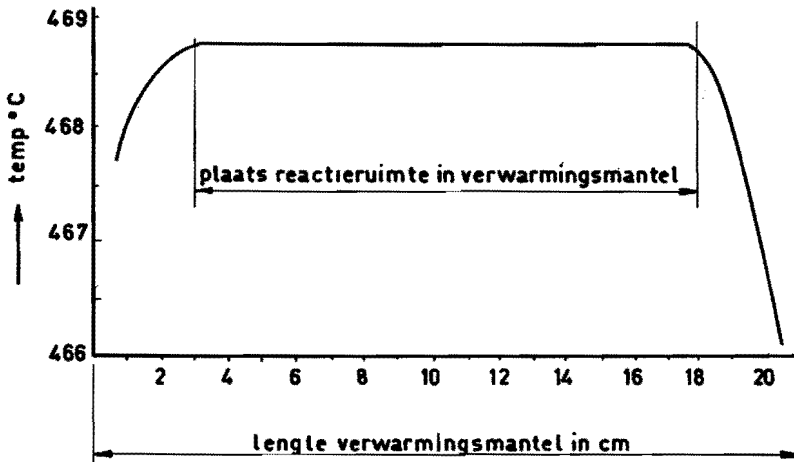


Fig. 3.4 Temperatuurprofiel over de lengte van de reactorverwarming

Door het hoge geleidingsvermogen van aluminium had deze cylinder een zeer homogene temperatuur.

Een axiaal temperatuurprofiel hiervan is weergegeven in fig.3.4.

Behalve een temperatuurvariatie over de lengte van de reactor speelt ook een temperatuurvariatie met de tijd een rol. Met "handregeling" kon deze fluctuatie binnen een interval van 0.5°C blijven.

III.4.2 *De reactiedruk*

De totale druk in de installatie werd gemeten met een bourdonveermanometer (fabr. Dr. de Wit) vòòr de waterstof-voorverwarmer. De drukval over de reactor was verwaarloosbaar (< 1 at). De manometer werd regelmatig geijkt met een elektronische drukbalans (fabr. 't Hart, Rotterdam).

De afleesfout bedroeg 1 at. Tijdens een proef was de variatie van de druk met de tijd kleiner dan de afleesfout.

III.4.3 *De reactietijd*

In eerste benadering geldt voor de reactietijd de gemiddelde verblijftijd van het gasmengsel in de reactor. Deze werd bepaald uit het reactorvolume en het totale debiet van waterstof en koolwaterstof. Het koolwaterstofdebiet, in casu de doseerpomp (fabr. LEWA, type MA), kon met een onnauwkeurigheid van $\pm 2\%$ worden ingesteld. Gunstiger was de nauwkeurigheid van het pompdebiet in de tijd. IJkingen toonden aan dat de opbrengst lineair in de tijd was met afwijkingen binnen de meetfout ($< 1\%$).

Het waterstofdebiet werd bij normale druk ingesteld en gemeten met een zeep-vliesmeter. De variatie in het waterstofdebiet met de tijd was altijd minder dan 1%.

In bijlage I is als voorbeeld een volledige berekening opgenomen van de gemiddelde verblijftijd.

Spreiding in verblijftijd heeft invloed op de conversie. In welke mate dit effect een rol speelt in de reactie wordt besproken in hoofdstuk VII.

III.4.4 *De partiaalspanningen der reactanten*

Direkt in verband met de nauwkeurigheid waarmee het waterstof- resp. koolwaterstofdebiet ingesteld kan worden, staat de nauwkeurigheid waarmee de molaire samenstelling van het reactiemengsel beheerst wordt; betreffende deze nauwkeurigheid wordt verwezen naar III.4.3.

Hoofdstuk IV

DE ANALYSE VAN GRONDSTOFFEN EN REACTIEPRODUKTEN

De reactieproducten werden in twee fasen opgevangen; n.l. een gasfase die, behalve waterstof de laagst kokende koolwaterstoffen (methaan t/m butaan) bevatte en een vloeibare fase. Beide werden gaschromatografisch geanalyseerd.

IV.1 De koolwaterstoffen van de gasfase werden gescheiden op dimethylsulfolaan.

De componenten werden geïdentificeerd door

- a) vergelijking van gemeten retentieindices met literatuurwaarden (25)
- b) simultane injectie met zuivere componenten
- c) absorptie in broomwater (bepaling van alkenen)

Tabel 4.1. geeft een overzicht van de identificatie.

IV.2 Omtrent de samenstelling van de vloeibare reactieproducten van tetraline en n-butylbenzeen werd een indruk verkregen door scheiding op een capillaire apiezon-L kolom. De identiteit van de componenten werd vastgesteld met de volgende, elkaar aanvullende, methoden:

- a) simultane injectie met zuivere componenten
- b) grafische bepaling van homologe reeksen ($\log R_t$ tegen aantal C-atomen)
- c) selectieve hydrogenering van onverzadigde verbindingen (met Pd/kool-katalysator bij 20°C)

Kwantitatieve analyse met deze kolom was echter niet betrouwbaar zoals bleek uit de analyse van testmengsels.

De oorzaak was het splitsen van de dragergasstroom vóór de kolom waarmee de geïnjecteerde hoeveelheid monster verkleind werd.

Het was daarom nodig om een gepakte kolom te ontwerpen. In het algemeen betekent dit een concessie doen aan het scheidend vermogen, doch door de eenvoudige samenstelling van het kraakprodukt bleek dit hier geen limiterende factor te zijn.

Tabel 4.1. Analyse van gasvormige koolwaterstoffen.

Apparatuur	: Perkin-Elmer F-11	
kolomfasen	: 20% dimethylsulfolaan op gaschrom 60-80 mesh	
kolomdimensies:	lengte 3 meter en inw.diam.2mm	
kolomtemp.	: 0°C	
detector	: F.I.D.	
dragergas	: stikstof	
Component	Rel.retentie index	Literatuurwaarde (25) (bij 25°C)
methaan	0.000	0.000
ethaan		0.015
etheen	0.014	0.020
propaan	0.046	0.046
propeen	0.088	0.084
i-butaan	0.098	0.092
n-butaan	0.15	0.14
buteen-1	0.26	0.23
i-buteen-1	0.28	0.25
i-pentaaan	0.33	0.29
trans-buteen-2	0.35	0.30
cis-buteen-2	0.41	0.35
n-pentaaan	0.45	0.38
i-penteen-1	0.47	0.40

Aanvankelijk werd als stationaire fase ook apiezon-L gebruikt, doch de scheiding n-butylbenzeen-indaan kon hiermee niet worden verkregen. Met GE-SE 30 (siliconengum) echter wel, doch hiermee konden trans-decaline en n-butylbenzeen niet worden gescheiden. Nu bleek dat door toevoeging van apiezon-L aan GE-SE 30 de n-butylbenzeen piek "verschoven" kon worden in de richting van indaan, zodat een geschikte verhouding tussen beide fasen kon worden gekozen.

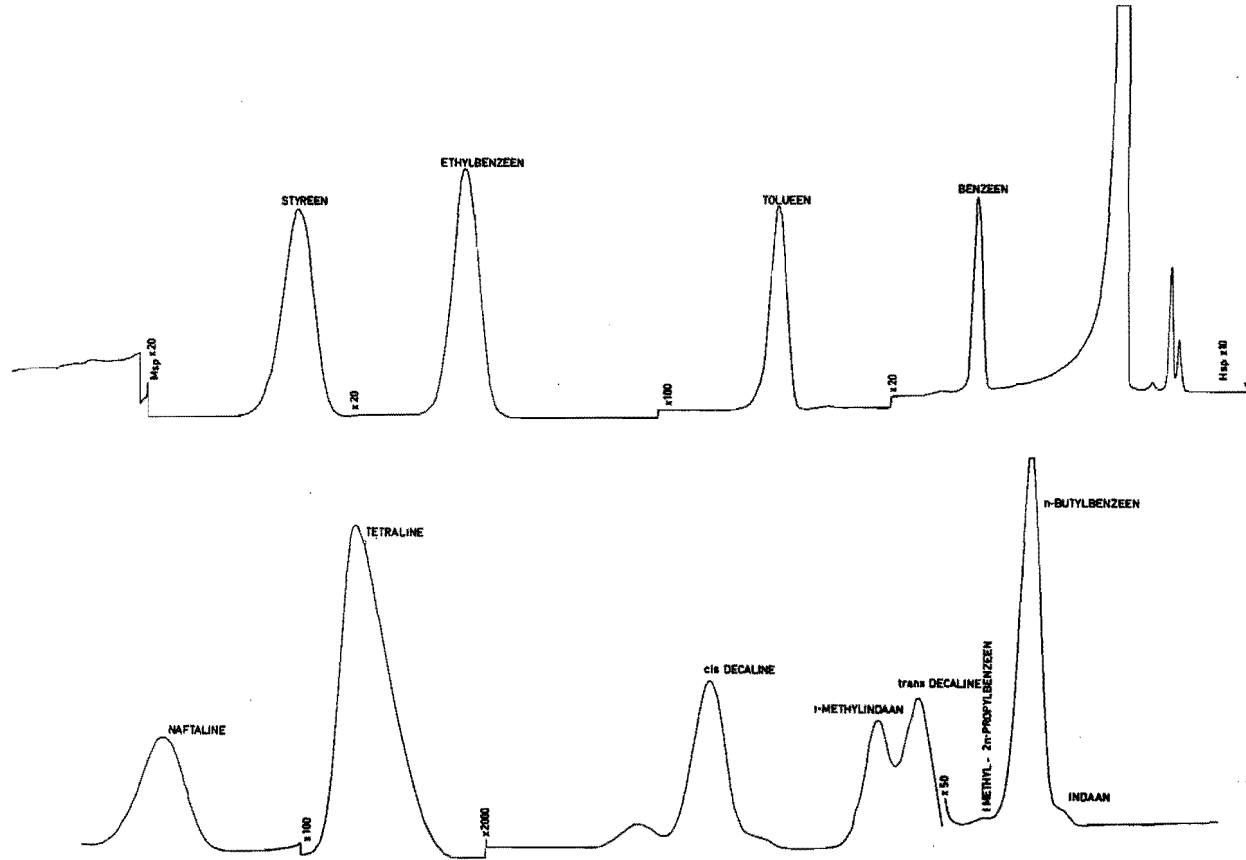


Fig. 4.2 De kraakprodukten van tetraline gescheiden op de apiezon-L/GE-SE 30 kolom.

Een analyse resultaat, met deze kolom uitgevoerd bij in onderstaande tabel 4.2 vermelde kondities, is weergegeven in fig. 4.2.

Tabel 4.2 Analyse kondities voor vloeibare kraakprodukten.

Apparatuur	: Perkin-Elmer F-11
kolomfasen	: 7% apiezon-L en 13% GE-SE 30/gaschrom 60-80mesh
kolomdimensies:	lengte 3 meter en inw.diam.2mm
kolomtemp.	: 112°C
detector	: F.I.D.
dragergas	: stikstof

IV.3 De kraakprodukten van phenantreen en antraceen werden opgevangen in een gasvormige en vaste fase.

De gasfase werd geanalyseerd volgens IV.1.

De vaste fase loste goed op in aceton. Deze oplossing werd aanvankelijk gescheiden met de capillaire apiezon-L kolom.

Door simultane injectie van phenantreen, antraceen, diphenyletheen, 1-methylnaftaleen, 2-methylnaftaleen en naftaleen werd een oriënterende indruk verkregen van de samenstelling. Hydrogenering (Pd/kool bij 20°C) toonde aan dat er geen onverzadigde verbindingen in aantoonbare hoeveelheid waren gevormd. Het extra aan het monster toegevoegde diphenyletheen werd verzadigd tot diphenylethaan, resulterend in een piek verschuiving in het chromatogram.

Nagenoeg alle componenten elueerden tussen naftaleen en phenantreen resp. antraceen. Met de uitgangstof in gedachte zou dit wijzen op alkylnaftalenen, alkylbiphenylen en/of hydrophenantreenen.

Hoewel de methode niet een-duidig is werd een eerste indruk van de identiteit van de componenten verkregen door het kookpunt te schatten uit een grafiek waarin $\log R_t$ (logarithme van rel. retentietijd) was uitgezet tegen het kookpunt. Deze lijn was bepaald met een aantal ijkstoffen n.l. phenantreen, 1- en 2-methylnaftaleen en naftaleen. Bij de punten in fig. 4.3.1 zijn de eerste identiteiten op grond van het kookpunt vermeld (tussen

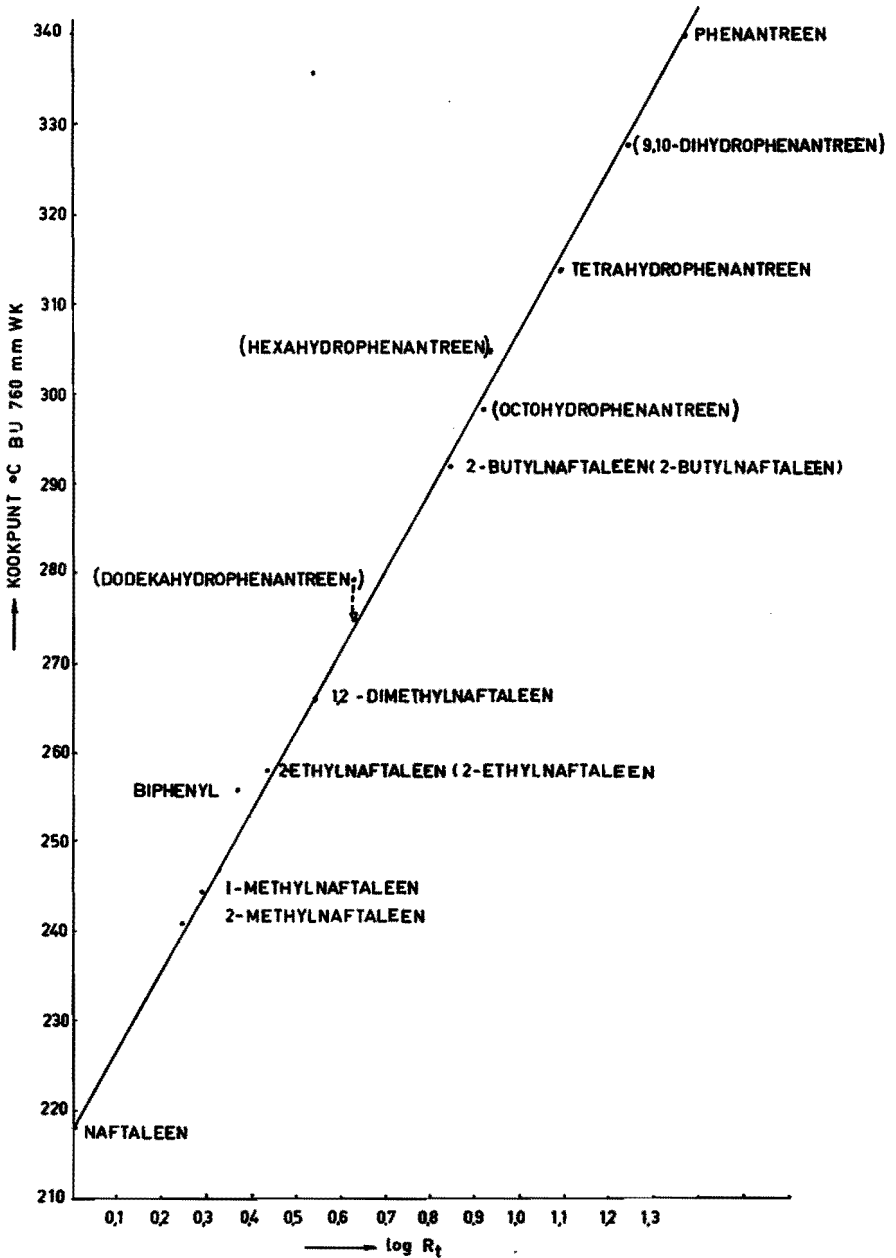


Fig. 4.3.1 Relatie tussen kookpunt en log R_f van bi- en tricyclische aromatische koolwaterstoffen

haakjes) evenals de definitieve die later, met verfijndere methoden werden verkregen.

Met deze relatie als basis werd grafisch ($\log R_t$ tegen aantal C-atomen in zijketen) door "trial and error" de homologe reeks van de alkylnaftalenen bepaald. (fig. 4.3.2)

In navolging van een identificatie methode die recent in de literatuur is beschreven (28) werd het reactie produkt eveneens gescheiden op een capillaire kolom met een polaire fase n.l. polyphenylether.

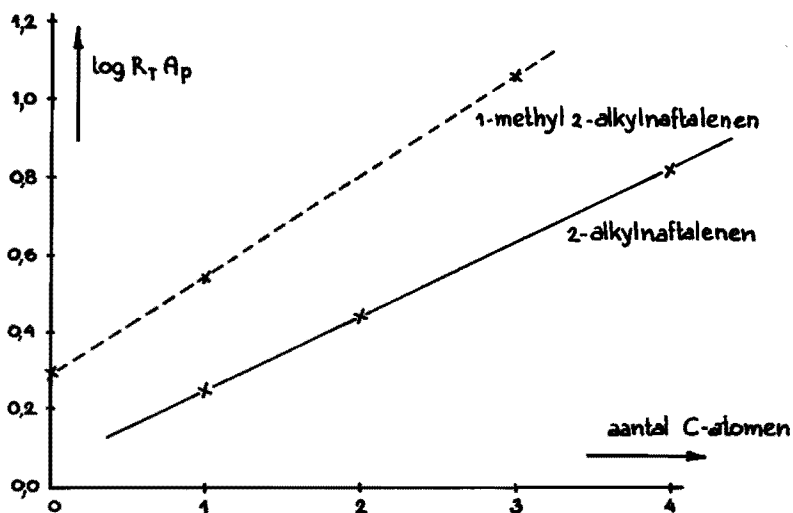


Fig. 4.3.2 Homologe alkylnaftalenen gescheiden op apolaire kolom

Op dezelfde wijze werd hierin eveneens de homologe alkylnaftaleen reeks bepaald. (fig. 4.3.3) Uitzetten van de $\log R_t$'s van de reeks op de polaire kolom tegen de overeenkomstige waarden op de a-polaire kolom leverde een rechte lijn op onder een bepaalde hoek met de assen. Deze lijn heeft voor homologe reeksen een constante helling zodat met dit gegeven andere homologe reeksen bepaald konden worden.

Uitgaande van de componenten die door bij spuiten van de zuivere stof werden geïdentificeerd konden de anderen door "aftellen" op de lijnen ook geïdentificeerd worden. Fig. 4.3.4 en tabel 4.3.1 geven hiervan het resultaat.

Tabel 4.3.1. Geïdentificeerde koolwaterstoffen in het kraak-
produkt van phenantreen

apparatuur :	Perkin-Elmer F-11			
stationaire fasen:	apiezon-L	polyphenylether		
kolomdimensies :	50m x $\frac{1}{8}$ mm	20m x $\frac{1}{8}$ mm		
kolomtemp. :	163°C	156°C		
detector :	F.I.D.			
dragergas :	stikstof			
Component	R _t	10 ¹ log R _t	R _t	10 ¹ log R _t
Groep I ^{*)})				
naftaleen	1.000	0.0000	1.00	0.0000
2-methylnaftaleen	1.770	0.2480	1.71	0.2330
1-methylnaftaleen	1.955	0.2911	1.95	0.2900
biphenyl	2.383	0.3771	2.80	0.4472
diphenylethaan	4.517	0.6549	5.38	0.7308
1,2,3,4-tetrahydro- phenantreen	12.20	1.086	15.30	1.184
Groep II ^{**)})				
2-ethylnaftaleen	2.746	0.4387	2.65	0.4232
1,2-dimethylnaftaleen	3.502	0.5443	3.43	0.5353
2-butylnaftaleen	7.024	0.8466	6.52	0.8142
1-ethylbiphenyl	7.775	0.8907	8.82	0.9455
1-methyl-2-n-propyl- naftaleen	11.13	1.046	10.37	1.016
Groep III ^{***)})				
dodecahydro- phenantreen	4.224	0.6257	3.98	0.5999
1,2,3,4,5,6,7,8 octa- hydrophenantreen	8.352	0.9218	-	-
1,2,3,4,5,6-hexa- hydrophenantreen	8.637	0.9364	9.82	0.9921
cis- } 9,10-dihydro-	16.88	1.227	18.20	1.260
trans- phenantreen	17.60	1.245	19.25	1.284

*) geïdentificeerd door simultane injectie van zuivere kool-
waterstof

**) geïdentificeerd met fig. 4.3.4

***) geïdentificeerd door "kookpuntsanalyse"

Voor de kwantitatieve interpretatie van de analyse was een gepakte kolom weer noodzakelijk. Hiervoor werd GE-SE 30 gebruikt als stationaire fase. In dit geval echter betekende het een achteruitgang in scheidend vermogen. In welke mate toont fig. 4.3.5 aan. Gedetailleerde analysekondities zijn in tabel 4.3.2 vermeld.

Tabel 4.3.2. Analysecondities voor phenantreen- en antraceen-kraakprodukten op gepakte kolom.

Apparatuur	: Perkin-Elmer F-11
kolomfasen	: 10% GE-SE 30/diatoport (60-80 mesh)
kolomdimensies:	lengte 2 meter en inw.diam.2mm
kolomtemp.	: 180°C
detector	: F.I.D.
dragergas	: stikstof

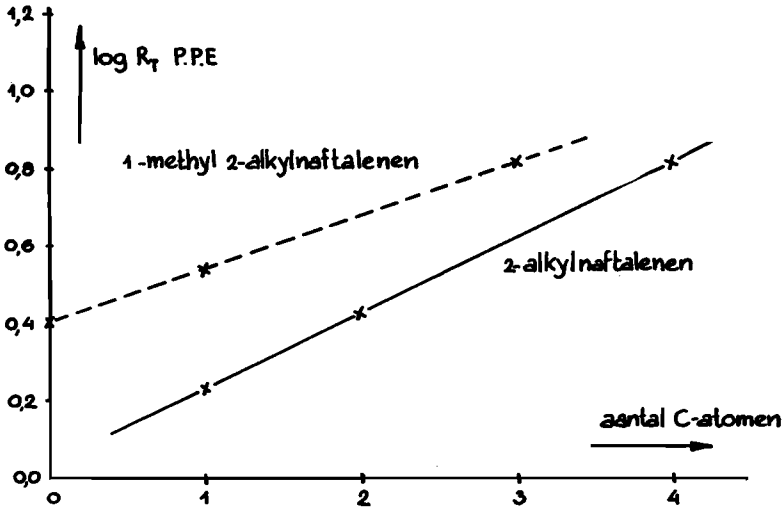


Fig. 4.3.3 Homologe alkylnaftalenen gescheiden op polaire kolom

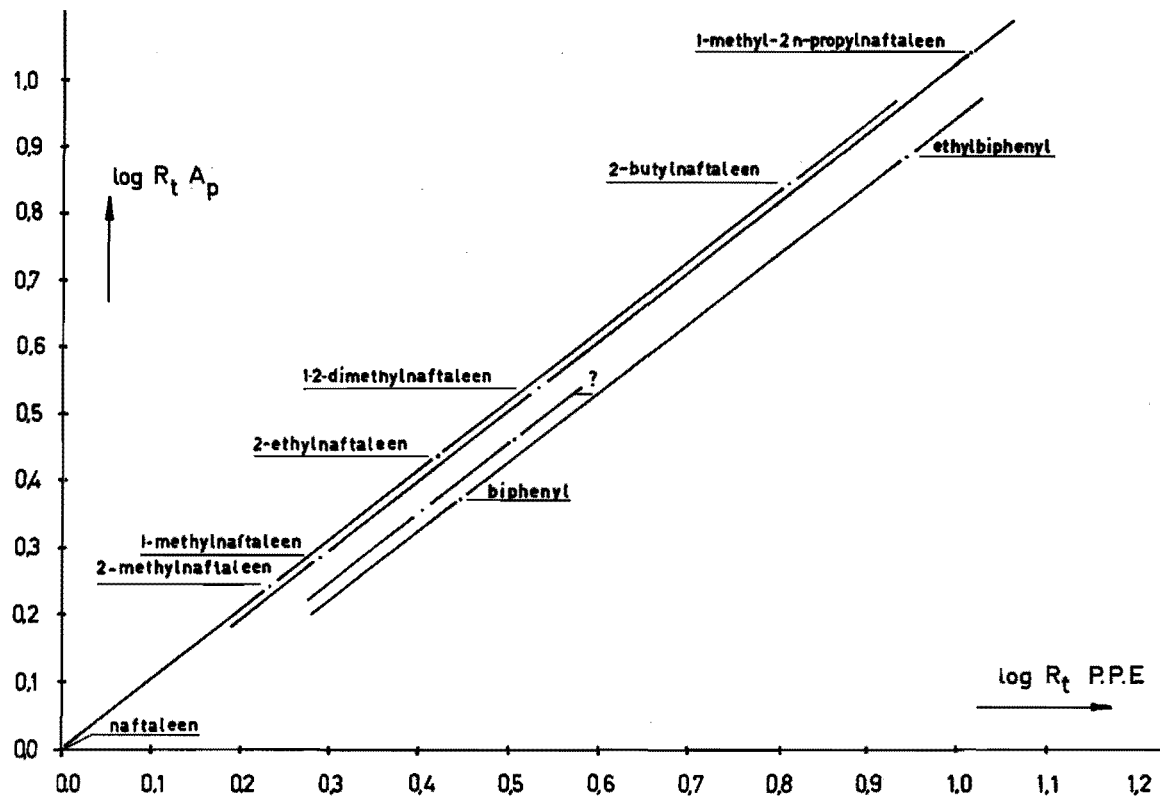


Fig. 4.3.4. Relatie tussen "polaire" en "a-polaire" $\log R_t$ van alkylnaftalenen

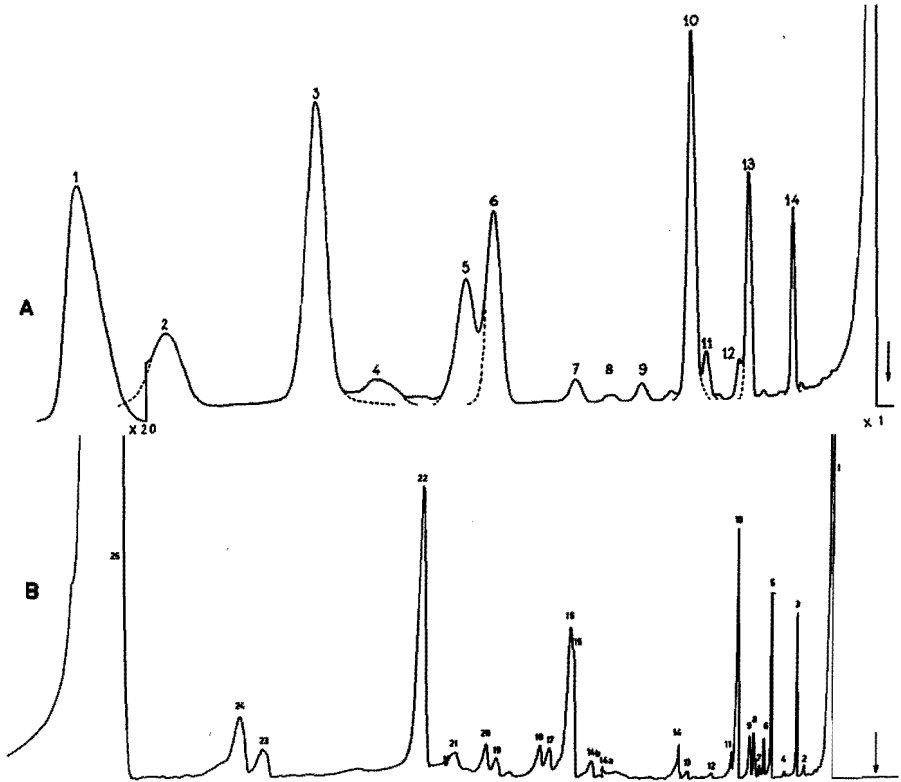


Fig. 4.3.5 Vergelijking in scheidend vermogen tussen gepakte kolom en capillaire kolom

A 1 = B 25	phenantreen
2 = 24+23	(cis+trans)-9,10-dihydrophenantreen
3 = 22	1,2,3,4-tetrahydrophenantreen
4 = 20+21 (?)	? + 1-methyl-2-propylnaftaleen
5 = 17+18	octa- + hexa-hydrophenantreen
6 = 15+16	? + 1-ethylbiphenyl
7 = 14a+14b	? + 2-butylnaftaleen
14	diphenylethaan
8 = 13	dodecahydrophenantreen
9 = 12	1,2-dimethylnaftaleen
10 = 10	2-ethylnaftaleen
11 = 9	biphenyl
12 = 6	1-methylnaftaleen
13 = 5	1-methylnaftaleen
14 = 3	naftaleen

IV.4 De kwantitatieve samenstelling van de kraakprodukten werd bepaald uit de verhouding der piek-oppervlakken.

Voor de berekening van mol. procenten werd ieder oppervlak gekorrigeerd met de korresponderende waarde van de factor.

$$f = \frac{1}{12n}$$

Hierin is n = aantal C-atomen van de component (29).

Hoofdstuk V

ORIENTERENDE PROEVEN OVER DE DESTRUCTIEVE
HYDROGENERING VAN NAFTALEEN EN DERIVATEN

Een eerste indruk van de invloed van de verschillende reactievariabelen op de omzetting van naftaleen* werd met autoclaafproeven verkregen.

Bij 450°C en ± 300 ata werd naftaleen voornamelijk omgezet in 1,2,3,4-tetrahydronaftaleen ("tetraline") (zie bijlage II-a). Daarnaast waren gevormd n-butylbenzeen, ethylbenzeen, toluen, benzeen en methylnaftaleen, benevens polycondensaten als methylnaftalenen, antracene, phenantreen, pyreen. Verder waren sporen van een grote verscheidenheid aan cycloalkanen aantoonbaar.

Daar in de literatuur gesuggereerd werd dat in aanwezigheid van waterstof een hydrogeneringsstap aan het kraken** van naftaleen voorafgaat leek het zinvol om de reacties tussen waterstof en de gehydrogeneerde derivaten t.w. tetraline en decahydronaftaleen ("decaline") nader te onderzoeken.

Hieruit bleek dat tetraline dezelfde kraakprodukten vormde als naftaleen, terwijl decaline voornamelijk cycloalkanen opleverde. (zie bijlage II-b)

Het leek dus waarschijnlijk dat de kraakprodukten van naftaleen inderdaad van tetraline afkomstig waren hoewel de directe relatie niet duidelijk uit de proeven naar voren kwam.

Dat de invloed van waterstof op de omzetting van naftaleen in kraakprodukten niet beperkt bleef tot de vorming van tetraline bleek uit de waarneming dat kraken van tetraline in stikstof niet alleen een lagere conversie maar ook een andere produktverdeling gaf dan kraken in waterstof. (bijlage II-b)

De resultaten van deze oriënterende proeven waren aanleiding om het gedrag van tetraline in waterstof nader te bestuderen in de hogedrukreactor, beschreven in hoofdstuk III.

* fabr. Houry-Baker, gehalte 99,5 gew% smeltpunt 79,5-80,0°C (lit.: 80,22°C(26)).

** Onder "kraken" worden de reacties verstaan welke gepaard gaan met het verbreken van oorspronkelijke C-C-bindingen in de grondstof. Door deze definitie valt methylnaftaleen ook onder de classificering "kraakprodukt".

Hoofdstuk VI

DE DESTRUCTIEVE HYDROGENERING VAN 1,2,3,4-TETRAHYDRONAFTALEEN

Deze experimentele studie was erop gericht om een zo gedetailleerd mogelijk antwoord te krijgen op de vraag hoe tetraline degradeert, welke reactieproducten primair gevormd worden en welke hieruit ontstaan door volgreacties. Verder welke invloed reactiecondities hebben als temperatuur, druk en molaire verhouding.

De grondstof werd bereid uit een onzuiver handelsproduct (fabr. Noury-Baker) door destillatie in een "spinningband" apparaat. De fractie kokend tussen 207 en 208°C bij normale druk werd verzameld (lit.: 207,2°C(26)). Het tetralinegehalte werd gaschromatografisch bepaald en bedroeg 98.1%; belangrijkste verontreiniging waren trans-decaline (0.45%), cis-decaline (0.93%) en naftaleen (0.44%) (bijlage III). De brekingsindex (N_D^{20}) had de waarde: 1.5413 (lit: $N_D^{20.2}$ 1.54614 (26)).

VI.1 De invloed van de reactietijd

Als maat voor de reactietijd werd ("space velocity")⁻¹ genomen van het gasmengsel in de reactor. Deze werd berekend uit het reactor volume en totale gasdebiet en uitgedrukt in seconden.

Bij drie temperaturen te weten 460°C, 500°C en 540°C werd een proeven-serie uitgevoerd waarvan de resultaten zijn weergegeven in de figuren 6.1.1; 6.1.2 en 6.1.3* (zie bijlagen IV-a,-b,-c). Door de hoge omzetting is de serie van 540°C het meest sprekend. Hieruit blijkt dat als belangrijkste reactieproducten na een kleine reactietijd zijn ontstaan: naftaleen, n-butylbenzeen,

* In de grafieken is uitgezet het molairpercentage van de grondstof ("mol%") dat in het betreffende reactieproduct is omgezet.

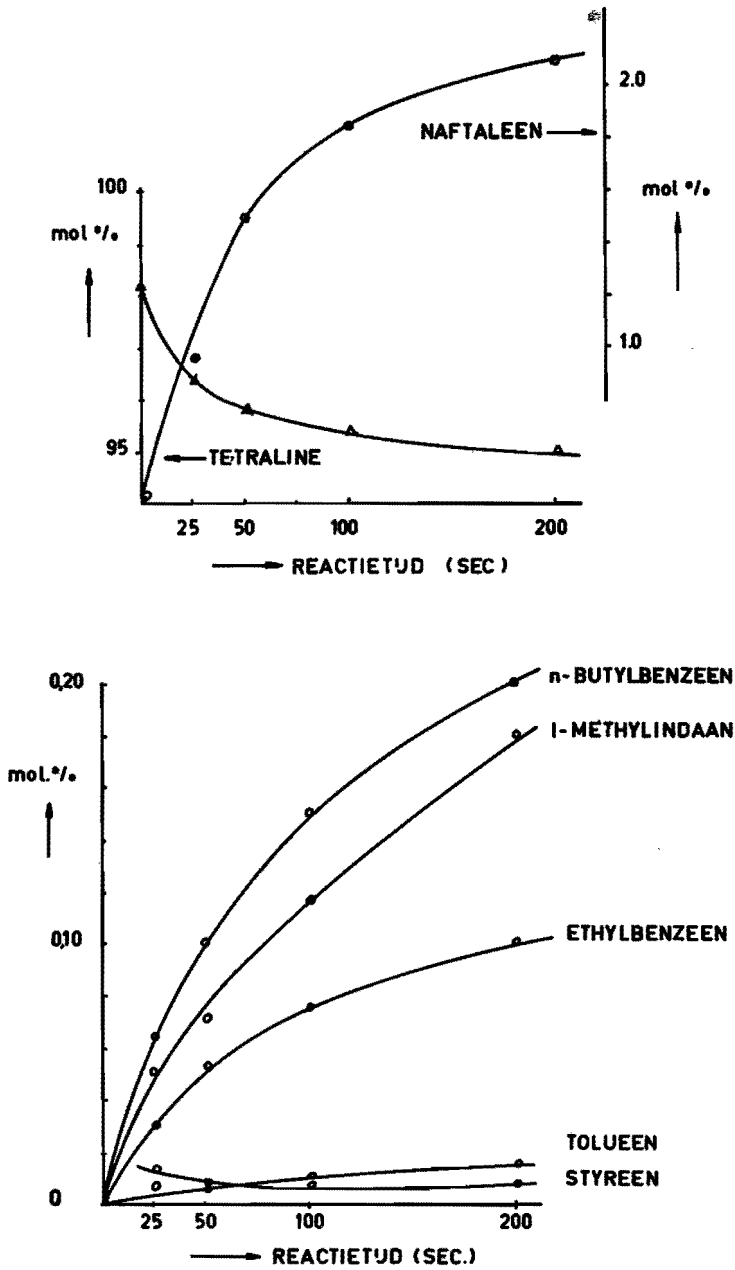


Fig. 6.1.1 Invloed van de reactietijd bij 460°C
(druk: 80 ata, mol.verh. H₂/tetr: 10)

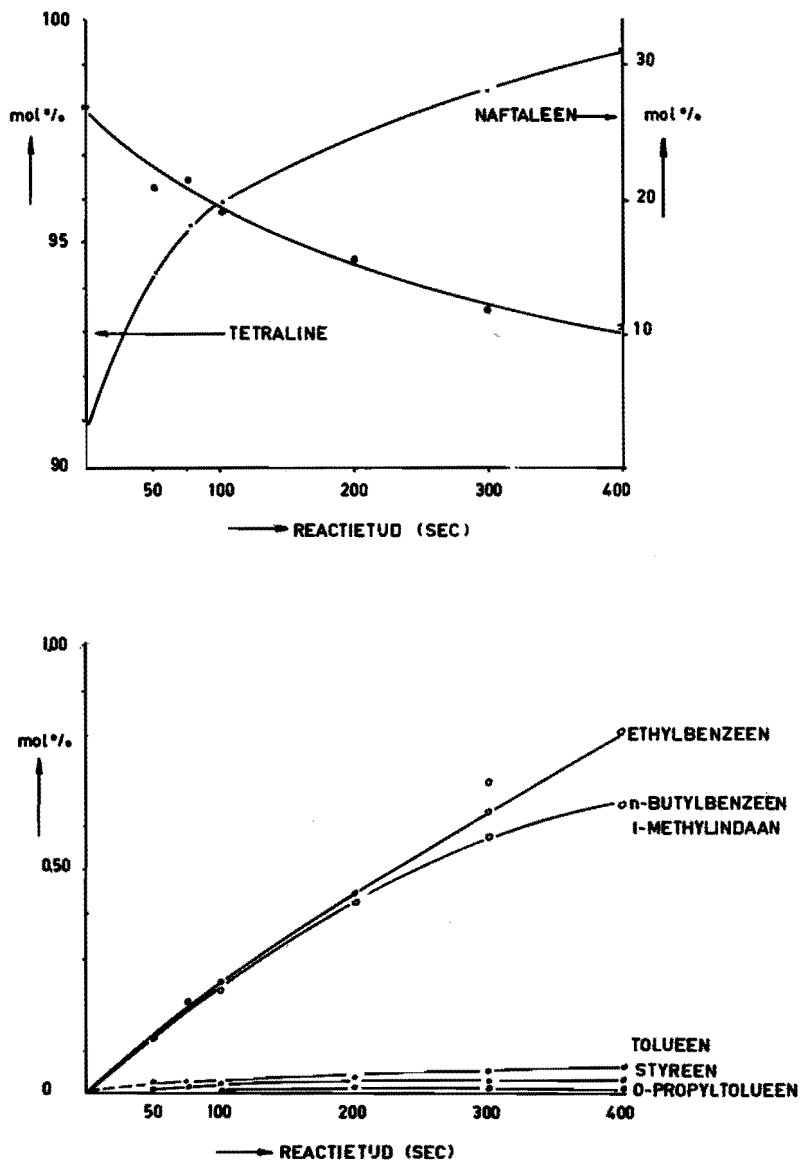


Fig. 6.1.2 Invloed van de reactietijd bij 500°C
(druk: 80 ata, mol.verh. H₂/tetr: 10)

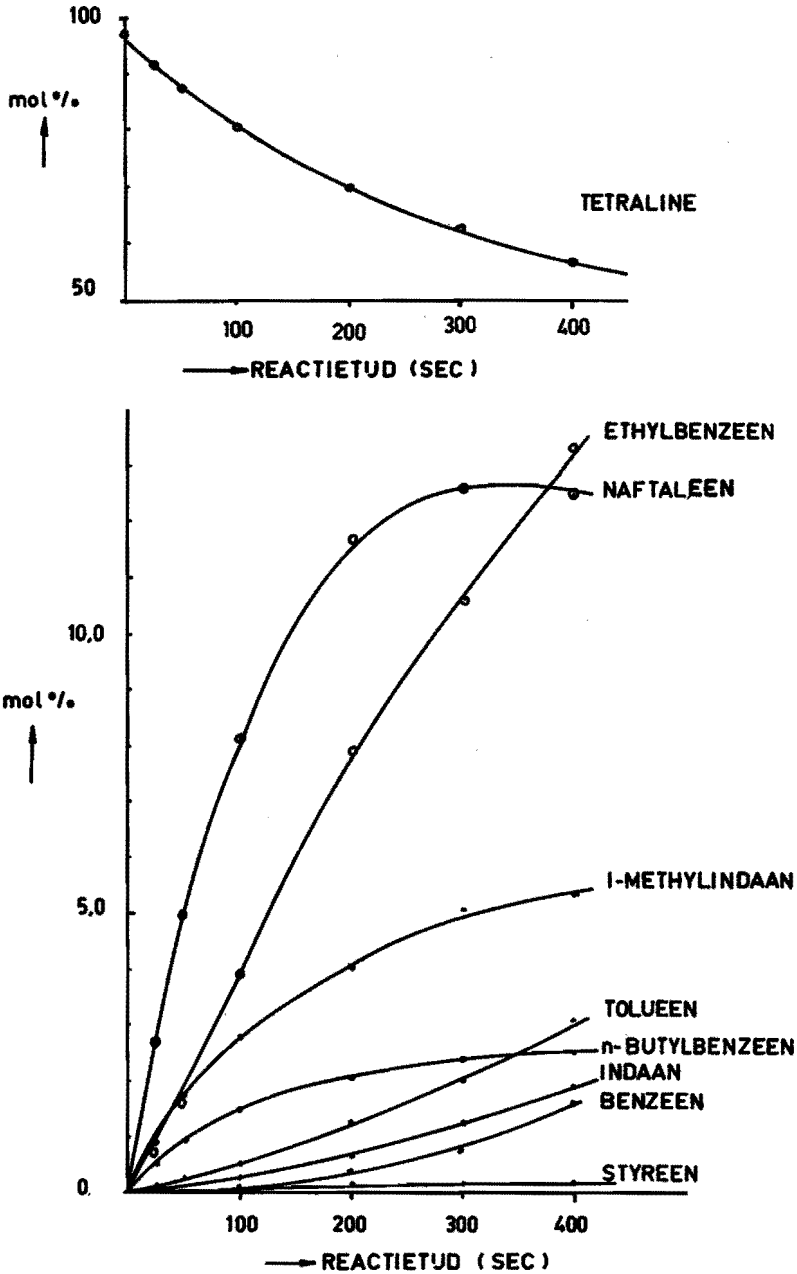


Fig. 6.1.3 Invloed van de reactietijd bij 540°C
(druk: 80 ata, mol.verh. H₂/tetr: 10)

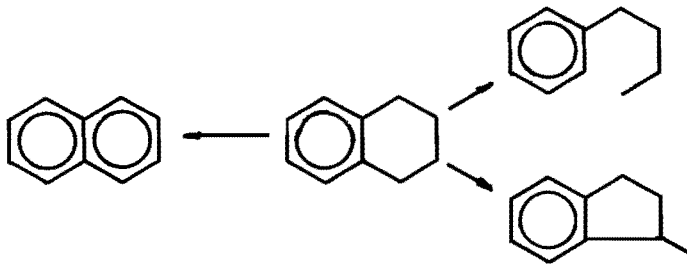
ethylbenzeen en 1-methylindaan, terwijl bij grotere reactietijden verbindingen als toluen, benzeen, indaan van belang worden. Deze samenstelling komt kwalitatief overeen met die verkregen uit de autoclaafproeven.

Aan de hand van deze produktverdeling werd een reactieschema afgeleid.

Voor de hand liggend is dat reactieprodukten met een gelijk aantal C-atomen als tetraline in principe als primaire produkten kunnen worden beschouwd. Dit zijn dus naftaleen, 1-methylindaan en n-butylbenzeen. Naftaleen wordt simultaan gevormd met 1-methylindaan en n-butylbenzeen, zoals de autoclaafproeven (H-2, H-3 en H-5) duidelijk hebben gemaakt.

De kurven in fig. 6.1.3 geven een aanwijzing dat bovendien n-butylbenzeen en 1-methylindaan simultaan worden gevormd.

De eerste reactie-stappen van tetraline in waterstof kunnen dan als volgt in schema worden gebracht:

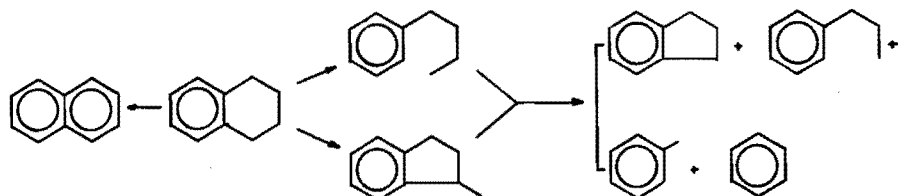


Schema 6.1.1

Koolwaterstoffen met minder C-atomen dan 1-methylindaan en n-butylbenzeen kunnen door verder kraken van beiden zijn gevormd. In het algemeen geldt nu als criterium dat voor volgreacties de 2° afgeleide van de produktie-kurve positief is, terwijl voor primaire reacties deze afgeleide negatief is voor kleine omzettingen van de uitgangsstof. Uit fig. 6.1.2 is af te leiden dat toluen, indaan en benzeen een kurve met een pos. 2° afgeleide hebben, terwijl n-butylbenzeen en 1-methylindaan een kurve met neg. 2° afgeleide hebben.

We kunnen nu stellen dat toluen, indaan en benzeen produkten van de volgreacties zijn uit n-butylbenzeen en/of 1-methylindaan.

Schema 6.1.1 kan aangevuld worden tot:



Schema 6.1.2

De kurven van fig. 6.1.1 tot 6.1.3 suggereren dat ethylbenzeen echter voornamelijk als primair reactieproduct uit tetraline ontstaat.

De vorming van styreen is niet duidelijk.

De afbraak tot de lagere alkylbenzenen kan in gedachte op twee manieren verlopen:

- 1) door een stapsgewijze afsplitsing van een methylgroep waardoor de gasfase (zie hfst. IV) alleen uit methaan bestaat en een lager alkylbenzeen dus het produkt van een volgreactie uit een hoger is, of
 - 2) door afsplitsing van alkylgroepen met verschillend aantal C-atomen waardoor de gasfase uit homologen van methaan bestaat en lagere alkylbenzenen niet door volgreacties uit hogere ontstaan maar direct uit n-butylbenzeen resp. 1-methylindaan.
- Er zijn twee experimentele argumenten die voor de tweede veronderstelling pleiten n.l.

- 1) de kurven in fig. 6.1.3 gaven geen enkele aanwijzing dat de alkylbenzenen met minder dan 4 C-atomen stapsgewijs uit elkaar ontstaan, in tegendeel, en
- 2) de gasfase bestaat uit methaan, ethaan, propaan, propeen, butaan en butenen.

Nemen we aan dat de alkylbenzenen alleen door enkelvoudige splitsingen zijn ontstaan dan moeten de volgende koolwaterstoffen equimoleculair met elkaar zijn:

- n.l.: ethylbenzeen + styreen met ethaan + etheen,
 propylbenzeen met methaan
 toluen met propaan + propeen
 en benzeen met butaan + butenen.

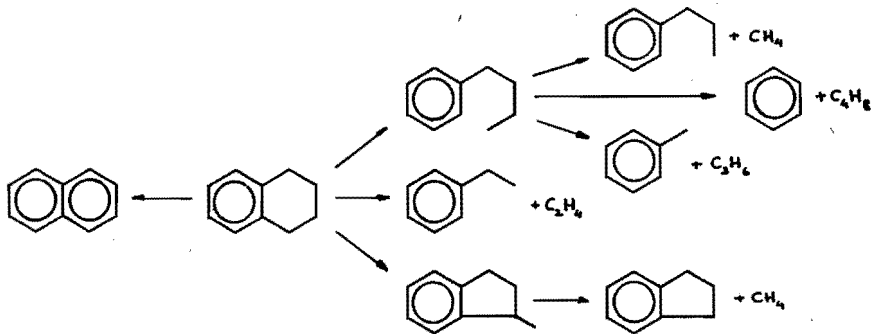
Onderstaande tabel geeft een indruk van deze overeenkomsten.

Tabel 6.1 Vergelijking van equimoleculariteit tussen alkylbenzenen en overeenkomstige alkylresten.

lagere alkylbenzenen	mol%	alkylresten	mol%
benzeen	4-5	totaal C ₄	1-1
tolueen	18-18	totaal C ₃	15-15
totaal C ₂ -benzeen	78-76	totaal C ₂	76-75
totaal C ₃ -benzeen	-	methaan	8-9

De meest waarschijnlijke bron van de lagere alkylbenzenen (behalve voor indaan) is n-butylbenzeen om stabiliteitsredenen. (zie hoofdstuk VIII)

Het volgende reactieschema kan nu voorlopig worden opgesteld:



Schema 6.1.3

VI.2 De invloed van de temperatuur

De temperatuursinvloed op de omzetting van tetraline is weergegeven in figuur 6.2.1 (bijlage V)

De produktiekurve van naftaleen en de conversiecurve van tetraline vertonen een discontinuïteit, waarvan de grootte-orde in beide kurven gelijk is.

Dit kon in verband gebracht worden met de volgorde waarin de proeven werden uitgevoerd:

n.l. beginnend bij 490°C stapsgewijs omhoog tot 530°C, gevolgd door 480°C en stapsgewijze omlaag tot 450°C.

De vorming van naftaleen wordt dus kennelijk ook nog op een

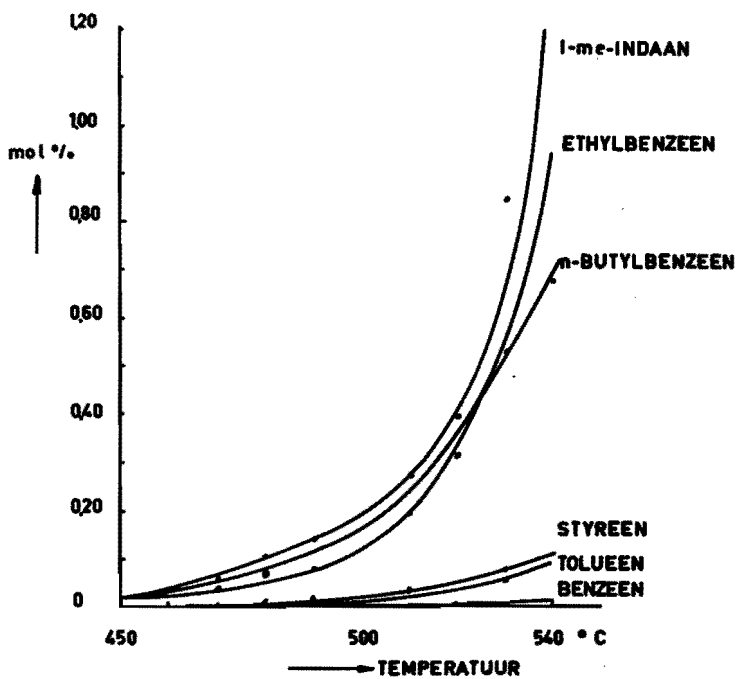
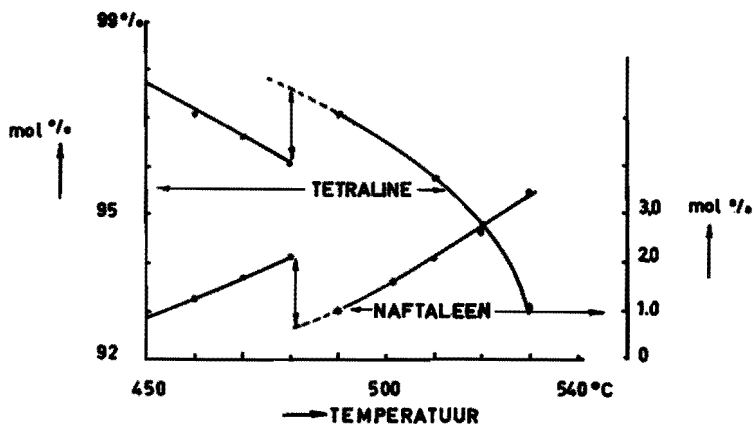


Fig. 6.2.1 Invloed van de temperatuur
(druk: 80 ata, mol.verh. H_2 /tetr: 10,
reactietijd: 50 sec)

andere manier beïnvloed. De oorzaak hiervan is de reactorwand. Het is een bekend feit dat de wand van reactoren een rol speelt bij het kraken van koolwaterstoffen. Kramers heeft dit verschijnsel uitvoerig bestudeerd voor verschillende wandmaterialen. Hieruit bleek dat r.v.staal zeer actief is; de activiteit daalt echter door koolvorming. (27)

Dergelijke effecten werden door ons regelmatig waargenomen bij het opstarten van nieuwe reactoren. Zo leverden de eerste proeven over de destructieve hydrogenering van decaline in een nieuwe reactor hogere conversies op dan gelijksoortige die een tijd later werden uitgevoerd. Relatief veel naftaleen en tetraline werd bovendien in het begin gevormd.

Eveneens werd dit opgemerkt bij de proeven over de destructieve hydrogenering van phenantreen die in een nieuwe autoclaaf werden aangevangen.

Er bleek bovendien dat behalve de "leeftijd" van de reactor ook de "voorgeschiedenis" van een proef de conversie bepaald. Beschouwen we de wand van een nog niet gebruikte reactor als "schoon" dan heeft deze een relatief sterker dehydrogenerende en krakende werking, die dus afneemt met het aantal proeven die erin worden gedaan. Door temperatuursverhoging kan nu een verouderde wand weer schoner worden gemaakt zoals bleek uit diverse proeven. Een proef bij 460°C direct uitgevoerd na een serie van 540°C gaf een hogere conversie dan een overeenkomstige die veel eerder was gedaan, zoals moge blijken uit tabel 6.2.1.

Tabel 6.2.1

	Eerst uitgevoerde proef	proef gedaan ± 100 bedrijfsuren later doch vlak na 540°C-serie
benzeen	sp (gew%)	- (gew%)
tolueen	0.003	0.006
ethylbenzeen	0.036	0.060
styreen	0.006	0.006
n-butylbenzeen	0.076	0.15
1-methylindaan	0.065	0.12
naftaleen	0.79	1.81
tetraline conversie	2.5	4.6

Genoemde serie bij 540°C werd uitgevoerd in een bedrijfstijd van 15 uren. Deze tijd was kennelijk voldoende om het wandoppervlak zodanig te activeren dat, ondanks de hoge "leeftijd" van de reactor, direkt er na bij een lagere temperatuur een hogere conversie kon worden gehaald dan bij een jongere leeftijd.

Interessant is bovendien dat een proef uitgevoerd bij 500°C vóór de serie van 540°C goed overeenkomt, met een soortgelijke die niet direkt, maar \approx 20 bedrijfsuren na de 540°C serie werd gedaan. In die tussentijd kwam de temperatuur niet boven de 500°C. (zie tabel 6.2.2)

Tabel 6.2.2

	500°C proef uitgevoerd vóór 540°C serie	zelfde proef gedupliceerd \pm 20 uur na 540°C serie
n-butylbenzeen	0.15 (gew%)	0.16 (gew%)
1-methylindaan	0.16	0.18
ethylbenzeen	0.12	0.12
naftaleen	2.1	1.5
tetraline conversie	4.0	3.5

Naftaleen wijkt relatief het sterkst af, hier speelt dus weer het verouderingseffect een rol.

Het "wandeffect" op het kraken van tetraline in waterstof kan dus als volgt worden samengevat:

- Een nieuwe reactor met een "schoon" oppervlak veroorzaakt een hogere produktie aan kraakprodukten en naftaleen.
- Door temperatuursverhoging wordt een verouderd oppervlak weer actiever;
- Voor deze wandverouderingen is de naftaleenvorming het gevoeligst.

De laatste twee effecten zijn nu verantwoordelijk voor de discontinuïteit in de produktie-kurve van naftaleen in fig. 6.2.1. de wand is geactiveerd gedurende korte tijd hetgeen voldoende is om de naftaleen-vorming te verhogen.

VI.3 De invloed van de totale druk

Drukverhoging bevordert de vorming van kraakprodukten (zoals blijkt uit fig. 6.3.1-a, -b en -c (bijlage VI-a, -b)). Het effect is verschillend voor ieder primair kraakprodukt: n-butylbenzeen neemt relatief het sterkste toe, ethylbenzeen en styreen het minst.

De toename is bovendien niet lineair met de druk; n-butylbenzeen stijgt bij hogere druk relatief meer dan bij lagere druk terwijl de C₂-benzenen de omgekeerde tendens vertonen. Worden 1-methylindaan en naftaleen ook in deze beschouwing betrokken dan kan gesteld worden dat de selectiviteit voor de reactie die het totaal aantal molekulen in het systeem vermindert met de druk toeneemt.

Het kan schematisch als volgt worden weergegeven:

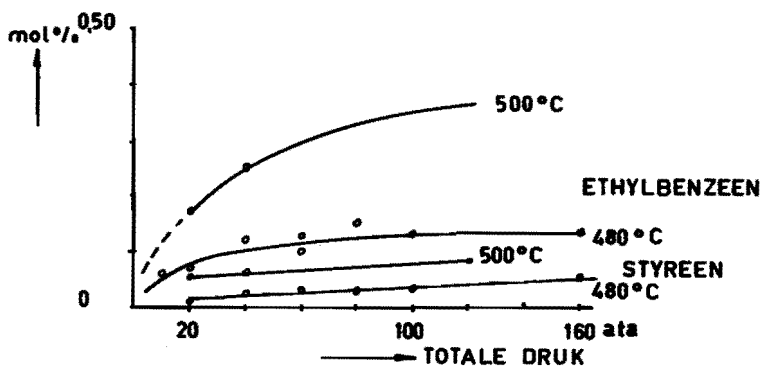
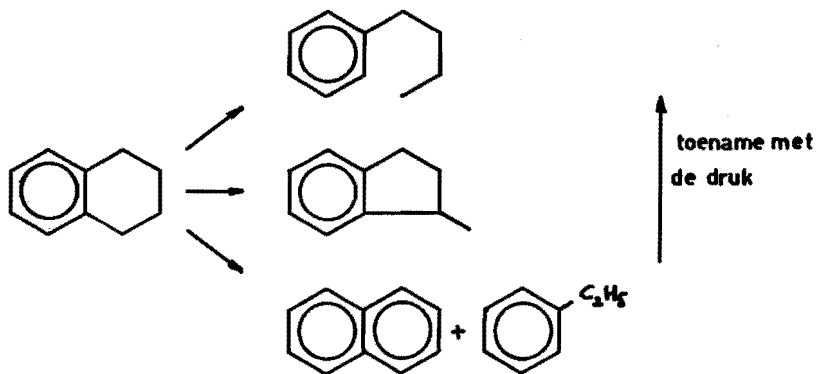


Fig. 6.3.1a Invloed van de druk
(temperatuur: 500°C, mol.verh. H₂/tetr: 10,
reactietijd: 50 sec, LBR)

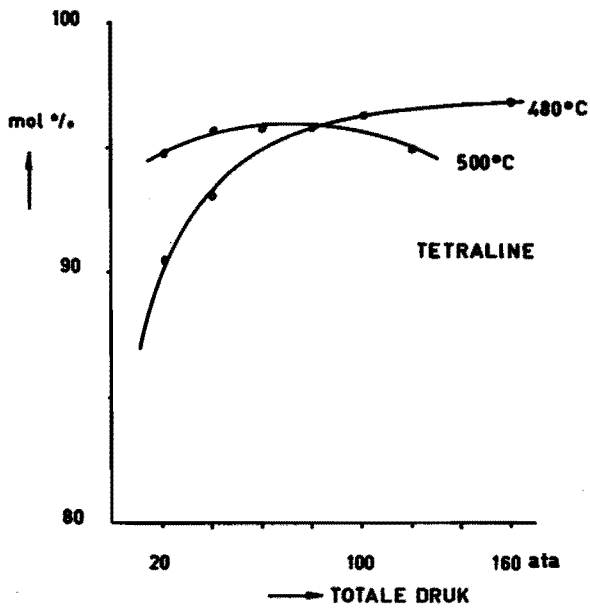
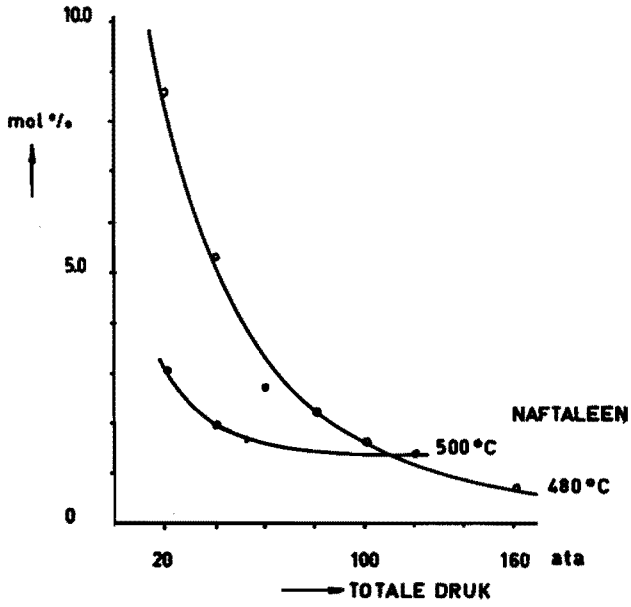


Fig. 6.3.1b Invloed van de druk
(zelfde condities als fig. 6.3.1a)

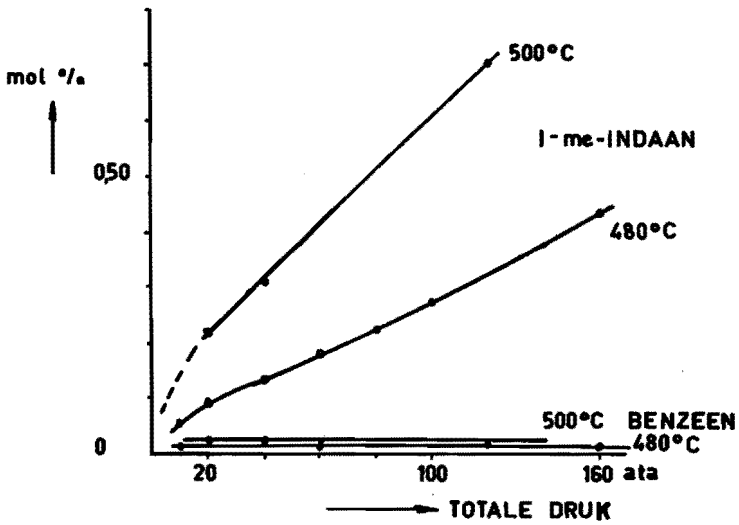
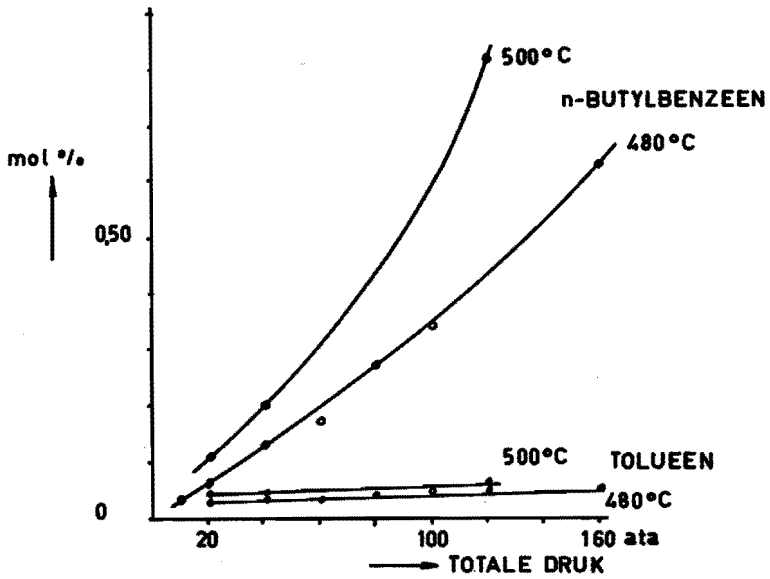


Fig. 6.3.1c Invloed van de druk
(zelfde condities als fig. 6.3.1a)

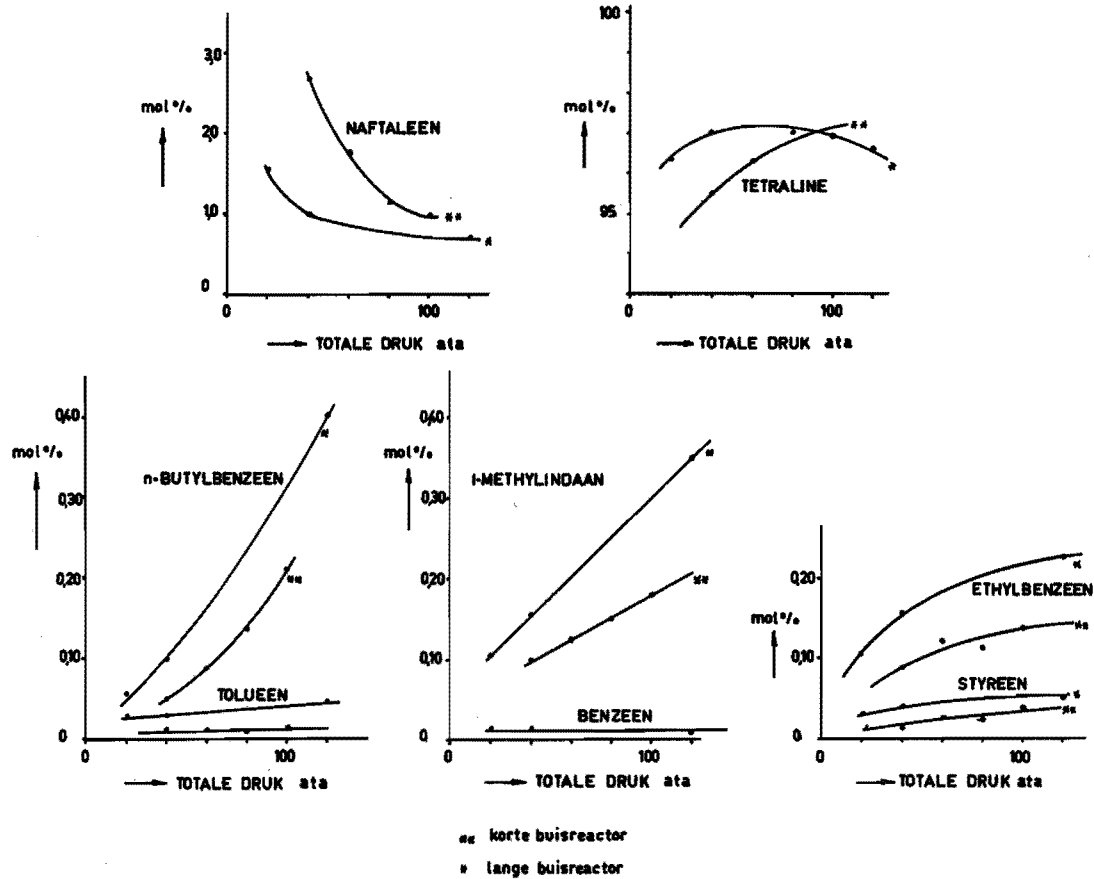


Fig. 6.3.2 Vergelijking van druinvoed in KBR en LBR

De druk-invloed werd bestudeerd in twee reactoren met verschillende dimensies n.l. in de in hoofdstuk IV beschreven reactor (hier "korte buisreactor" (KBR) genoemd) en in de "lange buis reactor" (LBR). In het volgende staatje zijn de karakteristieke parameters van beide reactoren samengevat.

	KBR	LBR
lengte (cm)	11.7	88.4
diameter (cm)	1.3	0.6
volume (cm ³)	15.3	25.0
oppervlak/volume (cm ⁻¹)	3.1	6.7
lineaire gassnelheid (cm/sec)	0.23	1.77

De reactietijden in beide reactoren waren niet gelijk (50 sec. en 100 sec. in resp. de KBR en LBR).

Op grond van fig. 6.1.2 kan echter de kraakproduktie in de LBR na 50 sec. benaderd worden met de helft van die bij 100 sec.

Deze gecorrigeerde produktie is vergeleken met de produktie van de KBR in fig. 6.3.2, waaruit blijkt dat de kraakproduktie in de LBR hoger is dan in de KBR.

Dit verschil bleek toegeschreven te kunnen worden aan de verschillende tetralines die gebruikt werden.*

Dat dit effect groot kon zijn blijkt wel uit tabel 6.3 waarin de metingen, uitgevoerd met twee soorten tetralines in dezelfde reactor zijn weergegeven.

Tabel 6.3

temperatuur	460°C	
totale druk	80	
mol. verhouding H ₂ /tetr.	10	
soort tetraline	Noury-Baker, dest. fractie gedroogd op silicagel	Merck, dest.residu, gedroogd op silica-gel
tolueen	0.010	0.018
ethylbenzeen	0.075	0.16
styreen	0.007	0.044
n-butylbenzeen	0.15	0.47
1-methylindaan	0.12	0.35
naftaleen	1.86	1.02

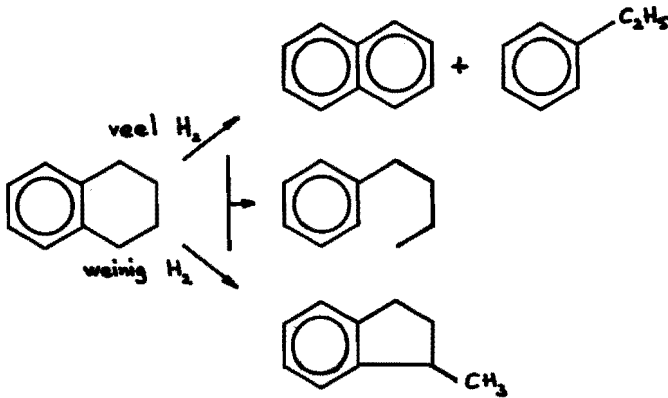
* Vergroting van de oppervlakte/volume verhouding had geen invloed op de omzetting van tetraline.

VI.4 De invloed van de molaire verhouding waterstof/tetraline

Evenzeer heeft de molaire verhouding tussen tetraline en waterstof invloed op de omzetting, (fig. 6.4.1 bijlage VIIa) zoals uit proeven, uitgevoerd in de "langebuis" reactor, blijkt. Het effect is het meest sprekend voor de primaire kraakprodukten; de vorming van ethylbenzeen blijkt zeer sterk toe te nemen met de waterstofconcentratie, terwijl de vorming van 1-methylindaan vooral door verhoging van de tetralineconcentratie bevorderd wordt.

Bovendien blijkt dat de naftaleenvorming toeneemt met de waterstofconcentratie.

Schematisch kan dit dus als volgt worden weergegeven:



Er zijn een aantal proeven uitgevoerd met stikstof.

De opbrengst aan de verschillende reactieprodukten is hierbij duidelijk anders. (zie fig. 6.4.2 en bijlage VII-b). Zo zijn de alkylbenzenen sterk gereduceerd in opbrengst; 1-methylindaan wordt alleen nog bij relatief hoge tetralineconcentratie gevormd.

Hieruit blijkt wel welke een essentiële rol de toegevoegde waterstof speelt bij de vorming van kraakprodukten.

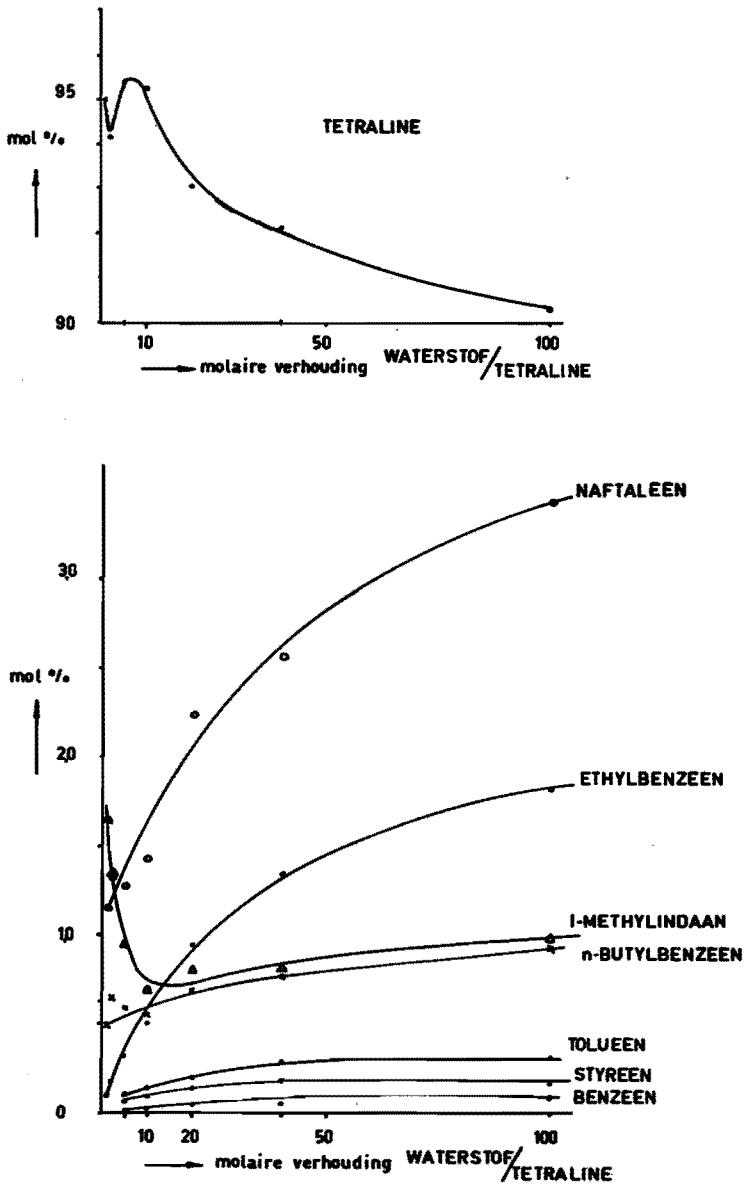


Fig. 6.4.1 Invloed van de molaire verhouding waterstof/tetraline (temperatuur: 500°C, druk: 80 ata, reactietijd:100sec, LBR)

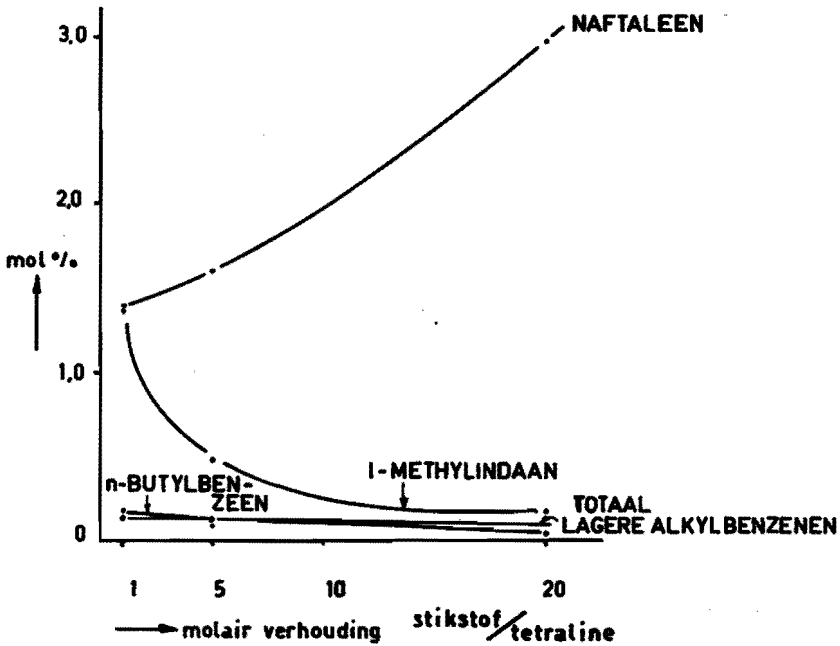


Fig. 6.4.2 Invloed van de molaire verhouding stikstof/tetraline
(temperatuur: 500°C, druk: 80 ata, reactietijd: 100sec,
LBR)

VI.5 Samenvattende conclusies van hoofdstuk VI

Uit het verkregen experimentele materiaal kan de volgende balans worden opgemaakt:

- tetraline ondergaat in waterstof de volgende reacties:
 - a) ringopening met verzadiging tot n-butylbenzeen
 - b) ringopening met β -splitsing tot C_2 -benzeen en etheen (ethaan)
 - c) ringopening gevolgd door hercyclisering tot 1-methylindaan en
 - d) ringopening met verzadiging tot 1-methyl-2-n-propylbenzeen.
- de eerste drie ringopeningen zijn sterk preferent aan de laatste.

- de lagere alkylbenzenen ontstaan door afsplitsing van alkylresten met verschillend aantal C-atomen.
- drukverhoging bevordert de vorming van n-butylbenzeen en remt de C₂-benzeen vorming.
- verhoging van de molaire verhouding waterstof/tetraline bevordert voornamelijk de reacties die het aantal molekulen doen toenemen.
- met de temperatuur neemt de C₂-benzeenvorming het sterkst toe, de n-butylbenzeenvorming het minst.
- voor de ringopening van tetraline op de α -band*) is waterstof onontbeerlijk.
- er is een "wandeffect" geconstateerd dat vooral de naftaleenvorming beïnvloed. Deze activiteit bereikt na verloop van tijd een stationaire toestand.

Alle meetresultaten, waarop de kinetische beschouwingen van de volgende hoofdstukken worden gebaseerd, zijn verkregen bij een stationaire toestand van het "wandeffect".

* dit is de band tussen een aromatisch en alifatisch C-atoom.

Hoofdstuk VII

HET SIMULEREN VAN EEN REACTIEMODEL VOOR DE METINGEN BIJ 540°C

Door berekening met de analoge rekenmachine werd nagegaan in hoeverre het model dat in VI.1 is afgeleid ook kwantitatief met de metingen tot overeenstemming is te brengen.

Voor deze simulering was het nodig de orde van de kraakreacties en de verblijftijdspreiding te kennen. Hier zal nader op worden ingegaan.

1) De orde van de kraakreacties.

Voor de vorming van de kraakprodukten is alleen de orde (met betrekking tot de tijd (30)) t.o.v. tetraline van belang, aangezien waterstof bij een molaire verhouding van 10 als in overmaat beschouwd kan worden.

De meest voor de hand liggende waarde is 1. Of deze veronderstelling voor de proefomstandigheden bij 540°C redelijk was, werd nagegaan door de kraakreactie te vereenvoudigen tot



waaruit volgt:

$$\frac{dP}{dt} = kT^n \quad (\text{aangenomen een ideale prop-
stroming})$$

zodat

$$e \log \frac{dP}{dt} = e \log k + n e \log T$$

In fig. 7.1 is deze relatie uitgezet. De meetpunten komen overeen met een rechte met helling 1,1 zodat in eerste benadering de aanname van orde 1 relevant is.

2) De verblijftijd en verblijftijdspreiding.

Door reactie verandert het aantal molekulen, dus het volume van het reactiemengsel. Er werd een schatting gemaakt van de grootte-

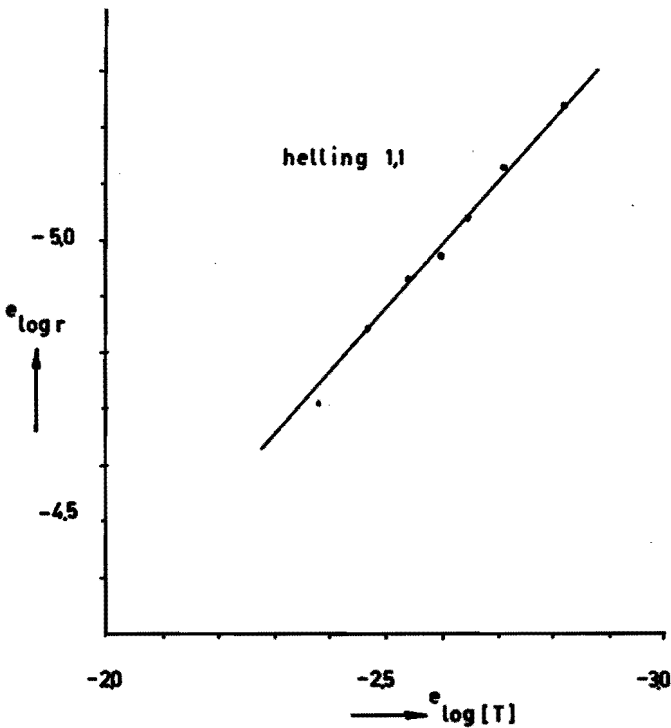


Fig. 7.1 Orde t.o.v. tetraline van de vorming van kraakprodukten uit tetraline.

orde van dit effect bij de hoogste omzetting n.l. bij de verblijftijd van 400 sec (berekend t.o.v. de voedingstromen). Hieruit bleek dat de werkelijke verblijftijd 1% kleiner was dan de ingestelde. Aangezien de verblijftijd met een onnauwkeurigheid van 1% ingesteld kon worden is geen correctie nodig.

Met betrekking tot de spreiding in de verblijftijd was het voor het hierbeschreven onderzoek enkel van belang te weten of het stromingsbeeld in de reactor als een propstroming kon worden beschreven.

Hiertoe werd een schatting gemaakt van het "aantal mengtrappen" waarmee de stroming gekarakteriseerd kon worden volgens

$$n = \frac{Lu}{2D^*} \quad (7.2.1)$$

waarin L = lengte reactor
 u = gemiddelde lineaire gassnelheid
 D* = effectieve diffusiecoëfficiënt

De bepaling van D* werd gebaseerd op de theorie van Taylor (31) van toepassing op laminaire stroming in "lange" buizen. Deze beschrijft de "afvlakking" van een parabolisch concentratieprofiel door radiale diffusie. Het resultaat is een concentratienivellering over de doorsnede waardoor de verblijftijdspreading als die van een propstroming met axiale diffusie beschreven kan worden.

Deze nivellering is effectief wanneer

$$d < 25 \left(D_{\text{mol}} \frac{L}{u} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (32) \quad (7.2.2)$$

d = diameter van de buis (reactor)
 D_{mol} = mol. diffusiecoëfficiënt (bepaald volgens(33))
 L = lengte van de buis
 u = gemiddelde lineaire gassnelheid in de buis

Door substitutie van L = 11,7 u = 0.41 en D_{mol} = 1,45.10⁻² cm²sec⁻¹ bij 540°C en 80 ata. bleek de rechter term in het ongunstigste geval 11-12 x groter dan de linker.

D* werd nu volgens Taylor berekend met

$$D^* = \frac{d^2 u^2}{192D_{\text{mol}}} \quad (7.2.3)$$

Substitutie ervan in (7.2.1) leverde de waarden van n op als functie van de gemiddelde verblijftijd. Deze berekende waarden zijn geïllustreerd in fig. 7.2.

Op grond van dit resultaat werd in eerste instantie aangenomen dat verblijftijdspreading te verwaarlozen was.

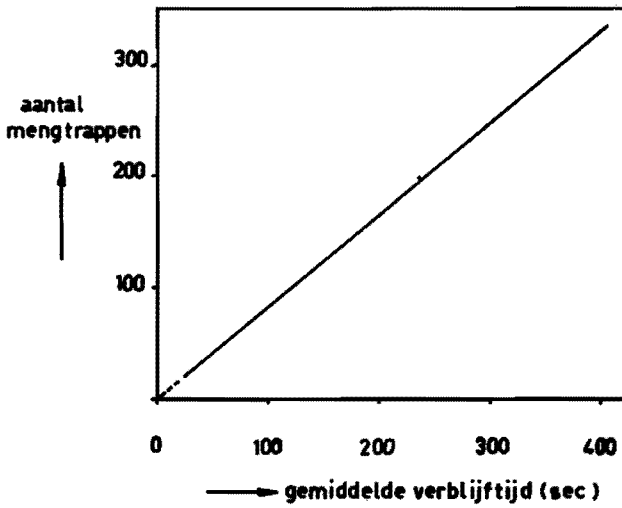
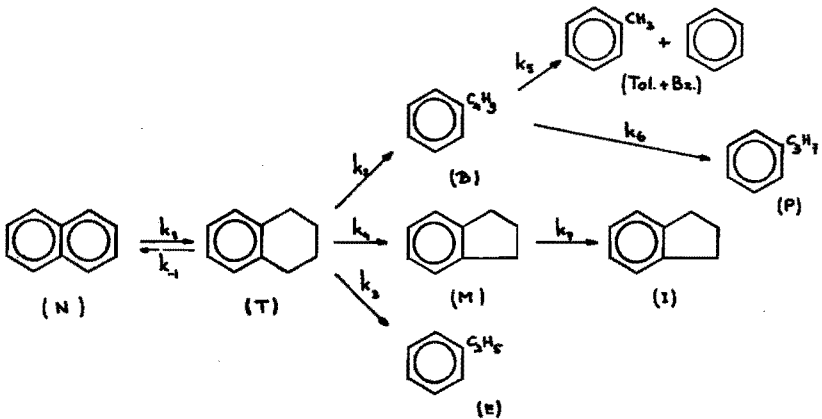


Fig. 7.2 Berekend aantal mengtrappen als functie van de doorzet

Uit schema 6.1.3 werd schema 7.1 afgeleid door de volgende wijzigingen aan te brengen:

- 1) de som van benzeen en toluen werd als één reactieproduct beschouwd
- 2) de reactie van tetraline naar naftaleen werd als omkeerbaar aangenomen.



Schema 7.1

Hiermee werd het volgende stelsel differentiaal vergelijkingen opgesteld:

$$\frac{-dT}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3 + k_4) T - k_{-1} N^*)$$

$$\frac{dN}{dt} = k_1 T - k_{-1} N$$

$$\frac{dB}{dt} = k_2 T - (k_5 + k_6) B$$

$$\frac{dE}{dt} = k_3 T$$

$$\frac{dM}{dt} = k_4 T - k_7 M$$

$$\frac{dI}{dt} = k_7 M$$

$$\frac{dP}{dt} = k_6 B$$

$$\frac{d(T_{01} + Bz)}{dt} = k_5 B$$

Dit stelsel werd getoetst aan de metingen van 540°C (bijlage IV-c)

De eerste berekeningen toonden aan dat dit model in grote lijnen met de metingen overeenstemde.

In het model ontbreken 1-methyl-2-n-propylbenzeen en styreen hoewel beide, zij het in een geringe concentratie, in het reactieproduct gedetecteerd zijn.

De eerste koolwaterstof kon op een eenvoudige wijze worden ingepast als primair kraakproduct (gelijk aantal C-atomen als tetraline) gevolgd door verdere degradatie.

Het styreen leverde aanvankelijk moeilijkheden op. Hoewel de kwantitatieve bepaling niet erg nauwkeurig was, blijkt uit de experimenten toch wel duidelijk dat de concentratie nagenoeg constant is bij iedere reactietijd.

* met de symbolen als T, N, B, etc. zijn de concentraties van de betreffende koolwaterstof in het reactiemengsel bedoeld.

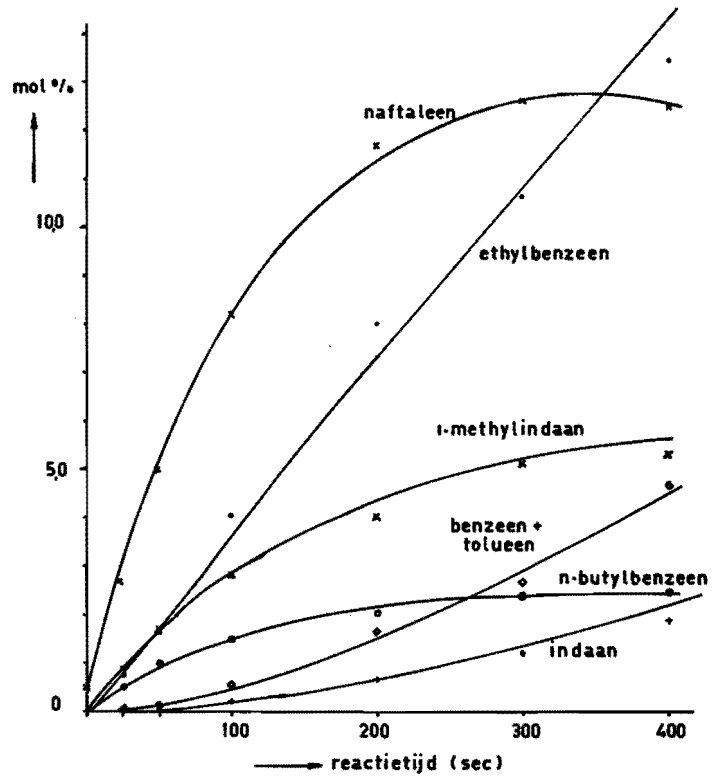
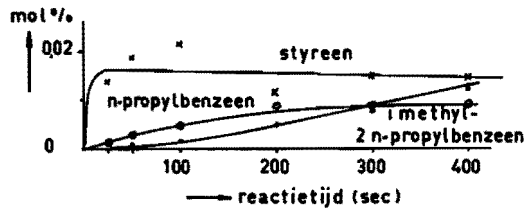
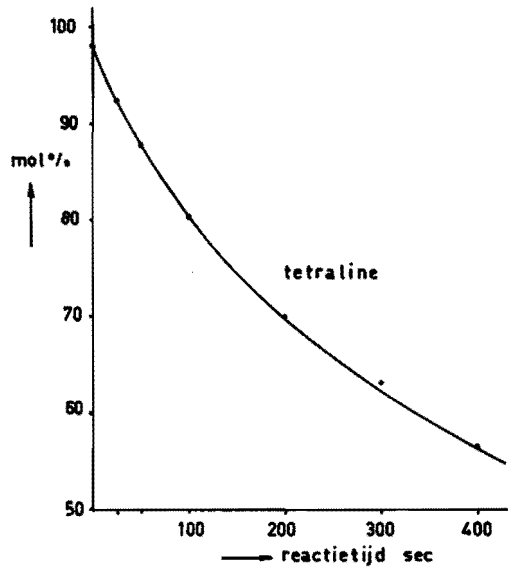
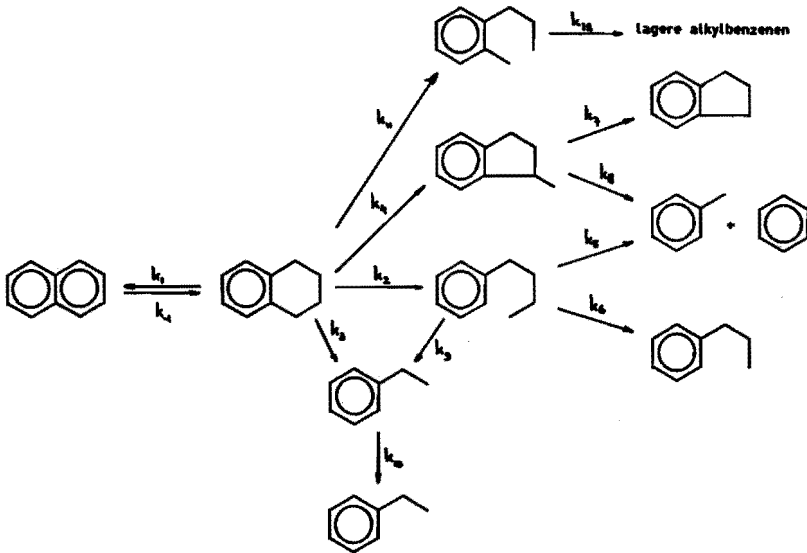


Fig. 7.3 Vergelijking tussen berekende producties volgens schema 7.2 en metingen bij 540°C

In schema 7.2 is het reactiemodel weergegeven dat het beste overeenkwam met de metingen van 540°C (zie fig. 7.3). De waarden van de reactieconstanten zijn weergegeven in tabel 7.1.



Schema 7.2

Tabel 7.1 Gemeten reactieconstanten in schema 7.2.

k_1	1×10^{-3} (sec ⁻¹)	k_7	1×10^{-3}
k_{-1}	6×10^{-3}	k_8	2×10^{-3}
k_2	2×10^{-4}	k_9	5×10^{-3}
k_3	4×10^{-4}	k_{10}	2×10^{-1}
k_4	4×10^{-4}	k_{11}	6×10^{-7}
k_5	1×10^{-3}	k_{12}	4×10^{-3}
k_6	2×10^{-4}		

Resumerend kan gesteld worden dat middels analoge simulering een model gevonden is dat kwantitatief in overeenstemming is met de meetresultaten van de reacties van tetraline bij 540°C. De belangrijkste verfijningen die hiermee in schema 6.1.3 aangebracht werden zijn:

- 1) de reversibiliteit van de reactie tetraline \rightleftharpoons naftaleen
- 2) de vorming van styreen als resultaat van twee verschillende reacties, n.l. een primaire vorming uit tetraline en een secundaire uit n-butylbenzeen.
- 3) de vorming van ethylbenzeen uit styreen.

Uit de grootte van de reactieconstanten valt af te leiden dat de ringopening op de α -band ± 170 maal sneller is dan de opening in de nafteenring.

De degradatie van de primaire kraakprodukten in lagere alkylbenzenen is globaal een factor 10 sneller dan de vorming.

De hydrogenering van styreen is relatief een zeer snelle reactie.

Hoofdstuk VIII

EEN NADER EXPERIMENTEEL ONDERZOEK VAN HET
REACTIEMODEL

Het analogon van hoofdstuk VII omvat een aantal reactiestappen die hier nader bekeken zullen worden. Dit zijn:

- 1) de vorming van styreen uit n-butylbenzeen, en
- 2) de (snelle) hydrogenering ervan tot ethylbenzeen.

Proefondervindelijk werd getracht of deze conclusies-uit-berekeningen bevestigd konden worden.

De proeven werden uitgevoerd bij 500°C teneinde de conversie binnen redelijke grenzen te houden.

ad 1. De mogelijkheid tot styreenvorming uit n-butylbenzeen werd onderzocht door deze koolwaterstof* te kraken in de "lange buisreactor" bij 500°C.

Bij een molaire verhouding van 10 en een totale druk van 80 ata werd de reactietijd gevarieerd, waarvan fig. 8.1 het resultaat weergeeft. (zie bijlage VIII-a)

Opvallend is ten eerste de hoge omzetting in kraakprodukten in vergelijking met tetraline n.l. resp. 29 mol% en 0.42 mol% bij 50 sec. reactieduur.

Verder blijkt dat er inderdaad C₂-benzeen is ontstaan en wel in overmaat; zowel styreen als ethylbenzeen is aangetoond. Bovendien kan uit het verloop van de resp. kurven met de tijd geconcludeerd worden dat het een volgreactie-systeem is waarbij ethylbenzeen uit styreen ontstaat.

Ook zijn aangetoond toluen en benzeen, waarvan de eerste als primair kraakprodukt.

Een relatief geringe hoeveelheid propylbenzeen kon worden aangetoond. Berekening met de analoge rekenmachine leverde de in tabel 8.1 vermelde waarde op voor de reactieconstanten volgens onderstaand reactiemodel:

* fabr. FLUKA, gedestilleerd tussen 183° en 184°C (lit. waarde 183.3°C (26) en gedroogd boven s'licagel, zuiverheid 99 mol%.

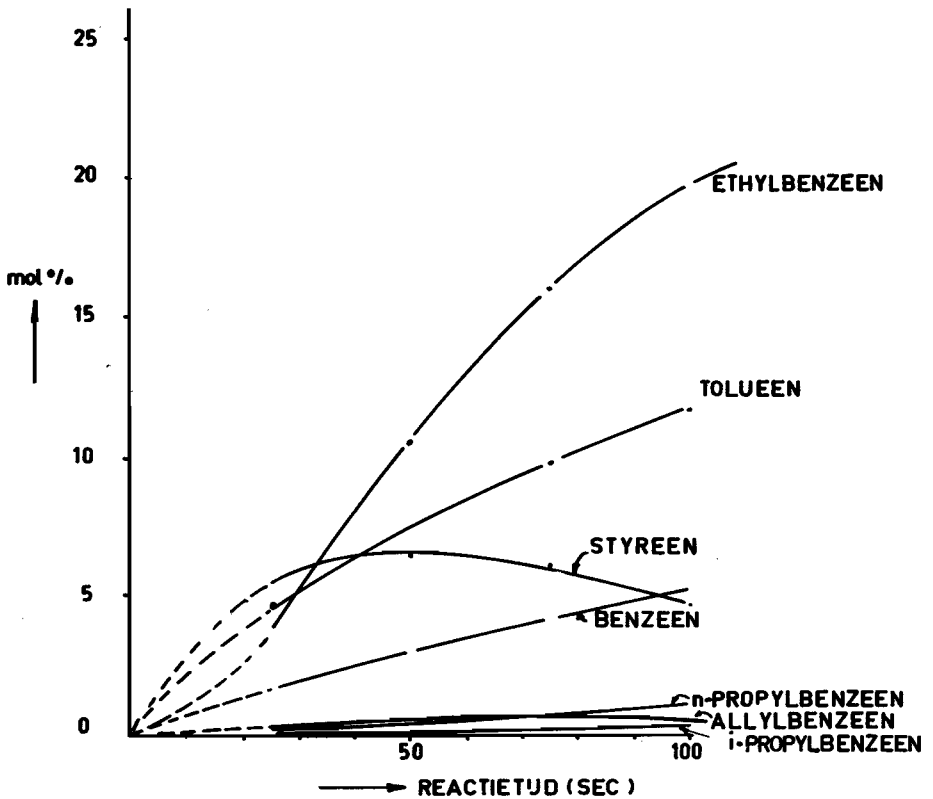
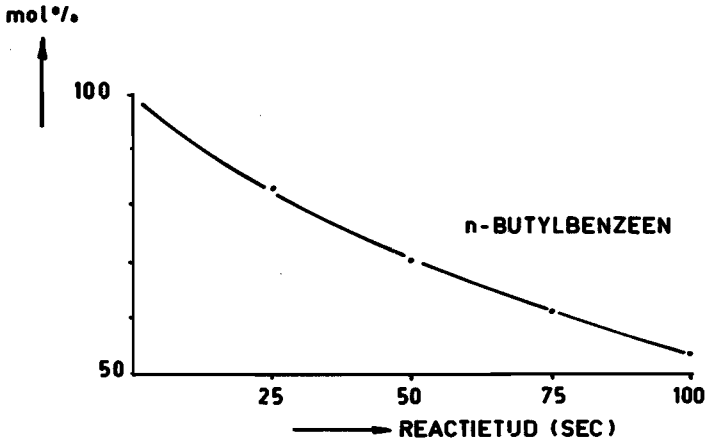
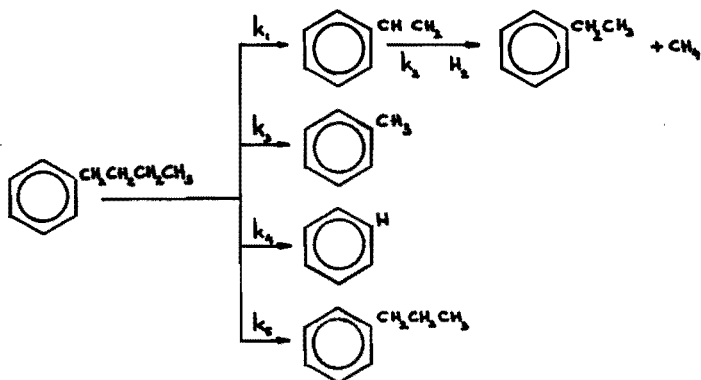


Fig. 8.1 Invloed van de reactietijd
(temperatuur 500°C , druk 30 ata, molaire verhouding
 $\text{H}_2/\text{n-butylbenzeen}$ 10).



Tabel 8.1 Gemeten reactieconstanten

k_1	3×10^{-3} (sec^{-1})	k_3	1×10^{-3}
k_2	4×10^{-2}	k_4	4×10^{-4}
		k_5	2×10^{-4}

Uit fig. 8.2 waarin de invloed van de mol.verhouding waterstof/n-butylbenzeen op de productie van de verschillende kraakprodukten is weergegeven, blijkt eveneens de voorkeur voor de ethylbenzeenvorming. (zie bijlage VIII-b)

Bekijken we de totale C_2 -benzeenvorming dan blijkt dat deze, behalve voor grote n-butylbenzeenconcentraties, nagenoeg constant is in het onderzochte gebied. De afsplitsing van een C_2 -fragment uit n-butylbenzeen heeft kennelijk dus een 1^0 orde conc. afhankelijkheid t.o.v. n-butylbenzeen. De hoeveelheid aanwezige waterstof bepaalt dan hoeveel styreen er in ethylbenzeen wordt omgezet.

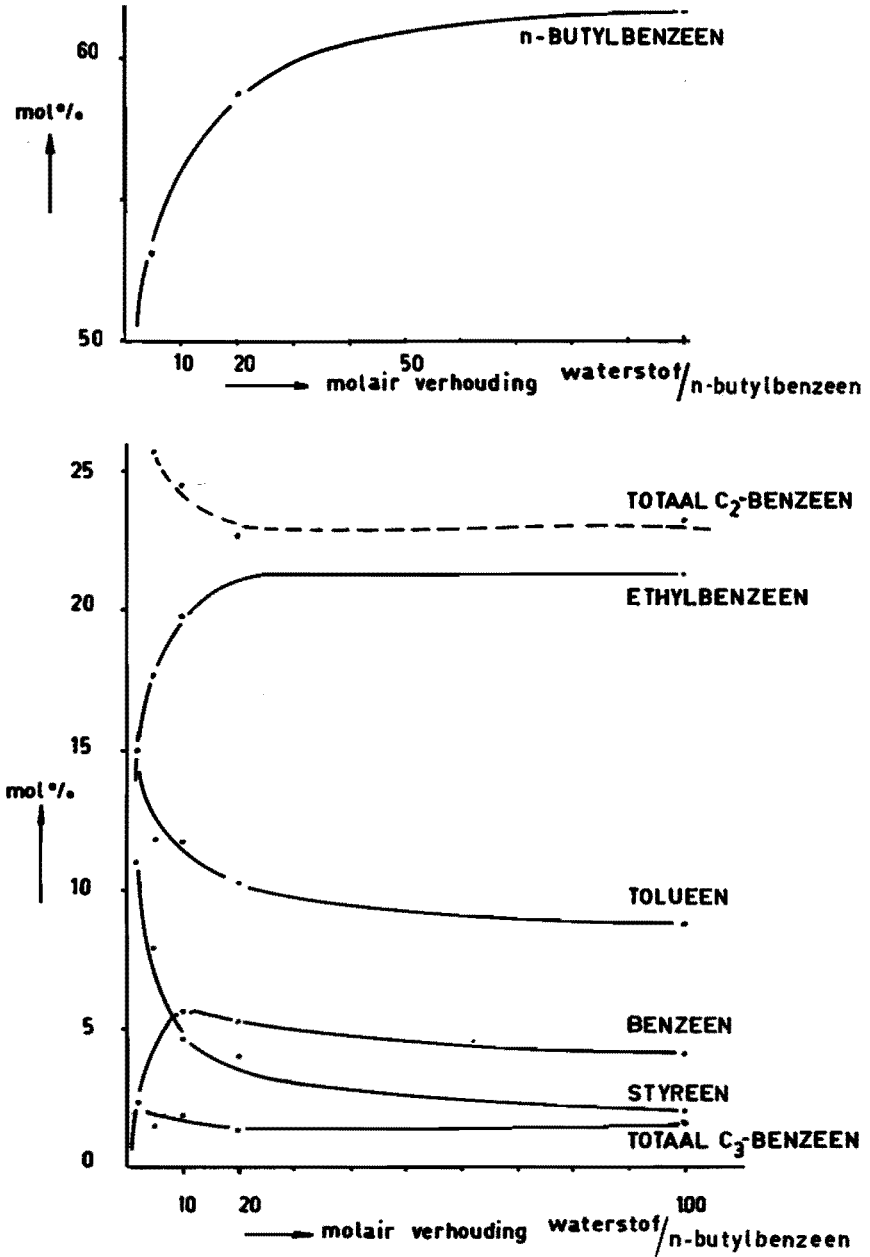


Fig. 8.2 Invloed van de molaire verhouding waterstof/n-butylbenzeen
(temperatuur 500°C, druk 80 ata, reactietijd 100 sec).

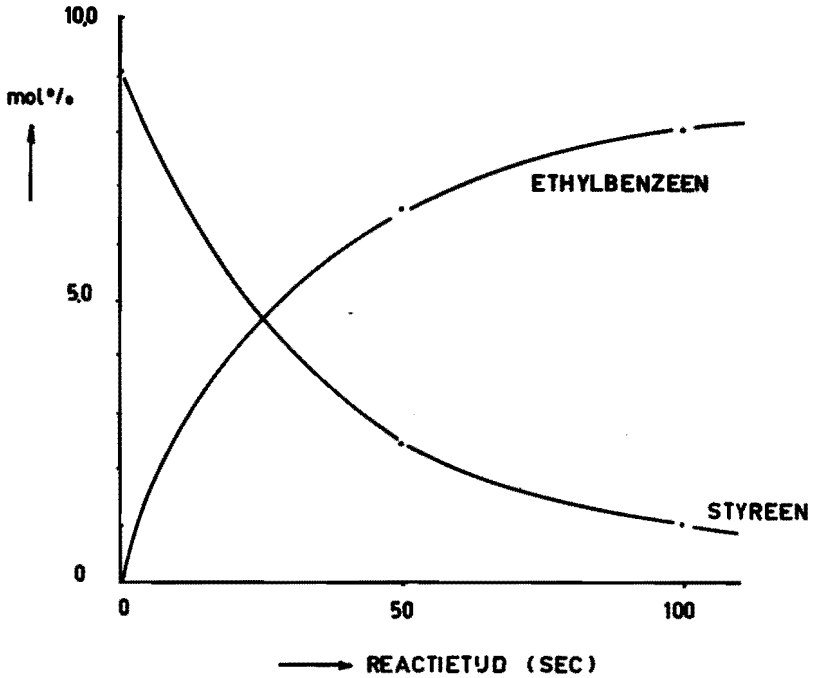


Fig. 8.3 Hydrogenering van styreen.
(500°C, 80 ata, 9% styreen in tetraline, H₂/kwst. 10)

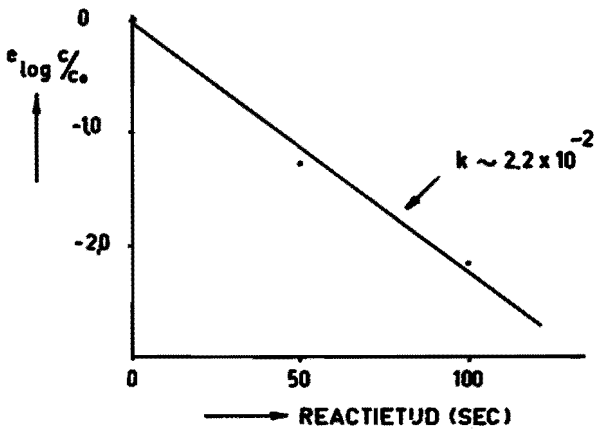


Fig. 8.4 De hydrogenering van styreen als een reactie van de 1^o orde.

ad 2. Tenslotte werd onderzocht of styreen gehydrogeneerd kon worden in die mate als twee analoge berekeningen deden vermoeden. Om de reactie-omstandigheden waarbij het gevormde styreen wordt gehydrogeneerd zo goed mogelijk na te bootsen werd een mengsel gemaakt van 9.0 mol% styreen in tetraline. Dit werd gekraakt bij 500°C, molaire verhouding waterstof/tetraline 10 en 80 ata.

De kurve van de hydrogenering van styreen is weergegeven in fig. 8.3. Reeds na 50 sec. in ongeveer 75% omgezet in ethylbenzeen. Aannemende een 1^o orde reactiesnelheid werd de reactieconstante bepaald. (fig. 8.4) Hieruit volgt een waarde van $\pm 2 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$. Indirekt werd deze reactieconstante berekend door de analoge rekenmachine in het reactiemodel voor n-butylbenzeen (n.l. k_2). Deze had de waarde $4 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ zodat de grootte-orden overeenkomen.

Hoofdstuk IX

VERGELIJKING VAN HET REACTIEMODEL EN DE METINGEN BIJ 500°C EN 460°C

Zoals in hoofdstuk VI reeds is vermeld is de invloed van de reactietijd op de omzetting van tetraline in waterstof ook bij lagere temperaturen dan 540°C bestudeerd n.l. bij 500° en 460°C. Deze metingen werden op dezelfde manier met het model vergeleken als die bij 540°C. (zie hoofdstuk VII)

Hierbij bleek dat de vorming van naftaleen ook bij de lagere temperaturen beschreven kon worden als bij 540°C.

De vorming van de kraakprodukten daarentegen vertoonden afwijkingen tussen model en metingen. Zoals de fig. 9.1 en 9.2 aantonen was de berekende tetralineconversie bij grotere reactietijden hoger dan de gemeten conversie.

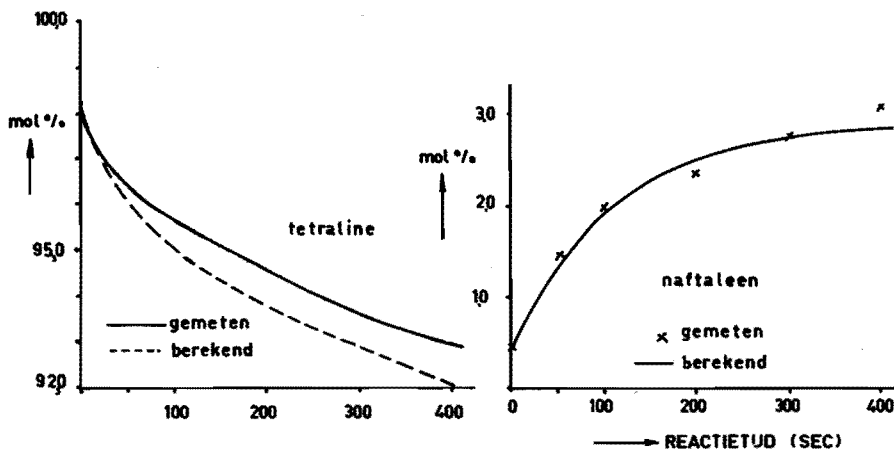


Fig. 9.1 Invloed van de reactietijd op de omzetting van tetraline en de vorming van naftaleen.
(500°C, 80 ata, H₂/tetr. 10)

Bij het overwegen van mogelijke oorzaken van dit verschil gingen onze gedachten uit naar een of meerdere stoffen, als verontreiniging in de reactanten aanwezig, die de kraakreacties starten en daarbij zelf verbruikt worden ("starteffect").

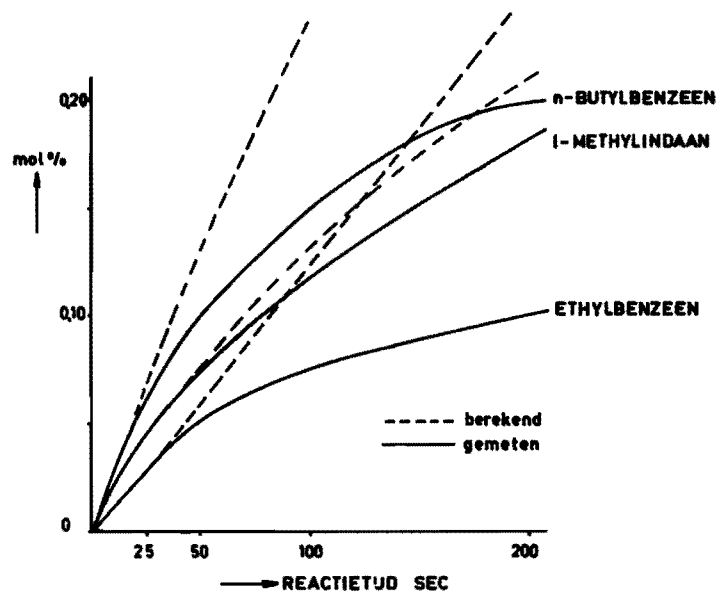
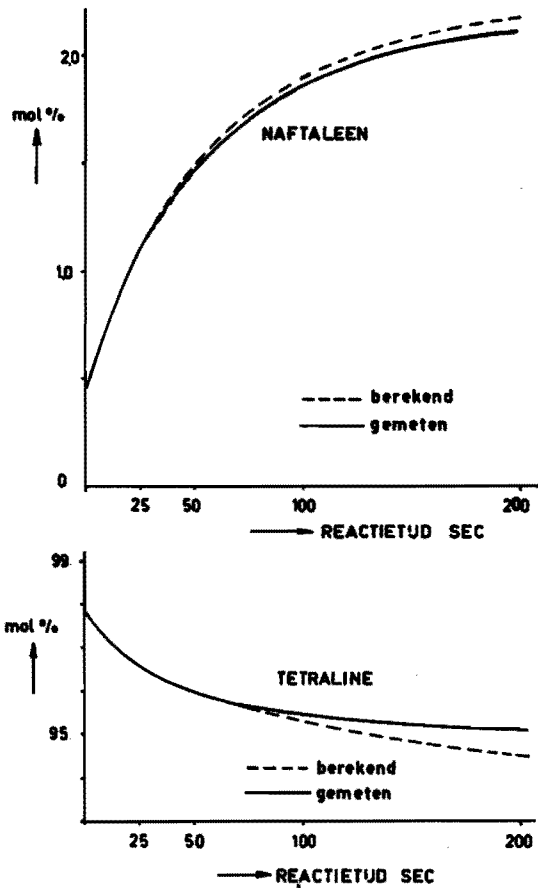


Fig. 9.2 Invloed van de reactietijd op de kraakreacties en naftaleen vorming.
(460°C, 80 ata, H₂/tetr. 10)

Dat er bij 540°C geen starteffect was gevonden zou daaraan mogelijk te wijten kunnen zijn dat het zich geheel afspeelde binnen de kleinste reactietijd waarbij gemeten werd (n.l. 25 seconden). Om deze hypothese nader te onderzoeken was een nieuwe reactor nodig waarin reactietijden kleiner dan 25 seconden konden worden ingesteld*. Inderdaad toonden er in uitgevoerde metingen aan dat zich bij 540°C een effect afspeelt bij kleinere reactietijden dan 25 seconden vergelijkbaar met dat gemeten bij lagere temperaturen en grotere reactietijden. (zie fig. 9.3 en 9.4)

Overwegende welke verontreinigingen van de reactanten de oorzaak zouden kunnen zijn werd aanvankelijk in dit verband gedacht aan geringe hoeveelheden zuurstof** aanwezig in de waterstof (34).

Het bleek echter dat waterstof, die zuurstofvrij was gemaakt met B.T.S.-katalysator, geen andere resultaten gaf dan zuurstofhoudende waterstof. (zie bijlage IX-a).

Om te onderzoeken welke verontreinigingen van tetraline van belang waren werd de grondstof op de volgende wijze voorbehandeld:

- 1) door gefractioneerde destillatie van een handelsprodukt (fabr. Noury-Baker) in een "spinningband" apparaat. De fractie kokend tussen 207 en 208°C (bij normale druk) werd verzameld ("gedestill. tetraline").
- 2) door behandeling van een handelsprodukt met waterstof van normale druk over palladium/kool bij 23°C ("gehydrogeneerde tetraline").

De meetresultaten van de proeven die met deze grondstoffen zijn uitgevoerd werden vergeleken met de resultaten van onbehandelde tetraline. (zie tabel 9.2)

Uit deze vergelijking bleek duidelijk dat er geen verband bestond tussen de vorming van kraakprodukten en gedetecteerde verontreinigingen, maar dat gehydrogeneerde tetraline het minst was omgezet.

Door een gedetailleerdere analyse was het mogelijk een aantal componenten aan te tonen in de onbehandelde tetraline (tensamen voor ± 0.16 mol%) die in de gehydrogeneerde tetraline niet meer aanwezig waren.

* de afmetingen hiervan waren: lengte 140 mm, inw.diameter: 5mm

** max.O₂-gehalte: 0.05 mol% volgens specificatie van Loos & Co

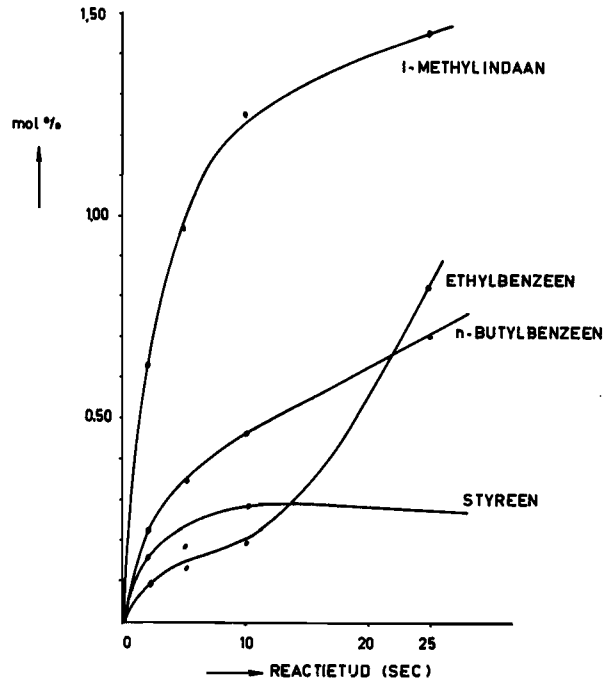


Fig. 9.3

Invloed van de reactietijd op de omzetting van tetraline.
 (540°C, 80 ata, H₂/tetr. 10)

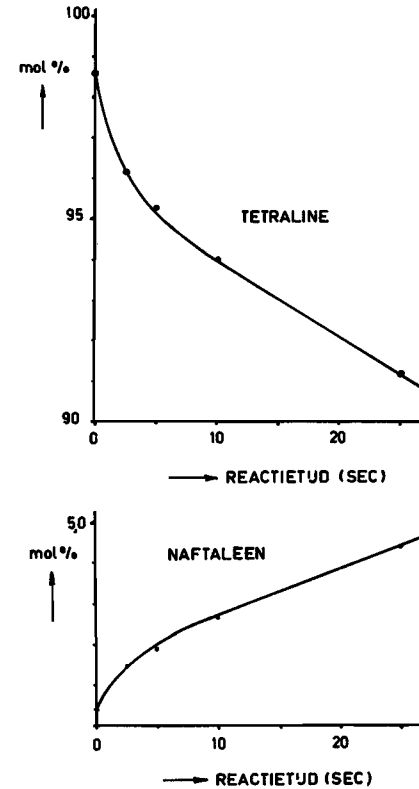


Fig. 9.4

Tabel 9.1 Samenstelling van de verschillende tetraline grondstoffen

	gedestilleerde tetraline	gehydrog. tetraline	onbehandelde tetraline
benzeen (mol%)	-	-	0.005
tolueen	-	0.002	0.061
ethylbenzeen	0.005	0.004	0.010
styreen	-	>0.001	0.072
n-propylbenzeen	-	-	0.032
indaan	0.01	0.007	0.029
trans-decaline	0.45	0.20	0.19
cis-decaline	0.93	0.51	0.50
naftaleen	0.44	0.40	0.40
tetraline	96.2	98.9	98.7

Tabel 9.2 Invloed van de verontreinigingen op de vorming van de belangrijkste kraakprodukten

temperatuur	: 460°C		
totale druk	: 80 ata		
mol. verhouding			
H ₂ /tetraline	: 10		
reactietijd	: 100 sec.		
belangrijkste gevormde reactieprodukten uit	gedestilleerde tetraline	gehydrog. tetraline	onbehand. tetraline
benzeen (mol%)	-	sp	0.002
tolueen	0.010	0.015	0.044
ethylbenzeen	0.075	0.13	0.36
styreen	0.007	0.050	0.063
n-butylbenzeen	0.15	0.26	0.62
1-methylindaan	0.12	0.18	0.41

Aangezien bij de toegepaste hydrogeneringscondities slechts olefinische banden worden verzadigd waren deze componenten hierdoor geïdentificeerd. Een ervan kon als styreen geïdentificeerd worden.

Hiermee was een experimentele aanwijzing verkregen voor een "starteffect" veroorzaakt door geringe hoeveelheden onverzadigden, met name styreen.

Dit was in overeenstemming met waarnemingen van eerder uitgevoerde proeven.

Hierbij werd de hydrogeneringssnelheid van styreen in een tetraline-waterstof milieu gemeten. In die tijd verwonderden we ons erover dat behalve styreen in ethylbenzeen was omgezet, ook de omzetting van het aanwezige tetraline in kraakprodukten belangrijk was toegenomen. (zie fig. 9.6)*

Dat styreen niet de enige reactiesterter was bleek uit de waarneming dat gehydrogeneerde tetraline bij dezelfde reactiecondities ook in kraakprodukten kon worden omgezet, zij het in geringere mate. (zie fig. 9.5)

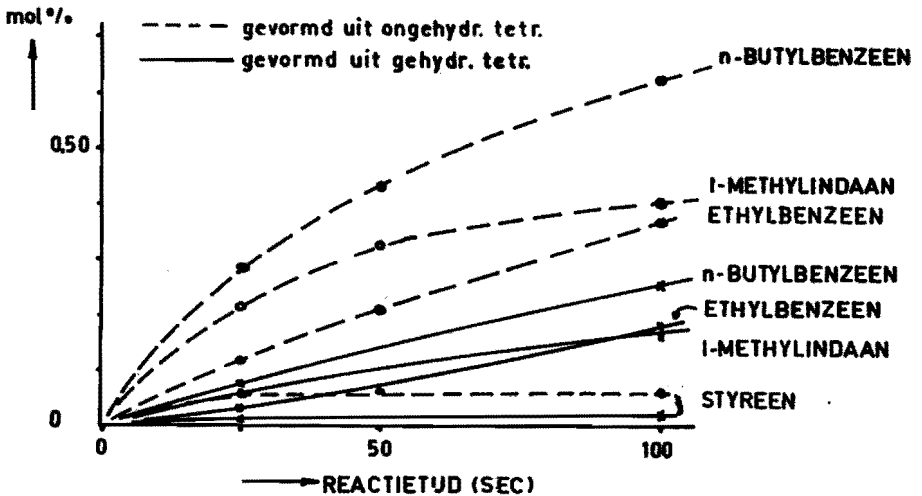


Fig. 9.5 Vorming van kraakprodukten uit olefin-vrije en olefinhoudende tetraline
Invloed van de reactietijd
(temperatuur 460°C, druk 80 ata, mol.verh. H₂/tetr:10)

* Toevoeging van ethylbenzeen had geen aantoonbare invloed op de omzetting van tetraline in kraakprodukten (zie bijlage IX-b).

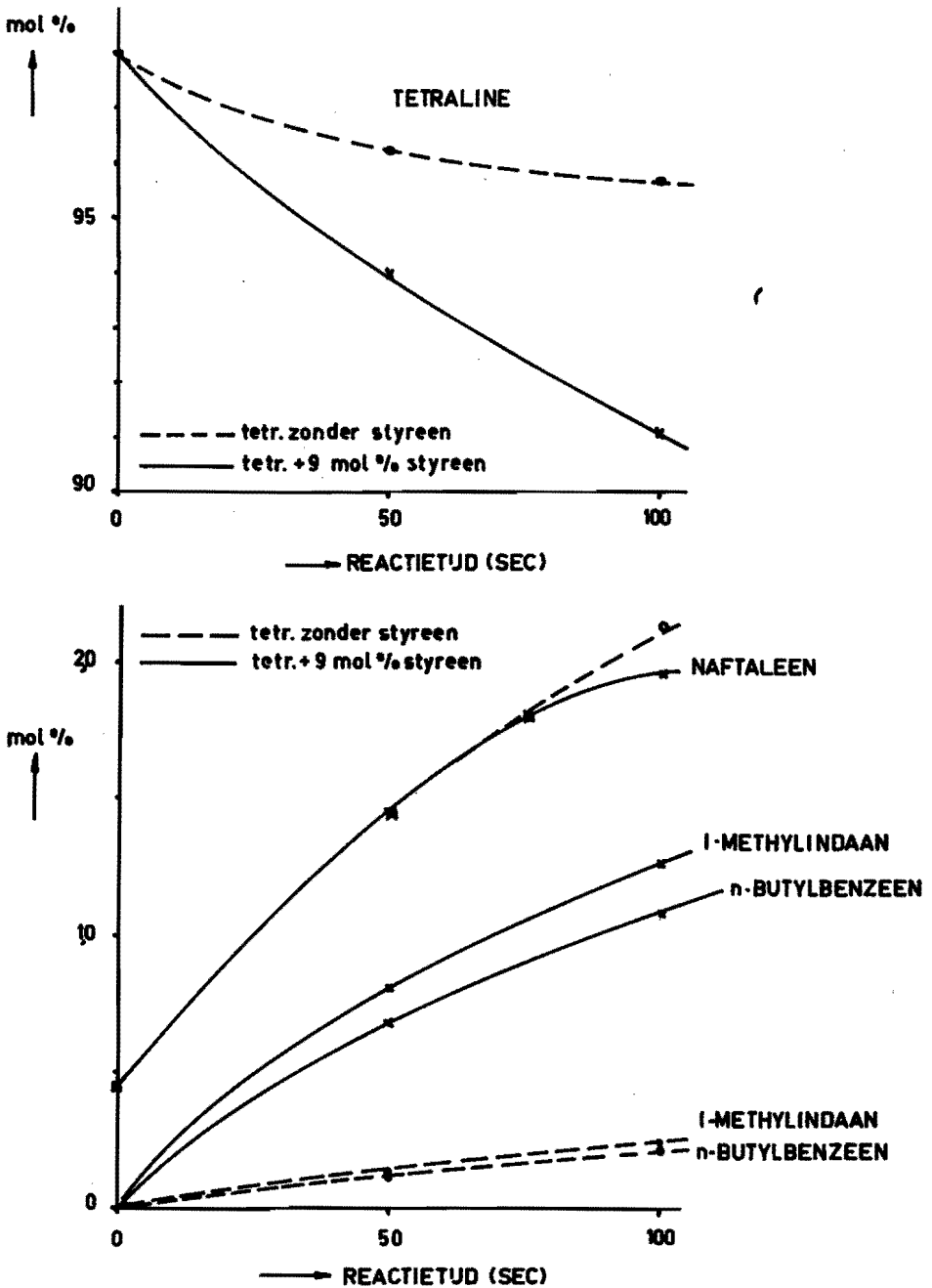


Fig. 9.6 Invloed van toegevoegd styreen op de omzetting van tetraline.

(500°C, 80 ata, H₂/kwst. 10)

Resumerend kan gesteld worden dat bij 540°C een verder stadium van hetzelfde mechanisme aan het licht is gekomen dan in hetzelfde meetbereik van reactietijden bij lagere temperaturen. Het gevonden "starteffect" wordt voor een deel veroorzaakt door olefinische koolwaterstoffen die als verontreiniging van tetraline in het reactiesysteem aanwezig zijn.

Deze reactie is preferent aan een andere startreactie die alleen bij afwezigheid olefinen kan worden gemeten.

Hoofdstuk X

ENIGE BESCHOUWINGEN OVER HET REACTIEMECHANISME

Zoals reeds in hoofdstuk III werd aangehaald suggereerde Gavrilova dat het kraken van tetraline in waterstof, evenals de dealkylering van alkylbenzenen, als een ketenoverdrachtsreactie kon worden beschouwd. Hierbij wordt aangenomen dat een waterstofatoom addeert aan de benzeenring waarna de alkylgroep wordt afgesplitst.

Door Benson (35) is aangetoond dat deze reactie verloopt via de vorming van het cyclohexadieënylradicaal (CHDR) volgens:



Schema 10.1

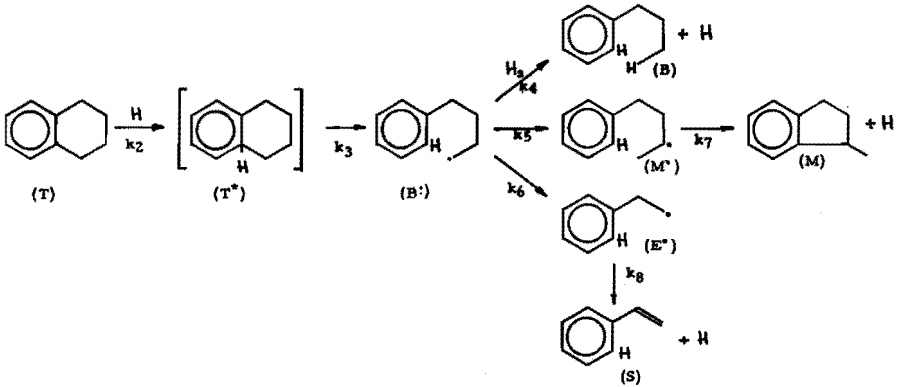
Gebaseerd op deze suggestie en verzameld experimenteel materiaal wordt het volgende mechanisme voorgesteld voor het kraken van tetraline in waterstof.

Door additie van een H-atoom aan tetraline ontstaat via het intermediaire CHDR een primair n-butylbenzeenradicaal.

Dit kan op driërlei wijze verder reageren door:

- 1) een reactie met moleculaire waterstof waarbij n-butylbenzeen en een nieuw H-atoom ontstaat,
- 2) een isomerisatie tot het secundaire n-butylbenzeenradicaal dat door hercyclisering 1-methylindaan vormt onder afgifte van een H-atoom en
- 3) een "β-splitsing" waarbij etheen en een primair ethylbenzeenradicaal ontstaat. Dit laatste splitst een H-atoom af waarbij styreen wordt gevormd.

Bovenstaande beschrijving is schematisch als volgt weer te geven:



Schema 10.2

Hieruit is het volgende stelsel differentiaal-vergelijkingen afgeleid:

$$\frac{dH}{dt} = -k_2 TH + k_4 H_2 B^* + k_8 E^* + k_7 M^* \quad -1-^*$$

$$\frac{dT^*}{dt} = k_2 TH - k_3 T^* \quad -2-$$

$$\frac{dB^*}{dt} = k_3 T^* - (k_4 H_2 + k_5 + k_6) B^* \quad -3-$$

$$\frac{dM^*}{dt} = k_5 B^* - k_7 M^* \quad -4-$$

$$\frac{dE^*}{dt} = k_6 B^* - k_8 E^* \quad -5-$$

$$\frac{dB}{dt} = k_4 B^* H_2 \quad -6-$$

$$\frac{dM}{dt} = k_7 M^* \quad -7-$$

$$\frac{dS}{dt} = k_8 E^* \quad -8-$$

In de "stationaire toestand" mogen de veranderingen in de concentraties van de intermediaire radicalen nul gesteld worden (-1- t/m -5-).

* de symbolen H, T, B*, etc. slaan op de concentraties van de betreffende stof in het reactiemengsel.

Uit -2- en -3- volgt dan :

$$B^* = \frac{k_2}{(k_4 H_2 + k_5 + k_6)} TH$$

Stellen we $\frac{k_2}{(k_4 H_2 + k_5 + k_6)}$ gelijk aan K dan zien de snelheidsvergelijkingen voor de primaire kraakprodukten er als volgt uit:

$$\frac{dB}{dt} = k_4 K T H H_2 \quad -9-$$

$$\frac{dM}{dt} = k_5 K T H \quad -10-$$

$$\frac{dS}{dt} = k_6 K T H \quad -11-$$

In de stationaire toestand is H constant. In overmaat H_2 worden -9- tot en met -11- dan gereduceerd tot:

$$\frac{dB}{dt} = k_4 k' T$$

$$\frac{dM}{dt} = k_5 k'' T$$

$$\frac{dS}{dt} = k_6 k'' T$$

ofwel
$$\frac{d(\text{som kraakprodukten})}{dt} = (k_4 k' + k_5 k'' + k_6 k'') T$$

M.a.w. in de stationaire toestand heeft de omzettingssnelheid van tetraline in kraakprodukten volgens schema 10.2 een 1^o orde afhankelijkheid van de tetralineconcentratie.

Bovenstaand beeld is in feite te simpel daar initiatie- en terminatie-reacties buiten beschouwing zijn gebleven.

Bij het overwegen van deze reacties werd de gemeten activerings-

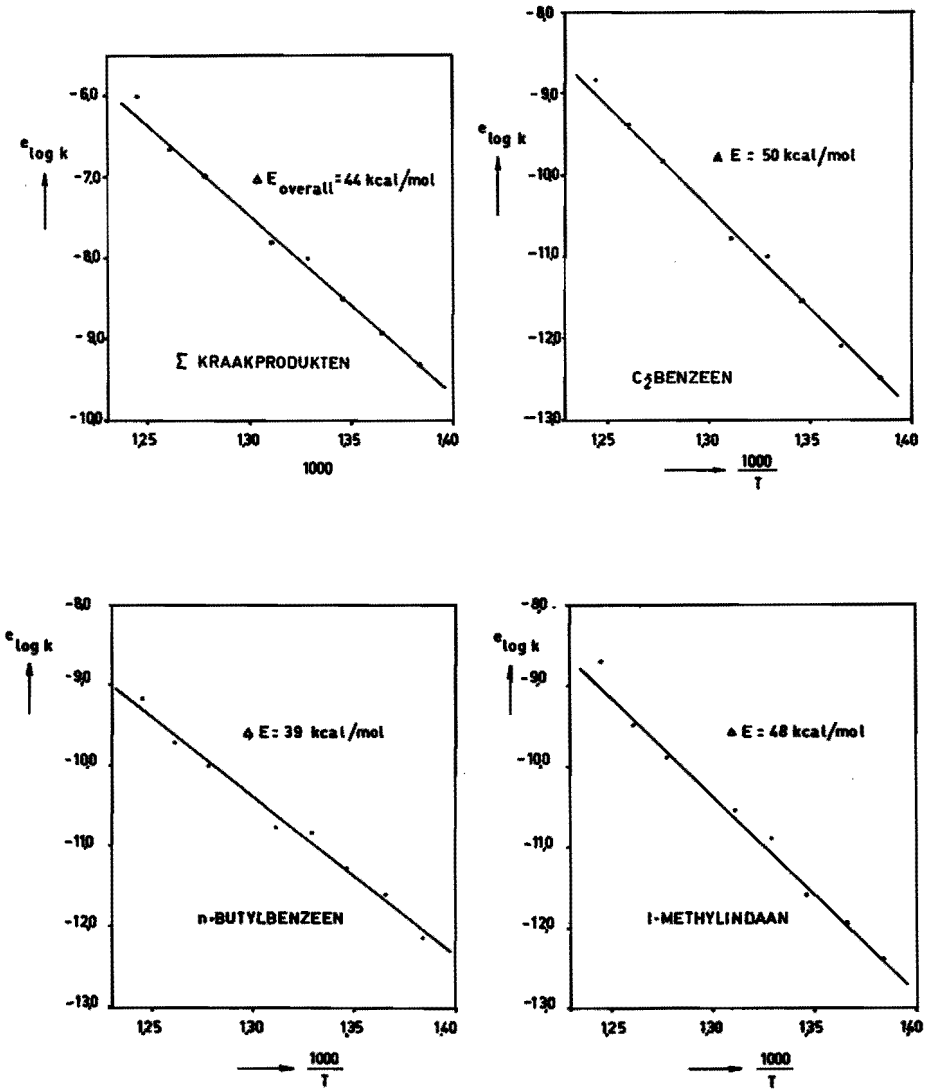


Fig. 10.1 Experimenteel bepaalde activeringsenergieën voor de vorming van de primaire kraakprodukten

energie voor de vorming van kraakprodukten uit tetraline als leidraad genomen.

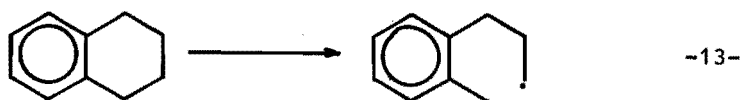
Uit fig. 10.1 blijkt dat hiervoor 44 kcal/mol is gevonden. Voor de vorming van n-butylbenzeen (het "eenvoudigste" mechanisme) werd 39 kcal/mol gevonden.

Aanvankelijk werden de volgende drie initiatiereacties in beschouwing genomen n.l.

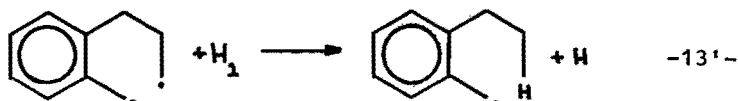
- 1) thermische dissociatie van H_2 in H-atomen:



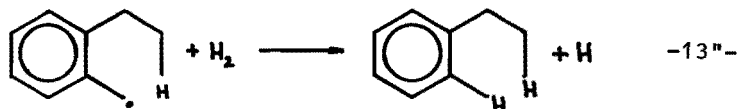
- 2) thermische dissociatie van tetraline onder vorming van een diradicaal volgens:



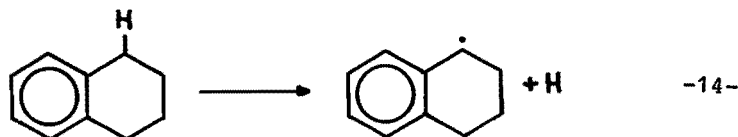
gevolgd door



en



- 3) thermische dissociatie van tetraline onder vorming van een H-atoom en het 1,2,3-trihydronaftaleenradicaal volgens:



De dissociatie van waterstof kost 103 kcal/mol (36). Wanneer de initiatie volgens deze reactie zou verlopen dan zou de activeringsenergie voor de vorming van n-butylbenzeen minstens 51-52 kcal/mol moeten bedragen. Gemeten is echter slechts 39 kcal/mol tussen 450 en 530°C zodat bovenstaande initiatie niet waarschijnlijk is in dit temperatuurtraject.

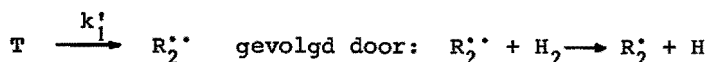
De onder 2) en 3) genoemde initiaties boden echter meer perspectief daar voor het verbreken van een C-C band in de nafteenring ongeveer 60 kcal/mol nodig is (37) terwijl de afsplitsing van een H-atom in α -positie ongeveer 74 kcal/mol kost (18). Deze initiaties leveren een activeringsenergie op (resp. minstens 30 en 37 kcal/mol) die meer met de gemeten waarde van 39 kcal/mol in overeenstemming is.

Het gevonden "starteffect" suggereert dat er ook een initiatie mogelijk is waarbij styreen een rol speelt.

Op grond van bovenstaande energetische beschouwingen enerzijds en van de experimenteel verkregen gegevens anderzijds zijn er twee soorten initiaties waarschijnlijk n.l. een waarbij tetraline zelf de ketenreactie start en een waarbij bepaalde olefinische verontreinigingen de reactie starten.

Meer informatie hierover kon uit de orden van de kraakreacties worden verkregen.

We schrijven daarom de initiatie-reacties schematisch als volgt:



en nemen als belangrijkste terminatiereactie aan



(waarbij W bijvoorbeeld de reactor wand is).

Dan is de H-atomconcentratie in de stationaire toestand resp. te beschrijven met:

$$\text{initiatie -13- : } H = \left[\frac{3k_1'}{k_{10}W} \right]^{\frac{1}{2}} T^{\frac{1}{2}} = k_t T^{\frac{1}{2}} \quad -16-$$

$$\text{initiatie -14- : } H = \left[\frac{k_1}{k_{10}W} \right]^{\frac{1}{2}} T^{\frac{1}{2}} = k_t' T^{\frac{1}{2}} \quad -17-$$

$$\text{initiatie -15- : } H = \left[\frac{2k_1''}{k_{10}W} \right]^{\frac{1}{2}} O^{\frac{1}{2}} H_2^{\frac{1}{2}} = k_t'' O^{\frac{1}{2}} H_2^{\frac{1}{2}} \quad -18-$$

Substitutie hiervan bijvoorbeeld in -9- levert dan op:

$$dB/dt = k_4 K k_t T^{3/2} H_2 \quad -19-$$

$$dB/dt = k_4 K k_t' T^{3/2} H_2 \quad \text{en} \quad -20-$$

$$dB/dt = k_4 K k_t'' T O^{\frac{1}{2}} H_2^{3/2} \quad -21-$$

De reactie-orde t.o.v. tetraline van de vorming van n-butylbenzeen (en dus ook 1-methylindaan en C₂-benzeen) is dus afhankelijk van de aard van de initiatiereactie, in die zin dat initiatie door tetraline een orde van 3/2 oplevert en initiatie door verontreinigingen een orde 1.

Wanneer olefinhoudende tetraline wordt gekraakt dan spelen beide initiaties een rol zodat de vorming van n-butylbenzeen beschreven kan worden met:

$$\begin{aligned} \frac{dB}{dt} &= (k_4 K k_t + k_4 K k_t') T H_2^{3/2} + k_4 K k_t'' T O^{\frac{1}{2}} H_2^{3/2} = \\ & (k_4 k^* T^{\frac{1}{2}} + k_4 K k_t' O^{\frac{1}{2}} H_2^{\frac{1}{2}}) T H_2 \end{aligned} \quad -22-$$

Hierin is $(K k_t + K k_t') = K^*$

Eveneens kan de vorming van 1-methylindaan beschreven worden met:

$$\frac{dM}{dt} = (k_5 K^* T^{\frac{1}{2}} + k_5 K k_t' O^{\frac{1}{2}} H_2^{\frac{1}{2}}) T \quad -23-$$

Getracht werd of deze beschouwing met concrete experimentele gegevens kon worden gestaafd.

De olefin-initiatie kan op tweeërlei wijze onderdrukt worden.

De eerste methode is hydrogenering van de tetraline-grondstof, waardoor de olefinen worden verzadigd. De formules die de vormingssnelheden beschrijven volgens -22- en -23- worden dan vereenvoudigd tot:

$$\frac{dB}{dt} = k_4 K^* T^{3/2} H_2 = k T^{3/2} H_2 \quad \text{-24-}$$

$$\frac{dM}{dt} = k_5 K^* T^{3/2} = k T^{3/2} \quad \text{-25-}$$

De aanvangssnelheden van de vorming van n-butylbenzeen en 1-methylindaan moeten volgens de theorie dan een orde 3/2 hebben t.o.v. tetraline.

Deze voorspelling werd experimenteel onderzocht door bij constante waterstofconcentratie de vormingssnelheden te meten als functie van de tetralineconcentratie.

De reactiecondities waren: temperatuur: 500°C, druk 80 ata, reactietijd: 50 sec. waterstofconcentratie: 0.87 mol/l, tetralineconcentratie: variërend van 0.43 naar 0.03 mol/l.

De meetresultaten werden grafisch weergegeven in fig. 10.2 waaruit blijkt dat er overeenstemming is tussen theoretische voorspelling en experiment.

De tweede manier om de olefininitiatie te onderdrukken werd mogelijk gemaakt door olefinhoudende tetraline in stikstof te kraken. De aanvangsconcentratie van H₂ is dus nul. Theoretisch wordt er dan geen n-butylbenzeen gevormd terwijl vorming van 1-methylindaan weer te beschrijven is met:

$$\frac{dM}{dt} = k_5 K^* T^{3/2} = k T^{3/2}$$

De meetresultaten verkregen bij 500°C, druk 80 ata en een tetralineconcentratie variërend van 0.74 naar 0.06 mol/l, toonden ook hier de overeenstemming aan tussen model en experiment zoals uit fig. 10.3 blijkt.

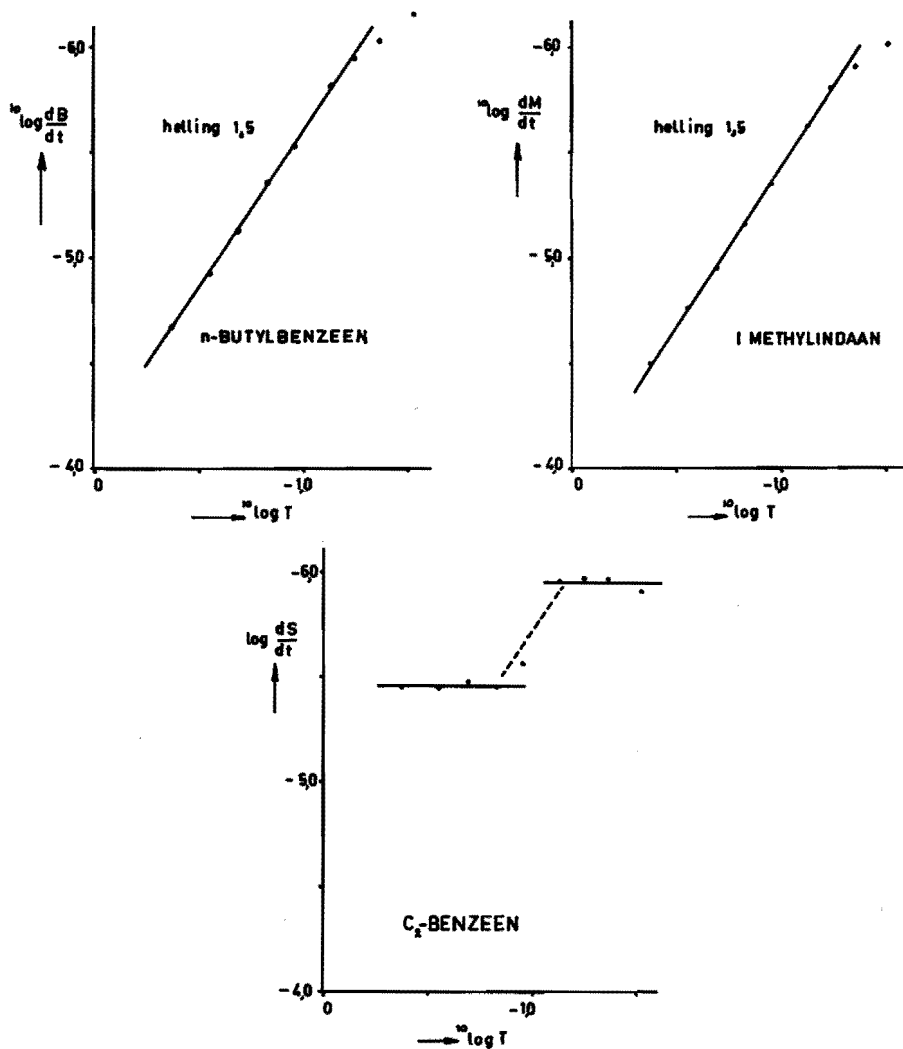


Fig. 10.2 De orde t.o.v. tetraline van de primaire kraakreacties gevormd uit olefin-vrije tetraline (temperatuur 500°C , druk 80 ata).

Uitgaande van olefinvrije tetraline hebben de aanvangssnelheden van de kraakreacties dus een orde $3/2$. Omdat styreen een van de reactieproducten is zal na verloop van tijd de initiatie door deze verbinding van belang worden. Hierdoor zal de orde dalen tot een waarde tussen $3/2$ en 1 afhankelijk van de rela-

tieve intensiteit van beide initiaties. Bij 540°C, 80 ata en in overmaat waterstof (mol. verh. 10) werd een orde 1,1 gemeten. (zie fig. 7.1) Het bleek dat de styreenconcentratie in het meetgebied tussen 25 en 400 seconden nagenoeg constant was zodat de som van de vormingssnelheden van n-butylbenzeen en 1-methylindaan in principe met de vereenvoudigde relatie

$$\frac{d(B+M)}{dt} = (kT^{\frac{1}{2}} + k')T$$

beschreven konden worden.

De gemeten waarde 1,1 wees erop dat $KT^{\frac{1}{2}} < k'$ zodat de olefin-initiatie preferent aan de tetraline-initiatie is.

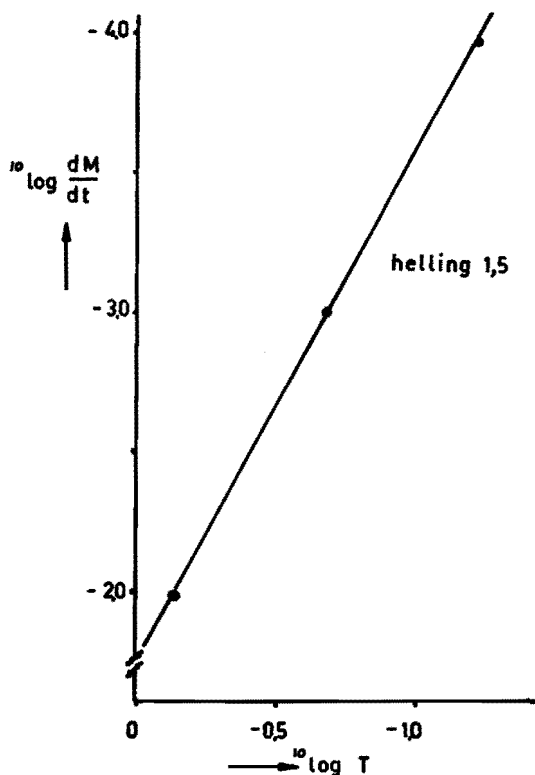


Fig. 10.3 Orde t.o.v. tetraline van de vormingsreactie van 1-methylindaan uit olefinhoudende tetraline in stikstof (temperatuur 500°C, druk 80 ata).

Er zijn afwijkingen geconstateerd tussen theorie en experiment in de vorming van C_2 -benzeen (styreen + ethylbenzeen).

Theoretisch zou de orde van de aanvangssnelheid de waarde $3/2$ moeten hebben; de metingen echter, weergegeven in fig. 10.2, zijn hier niet mee in overeenstemming. Hoewel hieruit geen betrouwbare conclusie is af te leiden suggereren ze dat de reactorwand een rol in deze reactie speelt.

Onder de reactieproducten verkregen door tetraline in stikstof te kraken konden slechts zeer geringe hoeveelheden styreen en ethylbenzeen worden aangetoond (bijlage VII-b). Het is zeer wel mogelijk dat styreen bij afwezigheid van waterstof (waardoor geen ethylbenzeen kan ontstaan) polymeriseert waardoor deze stof zich aan de analyse onttrekt.

Samenvattend kan gesteld worden dat het kraken van tetraline in waterstof beschreven kan worden met een ketenoverdrachtsreactie waarbij waterstofatomen als ketenoverdragers fungeren.

Als initiatiereacties kunnen de thermische ontleding van tetraline en de interactie van bepaalde olefinen (zoals styreen) met waterstof worden beschouwd.

Met het opgestelde mechanisme kon met name de vorming van n-butylbenzeen en 1-methylindaan kwantitatief worden beschreven.

Hoofdstuk XI

DE DESTRUCTIEVE HYDROGENERING VAN PHENANTREEN EN ANTRACEEN

Nagegaan werd in welke mate de concepties, waarmee het kraken van naftaleen in waterstof kon worden beschreven, van toepassing waren op het reactiegedrag van phenantreen en antraceen in waterstof.

Het onderzoek werd uitgevoerd in een r.v.stalen autoclaaf (volume: 75cm³) bij de volgende reactiecondities:

- 4.00 gr phenantreen of antraceen (fabr. FLUKA, zuiverheid 99 mol%),
- 0.20 gr waterstof,
- 30-60 ata begindruk (bij 20°C),
- 430-495°C.

Het kraken van phenantreen bij 495°C en 485°C is in fig. 11.1 en 11.2 weergegeven. Evenals bij naftaleen is er eerst een hydrogenering opgetreden. Er zijn hier echter twee hydro-aromaten gevormd n.l. 1,2,3,4-tetrahydrophenantreen (THP) en 9,10-dihydrophenantreen (DHP). Beide hebben bij 495°C reeds na 2 uur de evenwichtsconcentratie bereikt. Dit bleek uit de kraking van een mengsel, verkregen door phenantreen (opgelost in toluene) te hydrogeneren over palladium bij 70°C, dat een hoger gehalte hydro-aromaten bevatte dan het reactieproduct bij 495°C. Het bleek dat reeds tijdens de opwarmtijd (\pm 75 minuten) van de autoclaaf een aanmerkelijke concentratiedaling van de hydro-aromaten te constateren was, tegelijk met een overeenkomstige stijging van phenantreen. Na twee uur waren de concentraties nagenoeg gelijk aan die uitgaande van zuiver phenantreen zodat hier dus van een thermodynamisch evenwicht sprake is (fig.11.3). De hydrogenering was hiermee niet gestopt, want zoals fig. 11.1 en 11.2 laten zien, zijn er hydro-aromaten die regelmatig toenemen met de tijd. Deze zijn samengevat in de groep van hexa- en octa-hydrophenantreenen.

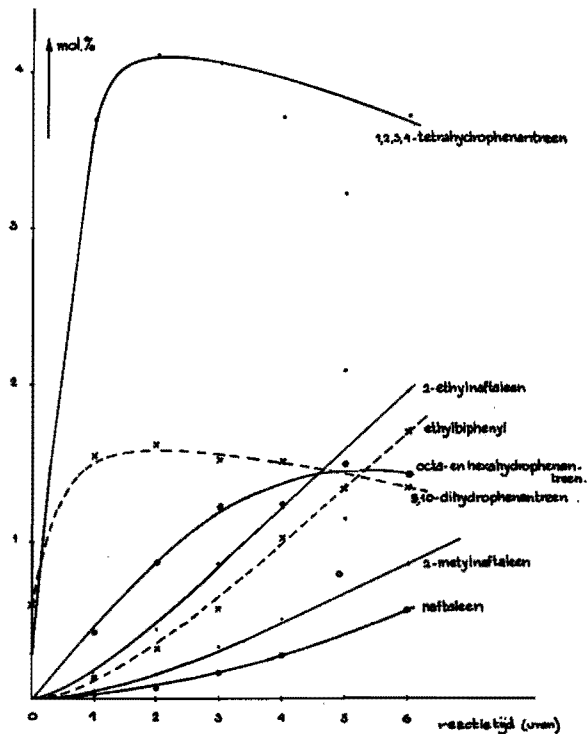


Fig. 11.1

Invloed van de reactietijd op de omzetting van phenantreen (temperatuur 495°C).

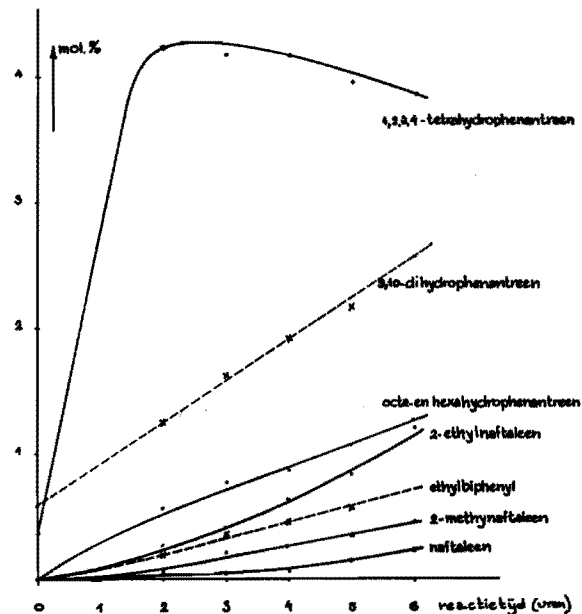


Fig. 11.2

Invloed van de reactietijd op de omzetting van phenantreen (temperatuur 485°C).

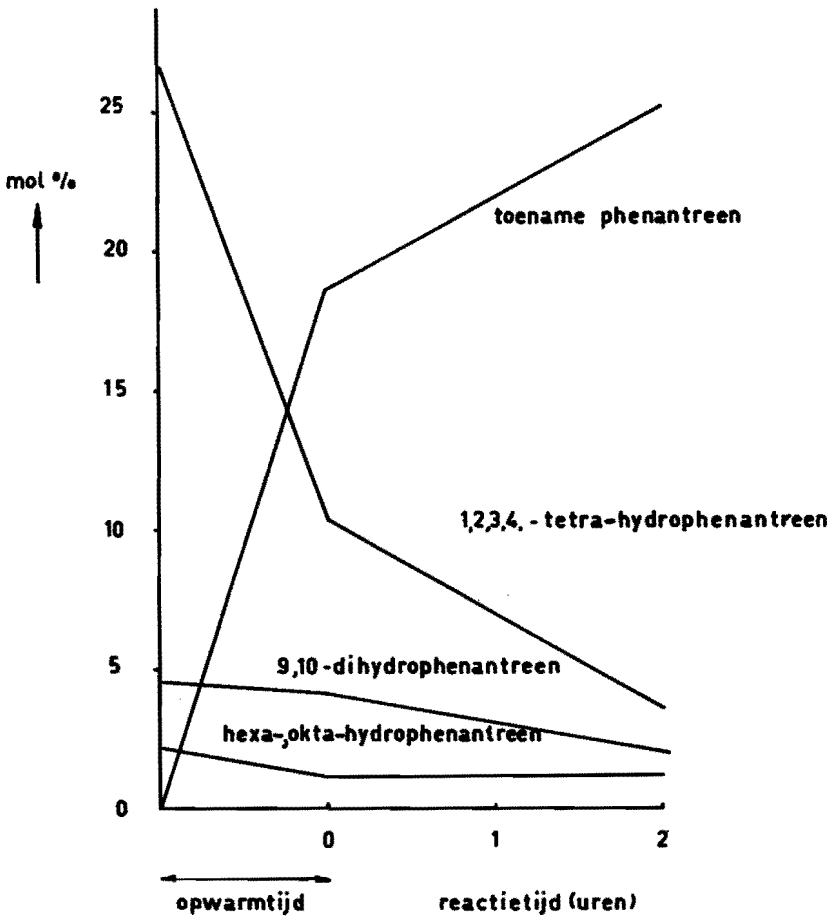
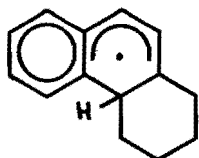


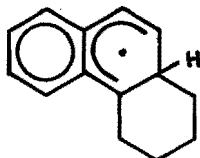
Fig. 11.3 Invloed van de reactietijd op de omzetting van een mengsel van phenantreen en hydrophenantreen (temperatuur 495°C)

Uit het verloop van de kurven blijkt dat zich snel een evenwichtshoeveelheid THP en DHP vormt die vervolgens langzaam verder reageert totdat, wellicht, het perhydrophenantreen is gevormd.

Deze laatste reacties ondervinden echter competitie van de kalking. Door additie van een H-atoom aan THP kunnen twee intermediaire radicalen ontstaan wegens de "geknikte" structuur n.l.



I



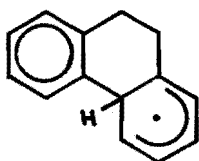
II

Door ringopening levert I de 2-alkylnaftalenen en II de 1-alkylnaftalenen.

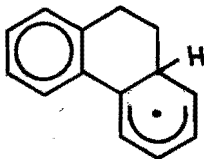
In het reactieproduct konden slechts 2-ethylnaftaleen en 2-methylnaftaleen worden aangetoond zodat intermediair I sterk preferent is.

Op dezelfde manier degradeert DHP.

Door H-atoom additie ontstaan:

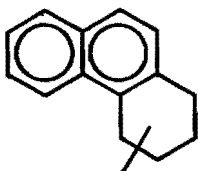


III

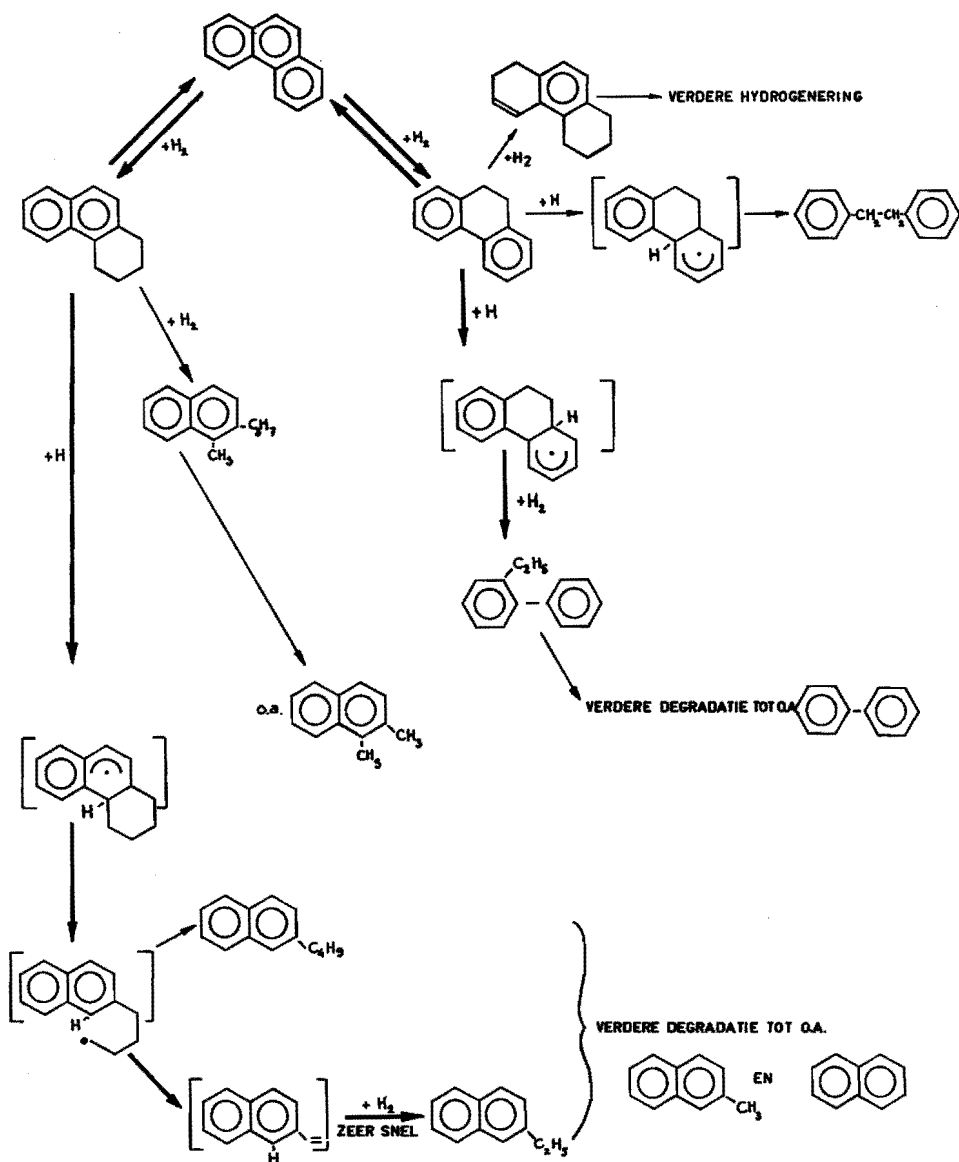


IV

III is de bron van 1,2-diphenylethaan terwijl IV 1-ethylbiphenyl levert. Beide waren aantoonbaar in het reactieproduct zodat eenzijdige preferentie hier niet bestaat. Er is echter wel een grotere hoeveelheid 1-ethylbiphenyl aangetoond, doch dit wil geenszins zeggen dat intermediair IV preferent is aangezien de kraakprodukten van 1,2-diphenylethaan (benzeen, toluen, ethylbenzeen) niet gedetecteerd konden worden daar ze onder de oplosmiddel piek elueerden (zie hoofdstuk IV). Ook zijn er kraakprodukten aangetoond als resultaat van een opening in de naftaatenring. Dit zijn 1-methyl-2-n-propylnaftaleen en 1,2-dimethylnaftaleen, zodat de ring op de volgende plaats is opengestaan:



De resultaten gaven aanleiding tot een reactiemodel dat in schema 11.1 is weergegeven.



Schema 11.1

Binnen het toegepaste meetgebied van temperatuur en druk (430-495⁰C en 30-60 ata) vormde antraceen voornamelijk polycondensatieprodukten.

De omzettingen waren hoger dan 50%.

De zwarte koek die in de autoclaaf achterbleef na afloop van de proef werd geëxtraheerd met aceton.

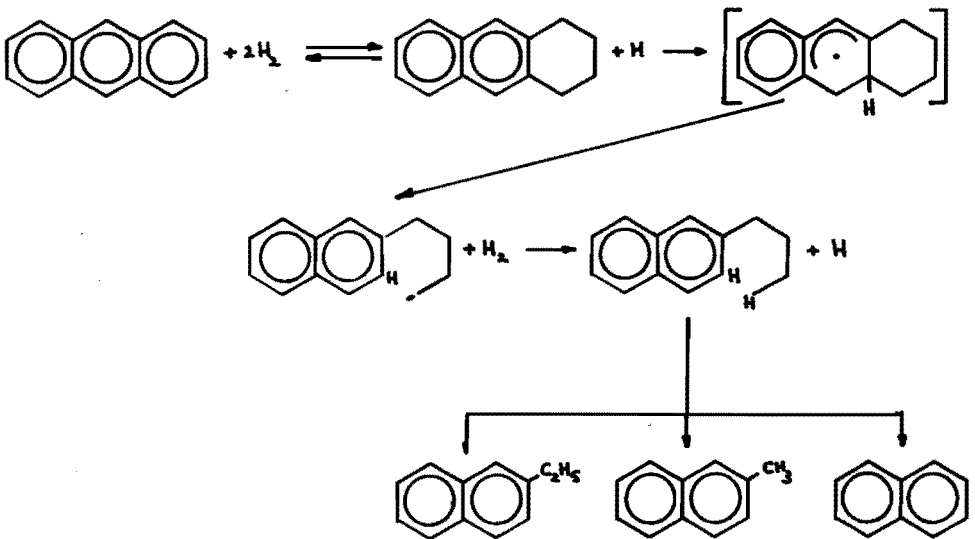
Een vergelijking van het chromatogram van deze oplossing met dat van het phenantreenkraakprodukt leverde een drietal pieken op aanwezig in beide kraakprodukten.

Dit waren 2-ethylnaftaleen, 2-methylnaftaleen en naftaleen.

Afwezig in het chromatogram van antraceen waren de 1-alkylnaftalenen, alkylbiphenylen en 1,2-diphenylethaan.

De produktenverdeling wijst erop dat ook antraceen op dezelfde wijze kraakt als naftaleen, n.l. door hydrogenering van een der aromatische ringen waarbij hier 1,2,3,4-tetrahydroantraceen wordt gevormd waarna (door H-atoom additie) ringopening optreedt.

Hieruit kunnen slechts 2-alkylnaftalenen resulteren zoals in schema 11.2 is weergegeven.



Schema 11.2

SAMENVATTING

In dit proefschrift is de ontwikkeling beschreven van een experimenteertechniek waarmee nieuwe fundamentele kennis kan worden verkregen over de reacties die zich afspelen bij destructieve hydrogenering van aardoliefracties onder praktijk omstandigheden.

In deze techniek speelt de toepassing van G.L.C. een dominerende rol.

Er is een onderzoek uitgevoerd naar de destructieve hydrogenering van naftaleen, phenantreen en antracéen. Centraal hierin stond het onderzoek naar het gedrag van 1,2,3,4-tetrahydra-naftaleen ("tetraline").

Uit de metingen bleek dat het kraken van naftaleen in waterstof verloopt via het intermediair gevormde tetraline.

Aangetoond werd dat waterstof voor de afbraak van tetraline onontbeerlijk is. Als primaire kraakprodukten werden aangetoond: n-butylbenzeen, 1-methylindaan en styreen.

Door analoge simulering werd een model afgeleid voor de kraking van tetraline bij 540°C, 80 ata en in overmaat waterstof.

Analyses van proevenseries bij lagere temperaturen (500°C en 460°C) wezen op het optreden van een starteffect.

Op basis van de metingen werd de kraking met een ketenoverdracht-mechanisme beschreven, waarbij waterstofatomen als ketenoverdragers fungeren. Een belangrijke initiatiereactie bleek de interactie tussen styreen en waterstof. Er werden aanwijzingen verkregen dat initieële waterstofatomen bovendien uit tetraline werden gevormd door thermische ontleding.

Door toepassing van de concepties die werden afgeleid uit de experimenten met tetraline kon de destructieve hydrogenering van phenantreen en antracéen worden verklaard.

SUMMARY

A description is given of the development of an experimental technique for the study of destructive hydrogenation of oil-fractions at elevated temperatures and pressures. Predominant in this technique was the application of G.L.C.

The cracking of naftalene, phenantrene and antracene has been examined; of special interest was the cracking of 1,2,3,4-tetrahydronaftalene ("tetraline").

From the experimental results we derived that cracking of naftalene in hydrogen occurs via the intermediate tetraline. Hydrogen is also necessary for further degradations of tetraline. Primary cracking products from tetraline are: n-butylbenzene, 1-methylindane and styrene.

By analog computing a scheme was proposed for quantitative description of the reaction at 540°C, 80 ata and surplus of hydrogen.

The cracking of tetraline could be described with a chain transfer mechanism; hydrogen atoms being chain carriers.

An important initiation was the interaction between styrene and hydrogen.

Initial hydrogen atoms would further be formed by thermal dissociation of tetraline.

With the conceptions derived from the cracking of tetraline the cracking of phenantrene and antracene could be explained.

LITERATUURREFERENTIES

- (1) F. Bergius, Z.f.Angew.Chem. 34 218 (1921)
- (2) M. Pier, Erdöl u. Kohle 6 690 (1953)
- (3) P.W. Sherwood, Erdöl u. Kohle 15 353 (1961)
- (4) C.H. van Viersen, mededel. Min.Econ.Zaken (1968)
- (5) A. Kling, et al., Bull.Soc.Chim. France 41 864 (1927)
- (6) Spilker, Z.f.Angew.Chem. 39 1138 (1926)
- (7) L. Orlov, Ber. 60 1950 (1927), 62 710 (1929)
- (8) M.S. Nemtsov, Usp.Khim. 7 1617 (1938)
- (9) C.C. Hall, Fuel 12 76 (1933)
- (10) A.E. Gavrilova, et al., Izv.Akad.Nauk SSSR Otd.Khim.Nauk 981 (1958)
- (11) W.F. Rittmann, et al., Ind.Engng.Chem. 7 1019 (1915)
- (12) S. Kosaka, J.Soc.Chem.Ind., Japan, suppl. Binding (Kogyō Kwagaku Zasshi) 32 298B (1929)
- (13) M.G. Gonikberg, et al., Izv.Akad.Nauk SSSR Otd.Khim.Nauk 936 (1954)
- (14) R.I. Silsby, et al., J.Appl.Chem. 6 347 (1956)
- (15) W.D. Betts, et al., J.Appl.Chem. 7 497 (1957)
- (16) G.J.F. Stijntjes, et al., Erdöl u. Kohle 14 1011 (1961)
- (17) J.G. Burr, et al., J.Am.Chem.Soc. 86 3846 (1964)
- (18) M. Szwarc, J.Chem.Phys. 16 128 (1948)
- (19) W.D. Betts, J.Appl.Chem. 8 509 (1958)
- (20) S.W. Benson, et al., J.Chem.Phys. 47 4052 (1967)
- (21) M. Szwarc, J.Chem.Phys. 17 431 (1949)
- (22) M.G. Gonikberg, et al., Dokl.Akad.Nauk SSSR 102 (1955)
- (23) M.G. Gonikberg, et al., Izv.Akad.Nauk SSSR, Otd.Khim.Nauk 56 (1956)
- (24) F. Dijkstra, diss. Delft Nederland (1966)
- (25) J.M. Diederer, afstud.rapport. Eindhoven (1965)
- (26) Handbook of Chemistry and Physics, C.R.B CO, Cleveland (1959)
- (27) K. Kramers, diss. Eindhoven Nederland (1967)
- (28) J.J. Walraven, diss. Eindhoven Nederland (1968)
- (29) L. Onkiehong, diss. Eindhoven Nederland (1960)
- (30) M. Letort, Bull.Soc.Chim.France 9 1 (1942)

- (31) G. Taylor, Proc.Roy.Soc. A219 816 (1953)
- (32) R.C.L. Bosworth, Phil.Mag. 39 no 7 847 (1948)
- (33) R.C. Reid, T.K. Sherwood, Prop. gases and liquids, MacGrawhill New York (1958)
- (34) N.N. Semenov, Some problems of chem.kinetics and reactivity II, 513 (1959)
- (35) S.W. Benson, et al., J.Am.Chem.Soc. 89 5351 (1967)
- (36) B. Lewis, et al., J.Am.Chem.Soc. 57 612 (1935)
- (37) H. Clough, Ind.Engng.Chem. 49 673 (1957)
- (38) R.R. Dreisbach, Phys.prop.chem.comp. III, Am.Chem.Soc. no 29 (1961)
- (39) J.N.J. Perquin, diss. Delft Nederland (1929)

BIJLAGEN

Bijlage I

BEREKENING VAN DE GEMIDDELDE REACTIETIJD

Stel dat een mengsel bestaande uit 10 mol waterstof en 1 mol tetraline door de reactor gevoerd moet worden bij 500°C en een totale druk van 80 ata.

Het volume hiervan kan berekend worden wanneer de partiaal spanningen van tetraline en waterstof bekend zijn.

Bij de berekening wordt aangenomen dat de compressibiliteitsfactor z van waterstof 1 is (ideaal gas).

Door "trial and error" wordt dan gevonden dat $z_{\text{tetraline}} = 0.94$ bij deze omstandigheden.*

De partiaal spanning van tetraline is dan $\frac{0.94}{10.94} \times 80 \text{ ata} = 6.87 \text{ ata}$.

Het volume van 1 mol tetraline is daardoor:

$$V = \frac{zRT}{P} = \frac{0.94 \times 84.86 \times 773}{6.87} = 8,98 \text{ l}$$

Hetzelfde volume moeten 10 molen waterstof hebben n.l.:

$$V = \frac{10 \times 1 \times 84.86 \times 773}{80.00 - 6.87} = 8,98 \text{ l.}$$

Stel dat er een gemiddelde reactietijd van 100 seconden gewenst is dan moet er per uur $\frac{3600}{100} \times$ reactorvolume gasmengsel worden doorgevoerd; dit is dus $36 \times 15,3 \text{ ml} = 551 \text{ ml}$.

Nu heeft 1 mol tetraline (= 132 gr) een volume van 8,98 l zodat het tetraline debiet moet bedragen: $\frac{551}{8980} \times 132 \text{ gr} = 8,1 \text{ gr/h}$; het waterstof debiet bedraagt dan:

$$\frac{551}{8980} \times \frac{293}{273} \times 10 \times 22,4 = 14,73 \text{ l van } 20^\circ\text{C en normale druk.}$$

* voor tetraline werden de volgende fysische gegevens gebruikt:

$$P_{\text{kritiek}}: 35,7 \text{ ata (38)}$$

$$T_{\text{kritiek}}: 719^\circ\text{K (38)}$$

voor de relatie tussen z en $P_r (= \frac{P_{\text{part}}}{P_{\text{krit.}}})$ en $T_r (= \frac{T}{T_{\text{krit.}}})$ zie (33)

Bijlage II-a Invloed van de reactietijd op het kraken van
naftaleen in waterstof

N ^o van de proef	H-2	H-3	H-5
gewicht naftaleen (gr)	200	200	200
gewicht waterstof (gr)	15.8	16.0	16.1
begindruk bij 20°C (ata)	103	103	103
reactiedruk bij 450°C (ata)	261-259	263	270-256
einddruk bij 20°C (ata)	97	96	93
reactietijd (minuten)	60	120	240
temperatuur (°C)	450	450	450
opgenomen waterstof (gr)	6.3	6.6	7.7
verlies in stofbalans (gr)	1.65	6.1	2.5
Samenstelling reactieprodukt in gr.			
methaan	0.05	0.05	0.11
ethaan	0.33	0.40	0.51
propaan	0.15	0.22	0.35
n-butaan	0.08	0.08	0.25
benzeen	0.03	0.07	0.19
tolueen	0.06	0.23	0.81
ethylbenzeen	0.90	1.63	1.95
n-butylbenzeen	2.37	2.50	4.93
2-methylindaan	2.02	2.04	4.13
tetraline	25.95	30.56	35.10
naftaleen	169.1	159.0	152.1
totaal polycondensaten	2.73	2.93	3.52
totaal omgezette naftaleen	15.5%	20.5%	24.0%

Bijlage II-b Het kraken van tetraline en decaline

N ^o van de proef	H-10	H-8	H-9
gewicht koolw.stof (gr)	50gr decaline	50gr tetraline	50gr tetraline
gewicht ongeperst gas (gr)	H ₂ 16.9	H ₂ 17.0	N ₂ 33.7
begindruk 20°C (ata)	103	103	103
reactiedruk (ata)	262-260	261-255	268
einddruk 20°C (ata)	-	100	-
reactietijd (minuten)	120	120	120
reactietemperatuur (°C)	450	450	450
opgenomen waterstof (gr)	5.65	5.5	-
verlies in stofbalans (gr)	3.0	1.9	-0.1
Samenstelling reactieprodukt			
methaan	gr 0.27	0.62	0.08
ethaan	0.60	2.37	0.16
propaan	2.04	0.94	0.03
n-butaan	0.34	0.26	-
C ₅ -isomeren	0.01	sp	0.03
cyclopentaan	0.04	sp	0.02
benzeen	0.03	0.58	0.02
me-cyclopentaan	0.19	0.01	0.05
cyclohexaan	0.28	0.02	0.04
cyclohexeen	0.02	sp	0.01
C ₆ -isomeren	0.01	sp	0.03
tolueen	0.42	1.68	0.15
me-cyclohexaan	1.86	0.15	0.01
dim-cyclopentaan	0.28	0.02	sp
ethyl-cyclopentaan	0.17	0.01	sp
C ₇ -isomeren	-	-	0.09

ethylbenzeen	0.08	5.52	0.31
m/p-xyleen	0.03	0.01	-
o-xyleen	0.02	0.01	0.01
styreen	-	-	0.06
dim-cyclopentaan	0.11	sp	-
ethyl-cyclohexaan	0.36	0.02	-
C ₈ -isomeren	0.03	-	0.04
n-propylbenzeen	0.04	0.07	0.01
i-propylbenzeen	0.01	0.02	-
methyl-ethylbenzeen	-	0.01	sp
trimethyl-benzeen	-	0.02	sp
tert-butylbenzeen			
C ₉ -naftenen	0.17	-	-
n-butylbenzeen	0.07	8.77	0.37
sec-butylbenzeen	-	0.20	0.01
o-diethylbenzeen	-	sp	-
1-methyl-2-n-propylbenzeen	-	0.01	-
2-methylindaan	-	3.87	2.45
1-methylindaan	-	0.18	-
indaan	-	0.38	0.14
indeen	-	0.05	sp
C ₁₀ -naftenen	5.51	0.07	-
trans-decaline	30.64	1.14	0.58
cis-decaline	8.03	0.48	0.48
niet geïdentif.	0.28	0.03	0.02
tetraline	0.26	23.24	37.03
naftaleen	0.03	1.84	7.05
totaal polycondensaten	-	sp	sp
conversie van de grondstof %	22.2	52.3	24.0

Bijlage III Gaschromatografische analyse van de grondstof
tetraline

ethylbenzeen	0.005 mol%
indaan	0.010
trans-decaline	0.45
cis-decaline	0.93
naftaleen	0.44
gehalte aan tetraline	98.1

Bijlage IV Invloed van reactietijd op het kraken van tetraline ¹⁾

IV-a

temperatuur	460°C			
totale druk	80 ata			
molaire verhouding H ₂ /tetr.	10			
reactor	KBR			
reactietijd (sec.)	25	50	100	200
kwst. tot toluen ²⁾	-	-	-	-
tolueen	0.007	0.007	0.010	0.014
ethylbenzeen	0.030	0.053	0.075	0.10
niet gefident.	0.001	0.001	0.001	0.002
styreen	0.013	0.005	0.007	0.007
n-propylbenzeen	0.001	0.003	0.002	0.002
niet gefident.	-	-	0.001	0.001
indaan	0.025	0.024	0.023	0.023
n-butylbenzeen	0.064	0.10	0.15	0.20
1-me-2-n-prop. benzeen	0.009	0.008	0.010	0.007
trans-decaline	0.84	0.80	0.78	0.82
1-methylindaan	0.050	0.070	0.11	0.18
cis-decaline	1.64	1.58	1.53	1.55
naftaleen	0.96	1.50	1.86	2.10
tetraline	96.3	95.8	95.4	95.0

¹⁾ In deze en volgende bijlagen in de samenstelling vermeld van de vloeibare fase.

Daar er in geen aantoonbare mate verlies van aromaatstructuur was geconstateerd zijn de opgegeven concentraties gelijk aan de hoeveelheid tetraline die in het betreffende reactieprodukt is omgezet.

²⁾ Hieronder worden niet-aromatische koolwaterstoffen verstaan die elueren vóór toluen.

Bijlage IV-b

temperatuur :	500°C					
totale druk :	80 ata					
molaire verhouding H ₂ /tetr. :	10					
reactor :	KBR					
reactietijd (sec.)	50	75	100	200	300	400
kwst. tot toluen	0.004	0.013	0.010	0.014	0.025	0.031
benzeen	-	-	0.001	0.002	0.005	0.009
toluen	0.010	0.017	0.019	0.037	0.053	0.064
ethylbenzeen	0.13	0.20	0.25	0.45	0.623	0.81
styreen	0.021	0.026	0.023	0.031	0.029	0.032
n-propylbenzeen	-	0.002	-	0.002	-	0.004
indaan	0.012	0.024	0.013	0.040	0.023	0.022
n-butylbenzeen	0.13	0.21	0.23	0.430	0.70	0.65
1-me-2-n-prop.benzeen	0.005	0.012	0.006	0.017	0.017	0.019
trans-decaline	0.52	0.55	0.55	0.62	0.64	0.63
1-methylindaan	0.13	0.21	0.25	0.48	0.58	0.65
cis-decaline	0.91	0.97	0.98	0.93	0.96	0.89
naftaleen	1.46	1.81	1.97	2.33	2.79	3.11
tetraline	96.3	96.4	95.7	94.7	93.5	93.1

Bijlage IV-c

temperatuur :	540°C					
totale druk :	80 ata					
molaire verhouding H ₂ /tetr. :	10					
reactor :	KBR					
reactietijd (sec.)	25	50	100	200	300	400
kwst. tot toluen	0.02	0.02	0.05	0.07	0.09	0.19
benzeen	0.01	0.02	0.10	0.43	0.72	1.62
tolueen	0.10	0.18	0.50	1.29	2.02	3.11
ethylbenzeen	0.73	1.62	4.1	7.9	10.6	13.4
styreen	0.17	0.19	0.22	0.12	0.15	0.15
niet geïdent.	-	-	-	0.01	0.02	0.03
n-propylbenzeen	-	0.01	0.02	0.05	0.08	0.12
niet geïdent.	-	-	-	0.01	0.01	0.02
niet geïdent.	-	-	0.01	0.03	0.04	0.07
niet geïdent.	-	-	0.01	0.02	0.03	0.05
niet geïdent.	-	-	-	0.01	0.01	0.03
indaan	0.03	0.07	0.24	0.66	1.23	1.90
n-butylbenzeen	0.51	1.00	1.5	2.0	2.4	2.5
1-me-2-n-prop.benzeen	0.01	0.03	0.05	0.09	0.09	0.93
trans-decaline	1.13	0.92	0.91	0.77	1.04	1.14
1-methylindaan	0.84	1.7	2.8	4.0	5.1	5.3
cis-decaline	1.6	1.1	0.68	0.41	0.31	0.25
naftaleen	2.7	5.0	8.1	11.7	12.6	12.5
tetraline	92.1	88.0	80.6	70.3	63.4	56.6

Bijlage V Invloed van de temperatuur op het kraken van tetraline

totale druk	:	80 ata							
reactietijd	:	50 sec.							
molaire verhouding H ₂ /tetr.	:	10							
reactor	:	KBR							
temperatuur		450°C	460°C	470°C	480°C	490°C	510°C	520°C	530°C
kwst. tot toluen		-	-	0.005	0.003	0.003	0.009	0.009	0.015
benzeen		-	-	-	sp	sp	sp	0.002	0.007
toluen		0.001	0.003	0.003	0.009	0.007	0.021	0.031	0.064
ethylbenzeen		0.017	0.026	0.041	0.074	0.085	0.23	0.38	0.66
styreen		0.002	0.002	0.008	0.011	0.021	0.038	0.048	0.086
n-propylbenzeen		-	-	-	0.002	0.002	0.002	0.002	0.004
indaan		0.010	0.016	0.015	0.017	0.015	0.019	0.032	0.033
n-butylbenzeen		0.027	0.046	0.064	0.10	0.11	0.23	0.30	0.53
1-me-2-n-prop.benzeen		0.006	0.007	0.012	0.011	0.008	0.009	0.016	0.023
trans-decaline		0.42	0.51	0.50	0.50	0.51	0.53	0.57	0.59
1-methylindaan		0.021	0.033	0.047	0.095	0.13	0.26	0.38	0.83
cis-decaline		0.84	0.98	0.95	0.96	0.98	0.93	0.89	0.87
tetraline		97.8	97.0	96.6	96.0	97.0	96.1	94.6	93.5
naftaleen		0.89	1.37	1.77	2.20	1.06	2.13	2.69	3.58

Bijlage VI Invloed van de druk op het kraken van tetraline

VI-a

		480°C						500°C			
temperatuur :		480°C						500°C			
reactietijd :		100 sec						100 sec			
molaire verhouding H ₂ /tetr. :		10						10			
reactor :		LBR						LBR			
totale druk (ata)		10	20	40	60	80	100	160	20	40	120
kwst. tot toluen		0.09	0.05	0.03	0.03	0.10	0.12	0.10	0.10	0.15	0.16
benzeen		0.02	-	-	-	-	-	0.02	0.03	0.03	0.02
tolueen		0.06	0.04	0.04	0.04	0.07	0.07	0.07	0.06	0.06	0.09
ethylbenzeen		0.08	0.09	0.15	0.17	0.18	0.17	0.17	0.21	0.31	0.45
styreen		0.01	0.01	0.02	0.02	0.04	0.04	0.06	0.06	0.08	0.10
n-propylbenzeen		-	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-
indaan		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
n-butylbenzeen		0.03	0.06	0.13	0.17	0.26	0.33	0.62	0.11	0.19	0.80
1-me-2-n-prop.benzeen		-	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
1-methylindaan		0.05	0.09	0.13	0.17	0.22	0.28	0.44	0.21	0.31	0.70
trans-decaline		0.38	0.42	0.41	0.42	0.45	0.46	0.46	0.58	0.54	0.64
cis-decaline		0.63	0.66	0.76	0.69	0.73	0.72	0.72	0.90	0.83	0.89
naftaleen		20.1	8.8	5.4	2.8	2.2	1.6	0.67	3.11	1.99	1.40
tetraline		78.5	89.8	92.9	96.5	95.7	96.1	96.6	94.6	95.5	94.7

Bijlage VI-b

temperatuur	:	500°C			
molaire verhouding	:	10			
H ₂ /tetr.	:	50 sec.			
reactietijd	:	KBR			
reactor	:				
totale druk (ata)		40	60	80	100
kwst. tot toluen		sp	sp	sp	sp
benzeen		-	sp	-	-
tolueen		0.014	0.011	0.008	0.014
ethylbenzeen		0.087	0.12	0.11	0.14
styreen		0.012	0.024	0.022	0.037
indaan		0.022	0.018	0.013	0.011
n-butylbenzeen		0.050	0.088	0.14	0.21
1-methyl-2-n-prop.benzeen		0.010	0.015	0.008	0.020
trans-decaline		0.50	0.53	0.48	0.53
1-methylindaan		0.10	0.12	0.15	0.18
cis-decaline		1.00	1.01	0.94	1.00
naftaleen		2.67	1.78	1.14	0.99
tetraline		95.5	96.3	97.0	96.9

Bijlage VII-a Invloed van de molaire verhouding waterstof/
tetraline op het kraken van tetraline

temperatuur :	500°C						
totale druk :	80 ata						
reactietijd :	100 sec.						
reactor :	LBR						
mol. verhouding waterstof/tetraline	1	2	5	10	20	40	100
kwst. tot toluen	0.22	0.44	0.18	0.16	0.27	0.34	0.35
benzeen	0.05	0.09	0.03	0.03	0.05	0.05	0.10
tolueen	0.09	0.15	0.11	0.14	0.21	0.29	0.32
ethylbenzeen	0.09	0.17	0.32	0.50	0.94	1.34	1.82
styreen	0.04	0.10	0.07	0.10	0.14	0.19	0.17
n-propylbenzeen	0.01	0.01	-	-	-	-	0.01
indaan	0.01	0.02	-	0.02	0.02	0.02	0.03
n-butylbenzeen	0.49	0.64	0.58	0.55	0.69	0.77	0.93
1-methyl-2-n-prop.benzeen	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02
trans-decaline	0.45	0.61	0.45	0.45	0.62	0.68	0.72
1-methylindaan	1.65	1.35	0.94	0.69	0.81	0.81	0.98
cis-decaline	0.80	0.91	0.67	0.66	0.96	0.81	0.80
naftaleen	1.16	1.33	1.27	1.43	2.23	2.56	3.43
tetraline	95.0	94.2	95.4	95.2	93.1	92.1	90.3

Bijlage VII-b Invloed van de molaire verhouding stikstof/
tetraline op het kraken van tetraline

temperatuur :	500°C		
totale druk :	80 ata		
reactietijd :	100 sec.		
reactor :	LBR		
mol. verhouding N ₂ /tetr.	1	5	20
kwst. tot toluen (mol%)	0.03	0.07	0.01
benzeen	0.07	0.03	0.01
tolueen	0.01	0.01	0.01
ethylbenzeen	0.03	0.04	0.05
styreen	0.03	0.05	0.04
n-propylbenzeen	-	-	-
indaan	0.02	0.01	0.02
n-butylbenzeen	0.18	0.09	0.04
1-methyl-2-n-prop.benzeen	0.01	0.01	0.01
trans-decaline	0.74	0.66	0.58
1-methylindaan	1.40	0.48	0.18
cis-decaline	0.83	0.97	0.92
naftaleen	1.37	1.61	2.96
tetraline	95.3	96.0	95.1

Bijlage VIII-a Invloed van de reactietijd op het kraken van
n-butylbenzeen in waterstof

temperatuur : 500°C totale druk : 80 ata mol.verh. H ₂ /n-butyl- : 10 benzeen reactor : LBR				
reactietijd (sec)	25	50	75	100
kwst. tot toluen	0.50	1.0	1.1	1.8
benzeen	1.8	3.1	4.0	5.7
toluen	4.6	7.4	9.8	11.7
ethylbenzeen	3.7	10.5	16.0	19.8
styreen	5.5	6.4	6.1	4.6
i-propylbenzeen	0.04	0.11	0.18	0.35
allylbenzeen	0.38	0.47	0.49	0.39
n-propylbenzeen	0.19	0.39	0.56	1.05
niet geïdent.	0.02	0.04	0.04	0.06
niet geïdent.	0.03	0.06	0.09	0.10
sec-butylbenzeen	0.24	0.48	0.57	0.84
niet geïdent.	0.06	0.12	0.15	0.26
n-butylbenzeen	82.8	69.9	60.9	53.2

Bijlage VIII-b Invloed molaire verhouding van waterstof/n-butylbenzeen op het kraken van n-butylbenzeen in waterstof

temperatuur: 500°C totale druk: 80 ata reactietijd: 100 sec. reactor : LBR					
molaire verhouding	2	5	10	20	100
kwst. tot toluen (mol%)	2.8	2.4	1.8	0.90	0.09
benzeen	2.3	4.0	5.7	5.2	4.0
toluen	15.0	11.8	11.7	10.2	8.7
ethylbenzeen	14.6	17.7	19.8	18.6	21.2
styreen	11.0	7.9	4.6	3.9	2.0
i-propylbenzeen	0.30	0.30	0.35	0.25	0.27
allylbenzeen	0.56	0.39	0.39	0.29	0.33
n-propylbenzeen	0.94	0.83	1.05	0.77	0.96
niet geïdentif.	0.33	0.11	0.05	0.02	0.02
niet geïdentif.	0.17	0.12	0.10	0.07	0.06
sec-butylbenzeen	0.93	0.76	0.83	0.58	0.64
niet geïdentif.	0.62	0.32	0.26	0.13	-
n-butylbenzeen	50.4	53.2	53.2	58.9	61.7

Bijlage IX-a Invloed van zuurstof op de vorming van de belangrijkste kraakprodukten

temperatuur	: 460°C	
totale druk	: 80 ata	
mol. verh. H ₂ /tetr.	: 10	
reactietijd	: 100 sec.	
reactor	: KBR	
	zuurstofhoudende H ₂	zuurstofvrije H ₂
benzeen	0.002 mol%	0.003 mol%
tolueen	0.044	0.051
ethylbenzeen	0.36	0.39
styreen	0.036	0.076
n-butylbenzeen	0.62	0.63
1-methylindaan	0.41	0.41

Bijlage IX-b Invloed van toegevoegd ethylbenzeen op de vorming van primaire reactieprodukten uit tetraline

temperatuur	: 500°C	
totale druk	: 80 ata	
mol.verh. H ₂ /tetr	: 10	
reactietijd	: 50 sec.	
reactor	: KBR	
	tetraline zonder ethylbenzeen	tetraline met ethylbenzeen (9.0 mol%)
n-butylbenzeen	0.12 mol%	0.12
1-methylindaan	0.13	0.12
naftaleen	1.46	1.36
totale conversie tetraline	1.8	1.9

LEVENSBSCHRIJVING

De schrijver van dit proefschrift werd geboren op 30 april 1942 te Heerlen. Hij volgde het lager onderwijs van 1949 tot 1955 aan de Rijksleerschool te Maastricht en het middelbaar onderwijs aldaar van 1955 tot 1959 aan de voormalige Gemeentelijke H.B.S. In september 1959 werd hij ingeschreven als student in de afdeling der Scheikundige Technologie van de Technische Hogeschool te Eindhoven. Na een afstudeeronderzoek onder leiding van Prof. Ir. H.W. Slotboom behaalde hij het ingenieursdiploma op 24 maart 1965.

Hierna werd een begin gemaakt met het onderzoek dat tot dit proefschrift leidde.

Gedurende de eerste twee jaren hiervan werd hem een stipendium verleend door het Kon/Shell Laboratorium te Amsterdam.

Op 1 mei 1967 werd hij wetenschappelijk medewerker in de sectie Chemische Technologie als assistent van Prof. Ir. H.W. Slotboom.

STELLINGEN

1. Bij kinetische beschouwingen over kraakreacties van koolwaterstoffen in waterstof, uitgevoerd in stalen reactoren, dient rekening te worden gehouden met de activiteit van de reactorwand.
2. De resultaten van Meriaux en Lucquin zouden aan betrouwbaarheid hebben gewonnen door een nauwkeuriger bepaling van de reactietemperatuur.

B.Meriaux, M.Lucquin, Bull.Soc.Chim. de France
3581 (1968)

3. De lineaire relatie tussen $\log R_t$ en het aantal koolstofatomen van homologe koolwaterstoffen is niet geldig voor de lagere alkylbenzenen.
4. Het is gewenst bij de opleiding tot scheikundig ingenieur aan de Technische Hogeschool te Eindhoven aandacht te besteden aan de toepassing van analoge rekentechnieken.
5. In tegenstelling tot de interpretatie van Cramer is de verandering in het absorptiespectrum (500 - 700 nm) van methyleenblauw in waterige oplossing door toevoeging van cyclodextrine een gevolg van een verschuiving van het evenwicht monomeer \leftrightarrow dimeer methyleenblauw.

F.Cramer, Einschlussverbindungen, Springer, Berlin (1954)
L.Michaelis, J.Granick, J.Am.Chem.Soc. 67 1212 (1945)

6. De bestaande opvattingen over de geschiedenis van het Nederland van voor de tiende eeuw dienen ten zeerste betwijfeld te worden.

Eindhoven, 17 december 1968

J.M.L. Penninger