

## MASTER

### Dehydrogenering van ethylbenzeen

van de Weijer, M.J.H.

*Award date:*  
1972

[Link to publication](#)

#### **Disclaimer**

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

#### **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

#### **Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

TECHNISCHE HOGESCHOOL EINDHOVEN

GROEP CHEMISCHE TECHNOLOGIE

DEHYDROENERING VAN ETHYLBENZEEN

Afstudeerverslag van:

M.J.H. van de Weijer  
I<sup>e</sup> Wilakkerstraat 3,  
Eindhoven.

Afstudeerhoogleraar:

Prof. Drs. H.S. van der Baan

Afstudeermedewerker:

Ir. H.W.S. Heynen.

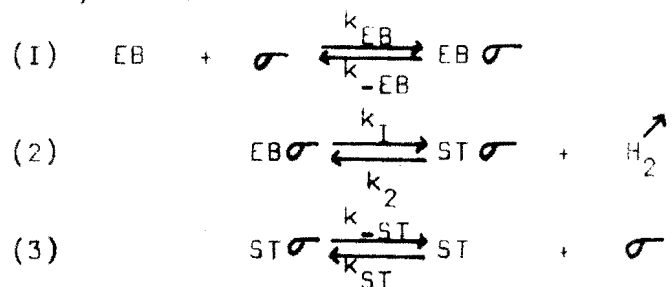
Afstudeerdatum: 28 juni 1972.

ONDERWERP : Dehydrogenering van ethylbenzeen.

HOGLERAAR : Prof. Drs. H.S. van der Baan.

LABORATORIUM : Chemische Technologie Datum : 28 juni 1972.

SAMENVATTING : De dehydrogenering van ethylbenzeen werd onderzocht in een fixed bed reaktor. De katalysator die hierbij werd gebruikt was de verbinding  $\text{Bi}_2\text{UO}_6$ . De katalysator werd tijdens het proces gereduceerd tot  $\text{Bi}_2\text{UO}_2$ . Hierbij ontstond bismuth metaal, dat zich uit de katalysator afscheidde en gedeeltelijk verdampste. Uit het onderzoek naar de instabiliteit van het gereduceerd  $\text{Bi}_2\text{UO}_6$  bleek, dat gereduceerd uraanoxide een zeer goede dehydrogeneringskatalysator is. M.b.v. deze katalysator werd nu een onderzoek gedaan naar de kiretiëk van de reaktie. Het reaktiemodel dat werd opgesteld gaat uit van de volgende adsorbtieëvenwichten aan het oppervlak van de katalysator:



Hierbij werd verondersteld dat de waterstofadsorbtie te verwaarlozen is t.o.v. de EB- en ST-adsorbtie. Bovendien werd verondersteld dat de adsorbtie van EB en ST recht evenredig is met de partiëlespanningen van deze produkten in de gasfase (dus lage bezettingsgraad van de katalysator). Dit model geeft een goede beschrijving van het proces, zoals dit in dit onderzoek werd uitgevoerd.

De selectiviteit tot styreen was 95% bij een maximale conversie van 51%. Bij temperaturen lager dan  $480^\circ\text{C}$  was deze selectiviteit steeds 100%.

De reaktie is eerste orde in ethylbenzeen.

De activeringsenergie voor de vorming van styreen is 33 kcal/mol.

INHOUDSOPGAVE.

	pag.
I. <u>INLEIDING.</u>	4
I.1. Plaats van het onderzoek.	4
I.2. Toepassingen van styreen.	4
I.3. Doel van het onderzoek.	4
I.4. Kort literatuuroverzicht.	4
2. <u>APPARATUUR.</u>	7
2.1. Dosering voeding.	7
2.2. De reaktor.	II
2.3. Opvangsysteem voor de reactieproducten.	II
3. <u>ANALYSE VAN DE REAKTIEPRODUCTEN.</u>	12
3.1. Analyse van de koolwaterstoffen.	12
3.2. Analyse van CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> .	12
3.3. Verblijftijd van de producten in het systeem.	14
4. <u>EXPERIMENTEN MET <math>\text{Bi}_2\text{UO}_6</math> ALS KATALYSATOR.</u>	15
4.1. De katalysator.	15
4.2. De uitgevoerde experimenten.	15
4.3. Werkwijze bij de experimenten.	16
5. <u>RESULTATEN VAN DE EXPERIMENTEN MET <math>\text{Bi}_2\text{UO}_6</math>.</u>	17
5.1. Meetresultaten.	17
5.2. Bespreking resultaten.	24
5.3. Onderzoek aan de gebruikte katalysator.	24
5.4. Conclusies.	27
6. <u>EXPERIMENTEN MET ANDERE KATALYSATOREN.</u>	28
6.1. De katalysatoren.	28
6.2. De uitgevoerde experimenten.	28
6.3. Werkwijze bij de uitgevoerde experimenten.	29
7. <u>RESULTATEN VAN DE EXPERIMENTEN MET</u> <u><math>\text{UO}_{2,9}</math> ; <math>\text{Bi}_2\text{UO}_6\text{-Al}_2\text{O}_3</math> ; <math>\text{UO}_{2,9}\text{-Al}_2\text{O}_3</math>.</u>	30
7.1. Meetresultaten.	30
7.2. Bespreking resultaten.	34
7.3. Conclusies.	35
8. <u>KINETISCHE METINGEN MET <math>\text{UO}_{2,9}</math> ALS KATALYSATOR.</u>	36
8.1. Kinetisch model voor de reactie.	36
8.2. Metingen aan de kinetiek.	39
8.3. Werkwijze bij de experimenten.	40

9.	<u>RESULTATEN VAN DE KINETISCHE METINGEN.</u>	pag. 41
9.1.	Meetresultaten.	41
9.2.	Bespreking resultaten.	48
9.3.	Conclusies.	48
9.4.	Suggesties voor verder onderzoek.	48
10.	<u>LITERATUUR.</u>	50

BIJLAGEN.

1.	Analysegegevens.	51
2.	Het katalysatorbed in de reaktor.	52
3.	Berekening van een proef met $\text{Bi}_2\text{UO}_6$ en $\text{UO}_{2,9}$ .	53
4.	Computerprogramma.	56
5.	Thermodynamische berekeningen.	57
6.	Programma voor berekening van een proef met het Philips P <sub>9200</sub> time-sharing systeem.	68
7.	Programma voor de berekening van de reaktie- constante $k'_1$ .	69
8.	Meetresultaten kinetische metingen.	70
9.	Gegevens en resultaten $k'_1$ berekening.	71

## I. INLEIDING.

### I.1. Plaats van het onderzoek.

Uit onderzoeken naar de katalytische werking van gemengde oxiden-katalysatoren is gebleken dat de verbinding  $\text{Bi}_2\text{UO}_6$  uitstekend geschikt is voor de dealkylering van alkylaromaten. Naar aanleiding hiervan werd met deze katalysator een onderzoek verricht naar de dealkylering van I-Methylnaftaleen<sup>1</sup> en Ethylbenzeen<sup>2</sup>. Hierbij bleek dat de katalysator naast een dealkylerende ook een dehydrogenerende werking vertoonde. De katalysator bleek zelfs uitstekend geschikt te zijn voor de dehydrogenering van ethylbenzeen tot styreen. De katalysator stond hierbij zuurstof af. Het bleek dat naarmate de katalysator in een meer gereduceerde toestand verkeerde, de omzetting van ethylbenzeen in styreen steeds selectiever werd. Dit onderzoek werd verricht in een zgn. pulsreaktor, waarbij om de twee minuten een kleine hoeveelheid ethylbenzeen over de katalysator werd geleid. Naar aanleiding van deze resultaten werd het onderzoek naar het verloop van de dehydrogeneringsreactie in een continue reaktor, ter hand genomen.

### I.2. Toepassingen van styreen.

Styreen vindt voornamelijk toepassing in de plastic industrie, bij de bereiding van polystyreen. Van de wereldproductie aan styreen wordt 82% verwerkt tot polystyreen. De overige 18% worden verwerkt als copolymeer bij de fabricage van kunstrubbers. Styreen-butadiënrubber is hiervan het meest bekende voorbeeld. De vraag naar styreen is momenteel groot en zal naar verwachting, door de vele toepassingen van plastics, nog aanzienlijk toenemen.

### I.3. Doel van het onderzoek.

Het doel van het onderzoek was de bestudering van de oxidatieve dehydrogenatie van ethylbenzeen in een continue reaktor met  $\text{Bi}_2\text{UO}_6$  als katalysator. Hierbij was van primair belang het bepalen van de optimale reactiecondities voor de vorming van styreen. Naar aanleiding daarvan kon dan tevens een onderzoek worden ingesteld naar het mechanisme en de kinetiek van de reactie.

### I.4. Kort literatuuroverzicht van de dehydrogenering van ethylbenzeen tot styreen.

De bereiding van styreen vindt voornamelijk plaats door de dehydrogenering van ethylbenzeen.

Hierbij worden in principe twee processen toegepast:

- a Het adiabatische kraakproces (Dow, U.S.A.)
- b Het isotherme proces ( B.A.S.F., Duitsland).

De reactie is endotherm.

Bij het adiabatische kraakproces wordt de benodigde warmte toegevoerd m.b.v. oververhitte stoom bij 630°C.

Bij het isotherme proces wordt de warmte indirect aan de reaktor toegevoerd. (Temp. 580-610°C).

In beide processen wordt bij een maximale conversie van 40% een selectiviteit bereikt van circa 90%.

De twee meest gebruikte katalysatoren hebben de volgende samenstelling:

- a ZnO (77,5%) , Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7,5%) , CaO (4,7%) , MgO (4,7%) ,  
K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2,8%) , K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (2,8%).
- b Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (85%) , ZnO (7,7%) , Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,7%) , CaO (0,5%) ,  
MgO (0,5%) , KOH (0,5%) , K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (0,3%) , K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,3%).

De toevoegingen aan de hoofdbestanddelen ZnO en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hebben ten doel:

- a Om de activiteit van de katalysator te verhogen;  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, KOH.
- b Een betere regeneratie van de katalysator te bewerkstelligen;  
K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- c Een lagere reaktietemperatuur mogelijk te maken; MgO.
- d Instelling van het watergas-evenwicht te bevorderen; CaO.

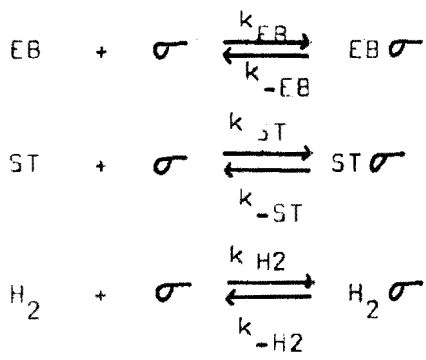
In het algemeen wordt de reactie uitgevoerd met zelf regenererende katalysatoren en in aanwezigheid van stoom.

Ook de kinetiek van de reactie werd onderzocht.

Er werden in principe drie verschillende reaktiemodellen onderzocht.

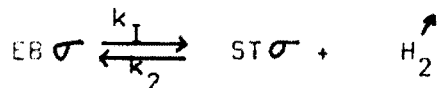
De modellen werden alle opgesteld op basis van de Langmuir-Hinshelwood-adsorptietheorie.

Voor de produkten gelden dan de volgende adsorptieevenwichten aan het oppervlak van de katalysator:



Bij de verschillende modellen werden de volgende veronderstellingen gedaan:

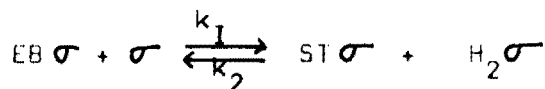
- 1 De reaktiesnelheid wordt bepaald door de instelling van het evenwicht:



Hierbij wordt verondersteld dat de adsorbtie van  $\text{H}_2$  te verwaarlozen is t.o.v. de adsorbtie van Eb en ST. De adsorbtie van EB en ST is recht evenredig met de partiële spanning van de betreffende component in de gasfase.

- 2 De reaktiesnelheid wordt bepaald door de instelling van hetzelfde evenwicht als genoemd onder 1. Ook de  $\text{H}_2$ -adsorbtie is weer te verwaarlozen t.o.v. de adsorbtie van EB en ST. Echter de adsorbtie van deze laatste twee produkten is nu niet meer recht evenredig met de partiële spanningen in de gasfase.

- 3 Hierbij wordt aangenomen dat de reaktiesnelheid wordt bepaald door de instelling van het evenwicht:



De produkten worden alle drie geadsorbeerd, echter niet recht evenredig met de partiële spanningen in de gasfase. <sup>5</sup>

Voor een uitgebreid literatuuroverzicht zie lit.6.



2 APPARATUUR.

De opstelling waarmee de experimenten werden uitgevoerd is weergegeven in figuur 2.1.

2.1. Dosering van de voeding.

Ethylbenzeen werd gedoseerd door stikstof door een borrelvat met ethylbenzeen te voeren.

Het borrelvat is weergegeven in figuur 2.2.

De temperatuur van het borrelvat werd geregeld m.b.v. een rondomthermostaat. Hiermee werd water van een bepaalde temperatuur door de dubbele wand van het borrelvat gepompt. De temperatuur van het ethylbenzeen in het borrelvat werd zo op 0,1°C constant gehouden.

De dosering van ethylbenzeen werd bepaald door de temperatuur van het borrelvat.

De maximumdampspanningscurve van ethylbenzeen is weergegeven in grafiek 2.1.

De hoeveelheid ethylbenzeen die werd gedoseerd, werd als volgt berekend:

$$n_{EB} = \frac{p_{EB}}{p_{N_2}} \times n_{N_2} = n_{N_2} \times \frac{p_{max}}{p_{bar.} + \Delta p_{tot.} - \Delta p_{bor.} - p_{max.}}$$

Hierin is:  $n_{EB}$  = aantal mmol/h ethylbenzeen.

$n_{N_2}$  = " " " " stikstof.

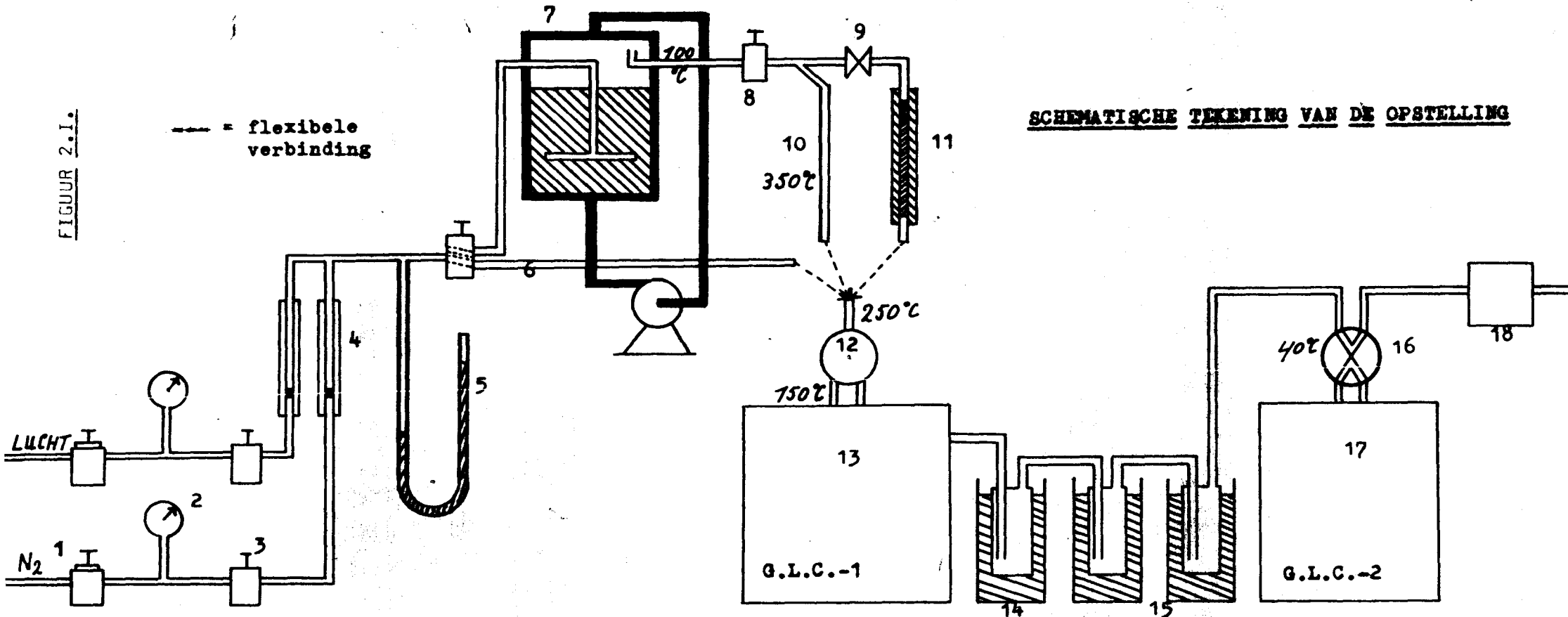
$p_{max.}$  = maximumdampspanning van ethylbenzeen in mm. Hg.

$\Delta p_{tot.}$  = drukval over het gehele systeem in mm. Hg.

$\Delta p_{bor.}$  = drukval over het borrelvat in mm. Hg.

$p_{bar.}$  = barometerstand in mm. Hg.

--- = flexibele  
verbinding



SCHEMATISCHE TEKENING VAN DE OPSTELLING

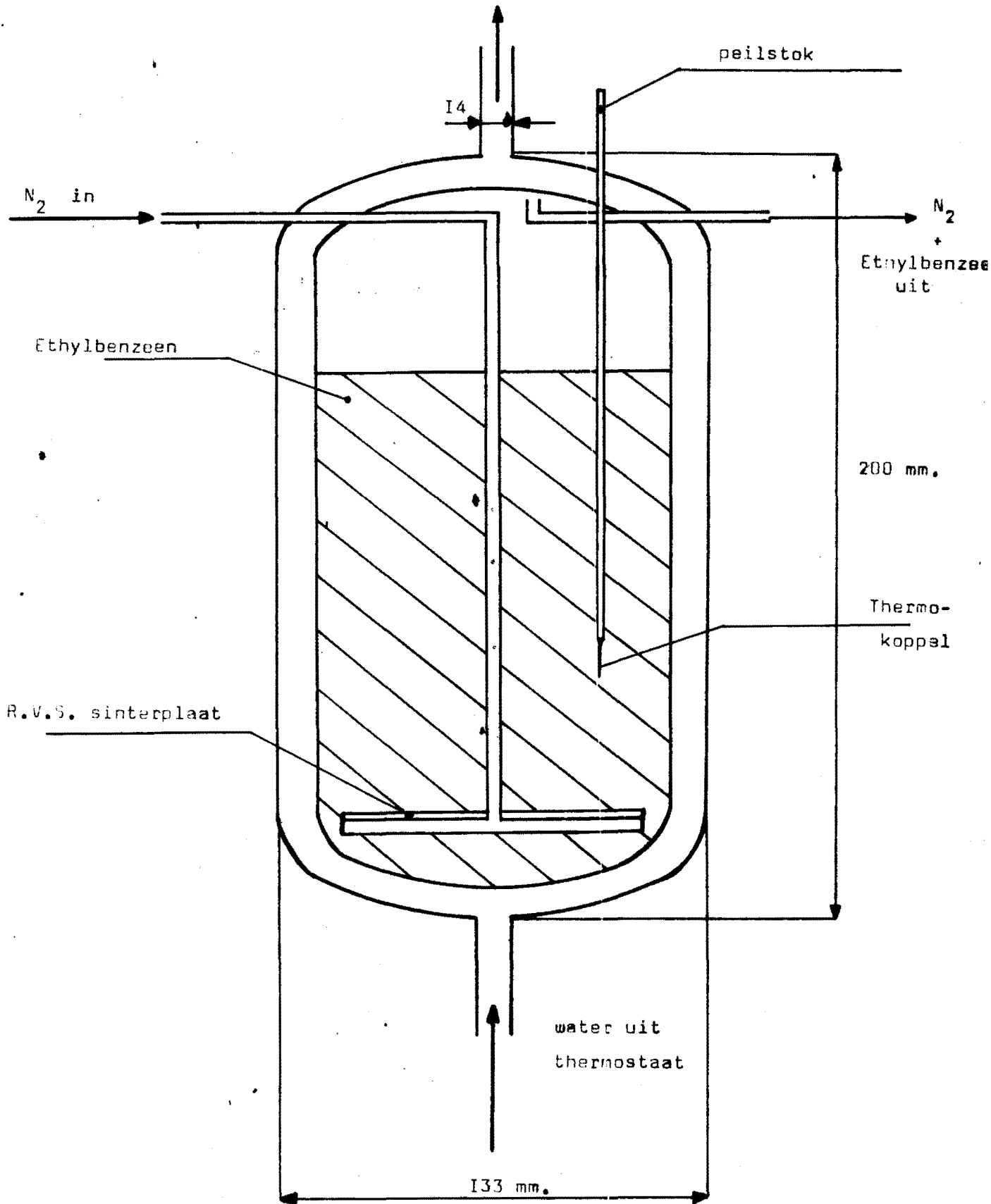
- 1 "Negretti" drukregelaar
- 2 Manometer
- 3 "Brooks" Flowregelaar
- 4 Rotameter "F en P"(No.1/16-16-4/36)
- 5 Open kwikmanometer
- 6 "Bypass" langs borrelvat

- 7 Borrelvat met Ethylbenzeen
- 8 "Brooks" drukregelaar
- 9 Afsluiter
- 10 "Bypass"langs reaktor
- 11 Reaktor
- 12 Monsterkraan

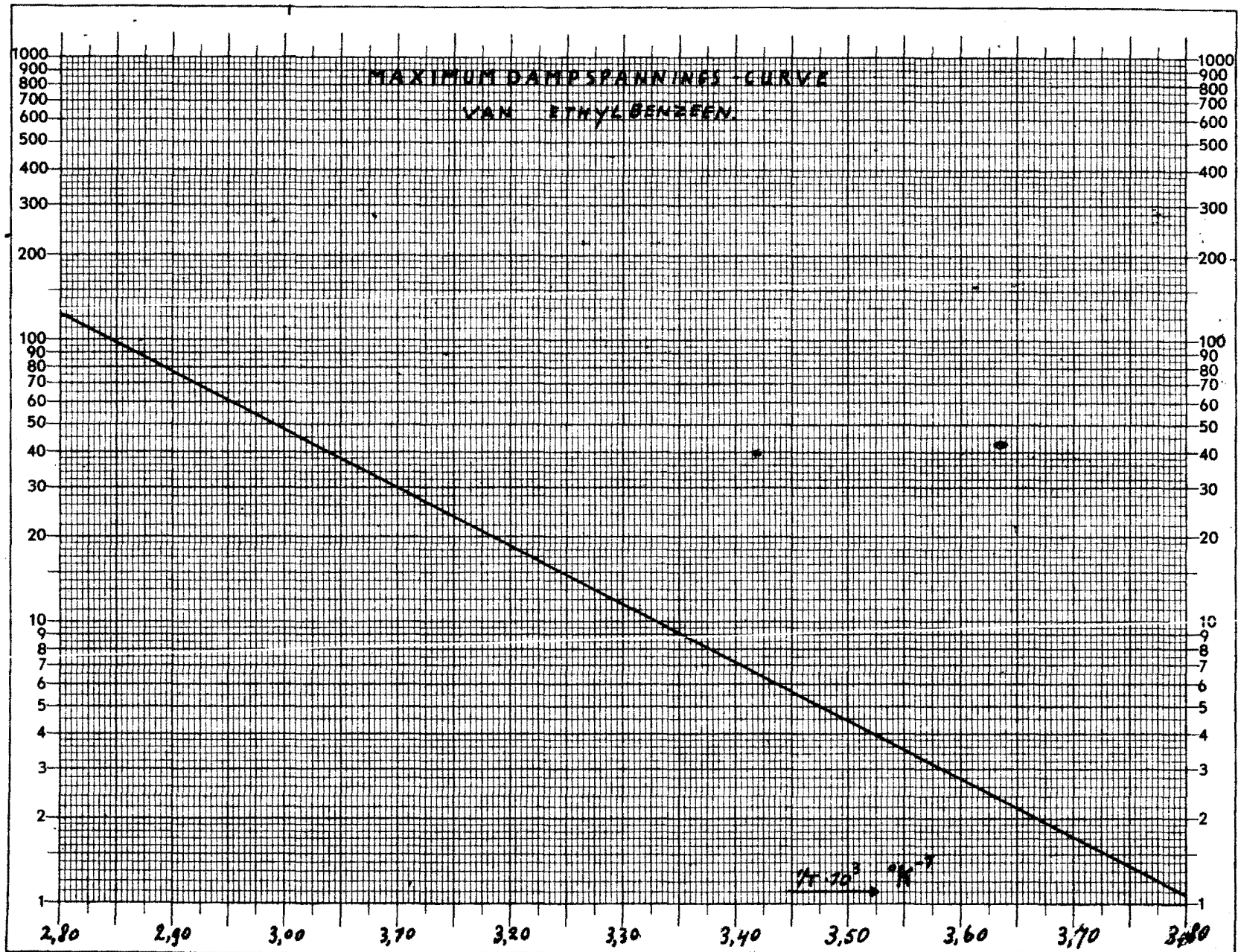
- 13 "pye 104" gaschromatograaf
- 14 Koude vinger in ijs/water mengsel
- 15 2 Koude vingers in ijs/acetone (-20°C)
- 16 "Becker"-monsterkraan
- 17 "Becker"-gaschromatograaf
- 18 "Servomex"-zuurstofanalysator

Figuur 2.2

HET BORRELVAT



$P_{MAX}$  ↑  
mm. Hg.



### 2.2. De reaktor.

De reaktor is een integrale buisreaktor.

De buis is vervaardigd van R.V.S.-staal.

De temperatuurmeting en -regeling geschiedt met een "Eurotherm"-regelaar.

Een schematische doorsnede is weergegeven in Lit.7.

Tijdens de experimenten bestond er over het katalysatorbed in de reaktor een temperatuurgradiënt van 4°C.

### 2.3. Opvangsysteem voor de reactieprodukten.

De reactieprodukten passeren eerst de gasmonsterkraan, waarmee een monster op G.L.C.-1 kan worden geïnjecteerd.

Alle leidingen tussen borrelvat en koude vingers zijn verwarmd (zie fig.2.I.) om condensatie van de reactieprodukten te voorkomen.

Achter G.L.C.-1 bevinden zich een aantal koude vingers om de koolwaterstoffen en water te condenseren. De eerste koude vinger bevindt zich in een ijs/water mengsel om nevelvorming van de koolwaterstoffen, veroorzaakt door plotselinge afkoeling, te voorkomen.

De tweede en derde koude vinger bevinden zich in een ijs/aceton mengsel (-20°C).

Het reactiegas bevat hierna nog slechts  $N_2$ ,  $CO_2$  en  $H_2$ .  $CO_2$  en  $H_2$  worden geanalyseerd op G.L.C.-2.

Eventueel aanwezig zuurstof wordt geanalyseerd op de Servomex-zuurstofanalysator.

Het afgas stroomt in de afzuiginstallatie.

### 3. ANALYSE VAN DE REAKTIEPRODUKTEN

#### 3.1. Analyse van de koolwaterstoffen.

Uit het onderzoek naar de omzetting van ethylbenzeen in styreen, uitgevoerd in een pulsreaktor<sup>2</sup>, was gebleken dat als enige organische reaktieprodukten optraden: styreen en benzeen. Dit werd ook gevonden bij de experimenten met de integrale reaktor.

De monstername geschiedde met een injectiekraan, die in de sectie T.C. was ontwikkeld.

Het gebruik van deze kraan was noodzakelijk door de hoge temperatuur waarbij werd geïnjecteerd (150°C). Bij deze temperatuur bleek geen enkele commerciële injectiekraan lek vrij te zijn gedurende een periode van meer dan twee weken.

Het gasmonster werd geïnjecteerd op een polyethyleenglycol-adipaat (PEGA)-kolom.

De gaschromatograaf was een Pye IC4 G.L.C. met vlamionisatiedetector.

Voor de verwerking van de analyseresultaten was het noodzakelijk, dat voor de produkten styreen en benzeen ijkfactoren werden bepaald. Deze ijkfactoren zijn noodzakelijk omdat de gevoeligheid van de detector voor elk produkt in principe verschillend is.

De ijkfactor voor styreen is dan gedefinieerd als:

$$f_{ST} = \frac{\text{gewicht ST}}{\text{gewicht EB}} \times \frac{\text{opp. piek EB}}{\text{opp. piek ST}}$$

Deze ijkfactoren werden bepaald m.b.v. mengsels van nauwkeurig afgewogen hoeveelheden styreen of benzeen en ethylbenzeen.

Deze mengsels werden verdund met pentadecaan.

De mengsels werden m.b.v. een injectiespuit direkt geïnjecteerd op de kolom.

Gegevens over deze analyse zijn weergegeven in bijlage I.

#### 3.2. Analyse van CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>.

Uit een onderzoek naar de reaktieprodukten was gebleken, dat tevens als reaktieprodukten optraden: CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>.

Via een gasmonsterkraan (zie fig. 3.1.) werd een monster van 4 ml. op een actieve-kool kolom geïnjecteerd.

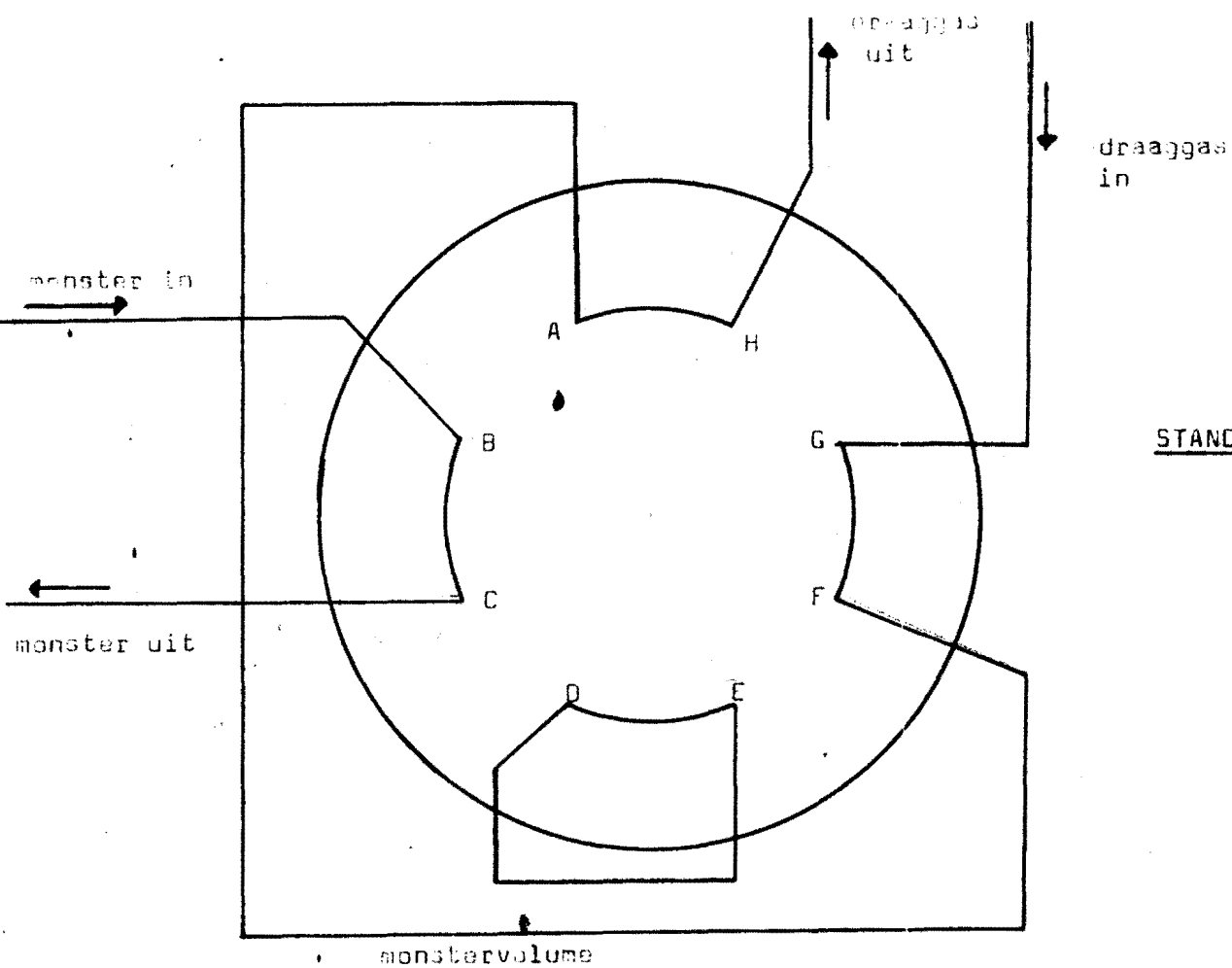
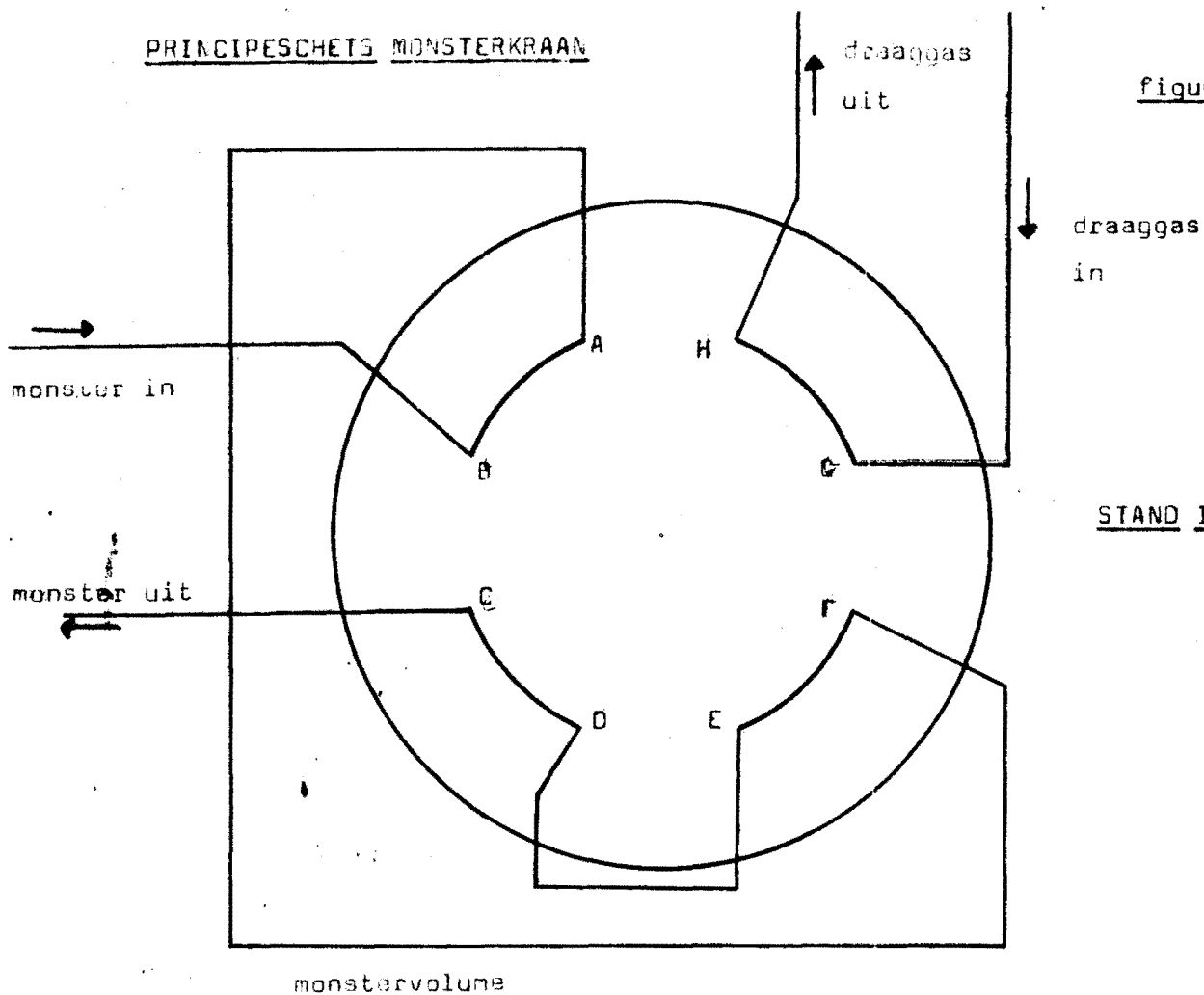
Dit gasmonster bevatte nog slechts N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>, daar de koolwaterstoffen en H<sub>2</sub>O in de koude vingers waren gecondenseerd.

Bij deze analyse werd een Becker gaschromatograaf met een katharometer gebruikt.

De hoeveelheden CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub> werden bepaald met behulp van ijkgrafieken. Hierin was het piekoppervlak weergegeven als functie van het percentage produkt in het gasmonster.

PRINCIPESCHETS MONSTERKRAAN

figuur 3.I.



De ijkgrafieken waren bepaald door gasmonsters van nauwkeurig bekende samenstelling op de kolom te injecteren. De ijkmengsels werden gemaakt m.b.v. gasmengpompen. ( Wösthoff type N.A. 18 en N.A. 27). Gegevens over de analyse zijn weergegeven in bijlage I.

3.3. Verblijftijd van de produkten in het systeem.

Zoals is te zien in fig.2.I. werd de analyse van de koolwaterstoffen en de overige produkten gescheiden uitgevoerd. Een bepaald monstervolume, dat uit de reaktor komt is dus eerder bij G.L.C. I dan bij G.L.C.-2.

Omdat werd gewerkt met een in de tijd veranderend proces, was het noodzakelijk om de looptijd van de produkten tussen G.L.C.-I en G.L.C.-2 te bepalen.

Dit gebeurde als volgt. Bij G.L.C.-I werd op een bepaald tijdstip methaan met een bepaald debiet door de opstelling geleid.

Op G.L.C.-2 werd nu om de 30 sec. een monster genomen.

Uit de analyse hiervan kon de verblijftijd bij een bepaald gasdebiet nauwkeurig worden bepaald.

Zo werd als verblijftijd gemeten:

Gasdebiet l/h	verblijftijd min.
2,5	8
5	4
10	2



#### 4. EXPERIMENTEN MET $\text{Bi}_2\text{UO}_6$ ALS KATALYSATOR.

##### 4.1. De Katalysator.

Als katalysator voor de omzetting van ethylbenzeen in styreen, werd de verbinding  $\text{Bi}_2\text{UO}_6$  gebruikt.

Deze katalysator was bereid volgens het voorschrift vermeld in Lit. I. (blz. 26).

De aldus bereide katalysator werd gedurende 24 hr. gecalcineerd bij een temperatuur van  $600^\circ\text{C}$ . Dit laatste om calcinatie en daardoor verandering van het oppervlak tijdens de experimenten te voorkomen.

Door uitzeven van het poeder werd de gewenste fractie, 0,15-0,3 mm., verkregen.

##### 4.2. De uitgevoerde experimenten.

De experimenten werden uitgevoerd met de opstelling weergegeven in figuur 2.1.

Het gas dat naar de reaktor werd geleid bestond uit een mengsel van stikstof en ethylbenzeen.

Het katalysatorbed bestond uit een mengsel van katalysator en carborundum (SiC) van dezelfde zeef fractie, in de verhouding 1:7 (volumedelen).

Dit laatste was noodzakelijk om de ethylbenzeen-dosering tijdens het experiment constant te houden, want bij experimenten met een onverdund katalysatorbed was gebleken dat de katalysator krimpt tijdens het reductieproces. Dit veroorzaakte een wisselende drukval over het bed en daardoor een niet constante ethylbenzeen-dosering (zie par. 2.1.).

De opbouw van het katalysatorbed in de reaktor is weergegeven in bijlage 2.

Het doel van de nu volgende experimenten was het zoeken van optimale reaktiecondities voor de omzetting van ethylbenzeen in styreen.

Onder deze condities moest tevens een onderzoek naar de kinetiek van de reaktie worden ingesteld.

Hiertoe werd een meetserie opgesteld waarin, bij constante hoeveelheid katalysator en concentratie van ethylbenzeen in de voeding, de verblijftijd van ethylbenzeen aan de katalysator en de temperatuur van de reaktor werden gevarieerd.

Hiervoor werden de volgende condities gekozen.

De concentratie van ethylbenzeen in de voeding werd bepaald op  $3,27 \times 10^{-4}$  mol/l, door de temperatuur van het borrelvat in te stellen op  $16^\circ\text{C}$ .

De hoeveelheid katalysator bedroeg 0,87 g.

De verblijftijd aan de katalysator werd bepaald door het stikstofdebiet in te stellen op 2,5 en 5 l/h.

De temperatuur van de reaktor bedroeg achtereenvolgens  $490$ ,  $520$ ,  $550$  en  $570^\circ\text{C}$ .

Uit deze meetserie konden omtrent optimale condities geen conclusies worden getrokken.

Om te onderzoeken of deze resultaten juist waren werd de serie metingen bij een stikstofdebiet van 2,5 l/h nogmaals uitgevoerd. Beide series waren in het geheel niet met elkaar vergelijkbaar.

Naar aanleiding van dit totaalbeeld, dat geen uitsluitsel gaf omtrent optimale condities, werd besloten om de reproduceerbaarheid van één enkel experiment te bepalen. Deze meting werd uitgevoerd bij een stikstofdebiet van 2,5 l/h en een temperatuur van 570°C. Uit dit experiment bleek dat de reproduceerbaarheid van de metingen zeer slecht was. Om een inzicht te verkrijgen in de problematiek hiervan werden 8 identieke experimenten gedaan bij een stikstofdebiet van 2,5 l/h en een temperatuur van 520°C. Ook uit deze metingen bleek weer de slechte reproduceerbaarheid van de experimenten. Een systematisch verloop met de voortgang van deze experimenten was evenmin te constateren. Als mogelijke oorzaak kon worden aangevoerd dat de katalysator tijdens de reductie zou gaan inkrimpen. Hierdoor zouden in het katalysatorbed "kanaaltjes" kunnen ontstaan, waardoor de verblijftijd aanzienlijk zou worden verkort. Om dit te onderzoeken werden tenslotte drie experimenten gedaan waarbij tijdens de meting met regelmatige tussenpozen tegen de reaktor werd getikt. Dit laatste om het katalysatorbed te verdichten.

#### 4.3. Werkwijze bij de experimenten.

Alle experimenten werden uitgevoerd met dezelfde hoeveelheid katalysator, opbouw van het katalysatorbed en concentratie van ethylbenzeen in de voeding.

Met de flowregelaar werd het stikstofdebiet ingesteld.

Alvorens met de meting werd begonnen werd de gehele apparatuur, inclusief de reaktor, zuurstofvrij gemaakt door met stikstof te spoelen. Als het zuurstofpercentage op de Servomex-zuurstofanalysator tot nul was gedaald, kon met de meting worden begonnen door stikstof via het borrelvat naar de reaktor te leiden.

Om de vier minuten werd nu bij beide G.L.C.'s een monster uit de gasstroom genomen en geïnjecteerd op de betreffende kolom.

Na afloop van de meting werd gedurende enige tijd ethylbenzeen via de bypass naar G.L.C.-I geleid, teneinde de ethylbenzeendosering te bepalen. Hierbij was van belang dat de druk in het borrelvat gelijk was aan de druk tijdens de proef. Dit werd geregeld met een drukregelventiel achter het borrelvat.

De katalysator was na afloop van een meting volledig gereduceerd tot  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en moest dus worden gereoxideerd.

Dit gebeurde door bij 460°C gedurende ± 15 uur lucht over te leiden bij een debiet van 2,5 l/h.

## 5. RESULTATEN VAN DE EXPERIMENTEN MET DE $\text{Bi}_2\text{UO}_6$ -KATALYSATOR.

De conversie van ethylbenzeen, produktiviteiten van styreen en benzeen en selectiviteiten van deze laatste werden berekend volgens de methode zoals staat aangegeven in bijlage 3. Voor elk experiment werd bovendien de koolstofbalans en de reductiegraad van de katalysator bepaald.

De gegevens van de  $\text{CO}_2, \text{H}_2$ -analyse en de koolwaterstoffenanalyse werden gecombineerd zoals staat aangegeven in par.3.3.

### 5.1. Meetresultaten.

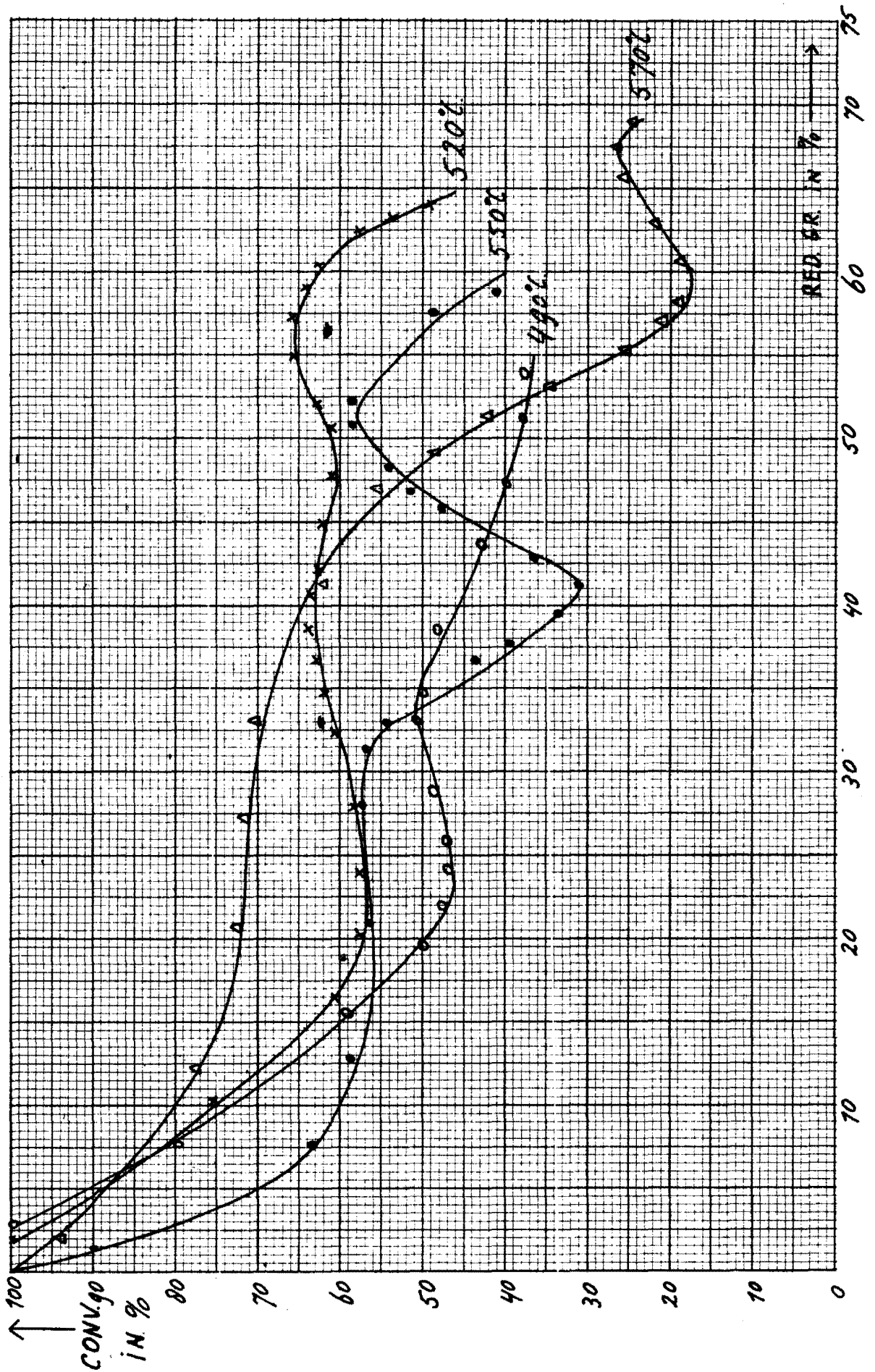
Enige meetresultaten zijn weergegeven in de volgende grafieken.

Grafiek 5.1. tm. 5.4. Eerste serie experimenten bij een stikstofdebiet van 2,5 l/h en de temperaturen 490, 520, 550 en 570°C.

Conversie en produktiviteit van styreen zijn uitgezet als functie van de reductiegraad ( 5.1 en 5.2) en als functie van de reactieduur ( 5.3 en 5.4).

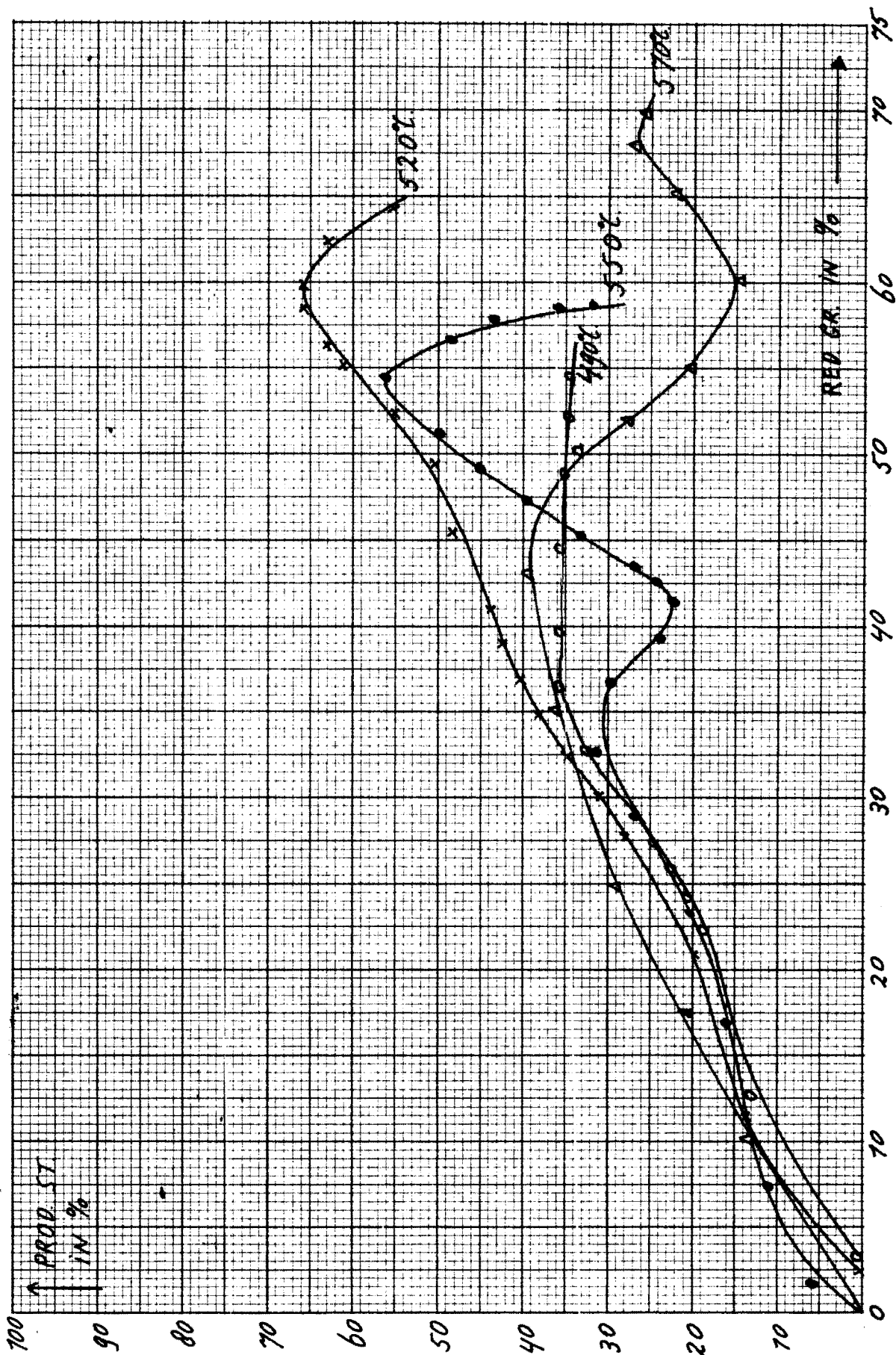
Grafiek 5.5. Serie identieke experimenten bij een stikstofdebiet van 2,5 l/h en een temperatuur van 520°C. De productiviteit van styreen is uitgezet tegen de reductiegraad van de katalysator.

Grafiek 5.6. Experimenten bij stikstofdebiet van 2,5 l/h en 520°C, waarbij tegen de reaktor werd getikt. De productiviteit van styreen is uitgezet tegen de reactieduur.



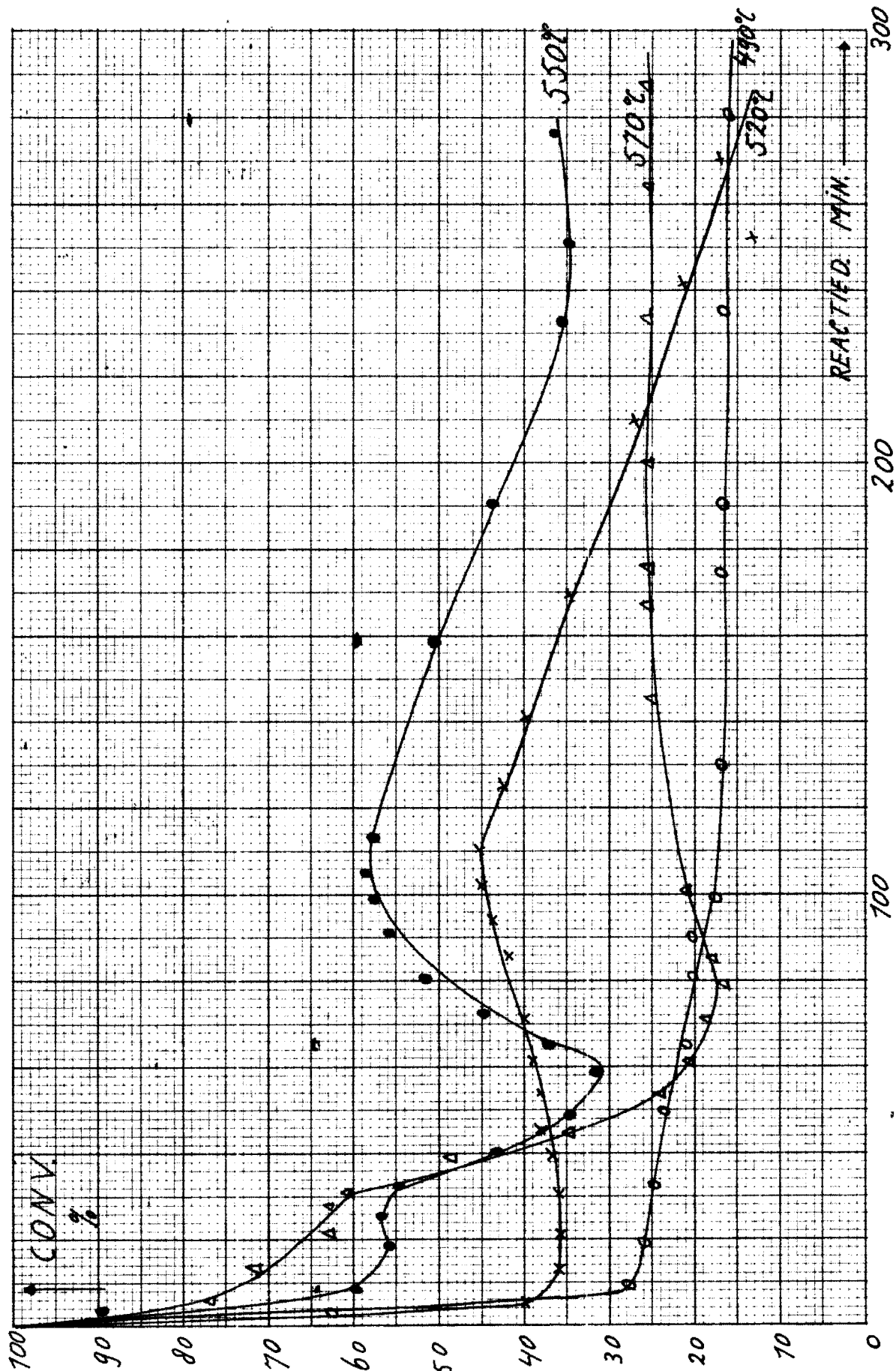
Experimenten bij stikstofdebiet van 2,5 l/h en de temperaturen 490, 520, 550 en 570°C. De conversie is uitgezet tegen de reductiegraad van de katalysator.

grafiek 5.1.



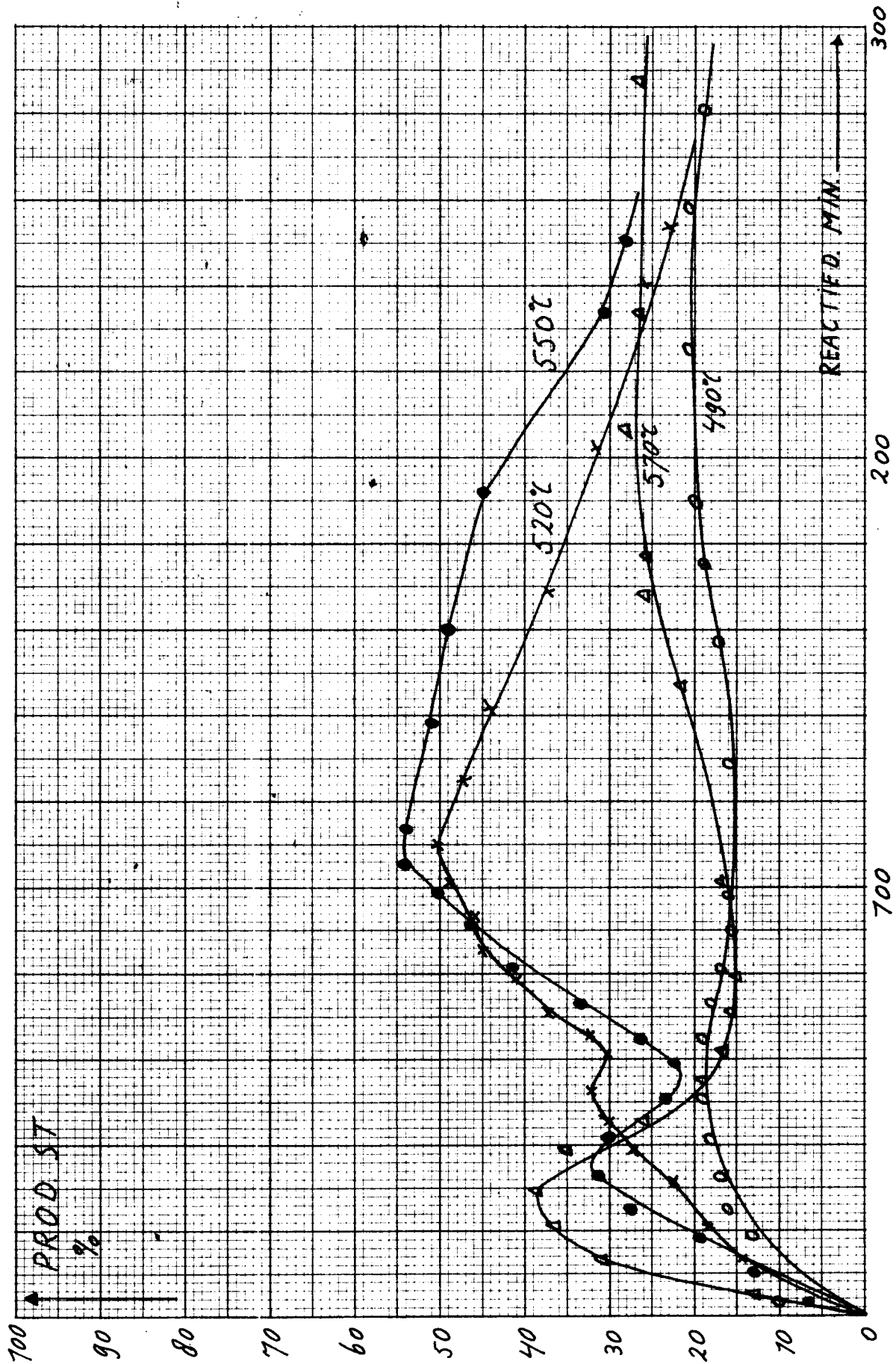
Experimenten bij stikstofdebiet van 2,5 l/h en de temperaturen 490, 520, 550 en 570°C. De produktiviteit van styreen is uitgezet tegen de reductiegraad van de katalysator.

grafiek 5.2.



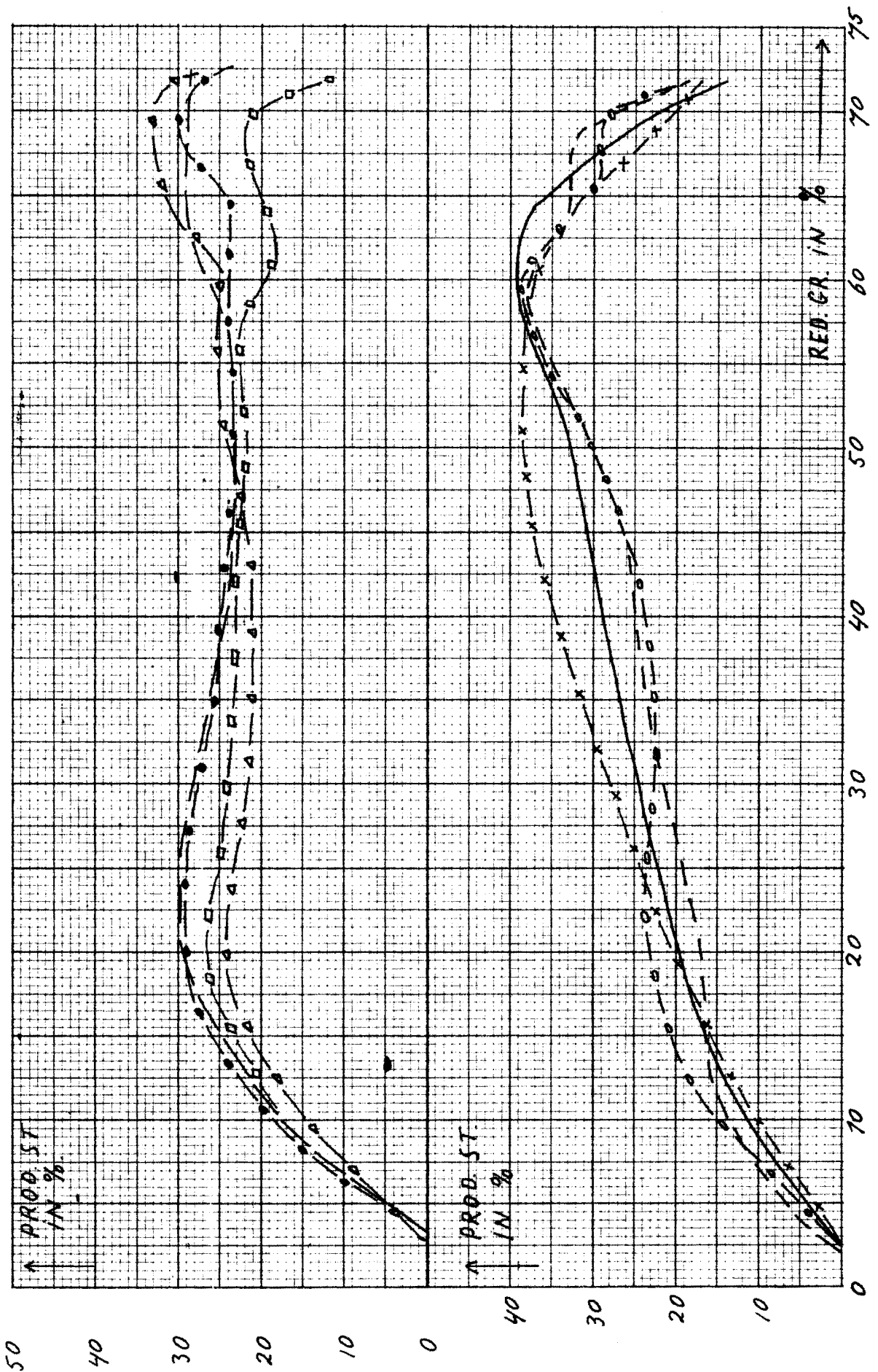
Experimenten bij stikstofdebiet van 2,5 l/h en de temperaturen 490,520,550 en 570°C. De conversie is uitgezet als functie van de reaktieduur (minuten).

grafiek 5.3.



Experimenten bij stikstofdebiet van 2,5 l/h en de temperaturen 490, 520, 550 en 570 C. De produktiviteit van styreen is uitgezet tegen de reactieduur (minuten).

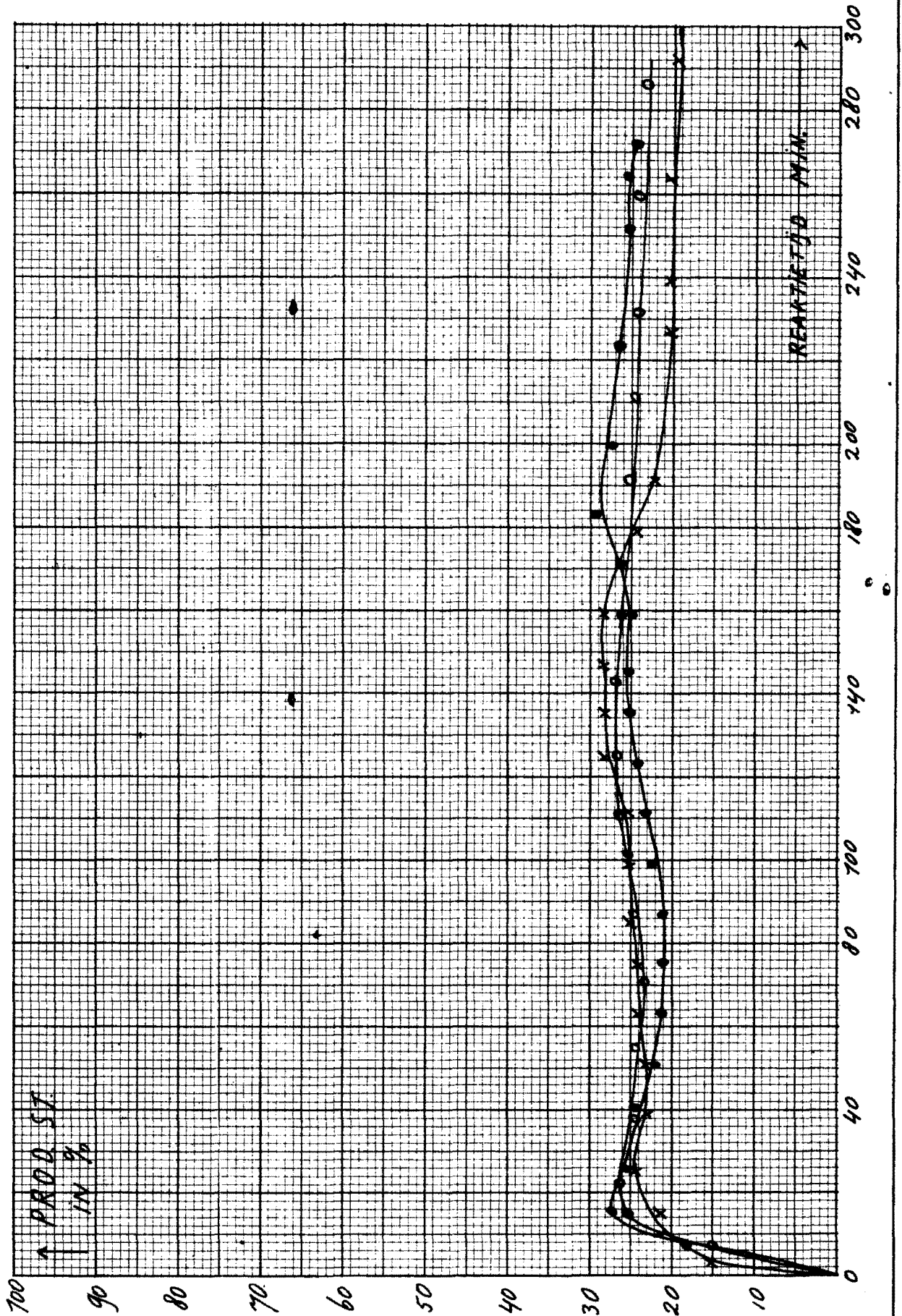
grafiek 5.4.



Serie identieke experimenten bij stikstof-debiet van 2,5 l/h en temperatuur van 520°C.

grafiek 5.5.





Experimenten bij stikstofdebiet van 2,5 l/h en temperatuur van 520°C, waarbij tegen de reaktor werd getikt.

grafiek 5.6.

### 5.2. Bespreking meetresultaten

Uit de verkregen meetresultaten bleek dat het niet mogelijk was om m.b.v.  $\text{Bi}_2\text{UO}_6$  als katalysator, optimale reactiecondities te creëren voor zowel maximale omzetting van ethylbenzeen in styreen als om kinetische metingen te verrichten.

De reproduceerbaarheid van de experimenten was zeer slecht. Wel was zeer opmerkelijk dat bij de serie experimenten, waarbij de reproduceerbaarheid werd gemeten, de reductiegraad van de katalysator vrijwel steeds hetzelfde was, nml.  $\pm 70\%$ . Bij reductie tot  $\text{Bi}_2\text{UO}_2$  (theoretisch<sup>2</sup>) zou dit 67% zijn.

Daar de oorzaak van de slechte reproduceerbaarheid alleenf kon worden gevonden in de katalysator, werd besloten om deze nader te onderzoeken. 6

### 5.3. Onderzoek aan $\text{Bi}_2\text{UO}_6$ .

Een mogelijke oorzaak voor de slechte reproduceerbaarheid van de experimenten met deze katalysator kon gevonden worden in het feit, dat bismuth zich uit de katalysator zou afscheiden. Wanneer de katalysator volledig werd gereduceerd zou  $\text{UO}_2$  en bismuth in het oorspronkelijke rooster achterblijven. Dit werd bevestigd door de reductiegraad van 70% die bij de experimenten werd geconstateerd.

Het was mogelijk dat het oorspronkelijke  $\text{Bi}_2\text{UO}_6$ -rooster tijdens de reductie zou deformeren. Hierbij was het niet uitgesloten dat de aanwezige bismuthatomen zich geheel of gedeeltelijk zouden samentoegeen en metaaldruppels vormen. Bij reoxidatie zou dus naast het oorspronkelijke  $\text{Bi}_2\text{UO}_6$  ook bismuthoxide en uraanoxide gevormd kunnen worden. Om deze theorie te onderzoeken werden de volgende experimenten gedaan:

a De katalysator werd gedurende 40 uur op  $640^\circ\text{C}$  gehouden terwijl een continue waterstofstroom van 2,5 l/h voor de reductie zorgde.

Hetzelfde experiment werd herhaald bij  $500^\circ\text{C}$ .

b De katalysator werd gereduceerd bij  $480^\circ\text{C}$  en weer gereoxideerd bij  $100^\circ\text{C}$ .

Van deze katalysator werd een Debye-Scherrer-röntgenopname gemaakt.

c Van de katalysator die in de voorgaande experimenten (vermeld in par. 4.2 en 4.3) werd gebruikt, werd een Debye-Scherrer opname gemaakt.

d Van deze laatste katalysator werd tevens een micro-scan-opname gemaakt.

ad a 240 Mg. vers  $\text{Bi}_2\text{UO}_6$  werd in een T.G.A. (Thermal Gravimetric Analysis) apparaat gebracht.

Gedurende 40 uur werd bij een temperatuur van  $640^\circ\text{C}$  een waterstofstroom van 2,5 l/h over de katalysator geleid.

Eenzelfde experiment werd ook bij 500°C gedaan. Na deze experimenten bleek in het koude gedeelte van het apparaat een grijs aanslag te zijn ontstaan. Dit aanslag werd opgelost in gec.HNO<sub>3</sub>. Deze oplossing werd vervolgens drooggedampt op een waterbad in een porceleinen kroes. Op het achtergebleven aanslag werd een cinchonine oplossing gebracht. De oranje rode vlek die hierbij onstond indiceerde de aanwezigheid van bismuth. Tevens waren onder het microscoop aan de rand van de katalysator korrels, druppelvormige deeltjes te zien.

ad b 0,5 G. vers Bi<sub>2</sub>UO<sub>6</sub> werd m.b.v. waterstofgas bij 480°C gereduceerd in een pulsreaktor. De katalysator werd in deze toestand afgekoeld en gereoxideerd bij 100°C. Van deze katalysator en van vers Bi<sub>2</sub>UO<sub>6</sub> werden Debye-Scherrer opnamen gemaakt. Beide preparaten werden gedurende 30 minuten bestraald met Cu-straling. Uit de opnamen werden de volgende d-waarden (afstand tussen de roostervlakken in het kristal) bepaald.

Bi <sub>2</sub> UO <sub>6</sub> (vers)	Bi/U na red. en reox.	
d-waarde in Å	d-waarde in Å	
4,84		
3,24	3,21	3,28
2,87	2,32	2,38
1,98	1,96	2,28
1,69	1,69	1,87
1,62	1,59	1,61
1,41		1,50
1,39	1,27	1,44
1,29	1,26	1,34
1,25	1,23	
1,15	1,12	
1,08	1,07	
1,03	1,03	

Uit de verschuiving van de d-waarden naar lagere waarden kan duidelijk een deformatie van het rooster worden herkend. Bovendien zijn een aantal lijnen ontstaan die allen overeen komen met standaard bismuth-lijnen.

ad c Van de katalysator die in de "optimisatie"-metingen was gebruikt en dus herhaaldelijk was gereduceerd en gereoxideerd, werd eveneens een Debye-Scherrer opname gemaakt.

Ter vergelijking werd ook hier weer een opname gemaakt van de verse katalysator. De preparaten werden bestraald met Cu-straling, respectievelijk gedurende 20 en 30 minuten. Uit de opnamen werden de volgende d-waarden bepaald.

Vers $\text{Bi}_2\text{UO}_6$		Gebruikt $\text{Bi}_2\text{UO}_6$		Ter vergelijking			
				Bi-metaal		$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	
d in $\text{\AA}$	volg. van intens.	d in $\text{\AA}$	volg. van intens.	d in $\text{\AA}$	intensiteit	d in $\text{\AA}$	intensiteit
3,25	a	3,16	a	3,28	100	3,25	100
2,81	d	2,73	d			3,18	25
		2,48				2,50	
		2,32		2,27	40	2,39	
1,99	b	1,92	b				
		1,67		1,64			
1,69	c	1,63	c				
		1,57		1,64			
1,61		1,51					
1,47							
1,39		1,31					
		1,26		1,26			
1,29		1,25					
1,26				1,25			
		1,22		1,28			
		1,12		1,12			
1,15		1,05					
1,08				1,05			
1,01							

Uit deze opnamen blijkt ook weer duidelijk dat het  $\text{Bi}_2\text{UO}_6$ -rooster sterk is gedeformeerd. Bovendien blijkt dat er ook weer enige d-waarden zijn ontstaan die in het verse  $\text{Bi}_2\text{UO}_6$  niet aanwezig waren.

Vergeleken met de waarden voor bismuth-metaal blijkt, dat er een sterke overeenkomst is van deze lijnen met die van het zuivere bismuth.

Ook is er een aanwijzing in de richting van  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , echter niet duidelijk.

ad d Een andere methode om bismuth of bismuthoxide in de katalysator aan te tonen, was het maken van micro-scan-opnamen van de katalysator. Bij deze techniek wordt het preparaat bestraald met een elektronenbundel ter grootte van 1 micronmeter.

Het bestraalde preparaat zendt vervolgens karakteristieke fluorescentiestraling uit, die vergeleken kan worden met de straling van een standaard.

Een moeilijkheid die zich hierbij voordeed, was het aanbrengen van het preparaat in de apparatuur. De elektronenbundel beweegt zich hierin nml. van beneden naar boven. Het preparaat moest dus worden vastgehecht aan een massief voorwerp. Dit probleem werd opgelost door het preparaat te mengen met een bestaand mengsel van ijzer en perspex poeder en dit aan te brengen in een reeds bestaand massief blokje van ijzer en perspex. Het geheel werd opnieuw tot een homogeen blokje geperst, waarna de opnamen konden worden gemaakt.

Zowel het standaard bismuth-preparaat als de katalysatordeeltjes werden bestraald met  $LA_{I-2}$  orde straling onder een hoek van  $34,63^\circ$ .

Dit leverde de volgende karakteristieke straling op:

Bi-standaard:	2263 counts/10 sec.
Katalysator-deeltje:	1915 .. / .. ...

Dit laatste signaal was het sterkste dat aan de katalysator deeltjes kon worden gemeten.

Dit wees in de richting van bismuthoxide.

Zuiver bismuth kon niet worden aangetoond.

( $Bi_2UO_6$  geeft een aanzienlijk lager signaal dan 1915 counts/10 sec)

#### 5.4. Conclusies.

Uit het onderzoek, dat werd verricht aan  $Bi_2UO_6$  kan worden geconcludeerd dat de katalysator, door het proces van volledige reductie en reoxidatie, zijn oorspronkelijke structuur niet behoudt. In het volledig gereduceerde  $Bi_2UO_6$  scheidt het bismuth zich af van de katalysator en vormt bij reoxidatie het bismuthoxide  $Bi_2O_3$ . Dit laatste werd bevestigd door de constante reductiegraad bij de serie identieke experimenten.

Het overgebleven  $UO_2$  zal dan reoxideren tot  $UO_3$ . Op deze wijze wordt de katalysator door het reductie-reoxidatie proces dus in feite ontleed in de oxiden  $Bi_2O_3$  en  $UO_3$ .

Daar er echter geen systematisch verloop van de omzetting van ethylbenzeen met de voortgang van dit proces werd gevonden, is er dus waarschijnlijk nog een variabele grootte in dit proces betrokken. De mate waarin het  $Bi_2O_3$  met het  $UO_3$  weer het oorspronkelijke rooster vormen bij de reoxidatie zou hiervoor een verklaring kunnen zijn.

Het is echter duidelijk dat aan de hand van de beschreven experimenten en het onderzoek aan de katalysator kan worden geconcludeerd, dat het bismuthuraanaat, onder de condities waaronder de experimenten werden uitgevoerd, geen stabiele katalysator is. De stabiliteit zal achteruit gaan naarmate de katalysator wordt gebruikt in een meer gereduceerde toestand.

## 6. EXPERIMENTEN MET ANDERE KATALYSATOREN.

### 6.1. De gebruikte katalysatoren.

Naar aanleiding van de experimenten met  $\text{Bi}_2\text{UO}_6$  werd gepoogd om een nieuwe soortgelijke katalysator te vinden voor de omzetting van ethylbenzeen in styreen.

De volgende katalysatoren werden hiervoor getest:

a  $\text{UO}_{2,9}$ .

b  $\text{Bi}_2\text{UO}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

c  $\text{UO}_{2,9} - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

ad a. Gezien de ervaringen met  $\text{Bi}_2\text{UO}_6$ , waarbij het bismuth de neiging heeft om zich uit de katalysator massa af te scheiden, lag het voor de hand om zuiver uraanoxide als katalysator te gebruiken.

Deze katalysator werd bereid volgens een voorschrift dat is weergegeven in Lit. I0.

Na calcinatie bij  $600^\circ\text{C}$  gedurende 24 uur, had deze katalysator een olijfgroene kleur.

Uit Lit. II bleek dat deze kleur duidde op de aanwezigheid van  $\text{UO}_{2,9}$ .

ad b. Naar aanleiding van de niet reproduceerbare experimenten met  $\text{Bi}_2\text{UO}_6$ , waarbij als mogelijke oorzaak hiervan

het inkrimpen van de katalysator kon worden aangewezen, werd het  $\text{Bi}_2\text{UO}_6$  aangebracht op een drager nml.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Van deze katalysator werden twee samenstellingen gemaakt<sup>I2</sup>  
nml.

1  $\text{Bi}_2\text{UO}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$  gew. verhouding 40%-60%.

2  $\text{Bi}_2\text{UO}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$  gew. ,, 60%-40%.

Bij oriënterende experimenten in een pulsreaktor bleek, dat katalysator I de grootste activiteit vertoonde.

Ook deze katalysator werd vervolgens gedurende 24 uur gecalcineerd bij  $600^\circ\text{C}$ .

ad c. Uit oriënterende experimenten met  $\text{Bi}_2\text{UO}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$  (gew. verhouding 40%-60%) bleek, dat  $\text{Al}_2\text{O}_3$  een<sup>I2</sup> activerende werking had op het  $\text{Bi}_2\text{UO}_6$ .

Om deze reden werd tevens het  $\text{UO}_{2,9}$  aangebracht op  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dit gebeurde in de verhouding 50%-50% (gew. verhouding)<sup>I2</sup>.

De katalysator werd gedurende 24 uur gecalcineerd bij  $600^\circ\text{C}$  en had daarna evenals  $\text{UO}_{2,9}$  een olijfgroene kleur.

### 6.2. De uitgevoerde experimenten.

Het doel van de experimenten was op de eerste plaats om voor de genoemde omzetting van ethylbenzeen in styreen, een stabiele katalysator te vinden.

Met de genoemde katalysatoren werden dus in eerste instantie experimenten uitgevoerd, waarmee de reproduceerbaarheid van de metingen kon worden bepaald.

De gebruikte zeeffractie van de katalysatorkorrels was steeds gelijk nml. 0,15-0,3 mm.

Het katalysatorbed was in alle gevallen weer verdund met carborandum. De opbouw van het bed was hetzelfde als bij  $\text{Bi}_2\text{UO}_6$ , zoals is weergegeven in bijlage 2.

Slechts de verdunningsverhouding van de katalysator met SiC was variabel.

Met de verschillende katalysatoren werden de volgende experimenten uitgevoerd.

a  $\text{UO}_{2,9}$ .

De experimenten werden uitgevoerd onder de volgende condities. Het katalysatorbed bestond uit 0,332 g.  $\text{UO}_{2,9}$  en 9,18 g. SiC.

De temperatuur van het borrelvat was steeds 16°C.

Onder deze condities werden drie experimenten gedaan bij een temperatuur van 500°C en een stikstofdebiet van 2,5 l/h.

Deze experimenten konden dus uitsluitend geven over de reproduceerbaarheid van de experimenten.

Tevens werden enige experimenten gedaan met de gereduceerde katalysator, waarbij slechts de temperatuur werd gevarieerd bij constant stikstofdebiet van 2,5 l/h.

b  $\text{Bi}_2\text{UO}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3, 40\% - 60\%$ . (gew.verhouding).

De experimenten werden uitgevoerd onder de volgende condities. Het katalysatorbed bestond uit: 1,45 g. katalysator en 8,55 g. SiC.

De temperatuur van het borrelvat was weer 16°C.

Ook met deze katalysator werden drie experimenten gedaan, met een stikstofdebiet van 2,5 l/h bij een temperatuur van 500°C.

Ook werd met de gereduceerde katalysator een experiment gedaan, waarbij de temperatuur werd gevarieerd bij constant stikstofdebiet van 2,5 l/h.

c  $\text{UO}_{2,9} - \text{Al}_2\text{O}_3, 50\% - 50\%$ . (gew.verhouding).

De experimenten werden uitgevoerd onder de volgende condities. Het katalysatorbed bestond uit 0,65 g. katalysator en 9 g. SiC.

De temperatuur van het borrelvat was 16°C.

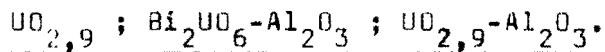
Onder deze condities werden met de gereduceerde katalysator twee experimenten gedaan bij stikstofdebiet van 2,5 l/h, waarbij de temperatuur van het katalysatorbed werd gevarieerd.

6.3. Werkwijze bij de experimenten.

De experimenten werden in principe op dezelfde wijze uitgevoerd als de experimenten met de bismuthuranaat katalysator. Ook hier werd de apparatuur zuurstofvrij gemaakt, voordat met de meting werd begonnen.

Na de experimenten werd de katalysator gereoxideerd bij 460°C.

7. RESULTATEN VAN DE EXPERIMENTEN MET



7.1. Meetresultaten.

Op dezelfde wijze als bij de experimenten met Bi<sub>2</sub>UO<sub>6</sub> werden conversie, produktiviteiten en selectiviteiten berekend. De reductiegraad van de katalysator werd echter niet in de berekening opgenomen, daar het niet zeker was in welke toestand de uraanoxide-katalysatoren tijdens de experimenten zouden voorkomen, nadat ze bij 460°C waren gereoxideerd. In de volgende grafieken is dan ook de reactieduur als variabele genomen in plaats van de reductiegraad van de katalysator. De meetresultaten zijn weergegeven in de volgende grafieken.

Grafiek 7.1. Experimenten betreffende de reproduceerbaarheid met UO<sub>2,9</sub> als katalysator.

Reaktortemperatuur : 500°C. N<sub>2</sub>-debiet : 2,5 l/h.

De produktiviteit van styreen is weergegeven als functie van de reactieduur.

Grafiek 7.2. Experimenten betreffende de reproduceerbaarheid met Bi<sub>2</sub>UO<sub>6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als katalysator.

Temperatuur van het katalysatorbed: 500°C.

N<sub>2</sub>-debiet : 2,5 l/h.

Ook hier is de produktiviteit van styreen weergegeven als functie van de reactieduur.

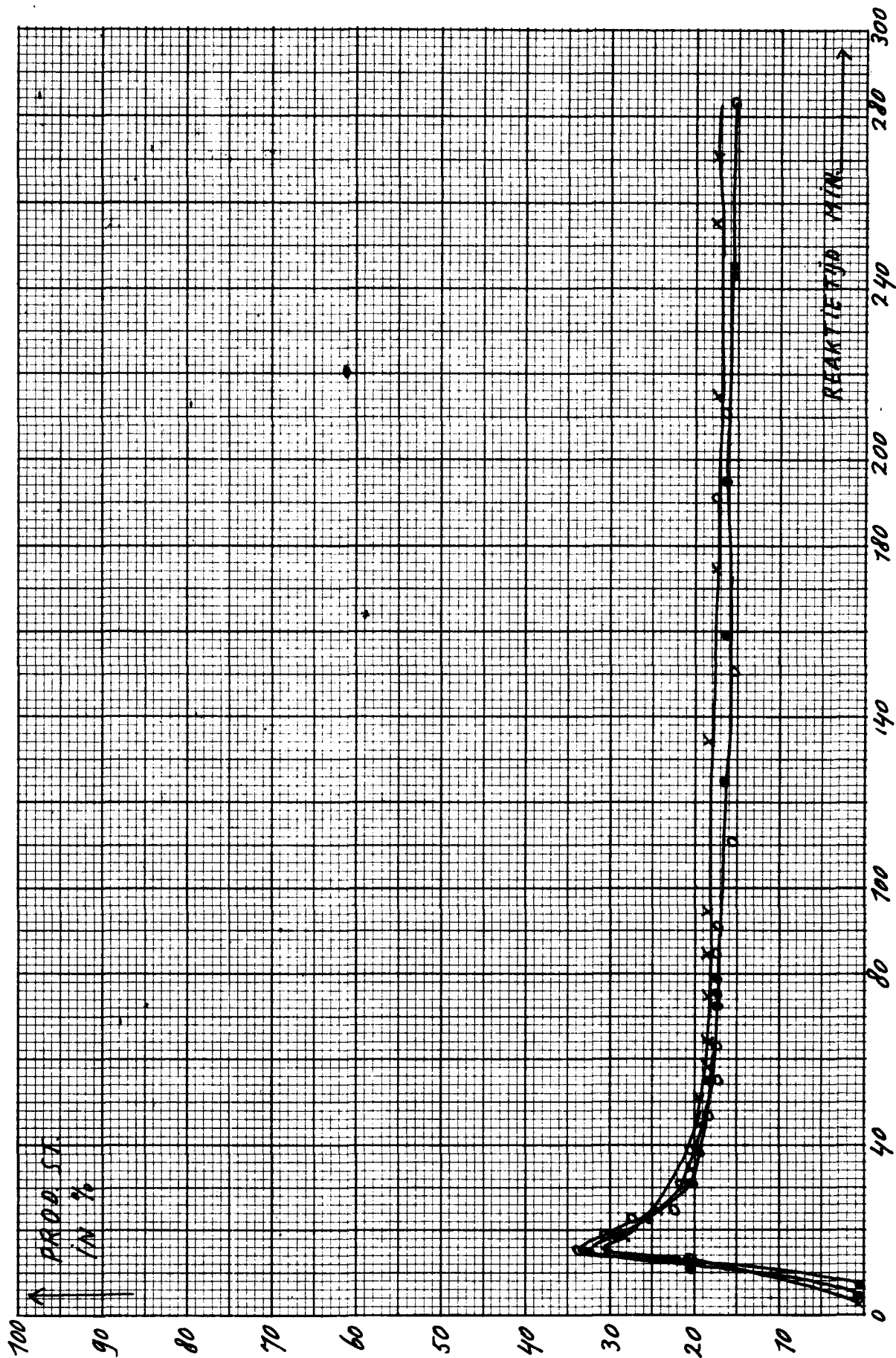
Grafiek 7.3. Experimenten met gereduceerd UO<sub>2,9</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

N<sub>2</sub>-debiet : 2,5 l/h.

Bij constant stikstofdebiet werd de temperatuur van het katalysatorbed gevarieerd.

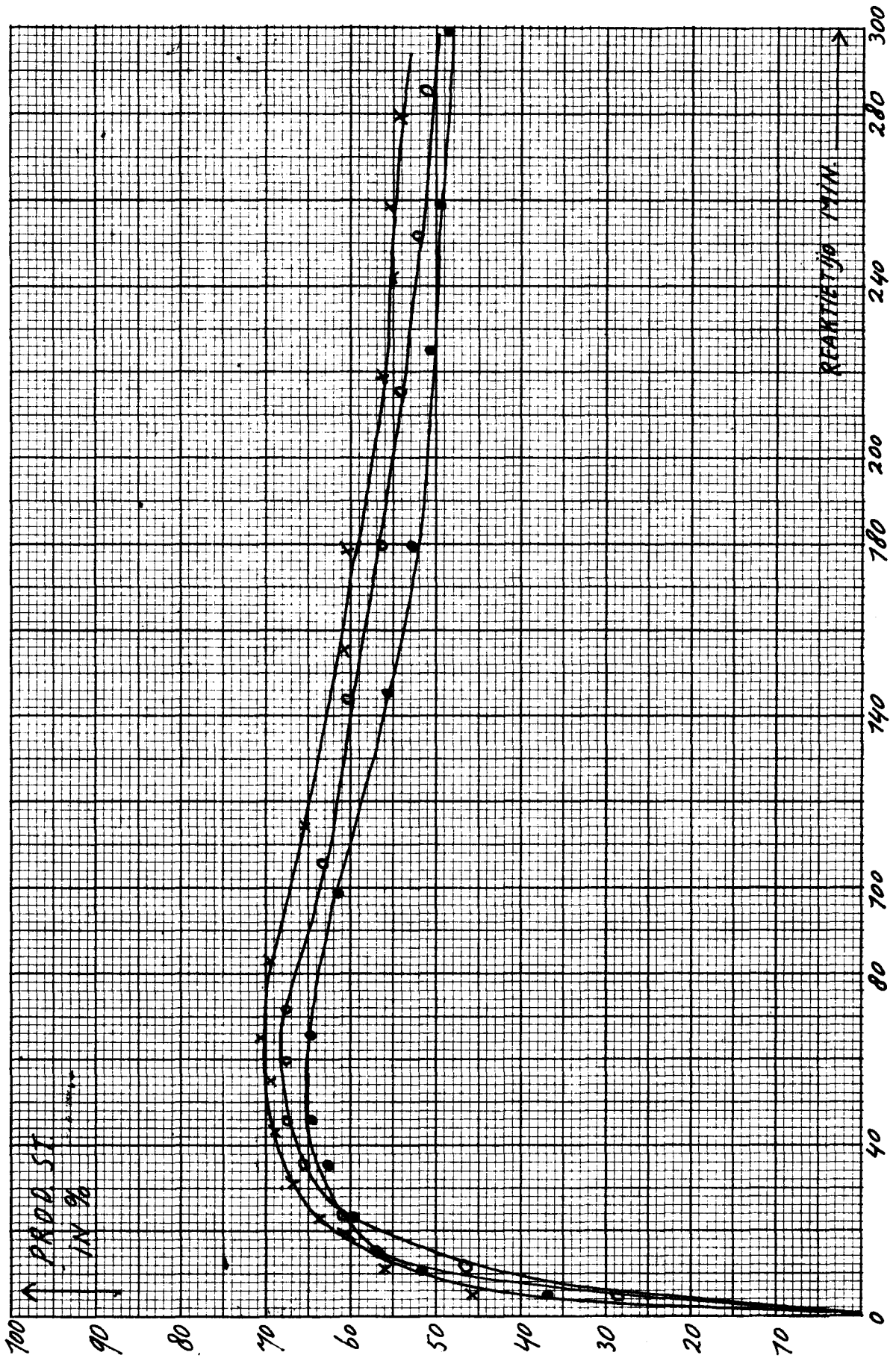
De productiviteit van styreen is weergegeven als functie van de temperatuur van het katalysatorbed.





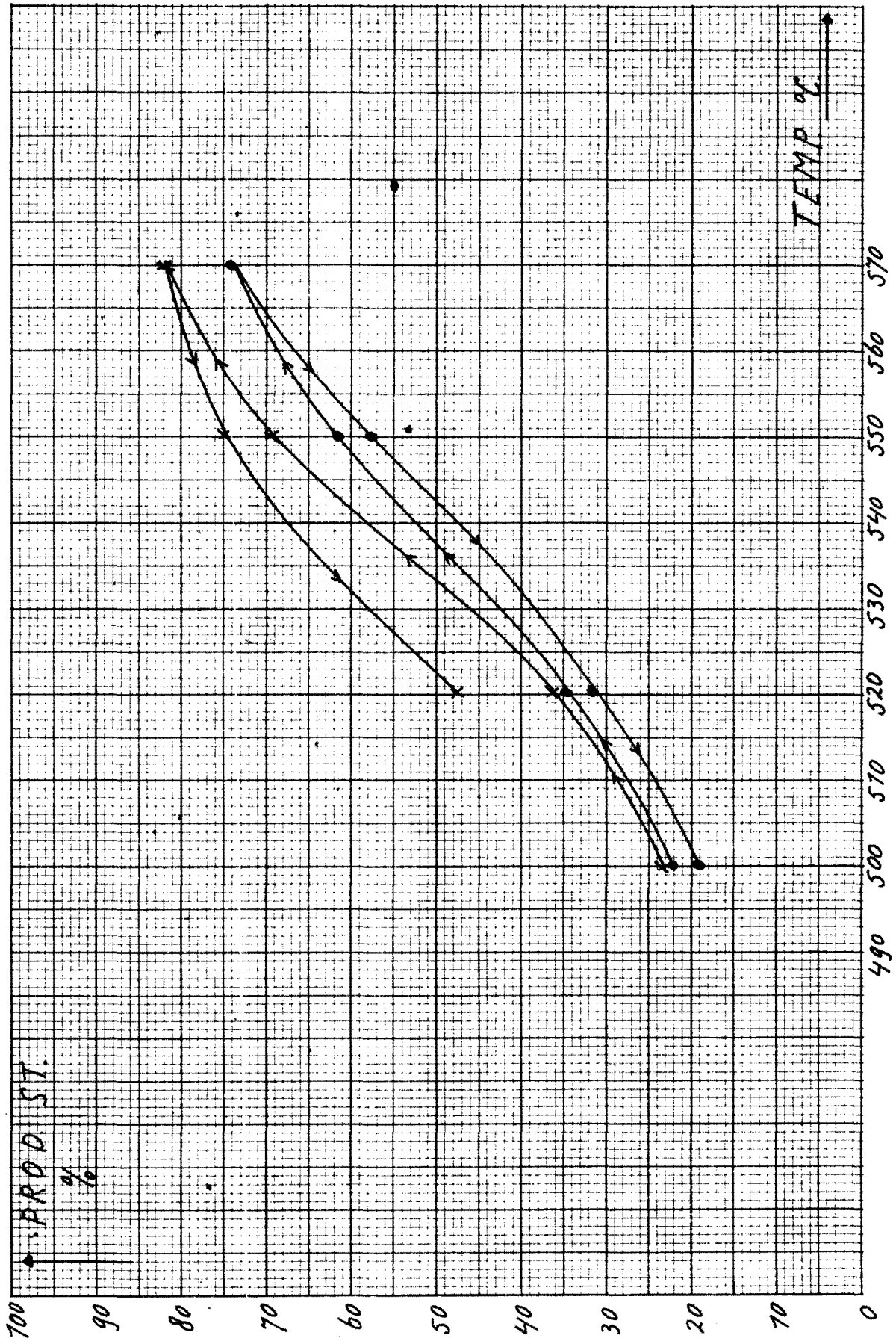
Experimenten bij stikstofdebiet van 2,5 l/h en reaktortemperatuur van 500°C. De produktiviteit van styreen is weergegeven als functie van de reaktiaduur (minuten).

grafiek 7.1.



Experimenten bij stikstofdebiet van 2,5 l/h en reaktortemperatuur 500°C. De productiviteit van styreen is uitgezet tegen de reactieduur (minuten).

grafiek 7.2.



Variatie van de reaktortemperatuur bij constant stikstofdebiet. De productiviteit van styreen is uitgezet tegen de reaktortemperatuur.

grafiek 7.3.

## 7.2. Bespreking meetresultaten.

### a Experimenten met $UO_{2,9}$ .

Uit deze experimenten bleek dat de metingen goed reproduceerbaar waren. Tevens bleek de katalysator al vrij snel te zijn gereduceerd. In deze laatste toestand van de katalysator trad een vrijwel constant produktiviteitsniveau op (zie grafiek 7.1.) Ook de experimenten met de gereduceerde katalysator waren goed reproduceerbaar.

Hierbij bleek wel dat de activiteit van de katalysator sterk afhankelijk was van de duur en de condities van de experimenten. Dit was te wijten aan het feit dat, vooral bij hogere temperatuur, tijdens de reactie koolafzetting op de katalysator plaatsvond. Het ethybenzeen werd tengevolge van een thermisch kraakproces ontleed in koolstof en waterstof.

Dit verschijnsel wordt nader toegelicht in hoofdstuk 8.

### b Experimenten met $Bi_2UO_6-Al_2O_3$ .

Uit de experimenten weergegeven in grafiek 7.2. bleek, dat ook hier de metingen niet reproduceerbaar waren. Bovendien corresponderen de curven met de volgorde waarin de metingen werden verricht. De curve met de hoogste produktiviteit komt overeen met het eerste experiment.

Gezien de ervaringen met  $Bi_2UO_6$  kon ook hiervoor een mogelijke

verklaring gezocht worden in het afscheiden van bismuth uit de katalysator. Het dalen van het produktiviteitsniveau met de voortgang van de experimenten, wees sterk in deze richting. Ook bij de experimenten met de gereduceerde katalysator bleek dat de produktiviteit van styreen niet reproduceerbaar was, bij experimenten uitgevoerd onder dezelfde condities.

Dit laatste zou echter ook het gevolg kunnen zijn van een versterkte koolafzetting op de katalysator, veroorzaakt door het  $Al_2O_3$ .

Beide soorten experimenten wezen echter in de richting van dezelfde moeilijkheden, zoals die zich voordeden bij  $Bi_2UO_6$ .

### c Experimenten met $UO_{2,9}-Al_2O_3$ .

Uit de experimenten met de gereduceerde katalysator bleek, dat ook met deze katalysator geen reproduceerbare metingen konden worden verricht (zie grafiek 7.3.).

Opmerkelijk hierbij was het verloop van de produktiviteit van styreen met de temperatuur van de reaktor.

De twee meetseries werden verricht vanuit eenzelfde uitgangstoestand voor wat betreft de activiteit van de katalysator. Het verloop van de produktiviteit van styreen was voor beide series, die onder dezelfde omstandigheden werden uitgevoerd, totaal verschillend. Ook een eventuele koolafzetting op de katalysator kon dit verschil tussen de meetseries niet verklaren.

Met name bij temperaturen hoger dan  $520^\circ C$  was het gedrag van de katalysator onverklaarbaar.

7.3. Conclusies.

Uit de experimenten met de diverse katalysatoren blijkt, dat alleen  $UO_{2,9}$  een stabiele katalysator is voor het beoogde proces.

De experimenten met  $Bi_2UO_6-Al_2O_3$  wijzen op dezelfde problematiek als bij  $Bi_2UO_6$ .

Ook  $UO_{2,9}-Al_2O_3$  blijkt bij temperaturen hoger dan  $520^\circ C$  geen stabiele katalysator te zijn.

De oorzaak hiervan ligt niet voor de hand en werd ook niet onderzocht.

Voor wat de activiteit van de diverse katalysatoren betreft kan deze vergeleken worden op basis van het aantal gram  $UO_{2,9}$

dat tijdens de experimenten in de diverse katalysatoren aanwezig was:

$UO_{2,9}$	(0,332 g)	—0,332 g	$UO_{2,9}$
$Bi_2UO_6-Al_2O_3$	(1,45 g)	—0,221 g	..
$UO_{2,9}-Al_2O_3$	(0,65 g)	—0,325 g	..

Uit deze waarden en de grafieken 7.1 tm. 7.3 blijkt, dat de activiteit van het  $Bi_2UO_6$  veel groter is dan die van de uraanoxiden. Tevens blijkt dat door de toevoeging van  $Al_2O_3$  aan het  $UO_{2,9}$ , de activiteit hiervan slechts weinig is toegenomen.

Aangezien zuiver uraanoxide als enige stabiele katalysator uit dit vergelijkend onderzoek naar voren kwam, werd besloten om met deze katalysator de kinetiek van de reactie te bestuderen.

8. KINETISCHE METINGEN MET  $\text{UO}_2$ ,<sub>9</sub> ALS KATALYSATOR.

Alvorens een kinetisch model voor de reactie werd opgesteld, werd een onderzoek ingesteld naar de mogelijke nevenreacties en hun invloed op de omzetting van ethylbenzeen in styreen. Hiertoe werden aan een aantal mogelijke reacties thermodynamische berekeningen uitgevoerd.

De resultaten hiervan gaven een indruk van het verloop van het proces.

Hieruit blijkt nml. dat voor de nevenreacties het evenwicht gunstiger ligt dan voor de gewenste reactie.

Slechts door de grote reactiesnelheid voor de gewenste reactie, kunnen grote opbrengsten aan styreen worden verkregen.

De berekeningen zijn weergegeven in bijlage 5.

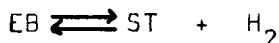
8.1. Kinetisch model voor de omzetting van ethylbenzeen in styreen.

Voor de diverse produkten worden in de volgende afleidingen de volgende symbolen gebruikt:

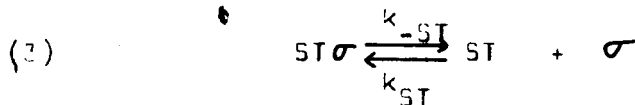
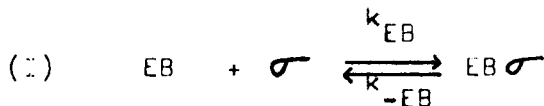
EB = ethylbenzeen

ST = styreen.

De overall reactievergelijking van het bestudeerde proces kan worden weergegeven door de volgende vergelijking:



Volgens de Langmuir-Hinshelwood-adsorptietheorie kan deze vergelijking worden gesplitst in de volgende drie vergelijkingen:



Hierin stelt het symbool  $\sigma$  de onbezette actieve plaatsen op de katalysator voor.

Hierbij is, zoals vergelijking (2) aangeeft, aangenomen dat  $\text{H}_2$  zeer zwak wordt geadsorbeerd t.o.v. styreen en ethylbenzeen.

Voor de reactiesnelheid volgens vergelijking (2) geldt:

$$r = k_1 \cdot w_{EB\sigma} - k_2 \cdot w_{ST\sigma} \cdot C_{H_2} \quad (a)$$

Hierin is :  $w_{EB\sigma}$  = de fractie van het totaal aantal actieve plaatsen op de katalysator die bezet zijn door ethylbenzeen.  
 $w_{ST\sigma}$  = de fractie, bezet door styreen.  
 $C_{H_2}$  = de concentratie van  $H_2$  in de gasfase.

Om  $w_{EB\sigma}$  en  $w_{ST\sigma}$  uit deze vergelijking te elimineren kan de de volgende beschouwing worden opgesteld.  
 Bij evenwicht geldt dat de reaktiesnelheid gelijk is aan nul.  
 Dit levert in vergelijking (1) op:

$$r = k_{EB} \cdot C_{EB} \cdot w_0 - k_{-EB} \cdot w_{EB\sigma} = 0$$

of  $w_{EB\sigma} = \frac{k_{EB}}{k_{-EB}} \times C_{EB} \times w_0 = K_{EB} \times C_{EB} \times w_0 \quad (b)$

hierin is:  $w_0$  = de fractie onbezette actieve plaatsen op de katalysator.

Op dezelfde wijze kan m.b.v. vergelijking (3) worden afgeleid dat geldt:

$$w_{ST\sigma} = \frac{k_{ST}}{k_{-ST}} \times C_{ST} \times w_0 = K_{ST} \times C_{ST} \times w_0$$

ER geldt :  $w_0 + w_{EB\sigma} + w_{ST\sigma} = I$

$$w_0 + K_{EB} \times C_{EB} \times w_0 + K_{ST} \times C_{ST} \times w_0 = I$$

$$w_0 ( I + K_{EB} \times C_{EB} + K_{ST} \times C_{ST} ) = I \quad (c)$$

Vergelijking (c) ingevuld in (b) levert op:

$$w_{EB\sigma} = \frac{K_{EB} \times C_{EB}}{I + K_{EB} \times C_{EB} + K_{ST} \times C_{ST}}$$

Bij zeer lage partiëlespanningen van EB en ST kan de aanname worden gedaan dat:

$$K_{EB} \times C_{EB} + K_{ST} \times C_{ST} \ll I$$

zodat geldt:

$$w_{EB\sigma} = K_{EB} \times C_{EB} \quad (d)$$

Op dezelfde wijze kan voor  $w_{ST\sigma}$  worden afgeleid dat geldt:

$$w_{ST\sigma} = K_{ST} \times C_{ST} \quad (e)$$

Vergelijking (d) en (e) ingevuld in (a) levert op:

$$r = k_1 \times K_{EB} \times C_{EB} - k_2 \times K_{ST} \times C_{ST} \times C_{H_2}$$

of

$$r = k_1' \times C_{EB} - k_2' \times C_{ST} \times C_{H_2} \quad (f)$$

Hierbij geldt dat:  $\frac{k_1'}{k_2'} = \frac{k_1 \times K_{EB}}{k_2 \times K_{ST}} = \left( \frac{C_{ST} \times C_{H_2}}{C_{EB}} \right)_e = K_c$

Stel de splitsingsgraad voor door  $\alpha$ . Bij verwaarlozing van de nevenreacties komt deze  $\alpha$  overeen met de totale conversie. Dan geldt voor r:

$$r = k_1' (1 - \alpha) \times C_{EBO} - k_2' \times \alpha^2 \times C_{EBO}^2$$

waarin:  $C_{EBO}$  = concentratie van ethylbenzeen in de voeding.

of

$$r = k_1' \times C_{EBO} \left\{ (1 - \alpha) - \frac{C_{EBO} \times \alpha^2}{K_c} \right\} \quad (g)$$

Voor r geldt tevens:

$$\int_0^\alpha F d\alpha = \int_0^W r dW \quad (h)$$

Hierin is:  $F$  = voeding aan ethylbenzeen in mol/h  
 $W$  = hoeveelheid katalysator in kg.  
 $r$  = reactiesnelheid in mol/kg.kat h.

Combinatie van (g) en (h) levert op:

$$\int_0^\alpha F d\alpha = \int_0^W k_1' \times C_{EBO} \left\{ (1 - \alpha) - \frac{C_{EBO} \times \alpha^2}{K_c} \right\} dW$$

of

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{1 - \alpha - \frac{C_{EBO} \times \alpha^2}{K_c}} = \int_0^W \frac{k_1' \times C_{EBO}}{F} dW = k_1' \times C_{EBO} \times \frac{W}{F} =$$

$$= k_1' \times C_{EBO} \times \tau.$$

De uitdrukking  $\frac{W}{F}$  is hierin vervangen door de verblijftijd

$\tau$ , die dan is uitgedrukt in kg.kat. h/mol

$k_1'$  wordt dan uitgedrukt in (kg. kat. h/l)<sup>-1</sup>.



Stel  $\frac{k_c}{C_{EBO}} = C$ , dan gaat bovenstaande vergelijking over in:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{I - \alpha - \frac{\alpha^2}{C}} = k'_I \times C_{EBO} \times \tau.$$

Deze integraal is een standaard integraal<sup>13</sup> en is gelijk aan:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{I - \alpha - \frac{\alpha^2}{C}} = \frac{I}{\sqrt{4/C + I}} \log \frac{-2\alpha/C - I - \sqrt{4/C + I}}{-2\alpha/C - I + \sqrt{4/C + I}} \times \frac{-I + \sqrt{4/C + I}}{-I - \sqrt{4/C + I}}$$

Hieruit volgt:

$$k'_I \times C_{EBO} \times \tau = \frac{I}{\sqrt{4/C + I}} \log \frac{2\alpha + C + C\sqrt{4/C + I}}{2\alpha + C - C\sqrt{4/C + I}} \times \frac{I - \sqrt{4/C + I}}{I + \sqrt{4/C + I}} \quad (1)$$

of  $k'_I \times C_{EBO} \times \tau = C_I \times f(\alpha)$

waarin  $C_I = \frac{I}{\sqrt{4/C + I}}$

Wanneer de reactie met dit zeer vereenvoudigde model kan worden beschreven, moet de grootte  $C_I \times f(\alpha)$  als functie van  $C_{EBO} \times \tau$

een rechte lijn vertonen.

$k'_I$  is dan de helling van deze rechte.

In dit model zijn dus drie veronderstellingen gedaan:

- a De adsorptie van  $H_2$  is te verwaarlozen t.o.v. de adsorpties van Eb en ST.
- b  $K_{EB} \times C_{EB} + K_{ST} \times C_{ST} \ll I$  of, dat de adsorptie van EB en ST recht evenredig is met hun partiële spanningen in de gasfase.
- c  $\alpha$  is de totale conversie, dus de nevenreacties zijn verwaarloosd.

### 8.2. Metingen aan de reactiekinetiek.

Naar aanleiding van het model, zoals dit is weergegeven in par.8.1, werd een meetserie opgesteld om dit model op zijn juistheid te toetsen.

Op grond van de resultaten met  $UO_{2,g}$ , weergegeven in graf.7.1, was het voor de hand liggend, dat de katalysator werd gebruikt in de gereduceerde toestand.

In deze toestand was de produktie van styreen nml. constant. Om het model te toetsen was het noodzakelijk om de grootheid  $C_{EBO} \times \tau$  te variëren.

Dit veroorzaakte dan tevens een variatie in  $f(\alpha)$ .

Voor het bepalen van de activeringsenergie was het eveneens noodzakelijk om een variatie in de temperatuur aan te brengen. Dit leverde de volgende meetserie op.

De concentratie in de voeding, ter plaatse van het borrelvat, werd bepaald op  $3,2 \times 10^{-4}$  mol/l.

Deze concentratie werd bij alle experimenten constant gehouden.

De temperatuur van het borrelvat was hiervoor ingesteld op  $16^{\circ}\text{C}$ .

De verblijftijd  $\tau$  werd gevarieerd door vier verschillende stikstofdebieten te kiezen nml. 2,5 ; 5 ; 7,5 en 10 l/h.

De temperatuur van de reaktor werd gevarieerd van  $460^{\circ}\text{C}$  naar  $520^{\circ}\text{C}$ .

Hoger dan  $520^{\circ}\text{C}$  werd niet gemeten, daar dan moeilijkheden konden worden verwacht i.v.m. koolafzetting op de katalysator.

### 8.3. Werkwijze bij de uitgevoerde experimenten.

Het katalysatorbed bestond uit: 1 g.  $\text{UO}_{2,9}$  en 7,6 g. SiC. (fractie 0,15-0,3 mm.).

De vulling van de reaktor was hetzelfde als bij alle voorgaande experimenten, zoals staat afgebeeld in bijlage 2.

Alvorens met de meting werd begonnen, werd de katalysator dus gereduceerd. Dit gebeurde bij een temperatuur van  $500^{\circ}\text{C}$  met een stikstofdebiet van 2,5 l/h. De temperatuur van het borrelvat was daarbij ingesteld op  $16^{\circ}\text{C}$ .

Deze reductie van de katalysator werd voortgezet, totdat de produktie van styreen een constante waarde bereikte. Vervolgens werd de temperatuur van de reaktor gevarieerd.

De instelling van een constante styreen produktie duurde dan ongeveer 20 minuten.

Bij elk stikstofdebiet werd zo de omzetting gemeten bij de temperaturen  $460, 480, 500$  en  $520^{\circ}\text{C}$ .

Bij al deze experimenten verkeerde de katalysator dus in de gereduceerde toestand. Tussen de diverse metingen werd deze ook niet gereoxideerd. Op deze wijze was de katalysator voor elk experiment in eenzelfde toestand. De koolafzetting kon bij deze lage temperaturen worden verwaarloosd.

De monstername vond bij beide G.L.C.'s om de 4 minuten plaats.

Dit gebeurde met een automatisch injectiesysteem, dat op hetzelfde tijdstip de monsters bij beide G.L.C.'s op de betreffende kolom injecteerde.

### 9. RESULTATEN VAN DE KINETISCHE METINGEN.

Bij deze experimenten bleek, dat naast de produkten styreen en benzeen, die reeds bij gebruik van  $\text{Bi}_2\text{UO}_6$  werden gevormd, bovendien toluen als reactieprodukt optrad.

De diverse berekeningen werden uitgevoerd volgens het principe zoals staat aangegeven in bijlage 3.

Zuurstof komt hierin echter niet meer voor, daar werd gewerkt met gereduceerde katalysator.

De gegevens van de  $\text{H}_2$ -analyse en de koolwaterstoffenanalyse werden gecombineerd zoals staat aangegeven in par.3.3.

De berekening van de reactieconstante vond plaats met de formule zoals staat aangegeven in par.8.1. onder vergelijking (i). De berekeningen werden uitgevoerd met het Philips P<sub>9200</sub> timesharing systeem. Het programma hiervoor is weergegeven in bijlage 7.

#### 9.1. Meetresultaten.

De resultaten van de experimenten voor wat betreft conversie, produktiviteiten en selectiviteiten zijn weergegeven in de tabellen in bijlage 8.

Elke waarde is een gemiddelde van drie metingen.

Gegevens en resultaten van de kinetische metingen zijn weergegeven in bijlage 9.

$K_c$  werd berekend uit :  $K_p = K_c \times RT$ .  $K_p$  is bekend uit grafiek 8.5 uit bijlage 5.

$C_{\text{EBO}}$  in de reaktor werd berekend volgens:

$$C_{\text{EBO}} = \frac{n_{\text{EB}}}{(P_{\text{TOT.}})_{P,T}} = \frac{n_{\text{EB}}}{n_{\text{EB}} + n_{\text{N}_2}} \times \frac{P_{\text{bar.}} + \Delta P_{\text{TOT.}} - \Delta P_{\text{borrv.}}}{0,082 \times (273 + T_{\text{reakt.}}) \times 760}$$

Hierin is :  $n_{\text{EB}}$  = aantal mmol/h ethylbenzeen.

$n_{\text{N}_2}$  = ,, ,, ,, stikstof.

$P_{\text{bar.}}$  = barometerstand in mm. Hg.

$\Delta P_{\text{TOT.}}$  = drukval over het gehele systeem in mm.Hg.

$\Delta P_{\text{borrv.}}$  = drukval over het borrelvat in mm.Hg.

$T_{\text{reakt.}}$  = temperatuur van de reaktor. in °C.

De resultaten zijn weergegeven in de volgende grafieken.

Grafiek 9.1. In deze grafiek is het algemene verloop van de berekende grootheden weergegeven als functie van de verblijftijd  $\tau$ .

De produktiviteiten van toluen en benzeen zijn vanwege de duidelijkheid vemenigvuldigd met een factor 10.

Grafiek 9.2. Om een indruk te geven van de nauwkeurigheid van de analyses op de verschillende G.L.C.'s, is in deze grafiek de grootheid  $\frac{\text{mmol/h H}_2}{\text{mmol/h ST}}$  weergegeven als functie van de verblijftijd  $\tau$ .

Grafiek 9.3. Hierin is de conversie weergegeven als functie van de verblijftijd bij de verschillende temperaturen.

Grafiek 9.4. In deze grafiek is  $C_I \times f(\alpha)$  weergegeven als functie van  $C_{EBO} \times \tau$ , bij de verschillende temperaturen.

Grafiek 9.5. Hierin is  $\ln k'_I$  uitgezet als functie van  $1/T$  (Arrhenius-plot).

Uit grafiek 9.4. zijn de volgende waarden bepaald voor de reaktieconstante  $k'_I$  bij de verschillende temperaturen:

Temperatuur in °C	$k'_I$ in (k <sub>I</sub> .k <sub>at.</sub> h/l) <sup>-1</sup>
460	792
480	1400
500	3000
520	5340

Deze waarden zijn uitgezet in grafiek 9.5.

Wanneer men aanneemt dat voor  $k'_I$  geldt :

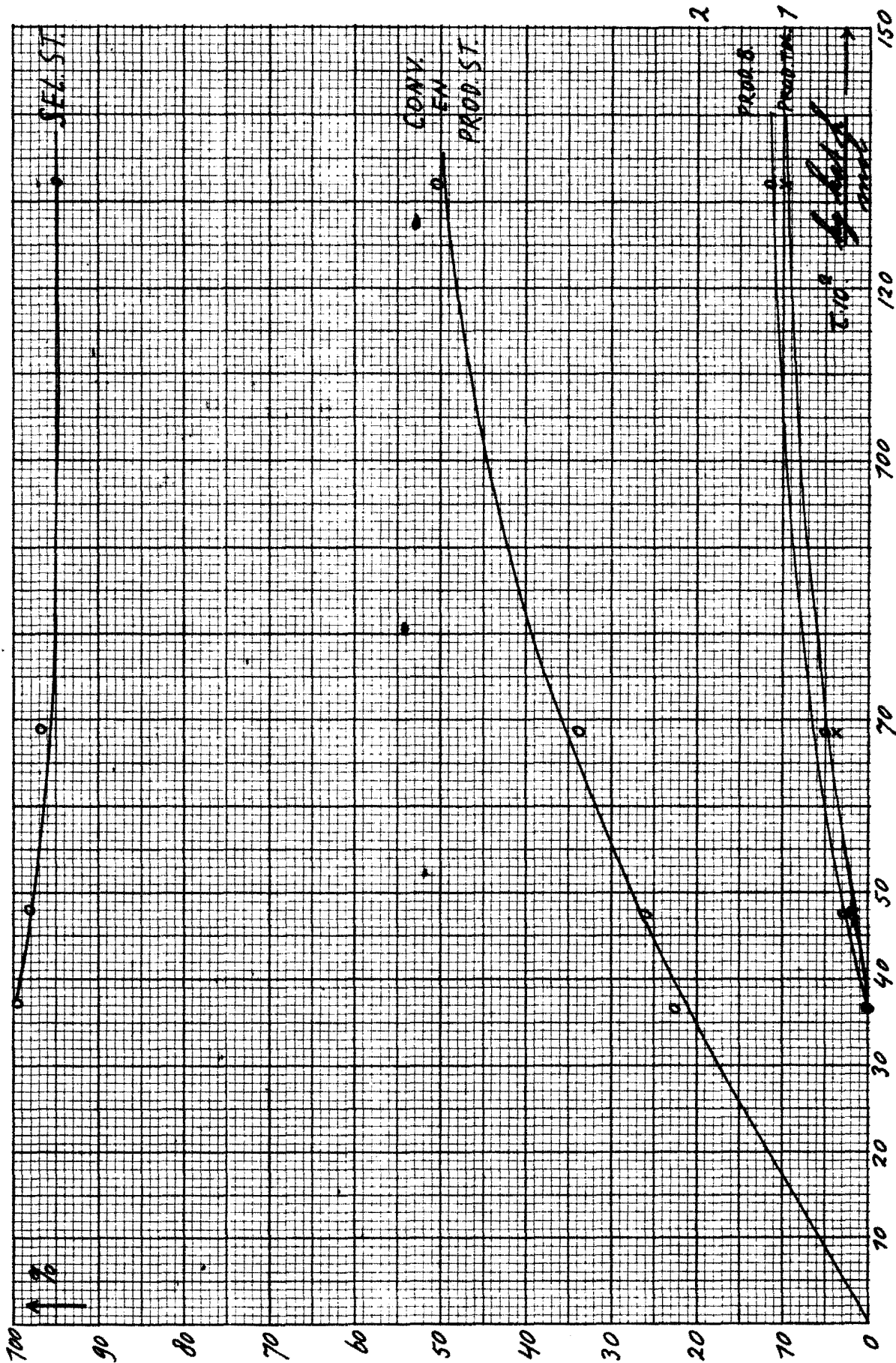
$$k'_I = k'_{I\infty} e^{-E/RT}$$

of

$$\ln k'_I = \ln k'_{I\infty} - E/RT ,$$

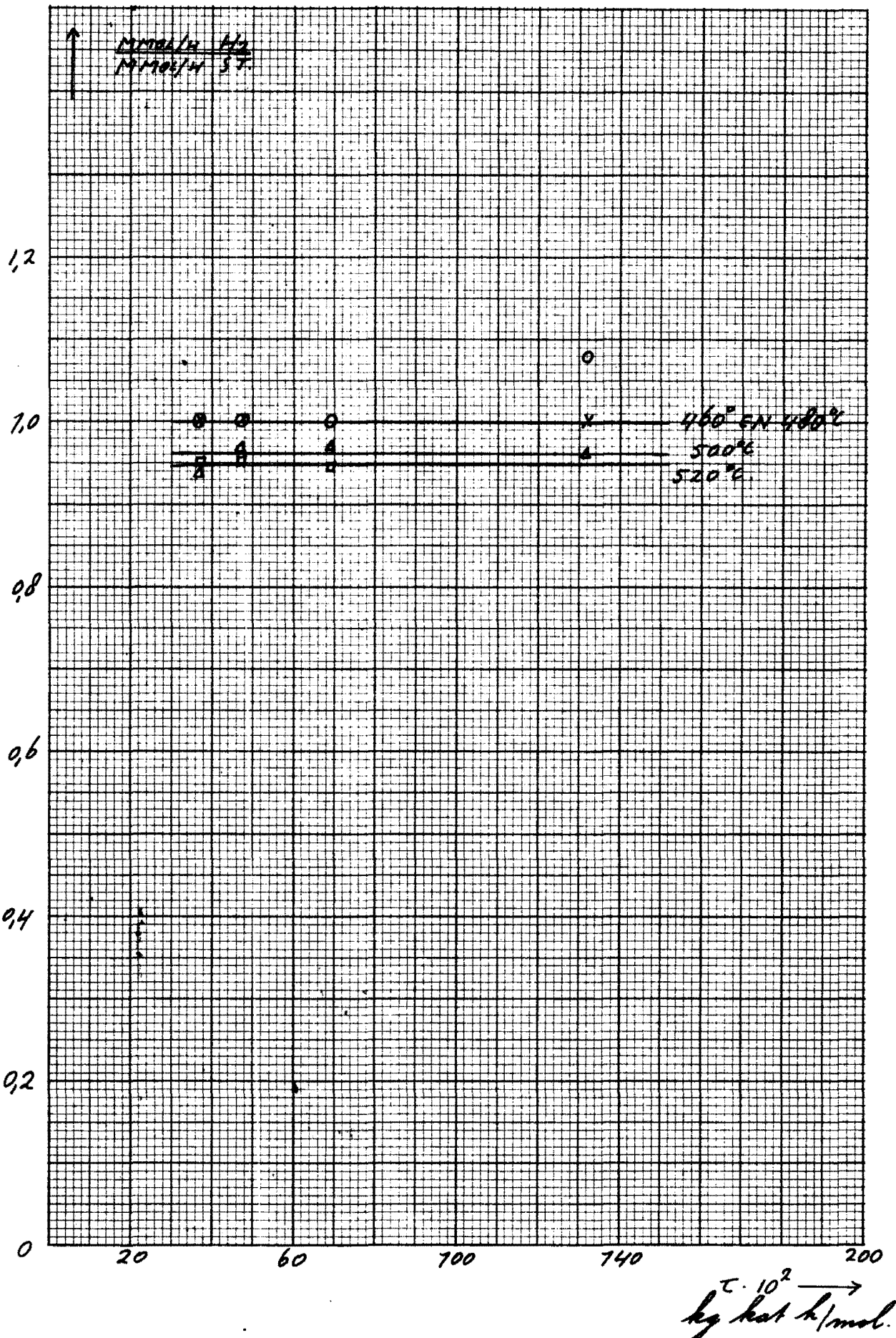
dan kan uit grafiek 9.5. de activeringsenergie  $E$  worden berekend.

Hiervoor wordt berekend :  $E_{act.} = 33 \text{ kcal/mol.}$



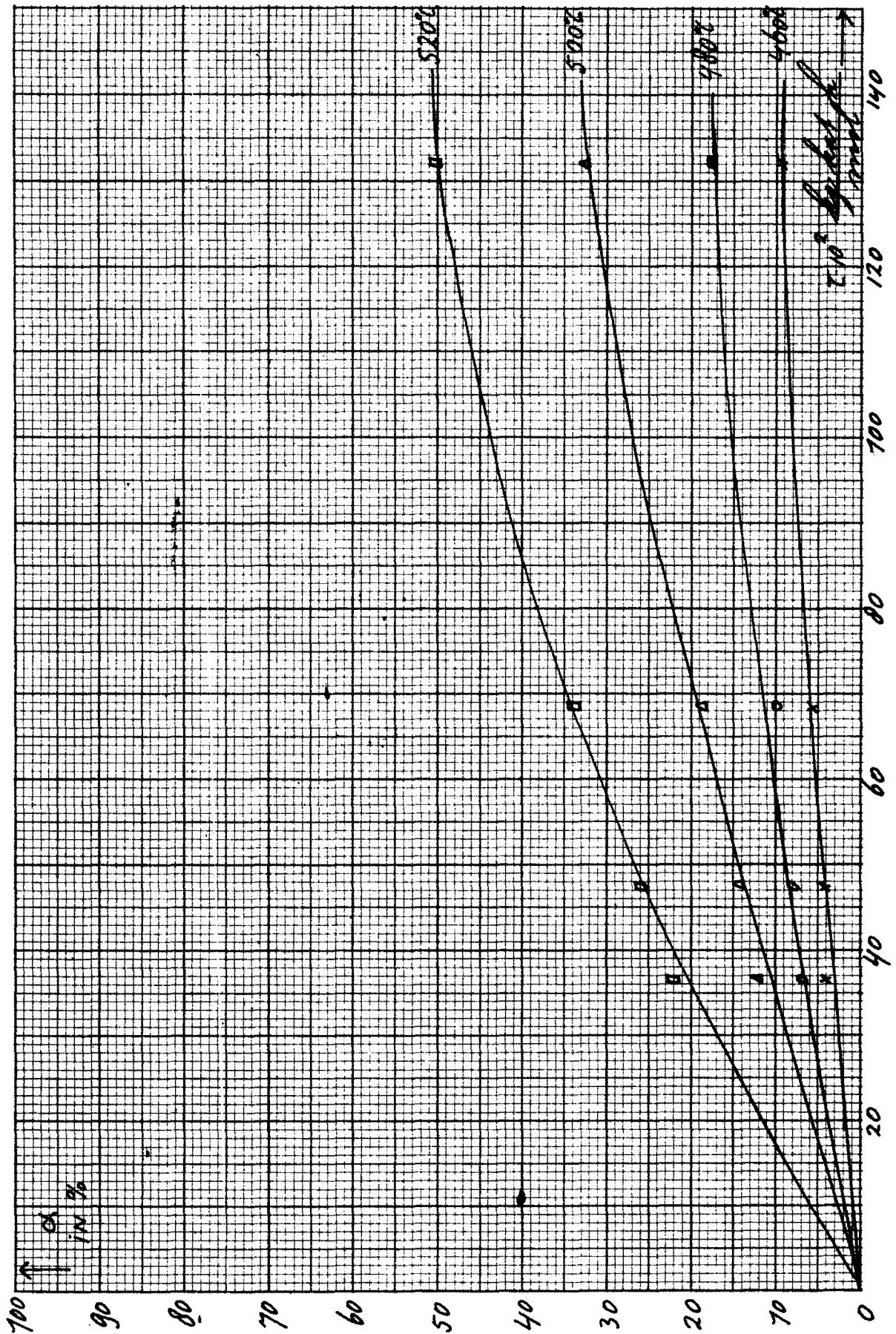
Algemene verloop van conv., produktiviteiten en selectiviteiten als functie van  $\tau$ .  
 De produktiviteiten van benzeen en toluen zijn vermenigvuldigd met een factor 10.

grafiek 9.1.



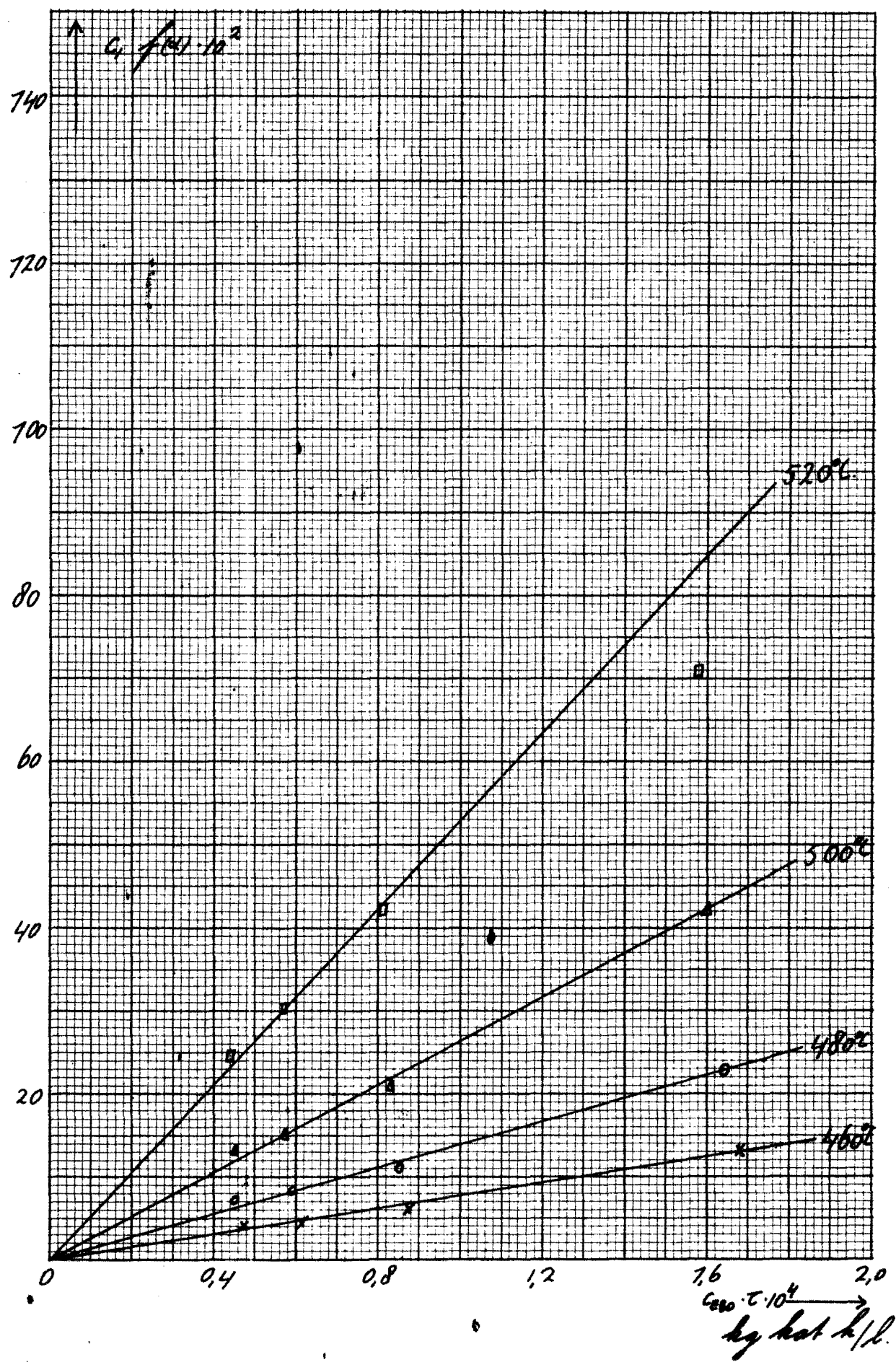
Hooveelheden H<sub>2</sub> en styreen, op verschillende G.L.C.'s geanalyseerd, als functie van de verblijftijd  $\tau$ , bij verschillende temperaturen van de reaktor.

grafiek  
9.2.



Conversie  $\alpha$  als functie van de verblijftijd  $\tau$  bij verschillende temperaturen van de reaktor.

grafiek 9.3.

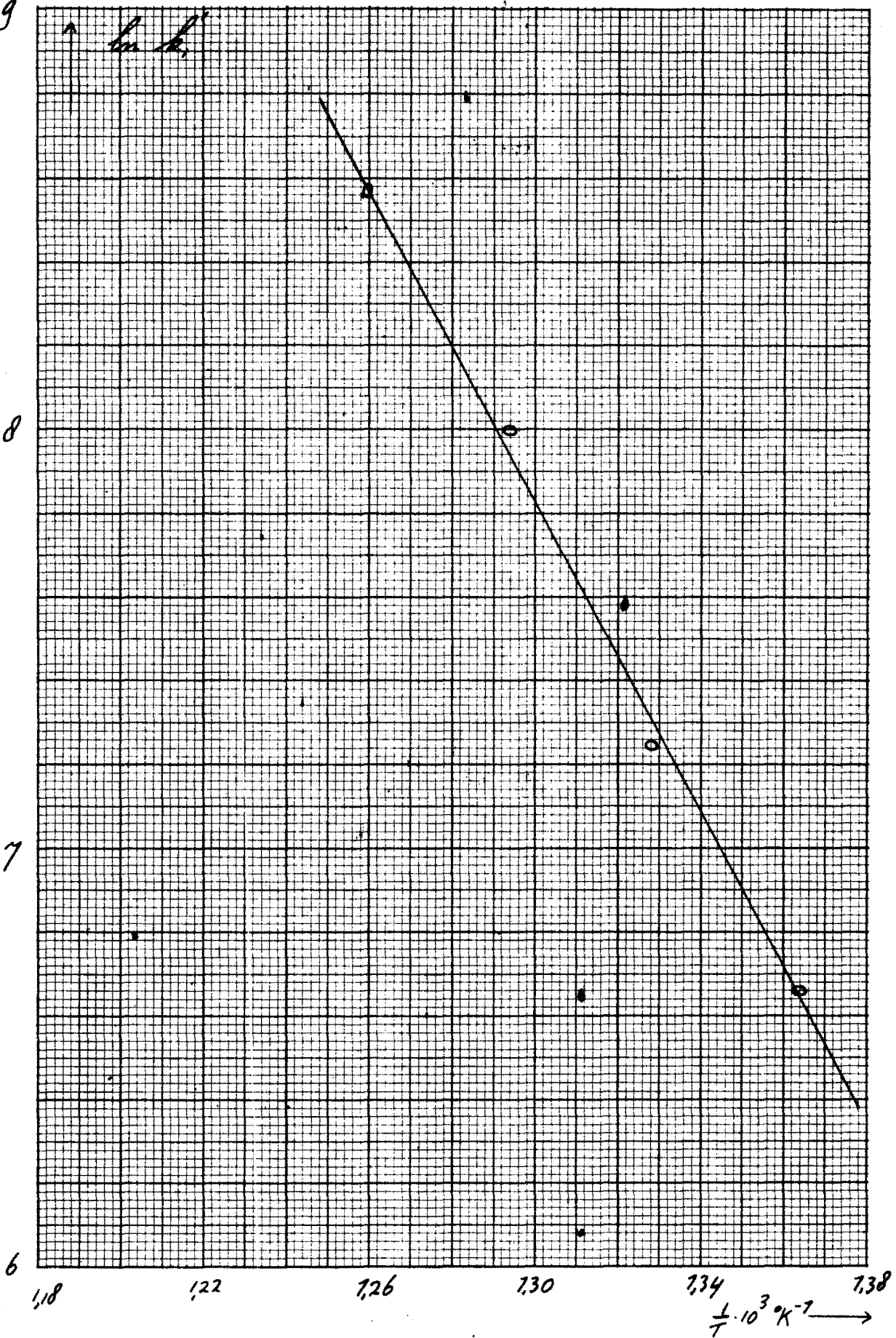


$C_1 \times f(\alpha)$  als functie van  $C_{EBO} \times \tau$ , bij verschillende temperaturen van de reaktor.  
 De helling komt overeen met  $k_i'$ .  
 Volgens formule (i) in par. 8.1.

grafiek  
 9.4.



9



Arrhenius-plot voor de reactie bij temperaturen van 460°C tot 520°C.  
 $E_{act.} = 33 \text{ kcal/mol.}$

grafiek  
9.5.

### 9.2. Bespreking meetresultaten.

Uit grafiek 9.2. blijkt dat de analyse van styreen en waterstof vrij nauwkeurig is. Dat de rechte in deze grafiek bij hogere temperaturen gaat afwijken van de waarde 1, wordt veroorzaakt door de nevenreacties, waarbij waterstof wordt gebruikt als uitgangsprodukt.

Uit de grafieken 9.4 en 9.5 blijkt, dat het aangenomen reactie model, onder de omstandigheden waaronder de reactie werd uitgevoerd, een redelijke beschrijving geeft hiervan.

In grafiek 9.4 bestaat echter de tendens dat de punten bij hogere temperaturen niet meer op een rechte lijn liggen. Dit is in overeenstemming met de metingen en de thermodynamische berekeningen, waarin bleek dat bij hogere temperaturen, de nevenreacties een grotere rol gaan spelen. De conversie die in het reactiemodel als splitsingsgraad voor de hoofdreactie wordt gebruikt, is echter berekend als de totale omzetting van ethylbenzeen. Dit veroorzaakt de afwijkingen t.o.v. de rechten in grafiek 9.4.

### 9.3. Conclusies.

Uit de experimenten, die werden uitgevoerd om de kinetiek van de reactie te leren kennen, kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

a In de gereduceerde toestand is  $UO_{2,9}$  een stabiele katalysator voor de omzetting van ethylbenzeen in styreen.

Bij experimenten bij temperaturen hoger dan  $520^{\circ}C$ , moet echter rekening worden gehouden met koolafzetting op de katalysator, door thermische ontleding van ethylbenzeen.

b Het reactiemodel, zoals beschreven in par. 8.2., geeft een goede beschrijving van de kinetiek van het bestudeerde proces.

### 9.4. Suggesties voor verder onderzoek.

a Om te controleren in hoeverre het aangenomen reactiemodel geldig is, is het wenselijk om ook de concentratie van ethylbenzeen in de voeding te veranderen, bij gelijkblijvende verblijftijd.

b Het is wenselijk om de evenwichtsconstanten voor de adsorptie-evenwichten van ethylbenzeen en styreen, respectievelijk  $K_{EB}$

en  $K_{ST}$ , te bepalen. Hiermee kan dan een meer algemeen model

voor de reactie worden gegeven.

Tevens kan dan de werkelijke reactieconstante  $k_1$  worden berekend.

Dit laatste kan gebeuren in een differentiële reaktor, waarin wordt gewerkt met zeer kleine omzettingen van ethylbenzeen.

c Verder is het gewenst om ook experimenten te doen bij temperaturen hoger dan 520°C.

Bij deze temperaturen worden de omzettingen nml. aanzienlijk groter.

Een moeilijkheid hierbij vormt uiteraard de koolafzetting op de katalysator. Dit probleem kan worden opgevangen door stoom aan de voeding toe te voegen. Hierdoor zal de koolstof op de katalysator verbranden, zodat de activiteit hiervan behouden blijft.

Bij deze experimenten dienen uiteraard ook de nevenreacties in de berekening van de conversie te worden betrokken.

d Tevens zal er in dit stadium een vergelijkend onderzoek nodig zijn van het  $CO_2$  met industriële katalysatoren.

Hieruit kan dan een verantwoorde keuze gedaan worden m.b.t. de katalysator, die in de toekomst voor het onderzoek zal worden gebruikt.

10.     LITERATUUR.

- 1 W.Trienekens. Afstudeerverslag T.H.E. Maart 1971.
- 2 J.van Heugten.     ,,     ,,     Januari 1972.
- 3 R.R.Wenner en E.C.Dybal. Chem.Eng.Progr. 44 ,275 (1948).
- 4 S.Carrá en L.Forni. Ind.Eng.Process.Design and Development Vol 4.No.3 ,1965, Pag.281.
- 5 L.Forni en A.Valerio. Ind.Eng.Chem.Process Des. and Dev. Vol.10. No.4 ,1971 ,Pag.552.
- 6 A.Jonker. Practicumverslag T.H.E. Juni 1972.
- 7 M. van de Weijer. Practicumverslag T.H.E. Juni 1971.
- 8 F.Feigl. Spot Tests in Anorgaganic Analysis.Elsevier (1951) p.76.
- 9 R.P.Elliot, Ph.D. Constitution of Binary Alloys. First Supplement Pag.186.
- 10 W.Heeren. Practicumverslag T.H.E. Mei 1972.
- 11 J.J.Katz and M.Gruen. J.Amer.Soc. Vol.71 ,Pag.2111 ,(1949).
- 12 Th.Sampers. Practicumverslag T.H.E. Juni 1972.
- 13 Handbook of Chemistry and Physics Ed.47. Pag. A-188.No.98.
- 14 Landolt Börnstein 2. Band 4.
- 15 R.Wenner. Chem.Eng.Progr. Vol.44. (1948), Pag. 275.

Bijlage I

Analysegegevens koolwaterstoffen.

<u>I</u> kolom	lengte	1 m.
	diameter	1/8 inch.
drager		Gaschrom Q.
stationaire fase		P.E.G.A. (polyethyleen-glycoladipaat) 20%.
kolomtemperatuur		150°C.
detectortemperatuur		250°C.
gasflow N <sub>2</sub>		30 ml/min ; 1,2 atm.
gasflow H <sub>2</sub>		20 ml/min ; 0,5 atm.
gasflow lucht		400 ml/min ; 1 atm.

<u>2</u>	Ijcfactoren betrokken op ethylbenzeen	Retentietijd	
	Styreen	1,02	100 sec.
	Ethylbenzeen	1,00 (per def.)	65 , , ,
	Benzeen	1,00	35 , , ,

Analysegegevens CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>.

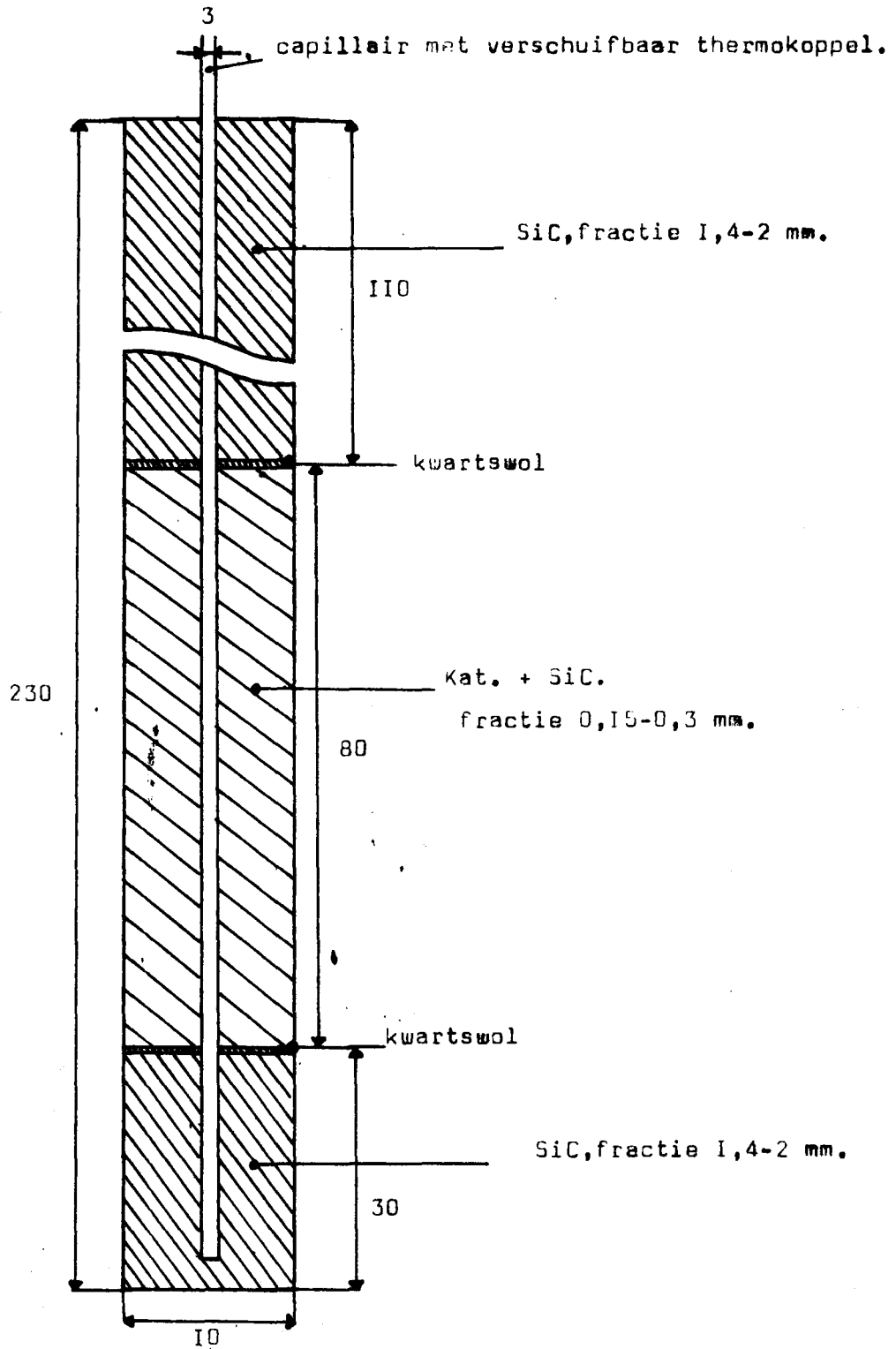
<u>I</u> kolom	lengte	20 cm.
	diameter	1/4 inch.
stationaire fase		aktieve kool.
detector		katharometer.
brugstroom		150 mA.
temperatuur kolom		60°C.
„ injectiekraan		40°C.
gasflow N <sub>2</sub>		50 ml/min .

Retentietijden.

H <sub>2</sub>	20 sec.
CO <sub>2</sub>	55 , , ,

Bijlage 2

Het katalysatorbed. in de reaktor.



Bijlage 3

Berekening van een proef met  $\text{Bi}_2\text{UO}_6$  als katalysator.

Als reactieproducten werden gevormd:  
styreen, benzeen, kooldioxide, water en waterstof.

Stel er wordt gedoseerd:  $2,5 \text{ l/h N}_2 = 103 \text{ mmol/h}$   
en  $0,76 \text{ mmol/h EB}$ .

Uit de reaktor komt tijdens de proef:  $103 \text{ mmol/h N}_2$

a	,,	ST.
b	,,	B
c	,,	EB
d	,,	$\text{CO}_2$
e	,,	$\text{H}_2\text{O}$
f	,,	$\text{H}_2$ .

Via de bypass komt bij de G.L.C., bij het nemen van de zgn. standaard EB-pieken:  $103 + 0,76 = 103,76 \text{ mmol/h}$ .  
Tijdens de proef wordt dit:  $103+a+b+c+d+e+f \text{ mmol/h}$ .  
Wil men het aantal mmol/h produkt berekenen door het betreffende piekoppervlak te vergelijken met het standaardpiekoppervlak, dan moet dit uiteraard gebeuren onder dezelfde condities. Het piekoppervlak van de produkten moet dus worden gecorrigeerd voor de verdunning van de produkten tijdens de proef. Dit kan gebeuren door het piekoppervlak te vermenigvuldigen met de verdunningsfactor F, die is gedefinieerd als:

$$F = \frac{103+a+b+c+d+f+e}{103,76}$$

Achter G.L.C. 1 worden de koolwaterstoffen en  $\text{H}_2\text{O}$  opgevangen, zodat bij G.L.C. 2 nog slechts een mengsel van  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2$  overblijft. Uit de piekoppervlakken van  $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2$  worden via ijkgrafieken direkt de percentages van deze produkten in de gasstroom gemeten.

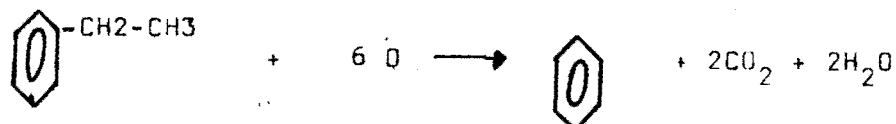
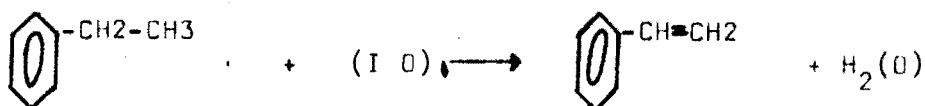
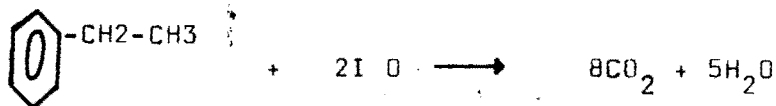
Stel het  $\text{CO}_2$ -percentage = p en het  $\text{H}_2$ -percentage = q.

Dan kan d direkt worden berekend uit:

$$d = \frac{p}{100-p-q} \cdot 103 \text{ mmol/h CO}_2$$

Op dezelfde wijze kan f worden berekend.

Als men voor de optredende reacties de volgende vergelijkingen aanneemt:



dan geldt voor het aantal mmol/h H<sub>2</sub>O dat ontstaat:

$$e = a + 2b + (5d - 10b)/8 - f \quad (1).$$

Stel : opp.EB-piek gemeten door dosering via bypass = Aebo  
 opp.EB-piek ,, tijdens proef = Aeb  
 opp.ST-piek ,, ,, ,, = Ast  
 opp.B -piek ,, ,, ,, = Ab } — chromatogram van de reactieprodukten

Dan kan a, b en c als volgt worden berekend:

$$a = \frac{103+a+b+c+d+f+e}{103,76} \times \frac{A_{st}}{A_{ebo}} \times \frac{\text{Mol.gew.EB}}{\text{Mol.gew.ST}} \times 1,02 \times 0,76 \text{ mmol/h} \quad (2)$$

Hierin is : 1,02 = ijkfactor van ST. t.o.v. EB., op gewichtsbasis.

Overeenkomstig geldt voor b en c:

$$b = F \times \frac{A_b}{A_{ebo}} \times \frac{\text{Mol.gew.EB}}{\text{Mol.gew.B}} \times 1,00 \times 0,76 \text{ mmol/h} \quad (3)$$

$$c = F \times \frac{A_{eb}}{A_{ebo}} \times 0,76 \text{ mmol/h} \quad (4)$$

In het computerprogramma worden hiervoor echter andere uitdrukkingen gebruikt.

De factor  $\frac{A_{st}}{A_{ebo}} \times \frac{\text{Mol.gew.EB}}{\text{Mol.gew.ST}} \times 1,02$  wordt in vergelijking (2)

vervangen door de termen:

$$\frac{h_{st}}{h_{ebo}} \times f_{corr.}$$

Hierin is: h<sub>st</sub> = de hoogte van de styreen-piek  
 h<sub>ebo</sub> = ,, ,, ,, ,, "blanco"EB-piek



$f_{corr.}$  = verzamelfactor voor het produkt van de ijkfactor, verhouding van Mol.gewichten en verhouding van de breedten van de pieken.

Hetzelfde geldt voor de vergelijkingen (3) en (4).

De breedte van de pieken was steeds constant zodat slechts de hoogte diende te worden gemeten.

Om de grootheden a,b,c te bepalen is het dus noodzakelijk om de verdunningsfactor F te kennen, waarin deze grootheden ook reeds voorkomen.

F wordt nu in eerste instantie benaderd door te stellen:

$$F_0 = \frac{103 + 1,5 d}{103,76}$$

De computer berekent dan met deze  $F_0$  de waarden voor a,b,c en e.

Vervolgens bepaalt hij een hierbij horende waarde van F en weer opnieuw a,b,c en e.

Dit iteratieproces gaat zo lang door totdat geldt:

$$|F_{n+1} - F_n| < 0,001.$$

Met de dan berekende waarden voor a,b,c,d,e en f kunnen de totale conversie, de produktiviteiten en selectiviteiten tot styreen en benzaen, de totale koolstofbalans en de reductiegraad van de katalysator worden berekend.

Voor een kloppende koolstofbalans moet de volgende vergelijking gelden:

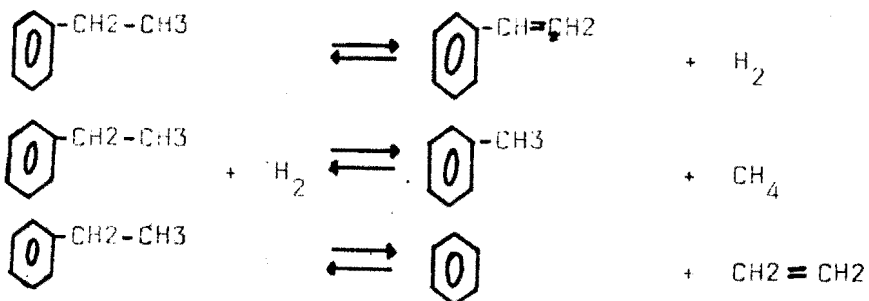
$$0,76 = (8a + 8c + 6b + d)/8.$$

Het computerprogramma is weergegeven in bijlage 4.

Berekening van een proef met  $UO_{2,9}$  als katalysator.

Deze katalysator werd gebruikt in de gereduceerde toestand, zodat in bovenstaande berekeningswijze de grootheden voor  $CO_2$  en  $H_2O$  vervallen.

Het principe van de berekening blijft echter gehandhaafd. Er wordt uitgegaan van de volgende reactievergelijkingen:



Tolueen, methaan en etheen worden dus als reactieprodukten in de berekeningen opgenomen.

Hiervoor geldt:  $T = F \times f_{corr.} \times 0,76.$

De ijkfactor voor tolueen = 1.

$CH_4 = T, C_2H_4 = B.$

De berekeningen werden uitgevoerd met het Philips P9200 reken-systeem. Het programma hiervoor is weergegeven in bijlage 6.

```

1 BEGIN INTCGR J,PROEFNR,T;
2 REAL B,EB,EBO,ST,EBO,N2,CORRB,CORRST,GBI2UO6,T,PCO2,CO2,RH2,H2,CO2,E,ST,EB,H2O,H2,EO,F1,PB,PST,CONV,TOT,SELB,SELST,PAEW,T1,TOTO2T1,O2T1,
2,TOTO2,PO2WEG;
3 PROCEDURE PAGEHEAD;
4 BEGIN PRINTTEXT(
5 T PCO2 RH2 B EB ST MMOLB MMOLST MMOLCO2 MMOLH2 CONV PB PST SELB SELST TOTMOL PAEW PO2WEG
6 NLCR; END PAGEHEAD;
7 LEZEN1: J:=1;EBO:=READ;N2:=READ;CORRB:=READ;CORRST:=READ;
8 LEZEN1:NLCR:NLCR:NLCR:PROEFNR:=READ;PRINTTEXT(⟨PROEFNR⟩);ABSEIXT(6,0,PROEFNR);NLCR:T:=READ;PRINTTEXT(⟨T⟩);ABSEIXT(3,0,T);
9 GBI2UO6:=READ;PRINTTEXT(⟨GBI2UO6⟩);ABSEIXT(2,2,GBI2UO6);NLCR:NLCR:EBO:=READ;PRINTTEXT(⟨EBO⟩);ABSEIXT(3,1,EBO);
10 PRINTTEXT(⟨MMOL/H ETHYLBENZEN⟩);ABSEIXT(3,3,EBO); PRINTTEXT(⟨MMOL/H STIKSTOF⟩);ABSEIXT(4,2,N2);NLCR;
11 PRINTTEXT(⟨CORRB⟩);ABSEIXT(1,3,CORRB);PRINTTEXT(⟨CORRST⟩);ABSEIXT(1,3,CORRST);NLCR:NLCR;
12 IF J=1 THEN BEGIN PAGEHEAD; J:=0; END ELSE BEGIN NLCR; J:=J+1; NLCR; END ;T1:=0; TOTO2T1:=0; O2T1:=0;
13 LEZEN2: T:=READ; IF T=-1 THEN GOIQ LEZEN1;
14 IF T=-2 THEN GOIQ KLAAR;
15 IF T=-3 THEN BEGIN NEW PAGE; GOIQ LEZEN 3; END;

16 CO2:=READ;N2:=READ; E:=READ; ST:=READ;
17 IF CO2>15 THEN PCO2:=0.1 +CO2 *0.01733 ELSE PCO2:=CO2 * 0.0238;
18 RH2:=H2 * 0.0005541;
19 CO2:=(PCO2*N2)/(100-PCO2-RH2);N2:=(RH2*N2)/(100-PCO2-RH2); EO:=(N2+1.5*CO2)/(N2+EBO);
20 ITERATIE: B:=(EO*B+EBO*CORRB)/EBO;
21 ST:=(EO*ST+EBO*CORRST)/EBO;
22 EB:=(EO*EB+EBO)*EBO; H2O:=ST+2*B+(5*CO2-10*B)/8 -H2; F1:=(N2+CO2+H2O+H2+B+ST+EB)/(N2+EBO);
23 IF ABS(F1-EO)>0.001 THEN BEGIN E0:=F1; GOIQ ITERATIE; END;
24 PB:=100*H/E0; PST:=100*ST/EBO; CONV:=100*(1-(EB/EBO)); SELB:=100*PB/CONV; SELST:=100*PST/CONV;
25 TOT:=18*ST+6*EB-6*B+CO2/8; PAEW:=((EBO-TOT)*100)/EBO;
26 IF (CO2-2*B)>0 THEN O2:=3+ (ST-H2)/2 + (10.5*CO2 - 21*B)/8 ELSE
27 O2:= 3+B + (ST - H2)/2; TOTO2:=(T-1)*(O2+O2T1)/120)+(TOTO2T1);
28 PO2WEG:=(TOTO2/(GBI2UO6*3000/750))*100;
29 TOTO2T1:=TOTO2; T1:=T; O2T1:=O2; NLCR;
30 ABSEIXT(3,2,T);ABSEIXT(1,3,PCO2);ABSEIXT(1,4,RH2);ABSEIXT(3,1,B);ABSEIXT(3,1,EB);ABSEIXT(3,1,ST);
31 ABSEIXT(4,3,B);ABSEIXT(1,3,ST);ABSEIXT(2,3,CO2);ABSEIXT(1,4,H2);ABSEIXT(5,2,CONV);ABSEIXT(2,2,EB);
32 ABSEIXT(2,2,PST);ABSEIXT(4,2,SELB);ABSEIXT(3,2,SELST);ABSEIXT(2,2,TOT);EIXT(4,2,PAEW);ABSEIXT(6,2,PO2WEG);
33 LE LINE NUMBER= 60 THEN PAGEHEAD;
34 GOIQ LEZEN2
35 ; KLAAR: NLCR; PRINTTEXT (⟨KLAAR H2O EN PO2WEG GEBASEERD OP GEMETEN MOEVELMEDEN REACTIEPRODUCTEN ⟩);
36 END
37 PROEVD

```

Bijlage 5

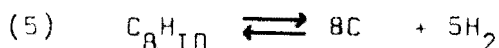
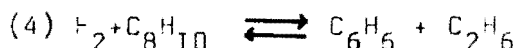
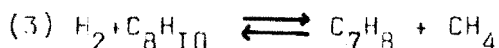
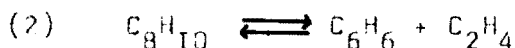
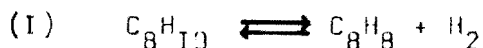
Mogelijke nevenreacties van ethylbenzeen en thermodynamische berekeningen hieraan.

Uit de serie experimenten met  $UO_{2,9}$  als katalysator, weergegeven in grafiek 7.1. bleek dat de produktie van styreen constant werd als de katalysator was gereduceerd. Het lag dus voor de hand om met deze gereduceerde katalysator de kinetiek van het proces te gaan bestuderen.

Uit de analyse van de verkregen produkten bleken als reaktieprodukten op te treden:

Styreen, Toluëen, Benzeen en Waterstof.

Uit deze gegevens konden de volgende mogelijke reakties worden opgesteld:



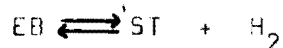
In een apart onderzoek naar de reaktieprodukten werden behalve de bovengenoemde produkten ook nog kleine hoeveelheden isopropylbenzeen en  $\alpha$ -methylstyreen aangetoond.

Deze twee produkten werden in het analysesysteem van de opstelling, weergegeven in fig. 2.1., niet aangetoond, evenals  $CH_4$

$C_2H_4$  en  $C_2H_6$ .

Om een inzicht te krijgen in de ligging van de evenwichten van bovengenoemde reakties, was het noodzakelijk om de evenwichtskonstanten  $K_p$  hiervan te berekenen.

De methode die hierbij werd toegepast wordt onderstaand weergegeven aan de hand van reaktie (1).



Bij evenwicht geldt de evenwichtsvoorwaarde  $\mu^* = 0$ .

Voor deze reaktie geldt dan:  $\mu_{EB}^T = \mu_{ST}^T + \mu_{H_2}^T$  (a).

Hierin is  $\mu^T$  de chemische potentiaal van de stof onder de omstandigheden waarbij het evenwicht optreedt.

Voor stof X geldt:  $\mu_x^T = \mu_x^{0,T} + RT \ln p_x^T$

waarin  $p_x$  = partiële druk van de betreffende component.

Gecombineerd met de evenwichtsvoorwaarde onder (a) levert dit op:

$$\mu_{H_2}^{0,T} + RT \ln p_{H_2}^T + \mu_{ST}^{0,T} + RT \ln p_{ST}^T - \mu_{EB}^{0,T} - RT \ln p_{EB}^T = 0 \quad (b)$$

$$\text{of } 10 \log \left( \frac{P_{H_2} P_{ST}}{P_{EB}} \right)_T = - \left( \frac{\mu_{H_2}^0 + \mu_{ST}^0 - \mu_{EB}^0}{2,303 RT} \right)_T \quad (c).$$

Voor  $K_p$  geldt:

$$K_p = \frac{P_{H_2} P_{ST}}{P_{EB}}$$

Gecombineerd met (c) wordt dit:

$$10 \log K_p = - \left( \frac{\mu_{H_2}^{0,T} + \mu_{ST}^{0,T} - \mu_{EB}^{0,T}}{2,303 RT} \right)_T \quad (d)$$

Algemeen geldt:  $\left( \frac{\mu^0}{T} \right)_T = \left( \frac{\mu^0}{T} \right)_{298} + \int_{298}^T \frac{d\left(\frac{\mu^0}{T}\right)}{dT} dT.$

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{\mu^0}{T} \right) = - \frac{\mu^0}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{d\mu^0}{dT} = - \frac{\mu^0}{T^2} - \frac{S^0}{T} = - \frac{\mu^0}{T^2} - \frac{I_3^0}{T^2} = - \frac{h^0}{T^2}$$

Dus geldt:  $\left( \frac{\mu^0}{T} \right)_T = \left( \frac{\mu^0}{T} \right)_{298} - \int_{298}^T \frac{h^0}{T^2} dT$

Dit resultaat ingevuld in (d) levert op:

$$\begin{aligned} 10 \log K_p &= - \left( \frac{\mu_{H_2}^0 + \mu_{ST}^0 - \mu_{EB}^0}{2,303 \times 1,98 \times 298} \right)_{298} + \frac{1}{2,303 \times 1,98} \int_{298}^T \frac{h^0}{T^2} dT \quad (e) \\ &= - \left( \frac{\mu_{H_2}^0 + \mu_{ST}^0 - \mu_{EB}^0}{2,303 \times 1,98 \times 298} \right)_{298} + A(T). \end{aligned}$$

Uit gegevens uit de lit.<sup>I4</sup> kan de term  $\left( \frac{\mu^0}{T} \right)_{298}$  direkt worden berekend.

Voor de term  $A(T)$  is het noodzakelijk dat  $h_T^0$  is gegeven.

Deze wordt als volgt bepaald.

Er geldt:

$$h_T^0 = h_{298}^0 + \int_{298}^T c_p dT$$

$h_{298}^0$ <sup>I4</sup> en  $c_p$ <sup>I5</sup> zijn bekend uit de literatuur.

( $c_p$  als functie van de temperatuur is weergegeven in de grafieken 8.1. en 8.2.)

Door grafische integratie kan nu  $h_T^0$  en dus ook  $h_T^0$  worden bepaald.

Door grafische integratie van  $\frac{h^0}{T^2}$ , weergegeven in de grafieken 8.3. en 8.4. kan de term  $A(T)$  worden bepaald.

Uit deze gegevens kan dan volgens vergelijking (e),  $10 \log K_p$  en dus  $K_p$  worden bepaald.

$10 \log K_p$  als functie van  $\frac{1}{T}$  is weergegeven in grafiek 8.5.

Het verband is rechtlijnig, dus kan bij elke gewenste temperatuur de bijbehorende  $K_p$  nauwkeurig worden bepaald.

Gegevens uit lit.14:

	B	EB	T	ST	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
$\Delta H_f^\circ$ in kcal/mol	19,82	7,12	11,95	35,32	-17,89	12,50	20,24
$\Delta G_f^\circ$ in kcal/mol	30,99	31,21	29,23	51,10	-12,14	16,28	-7,86

In bovenstaande en onderstaande tabellen worden de volgende grootheden gebruikt voor de aanduiding van de verschillende produkten:

- EB = ethylbenzeen
- B = benzeen
- T = toluen
- ST = styreen

M.b.v. deze gegevens zijn voor de diverse produkten en reacties de volgende tabellen berekend.

$h_T^\circ$  in kcal/mol.

*K	298	400	500	600	700	800	900
EB	7,12	10,77	15,28	20,56	26,50	32,97	39,89
T	11,95	14,91	18,16	22,98	27,89	33,26	39,01
B	19,82	22,18	25,17	28,70	32,68	37,03	41,68
ST	35,32	38,76	42,98	42,87	53,34	59,26	65,56
CH <sub>4</sub>	-17,89	-16,96	-15,93	-14,75	-13,43	-11,97	-10,41
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-20,24	-18,80	-17,08	-15,98	-12,82	-10,34	-7,66
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	12,50	13,69	15,10	16,73	18,51	20,47	22,55
H <sub>2</sub>	0	0,72	1,42	2,13	2,83	3,54	4,25
C	0	0,24	0,56	0,94	1,36	1,82	2,32

Voor de gegeven reacties geldt dan voor  $h_T^\circ$  (kcal/mol)

*K	298	400	500	600	700	800	900
(1)	28,20	28,71	29,12	29,44	29,67	29,83	29,92
(2)	25,20	25,10	24,99	24,86	24,69	24,53	24,34
(3)	-13,06	-13,54	-14,02	-14,46	-14,87	-15,22	-15,54
(4)	- 7,54	- 8,11	- 8,61	- 9,07	-9,47	-9,82	-10,12
(5)	- 7,12	- 5,25	- 3,70	- 2,39	-1,47	-0,71	- 0,08

M.b.v. deze tabel zijn de grafieken 8.3 en 8.4 gemaakt.

$$A(T) = \frac{I}{2,303 \times 1,98} \int_{298}^T \frac{h^0}{T^2} dT$$

*K	700	800	900
(1)	11,99	13,18	14,08
(2)	10,55	11,47	12,23
(3)	- 5,76	- 6,35	- 6,82
(4)	- 3,50	- 3,88	- 4,18
(5)	- 1,97	- 2,01	- 2,02

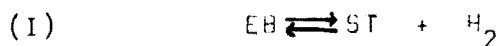
In de laatste tabel zijn voor de verschillende reacties gegeven  $\Delta G_{298}^0$  en  $^{10}\log K_p = - \frac{\Delta G_{298}^0}{2,303 \times 298 \times 1,98} + A(T)$  bij

verschillende temperaturen.

	$G_{298}^0$ kcal/mol	$^{10}\log K_p$		
		700	800	900 °K
(1)	19,89	-2,65	-1,46	-0,56
(2)	16,06	-1,32	-0,35	0,41
(3)	-14,12	4,64	4,04	3,57
(4)	- 8,08	2,45	2,07	1,77
(5)	-31,21	21,00	20,96	20,95

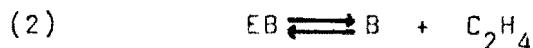
De  $^{10}\log K_p$  waarden komen overeen met de waarden zoals aangegeven in Lit. 15.

Voor de diverse reacties geldt nu:



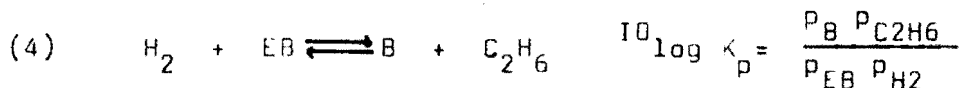
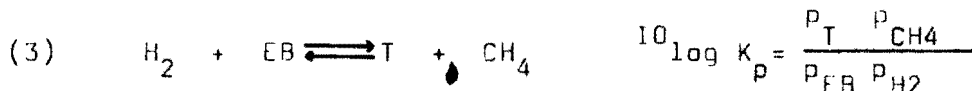
$$^{10}\log K_p = \frac{p_{ST} p_{H_2}}{p_{EB}}$$

$K_p$  neemt toe met de temperatuur. De reactie is dus endotherm.

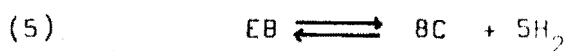


$$10 \log K_p = \frac{p_{\text{B}} p_{\text{C}_2\text{H}_4}}{p_{\text{EB}}}$$

$K_p$  neemt toe met de temperatuur. De reactie is endotherm.



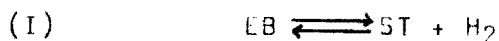
Voor (3) en (4) nemen de  $K_p$ 's af met de temperatuur.  
De reacties zijn dus endotherm.



$$10 \log K_p = \frac{p_{\text{H}_2}^5}{p_{\text{EB}}}$$

$K_p$  neemt iets af met de temperatuur. De reactie is endotherm.

Om een inzicht te krijgen in de ligging van de evenwichten, kan m.b.v. de  $K_p$ 's voor elk evenwicht de splitsingsgraad van het uitgangsprodukt of één der uitgangsprodukten worden bepaald. De aannamen in deze beschouwingen voor wat betreft de partiëlespanning en conversie van ethylbenzeen zijn overeenkomstig de werkelijke omstandigheden tijdens de experimenten.



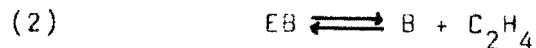
Stel  $p_{\text{EB}} = 0,01$  atm. vóór de reactie.

Stel bij evenwicht de splitsingsgraad gelijk aan  $\alpha$ .

Dan geldt:

$$10 \log K_p = \frac{p_{\text{ST}} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{EB}}} = \frac{(0,01)^2 \alpha^2}{(1-\alpha) \times 0,01} = 2,65 \text{ bij } 700^\circ\text{K}$$

Hieruit volgt voor $\alpha$	: 700°K	$\alpha = 0,37$
	800°K	$\alpha = 0,81$
	900°K	$\alpha = 0,97$



Stel  $p_{\text{EB}} = 0,01$  atm. vóór de reactie.

Bij 50% conversie geldt dan:  $p_{\text{EB}} = 0,005$  atm.

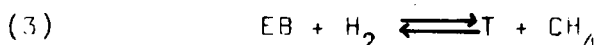
Stel de splitsingsgraad voor dit evenwicht gelijk aan  $\beta$ .  
Dan geldt:

$$10 \log K_p = \frac{p_B p_{C_2H_4}}{p_{EB}} = \frac{(\beta \cdot 0,005)^2}{(1-\beta) \times 0,005} = -1,32 \text{ bij } 700^\circ K$$

Hieruit volgt voor  $\beta$  :

700°K	$\beta = 0,91$
800°K	$\beta = 0,99$
900°K	$\beta = 0,998$

Deze beschouwing gaat dus uit van reactie (2) als nevenreactie waarbij het evenwicht zich veel langzamer instelt dan bij reactie (I). Dit is overeenkomstig de meetresultaten. Bij de experimenten werd benzeen slechts in kleine hoeveelheden gevormd.

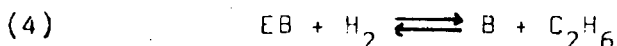


Stel de splitsingsgraad gelijk aan  $\gamma$ .  
Bij evenwicht geldt:

$$10 \log K_p = \frac{p_T p_{CH_4}}{p_{EB} p_{H_2}} = \frac{\gamma^2}{(1-\gamma)^2} = 4,68 \text{ bij } 700^\circ K$$

Hieruit volgt voor  $\gamma$  :

700°K	$\gamma \approx 1$
800°K	$\gamma \approx 1$
900°K	$\gamma = 0,98$

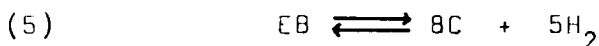


Stel de splitsingsgraad gelijk aan  $\delta$ .  
Bij evenwicht geldt:

$$10 \log K_p = \frac{p_B p_{C_2H_6}}{p_{EB} p_{H_2}} = \frac{\delta^2}{(1-\delta)^2} = 2,43 \text{ bij } 700^\circ K$$

Hieruit volgt voor  $\delta$  :

700°K	$\delta = 0,94$
800°K	$\delta = 0,92$
900°K	$\delta = 0,88$



Stel de splitsingsgraad gelijk aan  $w$ .  
Bij evenwicht geldt:

$$10 \log K_p = \frac{p_{H_2}^5}{p_{EB}} = \frac{(5w)^5 p_{EB}^5}{(1-w) p_{EB}} = 21 \text{ bij } 700^\circ K$$

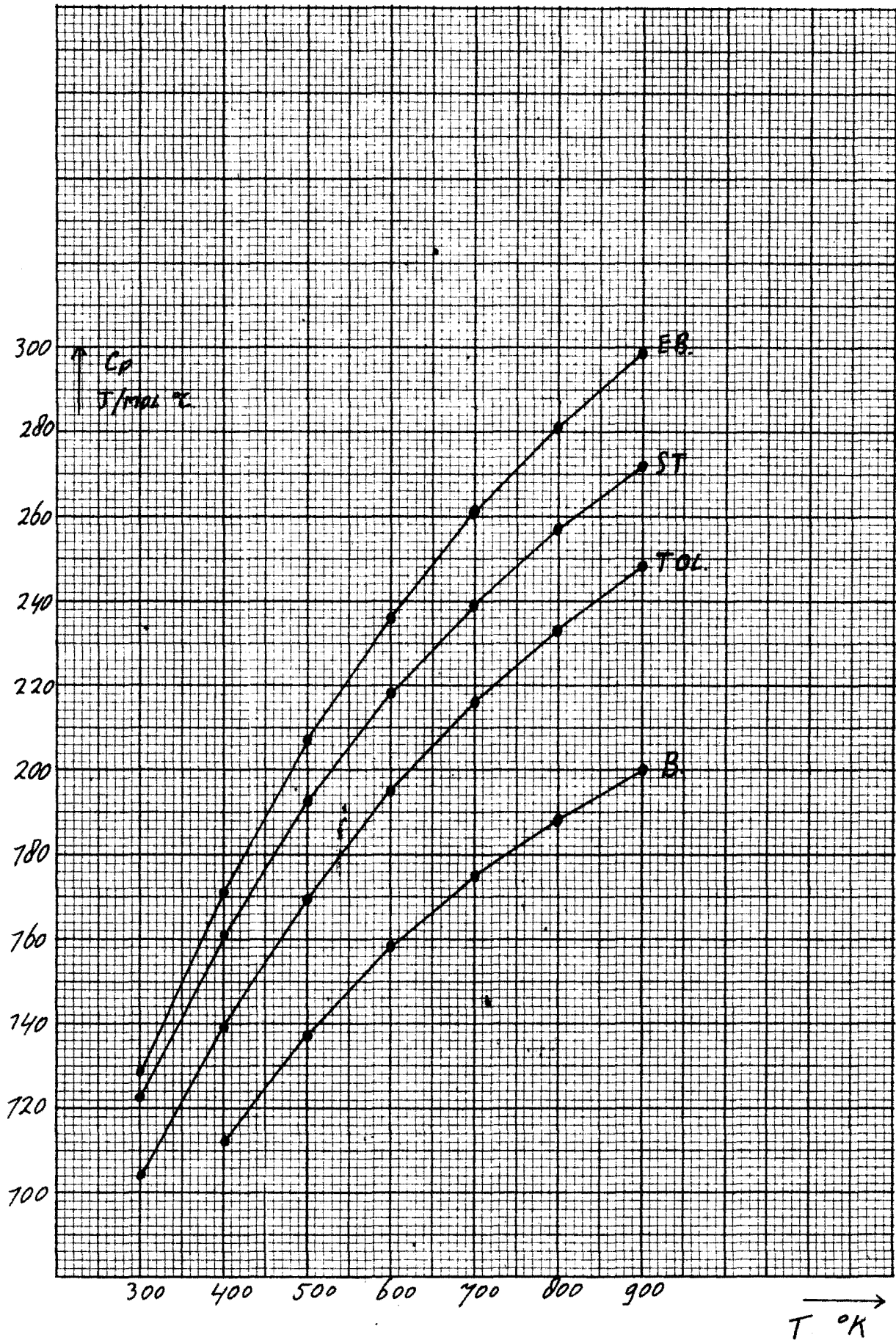
Stel  $p_{EB} = 0,005 \text{ atm.}$  bij 50% conversie van de hoofdreactie.

$$\frac{(5w)^5 (5 \times 10^{-3})^4}{(1-w)} = 10^{21}$$

$$w^5 \times 5^9 \times 10^{-2} = (1-w) 10^{21}$$

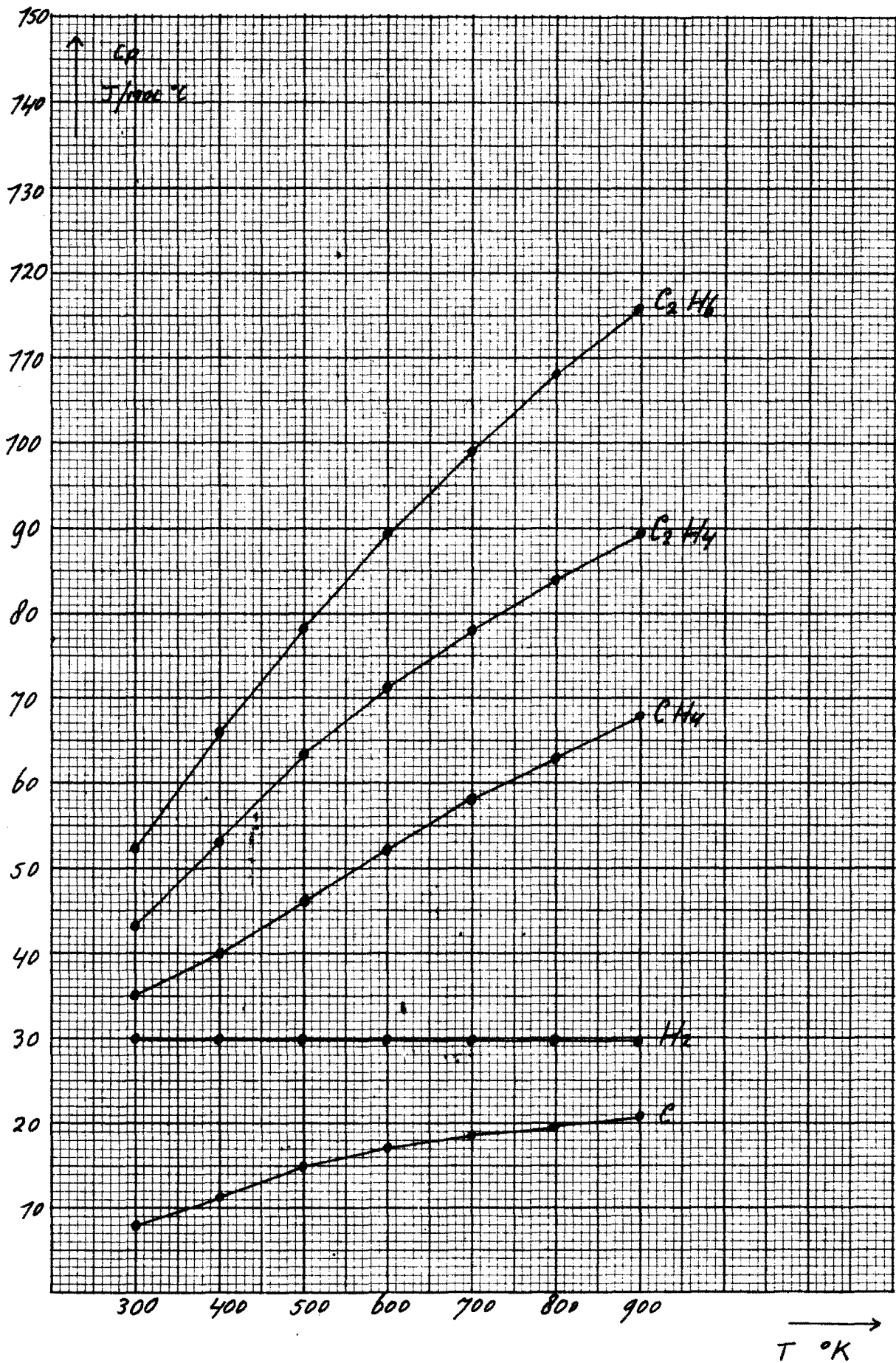
$$\frac{w^5}{2^9 \times 10^{24}} = 1-w \longrightarrow w \approx 1$$





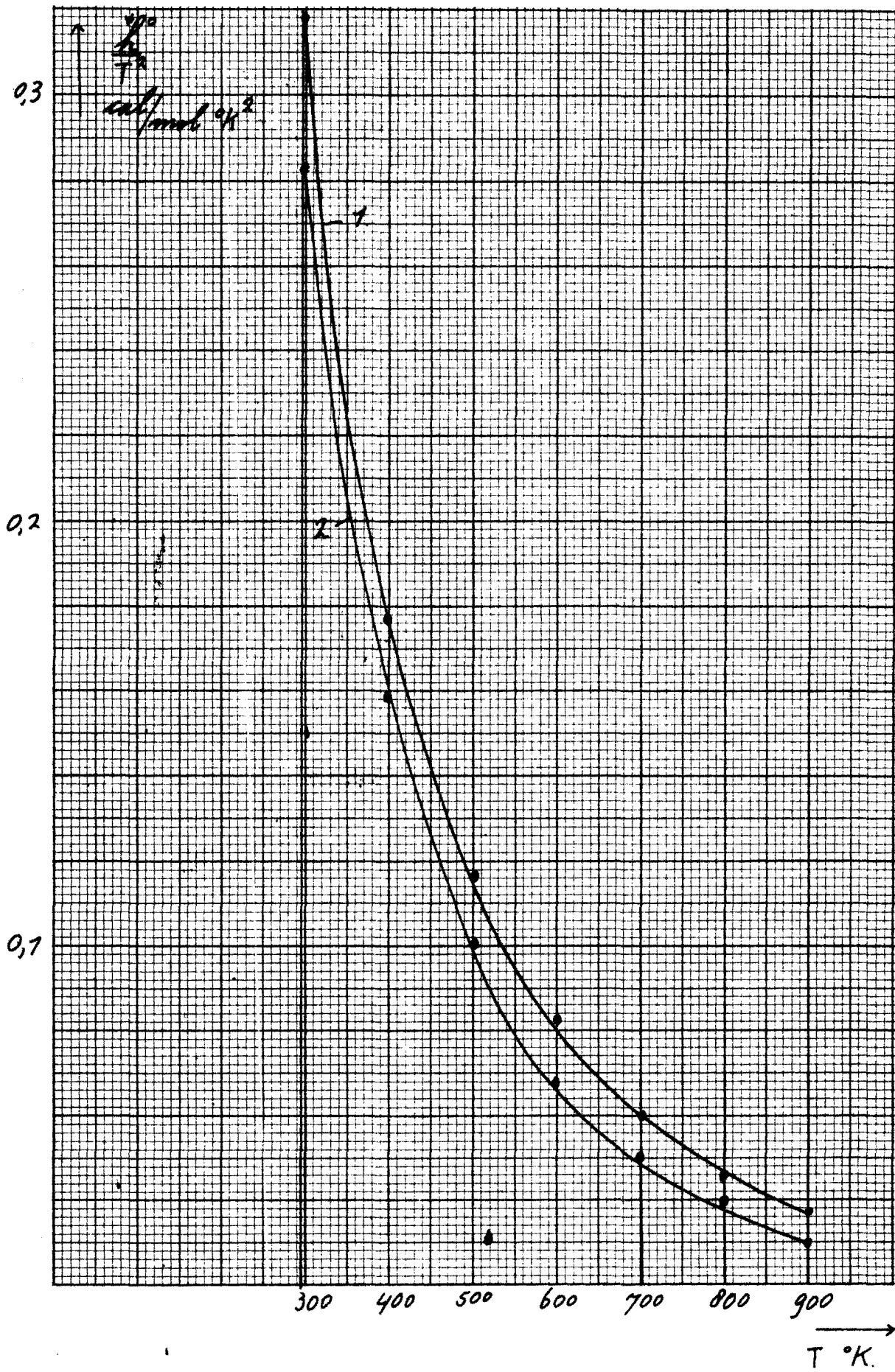
Soortelijke warmte  $C_p$  als functie van de temperatuur.

grafiek 8.1.



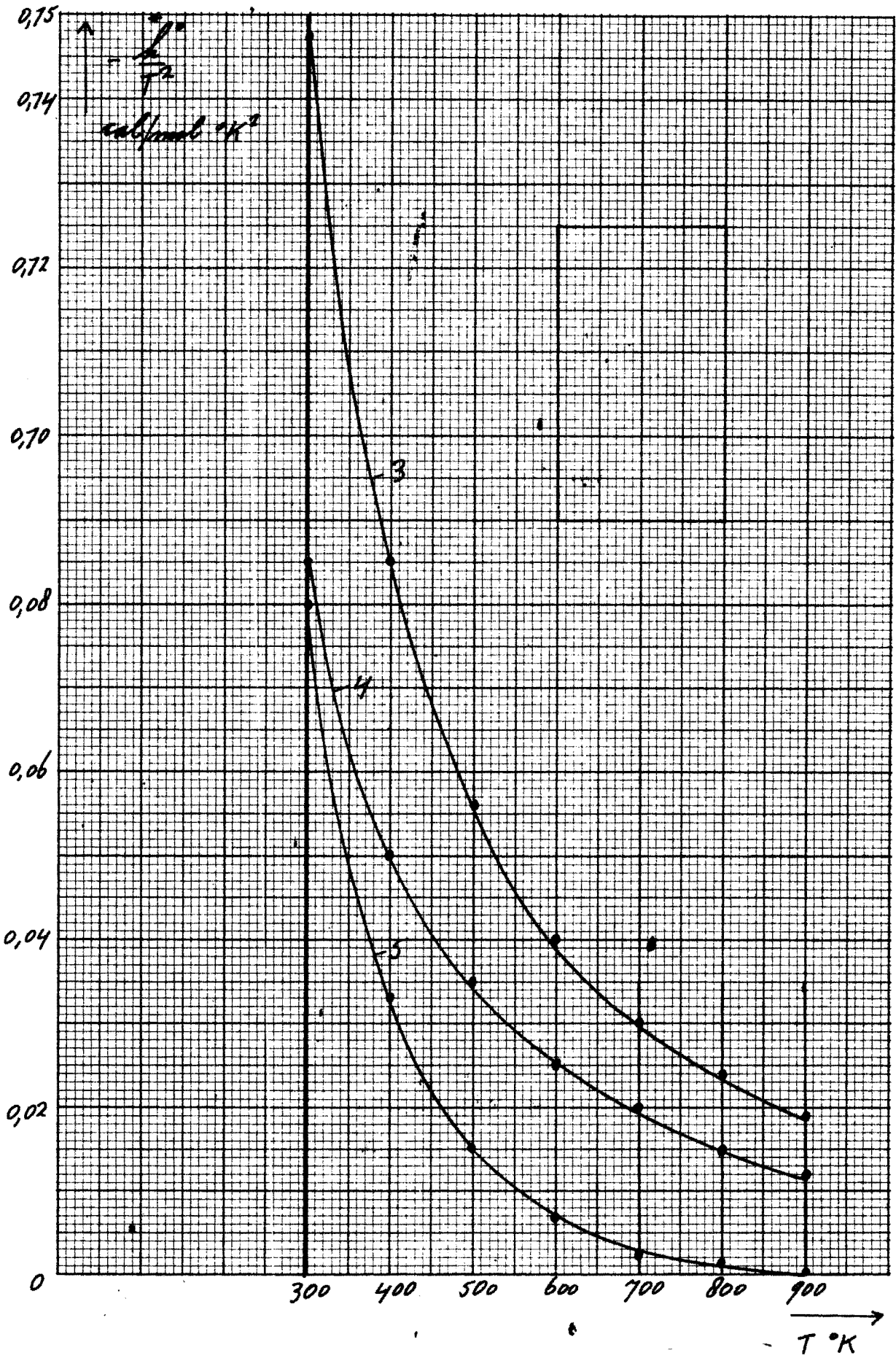
Soortelijke warmte  $C_p$  als functie van de temperatuur.

grafiek 8.2.



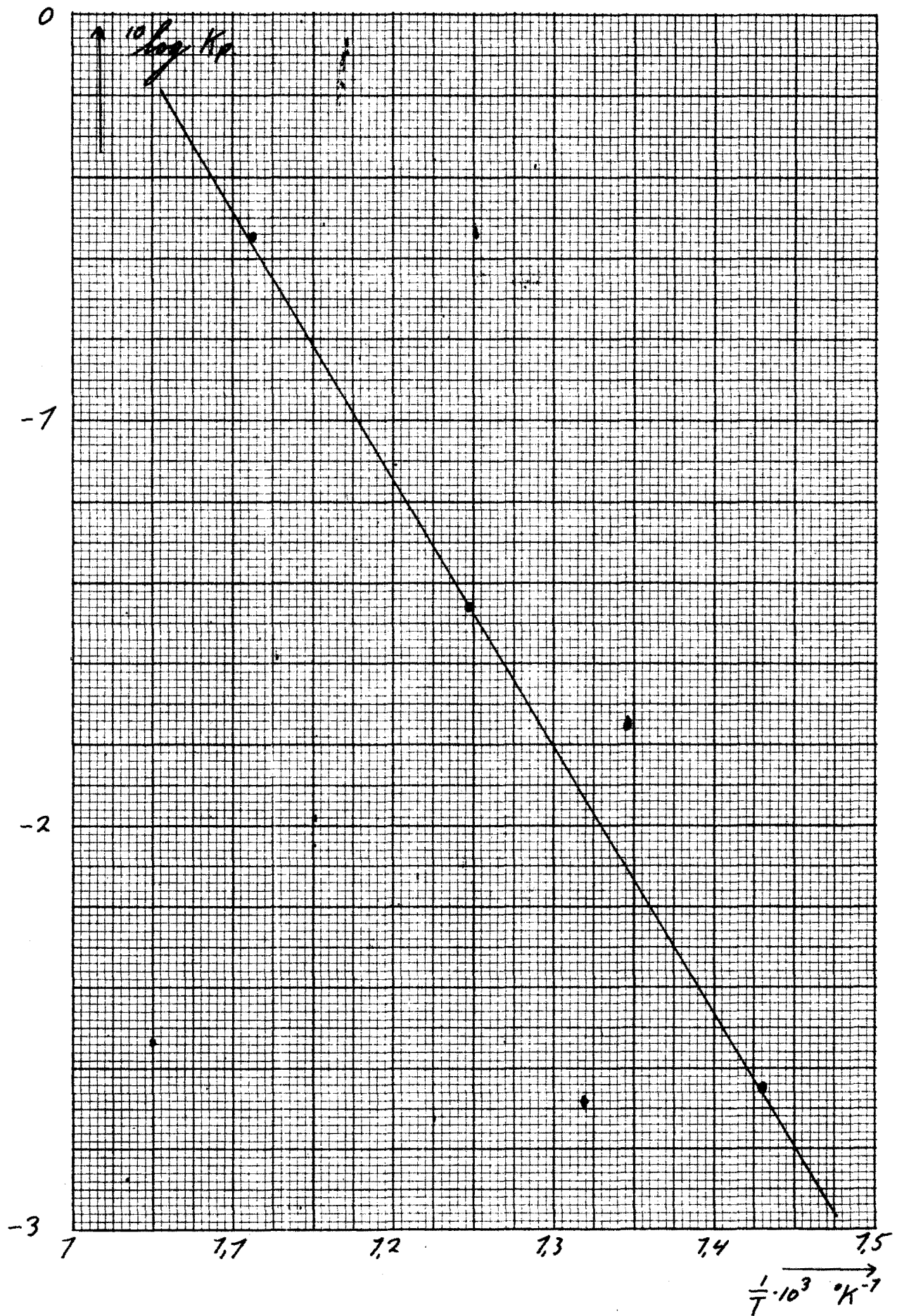
Reactieënthalpie  $h^0$  gedeeld door  $T_{\text{emp.}}^2$   
als functie van de  $T$  temperatuur.

grafiek  
8.3.



Reactieenthalpie  $h_T^0$  gedeeld door  $Temp.^2$   
als functie van de temperatuur.

grafiek  
8.4.



Evenwichtsconstante  $K_p$  als functie van de temperatuur.

grafiek 8.5.

## BIJLAGE 6

Berekening conversie, productiviteiten en selectiviteiten.

LIST

```

0010 'BEGIN' 'INTEGER' J, PRØEFNR, T;
0020 'REAL' BØ, EBØ, EBØØ, STØ, EBØØØ, N2, CØRKB, CØRKST, GKAT, TØ, PH2,
0030 B, ST, EB, H2, FØ, F1, PB, PST, CØNV, TØT, SELB, SELST, PAFW,
0040 TØLØ, CØRKTØL, TØL, PTØL, SELTØL, HØØGTEH2, CH4, C2H4;
0050 'PROCEDURE' PAGEHEAD;
0060 'BEGIN' PRINTTEXT(' '
0070 TIJD MMØLST MMØLH2 CØNV PB PT PST
0080 SELB SELT SELST PAFW')');
0090 NLCK; 'END' PAGEHEAD;
0100 LEZEN3: J:=1; EBØØØ:=READ#4; N2:=READ#4; CØRKB:=READ#4; CØRKTØL:=READ#4;
0110 CØRKST:=READ#4;
0115 LEZEN1: NLCK; NLCK; PRØEFNR:=READ#4; PRINTTEXT(' ' PRØEFNR: ' ' ');
0120
0125 ABSFIXT(6, 0, PRØEFNR); NLCK; NLCK; T:=READ#4; PRINTTEXT(' ' T= ' ' ');
0130 ABSFIXT(3, 0, T); NLCK;
0140 GKAT:=READ#4; PRINTTEXT(' ' G KATALYSATOR: ' ' ');
0150 ABSFIXT(2, 2, GKAT);
0155 NLCK; EBØØ:=READ#4; PRINTTEXT(' ' BLANCØ ETHYLBENZEEN: ' ' ');
0160 ABSFIXT(3, 0, EBØØ); NLCK;
0165 PRINTTEXT(' ' MMØL/H ETHYLBENZEEN ' '); ABSFIXT(3, 3, EBØØØ); NLCK;
0170 PRINTTEXT(' ' MMØL/H STIKSTØF ' '); ABSFIXT(4, 0, N2); NLCK;
0175 PRINTTEXT(' ' CØRKB ' '); ABSFIXT(2, 3, CØRKB);
0180 PRINTTEXT(' ' CØRKST: ' ');
0190 ABSFIXT(1, 2, CØRKST); PRINTTEXT(' ' CØRKTØL: ' ');
0200 ABSFIXT(1, 2, CØRKTØL); NLCK; NLCK;
0210 'IF' J=1 'THEN' 'BEGIN' PAGEHEAD; J:=0; 'END' 'ELSE' 'BEGIN' NLCK;
0220 J:=J+1; NLCK; 'END';
0225 LEZEN2: TØ:=READ#4; 'IF' TØ=-1 'THEN' 'GØTØ' LEZEN1;
0230 'IF' TØ=-2 'THEN' 'GØTØ' KLAAR;
0235 'IF' TØ=-3 'THEN' 'GØTØ' LEZEN3;
0240 HØØGTEH2:=READ#4; BØ:=READ#4; TØLØ:=READ#4; EBØ:=READ#4;
0250 STØ:=READ#4; PH2:=HØØGTEH2*0.000554;
0260 H2:=(PH2*N2)/(100-PH2); FØ:=N2/(N2+EBØØØ);
0265 ITERATIE: B:=(FØ*BØ+EBØØØ*CØRKB)/EBØØ;
0270 ST:=(FØ*STØ+EBØØØ*CØRKST)/EBØØ;
0275 EB:=(FØ*EBØ+EBØØØ)/EBØØ;
0280 TØL:=(FØ*TØLØ+EBØØØ*CØRKTØL)/EBØØ;
0285 C2H4:=B; CH4:=TØL;
0290 F1:=(N2+H2+B+EB+ST+TØL-TØL+CH4+C2H4)/(N2+EBØØØ);
0295 'IF' ABS(F1-FØ)>0.001 'THEN' 'BEGIN' FØ:=F1; 'GØTØ' ITERATIE;
0300 'END';
0305 PB:=100*B/EBØØØ; PST:=100*ST/EBØØØ; CØNV:=100*(1-(EB/EBØØØ));
0310 SELB:=100*PB/CØNV; SELST:=100*PST/CØNV;
0320 PTØL:=100*TØL/EBØØØ; SELTØL:=100*PTØL/CØNV;
0330 TØT:=B+EB+TØL+ST; PAFW:=((EBØØØ-TØT)*100)/EBØØØ;
0340 ABSFIXT(3, 0, TØ); ABSFIXT(3, 2, ST); ABSFIXT(3, 2, H2);
0350 ABSFIXT(3, 1, CØNV); ABSFIXT(3, 1, PB); ABSFIXT(2, 1, PTØL);
0360 ABSFIXT(2, 1, PST); ABSFIXT(2, 1, SELB); ABSFIXT(2, 1, SELTØL);
0370 ABSFIXT(3, 1, SELST); FIXT(2, 1, PAFW);
0380 'GØTØ' LEZEN2;
0390 KLAAR: NLCK; NLCK; PRINTTEXT(' ' KLAAR, HEYDEN DEHYDRØGENERING ' ');
0400 NLCK; PRINTTEXT(' ' VERØNDERSTELDE REAKTIES: ' '); NLCK;
0410 PRINTTEXT(' ' ETHYLBENZEEN==SYREEN+H2 ' '); NLCK;
0420 PRINTTEXT(' ' ETHYLBENZEEN+H2==TØLUEEN+CH4 ' '); NLCK;
0430 PRINTTEXT(' ' ETHYLBENZEEN==BENZEEN+C2H4 ' ');
0440 'END'
0501

```

BIJLAGE 7

Berekening reaktieconstante k<sub>1</sub>

```
LIST
0010 'BEGIN' 'REAL' 'K1, K, CO, A, T0U, D, ALFA, T, N0EMER, I1, I2)
0020 LEZEN: T:=READ#4) 'IF' T=-1 'THEN' 'G0T0' 'KLAAR)
0025 PRINTTEXT('(' 'TEMPERATUUR:' ')') ABSFIXT(3, 0, T) NLCR)
0030 K:=READ#4) PRINTTEXT('(' 'K:' ')') ABSFIXT(0, 7, K) NLCR)
0040 CO:=READ#4) T0U:=READ#4) PRINTTEXT('(' 'CO:' ')')
0045 CO:=CO*(293/(273+T))
0050 ABSFIXT(0, 6, CO) NLCR) PRINTTEXT('(' 'VEELIJFTIJD:' ')')
0060 ABSFIXT(1, 7, T0U)
0070 ALFA:=READ#4)
0080 D:=(((4*CO)/K)+1)*.5)
0090
0091 N0EMER:=(((2*ALFA)+(K/CO)-(K/CO)*D)*(1+D))
0092 A:=(((2*ALFA)+(K/CO)+(K/CO)*D)*(1-D))/N0EMER)
0093 I1:=(1/D)*LN(A) K1:=I1/(CO*T0U)
0095 I2:=-(K/(2*CO))*LN(1-ALFA-(ALFA*2)/(K/CO))-((K/(2*CO))*I1)
0100 NLCR) NLCR) PRINTTEXT('(' 'I1(ALFA):')') FIXT(3, 4, I1)
0105 PRINTTEXT('(' ' I2(ALFA):')') FIXT(3, 4, I2)
0110 NLCR) NLCR) PRINTTEXT('(' 'ALFA:')') ABSFIXT(0, 3, ALFA)
0120 PRINTTEXT('(' ' K1:')') ABSFIXT(6, 3, K1)
0121 PRINTTEXT('(' 'LN K1:')') FIXT(3, 4, LN(K1))
0125 NLCR) NLCR) NLCR)
0130 'G0T0' LEZEN) NLCR) NLCR)
0140 KLAAR: NLCR) PRINTTEXT('(' 'KLAAR K1 BEREKENING:')')
0150 'END'
```

Bijlage 8

Meetresultaten kinetische metingen.

Tabel 1

Stikstofdebiet = 2,5 l/h.

Blanco EB = 155 Mmol/h EB = 0,758 Mmol/h N2 = 103  
 Corr. B = 0,756 Corr. ST = 1,46 Corr. T = 0,84

Temp. °C	St mmol/h	H <sub>2</sub> mmol/h	Conv	p <sub>B</sub>	p <sub>T</sub>	p <sub>ST</sub>	sel B	sel T	sel ST	Pafw.
460	0,07	0,07	9,8	0	0	9,0	0	0	100,8	+0,5
480	0,13	0,14	18,0	0,3	0,2	17,1	1,7	0,8	97,5	-0,2
500	0,23	0,22	32,9	0,8	0,5	30,7	2,4	1,6	96,0	+0,3
520	0,38	0,38	50,7	1,2	1,0	50,3	2,5	2,0	95,5	-0,4

Tabel 2

Stikstofdebiet = 5 l/h.

Blanco EB = 146 Mmol/h EB = 1,46 Mmol/h N2 = 207  
 Corr. B = 0,756 Corr. ST = 1,46 Corr. T = 0,84

Temp. °C	ST mmol/h	H <sub>2</sub> mmol/h	Conv	p <sub>B</sub>	p <sub>T</sub>	p <sub>ST</sub>	sel B	sel T	sel ST	Pafw.
460	0,08	0,09	5,9	0	0	5,2	0	0	89,0	+0,7
480	0,15	0,15	10,0	0	0	10,0	0	0	100,0	0
500	0,29	0,28	19,1	0,3	0,3	19,6	1,6	1,4	102,6	+1,1
520	0,51	0,48	34,2	0,5	0,5	34,5	1,5	1,4	101,0	-1,3

Tabel 3

Stikstofdebiet = 7,5 l/h.

Blanco EB = 142 Mmol/h EB = 2,11 Mmol/h N2 = 310  
 Corr. B = 0,756 Corr. ST = 1,46 Corr. T = 0,84

Temp. °C	ST mmol/h	H <sub>2</sub> mmol/h	Conv	p <sub>B</sub>	p <sub>T</sub>	p <sub>ST</sub>	sel B	sel T	sel ST	Pafw.
460	0,09	0,09	4,5	0	0	4,1	0	0	99,7	0
480	0,16	0,16	8,3	0	0	7,7	0	0	95,0	-0,1
500	0,32	0,31	14,6	0	0	15,3	0	0	104,2	-0,6
520	0,56	0,54	26,1	0,3	0,2	26,7	1	0,7	102,5	-1,1

Tabel 4

Stikstofdebiet = 10 l/h.

Blanco EB = 139 Mmol/h EB = 2,72 Mmol/h = 413  
 Corr. B = 0,756 Corr. ST = 1,46 Corr. T = 0,84

Temp. °C	ST mmol/h	H <sub>2</sub> mmol/h	Conv	p <sub>B</sub>	p <sub>T</sub>	p <sub>ST</sub>	sel B	sel T	sel ST	Pafw.
460	0,09	0,09	4,1	0	0	3,4	0	0	82,3	+0,7
480	0,18	0,18	7,3	0	0	6,5	0	0	86,0	+0,7
500	0,34	0,32	12,7	0	0	12,3	0	0	97,0	+0,4
520	0,62	0,59	22,7	0	0	22,8	0	0	100,2	-0,1



## Bijlage 9.

## Gegevens en resultaten van de kinetische metingen.

Temp. in °C	$K_c \times 10^3$ mol/l	$\phi N_2$ l/h	$C_{eB0} \times 10^3$ mol/l	$\tau$ kg kat h mol	$C_I \times f(\alpha)$ $\times 10^2$	$k'_I$	$C_{eB0} \times 10^4$ kg kat h l	Conv = $\alpha$ in%
						$\frac{l}{kg \text{ kat h}}$		
460	0,100	2,5	0,127	1,32	13,5	807	1,68	9,8
480	0,171	—	0,124	—	23,2	1419	1,64	18,0
500	0,276	—	0,121	—	42,6	2675	1,60	32,9
520	0,446	—	0,118	—	70,9	4565	1,56	50,7
460	0,100	5	0,127	0,685	6,1	698	0,870	5,9
480	0,171	—	0,124	—	10,7	1256	0,850	10,1
500	0,276	—	0,121	—	21,3	2577	0,829	19,1
520	0,446	—	0,118	—	42,5	5269	0,808	43,2
460	0,100	7,5	0,127	0,474	4,4	728	0,601	4,3
480	0,171	—	0,124	—	8,5	1439	0,587	8,1
500	0,276	—	0,121	—	15,8	2765	0,574	14,6
520	0,446	—	0,118	—	30,5	5460	0,560	26,1
460	0,100	10	0,127	0,368	4,2	893	0,467	4,1
480	0,171	—	0,124	—	7,5	1639	0,456	7,2
500	0,276	—	0,121	—	13,6	3063	0,445	12,7
520	0,446	—	0,118	—	25,9	5975	0,435	22,7