

**KINETIK DER KOKSBILDUNG BEI DER HEPTAN-PYROLYSE**

Ulrika KRÁLÍKOVÁ, Martin BAJUS und Jozef BAXA

*Lehrstuhl für Chemie und Technologie des Erdöls,  
Slowakische Technische Hochschule, 812 37 Bratislava*

Eingegangen am 25. Juni 1985

Die Arbeit ist dem Studium der kinetischen Parameter der Wärmespaltung des Heptans und der Koksbildung unter Bedingungen der scharfen Pyrolyse gewidmet. Die Heptan-Spaltung erfolgt in einem Stahlrohrreaktor mit vergrößerter Verhältnis der Oberfläche zum Volumen des Reaktors ( $S/V = 6,66 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Versuche wurden bei einem Druck von 0,1 MPa im Temperaturbereich 700–820°C und bei einer Verweilzeit 0,02–0,70 s durchgeführt. Auf Grund dieser Versuchsdaten stellte man fest, dass die Heptan-Spaltung eine Reaktion erster Ordnung mit einem Frequenzfaktor von  $2,55 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$  und einer Aktivierungsenergie von  $255 \text{ kJ mol}^{-1}$  ist. Die Koksbildung verläuft wie eine Reaktion nullter Ordnung mit einem Frequenzfaktor von  $4,44 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$  und einer Aktivierungsenergie von  $307 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Bei der Pyrolyse individueller Kohlenwasserstoffe und Rohölfraktionen entstehen neben Olefinen unerwünschte Spaltprodukte wie Methan, Spaltflüssigkeit, Teer und Koks. Die Koksbildung (feste Produkte mit hohem Kohlenstoff- und tiefen Wasserstoffgehalt) gehört zu den wichtigsten Nebenreaktionen welche vielfach den Pyrolyseprozess beschränken. Der Koks, der sich an den Wänden des Reaktors ablagert, verschlechtert den Wärmeübergang und erhöht gleichzeitig den Druckabfall<sup>1</sup>. Dem ungünstigen Einfluss des Kokses kann man teilweise durch die Herabsetzung der Durchsatzmenge, die Erhöhung der Oberflächentemperatur der Rohre und durch die Vergrößerung des Eintrittdruckes entgegenwirken. Diese Massnahmen wirken sich allerdings ungünstig auf die Pyrolyse selektivität aus und führen zur Verschlechterung der Gesamtleistung der Pyrolyseanlage<sup>2,3</sup>. Über die Bildung von festen kohlenstoffartigen Ablagerungen bei der Kohlenwasserstoffpyrolyse sind bis jetzt nur wenige Arbeiten veröffentlicht worden, die eine genauere Beschreibung dieser Erscheinung ermöglichen. Auf Grund bisheriger Vorstellungen bildet sich Koks entweder direkt aus den Ausgangssubstanzen, oder aus den Spaltprodukten oder aber aus beiden gleichzeitig. Gewöhnlich pyrolysiert man kohlenwasserstoffhaltige Ausgangssubstanzen in Gegenwart von Wasserdampf, wodurch es teilweise zur Koksvergasung bei Bildung von Kohlenstoffoxyden kommt. Die gesamte Koksbildungsgeschwindigkeit als solche hängt von der Geschwindigkeit des Aufbaues und Abbaues der abgelagerten Koksschicht ab<sup>2</sup>. Auch die Qualität des Reaktor-materials beeinflusst die Koksbildung<sup>4,5</sup>.

Diese Arbeit behandelt die Spaltung von Heptan bei hoher Spaltschärfe in Abwesenheit von inerten Verdünnungsmitteln. Verfolgt wird nicht nur die Bildung gasförmiger und flüssiger, sondern auch die der festen Produkte (Koks). Berücksichtigt werden auch jene Ergebnisse, welche bei niedriger Spaltschärfe in Gegenwart von Wasserdampf erhalten wurden. Die Kinetik des Spaltprozesses wurde im Bereich niedriger Umsätze (bis 30%) untersucht und man stellte sich hauptsächlich auf das Studium des Heptan Spaltmechanismus ein<sup>6</sup>. Die Mehrzahl der Arbeiten, die dem Mechanismus der Heptan-Spaltung gewidmet sind<sup>5,8</sup>, beschäftigt sich mit der Bestimmung der Reaktionsordnung<sup>6,7,9</sup> und der Geschwindigkeitskonstanten<sup>6,10-15</sup>. In unserer Arbeit wählten wir Bedingungen, bei welchen hohe Umsätze (60–99%) erreicht werden.

### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Pyrolyse des Heptans wurde in derselben Durchflussapparatur untersucht, die ausführlich in der vorhergegangenen Arbeit von Bajus und Veselý beschrieben wurde<sup>16</sup>.

Die Spaltung verläuft in einem U-förmigen Rohrreaktor, wobei das Verhältniss der inneren Oberfläche zum Volumen des Reaktors  $S/V$   $6,66 \text{ cm}^{-1}$  beträgt. Der Reaktor ist aus Edelstahl (mit Cr 17,5; Ni 9,4; Mn 0,7; C 0,18; Masse%) hergestellt. Das benutzte Heptan wurde von der Firma Lachema Brno bezogen.

Die Experimente wurden im Temperaturbereich  $700^\circ\text{C}$ – $820^\circ\text{C}$  bei einem Druck von 100 kPa und in Abwesenheit von inerten Verdünnungsmitteln durchgeführt.

Da Ziel der Arbeit das Studium der Koksbildung war, wurden schärfere, für die technische Pyrolyse nichttypische Bedingungen gewählt. In dieser Arbeit erreichte man Bedingungen der scharfen Pyrolyse durch: hohe Reaktionstemperatur, längere Verweilzeit (Pyrolyse ohne inertes Verdünnungsmittel) und ein vergrössertes Verhältniss der Oberfläche zum Volumen des Reaktors. In diesem Falle verlaufen in erhöhter Masse sekundäre Reaktionen, die zur Koksbildung führen. Der Einfluss der Versuchsdauer auf die Koksbildung wurde bei konstantem Durchsatz des Heptans ( $25 \text{ g h}^{-1}$ ) durch die diskontinuierlicher Methode verfolgt. Mit dieser Methode stellte man den Reaktorengewichtszuwachs durch Wägung in fünfzehnminütigen Abständen fest, wobei zwischen den einzelnen Messungen ein Ausbrennen des Kokes nicht vorkommt und die Zahl der einzelnen Messungen von der Grösse des Zuwachses der Koksmenge.

Die Abhängigkeit der Koksmenge von der Verweilzeit wurde im Temperaturbereich 700 bis  $820^\circ\text{C}$  untersucht. Der Heptandurchsatz wurde zwischen  $5 \text{ g h}^{-1}$  und  $80 \text{ g h}^{-1}$  variiert. Die Experimente wurden 1 Stunde lang fortgeführt, da sich in der Mehrheit der Fälle binnen dieser Zeit die Koksbildung stabilisierte.

Zwecks Erzielung von reproduzierbaren Resultaten ist vor jeder Versuchsserie eine Standardisierung des Reaktors durchzuführen<sup>16</sup>. Den eigentlichen Messungen geht ein Ausbrennen des Kokes durch Luftzufuhr und eine Zersetzung der gebildeten Metalloxide durch Einwirkung einer Säurenlösung (3% HCl und 3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) voraus. So wurde eine Reproduzierbarkeit der Versuche mit der maximalen Abweichung von 12% erreicht.

Bei der Pyrolyse des Heptans wurde auch die Bildung von Spaltgas verfolgt. Die Durchflussmenge des Spaltgases wurde durch mehrfach wiederholte Messungen mit einem Blasendurchflussmesser bestimmt. Die gasförmigen und flüssigen Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch analysiert<sup>6</sup>.

Das äquivalente Reaktorenvolumen  $V_R$  wurde aus dem Temperaturprofil nach der Methode von Hougen und Watson bestimmt<sup>17</sup>.

## RESULTATE UND DISKUSSION

Die Heptan-Spaltung wurde im Temperaturbereich 700–820°C, bei Verweilzeiten von 0,08–0,75 s durchgeführt. Die Abhängigkeit des Umsatzes des Heptans von der Verweilzeit bei unterschiedlichen Temperaturen ist in der Abb. 1 angeführt. Die Reaktionsordnung wurde nach der Methode von Kershenbaum und Martin bestimmt<sup>18</sup>.

$$-r = \bar{X}^n \left[ \frac{Q_A}{R^n} \int_0^1 \exp\left(\frac{-E_a}{RT(l)}\right) \left(\frac{P(l)}{T(l)}\right)^n dl \right] \quad (1)$$

Abb. 2 zeigt ein Beispiel, wie die Reaktionsordnung der Heptan-Spaltung in Abwesenheit von inerten Verdünnungsmitteln und bei konstanter Temperatur und konstantem Druckprofil bestimmt wird. Dies ermöglicht eine einfachere Gleichung (2) zu benutzen

$$\log(-r) = n \cdot \log(\bar{X}) + \log \text{const.} \quad (2)$$

Die ermittelten Werte der Reaktionsordnung liegen im Intervall zwischen 0,95

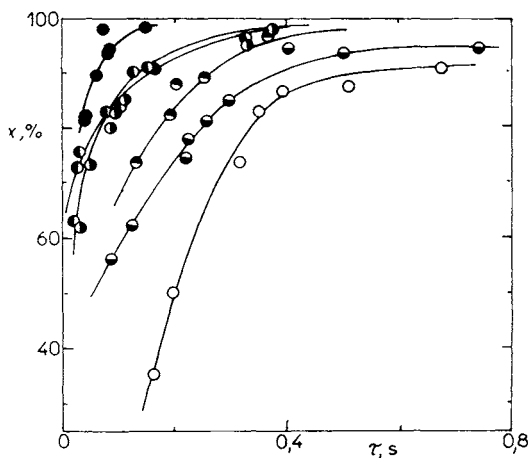


ABB. 1

Abhängigkeit des Umsatzes der Heptan-Spaltung von der Verweilzeit bei den Temperaturen ○ 700°C, ◐ 730°C, ● 750°C, ● 780°C, ● 800°C, ● 820°C

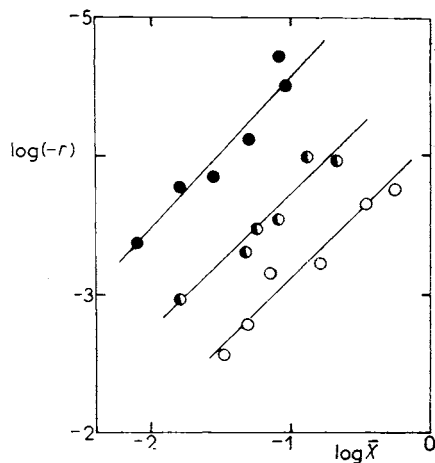


ABB. 2

Bestimmung der Reaktionsordnung der Heptan-Spaltung bei den Temperaturen ○ 700°C, ◐ 750°C, ● 820°C

und 1,54 (Tab. I). Die Reaktionsordnung ist von der Temperatur unabhängig. Vergleichbare Werte fanden auch andere Autoren<sup>8,9</sup>. Bei der Heptan-Pyrolyse mit dreifachem Wasserdampfüberschuss wurden Reaktionsordnungen 1,01 bei 680°C, 1,02 bei 700°C und 1,12 bei 720°C festgestellt<sup>6</sup>. Bei Verwendung von Argon als Verdünnungsmittel beobachteten Ionescu und Mit.<sup>7</sup> bei der Heptan-Spaltung im Temperaturbereich 558°C–695°C eine Abhängigkeit der Reaktionsordnung von der Temperatur.

Auf Grund der ermittelten Reaktionsordnungen, deren Wert annähernd gleich Eins sind, kann angenommen werden, dass die Heptan-Spaltung durch Wärme eine irreversible Reaktion erster Ordnung ist. Für die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante wird die Gleichung (3) benutzt, welche für die irreversible Reaktion in einem Reaktor mit Pfropfenströmung im stationären Zustand gilt<sup>19</sup>:

$$k\tau = (1 + \varepsilon) \ln [1/(1 - x)] - \varepsilon x \quad (3)$$

$$\varepsilon = (V_1 - V_0)/V_0 \quad (4)$$

Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit der rechten Seite der Gleichung (3) von der Verweilzeit. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten, welche für die einzelnen Reaktionstemperaturen bestimmt wurden, sind in der Tabelle II zusammengestellt. Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten wurden auf dreierlei Weise bestimmt: graphisch aus der Abb. 3, mit Hilfe der Methode der linearen Regression und mit der analytischen Methode. Die maximale Abweichung der errechneten Werte ist 16%. Unter den angeführten Versuchsbedingungen ist die Reaktionskonstante vom Umsatz unabhängig. Das gleiche gilt auch für die Heptan-Spaltung in Gegenwart von Wasserdampf<sup>6</sup>, wobei die Werte der Geschwindigkeitskonstanten unter diesen Bedingungen zwei- bis dreimal niedriger waren.

TABELLE I

Bestimmung der Reaktionsordnung bei der Heptan-Spaltung

Temperatur °C	Reaktionsordnung bestimmt mit der	
	graphischen Methode	linearen Regression
700	1,04	0,98
730	1,27	1,29
750	0,95	1,06
780	1,33	1,33
800	1,31	1,54
820	1,09	1,07

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante vom Umsatz wurde weder bei der Nonan-Pyrolyse<sup>20</sup> noch bei der 2-Penten-Spaltung<sup>21</sup> im Rohrreaktor aus Edelstahl, noch bei der Hexan-Pyrolyse im Quarzreaktor festgestellt<sup>10</sup>. Im Gegenteil hierzu wurden bei der Pyrolyse von Heptan im Quarzreaktor<sup>12,13</sup> und im Messingreaktor sinkende Werte der Geschwindigkeitskonstante bei steigendem Umsatz festgestellt.

Auch Ivanus und Mit<sup>14,15</sup> weisen bei der Heptan-Spaltung auf eine sinkende Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Verweilzeit und dem Umsatz hin. Die Grösse der Abnahme hängt von der verwendeten kinetischen Gleichung ab. Bei der Verwendung der Gleichung (3), welche die Expansion während der Reaktion berücksichtigt, beobachteten diese Autoren die kleinste Abnahme. Die Abnahme der Werte der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit vom Umsatz erklärt man durch die Bildung von stabilen Allyl- und Arylradikalen, die den Zerfall des Kohlen-

TABELLE II

Werte der Geschwindigkeitskonstante der Heptan-Spaltung

Temperatur °C	$k, s^{-1}$			
	graphisch	lineare Regression	analytisch	
			Wert	mittlerer Fehler, U
700	10,0	9,8	10,1	10
730	15,0	13,1	12,7	7
750	24,4	26,2	24,1	16
780	47,5	46,7	48,4	12
800	100,0	103,8	103,1	3

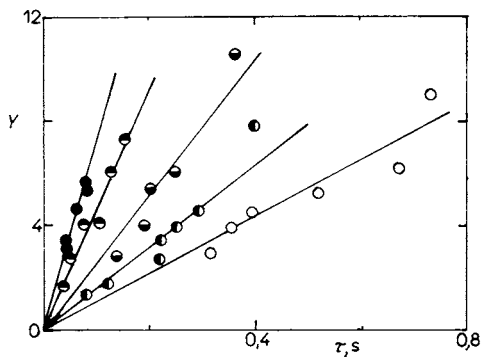


ABB. 3

Graphische Auswertung der Geschwindigkeitsgleichung (3) bei den Temperaturen ○ 700°C, ● 730°C, ◐ 750°C, ● 780°C, ● 800°C. Y rechte Seite der Gl. (3)

wasserstoffes bremsen. Dieser Einfluss wird mit Hilfe der Gleichung (5) dargestellt

$$k' = k^* - \alpha x . \quad (5)$$

Die Aktivierungsenergie, welche anhand der Arrheniusgleichung aus den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten bei den einzelnen Temperaturen bestimmt wurde (Abb. 4), beträgt  $255 \pm 9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; der Frequenzfaktor ist dann  $2,55 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ . In der Literatur werden für die Heptan-Spaltung unterschiedliche Werte der Aktivierungsenergie angegeben. Im Metallreaktor wurde eine Aktivierungsenergie von  $268 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Lit.<sup>11</sup>) oder  $195,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  festgestellt<sup>6</sup>. Im zweiten Fall wurde Wasserdampf als inertes Verdünnungsmittel verwendet. Der Wasserdampf als Verdünnungsmittel senkt nicht nur den Partialdruck der Reaktanten und der Reaktionsprodukte, sondern kann auch gleichzeitig mit den Koksablagerungen an den inneren Wänden des Reaktors reagieren, wobei sich Kohlenstoffoxide bilden. So kommt es zur kontinuierlichen Abtragung des Kokes im Reaktor, wobei sich der katalytische Einfluss der inneren Reaktoroberfläche in grösserem Masse äussern kann, zum Beispiel in der Herabsetzung der Aktivierungsenergie<sup>6</sup>. Im Quarzreaktor wurden auch relativ niedrigere Werte der Aktivierungsenergie festgestellt:  $E_a = 202 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Lit.<sup>13</sup>) und  $E_a = 216 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Lit.<sup>12</sup>). Bei der Hexan-Spaltung im Quarzreaktor wurde eine Aktivierungsenergie von  $260 \text{ kJ mol}^{-1}$  und ein Frequenzfaktor von 10 (Lit.<sup>13,22</sup>) festgestellt.

Die Beobachtungen ergaben, dass es bei der Heptan-Pyrolyse in Abwesenheit von inerten Verdünnungsmitteln zu einer Erhöhung der Aktivierungsenergie kommt. Eine der Ursachen hierfür kann in der intensiveren Koksablagung liegen, da sich dieser an der inneren Oberfläche des Reaktors ablagert und den katalytischen Einfluss der Wand auf die Radikalspaltung des Kohlenwasserstoffes verhindert. Der Wert der Aktivierungsenergie zeugt dafür, dass die Heptan-Spaltung unter typischen

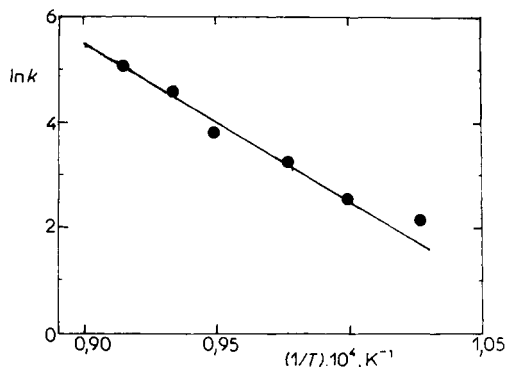


ABB. 4

Graphische Darstellung der Arrheniusgleichung für die Heptan-Spaltung

Pyrolysebedingungen in homogener Phase ohne einen Beitrag der Metallreaktoroberfläche verläuft.

Bei der Untersuchung der Koksbildung bei der Heptan-Spaltung wurde die Koksmenge durch Wägung des Reaktors nach einstündiger Dauer des Versuches bestimmt. Aus den erzielten Ergebnissen (Tabelle III) geht hervor, dass die absolute Menge des gebildeten Kokses unter den angegebenen Reaktionsbedingungen nicht von der Verweilzeit, resp. von der Reaktantenmenge abhängt. Die Unterschiede in der gebildeten Koksmenge hängen von der Reproduzierbarkeit der Messungen ab. Bei den Experimenten genügte es nicht nur bei identischen Parametern der Reaktion wie Temperatur, Druck und Durchsatzmenge des Rohstoffes zu arbeiten, sondern eine entscheidende Rolle spielt auch die Art der Regeneration der mit Koks bedeckten inneren Wand des Reaktors. Das Problem liegt darin, dass es während der Ausbrennung des Kokses zur Oxidation der Reaktoroberfläche kommt, wodurch

TABELLE III

Einfluss der Verweilzeit auf die entstandene absolute Koksmenge bei der Heptan-Spaltung

Temperatur, °C		700							
Durchsatzmenge, g h <sup>-1</sup>	80,97	50,03	24,62	19,98	16,5	15,10	10,15	7,63	
Verweilzeit, s	0,16	0,19	0,29	0,31	0,35	0,39	0,52	0,67	
Koksmenge, g h <sup>-1</sup>	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	
Temperatur, °C		750							
Durchsatzmenge, g h <sup>-1</sup>	78,6	50,2	23,8	19,45	16,0	10,04	7,65	5,03	
Verweilzeit, s	0,12	0,13	0,19	0,20	0,25	0,36	0,50	0,64	
Koksmenge, g h <sup>-1</sup>	0,5	0,7	0,9	0,8	0,8	0,8	0,8	0,7	
Temperatur, °C		780							
Durchsatzmenge, g h <sup>-1</sup>	80,4	50,6	25,3	19,6	15,63	9,98	5,10		
Verweilzeit, s	0,04	0,05	0,08	0,10	0,12	0,15	0,32		
Koksmenge, g h <sup>-1</sup>	0,8	0,8	0,8	1,2	0,8	0,8	1,2		
Temperatur, °C		800							
Durchsatzmenge, g h <sup>-1</sup>	81,5	62,1	52,2	25,15	20,05	14,86	9,91	3,50	
Verweilzeit, s	0,02	0,026	0,03	0,08	0,09	0,11	0,16	0,37	
Koksmenge, g h <sup>-1</sup>	0,7	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9	1,0	0,8	
Temperatur, °C		820							
Durchsatzmenge, g h <sup>-1</sup>	70,33	50,52	29,17	22,60	19,80	15,37	10,08		
Verweilzeit, s	0,037	0,04	0,06	0,07	0,08	0,084	0,15		
Koksmenge, g h <sup>-1</sup>	0,6	0,7	0,9	0,6	1,1	1,2	0,9		

die Koksbildung beeinflusst wird. Man stellte fest, dass die Metalloxyde in entscheidendem Masse die Koksbildung verschlechtern<sup>16</sup>. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Koks menge. Die auf eine Flächeneinheit bezogene Koks menge, welche aus einem Mol abreagierten Heptans während eines bestimmten Zeitintervals in Abhängigkeit von der Verweilzeit gebildet wird, weist einen linearen Verlauf auf (Abb. 5). In diesem Fall gilt eine Geschwindigkeitsgleichung der Form

$$r_c = k_c \cdot \tau \quad (6)$$

Die Werte der Geschwindigkeitskonstante der Koksbildung bei den einzelnen Temperaturen sind in der Tabelle IV angegeben. Die Aktivierungsenergie der Koksbildung bei der Heptan-Spaltung, bestimmt mit Hilfe der Arrheniusgleichung, beträgt  $307 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; der Frequenzfaktor ist  $4,44 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ .

Werte der Aktivierungsenergie der Koksbildung wurden auch bei der Pyrolyse anderer Kohlenwasserstoffe festgestellt (Tabelle V). Die Grösse der Aktivierungsenergie hängt von den Reaktionsbedingungen und von dem Material der Reaktoroberfläche ab. Die niedrigsten Werte der kinetischen Parameter der Koksbildung wurden bei der Pyrolyse des mit Helium verdünnten Heptans im Platinreaktor gefunden<sup>24</sup>. Dies weist auf einen grossen katalytischen Einfluss der Platinoberfläche hin.

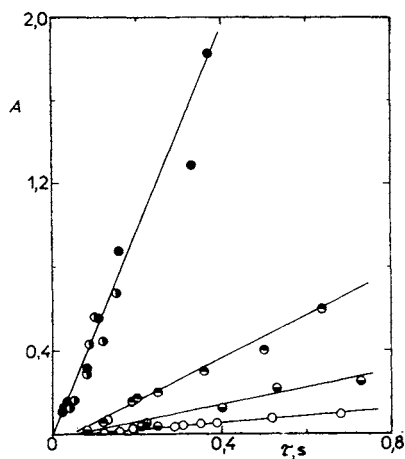


ABB. 5

Abhängigkeit der gebildeten Koks menge  $A$  ( $\text{g mol}^{-1}$  abreagiertes  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ ) von der Verweilzeit bei der Pyrolyse von Heptan bei den Temperaturen  $\circ$   $700^\circ\text{C}$ ,  $\bullet$   $730^\circ\text{C}$ ,  $\ominus$   $750^\circ\text{C}$ ,  $\oplus$   $780^\circ\text{C}$ ,  $\omin�$   $800^\circ\text{C}$ ,  $\bullet$   $820^\circ\text{C}$

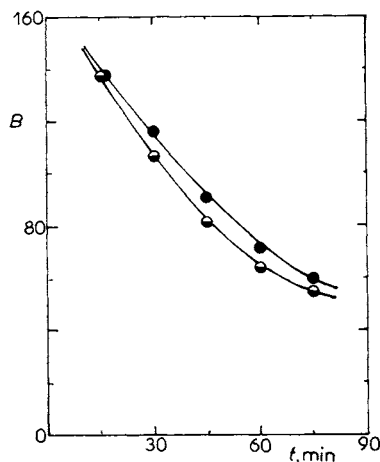


ABB. 6

Abhängigkeit der Koks bildungsgeschwindigkeit  $B$  ( $\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) von der Dauer des Versuches bei der Heptan-Pyrolyse bei den Temperaturen  $\omin�$   $800^\circ\text{C}$ ,  $\bullet$   $820^\circ\text{C}$



TABELLE IV

Werte der Geschwindigkeitskonstante der Koksbildung bei der Pyrolyse von Heptan

Temperatur °C	$k_c, s^{-1}$	
	analytisch	lineare Regression
700	0,16	0,15
730	0,32	0,41
750	0,97	0,98
780	5,94	4,94
800	4,43	4,52

TABELLE V

Werte der Aktivierungsenergie der Koksbildung festgestellt bei der Pyrolyse von Alkanen

Kohlen- wasserstoff	Temperatur °C	Reaktor- oberfläche	Aktivierungs- energie kJ mol <sup>-1</sup>	Lit.
Äthan	750—850	Stahl	273	23
Propan	700—870	Stahl	271, 314	13
Heptan	790—900	Platin	237	24

TABELLE VI

Einfluss der Versuchsdauer auf die Koksbildung bei der Heptan-Spaltung

Temperatur, °C	800				
Verweilzeit, s	0,08				
Versuchsdauer, min	15	30	45	60	75
Durchsatzmenge, g h <sup>-1</sup>	25,02	25,04	25,2	25,5	25,0
Koksmenge, g	0,45	0,7	0,8	0,85	0,9
Temperatur, °C	820				
Verweilzeit, s	0,07				
Versuchsdauer, min	15	30	45	60	75
Durchsatzmenge, g h <sup>-1</sup>	22,2	22,1	22,5	23,1	22,8
Koksmenge, g	0,5	0,85	1,0	1,05	1,10

Bei dem Studium des Verkokungsprozesses wurde ausser dem Einflusse der Verweilzeit auch der Einfluss der Dauer des Versuches zur Koksbildung bei Temperaturen von 800°C und 820°C untersucht (Tabelle VI). Die Versuchsergebnisse weisen darauf hin, dass die höchste Koksbildung in den ersten Minuten des Versuches stattfindet. Mit Verlängerung des Versuches verringert sich die Geschwindigkeit der Koksbildung und sie wird nach einer gewissen Zeit konstant (Abb. 6). Dies steht im Einklang mit unserer vorherigen Erwägung über den entscheidenden Einfluss der Reaktorwand auf die Kinetik der Koksbildung.

### SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die ermittelten kinetischen Parameter der Heptan-Spaltung ermöglichen folgende Schlussfolgerungen: Die Heptan-Spaltung unter Bedingungen einer harten Pyrolyse ist im Vergleich mit der weichen Pyrolyse energetisch anspruchsvoller. Darauf weist die höhere Aktivierungsenergie hin. Man kann annehmen, dass die Heptan-Spaltung in der homogenen Phase ohne einen katalytischen Beitrag der Reaktorwände verläuft, da diese mit einer Koksschicht bedeckt sind. Die entstandene Koksmenge ist von der Reaktantenmenge resp. von der Verweilzeit unabhängig. Die Koksbildung am Anfang des Versuches wird zum grossen Teil durch die Einwirkungen der aktiven Zentren der inneren Reaktoroberfläche beeinflusst. Ein solcher Verlauf ist charakteristisch für katalytische Reaktionen nullter Ordnung, wobei die Katalysatoroberfläche die Hauptrolle spielt. Damit hängt auch die Veränderung der Koksbildungsgeschwindigkeit zusammen, welche in den ersten Minuten des Versuches am höchsten ist. Mit dem Fortschreiten der Versuchsdauer sinkt allmählich die Oberflächenaktivität und somit auch die Geschwindigkeit der Koksbildung ab.

### SYMBOLE

$c$	Konzentration, g Kokes /mol abreagierten Heptans. $\text{cm}^2$
$E_a$	Aktivierungsenergie, $\text{kJ mol}^{-1}$
$k$	Geschwindigkeitskonstante, $\text{s}^{-1}$
$k'$	modifizierte Werte der Geschwindigkeitskonstante, $\text{s}^{-1}$
$k^*$	Geschwindigkeitskonstante bei Null-Umsatz, $\text{s}^{-1}$
$k_c$	Geschwindigkeitskonstante der Koksbildung, $\text{s}^{-1}$
$l$	Länge des Reaktors, cm
$n$	Reaktionsordnung der Heptan-Spaltung
$Q_A$	Querschnittsfläche des Reaktors, $\text{cm}^2$
$P$	Druck, kPa
$R$	Gaskonstante, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$r$	Reaktionsgeschwindigkeit, $\text{mol h}^{-1}$
$r_c$	Koksbildungsgeschwindigkeit, $\text{g/mol abreagierten C}_7 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}$
$S$	Reaktoroberfläche, $\text{cm}^2$
$T$	Reaktionstemperatur, K
$V_0$	Reaktionsvolumen bei $x = 0$ , $\text{cm}^3$

$V_1$	Reaktionsvolumen bei $x = 1$ , $\text{cm}^3$
$V_R$	äquivalentes Reaktorvolumen, $\text{cm}^3$
$x$	Umsatz, %
$\bar{X}$	Heptan-Molbruch in den Reaktionsprodukten
$\alpha$	empirischer Inhibitionsfaktor
$\tau$	Verweilzeit, s
$\epsilon$	Expansionsfaktor

## LITERATUR

1. Sundaram K. M., Froment G. F.: *Chem. Eng. Sci.* **34**, 635 (1979).
2. Goossens A. G., Dente M., Ranzi E.: *Oil Gas J.* **76**, 89 (1978).
3. Horák J.: *Ropa Uhlie*, **23**, 349 (1981).
4. Bernardo C. A.: *Thesis*. Univ. of London, London 1977.
5. Starschov I. M., Syrmolajeva G. P.: *Neftepererabotka Neftechim.* **2**, 26 (1964).
6. Bajus M., Veselý V., Leclercq P. A., Rijks J. A.: *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **18**, 30 (1979).
7. Ionescu N. I., Iosif I., Bozesamu M., Pop G.: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **269**, 1209 (1983).
8. Stubs F. J., Hinshelwood C.: *Proc. R. Soc. (London)*, **A 201**, 18 (1950).
9. Vantu V., Ivanus G., Pop G.: *Rev. Chim.* **29**, 1123 (1978).
10. Ebert K. H., Ederer H. J., Isbarn G.: *Int. J. Chem. Kinet.* **15**, 475 (1983).
11. Illes V., Welther K., Pleszkátz I.: *Acta Chim.* **78**, 357 (1973).
12. Taniowski M., Krajewski J.: *Przem. Chem.* **54**, 31 (1975).
13. Appleby W. G., Avery W. H., Meerboth W. K.: *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2279 (1974).
14. Ivanus G., Pop G., Damian G.: *Rev. Chim.* **34**, 108 (1983).
15. Ivanus G., Pop G., Damian G.: *Rev. Chim.* **34**, 197 (1983).
16. Bajus M., Veselý: *diese Zeitschrift* **45**, 238 (1980).
17. Hougen O. A., Watson K. M.: *Chemical Process Principles*, Vol. III, p. 884. Wiley, New York 1945.
18. Kershenbaum L. S., Martin J. J.: *AIChE* **13**, 148 (1967).
19. Levenspiel O.: *Chemical Reaction Engineering*, Wiley, New York 1962.
20. Kunzru D., Shah Y. T., Stuart E. B.: *Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev.* **11**, 605 (1972).
21. Kunzru D., Shah Y. T., Stuart E. B.: *Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev.* **12**, 339 (1973).
22. Arefjev E. F., Rafalkes N. S., Tasner P. A.: *Chim. tvjordovo topliva* **5**, 25 (1977).
23. Albright L. F., McConnell Ch. F.: *Thermal Hydrocarbon Chemistry*, p. 205, Amer. Chem. Soc., Washington 1979.
24. Murphy D. B., Carroll R. W.: *Proceedings 5th London International Carbon and Graphite Conference Society of Chemical Industry, London 1978*.