# 'N ONDERSOEK NA DIE HERHAALBAARHEID VAN DIE HIDROGENASIE VAN 'N WATERBERGSTEENKOOL

deur

Stephanus Kruger

B.Sc.(Potch) B.Sc.(Ind.Chem)(Potch)

'n Verhandeling voorgelê ter gedeeltelike nakoming van die vereistes vir die graad Magister Scientiae in Industriële Chemie aan die Potchefstroomse Universiteit vir Christelike Hoër Onderwys.

Februarie 1972

## UITTREKSEL

Die doel met hierdie navorsingswerk was om die invloed wat verskillende veranderlikes op die herhaalbaarheid van die lotsgewys hidrogenering van 'n Waterbergsteenkool het, te bepaal. Daarmee saam is ook die invloed wat die veranderlikes op die verskillende aspekte van die hidrogeneringsproses het, vasgestel. Die veranderlikes wat ondersoek is, sluit in: verhoging van die oplosmiddel: steenkoolverhouding vanaf 2:1 tot 4:1, verlaging van die reaksiedruk vanaf 200 bar tot 150 bar en verlaging van die katalisatorkonsentrasie vanaf 6 persent tot 1 persent. Dit blyk uit die ondersoek dat die monsternemingstegniek en analitiese metodes tot 'n bevredigende mate reproduseerbaar is. Dit is ook bevind dat dit 'n aanvaarbare metode is om die hidrogeneringsproses kineties te ondersoek.

# ABSTRACT

The purpose of this research was to investigate the effect of certain variables on the reproducibility of the batch hydrogenation of Waterberg coal. The effect of these variables on certain aspects of the hydrogenation process was determined simultaneously. Variables investigated included: increasing the solvent: coal ratio from 2:1 to 4:1, decreasing the reaction pressure from 200 bar to 150 bar and decreasing the catalyst concentration from 6 percent to 1 percent. The results suggest that the reproducibility of both the sampling and analytical methods used, are satisfactory. For the study of the kinetics of the hydrogenation process this method was also found to be acceptable.

## INHOUDSOPGAWE


| | | |
|---|---|---|
| | Uittreksel | i |
| | Abstract | ii |
| | Simbolelys | vi |

### HOOFSTUK 1

#### Inleiding en doelstelling

| | | |
|---|---|---|
| 1.1 | Algemeen | 1 |
| 1.2 | Veranderings wat steenkool tydens verhitting ondergaan en die inwerking van oplosmiddels | 3 |
| 1.3 | Afbreking van steenkoolmolekules | 6 |
| 1.4 | Die hidrogenering van steenkool | 7 |
| 1.5 | Statistiese metodes | 10 |
| 1.5.1 | Beskouings oor monsterneming | 11 |
| 1.5.2 | Liniêre regressie | 13 |
| 1.6 | Kinetika | 14 |
| 1.7 | Doelstelling van die ondersoek | 18 |

### HOOFSTUK 2

#### Eksperimentele metode en berekenings

| | | |
|---|---|---|
| 2.1 | Die reaktor wat gebruik is | 21 |
| 2.2 | Die monsterhouers | 23 |

2.3 Die motode wat gevolg is 23

2.4 Ekstraksieapparaat en metodes 25

2.5 Berekeninge en grafiese voorstelling van die gegewens 27

2.6 Verdere verwerking van die fraksies 29

2.6.1 Molekulêre massa bepalings 29

2.6.2 Swaelbepalings 29

2.6.3 Koolstof-waterstofbepalings 30

2.6.4 Asbepalings 30

2.6.5 Ligtefraksie 31

2.7 Toestande waaronder die verskillende eksperimente uitgevoer is 31

HOOFSTUK 3

Benseenonoplosbares

3.1 Inleiding 34

3.2 Die vorming en verdwyning van benseenonoplosbares 37

3.3 Swaelverwydering 44

3.4 Die opname van waterstof deur benseenonoplosbares 45

3.5 Herhaalbaarheid 48

3.6 Samevatting 49

Figure 52

HOOFSTUK 4

Asfalteen

4.1 Inleiding 78

4.2 Die vorming en verdwyning van asfalteen 79

4.3 Swaelverwydering 83

4.4 Die opname van waterstof 85

4.5 Herhaalbaarheid 88

4.6 Samevatting 89

Figure 91

HOOFSTUK 5

Ligte-olies

5.1 Inleiding 118

5.2 Die verdwyning van tetralien en die vorming van naftaleen 119

5.3 Herhaalbaarheid 125

5.4 Samevatting 126

Figure 128

HOOFSTUK 6

Swaarolie

6.1 Inleiding 139

6.2 Meganismes wat ondersoek is om die vorming en verdwyning van swaarolie te verklaar 140

6.3 Waterstofopname deur swaarolie 144

6.4 Samevatting 147

Figure 149

## HOOFSTUK 7

### Samevattende oorsig


7.1 Inleiding 157

7.2 Bespreking van die resultate 159

7.3 Mate waarin die doelstelling bereik is 161

Bedankings 167

Bronnelys 169

Bylaag 167

## LYS VAN SIMBOLE WAT IN DIE GRAFIESE VOORSTELLINGS GEBRUIK IS

$\frac{S}{T}$ = Verhouding massa steenkool: massa tetralien

% Kat. = Massapersentasie katalisator, gebaseer op die steenkool gelaai.

Ekspt. = Eksperiment.

# HOOFSTUK 1

## INLEIDING EN DOELSTELLING

### 1.1 ALGEMEEN

Koolstof is een van die skaars elemente. Volgens Van Krevelen en Schuyer[1] bevat die aarde maar ongeveer 0,04 persent daarvan. Tot op 'n diepte van 5000 meter is daar slegs 0,1 persent koolstof. Hiervan is daar ongeveer 1 deel uit 5000 wat as een of ander vorm van brandstof aangewend kan word. Koolstof is vir die mens 'n baie belangrike element, omdat dit een van die vernaamste bronne van energie is.

In weerwil van die klein hoeveelhede koolstof wat in die natuur aangetref word, is dit tog so beskik dat dit in gekonsentreerde vorm voorkom, naamlik hoofsaaklik as fossielbrandstowwe, waarin groot hoeveelhede sonenergie opgegaar is. Turfkool, ligniet, steenkool, minerale olie en aardgasse is voorbeelde hiervan. Van bogenoemde is die eerste drie hoofsaaklik van plantemateriaal afkomstig en die laaste twee van seelewe sowel as plantemateriaal.

Die waarde van steenkool as brandstof, word

deur die koolstofinhoud daarvan bepaal en op grond hiervan is 'n klassifikasie[2] in stygende orde van waarde soos volg: Turfkool, subbitumeneuse steenkool, semibitumeneuse steenkool en antrasiet, met laasgenoemde as die waardevolste en suiwerste vorm. Daar is egter ook 'n groot aantal klassifikasies wat op ander parameters berus. Van Krevelen[3] het, onder andere, die volgende sisteme om steenkool te klassifiseer, beskrywe: Die eerste sisteem berus op die elementesamestelling van die steenkool as parameter en is op die suurstofinhoud daarvan gebaseer. Hierdie sisteem word nog in Frankryk toegepas. 'n Tweede klassifikasie berus op die persentasie residu wat ná die verhitting van die steenkool gevind word. In hierdie metode word die vlugtige stowwe, die kaloriese waarde en die elementeanalise ook in berekening gebring. Dié sisteem word nog deels in Frankryk gebruik. 'n Verdere parameter wat gebruik is om steenkool te klassifiseer, berus op die brandstof verhouding, dit wil sê die verhouding van koolstofresidu tot hoeveelheid vlugtige stowwe in die steenkool. Die laaste metode, wat ook die kaloriese waarde insluit, vorm die basis van die klassifikasisisteem wat tans in die Verenigde State van Amerika in gebruik is.

Steenkool bestaan hoofsaaklik uit die elemente

koolstof en waterstof. Die chemiese samestelling daarvan is baie kompleks en is tot 'n groot mate nog onbekend. Daar kom 'n groot aantal organiese verbindings in steenkool voor, waaronder die volgende funksionele groepe reeds vasgestel is[4]: Hidroksielgroepe, karboksielgroepe, metoksielgroepe, karbonielgroepe asook organiese swael- en stikstofverbindinge. Omdat steenkool as organiese rots gesien kan word, wissel die samestelling daarvan namate die vormingsreaksies gevorder en verloop het. Verskille kan met die blote oog waargeneem word, omdat sekere dele van die steenkool blink, terwyl ander dele dof is. Hierdie verskynsel vorm dan ook 'n basis vir die verdeling van steenkool in rotstipes[5].

## 1.2 VERANDERINGS WAT STEENKOOL TYDENS VERHITTING ONDERGAAN EN DIE INWERKING VAN OPLOSMIDDELS

'n Eienaardige verskynsel wat by sommige soorte steenkool opgemerk word , is dat dit by verhitting eers sag word en dan by nog hoër temperature weer 'n vaste stof word. Tydens bogenoemde stadiums word primêre en sekondêre gasse onderskeidelik vrygestel. Die verhitting van steenkool het hoofsaaklik drie endotermiese reaksies tot gevolg[6].

Eerstens word water by ongeveer 150°C verwyder. Die chemiese ontbinding wat tussen 350°C-550°C plaasvind en vir die primêre gas verantwoordelik is, volg daarna. Dit is bevind dat die steenkool in hierdie temperatuurgebied sag word. Die derde reaksie vind tussen 600°C en 700°C plaas, waartydens die sekondêre gas gevorm word. Die steenkool word nou weer 'n vaste stof. Hierdie gasvrystellingsreaksies is verskillend vir die verskillende steenkoolgrade. Laegraadse steenkool gee 'n duidelike onderskeid tussen die primêre en sekondêre ontgassingsreaksies, terwyl dié reaksies nie in die geval van hoëgraadse steenkooltipes soos antrasiet, so duidelik onderskeibaar is nie[(7)].

As verklaring van die genoemde reaksies postuleer Van Krevelen en Chermin[(8)] dat die ontbinding van kookssteenkool in drie opeenvolgende reaksies ingedeel kan word, naamlik:

I. Kookssteenkool ⟶ metaplasma.
II. Metaplasma ⟶ semikooks + primêre gas.
III. Semikooks ⟶ kooks + sekondêre gas.

Die volgende fisiese veranderings gaan met hierdie veranderings gepaard. Gedurende die eerste reaksie vind depolimerisasie plaas met die vorming van 'n intermediêre metaplasma wat vir die

plastiese voorkoms van die steenkool in hierdie stadium verantwoordelik is. Gedurende die tweede reaksie vind kraking van die steenkool plaas, om hoofsaaklik nie-aromatiese groepe vry te stel. Terselfdertyd vind ook rekondensasie van die metaplasma plaas om semikooks te gee. Gedurende die derde reaksie vind sekondêre ontgassing plaas, waartydens die semikooks saamsmelt om kooks te gee.

'n Verdere fisiese verandering wat die verhittingsproses van steenkool kenmerk, is dat alle soorte steenkool by 'n sekere temperatuur tot 'n meerdere of mindere mate uitswel. Die grootste mate van uitswelling vind in die temperatuurgebied plaas waar die metaplasma die meeste is[10]. 'n Verklaring hiervoor word gesoek in die feit dat die steenkool in hierdie temperatuurgebied grootliks plasties is. Terselfdertyd word ook groot hoeveelhede gas vrygestel, sodat die steenkool dus eintlik „opgeblaas" word. Die gunstigste toestande vir uitswelling by steenkool, vereis dus 'n kookssteenkool wat baie plasma vorm en word dus verkry in die temperatuurgebied 350$^{o}$C tot 550$^{o}$C. 'n Belangrike vereiste vir die uitswelling van die steenkool is egter 'n vinnige verhittingstempo, sodat die gevormde gas nie kan ontsnap nie en dus deur die metaplasma vasgevang word.

'n Ander oorsaak vir die uitswelling wat by steenkool voorkom, is dat 'n oplosmiddel die porieë

van die steenkool binnedring en dan uitsit[11]. As gevolg hiervan swel die steenkool en uiteindelik breek die deeltjies op. Dit is byvoorbeeld bevind dat selfs oplosmiddels soos metanol, wat 'n lae dispersievermoë het, 'n volumevermeerdering van tot 10 persent in die steenkool kan teweegbring. In hierdie proses word die steenkool in kolloïdale deeltjies opgedeel. Hierdie opbreking van die steenkool kan vir die hidrogeneringsproses van groot waarde wees omdat, as gevolg van die groter oppervlakte, die steenkool teen 'n verhoogde tempo in oplossing gebring kan word.

## 1.3 AFBREKING VAN STEENKOOLMOLEKULES

Deur die toestande te varieer, kan steenkool tot 'n meerdere of mindere mate afgebreek word. Deur vinnige verhitting tot ongeveer 900 $^{\circ}C$, word al die vlugtige bestandele afgedryf, om net 'n vaste stof agter te laat. Dié proses staan bekend as pirolise[12]. Algehele afbreking van die steenkool word verkry deur die steenkool te verbrand.

Van belang vir hierdie navorsing is die afbreking van steenkool deur die inwerking van een of ander oplosmiddel. Hierdie proses is tweeledig van aard. Eerstens word die deeltjies opgebreek deur die uitsetting nadat die oplosmiddel die steenkoolporieë

binnegedring het. Tweedens kan die oplossing van die oplosbare gedeelte van die steenkool plaasvind.

Hidrogenolise is nog 'n wyse waarop steenkool opgebreek kan word. Dit behels die afbreking van die deeltjies[13] deur reaksie met waterstof. 'n Kombinasie van laasgenoemde prosesse word gevind as die oplosmiddel wat gebruik word, ook as waterstofskenker optree. In hierdie navorsing word laasgenoemde metode, met tetrahidronaftaleen as oplosmiddel, gebruik.

## 1.4 DIE HIDROGENERING VAN STEENKOOL

Die hidrogenering van steenkool behels die afbreking daarvan deur die inwerking van waterstof om produkte te lewer wat 'n laer molekulêre gewig as die uitgangstof het. Steenkool bestaan hoofsaaklik uit hoogsgepolimeriseerde polimere en polikondensate[14]. By verhitting tot ongeveer 350°C word bevind dat hierdie molekules in kleiner brokstukke begin opbreek[15]. Hierdie opbrekingsprosesse is ook verantwoordelik vir die plastiese voorkoms van die steenkool by dié temperatuur. Waar die bindings gebreek word, word vryradikale gevorm, wat hoogs reaktief is. In die mengsel is 'n groot aantal van hierdie brokstukke teenwoordig, sodat twee verdere reaksies moontlik is. Twee van die brokstukke kan met mekaar

reageer om 'n groter polimeer te gee, of 'n vryradikaal kan met waterstof reageer om 'n kleiner molekuul te gee, waardeur die vryradikaal gestabiliseer word. Dit is hier waar die oplosmiddel 'n belangrike rol vervul. Tetralien bestaan uit 'n onversadigde benseenring langs 'n versadigde sikloheksaanring. As gevolg van die elektrononttrekende invloed van die benseenring, is die vier waterstofatome van die sikloheksaanring nie baie vas nie. Tetralien kan dus vier waterstofatome skenk om 'n naftaleenmolekule te gee. Hierdie eienskap van tetralien maak hom geskik om as oplosmiddel en waterstofskenker gebruik te word. Dit is belangrik om daarop te let dat waterstofatome vrygestel word en nie molekulêre waterstof nie. Soos bekend, is die atomiese waterstof meer reaktief as molekulêre waterstof[16]. Aangesien tetralien vier waterstofatome beskikbaar kan stel, is interaksies met steenkool dus moontlik. 'n Verdere voordeel van tetralien is dat die gevormde naftaleen, in teenwoordigheid van waterstofgas en 'n geskikte katalisator, weer waterstof kan opneem om tetralien te vorm. Van Rensburg[17] het bevind dat $MoS_2$ onder andere 'n geskikte katalisator vir die hidrogenering van naftaleen is. Hy vind dat $SnCl_2$ ook die reaksie kataliseer, maar dat dit nie so doeltreffend as $MoS_2$ is nie.

'n Monster van die reaksiemengsel uit die outoklaaf, kan deur die opeenvolgende ekstraksies, soos in Hoofstuk 2 beskryf sal word, in vier fraksies geskei word, naamlik benseenonoplosbares, asfalteen, swaar-olies, en ligte-olies.

Benseenonoplosbares bestaan uit ongereageerde steenkool, as en 'n organiese hidrogeneringsproduk. Die ontstaan van die organiese benseenonoplosbares word deur Weller e.a.[18] aan polimeriseringsreaksies toegeskryf. Wiser[19] bevind dat tussen 350°C en 500°C 'n groot mate van termiese ontbinding van die steenkool plaasvind. Hierdie termiese ontbinding veroorsaak dat die kovalente binding tussen twee aangrensende koolstofatome kan breek om twee hoogs-reaktiewe vryradikale te vorm. Hierdie vryradikale moet op een of ander wyse gestabiliseer word. Vryradikale kan gestabiliseer word deur met ander vryradikale of met waterstof te reageer. Deur die polimerisering van vryradikale, word groot molekules gevorm en reaksie met waterstof lewer klein molekules.

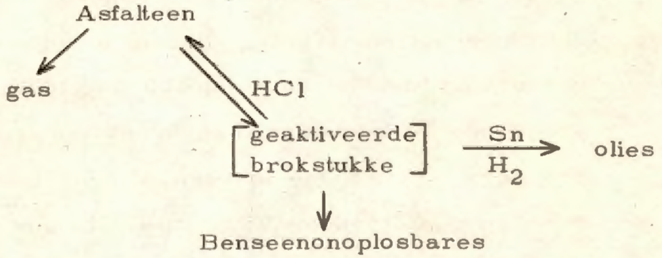
Die polimerisering van vryradikale lewer die organiese gedeelte van die benseenonoplosbares, terwyl die reaksie met waterstof vir die vorming van asfalteen, swaarolies en gas verantwoordelik is. Volgens Wu[20] kan asfalteen ook gevorm word deur

die kondensering van brokstukke met 'n lae moleku-lêre massa.

Wiser[21] stel die volgende meganisme voor vir die hidrogenering van steenkool:

$$\text{Steenkool} \xrightarrow[\text{ontbinding}]{\text{Termiese}} \begin{matrix}\text{geaktiveerde}\\ \text{brokstukke}\end{matrix} \longrightarrow \text{Produkte}$$

Weller e.a.[22] stel die volgende meganisme vir die hidrogenering van asfalteen voor:




Genoemde skrywer bevind dat, in die afwesigheid van HCl, die ewewig sterk in die rigting van asfalteen verskuif. Dit blyk dus dat die vorming van geaktiveerde brokstukke uit asfalteen 'n katalitiese reaksie is.

## 1.5 STATISTIESE METODES

Die doel met enige statistiese studie is om

'n vergelykbare basis te verkry.

### 1.5.1 Beskouings oor monsterneming

Vir die trekking van 'n monster uit 'n universum, is daar sekere voorwaardes waaraan voldoen moet word. Veral moet die veld waaruit die monsters geneem word, groot genoeg wees en moet dit min of meer aan dieselfde veranderlikes onderworpe wees.

Daar is drie vereistes waaraan die monsterneming moet voldoen[23]:

1. Daar moet nie enige voorafbepaalde verband tussen die grootte van opeenvolgende elemente van die monsters wees nie.
2. Die elemente van die monsters moet nie in 'n spesifieke volgorde uit die universum gekies word nie.
3. Die elemente van die monster moet nie uit dieselfde deel van die universum gekies word nie.

Die betroubaarheid van die monster is nog 'n saak van belang. Die standaardafwyking van die universum vanaf die gemiddelde waarde, kan deur die volgende formule gevind word[24]:

$$S_m = S_x\sqrt{\frac{n}{n-1}} \quad (1.5\text{-}1)$$

waar

$S_m$ = die standaardafwyking van die universum vanaf die gemiddelde

$S_x$ = die standaardafwyking van die monster vanaf die gemiddelde

n = aantal monsters geneem.

Die betroubaarheid van 'n monster hang nou saam met die grootte daarvan[25]. 'n Groot monster is meer betroubaar as 'n kleiner een wat uit dieselfde universum geneem is. Anders gestel, die kanse om 'n korrekte waarde uit 'n besondere bepaling te kry sal die grootste wees as 'n groot aantal moontlikhede in ag geneem is.

Toegepas op kinetiese eksperimente, kan dus gesê word dat die statistiese betroubaarheid van die waarde wat vir 'n eksperiment verkry is, bepaal sal word deur die aantal kere wat die eksperiment herhaal is. As die eksperiment 'n groot aantal kere herhaal is, kan met groter sekerheid vermoed word dat die waarde wat verkry is, die waarheid in 'n groter mate sal bena-

der as wanneer dit slegs enkele kere herhaal is.

Uit die afwyking van die universum vanaf die gemiddelde, kan bepaal word hoe groot die aantal herhalings moet wees ten einde te verseker dat dit binne 'n voorafgestelde noukeurigheidsgrens sal val, deur gebruikmaking van die volgende formule[26].

$$S_t = \frac{S_m}{\sqrt{n}} \qquad (1.5\text{-}2)$$

waar

$S_t$ = toelaatbare afwyking

$S_m$ = afwyking van die universum soos bepaal

n = aantal herhalings wat nodig sal wees.

Dit is egter belangrik om daarop te let dat die universum wat beskou is, tot die verlede behoort en dat derhalwe geen toekomstige universum, al is dit van dieselfde soort, weer presies dieselfde sal wees nie. Dit moet dus in aanmerking geneem word by die beplanning van toekomstige eksperimente.

## 1.5.2 Liniêre regressie

Daar is verskillende metodes waarop 'n reguitlyn deur 'n stel gegewens op 'n grafiek getrek kan word. Een so'n metode is om 'n liniaal op die papier te sit en die beste lyn te skat. Dit is egter 'n ietwat onbetroubare metode, omdat dit nie herhaalbaar is nie. Dit is dus van belang om 'n metode te vind wat nie van persoon tot persoon sal wissel nie. So 'n metode is die kleinste-vierkant-metode. Hierdie metode neem al die punte in berekening en gee aan elkeen 'n regverdige aandeel in die bepaling van die lyn.

## 1.6 KINETIKA

Vir die hidrogenering van steenkool kan die volgende reaksies gepostuleer word[27]:

$$\text{steenkool} \xrightarrow{k_1} \text{asfalteen} \xrightarrow{k_2} \text{olie} \xrightarrow{k_3} \text{gas}$$

As aanvaar word dat eersteordeverbande vir al die gevalle geld, volg vir die reaksiereeks die volgende kinetiese verbande:

$$\frac{-dS}{dt} = k_1 S \qquad (1.6\text{-}1)$$

$$\frac{dA}{dt} = k_1 S - k_2 A \qquad (1.6\text{-}2)$$

$$\frac{dO}{dt} = k_2A - k_3O \qquad (1.6\text{-}3)$$

$$\frac{dG}{dt} = k_3O \qquad (1.6\text{-}4)$$

waar S, A, O en G die aantal mol steenkool, asfalteen, olie en gas onderskeidelik voorstel.

Uit vergelyking (1.6-1) volg dat $\ln {}^{S}/S_o = -k_1t$. Hieruit volg dat 'n grafiek van $\ln {}^{S}/S_o$ teen die tyd 'n reguitlyn, met helling $-k_1$ sal gee, as 'n eersteorde verwantskap geld. In die algemeen geld vir 'n eersteorde reaksie $A \xrightarrow{k}$ produkte dat

$$\ln {}^{CA}/CA_o = -kt \qquad (1.6\text{-}5)$$

In die verdere hoofstukke sal telkens hierna verwys word.

Uit vergelyking (1.6-1) en 1.6-2) volg:

$$A = \frac{S_ok_1}{(k_2-k_1)}\left[e^{-k_1t} - e^{-k_2t}\right] \qquad (1.6\text{-}6)$$

waar $S_o$ die mol steenkool by t = o aandui.

Uit vergelyking (1.6-1) en (1.6-6) volg dat:

$$A = \frac{S}{(\frac{k_2}{k_1} - 1)}\left[1 - e^{-k_1(\frac{k_2}{k_1} - 1)t}\right]$$

en $\frac{d(A/S)}{dt} = k_1 e^{-k_1 (\frac{k_2}{k_1} - 1)t}$

sodat

$$\ln \frac{d(A/S)}{dt} = -(k_2 - k_1)t + \ln k_1 \qquad (1.6\text{-}7)$$

As die helling van A/S teen t op verskillende punte bepaal word en uitgesit word teen die tyd op semilogaritmiese basis, word 'n reguitlyn verkry met helling $-(k_2-k_1)$ en intersep ln $k_1$. Hieruit kan $k_1$ en $k_2$ bepaal word.

Die temperatuurafhanklikheid van 'n reaksie kan onder andere gegee word deur die Arrhenius-verband:

$$k = A\, e^{-E/RT} \qquad (1.6\text{-}8)$$

Waar k = reaksiesnelheidskonstante
A = frekwensiefaktor
E = aktiveringsenergie
T = absolute temperatuur
R = algemene gaskonstante

Uit vergelyking (1.6-8) volg dat $\ln k = \ln A - E/RT$

(1.6-9)

Met hierdie reglynige verband van ln k teen 1/T kan die aktiveringsenergie van die reaksie bepaal word.

Die absolute reaksiesnelheidsteorie wat deur Eyering[28] opgestel is, poneer dat alle reaktante, tydens die reaksie, eers 'n geaktiveerde kompleks vorm. Die geaktiveerde kompleks kan dan weer ontbind om produkte te gee of om weer reaktante te lewer.

Hierdie siening sien wiskundig soos volg daaruit:

$$k = \frac{k'T}{h} e^{-H^{+}/RT} . e^{S^{+}/R} \qquad (1.6-10)$$

en dus:

$$\ln k/T = \ln k'/h - H^{+}/RT + S^{+}/R \qquad (1.6-11)$$

waar $k$ = reaksiesnelheidskonstante
$k'$ = Boltzmann konstante
$h$ = Planck se konstante
$T$ = absolute temperatuur
$H^{+}$ = aktiveringswarmte of entalpie
$S^{+}$ = aktiveringsentropie
$R$ = algemene gaskonstante

Hierdie reglynige verband van ln k/T teen 1/T

lewer $H^{+}/R$ as helling en $\ln k'/h + S^{+}/R$ as intersep. Hieruit kan dan vir $H^{+}$ en $S^{+}$ opgelos word.

Die aktiveringswarmte $H^{+}$ van die reaksie, dui die totale hoeveelheid energie aan wat nodig is om die reaksie te laat plaasvind. Die aktiveringsentropie van 'n reaksie, dui die hoeveelheid energie aan wat nodig is om die tussentoestand of geaktiveerde kompleks te vorm.

Die aktiveringsentalpie $H^{+}$, soos bepaal vir die hidrogeringsproses, dui die totale energie aan wat nodig was vir die reaksie van steenkool en sy produkte met waterstof.. Die aktiveringsentropie gee 'n aanduiding van die gemak waarmee die geaktiveerde kompleks in 1.4 genoem, gevorm word. Die aktiveringsenergie van die reaksie, soos bepaal met behulp van vergelyking (1.6-9), dui die energieverskil tussen die uitgangstof en die produk aan. Uit die aktiveringsentalpie, aktiveringsenergie en die aktiveringsentropie, kan dus bepaal word wat moontlik die snelheidsbepalende stap in die reaksie is.

## 1.7 DIE DOELSTELLING VAN DIE ONDERSOEK

Die hidrogenering van steenkool is uiters kompleks van aard. Die proses kan egter ondersoek word deur verskillende aspekte daarvan te beskou. Hierdie aspekte sluit in die omsettingstempo

van benseenonoplosbares, asfalteen, swaarolie en ligte-olie. Sodoende kan 'n geheelbeeld van die proses opgebou word en kan die inligting wat ingewin word, moontlik gebruik word om die proses te verbeter.

Meeste van die navorsingswerk wat in die literatuur gerapporteer is, is met behulp van enkelladingreaktore gedoen. Dié metode berus daarop dat die reaktor gelaai, verwarm en vir die voorafbepaalde reaksietyd gelaat is om te reageer. Die reaktor is dan afgekoel en die produkte ontleed. In hierdie navorsingswerk is ook van die monsternemingsmetode, wat deur die departement Industriële Chemie van die P.U. vir C.H.O. ontwikkel is, gebruik gemaak. Die tegniek word volledig in Hoofstuk 2 bespreek. Met hierdie metode word gepoog om slegs katalitiese effekte na te gaan.

Die doel met hierdie navorsing is om die betroubaarheid van die monsternemingstegniek vas te stel. Hierby word die invloed wat verskillende veranderlikes op die herhaalbaarheid van die hidrogeneringsproses het, ingesluit. Die veranderlikes wat ingesluit is, is die verhouding oplosmiddel: steenkool, die reaksiedruk en die verhouding katalisator: steenkool. Om hierdie doelstelling te verwesenlik, is eksperimente in stelle van drie, onder

identiese toestande gedoen, terwyl een van die genoemde veranderlikes gewysig is. Twee bykomstige eksperimente is uitgevoer om die belangrikheid van temperatuurveranderinge in die hidrogeneringsproses na te gaan.

# HOOFSTUK 2

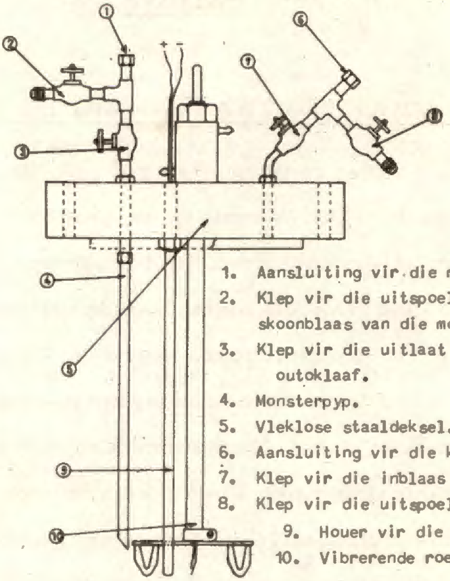
# EKSPERIMENTELE METODE EN BEREKENINGS

## 2.1 DIE REAKTOR WAT GEBRUIK IS

Die reaktor wat gebruik is, is 'n hoëdruk outoklaaf. Dit is met 'n meganiese roerder, pype vir monsterneming en 'n termokoppel toegerus. 'n Afbeelding van die outoklaafdeksel asook 'n monsterhouer, of monsterbom, word in Figuur 2.1 getoon.

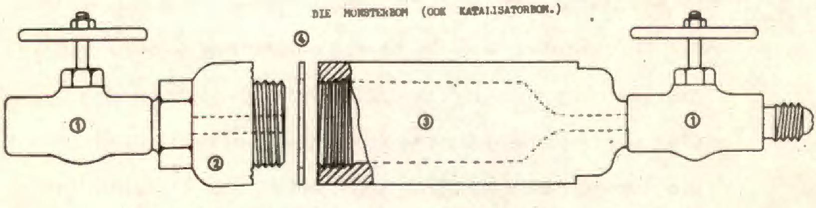
Die monsternemingspyp eindig ongeveer een sentimeter vanaf die bodem van die outoklaaf. Die katalisatorinlaatpyp eindig net onderkant die deksel van die outoklaaf. Die termokoppelpyp eindig ook naby die bodem van die outoklaaf. Hierdeur kan die temperatuur van die reaksiemengsel bepaal word. 'n Drukmeter en 'n temperatuurregistreerder is aangebring om die nodige metings te kan doen. 'n Gekalibreerde yster-konstantan termokoppel is vir die temperatuurmeting gebruik. 'n Driestadiumkompressor, waarmee waterstof tot die verlangde reaksiedruk in die outoklaaf ingepomp kan word, vorm indirek 'n deel van die apparaat. Die roerder is met 'n elektromagnetiese vibreerder verbind

Fig. 2.1 DIE DEKSEL VAN DIE OUTOKLAAF.



1. Aansluiting vir die monsterbom.
2. Klep vir die uitspoel van die monsterbom en skoonblaas van die monsterpyp.
3. Klep vir die uitlaat van die monster uit die outoklaaf.
4. Monsterpyp.
5. Vleklose staaldeksel.
6. Aansluiting vir die katalisatorbom.
7. Klep vir die inblaas van die katalisator.
8. Klep vir die uitspoel van die katalisatorbom.
9. Houer vir die termokoppels.
10. Vibrerende roerder.

DIE MONSTERBOM (OOK KATALISATORBOM.)



1. Naaldkleppe.
2. Bomdeksel.
3. Volume waarin monster geneem word (± 20 ml.)
4. Koperseëlring.

en dit strek tot onder in die outoklaaf. Die roerder is met spesiale roervinne toegerus.

## 2.2 DIE MONSTERHOUERS

'n Monsterhouer (monsterbom) bestaan uit twee helftes wat op mekaar geskroef kan word. Aan weerskante van die bom is hoëdruk naaldkleppe aangebring. Tussen die seëlvlak van die twee helftes is 'n koper seëlring aangebring om lekke te voorkom. Die monsterhouer het 'n volume van ongeveer 50 ml.

Die bom waarmee die katalisator ingevoer word, is identies aan die monsterbomme.

## 2.3 DIE METODE WAT GEVOLG IS

Die steenkool en tetralien, wat as oplosmiddel gebruik is, is in die verlangde verhouding in die outoklaaf ingevoer. Vir 'n verhouding oplosmiddel: steenkool van 2:1, is 1000 g tetralien en 500g steenkool gebruik. Vir 'n verhouding oplosmiddel: steenkool van 4:1, is 1000g tetralien en 250g steenkool gelaai. Hierna is die deksel opgeplaas en verseël. 'n Druktoets is uitgevoer om te verseker dat die outoklaaf dig is. Voor die aanvang van die eksperiment, is die outoklaaf driekeer met waterstof uitgespoel. Op dié wyse is sorg ge-

dra dat die lugkonsentrasie in die outoklaaf baie laag is. Hierna is waterstof tot 'n druk van 60 bar ingepomp en die verhittingselemente aangeskakel.

'n Skedule waarvolgens monsters uit die outoklaaf onttrek sou word, is voorts opgestel. Hiervolgens sou die eerste drie monsters 15 minute na mekaar geneem word en die daaropvolgende twee, 20 minute na mekaar. Die volgende drie monsters sou 30 minute na mekaar en die laaste monster 40 minute daarna geneem word. Dit sou 'n reaksietyd van 200 minute gee, nadat die katalisator bygevoeg is.

Die katalisatorbom wat vooraf met die katalisator en tetralien gevul is, is aan die outoklaaf verbind met aansluiting 6. Met behulp van die kompressor is 'n waterstofdruk van 250 bar in die katalisatorbom opgebou. Na verstryking van die opwarmingsperiode, is die kleppe tussen die bom en die outoklaaf vinnig oopgemaak. Hierdeur is die katalisatortetralienmengsel in die outoklaaf ingeforseer. Die outoklaaf is deur die katalisatorbom tot op die verlangde reaksiedruk gebring en is met klep 7 afgesluit. Die bom is ontspan en verwyder.

Monsters van die reaksiemengsel in die outoklaaf is op die voorafbepaalde tye getrek deur die volgende metode toe te pas: 'n Monsterbom word met

aansluiting 1 aan die outoklaaf verbind. Klep 2 in die T-stuk is gesluit, die onderste klep van die bom oopgemaak en die boonste klep van die bom gesluit. Klep 3 op die outoklaaf word nou vinnig oopgemaak en die boonste klep van die bom stadig oopgemaak, sodat van die reaksiemengsel in die outoklaaf, deur die monsterpyp, in die bom ingeforseer kan word. Die bom is afgesluit, die T-stuk en die monsterpyp met waterstof skoongeblaas en die reaksiedruk terselfdertyd herstel. 'n Daling van vyf bar het tydens monsterneming voorgekom. Die outoklaaf is met klep 3 afgesluit, die T-stuk ontspan en die monsterbom verwyder. Die monster is uit die bom verwyder deur die uitlaatklep na onder te hou en stadig oop te maak, terwyl die inhoud in 'n monsterfles opgevang word. Vaste stowwe in die monsters word, na ontspanning, uit die bom verwyder deur dit oop te skroef.

## 2.4 EKSTRAKSIEAPPARAAT EN METODES

Twee stelle, elk van tien, 60 ml soxhlet ekstraksieapparate, toegerus met koelers en kegelflesse, is vir die ekstraksie gebruik. Twee groottes ekstraksiekouse, naamlik 28 mm by 80 mm en 30 mm by 80 mm is gebruik. Die kleiner een is binne die groter een geplaas om te verseker dat so min as

moontlik van die soliedes deurspoel.

Die eerste ekstraksie is met ongeveer 200 ml benseen per fles uitgevoer. Die ekstraksie is na 10 uur beëindig. Op hierdie stadium was die vloeistof wat deur die kous dreineer het, so te sê kleurloos. Die kous is verwyder en in die lug droog gemaak. Wat in die kous agtergebly het, is as benseenonoplosbares beskou. Dit bestaan uit ongereageerde steenkool, anorganiese as en moontlik 'n benseenonoplosbare organiese produk, wat gedurende die hidrogeneringsproses vorm.

Die benseenekstrak wat verkry is, is met behulp van vakuumdistillasie in 'n roterende indamper van die benseen gestroop. Hierdie stroping het by 'n druk van ongeveer 50 mm Hg en 'n temperatuur van 70°C plaasgevind. By die agterblywende swart olie is ongeveer 200 ml n-heksaan gevoeg. Hierna is die asfalteen as duidelike kristalle uitgepresipiteer. Die mengsel van olie, asfalteen en heksaan is hierna vir 'n verdere twee uur geëkstraheer. Die heksaanekstrak is gefiltreer en die asfalteen op die filtreerpapier is een keer met heksaan gewas. Die asfalteen is gelaat om lugdroog te word. Die filtraat wat uit n-heksaan en olie bestaan, is vervolgens met behulp van die roterende vakuumindamper van die heksaan gestroop.

Die fraksie wat oorgebly het, nadat die heksaan afgestroop is, is vervolgens in twee kleiner fraksies met behulp van die roterende vakuumindamper geskei. In hierdie geval was die druk 69 mm Hg en die temperatuur van die oliebad 110°C ± 5°C. Die distilaat is beskou as ligte-olie, terwyl die bodemproduk, 'n swart olie, beskou is as swaarolie. Die vloeistofmonster uit die outoklaaf is dus in vier fraksies geskei, naamlik benseenonoplosbares, asfalteen, swaarolies en ligte-olies.

## 2.5 BEREKENINGE EN GRAFIESE VOORSTELLINGS VAN DIE GEGEWENS

Die berekeninge wat op die benseenonoplosbares betrekking het, is nie op 'n asvrye basis uitgevoer nie, omdat daar teen die einde van elke eksperiment nie genoeg benseenonoplosbares was om 'n asbepaling op uit te voer nie. Slegs die benseenonoplosbares is hierdeur geraak, omdat dit die anorganiese as bevat. Die asfalteen en swaarolie bevat nie as nie en berekeninge in verband met dié komponente is dus op 'n asvrye basis uitgevoer. Die berekeninge is almal gebaseer op die hoeveelheid lading, soos dit op 'n bepaalde tydstip in die outoklaaf voorgekom het.

In die geval van die benseenonoplosbares is

die berekeninge op 'n massabasis gebaseer, terwyl berekeninge met betrekking tot asfalteen, swaarolie, tetralien en naftaleen op 'n molale basis berus. Die verskil in basis word genoodsaak omdat 'n algemeen aanvaarde metode vir die bepaling van die molekulêre massa van vaste onoplosbare stowwe (in dié geval van benseenonoplosbares) nog nie bestaan nie.

Die verdwyning van benseenonoplosbares is grafies nagegaan deur die massa in die outoklaaf teen die tyd uit te sit. Snelheidskonstantes vir die verdwyning van benseenonoplosbares is bepaal deur die massa benseenonoplosbares teen die tyd uit te sit op semi-logaritmiese papier volgens vergelyking (1.6-5) Die vorming en verdwyning van swaarolie en asfalteen is nagegaan deur die aantal mol in die outoklaaf teen die tyd uit te sit. Snelheidskonstantes vir die verdwyningsreaksies is bepaal deur die aantal mol in die outoklaaf teen die tyd op semi-logaritmiese papier uit te sit volgens vergelyking (1.6-5)

Om 'n betroubare reguitlyn deur die punte te kry, is van die metode van kleinste-vierkante gebruik gemaak. Met behulp van hierdie metode word die vergelyking $y = mx + c$ (wat deur die eksperimenteel bepaalde punte gaan), sodanig opgelos dat die som van die kwadrate van die afwykings van die punte vanaf die reguitlyn die kleinste is. 'n Voorwaarde verbonde aan die gebruik van die metode is,

dat die punte die vergelyking y = mx + c moet bevredig. Die berekenings is met behulp van 'n Hewlett Pacard model 9100B elektroniese rekenaar uitgevoer. Die program vir liniêre regressie is deur die Rekensentrum van die P.U. vir C.H.O. beskikbaar gestel. Met behulp van die program word die vergelyking y = mx + c soos hierbo beskryf, opgelos. Verder word ook die mate waarin die punte die vergelyking bevredig, bereken. Om die herhaalbaarheid van die hidrogeneringsproses te bepaal, is 'n program gebruik waardeur die standaardafwyking, asook die gemiddelde van 'n stel gegewens bereken kan word.

## 2.6 VERDERE VERWERKING VAN DIE FRAKSIES

### 2.6.1 Molekulêre massa bepalings

Die molekulêre massa van die asfalteen en swaarolies is met behulp van 'n Gallenkamp ebulliometer bepaal. Tetrahidrofuraan is as oplosmiddel gebruik. Asfalteen en swaarolies was beide volkome in tetrahidrofuraan oplosbaar.

### 2.6.2 Swaelbepalings

Die swaelinhoud van die benseenonoplosbares, asfalteen en die swaarolies is met be-

hulp van 'n Leco Swaelanaliseerder bepaal. Die apparaat bestaan uit 'n hoëfrekwensie induksieoond, gekoppel aan 'n outomatiese titreerder. Daar is bevind dat die akkuraatheid van die metode nou saamhang met die grootte van die monster. Vir monsters van ongeveer 100mg is 'n akkuraatheid van 98 persent gevind, terwyl vir monsters van ongeveer 50 mg, die akkuraatheid na 75 persent afneem. 'n Verdere vereiste is dat al die chemikalieë swaelvry moet wees. Andersins speel die massa chemikalieë wat gebruik is, 'n groot rol en word 'n konstante massa chemikalieë vir elke analise vereis.

2.6.3 Koolstof-waterstofbepalings

Die hoeveelheid koolstof en waterstof in die benseenonoplosbares, asfalteen en swaarolies is met behulp van 'n Coleman model 33 mikroanaliseerder bepaal. Die werking van die apparaat berus op die verbranding van die monster in 'n suurstofstroom, waarna absorbsie van die gevormde waterdamp en koolsuurgas deur geskikte absorbeermiddels, soos askorbiet en magnesiumpercholaat, plaasvind.

2.6.4 Asbepalings

Asbepalings is op 'n beperkte aantal monsters gedoen. Die metode berus daarop dat die monster eers tot 'n temperatuur van 200°C verhit word. Hierna volg 'n verhitting van twee uur by 700°C. Uit die gewigsverlies na afkoeling, kan die persentasie as dan bereken word.

### 2.6.5 Ligtefraksie

Die ligtefraksies is op 'n Varian-aerograph 1200 gaschromatograaf geanaliseer. Die apparaat is toegerus met 'n vlamionisasie-detektor en 'n registreerder. Daar is van twee kolomme gebruik gemaak, naamlik 'n 5 persent Apiezon op Chromosorb P en 'n 20 persent Apiezon op Chromosorb P. Vir die 5 persent kolom is die temperatuur vanaf 120°C tot 180°C teen 'n tempo van 20°C per minuut geprogrammeer. Die 20 persent kolom is by isotermiese toestande van 250°C bedryf. Die doel met hierdie analises was om die hoeveelhede tetralien, naftaleen, dekaliene en ander ligte komponente, moontlik uit steenkool gevorm, te bepaal.

## 2.7 TOESTANDE WAARONDER DIE VERSKILLENDE EKSPERIMENTE UITGEVOER IS

Die toestande waaronder die verskillende eksperimente uitgevoer is, word in Tabel 2.1 weergegee.

TABEL 2.1

Toestande waaronder die verskillende eksperimente uitgevoer is

| Eksperiment no. | Temperatuur (°C) | druk (bar) | Steenkool/ tetralien | % Katalisator |
|---|---|---|---|---|
| A | 400 | 200 | 1/2 | 3 |
| B | 400 | 200 | 1/2 | 3 |
| C | 400 | 200 | 1/2 | 3 |
| D | 400 | 200 | 1/2 | 3 |
| E | 400 | 200 | 1/4 | 6 |
| F | 400 | 200 | 1/4 | 6 |
| G | 400 | 200 | 1/4 | 6 |
| H | 400 | 150 | 1/4 | 6 |
| I | 400 | 150 | 1/4 | 6 |
| J | 400 | 150 | 1/4 | 6 |
| K | 400 | 200 | 1/4 | 1 |
| L | 400 | 200 | 1/4 | 1 |
| M | 450 | 200 | 1/4 | 1 |
| N | 350 | 200 | 1/4 | 1 |

Die persentasie katalisator in Tabel 2.1 dui die massapersentasie ten opsigte van die gelaaide steenkool aan.

Deurgaans is $SnCl_2.2H_2O$ as katalisator gebruik.

In Hoofstuk 3 sal sekere aspekte, wat in verband met die benseenonoplosbares staan, van nader beskou word. Onder meer sal die herhaalbaarheid van die monsternemingstegniek en die analitiese metodes verdere aandag geniet. Die benadering is hier, soos in die latere hoofstukke, vanuit die kinetiese oogpunt.

# HOOFSTUK 3

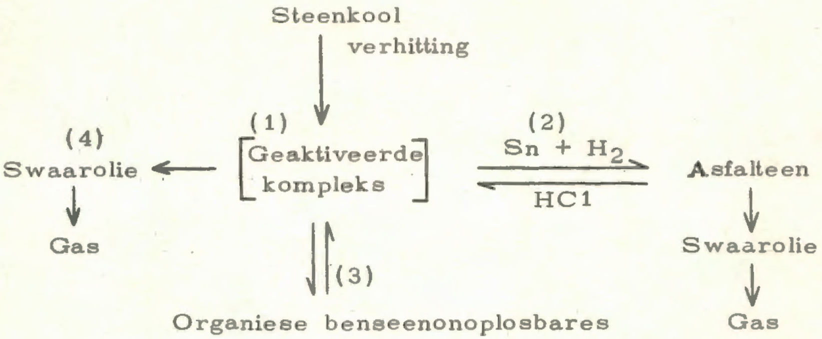
# BENSEENONOPLOSBARES

## 3.1 INLEIDING

Die term benseenonoplosbares dui die deel van die hidrogeneringsprodukte aan, wat nie in benseen oplosbaar is nie. Dit sluit in ongereageerde steenkool, organiese produkte, produkte wat tydens die reaksie gevorm het, asook die as wat oorspronklik in die steenkool teenwoordig was.

Uit wat in 1.4 in verband met die termiese ontbinding van steenkool gestel is, kan afgelei word dat benseenonoplosbares hoofsaaklik pirolise-produkte is, omdat die vorming daarvan slegs die polimerisering van vryradikale behels. Die benseenonoplosbares behoort dus nie 'n toename in die waterstofinhoud te toon nie. Dit is dan ook in hierdie ondersoek vir sekere toestande bevestig.

Uit wat Wiser[21] in verband met die termiese ontbinding van steenkool bevind het, en wat deur Weller e.a.[22] in verband met die hidrogenering van asfalteen gepostuleer word, word die volgende meganisme vir die hidrogenering van steenkool afgelei.




Meganisme 3.1

Die analitiese metodes wat beskikbaar is, het die groot tekortkoming dat daar nie tussen organiese benseenonoplosbares en steenkool onderskei kan word nie. 'n Vereenvoudiging van die gegewe meganisme is dan:

$$\text{Steenkool} \xrightarrow{k_1} \text{organiese benseenonoplosbares} \xrightarrow{k_2} \text{asfalteen} \xrightarrow{k_3} \text{swaarolies} \xrightarrow{k_4} \text{gas.}$$

Meganisme 3.2

Hieruit volg dan dat, indien eersteorde deurgaans aanvaar word, dat:

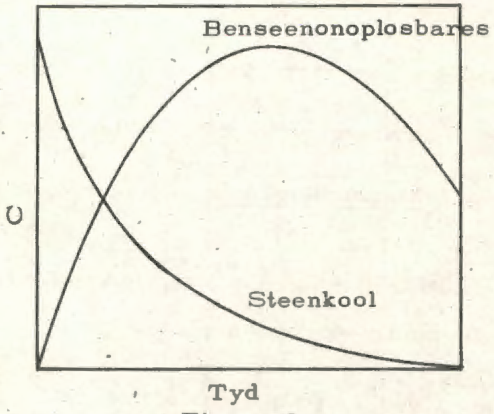
$$\frac{-dS}{dt} = k_1 S \qquad (3.1)$$

$$\frac{dBO}{dt} = k_1S - k_2BO \tag{3.2}$$

$$\frac{dA}{dt} = k_2BO - k_3A \tag{3.3}$$

$$\frac{dSO}{dt} = k_3A - k_4SO \tag{3.4}$$

Die meganisme impliseer dat die organiese benseenonoplosbares 'n tussenproduk is by die vorming van produkte uit steenkool. Die termiese ontbinding van steenkool word gesien as 'n onomkeerbare proses en daarom sal die steenkoolkonsentrasie met tyd afneem. Uiteindelik sal die stadium bereik word waar die ongereageerde steenkool baie laag is, sodat $k_1S \ll k_2BO$.




Figuur 3
Konsentrasie teen tyd in steenkool en benseenonoplosbares

Op hierdie stadium vereenvoudig (3.2) na:

$$\frac{dBO}{dt} = -k_2 BO \qquad (3.5)$$

Net so, deur slegs die verdwyning van asfalteen te beskou dit wil sê as ;

$$k_2 BO \ll k_3 A \text{ word} \qquad (3.3)$$

$$\frac{dA}{dt} = -k_3 A \qquad (3.6)$$

## 3.2 DIE VORMING EN VERDWYNING VAN BENSEENONOPLOSBARES

Die ondersoek is ingedeel in ses verskillende stelle toestande soos in Tabel 2.1 aangetoon word. Om die vorming en verdwyning van benseenonoplosbares na te gaan, is die massa benseenonoplosbares wat op 'n bepaalde tydstip in die outoklaaf teenwoordig was, uitgesit teen die tyd. Hierdie gegewens word in Figure 3.1 tot 3.6 getoon, en die rou gegewens in Bylaag 1 weergegee. Die snelheidskonstantes van die verdwyningsreaksies is bepaal deur die natuurlike logaritme van die massa teen die tyd uit te sit volgens (3.5).

Hierdie bepaling word in Figure 3.7 tot

3.12 getoon. Uit die helling van die lyn is, volgens vergelyking (1.6-5), die snelheidskonstante bepaal omdat aanvaar is dat 'n eersteordeverband geld. Deur die massa in plaas van die aantal mol teen die tyd uit te sit, word aanvaar dat die molekulêre massa van die benseenonoplosbares grootliks konstant bly. Die waardes vir die snelheidskonstante $k_2$, word in Tabel 3.1 weergegee.

## TABEL 3.1

Snelheidskonstantes vir die verdwyning van benseen-onoplosbares by verskillende toestande

| Eksperiment No | $k_2 \times 10^2$ | Statistiese Betroubaarheid % | Gemiddelde $k_2 \times 10^2$ | Standaard-afwyking % | Temperatuur (°C) | Druk (bar) | Steenkool/Tetralien | Katalisator (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 1,205 | 89,7 | 1,208 | 3,3 | 400 | 200 | 1:2 | 3 |
| D | 1,21 | 93,94 | | | | | | |
| E | 0,814 | 92,6 | | | | | | |
| F | 1,244 | 96,4 | 1,083 | 21,6 | 400 | 200 | 1:4 | 6 |
| G | 1,19 | 95,31 | | | | | | |
| H | 1,13 | 93,06 | | | | | | |
| I | 1,77 | 92,29 | 1,497 | 22,04 | 400 | 150 | 1:4 | 6 |
| J | 1,59 | 93,476 | | | | | | |
| K | 1,54 | 92,2 | 1,66 | 10,24 | 400 | 200 | 1:4 | 1 |
| L | 1,78 | 95,31 | | | | | | |
| M | 2,57 | 98,36 | - | - | 450 | 200 | 1:4 | 1 |
| N | 0,939 | 99,59 | - | - | 350 | 200 | 1:4 | 1 |

Met verwysing na genoemde Figure en Tabel 3.1, blyk die volgende:

(i) Vir al die eksperimente word eersteordevoorwaardes tot 'n groot mate bevredig. Die statistiese betroubaarheid van die waardes verkry, wissel tussen 89,7 persent en 99,59 persent

(ii) Vir die eksperimente wat by 400°C en 450°C uitgevoer is, word slegs 'n afname waargeneem terwyl by 350°C 'n toename, sowel as 'n afname gemerk word. Dit blyk uit Figure 3.1 tot 3.6.

(iii) Deur die verhouding oplosmiddel tot steenkool te verhoog van 2:1 tot 4:1, blyk dat die snelheidskonstante vir die verdwyningsreaksie effens daal vanaf 0,01208 tot 0,01083, maar die verandering is nie groot nie.

(iv) 'n Verlaging van 200 bar tot 150 bar in druk, het tot gevolg dat die snelheidskonstante vir die verdwyning van die benseenonoplosbares toeneem van 0,01083 tot 0,01497.

(v) Deur die hoeveelheid katalisator te verlaag van ses persent tot 1 persent, by 'n konstante druk van 200 bar en 'n verhouding tetralien: steenkool van 4:1, is bevind dat die snelheidskonstante toeneem vanaf 0,01083 tot 0,0166.

(vi) 'n Verhoging in temperatuur van 400°C tot 450°C, het die snelheidskonstante laat toeneem van 0,0166 tot 0,0257.

(vii) 'n Verlaging in die temperatuur van 450°C tot 350°C het die snelheidskonstante laat daal vanaf 0,0257 tot 0,00939.

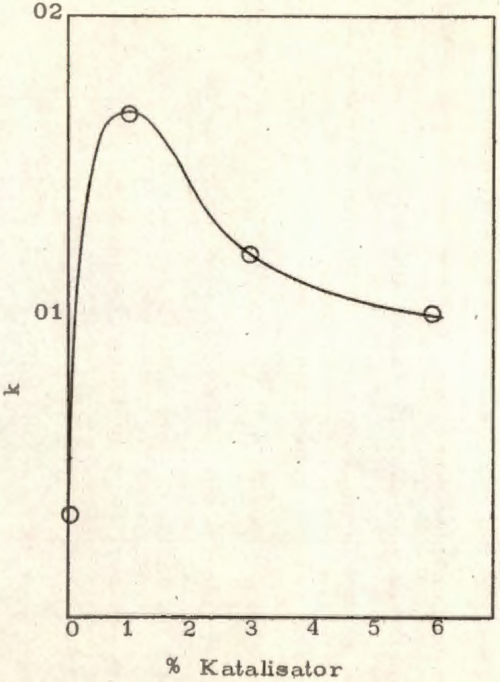
Aan die hand van hierdie opmerkings kan die volgende afleidings in verband met die verdwyningsreaksie van die benseenonoplosbares gemaak word:

(a) By die hoëre temperature word 'n eersteorde-verband gevolg. By hierdie temperature is slegs 'n verdwyning merkbaar.
(b) By 350°C is daar 'n toename gevolg deur 'n afname, wat daarop dui dat benseenonoplosbares 'n intermediêre komponent is. Aangesien slegs 'n afname by die hoëre temperature verkry is, wil dit voorkom asof die vorming hiervan alreeds gedurende die opwarmingsperiodes volledig verloop het.

Aan die hand van Meganisme 3.1 kan sommige van die tendense wat verkry is, verklaar word. Dit kan egter nie wiskundig verantwoord word nie, as gevolg van die tekortkoming dat daar nie tussen benseenonoplosbares en ongereageerde steenkool onderskei kan word nie.

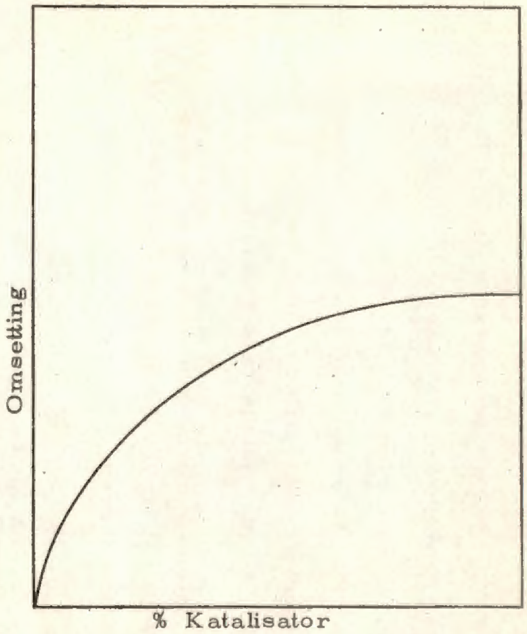
Die eerste verskynsel waarvoor genoemde meganisme 'n verklaring bied, is die snelle vorming

van benseenonoplosbares tydens die opwarmingsperiode. Reaksies 2, 3 en 4 is verantwoordelik vir die verdwyning of stabilisering van die geaktiveerde brokstukke. Reaksies 2, en 4 is verder katalities van aard en vind stadig in die afwesigheid van 'n katalisator plaas. Tydens die opwarmingsperiode, terwyl daar nog nie katalisator teenwoordig is nie, is die beste stabiliseringsmoontlikheid vir die geaktiveerde brokstukke dus kondensasie om organiese benseenonoplosbares te vorm. Nadat die katalisator ingevoer is, versnel reaksies 2 en 4 sodanig dat die ewewig in 3 in die rigting van die geaktiveerde kompleks verskuif. By 350 °C is egter bevind dat die vorming sowel as verdwyning van benseenonoplosbares waargeneem kan word. Die verklaring hiervoor lê daarin dat die vorming van die geaktiveerde kompleks uit steenkool, uiters afhanklik van die temperatuur is. By die hoëre temperature, naamlik 400 °C en 450 °C, is die reaksie vinnig genoeg om tydens die opwarmingsperiode volledig te verloop. By 350 °C geskied die vorming van die geaktiveerde kompleks teen so 'n stadige tempo dat dit in werklikheid gevolg kan word. Dit word gestaaf deur bevindinge van Wiser[15] in verband met die termiese ontbinding van steenkool.




Figuur 3a

Snelheidskonstante teen % Katalisator




Figuur 3b

Omsetting teen % Katalisator

'n Verdere verskynsel wat aan die hand van genoemde gepostuleerde meganisme verklaar kan word, is die kromme wat verkry word, as die snelheidskonstante teen katalisatorkonsentrasie uitgesit word, soos in Figuur 3(a) getoon. Die normale kromme vir so'n verband[29] word in Figuur 3(b) aangetoon. Volgens Weller e.a.[30] word $SnCl_2$ onder dié toestande in die outoklaaf na SnS en HCl verander. Genoemde skrywers bevind voorts dat HCl die ontbinding van asfalteen, om geaktiveerde brokstukke te vorm, in 'n groot mate kataliseer. Verhoging van die $SnCl_2 . 2H_2O$-konsentrasie, bring gevolglik 'n verhoging van die HCl-konsentrasie mee en veroorsaak daarom 'n verhoogde tempo van asfalteenontbinding. Die byvoeging van katalisator tot die reaksiemengsel, laat reaksies 2 en 4 skerp versnel. Bokant 'n katalisatorkonsentrasie van 1 persent, verskuif die ewewig in 2 in die rigting van die geaktiveerde kompleks, sodat die konsentrasie van die geaktiveerde kompleks verhoog, wat 'n verlaging in die snelheidskonstante vir die verdwyning van die benseenonoplosbares tot gevolg het. Hierdie verklaring word gestaaf deur die feit dat die snelheidskonstante vir die verdwyning van asfalteen as gevolg van die verhoging van die katalisatorkonsentrasie vanaf 1 persent tot 6 persent toegeneem

het vanaf 0,00899 tot 0,01567, soos in Hoofstuk 4 aangetoon sal word.

## 3.3 SWAELVERWYDERING

Die verwydering van swael uit die benseen-onoplosbares, is getoets aan die voorwaardes vir 'n eersteordeverband deur die massa swael in die benseenonoplosbares in die outoklaaf teenwoordig, teen die tyd op 'n semilogaritmiese basis uit te sit, soos in Figure 3.13 tot 3.22 aangetoon. Aangesien die swael as S bepaal is, is hierdie massabasis in werklikheid ook 'n molbasis. Uit die helling van die reguitlyne wat so verkry is, is die snelheidskonstante vir die verwydering van swael uit benseenonoplosbares bereken volgens vergelyking (1.6-5). Die snelheidskonstantes asook die gemiddeldes en die standaardafwyking by die verskillende toestande word in Tabel 3.2 getoon. Die rou gegewens word in Bylaag 1 gegee.

## TABEL 3.2

Snelheidskonstantes vir die verwydering van swael uit benseenonoplosbares by verskillende toestande

| Eksperiment No. | Snelheids-konstante x$10^2$ | Statistiese be-troubaarheid | Gemiddelde k x $10^2$ | % Standaard afwyking | Temperatuur (°C) | Druk (bar) | Steenkool/ Tetralien | % Katalisator |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 0,512 | 76,4 | 0,681 | 35,09 | 400 | 200 | 1:2 | 3 |
| D | 0,85 | 92,0 | | | | | | |
| E | 0,668 | 78,56 | 1,093 | 38,8 | 400 | 200 | 1:4 | 6 |
| F | 1,518 | 91,96 | | | | | | |
| G | 1,092 | 90,5 | | | | | | |
| H | 0,789 | 97,57 | 1,308 | 43,8 | 400 | 150 | 1:4 | 6 |
| I | 1,923 | 94,8 | | | | | | |
| J | 1,213 | 83,49 | | | | | | |
| K | 1,49 | 90,97 | 1,56 | 5,7 | 400 | 200 | 1:4 | 1 |
| L | 1,63 | 97,118 | | | | | | |
| M | 2,596 | 98,9 | - | - | 450 | 200 | 1:4 | 1 |
| N | 0,75 | 99,7 | - | - | 350 | 200 | 1:4 | 1 |

## 3.4 DIE OPNAME VAN WATERSTOF DEUR BENSEENONOPLOSBARES

Om die invloed wat die hidrogeneringproses op die waterstofinhoud van die benseenonoplosbares gehad het na te gaan, is die verhouding koolstofatome tot waterstofmolekules teen die tyd op semi-logaritmiese basis uitgesit, soos in Figure 3.23 tot 3.28 aangetoon. Tabel 3.3 gee 'n samevatting van die snelheidskonstantes vir die verandering in die $C/H_2$ verhouding by die verskillende toestande.

## TABEL 3.3

Snelheidskonstantes vir die verandering in $C/H_2$ by verskillende toestande

| Eksperiment | k-Toename x $10^2$ | k-Afname x $10^2$ | Temperatuur | Druk | Tetralien/ Steenkool | % Katalisator |
|---|---|---|---|---|---|---|
| D | | 0,98 | 400 | 200 | 2:1 | 3 |
| F | | 1,86 | 400 | 200 | 4:1 | 6 |
| H | | 1,98 | 400 | 150 | 4:1 | 6 |
| L | | 0,43 | 400 | 200 | 4:1 | 1 |
| M | 2,72 | | 450 | 200 | 4:1 | 1 |
| N | | 0,17 | 350 | 200 | 4:1 | 1 |

Die rou gegewens word in Bylaag 1 gegee.

Uit genoemde figure en Tabel 3.3 blyk die volgende: In al die gevalle is bevind dat 'n eerste-ordeverband geld volgens vergelyking (1.6-5). Die verhouding $^{C}/H_2$, het by temperature laer as 450°C 'n afname getoon, terwyl by 450°C en 'n waterstofdruk van 200 bar, die verhouding van koolstofatome tot waterstofmolekules toegeneem het, met 'n snelheidskonstante vir die toename van 0,00272.

Die afname in die $^{C}/H_2$ verhouding by laer temperature as 450°C en 'n waterstofdruk van 200 bar, dui op 'n toename in die waterstofinhoud by hierdie toestande.

Hierdie toename in die waterstofinhoud van die benseenonoplosbares dui daarop dat by hierdie toestande, hidrogenering van die geaktiveerde kompleks wat in 3.1 gepostuleer is, ook 'n rol speel by die vorming van die benseenonoplosbares uit die geaktiveerdekompleks. 'n Moontlike verklaring vir hierdie verskynsel is die volgende: Steenkool bestaan uit hoogs gepolimeriseerde polikondensate. Hierdie molekules is termies onstabiel en ontbind by verhitting om geaktiveerde brokstukke te vorm. Hoe hoër die temperatuur, hoe kleiner die aanvanklike brokstukke en gevolglik hoe laer is die koolstofinhoud. By laer temperature word aanvanklik brokstukke gevorm wat relatief groot is met 'n hoër koolstofinhoud. Daar word dus

vermoed dat termiese ontbinding van steenkool by 450 °C en 'n waterstofdruk van 200 bar, met waterstofopname gepaard gegaan het, terwyl by laer temperature, waterstofverlies voorgekom het.

## 3.5 HERHAALBAARHEID

Die invloed van verskillende toestande op die herhaalbaarheid van die hidrogeneringsproses is ondersoek deur deur die standaardafwyking van elke stel eksperimente vanaf die gemiddeld te bepaal. Vir die verdwyning van benseenonoplosbares, is bevind dat die afwyking wissel van 3,3 persent tot 22,04 persent soos getoon in Tabel 3.1. Die afwyking was die kleinste waar 'n oplosmiddel tot steenkool verhouding van 2/1 gebruik is naamlik 3,3 persent. 'n Oplosmiddel tot steenkool verhouding van 4/1, het tot gevolg dat die afwyking toeneem vanaf 3,3 persent tot 22,6 persent. Weereens is die katalisatorkonsentrasie verhoog van 3 persent tot 6 persent, sodat daar nie met sekerheid gesê kan word watter een van die twee veranderings vir die verhoging van die standaardafwyking verantwoordelik is nie. Verlaging in druk het die herhaalbaarheid nie beïnvloed nie. Deur egter die katalisatorkonsentrasie te verlaag van 6 persent tot 1 persent van die massa steenkool gelaai, is bevind

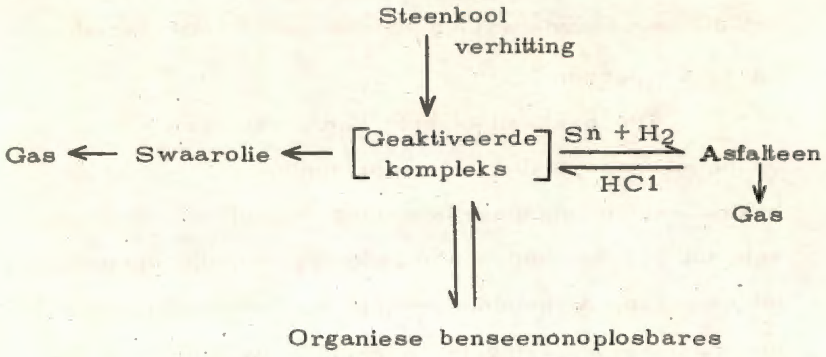
dat die standaardafwyking afneem van 22,04 persent tot 10,24 persent.

Die herhaalbaarheid van swaelverwydering uit benseenonoplosbares is ook nagegaan. Daar is bevind dat die standaardafwyking wissel van 43,8 persent tot 5,7 persent. Verandering van die oplosmiddel tot steenkool-verhouding het nie die herhaalbaarheid van die swaelverwydering in 'n groot mate beïnvloed nie. Verlaging van die reaksiedruk van 200 bar tot 150 bar, het die standaardafwyking laat toeneem van 38,88 persent tot 43,8 persent. Verlaging in die katalisatorkonsentrasie vanaf 6 persent tot 1 persent het die standaardafwyking laat daal vanaf 38,8 persent tot 5,7 persent.

## 3.6 SAMEVATTING

Die verdwyning van benseenonoplosbares is getoets vir 'n pseudo-eersteordeverband en daar is bevind dat die reaksie aan die voorwaardes voldoen, soos in Figure 3.7 tot 3.12 aangetoon word.

Die tendense wat verkry is, kan met behulp van die volgende gepostuleerde meganisme vir die hidrogeneringsproses verklaar word.




Die resultate dui daarop dat die betroubaarste waardes verkry word as 'n oplosmiddel tot steenkool-verhouding van 2:1 gebruik word. Verder word uit die resultate afgelei dat die apparaat en die analitiese metodes wat gebruik is om die benseenonoplosbares te bepaal, in 'n bevredigende mate reproduseerbaar is, maar dat die verloop van die hidrogeneringsproses nie tot dieselfde mate by al die toestande reproduseerbaar is nie. Wat die verdwyning van die benseenonoplosbares betref is bevind dat die grootste mate van reproduseerbaarheid verkry word by 400°C, 200 bar, 'n oplosmiddel tot steenkoolverhouding van 2/1 en 3 persent katalisator, gebaseer op die massa steenkool gelaai.

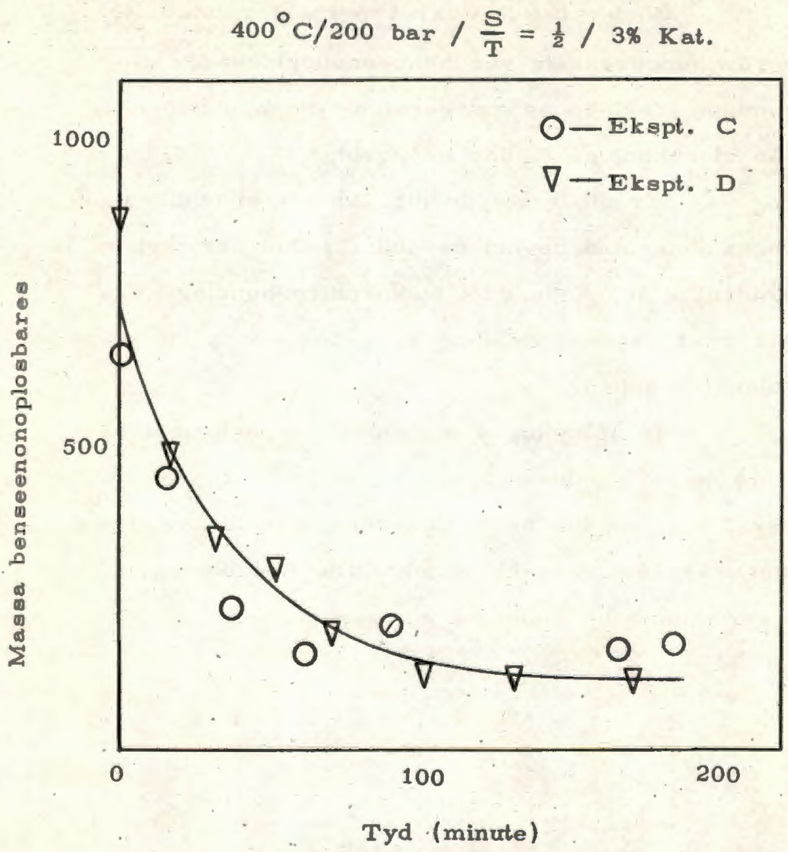
Druk beïnvloed nie die herhaalbaarheid van die verdwyningsreaksie nie en as die swaelverdwyning uit benseenonoplosbares beskou word, het die

verandering in oplosmiddel tot steenkoolverhouding ook nie 'n invloed op die herhaalbaarheid nie.

Minder katalisator (1 persent), laat die verdwyningsreaksie van benseenonoplosbares die vinnigste verloop en het gevolglik die grootste mate van steenkoolvervloeiing tot gevolg.

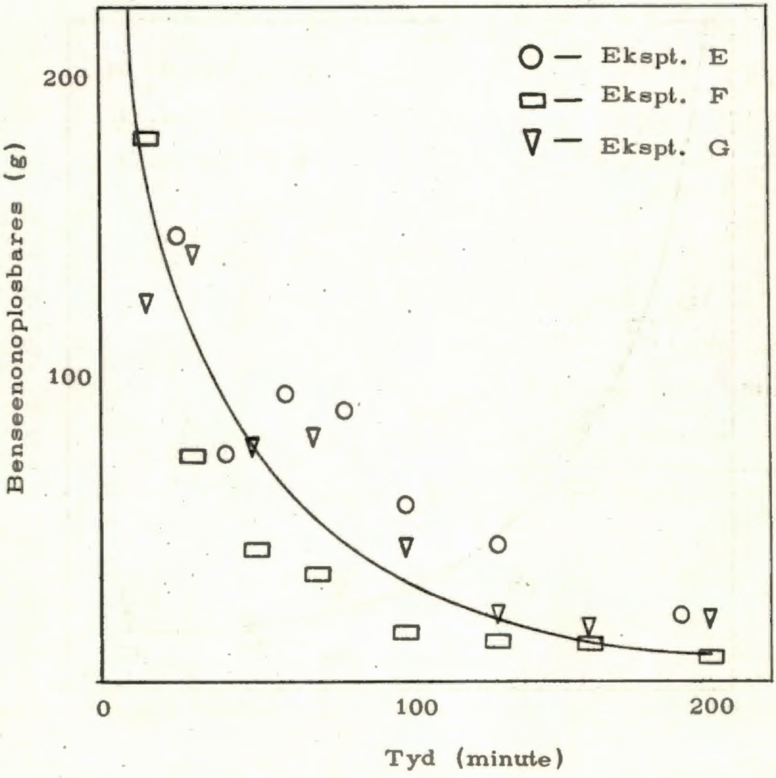
Vir die verwydering van swael is die beste herhaalbaarheid bevind by 400 °C, 200 bar waterstofdruk, 'n oplosmiddel steenkoolverhouding van 4:1 en 1 persent katalisator, gebaseer op die massa steenkool gelaai.

In Hoofstuk 4 sal enkele aspekte met betrekking tot asfalteen bespreek word. Aandag sal veral ook aan die herhaalbaarheid van die verdwyningsreaksies geskenk word. Die benadering is weer vanuit die kinetiese gesigspunt.

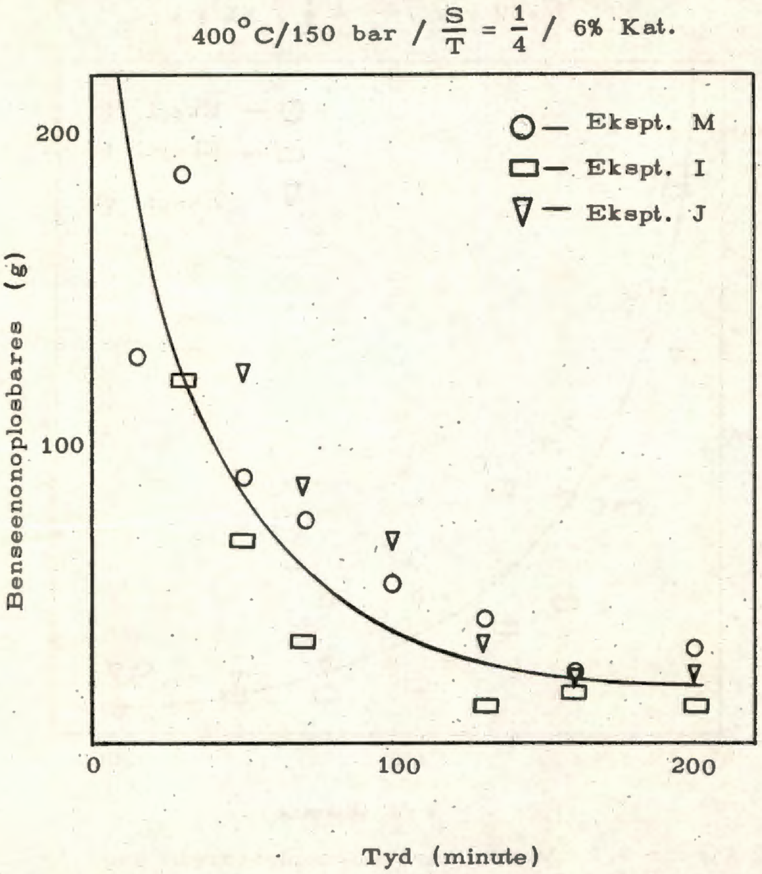



Figuur 3.1 Massa benseenonoplosbares teen tyd

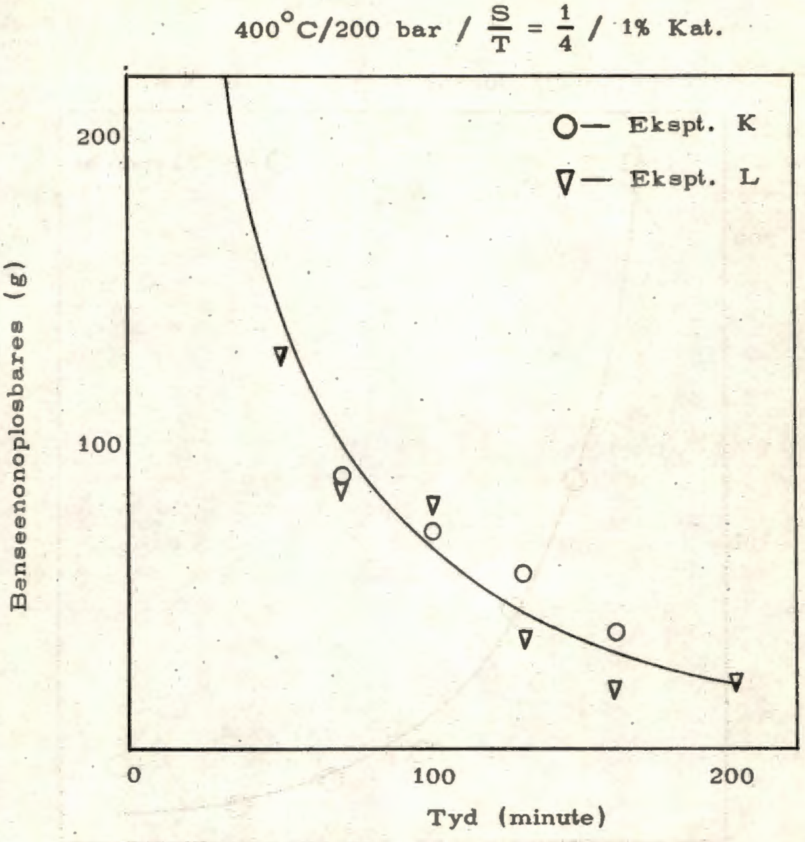
$400^{\circ}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 6% Kat.



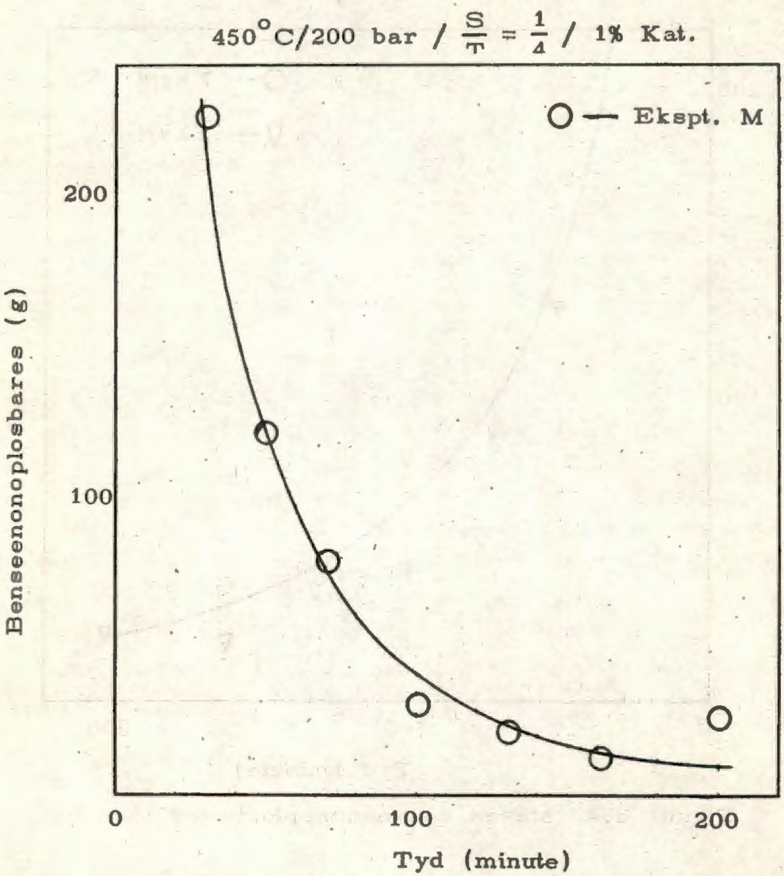

Figuur 3.2 Massa benseenonoplosbares teen tyd




Figuur 3.3 Massa benseenonoplosbares teen tyd

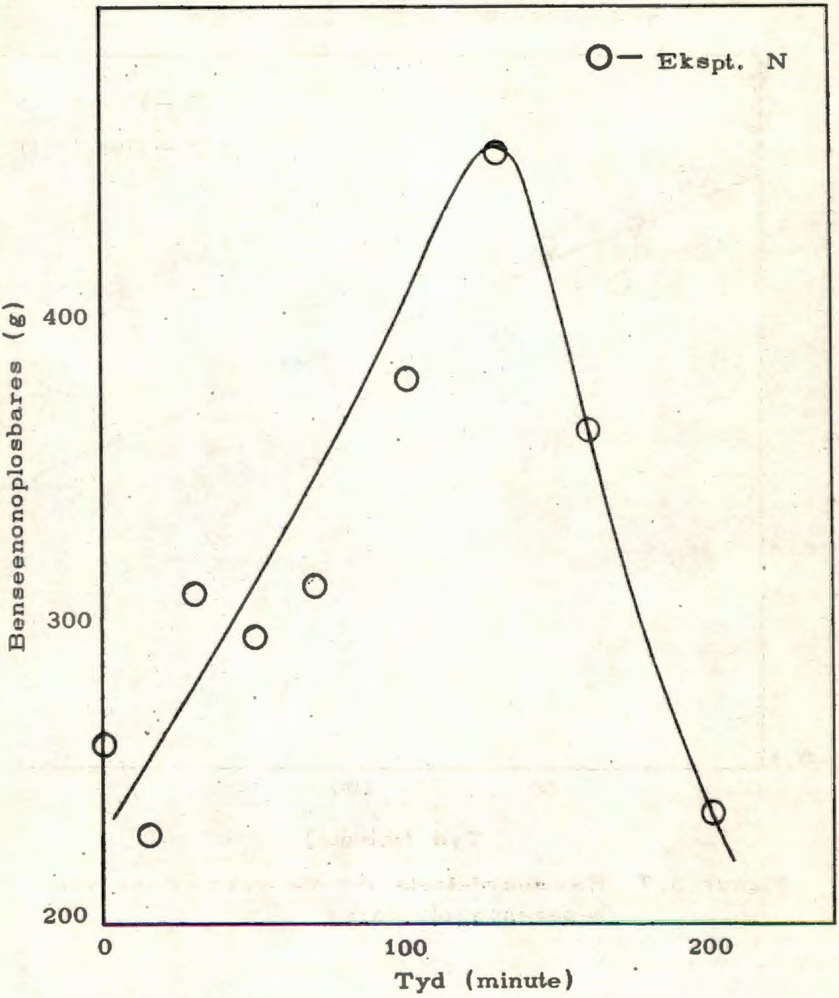



Figuur 3.4 Massa benseenonoplosbares teen tyd

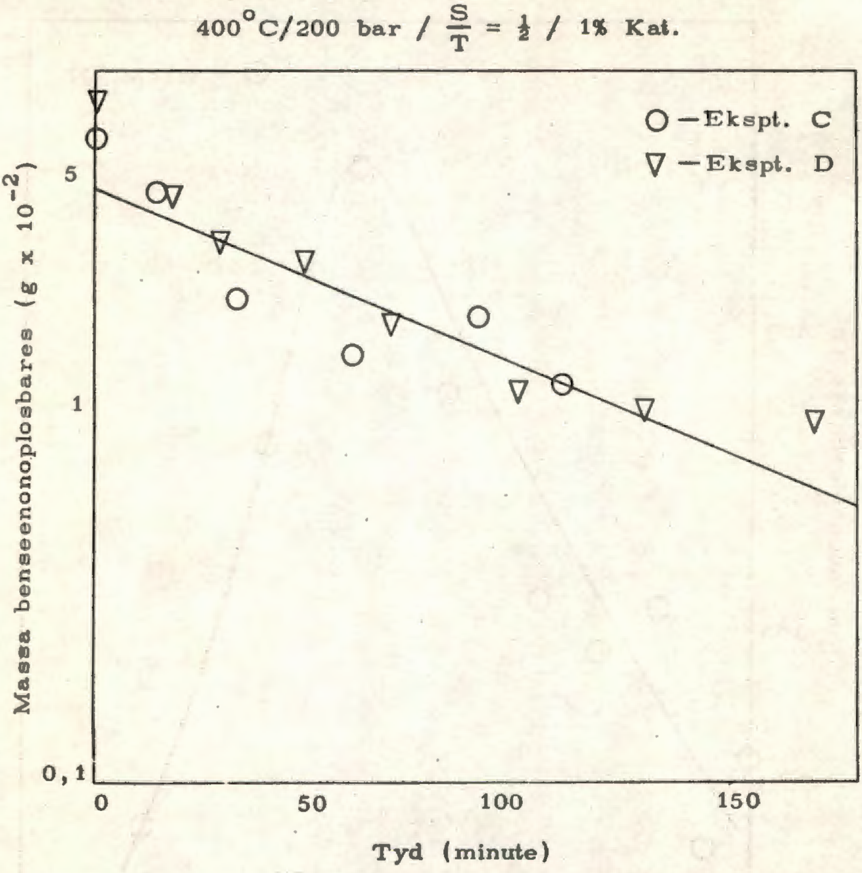



Figuur 3.5 Massa benseenonoplosbares teen tyd

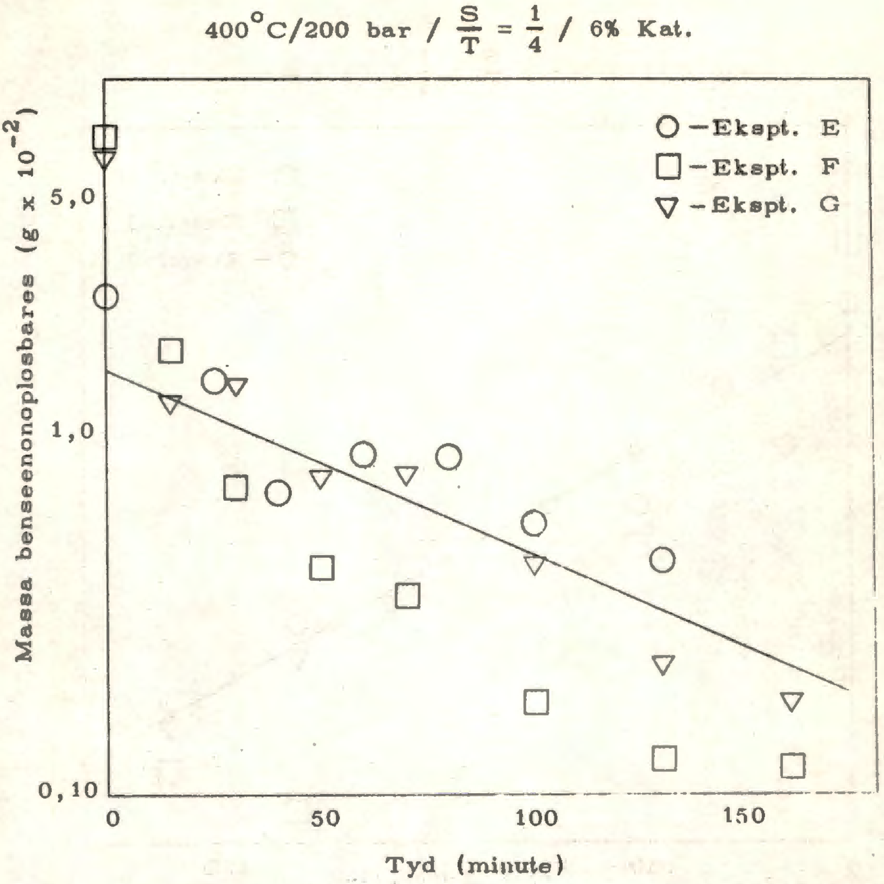
$350^{\circ}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 1% Kat.



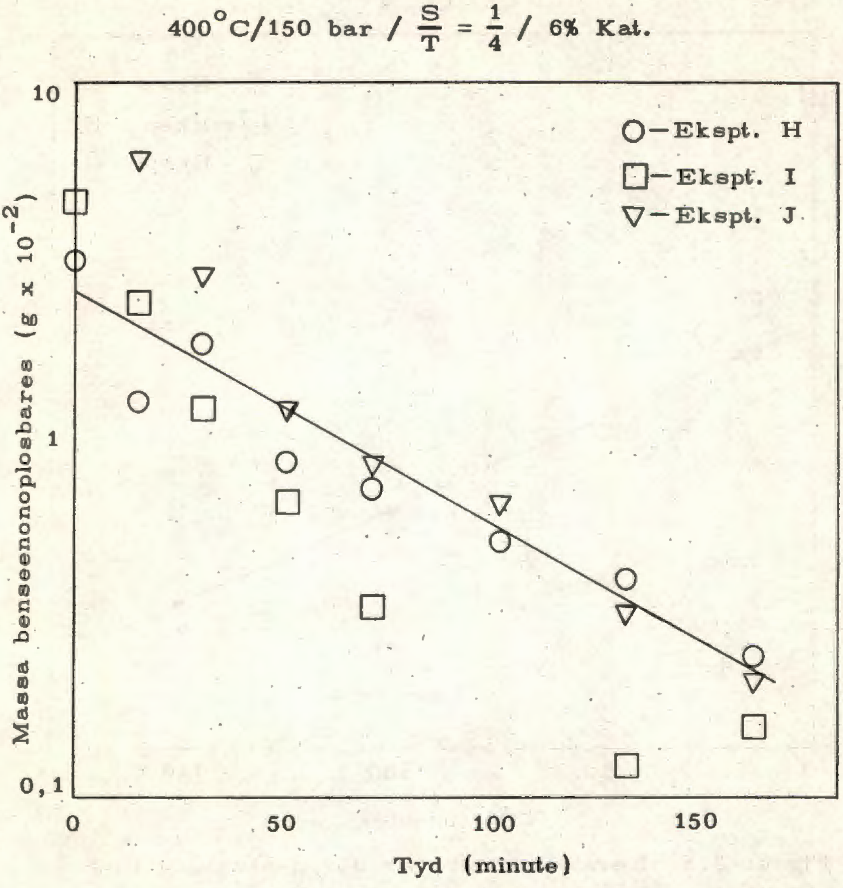

Figuur 3.6 Massa benseenonoplosbares teen tyd



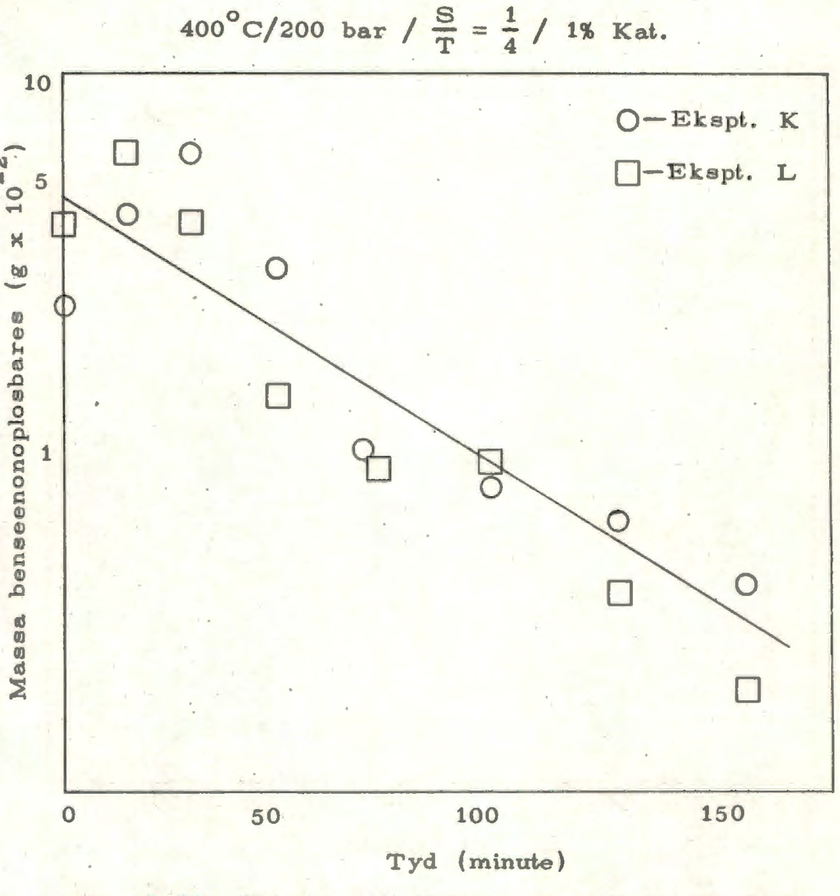

**Figuur 3.7** Eersteordetoets vir die verdwyning van benseenonoplosbares




Figuur 3.8 Eersteordetoets vir die verdwyning van benseenonoplosbares

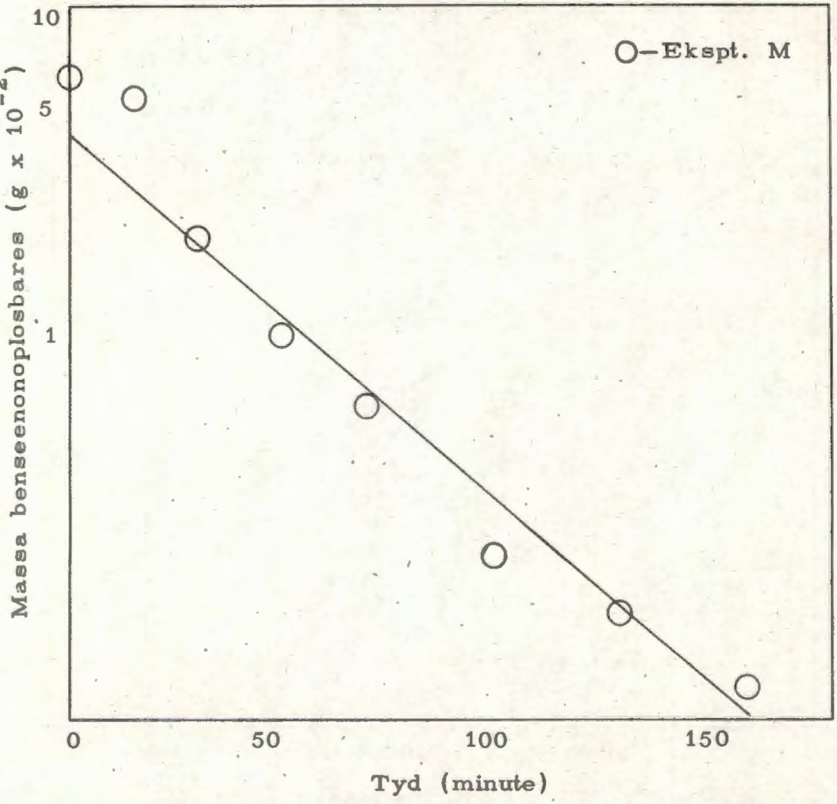



**Figuur 3.9** Eersteordetoets vir die verdwyning van benseenonoplosbares

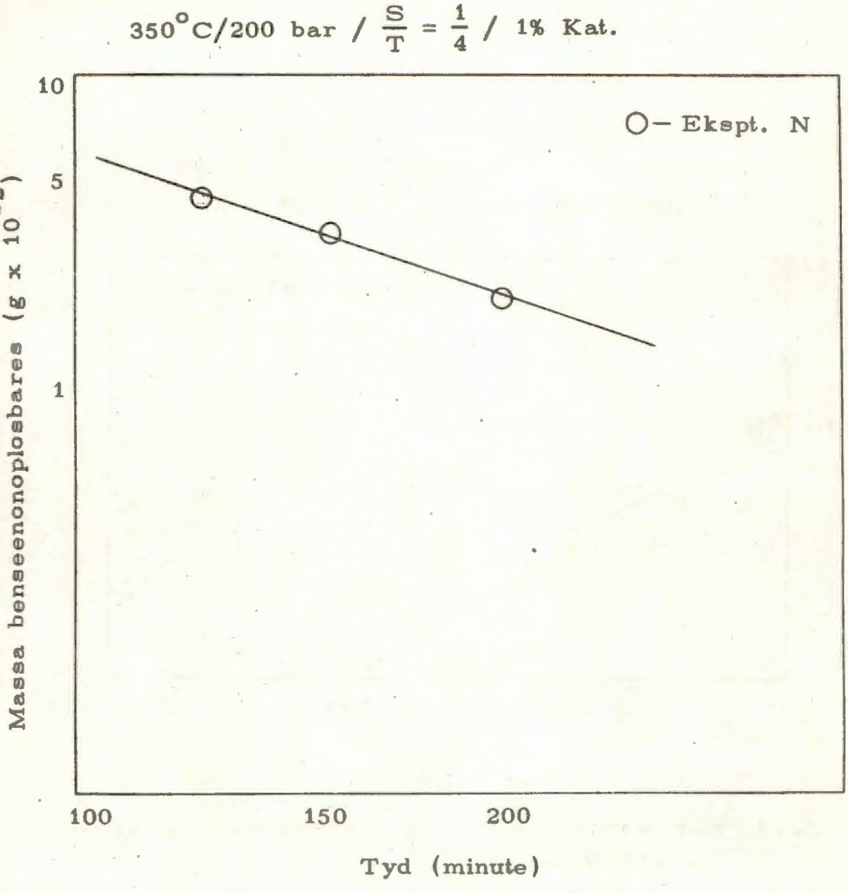



Figuur 3.10 Eersteordetoets vir die verdwyning van benseenonoplosbares

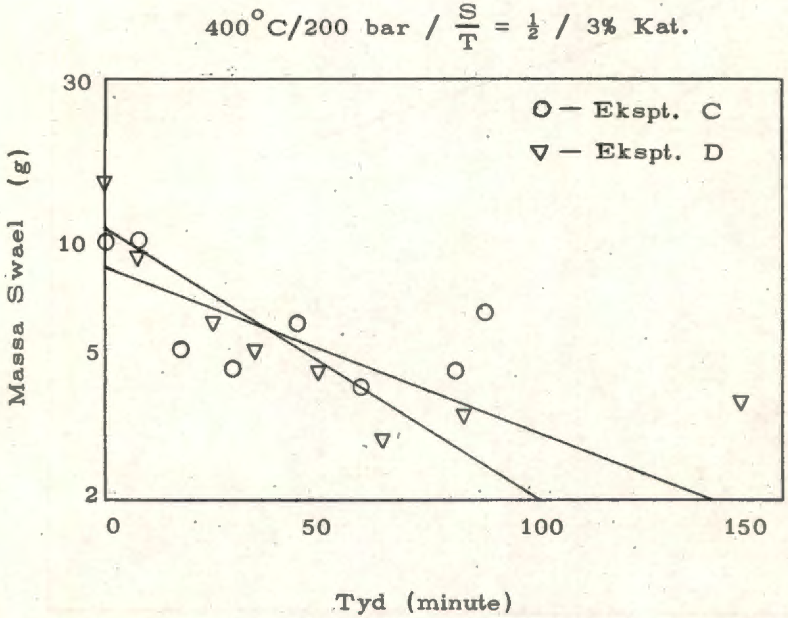
$450^{\circ}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 1% Kat.



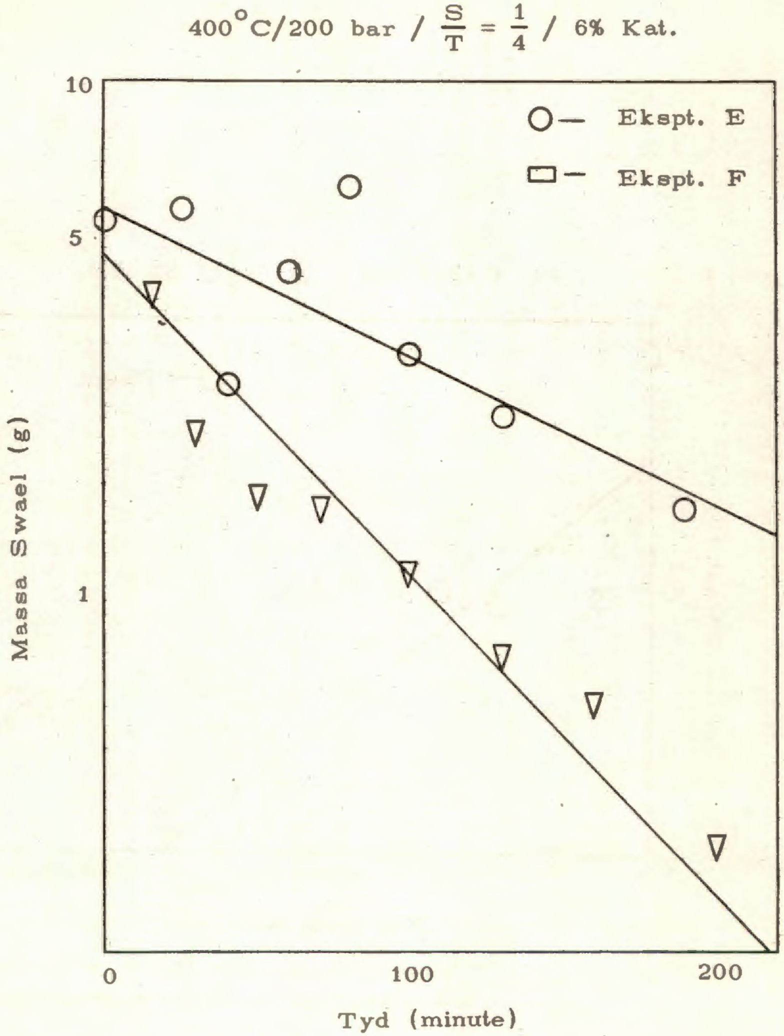

Figuur 3.11 Eersteordetoets vir die verdwyning van benseenonoplosbares




Figuur 3.12 Eersteordetoets vir die verdwyning van benseenonoplosbares

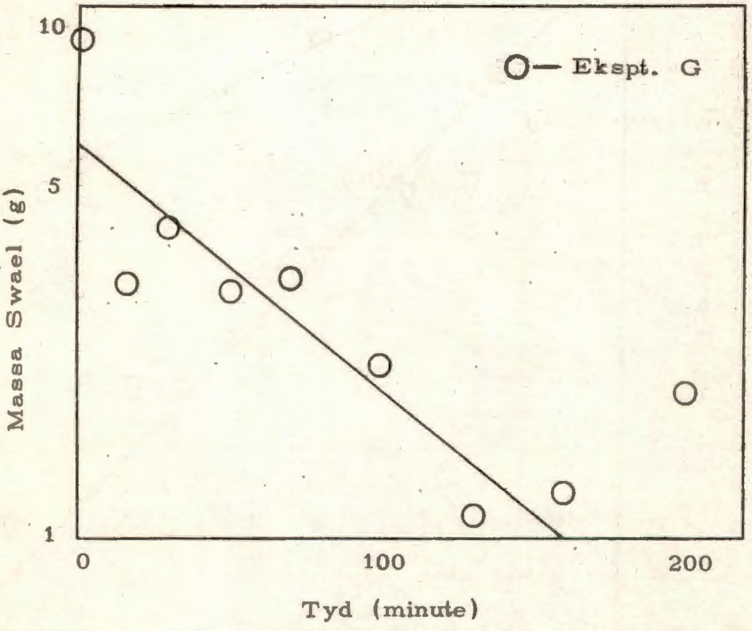



Figuur 3.13 Eersteordetoets vir die verwydering van swael uit benseenonoplosbares

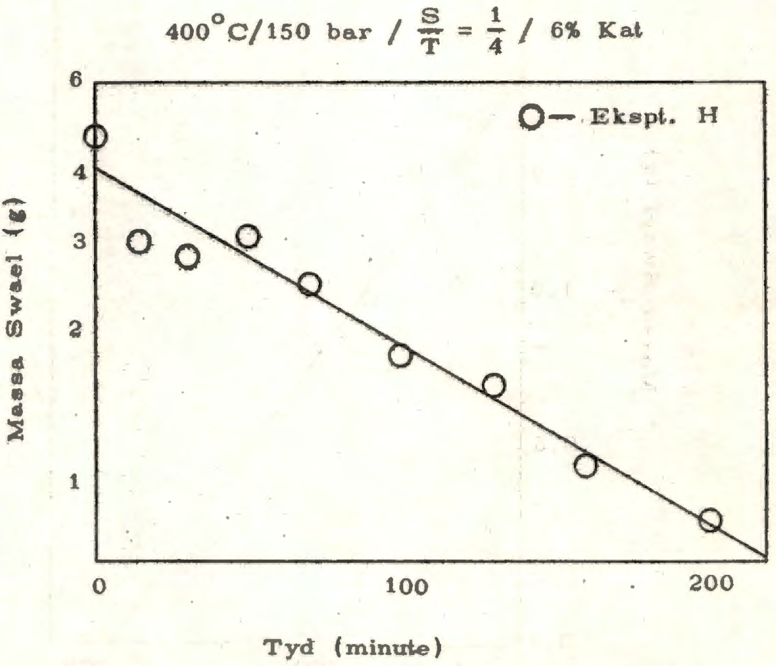



Figuur 3.14 Eersteordetoets vir die verwydering van swael uit benseenonoplosbares

$400^\circ C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 6% Kat.

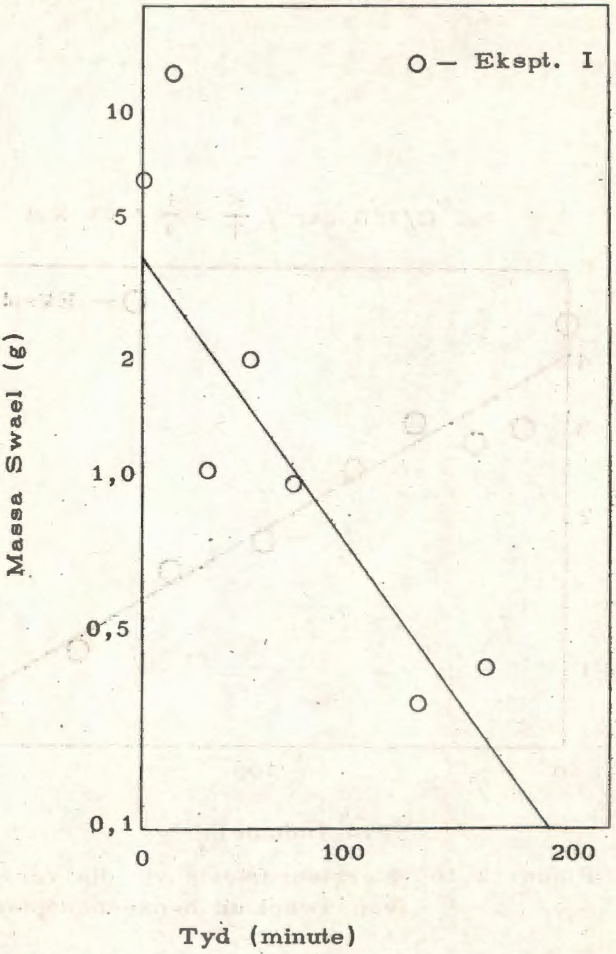



Figuur 3.15 Eersteordetoets vir die verwydering van swael uit benseenonoplosbares



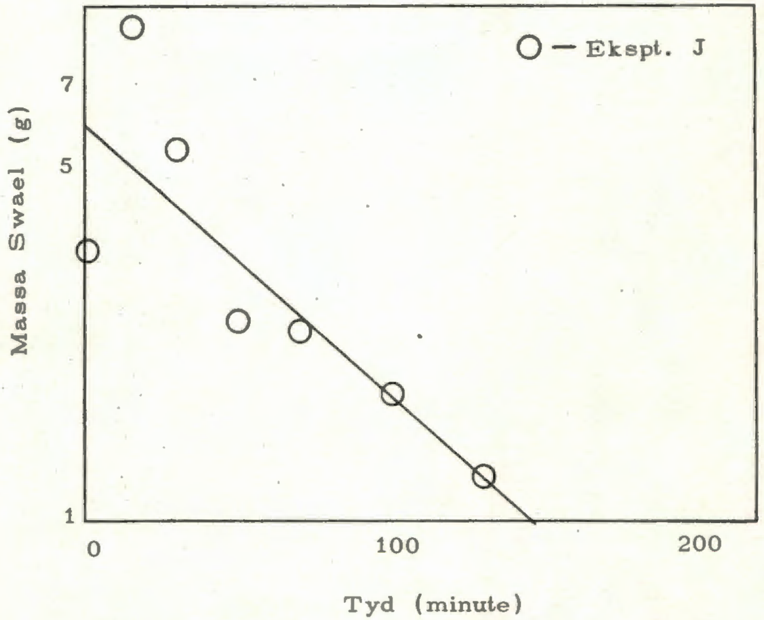

Figuur 3.16 Eersteordetoets vir die verwydering van swael uit benseenonoplosbares

$400^{\circ}C/150$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 6% Kat.

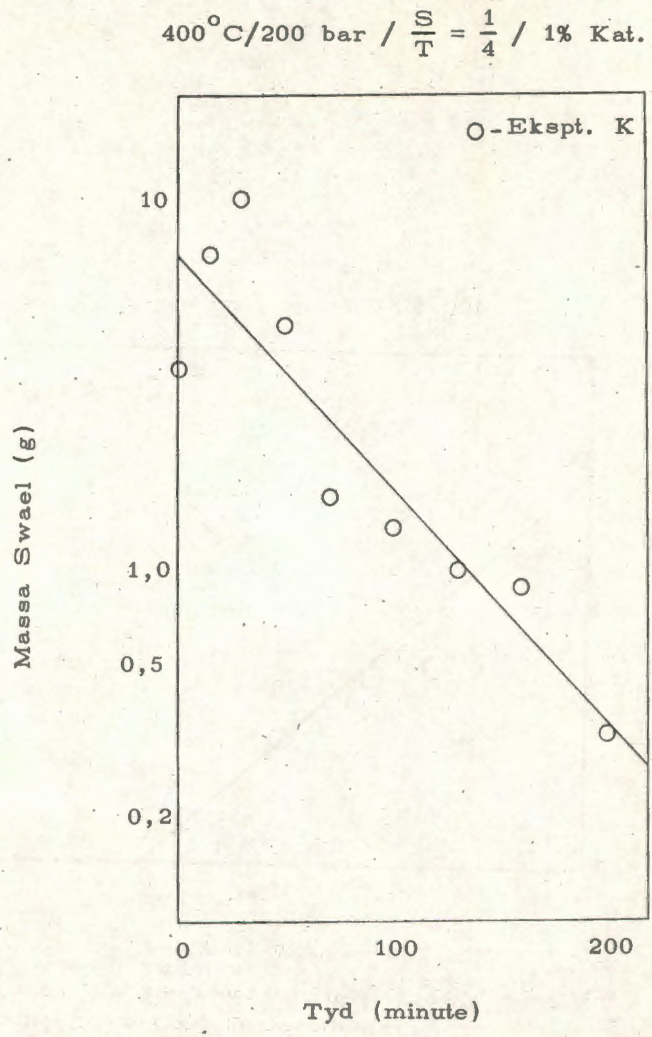



Figuur 3.17 Eersteordetoets vir die verwydering van swael uit benseenonoplosbares

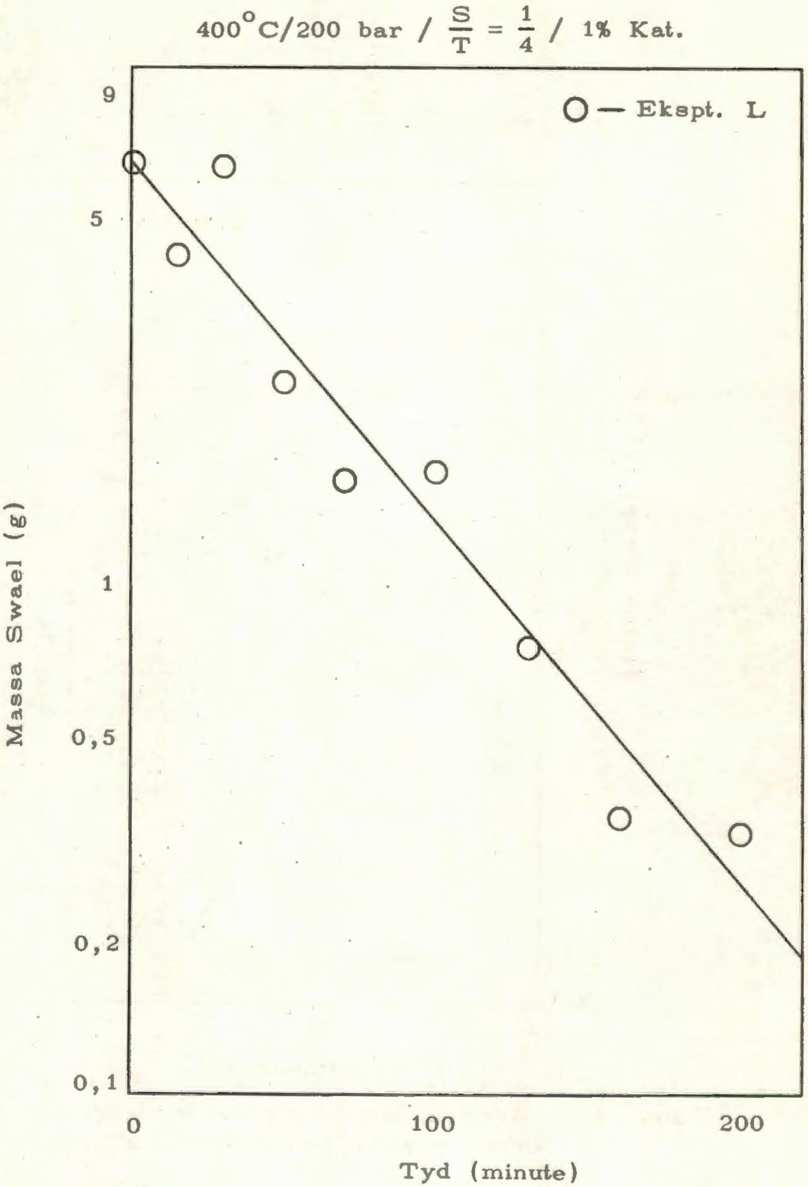
$400^{\circ}C/150\ bar\ /\ \frac{S}{T} = \frac{1}{4}\ /\ 6\%\ Kat.$




Figuur 3.18 Eersteordetoets vir die verwydering van swael uit benseenonoplosbares

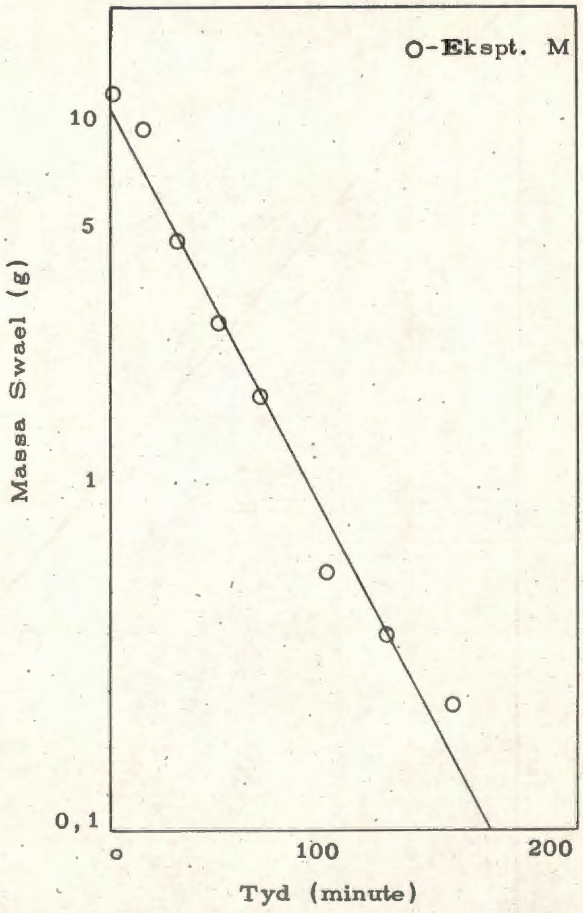



Figuur 3.19 Eersteordetoets vir die verwydering van swael uit benseenonoplosbares

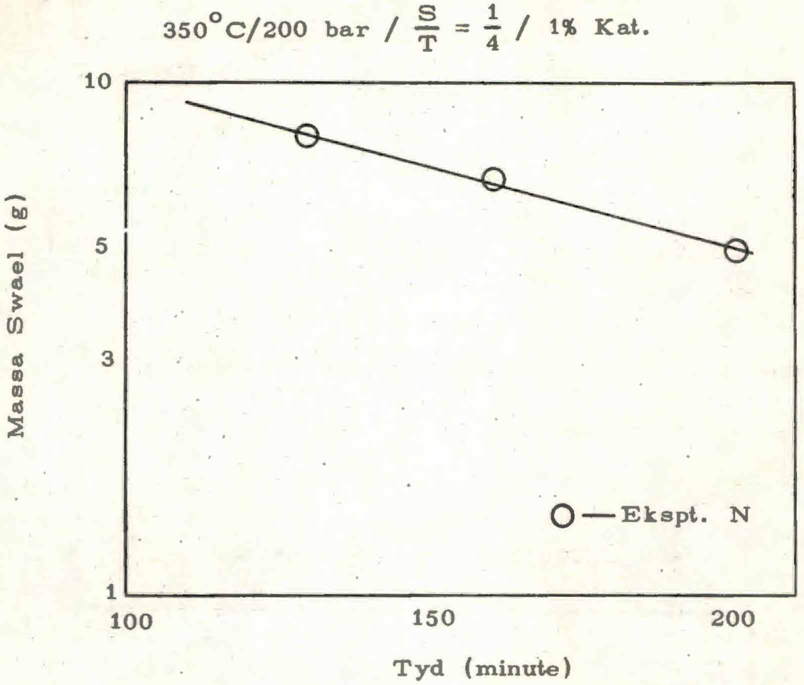



Figuur 3.20 Eersteordetoets vir die verwydering van swael uit benseenonoplosbares

$450^{\circ}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 1% Kat.

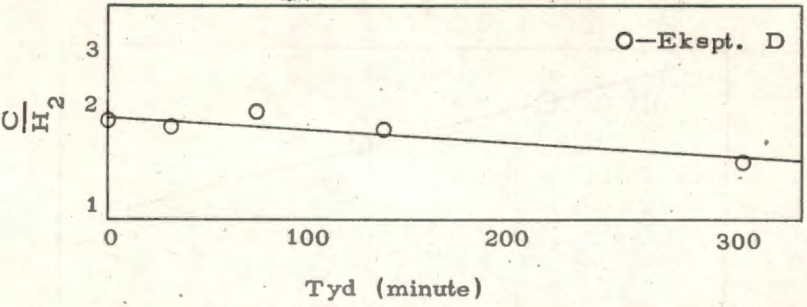



Figuur 3.21 Eersteordetoets vir die verwydering van swael uit benseenonoplosbares



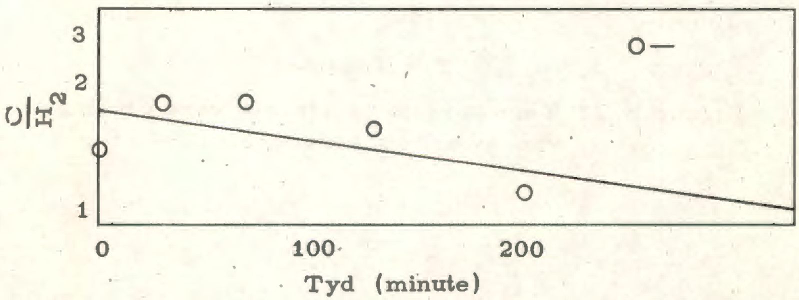

Figuur 3.22 Eersteordetoets vir die verwydering van swael uit benseenonoplosbares

$400^{o}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{2}$ / 3% Kat.

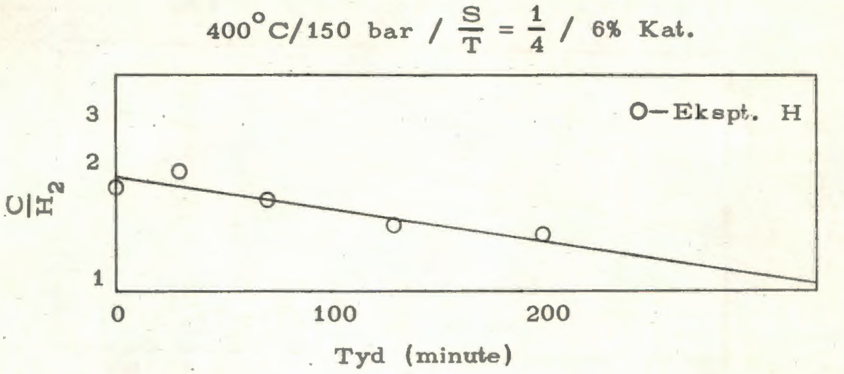



Figuur 3.23 Eersteordetoets vir die verandering in $^{C}/H_2$

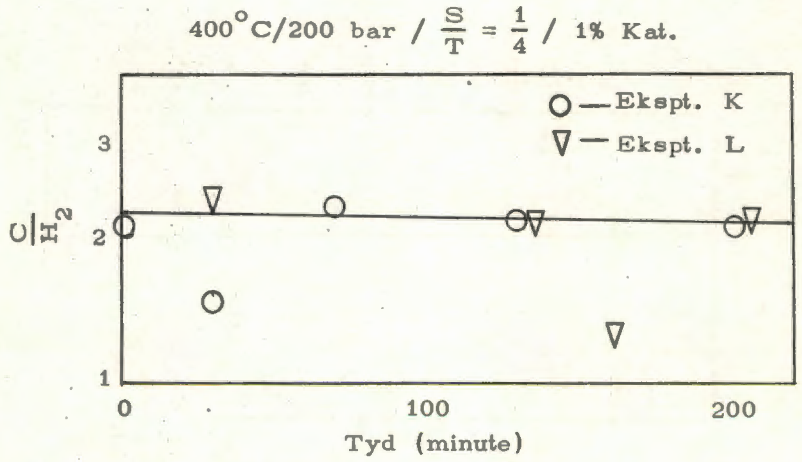
$400^{o}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 6% Kat.




Figuur 3.24 Eersteordetoets vir die verandering in $^{C}/H_2$

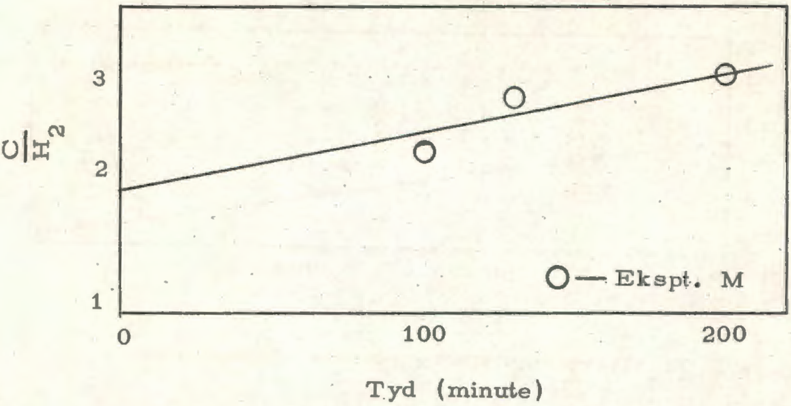



Figuur 3.25 Eersteordetoets vir die verandering in $^{C}/H_2$



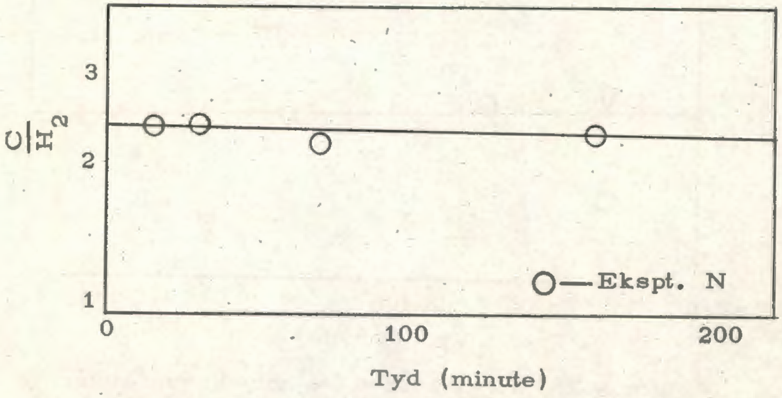

Figuur 3.26 Eersteordetoets vir die verandering in $^{C}/H_2$

$450^{\circ}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 1% Kat.

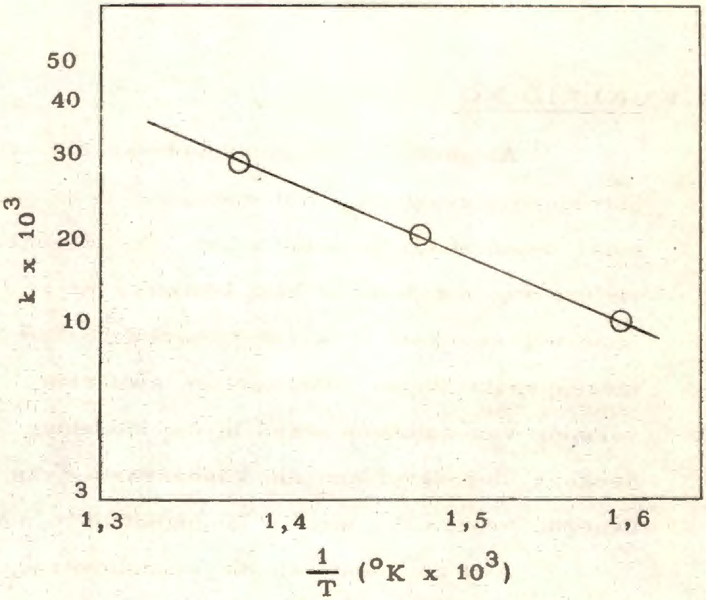



Figuur 3.27 Eersteordetoets vir die verandering in $^{C}/H_2$

$350^{\circ}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 1% Kat.




Figuur 3.28 Eersteordetoets vir die verandering in $^{C}/H_2$




Figuur 3.29  Arrheniusverband

# HOOFSTUK 4

# ASFALTEEN

## 4.1 INLEIDING

Asfalteen word gedefinieer as die vloeibare hidrogeneringsproduk, wat oplosbaar is in benseen, maar onoplosbaar in n-heksaan. Die chemiese samestelling van asfalteen is baie kompleks en in 'n groot mate nog onbekend. Asfalteen word beskou as 'n tussenproduk tussen steenkool en swaarolie. Die vorming van asfalteen word in die literatuur[31] gedeeltelik toegeskryf aan die kondensasie van geaktiveerde brokstukke met 'n lae molekulêre massa.

Aan die hand van die gepostuleerde meganisme 3.1, kan die vorming van asfalteen soos volg verklaar word: Steenkool ontbind by verhitting, om geaktiveerde brokstukke te gee wat 'n hoë sowel as lae molekulêre massa insluit. Die brokstukke met hoë molekulêre massa, kan verbind om groot molekules te gee wat in benseen onoplosbaar is en bekend staan as benseenonoplosbares. Geaktiveerde brokstukke met lae molekulêre massa kan kondenseer om molekules te gee met laer molekulêre massas wat in benseen oplosbaar is. Laasgenoemdes is blyk-

baar asfalteen. Groot geaktiveerde brokstukke kan egter ook met waterstof reageer om molekules te vorm, met laer molekulêre massa as die uitgangstof, en ook asfalteen te vorm. Die asfalteen kan weer termies ontbind om brokstukke met laer molekulêre massa te vorm wat dan met waterstof kan reageer om swaarolie te vorm. Op hierdie wyse tree asfalteen dan op as 'n tussenproduk gedurende die vorming van swaarolie uit steenkool.

## 4.2 DIE VORMING EN VERDWYNING VAN ASFALTEEN

Die vorming en verdwyning van asfalteen is nagegaan deur die aantal mol in die outoklaaf teen die tyd uit te sit soos in Figure 4.1 tot 4.6 aangetoon. Hieruit is 'n duidelike toename en afname sigbaar, wat daarop dui dat asfalteen 'n tussenproduk kan wees. Die rou gegewens word in Bylaag 2 gegee. Die reaksie is getoets aan die voorwaardes vir 'n pseudo-eersteordeverband volgens vergelyking (3.6) deur die aantal mol in die outoklaaf op semilogaritmiese basis teen die tyd uit te sit. In al die eksperimente is die pseudo-eersteordevoorwaardes bevredig. Dit word getoon in Figure 4.7 tot 4.19. Die mate van bevrediging wissel van 54,34 persent tot 98,79 persent. In

Tabel 4.1 word 'n samevatting gegee van die snelheidskonstantes vir die verdwyning van asfalteen, asook die gemiddeldes en die persentasie standaardafwyking by die verskillende reaksietoestande.

## TABEL 4.1

Snelheidskonstantes vir die verdwyning van asfalteen

| Eksperiment No. | Snelheidskonstante $k_3 x 10^2$ | Statistiese betroubaarheid | Gemiddelde $k_3$ x $10^2$ | % Standaard Afwyking | Temperatuur (°C) | Druk (bar) | Steenkool/ Tetralien | % Katalisator |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 0,59 | 92,23 | | | | | | |
| C | 0,682 | 54,34 | 0,623 | 8,1 | 400 | 200 | 1:2 | 3 |
| D | 0,598 | 83,95 | | | | | | |
| E | 1,579 | 97,104 | | | | | | |
| F | 0,561 | 71,95 | 1,567 | 63,82 | 400 | 200 | 1:4 | 6 |
| G | 2,56 | 98,79 | | | | | | |
| H | 1,287 | 85,94 | | | | | | |
| I | 1,123 | 82,86 | 0,917 | 55,62 | 400 | 150 | 1:4 | 6 |
| J | 0,34 | 64,28 | | | | | | |
| K | 1,398 | 92,39 | 0,899 | 78,5 | 400 | 200 | 1:4 | 1 |
| L | 0,40 | 67,85 | | | | | | |
| M | 1,014 | 87,25 | - | - | 450 | 200 | 1:4 | 1 |
| N | 0,419 | 98,36 | - | - | 350 | 200 | 1:4 | 1 |

Uit genoemde Figure en Tabel 4.1, blyk die volgende:

(i) Verhoging in die oplosmiddel: steenkoolverhouding van 2:1 tot 4:1, het 'n verhoging in die snelheidskonstante vir die verdwyning van asfalteen van 0,00623 tot 0,01567 tot gevolg gehad. Terselfdetyd is die katalisatorkonsentrasie egter ook verhoog van 3 persent tot 6 persent van die hoeveelheid steenkool gelaai. Daar kan dus nie met sekerheid gesê word, watter een van genoemde twee veranderinge vir die verhoging na die snelheidskonstante verantwoordelik is nie.

(ii) Verlaging in die waterstofdruk vanaf 200 bar na 150 bar, het die snelheidskonstante skerp laat daal vanaf 0,01567 tot 0,00917.

(iii) Verlaging van die katalisatorkonsentrasie vanaf 6 persent na 1 persent van die massa steenkool gelaai, het die snelheidskonstante vir die verdwyningsreaksie laat afneem van 0,01567 tot 0,00899.

(iv) Verhoging in die reaksietemperatuur van 400 °C tot 450 °C, het 'n toename in die snelheidskonstante vanaf 0,00899 tot 0,014 tot gevolg gehad. Verlaging van die reaksietemperatuur vanaf 450 °C tot 350 °C het die snelheidskonstante vir die verdwyning van asfalteen laat afneem van 0,0104 tot 0,00419.

(v) 'n Aktiveringsenergie van 42,6 k joule/mol is vir die verdwyning van asfalteen gevind. (Hierdie bepaling word in Figuur 4.32 aangetoon).

Die resultate wat verkry is, dui daarop dat die verdwyningsreaksies van asfalteen in 'n groot mate deur die katalisator beïnvloed word. Dit word bevestig deur die lae aktiveringsenergie vir die reaksie wat op chemiese adsorpsie van die asfalteen op die katalisatoroppervlakte dui. Deur die katalisator te vermeerder, is die beskikbare adsorbsie-oppervlakte vergroot en daarom het die snelheidskonstante vir die verdwyning van asfalteen toegeneem. Hierdie waarneming, dat die katalisatorkonsentrasie die ewewig tussen asfalteen en geaktiveerde brokstukke baie sterk beïnvloed, word gestaaf deur die bevindings van Weller e.a.[32] Dit wil dus voorkom asof die ewewigsreaksie hoofsaaklik op die katalisatoroppervlakte plaasvind.

Die resultate toon dat die reaksie nie in dieselfde mate geraak word deur veranderings in die reaksietemperatuur nie. 'n Verlaging van 5 persent in die katalisatorkonsentrasie van 6 persent tot 1 persent, het die snelheidskonstante laat afneem van 0,01567 tot 0,00899 terwyl 'n verhoging van 50 °C in die reaksietemperatuur vanaf 400 °C tot 450 °C, die snelheidskonstante slegs laat toeneem vanaf 0,00899 tot 0,0104.

Dit is ook bevind dat die reaksie gevoelig is vir veranderings in die reaksiedruk soos in (ii) gestel. Hierdie bevinding is egter teenstrydig met dié wat vir dieselfde drukverandering vir swael in asfalteen, benseenonoplosbares en swael in benseenonoplosbares verkry word.

## 4.3 SWAELVERWYDERING

Die vermoede bestaan dat swael in asfalteen as organiese swaelverbindings voorkom. Die sulfate en piriete wat in die steenkool voorkom, word vermoedelik in die benseenonoplosbares opgeneem. Asfalteen bevat ongeveer 0,5 persent swael terwyl die benseenonoplosbares ongeveer 3 persent swael bevat. Om die swaelverwydering uit asfalteen na te gaan, is die massa swael wat die asfalteen in die outoklaaf bevat, uitgesit teen die tyd op semilogaritmiese basis. Dit word getoon in Figure 4.20 tot 4.25. Uit die helling van die lyn kon die snelheidskonstante vir die swaelverwydering uit asfalteen bepaal word. Hierdie massa basis wat gebruik is, is terselfdertyd 'n molbasis, omdat die suiwer stof, swael, beskou word. Tabel 4.2 is 'n samevatting van die snelheidskonstantes vir die verwydering van swael uit asfalteen by verskillende toestande. Die rou data word in Bylaag 2 gegee.

## TABEL 4.2

Snelheidskonstantes vir die verwydering van swael uit asfalteen

| Eksperiment No. | Snelheidskonstante $k_3 x 10^2$ | Statistiese betroubaarheid | Gemiddelde $k_3 \times 10^2$ | % Standaard afwyking | Temperatuur (°C) | Druk (bar) | Steenkool/ Tetralien | % Katalisator |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A<br>B | 0,807<br>0,613 | 99,2<br>99,9 | 0,71 | 19,29 | 400 | 200 | 1:2 | 3 |
| F<br>G | 1,082<br>1,497 | 98,17<br>97,95 | 1,29 | 22,71 | 400 | 200 | 1:4 | 6 |
| H<br>J | 2,269<br>2,04 | 98,0<br>97,56 | 2,155 | 7,5 | 400 | 150 | 1:4 | 6 |
| K<br>L | 0,744<br>0,336 | 93,2<br>74,3 | 0,54 | 30,0 | 400 | 200 | 1:4 | 1 |
| M | 0,858 | 93,118 | - | - | 450 | 200 | 1:4 | 1 |
| N | 0,463 | 98,0 | - | - | 350 | 200 | 1:4 | 1 |

Uit Tabel 4.2 en genoemde figure, blyk die volgende:

(i) Die snelheidskonstante vir die verwydering van swael uit asfalteen toon 'n noue ooreenkoms met die snelheidskonstante vir die verdwyning van asfalteen.

(ii) Deur die oplosmiddel: steenkoolverhouding te verhoog

van 2/1 tot 4/1, is bevind dat die snelheidskonstante vir die verwydering van swael uit asfalteen, toeneem vanaf 0,0071 tot 0,0129.

(iii) Verlaging van die waterstofdruk van 200 bar na 150 bar, het die snelheidskonstante laat toeneem vanaf 0,0129 tot 0,02155.

(iv) Verlaging van die katalisatorkonsentrasie vanaf 6 persent tot 1 persent van die massa steenkool gelaai, het die snelheidskonstante laat daal vanaf 0,0129 tot 0,0054.

(v) Verhoging van die reaksietemperatuur vanaf 400 °C tot 450 °C, het 'n toename vanaf 0,0054 tot 0,00858 in die snelheidskonstante veroorsaak.

(vi) In al die eksperimente is bevind dat die swael volgens die eersteordeverwantskap van vergelyking (1.6-5) verwyder word, soos in Figure 4.20 tot 4.25 aangetoon.

## 4.4 DIE OPNAME VAN WATERSTOF DEUR ASFALTEEN

Die vorming van asfalteen word hoofsaaklik toegeskryf aan die reaksie van geaktiveerde brokstukke met waterstof en deels ook aan die kondensering van brokstukke met lae molekulêre massas. Die resultate toon dat asfalteen meer waterstof (ongeveer 6 persent tot 8 persent) bevat as steenkool wat ongeveer 5 per-

sent bevat. Die opname van waterstof deur asfalteen is nagegaan deur die verhouding van koolstofatome tot waterstofmolekules op semilogaritmiese basis uit te sit soos in Figure 4.26 tot 4.35 aangetoon. 'n Afname in die $^{C}/H_2$ verhouding, dui op die opname van waterstof tydens die reaksie. Tabel 4.3 toon die samevatting van die snelheidskonstantes soos uit genoemde figure bereken:

TABEL 4.3

Snelheidskonstante vir die verandering in $^{C}/H_2$ by verskillende toestande

| Eksperiment No. | k Toename x $10^3$ | k Afname x $10^3$ | Statistiese betroubaarheid | Temperatuur ($^oC$) | Druk | Tetralien/ Steenkool | % Katalisator |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | | 1,31 | 80,7 | 400 | 200 | 2:1 | 1 |
| F | | 1,58 | 48,0 | 400 | 200 | 4:1 | 6 |
| J | | 3,4 | 32,9 | 400 | 150 | 4:1 | 6 |
| K | 0,32 | | 77,79 | 400 | 200 | 4:1 | 1 |
| M | 2,13 | | 84,4 | 450 | 200 | 4:1 | 1 |
| N | 0,63 | | 86,15 | 350 | 200 | 4:1 | 1 |

Die rou gegewens word in Bylaag 2 gegee.

Uit Tabel 4.3 en genoemde figure blyk die volgende:

(i) Deur die oplosmiddel-steenkoolverhouding te vergroot van 2/1 tot 4/1, is bevind dat die snelheidskonstante toegeneem het van 0,00131 tot 0,00158. Weereens is die hoeveelheid katalisator ook verhoog van 3 persent tot 6 persent van die massa steenkool gelaai, sodat nie met sekerheid gesê kan word dat die vermeedering van die oplosmiddel vir die toename in die snelheidskonstante verantwoordelik was nie.

(ii) Deur die druk te verlaag van 200 bar tot 150 bar, is bevind dat die snelheidskonstante toeneem vanaf 0,00158 tot 0,0034.

(iii) Verlaging van die katalisatorkonsentrasie van 6 persent tot 1 persent van die massa steenkool gelaai, het die reaksie sodanig beïnvloed, dat die verhouding $C/H_2$ toegeneem het. In plaas van 'n toename in die waterstofinhoud, het by die eksperimente waarin die laer katalisatorkonsentrasie gebruik is, 'n afname in die waterstofinhoud voorgekom.

(iv) Verhoging van die reaksietemperatuur vanaf 400°C tot 450°C, het die snelheidskonstante vir die toename in die $C/H_2$ verhouding, laat toeneem vanaf 0,00032 tot 0,00213. Verlaging in die reaksietemperatuur vanaf 450°C tot 350°C, het die snelheidskonstante laat afneem vanaf 0,00213 tot 0,00063.

Die resultate dui op die groot rol wat die katalisator speel by die hidrogenering van steenkool. By hoë katalisatorkonsentrasies, het asfalteen waterstof opgeneem tydens die reaksie, terwyl by lae katalisatorkonsentrasies, die asfalteen waterstof verloor het tydens die hidrogeneringsproses. In die lig van bostaande wil dit dus voorkom asof die verhoging in katalisatorkonsentrasie hoofsaaklik vir die verandering in (i) verantwoordelik is en dat die vermeerdering van die oplosmiddel min of geen invloed op die reaksie gehad het.

## 4.5 HERHAALBAARHEID

Die herhaalbaarheid van die reaksies van asfalteen, is nagegaan deur telkens die standaardafwyking van die waardes wat by elke stel toestande verkry is, te bepaal. Die standaardafwyking is telkens as 'n persentasie van die gemiddelde waarde uitgedruk. Die volgende word in verband met die herhaalbaarheid van die reaksies aan die hand van Tabel 4.1 opgemerk:

(i) Die beste herhaalbaarheid vir die verdwyning van asfalteen, is gevind met 'n oplosmiddel: steenkoolverhouding van 2:1 waar 'n afwyking van 8,1 persent voorgekom het.

(ii) Met 'n oplosmiddel: steenkoolverhouding van 4:1, het die persentasie standaardafwyking gewissel van

56 persent tot 79 persent.

(iii) Die afwyking wat verkry is in die eksperimente waar 'n katalisatorkonsentrasie van 6 persent gebruik is, was kleiner as dié verkry in die eksperimente waar 'n katalisatorkonsentrasie van 1 persent gebruik is, naamlik 64 persent teenoor 79 persent.

(iv) Vir die verwydering van swael uit asfalteen, is die kleinste afwyking naamlik 7,5 persent verkry by 400 $^{o}$C, 150 bar, en 'n steenkool tot tetralienverhouding van 1:4 en 'n katalisatorkonsentrasie van 6 persent. By die ander toestande wissel die standaardafwyking van 19,3 persent tot 37 persent.

## 4.6 SAMEVATTING

Die verdwyning van asfalteen is getoets vir 'n pseudo-eersteordeverband en dit is bevind dat die gegewens aan die voorwaardes voldoen soos Figure 4.7 tot 4.19 aantoon.

Die tendense wat in die resultate voorkom, is met behulp van die meganisme wat in 3.1 gepostuleer is, verklaar.

'n Verdere bevinding uit die resultate is dat die beste reprodusseerbaarheid vir die verdwy-

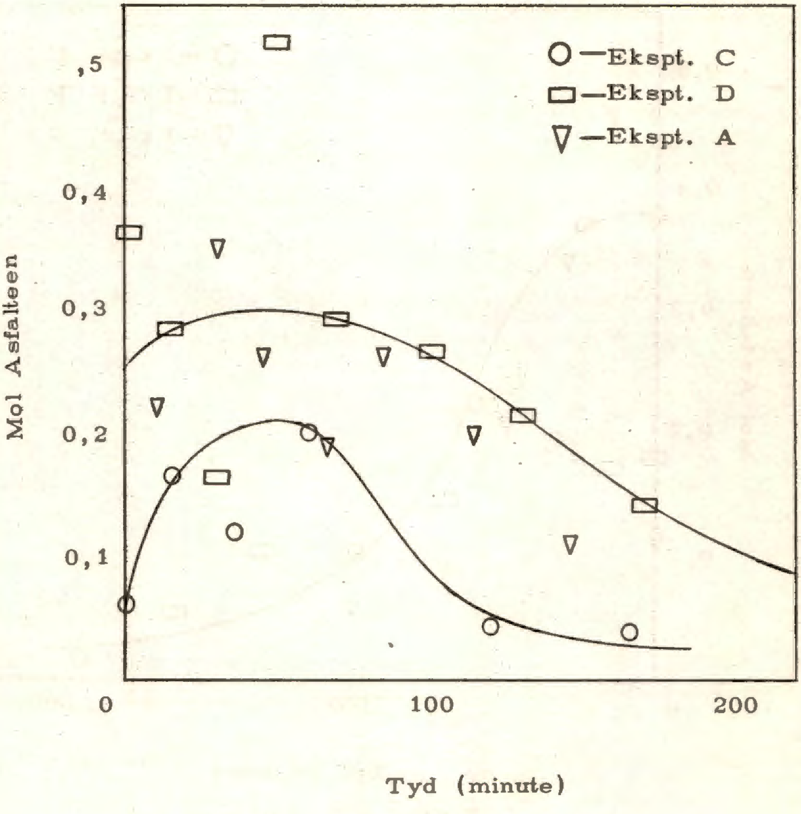
ningsreaksie van asfalteen verkry word met 'n tetralien tot steenkool-verhouding van 2:1, 'n reaksietemperatuur van 400°C, 'n waterstofdruk van 200 bar en 'n katalisatorkonsentrasie van 3 persent, naamlik 91,9 persent.

Die lae aktiveringsenergie wat gevind is, tesame met die bevinding dat die verdwyningsreaksie van asfalteen in 'n groot mate deur die katalisatorkonsentrasie beïnvloed word, lei tot die gevolgtrekking dat die vormings- en verdwyningsreaksies van asfalteen, hoofsaaklik op die katalisatoroppervlakte plaasvind. Aanduidings is dat fisiese adsorbsie van die geaktiveerde brokstukke op die katalisatoroppervlakte, die snelheidsbepalende stap in die reaksie is.

Vir die verwydering van swael, is die beste herhaalbaarheid by 400°C bevind, 'n waterstofdruk van 150 bar, 'n oplosmiddel tot steenkool-verhouding van 4:1 en 'n katalisatorkonsentrasie van 6 persent gebaseer op die massa steenkool gelaai naamlik 92,5 persent.

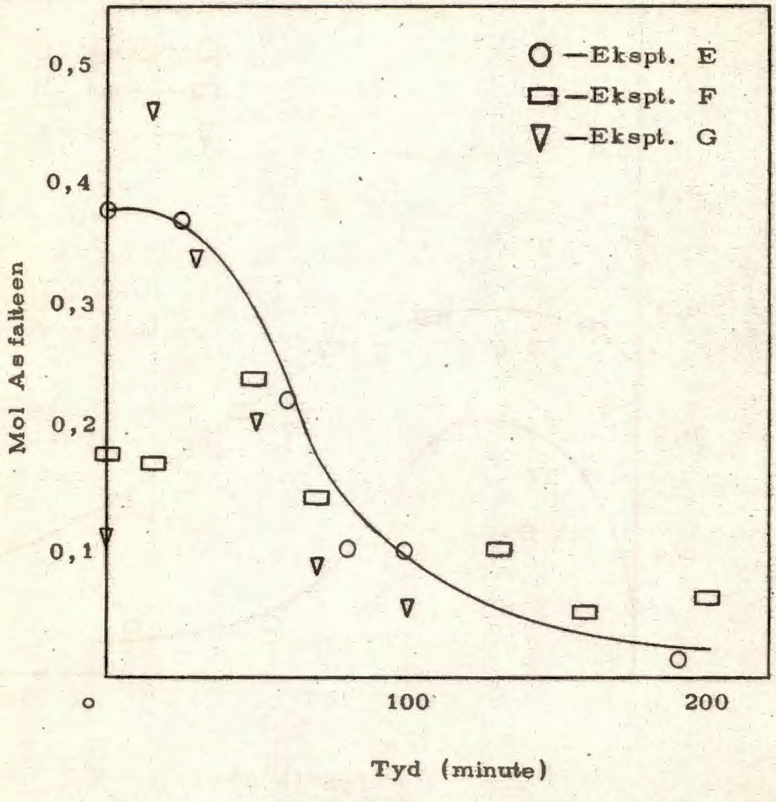
In Hoofstuk 5 sal op dieselfde wyse as in Hoofstuk 4, aan sekere aspekte wat met die reaksies van ligte-olies in verband staan, aandag gegee word. Die benadering sal weer kineties wees.

$400^{\circ}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{2}$ / 3% Kat.



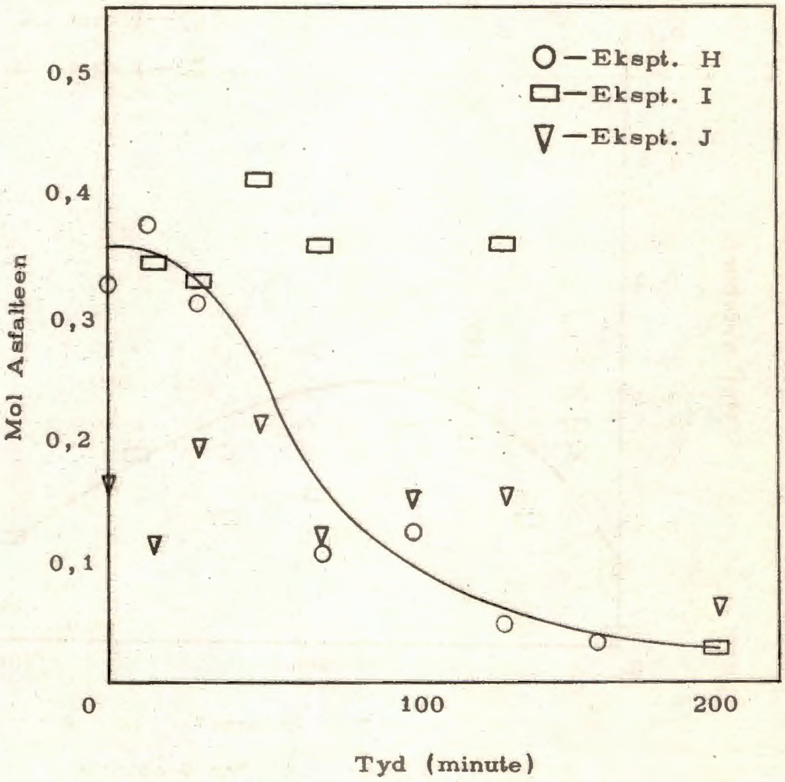

Figuur 4.1 Mol teen tyd

$400^{\circ}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 6% Kat.



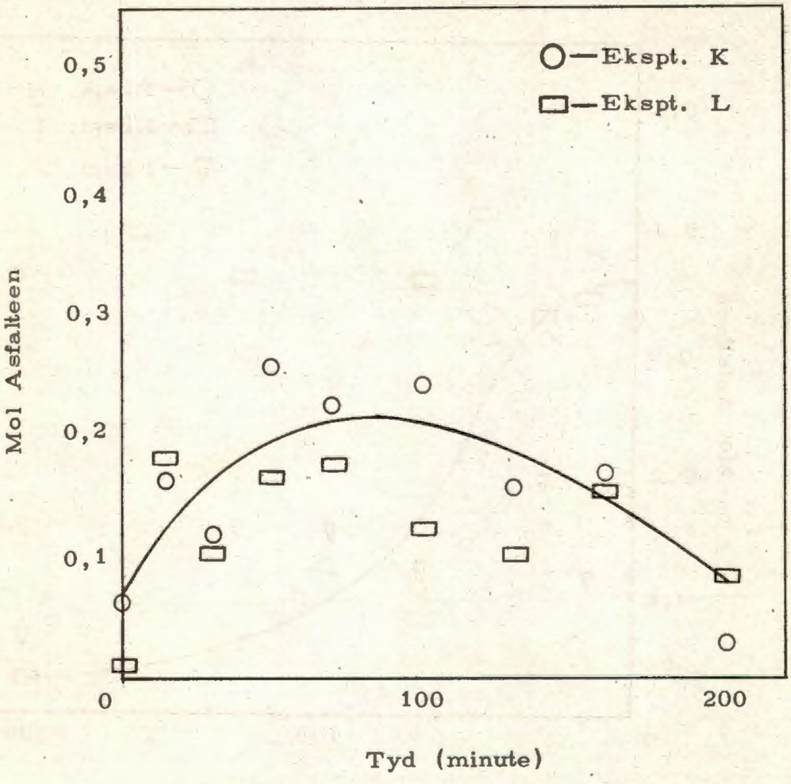

Figuur 4.2 Mol teen tyd

$400^{o}C/150$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 6% Kat.



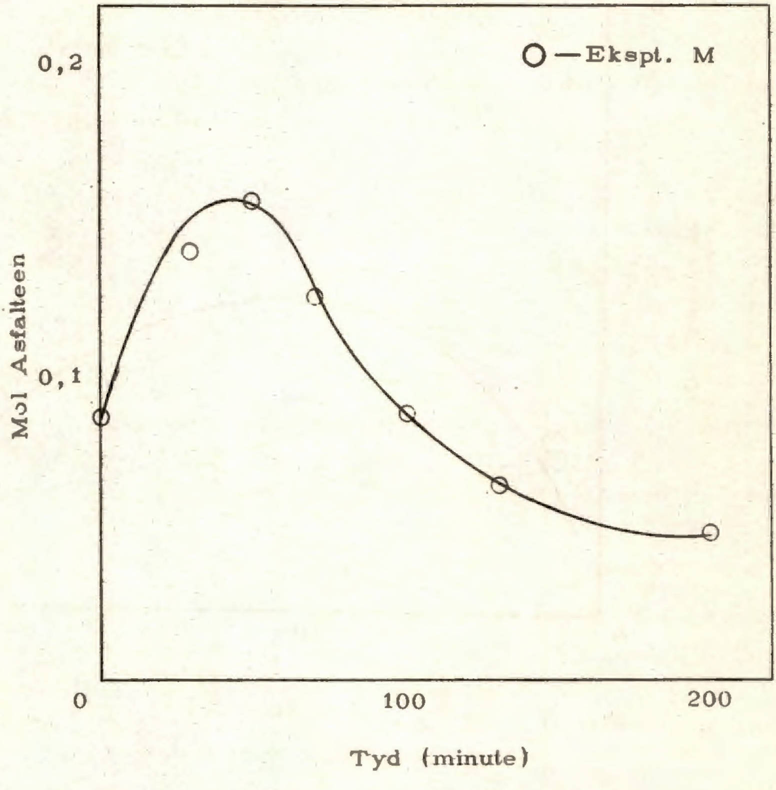

Figuur 4.3 Mol teen tyd

$400^{\circ}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 1% Kat.



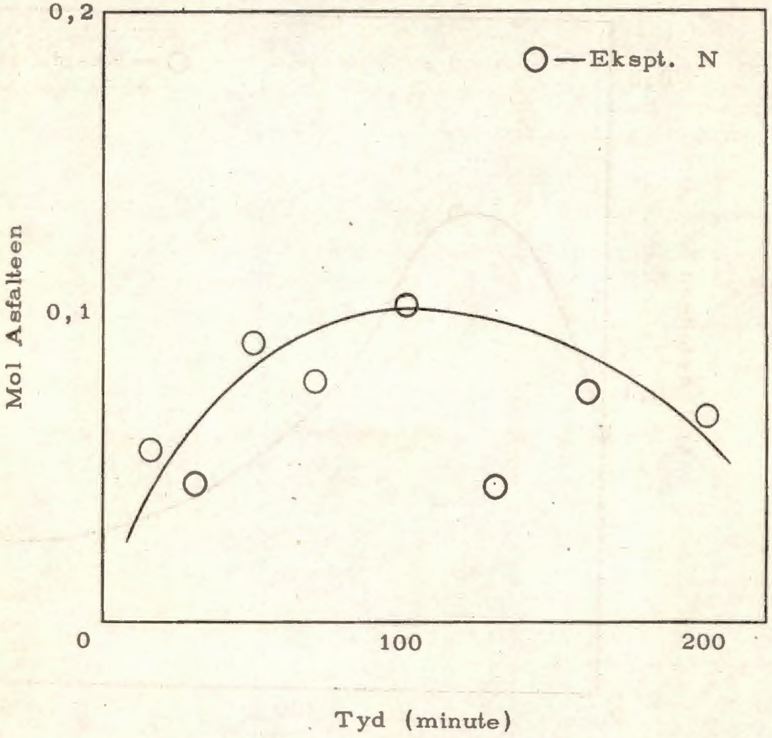

Figuur 4.4 Mol teen tyd

$450^{\circ}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 1% Kat.

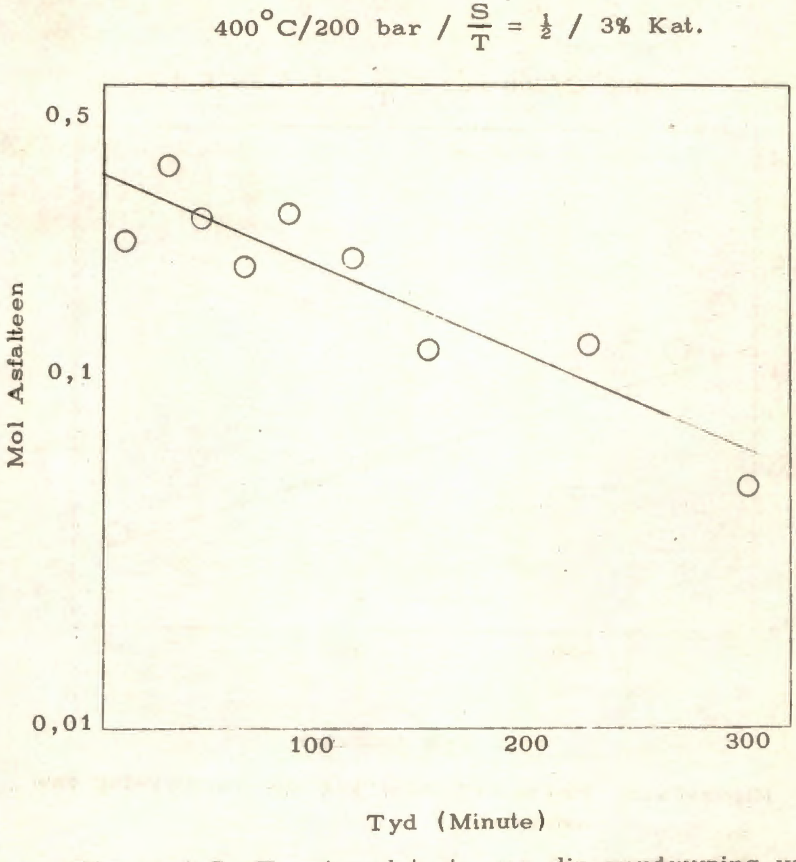



Figuur 4.5 Mol teen tyd

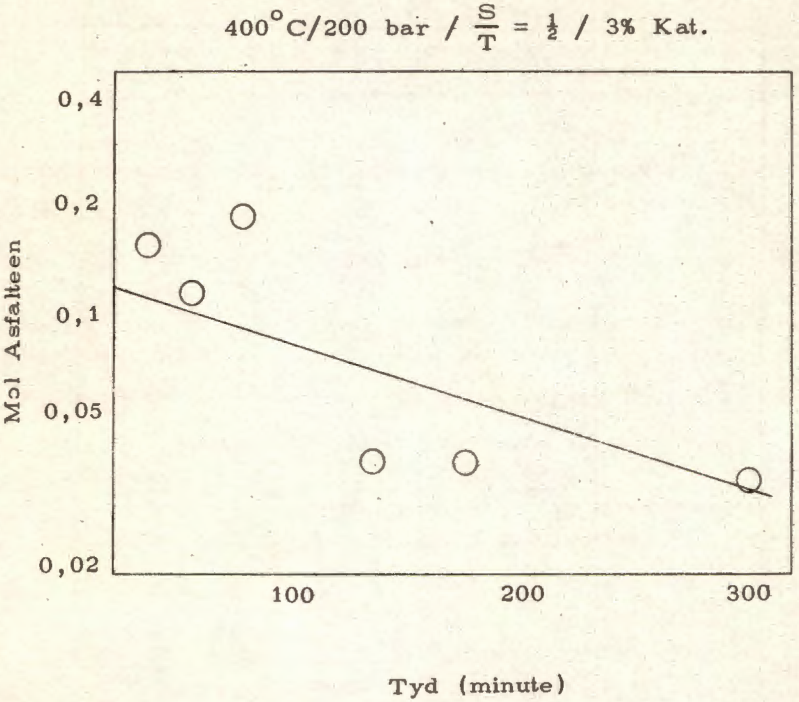
$350^{\circ}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 1% Kat.



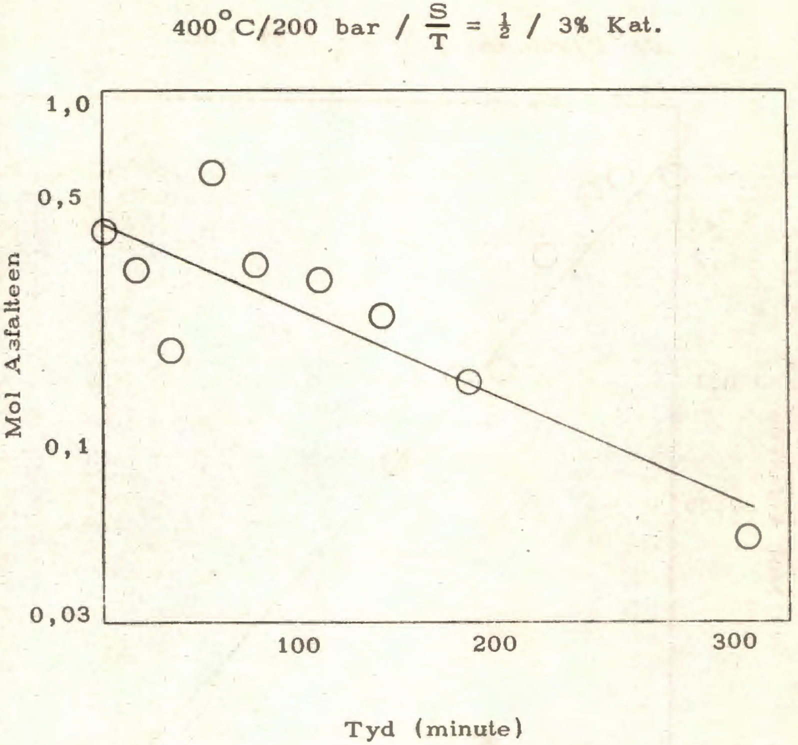

Figuur 4.6 Mol teen tyd




Figuur 4.7 Eersteordetoets van die verdwyning van asfalteen

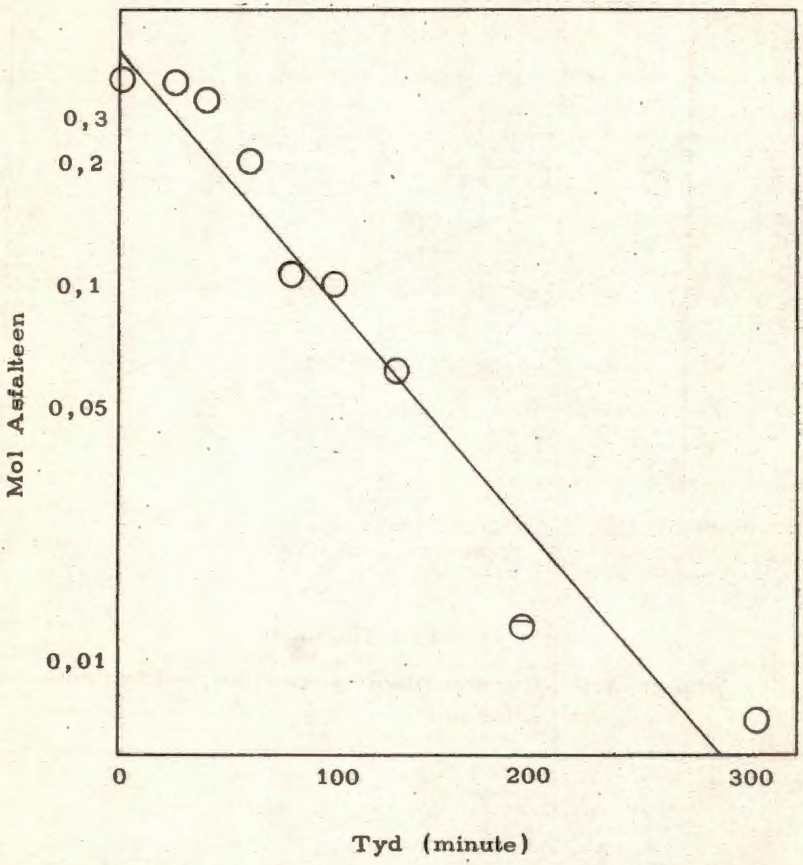



Figuur 4.8 Eersteordetoets van die verdwyning van asfalteen

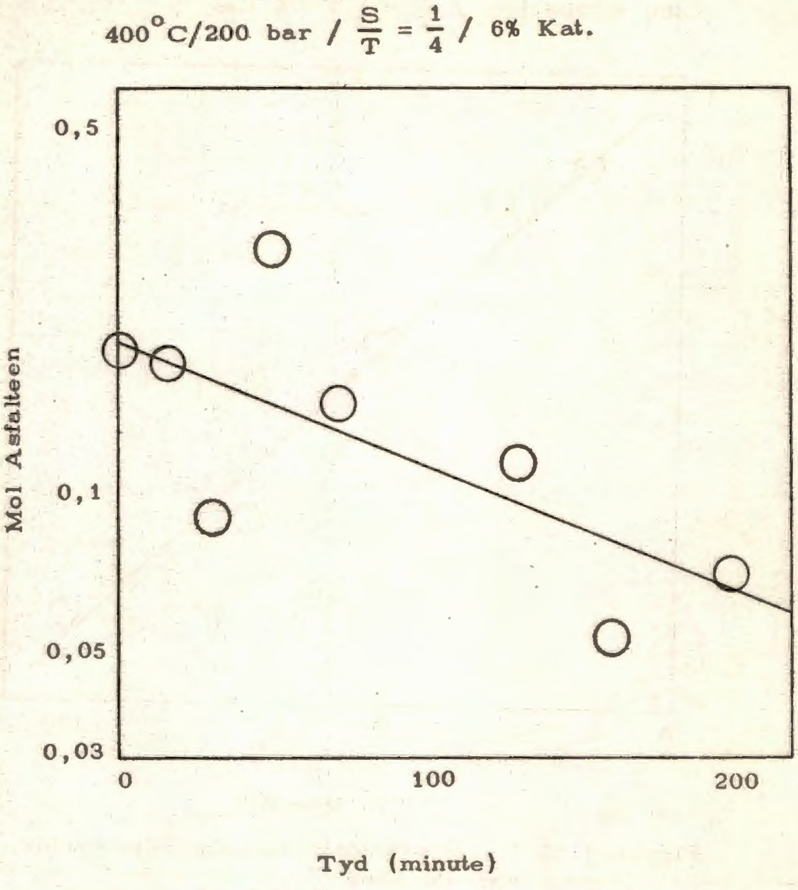



Figuur 4.9 Eersteordetoets van die verdwyning van asfalteen

$400^{o}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 6% Kat.

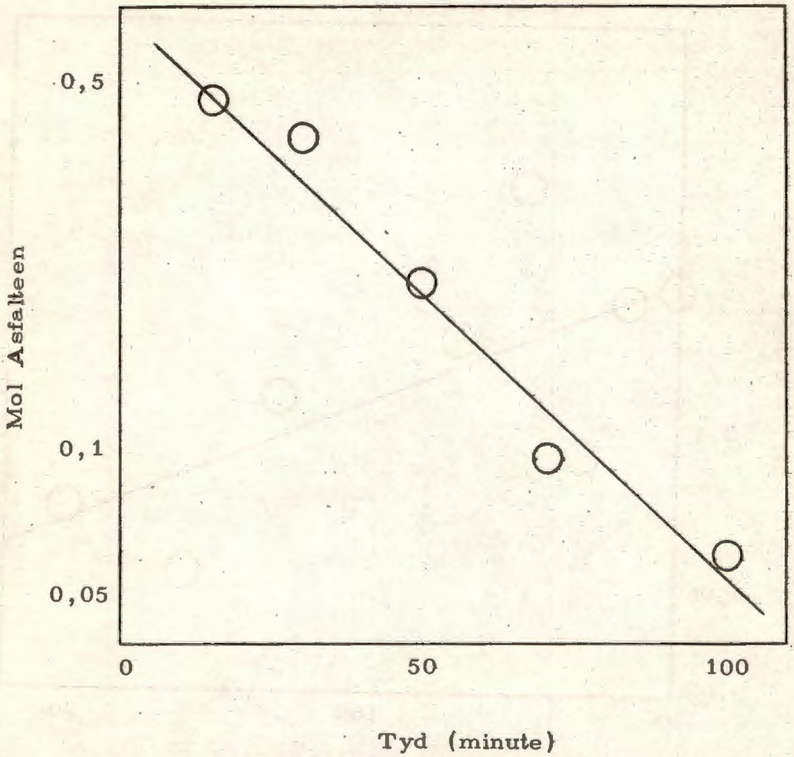



Figuur 4.10 Eersteordetoets van die verdwyning van asfalteen



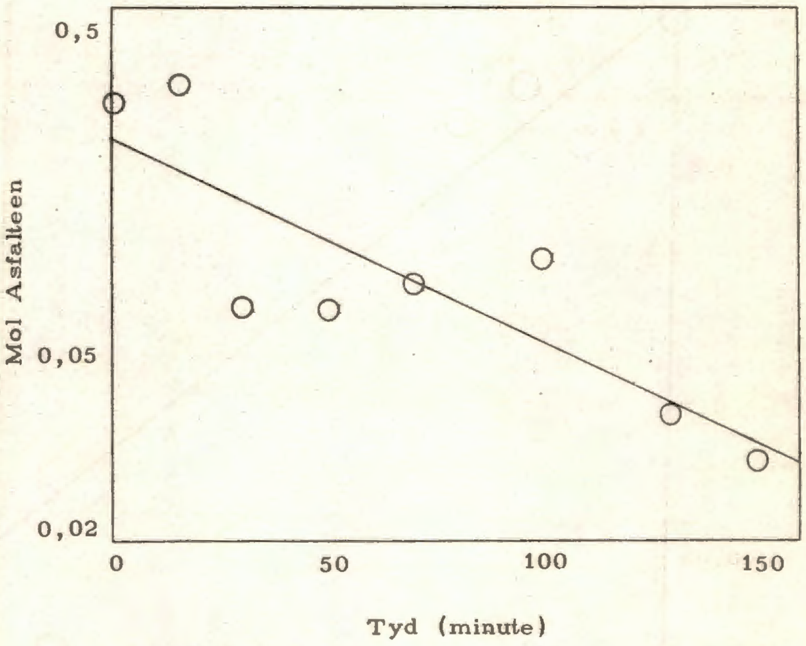

Figuur 4.11 Eersteordetoets van die verdwyning van asfalteen

$400^{\circ}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 6% Kat.

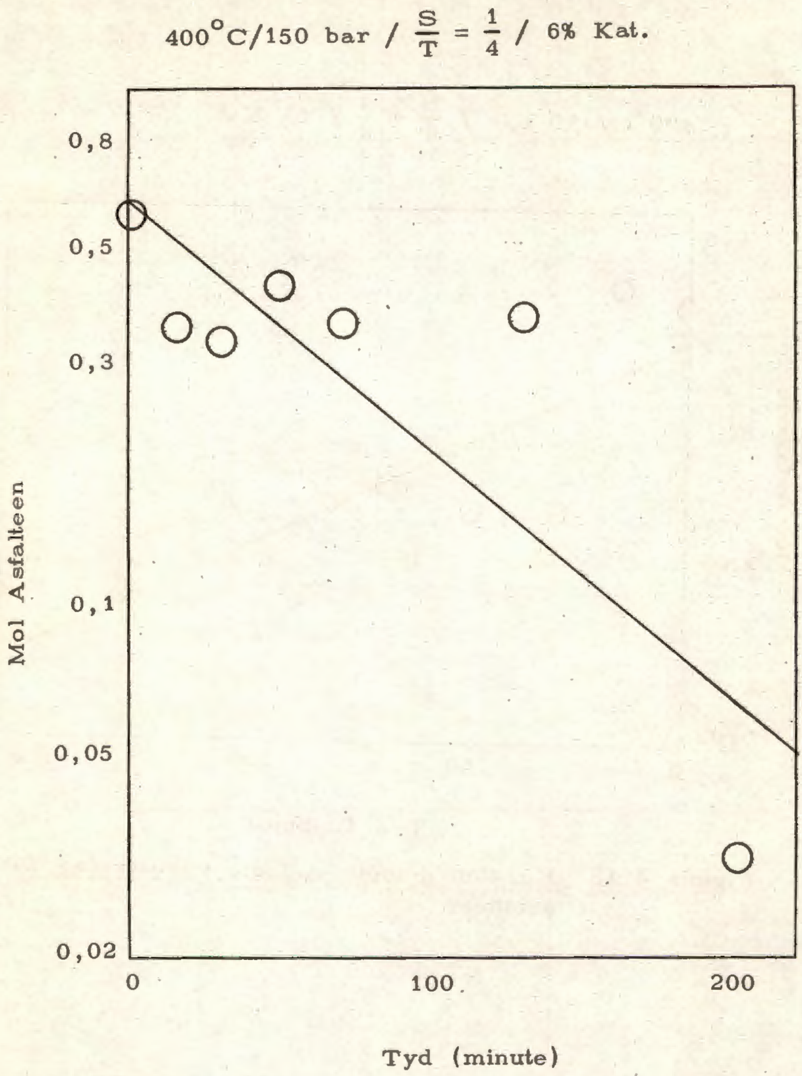



Figuur 4.12 Eersteordetoets van die verdwyning van asfalteen

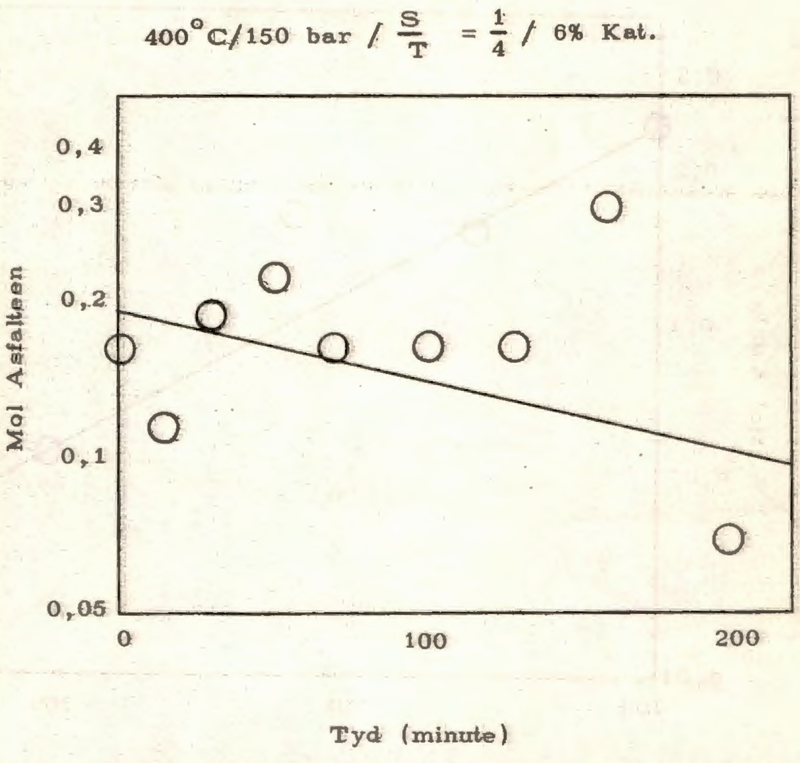
$400^{o}C/150$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 6% Kat.




Figuur 4.13 Eersteordetoets van die verdwyning van asfalteen

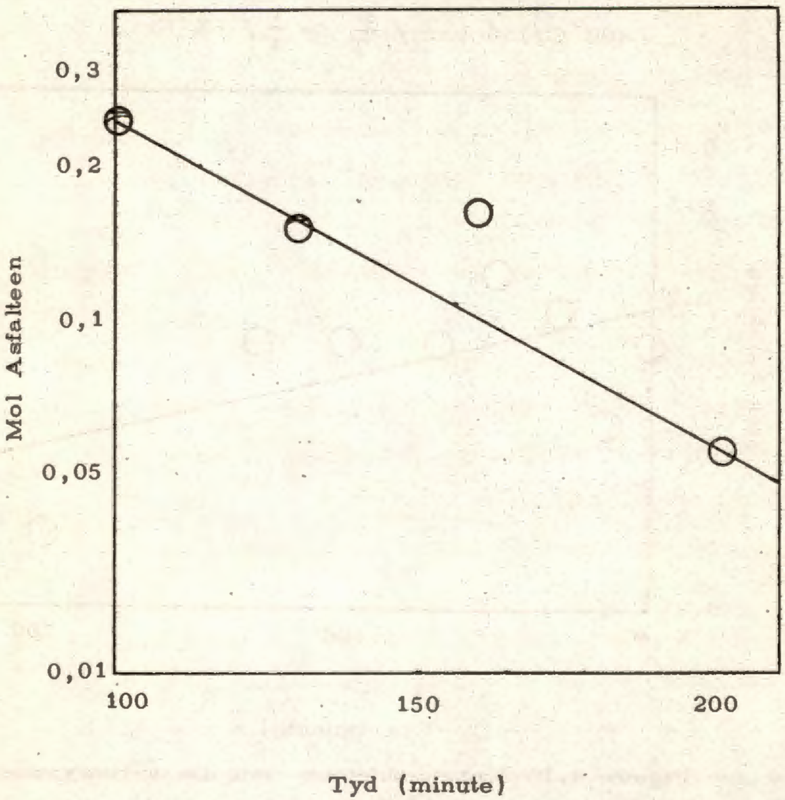



Figuur 4.14 Eersteordetoets van die verdwyning van asfalteen



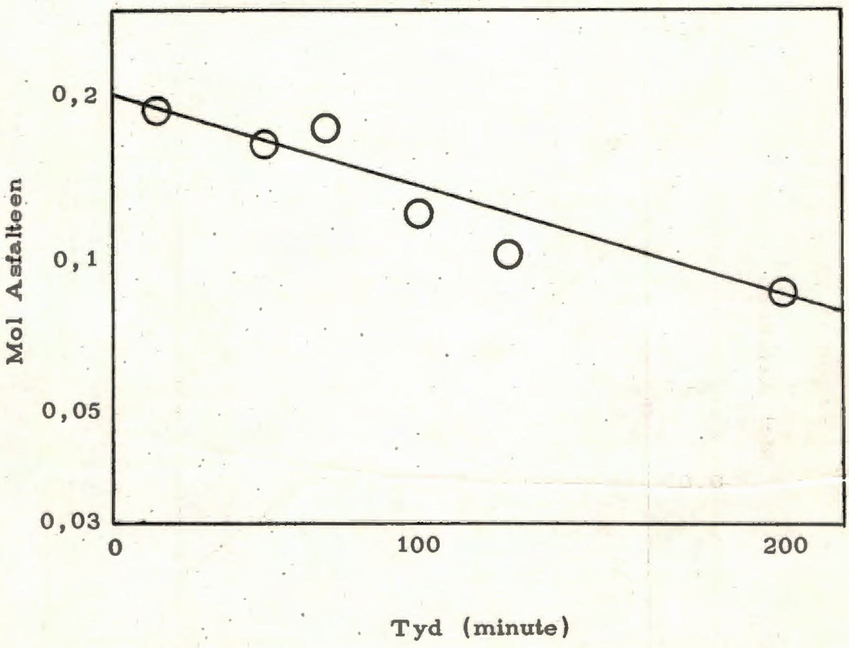

Figuur 4.15 Eersteordetoets van die verdwyning van asfalteen

$400^{\circ}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 1% Kat.



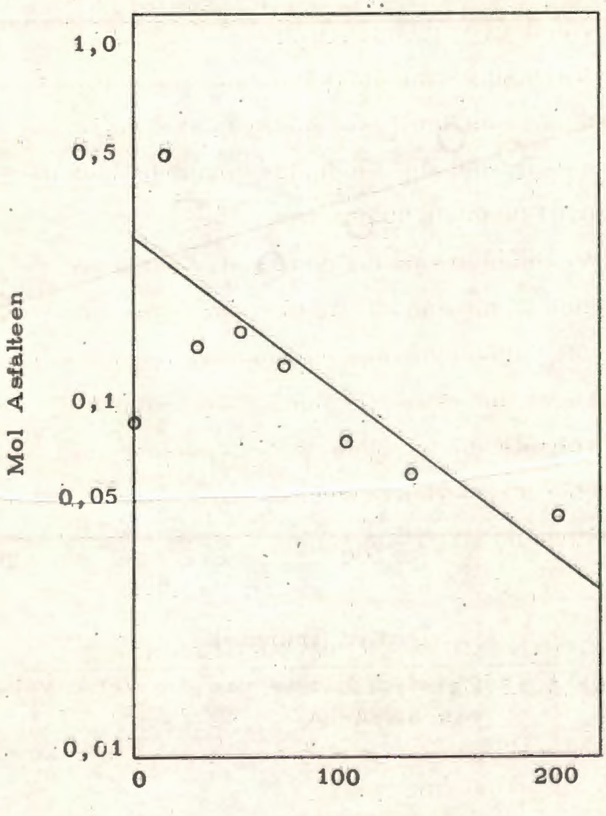

Figuur 4.16 Eersteordetoets van die verdwyning van asfalteen

$400^{\circ}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 1% Kat.



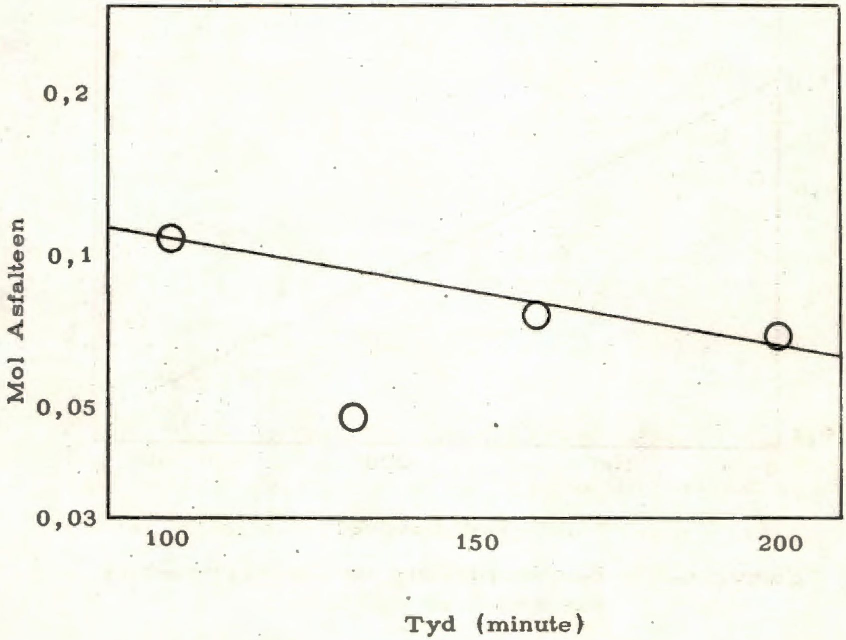

Figuur 4.17 Eersteordetoets van die verdwyning van asfalteen

$450^{\circ}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 1% Kat.

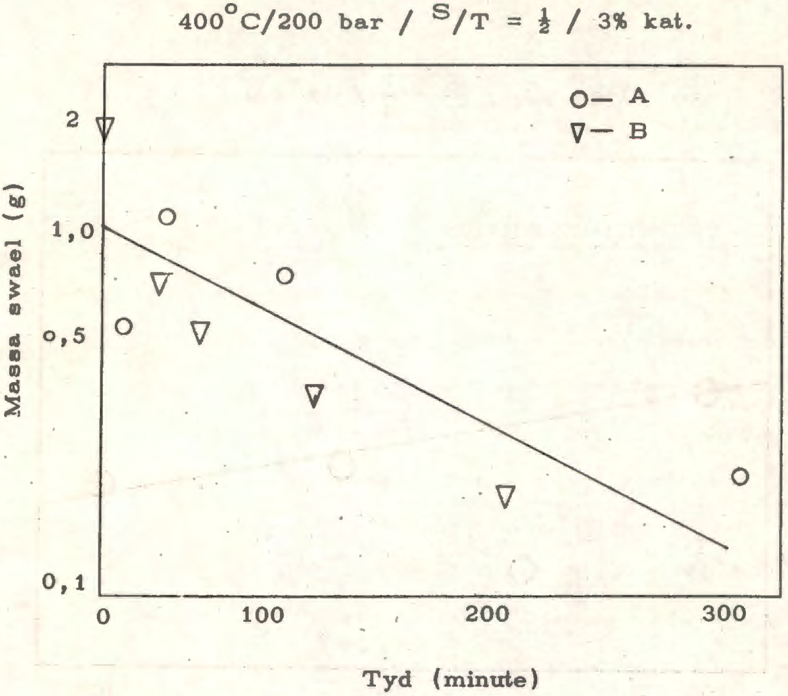



Figuur 4.18 Eersteordetoets van die verdwyning van asfalteen

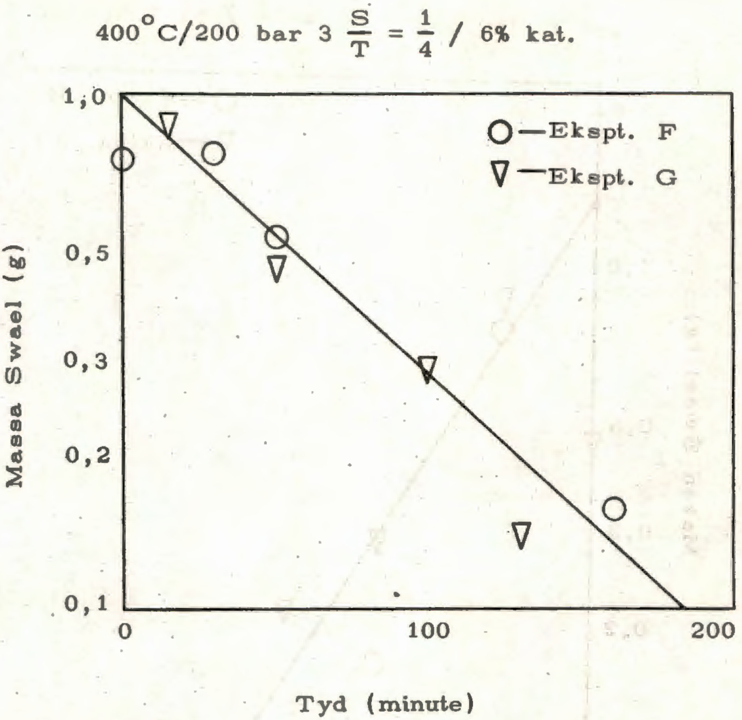
$350^{\circ}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 1% Kat.




Figuur 4.19 Eersteordetoets van die verdwyning van asfalteen

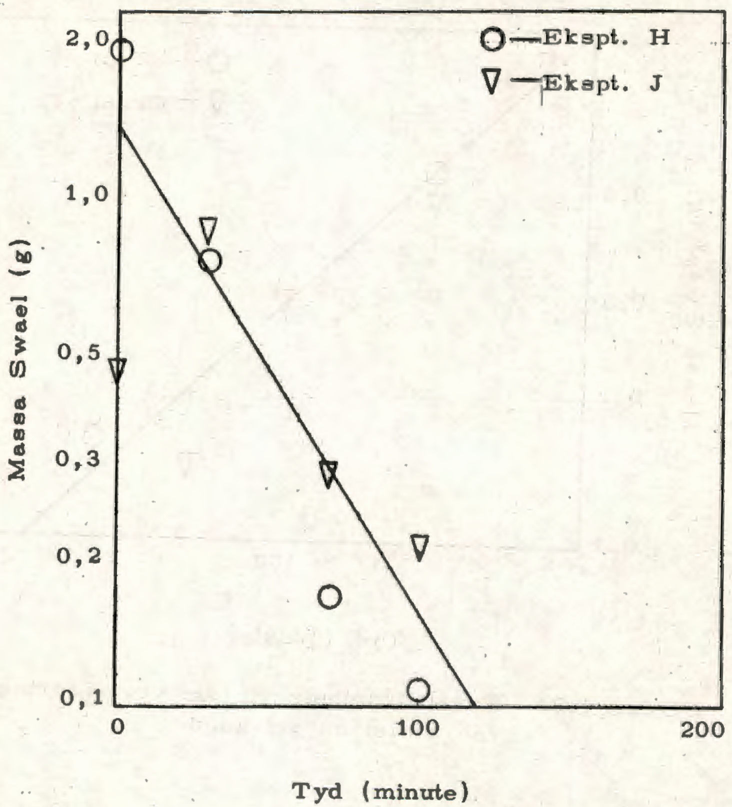



Figuur 4.20 Eersteordetoets vir die verwydering van swael uit asfalteen

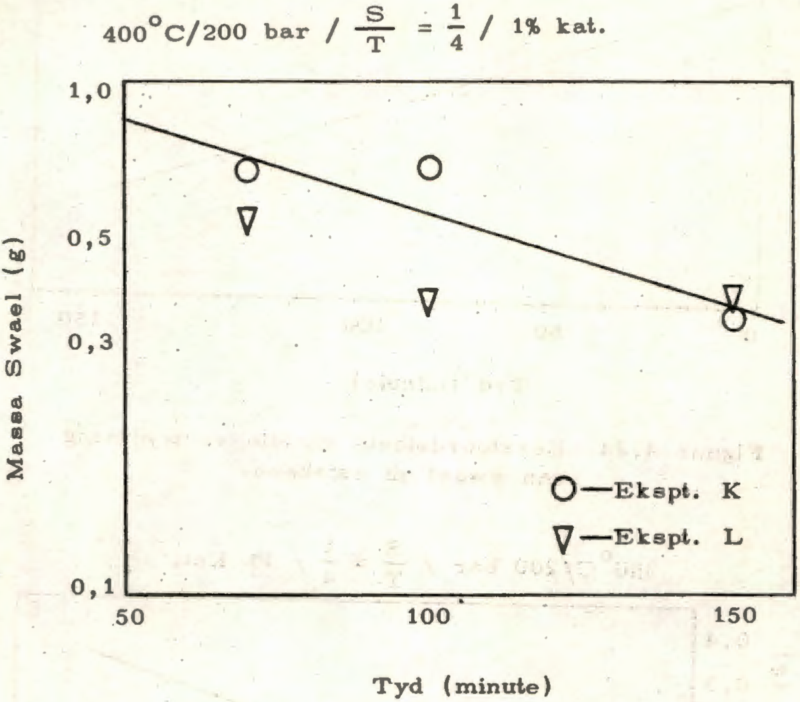



Figuur 4.21 Eersteordetoets vir die verwydering van swael uit asfalteen

$400^{o}C/150\ bar\ /\ \frac{S}{T} = \frac{1}{4}\ /\ 6\%\ Kat.$

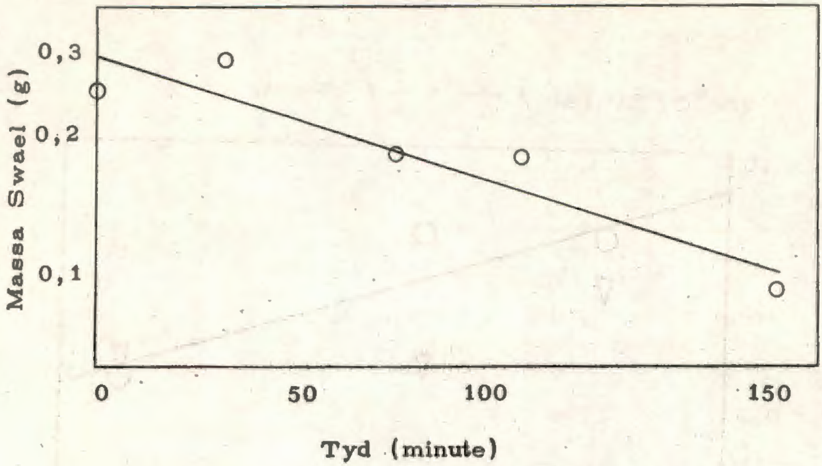



Figuur 4.22 Eersteordetoets vir die verwydering van swael uit asfalteen.



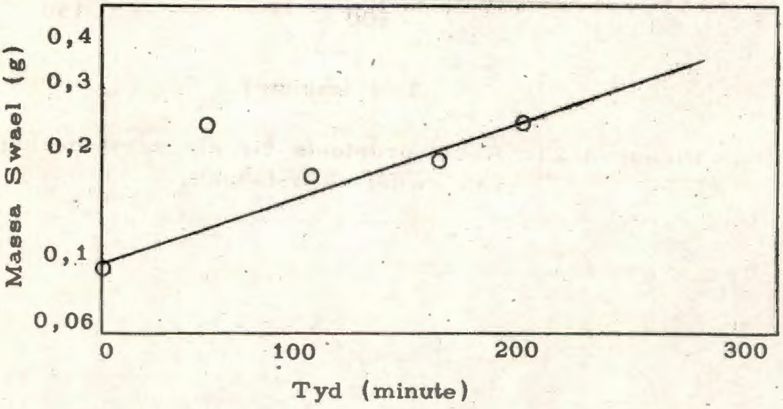

Figuur 4.23 Eersteordetoets vir die verwydering van swael uit asfalteen.

$450^{\circ}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 1% Kat.



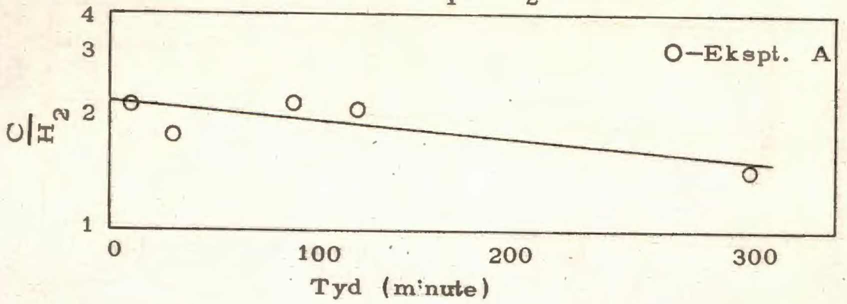

Figuur 4.24 Eersteordetoets vir die verwydering van swael uit asfalteen.

$350^{\circ}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 1% Kat.



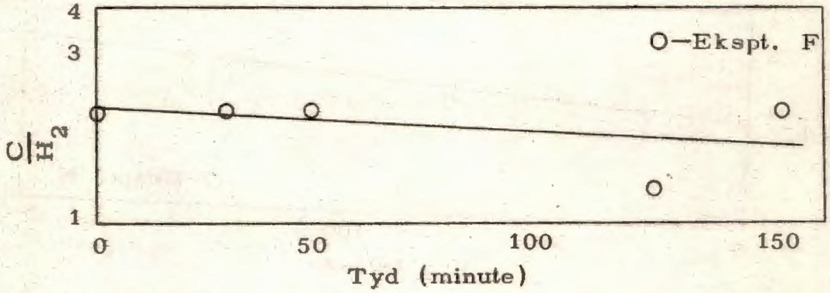

Figuur 4.25 Eersteordetoets vir die verwydering van swael uit asfalteen.

$400^\circ C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{2}$ / 3% Kat.



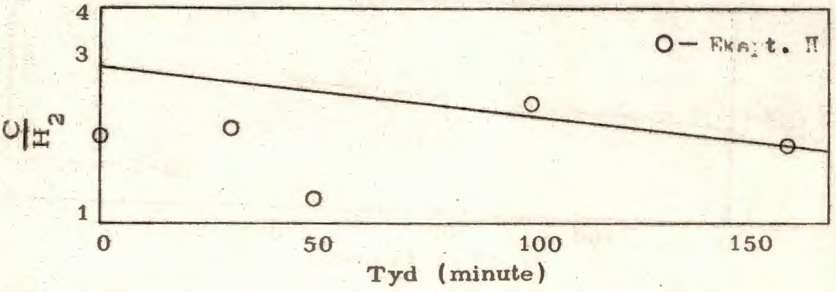

Figuur 4.26 Eersteordetoets vir die verandering in $\frac{C}{H_2}$

$400^\circ C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 6% Kat.



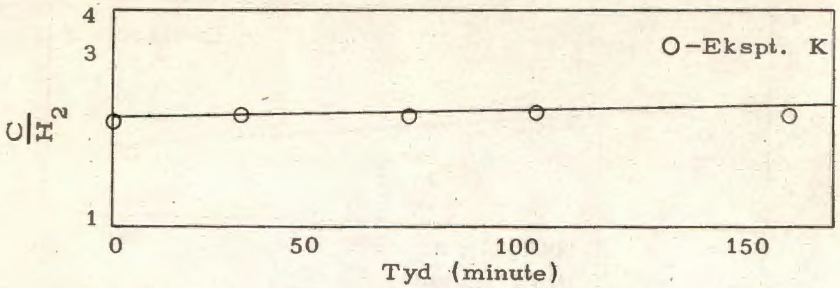

Figuur 4.27 Eersteordetoets vir die verandering in $\frac{C}{H_2}$

$400^\circ C/150$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 6% Kat.



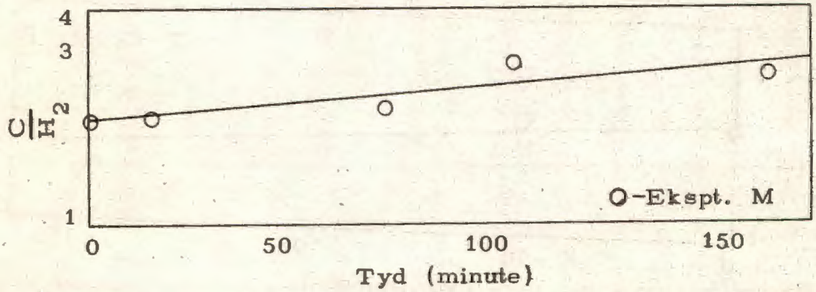

Figuur 4.28 Eersteordetoets vir die verandering in $\frac{C}{H_2}$

$400^{\circ}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 1% Kat.



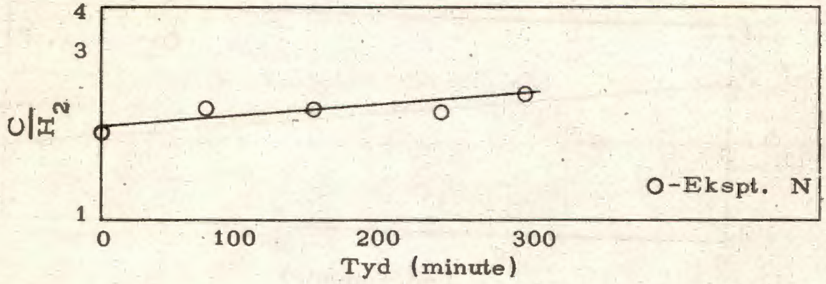

Figuur 4.29 Eersteordetoets vir die verandering in $\frac{C}{H_2}$

$450^{\circ}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 1% Kat.

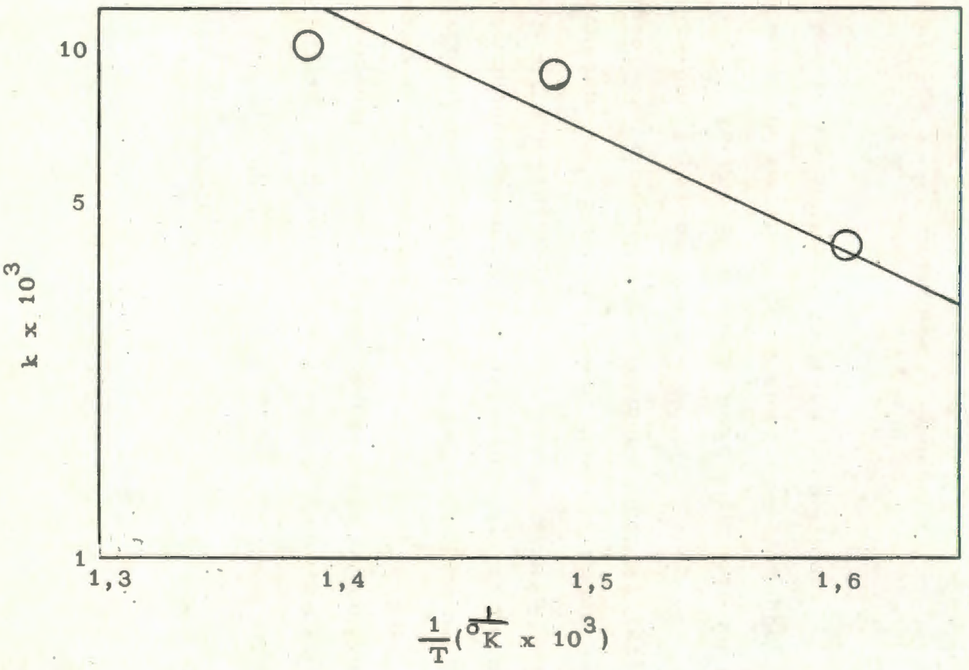



Figuur 4.30 Eersteordetoets vir die verandering in $\frac{C}{H_2}$

$350^{\circ}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 1% Kat.




Figuur 4.31 Eersteordetoets vir die verandering in $\frac{C}{H_2}$




Figuur 4.32 Arrheniusverband

# HOOFSTUK 5

# LIGTE-OLIES

## 5.1 INLEIDING

Die ligte-olies bestaan uit tetralien, naftaleen, dekaliene, heksaan, tolueen, xileen, benseen en ander ongeïdentifiseerde, redelik laagkokende organiese vloeistowwe, wat moontlik uit steenkool gevorm het. Die hoofkomponent van die ligte-olies is tetralien wat as oplosmiddel gebruik is en naftaleen, wat as gevolg van die dehidrogenering van tetralien gevorm het. Benseen, dekaliene, heksaan, tolueen, xileen en ander ongeïdentifiseerde organiese vloeistowwe, vorm ongeveer 1 persent van die totaal.

In hierdie hoofstuk word slegs aan die hoofkomponente tetralien en naftaleen aandag gegee. Die volgende ewewigsreaksie word gepostuleer:

$$\text{Tetralien} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{naftaleen + waterstof.}$$

As $k_2 \ll k_1$, geld vir die verdwyning van tetralien:

$$-\frac{-dT}{dt} = k_1 T \qquad (5.1)$$

$$\therefore \ln\frac{T}{T_o} = k_1 T \qquad (5.2)$$

Waar $T$ = mol tetralien by $t = t$ en $T_o$ = mol tetralien by $t = o$.

As 'n onomkeerbare eersteordeverband vir die genoemde gepostuleerde meganisme geld sal ln $^{T}/_{T_o}$ teen die tyd 'n reguitlyn lewer, met $k_1$ as helling.

Vir naftaleen geld die volgende verband

$$\frac{dN}{dt} = k_1 T \qquad (5.3)$$

Uit hierdie verband word afgelei dat $\frac{dN}{dt}$ teen $T$ 'n reguitlyn behoort te lewer met $k_1$ as helling. Hierdie toets is egter nie uitgevoer nie.

## 5.2 DIE VERDWYNING VAN TETRALIEN EN DIE VORMING VAN NAFTALEEN

Die verdwyning van tetralien is aan die eersteordevoorwaarde van vergelyking (5.2) getoets.

van naftaleen is aan die eersteordevoorwaarde van vergelykings (5.2) en (5.4) onderskeidelik getoets. Die eersteordetoetse vir die verdwyning van tetralien word in Figure 5.1 tot 5.11 weergegee. Tabel 5.1 is 'n samevatting van die snelheidskonstantes vir die reaksie, die gemiddelde, asook die standaard afwyking van elke stel eksperimente.

TABEL 5.1

Samevatting van die snelheidskonstantes vir die verdwyning van tetralien by verskillende toestande

| Eksperiment No. | k Tetralien | k Tetralien gem. | % Afwyking | Temperatuur (°C) | Druk (bar) | Steenkool/ Tetralien | % Katalisator |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C<br>D | 0,00144<br>0,00158 | 0,00151 | 4,64 | 400 | 200 | 1.2 | 3 |
| E<br>F<br>G | 0,00118<br>0,00105<br>0,00104 | 0,00109 | 5,5 | 400 | 200 | 1:4 | 6 |
| I<br>J | 0,00185<br>0,00194 | 0,00189 | 2,38 | 400 | 150 | 1:4 | 6 |
| K<br>L | 0,00108<br>0,00120 | 0,00114 | 5,27 | 400 | 200 | 1:4 | 1 |
| M | 0,00168 | - | - | 450 | 200 | 1:4 | 1 |
| N | 0,00358 | - | - | 350 | 200 | 1:4 | 1 |

Die rou gegewens waarop genoemde figure en Tabel 5.1 gebaseer is, word in Bylaag 3 weergegee.

Indien die gepostuleerde meganisme vir die vorming van naftaleen uit tetralien geld, sal daar 'n baie nou verband bestaan tussen die verdwyning van tetralien en die vorming van naftaleen. 'n Metode om dit na te gaan is om die aantal mol tetralien en naftaleen in dieselfde figure teen die tyd uit te sit.

Genoemde toets word weergegee in Figure 5.12 - 5.18 waarin die afname in tetralienkonsentrasie en die toename in naftaleenkonsentrasie vergelyk kan word. Dit is telkens gedoen vir een eksperiment by elke toestand wat ondersoek is. Die rou gegewens waarop die figure gebasseer is, word in Bylaag 3 weergegee.

Uit 'n beskouing van genoemde figure is dit duidelik die vorming van naftaleen uit tetralien tot 'n groot mate reeds gedurende die opwarmingsperiode verloop het. Verder kan uit die verloop van die onderskeie krommes vir naftaleen en tetralien gesien word dat genoemde meganisme geld.

Uit genoemde figure vir tetralien en naftaleen, asook Tabel 5.1 word die volgende in verband met die dehidrogenering van tetralien afgelei.

(i) Die dehidrogenering van tetralien, waardeur hidrogenolise van steenkool en sy produkte plaasvind, geskied in die teenwoordigheid van stannochloried as katalisator, blykbaar volgens 'n onomkeerbare eersteordereaksie soos in Figure 5.1 tot 5.11 aangetoon. Dit blyk uit genoemde figure dat die eersteordevoorwaardes tot 'n groot mate bevredig word vir tetralien, sowel as vir naftaleen.

(ii) Verhoging van die verhouding oplosmiddel: steenkool vanaf 2:1 tot 4:1, wat met 'n vermindering van die massa steenkool gelaai, gepaard gegaan het, het tot gevolg gehad dat die snelheidskonstante vir tetraliendehidrogenering daal vanaf 0,00151 tot 0,00109. Die katalisatorkonsentrasie is ook verander maar die vermoede bestaan dat eersgenoemde verandering die grootste invloed op die verlaging van die snelheidskonstante gehad het. Die vermoede word gesteun deur die bevindings van Wiser[33] in verband met die dehidrogenering van tetralien. Genoemde skrywer het bevind dat tetralien alleen, in uiters geringe hoeveelhede dehidrogeneer by dieselfde toestande waarby in teenwoordigheid van steenkool heelwat

dehidrogenering plaasvind. Dit blyk dus dat steenkool die snelheidsbepalende faktor in die dehidrogenering van tetralien is en dat in 'n verhouding oplosmiddel: steenkool van 2:1, tetralien reeds in oormaat voorkom.

(iii) Verlaging in druk bevorder die dehidrogenering van tetralien in 'n groot mate. Deur die waterstofdruk te verlaag vanaf 200 bar tot 150 bar, is bevind dat die snelheidskonstante toeneem vanaf 0,00109 tot 0,00189. Hierdie verskynsel is van groot betekenis vir die hidrogenering van steenkool, omdat die mate waarin steenkool en sy produkte kan hidrogeneer, deur die waterstof wat deur tetralien vrygestel word, bepaal word. In die vorige hoofstukke is dit dan ook bevind dat by 150 bar, die reaksies van steenkool en sy produkte, die vinnigste verloop het. By die toestande onder beskouing, naamlik 'n hoë temperatuur en lae druk, word tetralien dus in 'n sekere sin, gedwing om sy waterstof af te gee.

(iv) Verlaging van die katalisatorkonsentrasie vanaf 6 persent tot 1 persent, gebaseer of die massa steenkool gelaai, het geen noemenswaardige invloed op die snelheidskonstante gehad nie.

(v) Verhoging van die reaksietemperatuur vanaf

400$^{o}$C tot 450$^{o}$C, het tot gevolg gehad dat die snelheidskonstante toeneem vanaf 0,00114 tot 0,00168, terwyl 'n verlaging van die temperatuur vanaf 450$^{o}$C tot 350$^{o}$C, die snelheidskonstante laat afneem vanaf 0,00168 tot 0,000358. Laasgenoemde snelheidskonstantes wat verkry is deur slegs die temperatuur te varieer, is gebruik om met behulp van vergelyking (1.6-9) die aktiveringsenergie van die reaksie, naamlik 67,5 k joule, te bereken. Hierdie bepaling word in Figuur 5.18 getoon.

(vi) Uit die verkreë resultate word tot die gevolgtrekking gekom dat naftaleen nie in 'n groot mate tydens die hidrogeneringsproses uit steenkool vorm nie maar dat dit die hoofproduk by tetralien dehidrogenering is. Die reaksie is blykbaar ook onomkeerbaar. Hierdie waarneming hou die volgende betekenis in vir 'n nywerheidsaanleg waarin steenkool gehidrogeneer

word met tetralien as oplosmiddel. Die produkstroom sal, afgesien van tetralien en hidrogeneringsprodukte, ook nog naftaleen bevat wat herwin sal moet word. Die herwonne naftaleen kan dan weer onder geskikte omstandighede in teenwoordigheid van waterstof en 'n geskikte katalisator gehidrogeneer word na tetralien.

## 5.3 HERHAALBAARHEID

Die invloed wat die verskillende reaksietoestande op die reproduseerbaarheid van tetraliendehidrogenering het, is ondersoek deur die gemiddelde snelheidskonstante, asook die standaardafwyking vir elke stel eksperimente, wat by 'n bepaalde toestand uitgevoer is, te bepaal. Die standaardafwyking is as persentasie-afwyking ten opsigte van die gemiddelde snelheidskonstante bereken. Hierdie persentasie-afwyking kan dien as 'n maatstaf vir die reproduseerbaarheid van die dehidrogenering van tetralien. 'n Lae persentasie afwyking dui op 'n hoë mate van reproduseerbaarheid.

Dit blyk uit Tabel 5.1 dat die reproduseerbaarheid van tetraliendehidrogenering bevredigend is. Die veranderlikes wat hier ondersoek is, het nie 'n merkbare invloed op die reproduseerbaar-

heid van die reaksie gehad nie. Die veranderlikes is: verhoging van die oplosmiddel: steenkool-verhouding van 2:1 tot 4:1; verlaging van die waterstofdruk vanaf 200 bar tot 150 bar en verlaging van die katalisatorkonsentrasie vanaf 6 persent tot 1 persent.

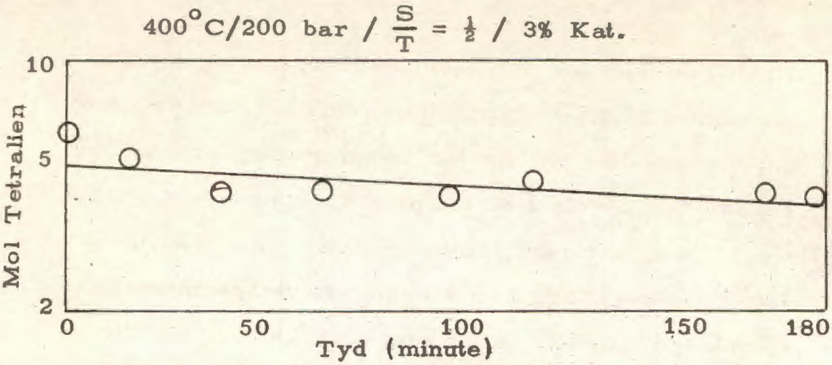
## 5.4 SAMEVATTING

Die invloed wat verskillende reaksietoestande op die dehidrogenering van tetralien het, is in hierdie hoofstuk aangedui. Die klem is op die reproduseerbaarheid van die reaksie gelê. Die resultate dui daarop dat verandering van die verhouding oplosmiddel: steenkool, die reaksiedruk en die katalisatorkonsentrasie, nie die reproduseerbaarheid beïnvloed nie.

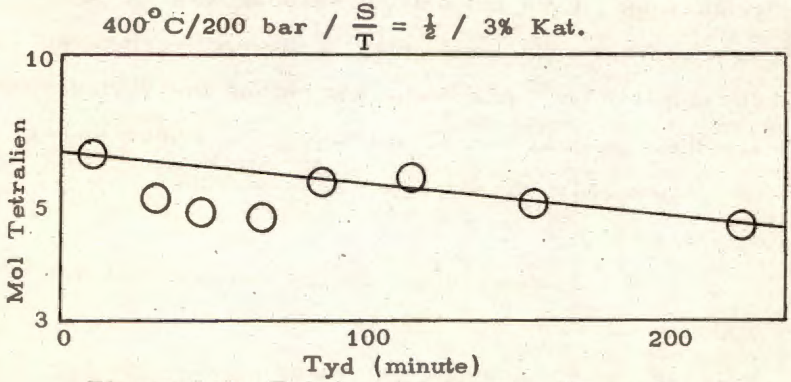
'n Bron van onnoukeurigheid word egter in die bepaling van die beste reguitlyn deur die eksperimenteel bepaalde punte bevind. Die metode van kleinste-vierkante is as gevolg van die verspreiding van die punte nie toepasbaar nie, sodat die beste lyn deur die punte geskat moet word. Die afwykings in die verspreiding van punte wat uit 'n beskouing van Figure 5.1 tot 5.11 blyk, kan in 'n groot mate aan die analise metodes toegeskryf word. Dit is bevind dat die temperatuur waarby ligte- en swaarolies geskei is, ongeveer 10$^{\circ}$C varieer het tussen

105 °C en 115 °C. 'n Moontlike verklaring vir die afwykings in die verspreiding van die punte is dus dat die skeiding by die lae temperatuurgrens nie so volledig as by die hoë temperatuurgrens verloop het nie. Deur die skeidingstemperatuur van 110 °C tot 120 °C te verhoog, kan hierdie afwykings moontlik verminder word. 'n Verdere verklaring vir die afwykings in die verspreiding van die punte, mag geleë wees in die feit dat die skeiding van die ligte- en swaarolies die laaste stap in die analisering van die monster is. Alle foute wat tydens die vorige skeidings gemaak word, sal dus in 'n groter mate in die waardes vir die ligte- en swaarolies weerspieël word.

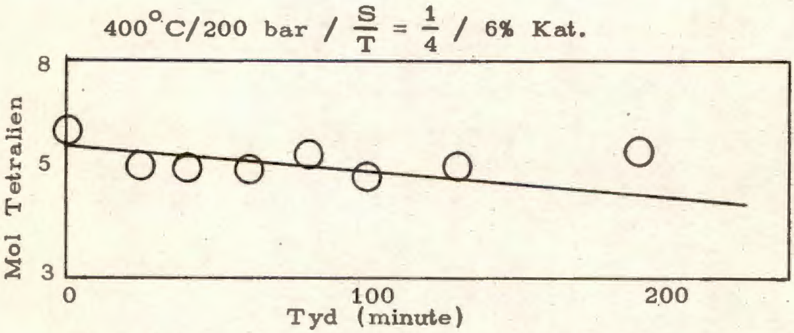
In Hoofstuk 6 sal sekere aspekte met betrekking tot swaarolie aandag geniet. Veral sal dit gaan om die pogings wat aangewend is om 'n kinetiese model te vind op grond waarvan die eksperimentele resultate beskryf kan word.



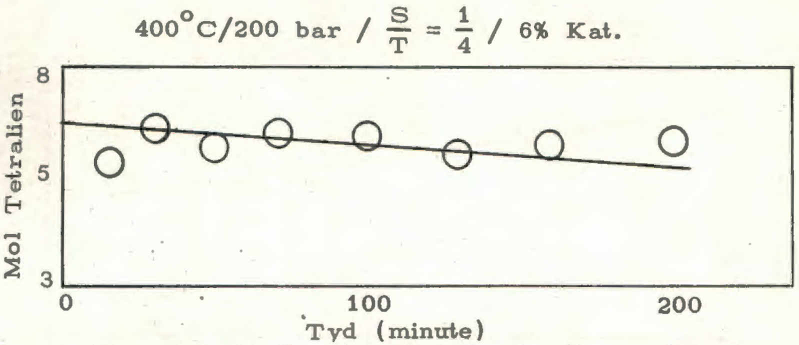

Figuur 5.1 Eersteordetoets vir die verdwyning van tetralien



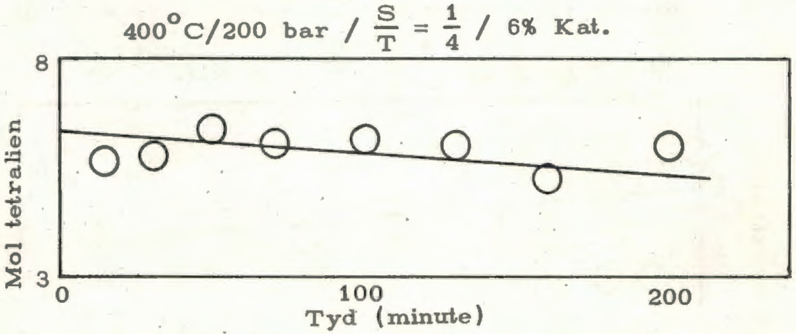

Figuur 5.2 Eersteordetoets vir die verdwyning van tetralien



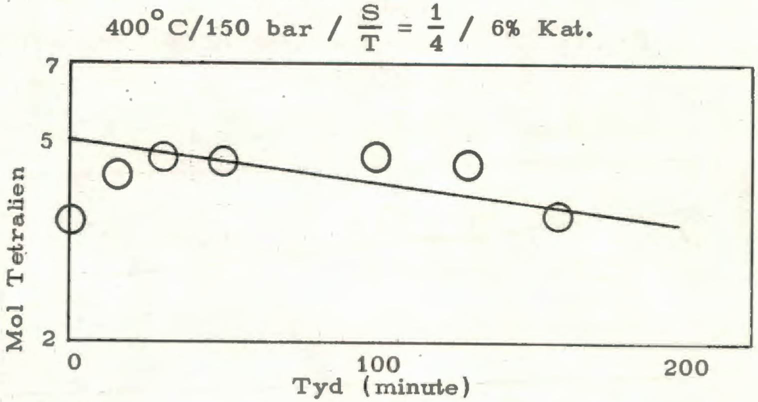

Figuur 5.3 Eersteordetoets vir die verdwyning van tetralien




Figuur 5.4 Eersteordetoets vir die verdwyning van tetralien

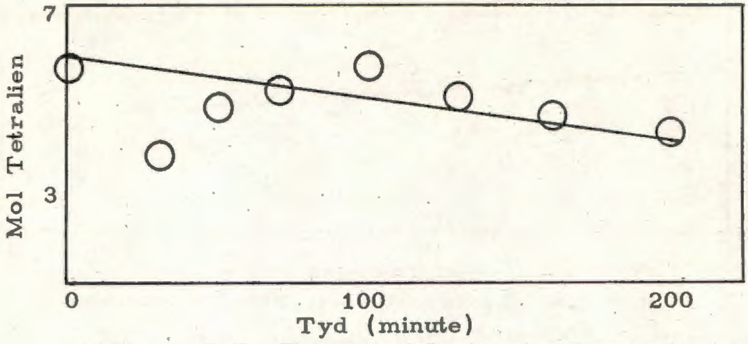



Figuur 5.5 Eersteordetoets vir die verdwyning van tetralien



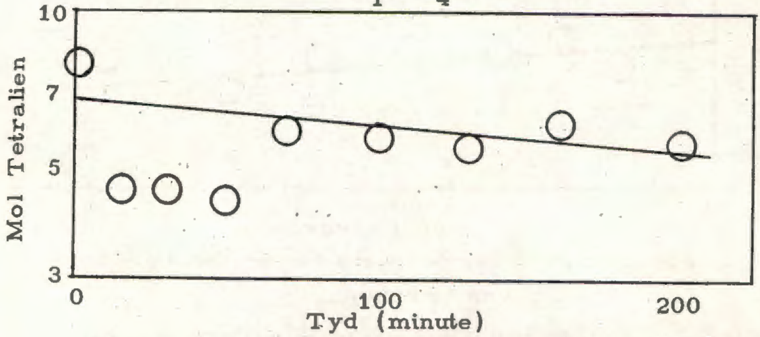

Figuur 5.6 Eersteordetoets vir die verdwyning van tetralien

$400^{\circ}C/150$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 6% Kat.



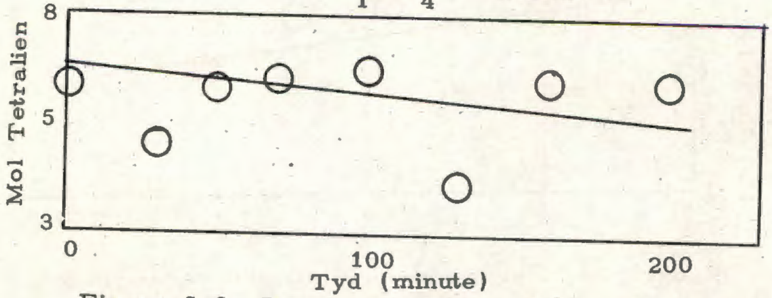

Figuur 5.7 Eersteordetoets vir die verdwyning van tetralien

$400^{\circ}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 1% Kat.



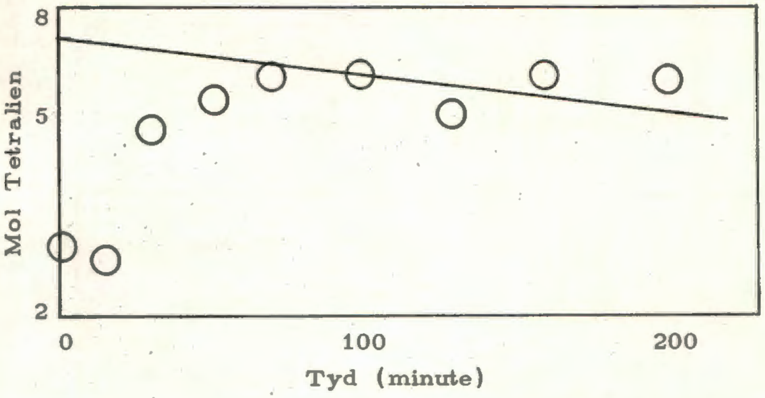

Figuur 5.8 Eersteordetoets vir die verdwyning van tetralien

$400^{\circ}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 1% Kat.



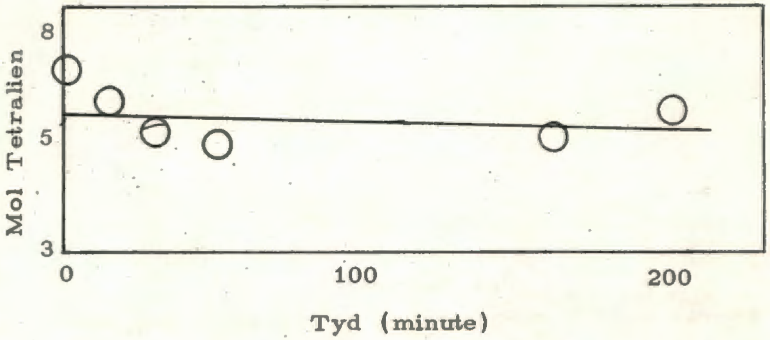

Figuur 5.9 Eersteordetoets vir die verdwyning van tetralien

$450^\circ C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 1% Kat.



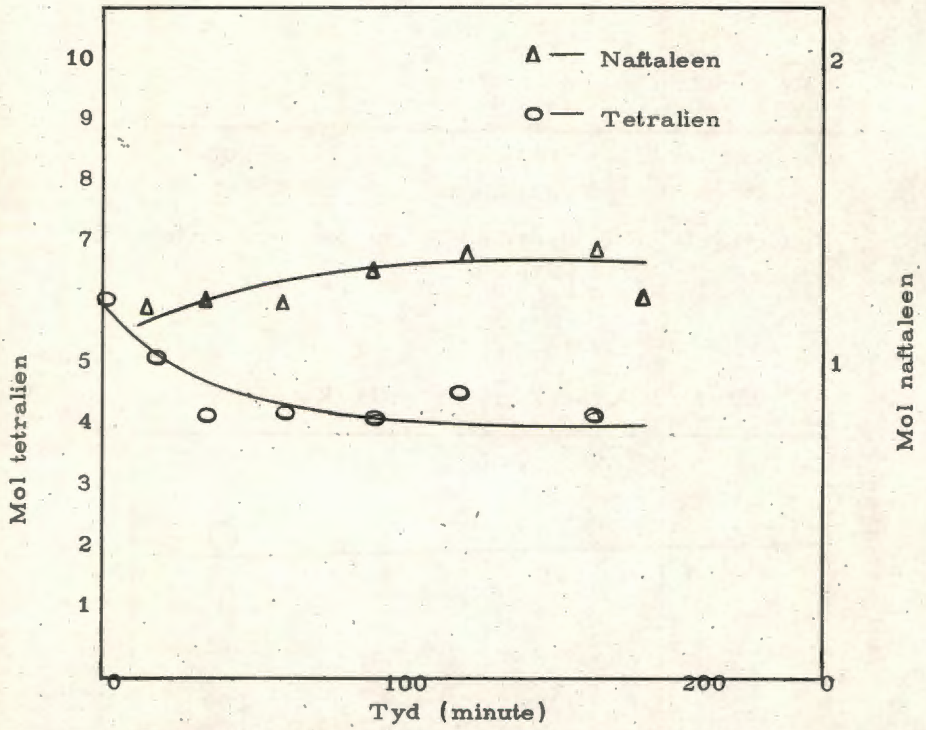

Figuur 5.10 Eersteordetoets vir die verdwyning van tetralien

$350^\circ C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 1% Kat.

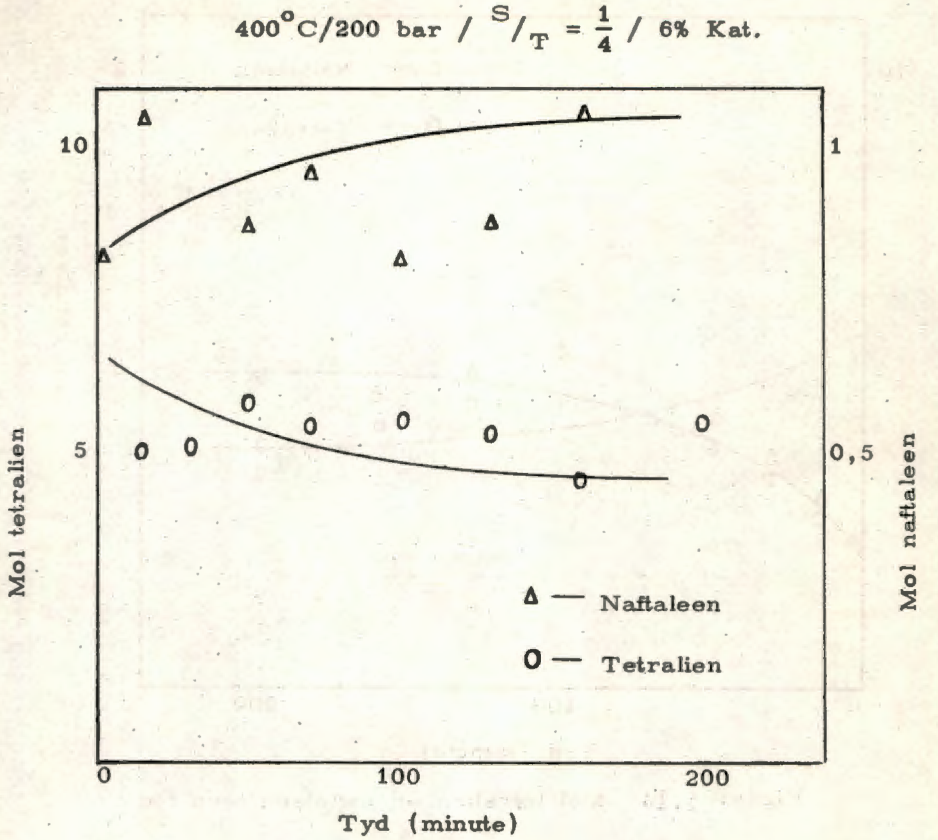



Figuur 5.11 Eersteordetoets vir die verdwyning van tetralien

$400^{\circ}C/200$ bar $^{S}/_{T} = {}^{1}/2$ 3%

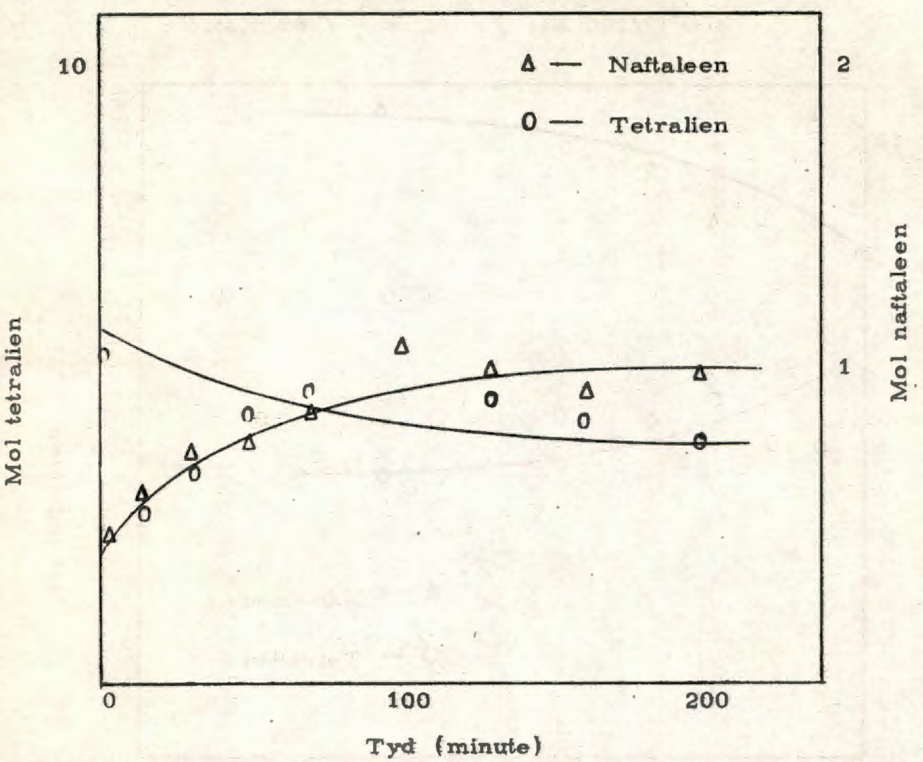



Figuur 5.12 Mol tetralien en naftaleen teen tyd



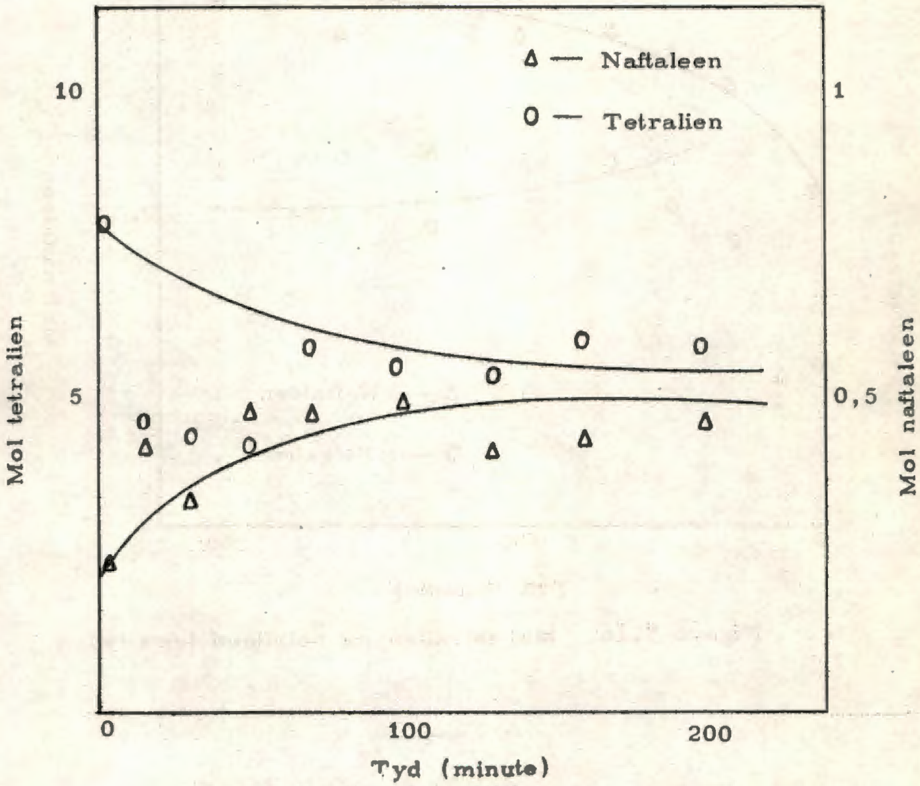

Figuur 5.13 Mol tetralien en naftaleen teen tyd

$400^{\circ}C/200$ bar / $^{S}/_{T} = \frac{1}{4}$ / 6% Kat.



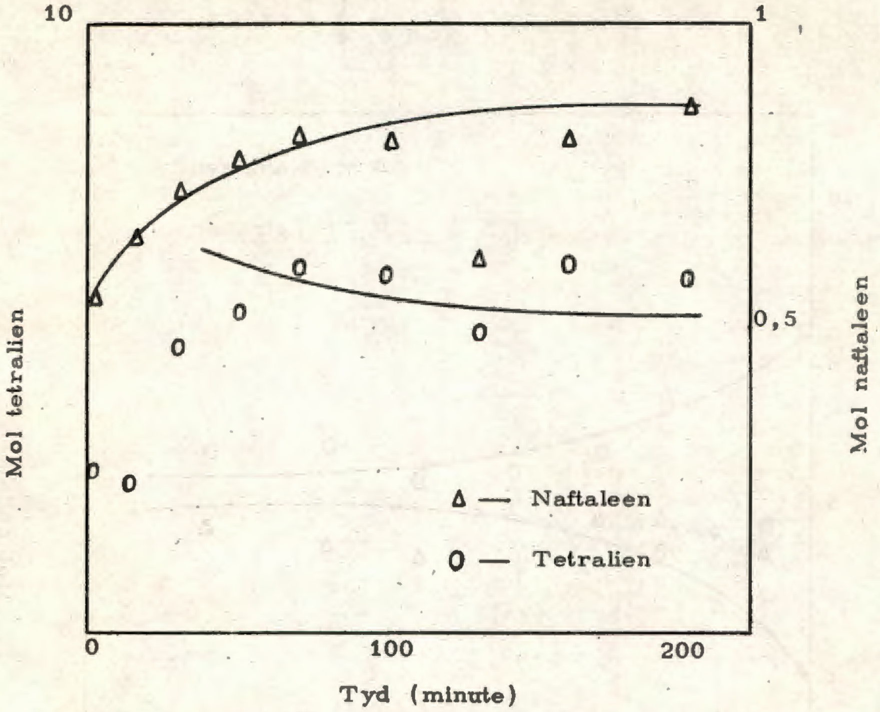

Figuur 5.14 Mol tetralien en naftaleen teen tyd

$400^{\circ}C/150$ bar / $^{S}/_{T} = \frac{1}{4}$ / 6% Kat.



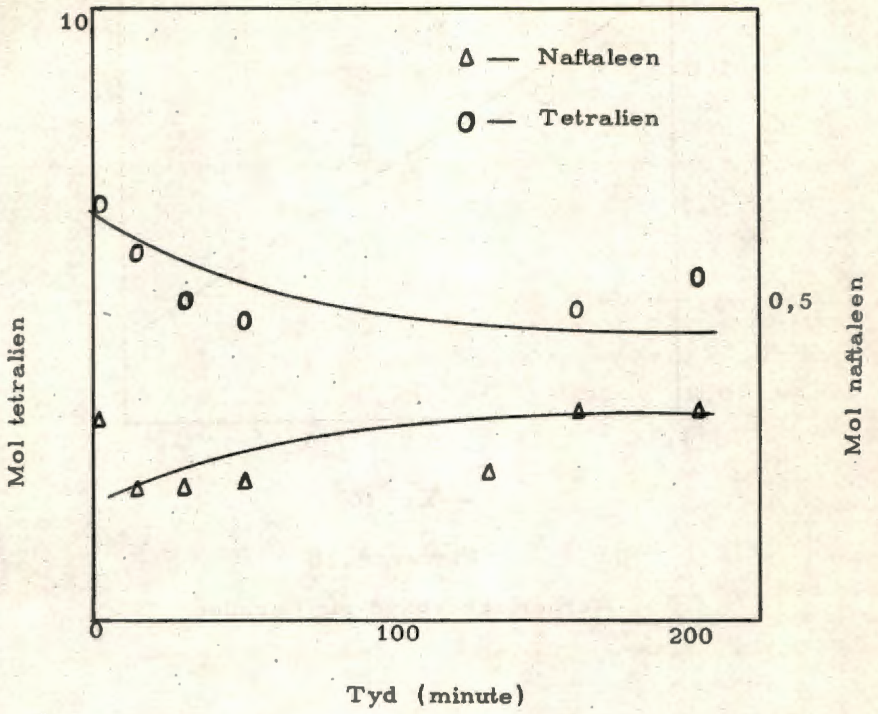

Figuur 5.15 Mol tetralien en naftaleen teen tyd

$450^{o}C/200$ bar / $^{S}/_{T} = \frac{1}{4}$ / 1% Kat.

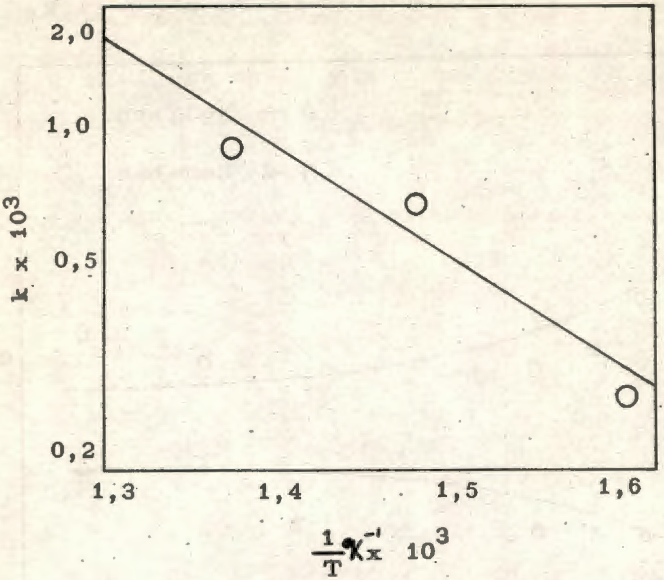



Figuur 5.16 Mol tetralien en naftaleen teen tyd

$350^{\circ}C/200$ bar / $^{S}/_{T} = \frac{1}{4}$ / 1% Kat.




Figuur 5.17 Mol tetralien en naftaleen teen tyd




Figuur 5.18

Arrheniusverband vir tetralien

# HOOFSTUK 6

# SWAAROLIES

## 6.1 INLEIDING

Die vorming van swaarolie kan toegeskryf word aan die hidrogenering van geaktiveerde brokstukke, wat gevorm is deur die ontbinding van asfalteen of deels ook deur die termiese ontbinding van steenkool.

Kondensering van geaktiveerde brokstukke, met lae molekulêre massa, kan egter ook tot die vorming van swaarolie lei. As die verhouding $^{C}/_{H_2}$ beskou word, dui 'n afname hiervan tydens die verloop van die reaksie op 'n toename in die waterstofinhoud, terwyl 'n toename in die $^{C}/_{H_2}$ verhouding op 'n afname in die waterstofinhoud dui. Laasgenoemde proses kan die gevolg wees van die vorming van gasse, soos byvoorbeeld metaan. Hierdeur neem die waterstofinhoud van die swaarolie ten opsigte van die koolstofinhoud vinniger af. Terwyl in werklikheid nog steeds waterstof opgeneem word, kan dit dus nog gebeur dat die waterstofinhoud daal.

## 6.2 MEGANISMES WAT ONDERSOEK IS OM DIE VORMING EN VERDWYNING VAN SWAAROLIE TE VERKLAAR

Die volgende vereenvoudigde meganisme vir die hidrogenering van steenkool is in Hoofstuk 3 gepostuleer:

$$\text{Steenkool} \xrightarrow{k_1} \text{organiese benseenonop-losbares} \xrightarrow{k_2} \text{asfalteen} \xrightarrow{k_3} \text{swaarolie} \xrightarrow{k_4} \text{gas.}$$

Hieruit volg dat swaarolie 'n tussenproduk by die vorming van gasse uit asfalteen kan wees. Uit 'n grafiese voorstelling van die aantal mol swaarolie teen die tyd, wil dit dan ook voorkom asof genoemde postulaat bevredig word. Die vorm van die krommes neig na dié wat vir 'n reaksiereeks verkry word. Hierdie grafiese voorstellings word in Figure 6.1 tot 6.5 weergegee.

Uit die voorgestelde meganisme kan die volgende snelheidsvergelyking vir die vorming en verdwyning van swaarolie, soos in Hoofstuk 1 aangetoon, verkry word:

$$\ln \frac{d\frac{SO}{A}}{dt} = -(k_4 - k_3)t + \ln k_3 \qquad (6.1)$$

As die gepostuleerde meganisme vir die vorming en

verdwyning van swaarolie geld, sal $\frac{d(\frac{SO}{A})}{dt}$ teen tyd op semilogaritmiese basis 'n reguitlyn lewer met $-(k_4-k_3)$ as helling en ln $k_3$ as intersep. Dit word egter gevind dat $\frac{SO}{A}$ teen die tyd 'n paraboliese verloop lewer sodat $\frac{d(\frac{SO}{A})}{dt}$ verander van 'n negatiewe na 'n positiewe waarde. Gevolglik kan $\frac{d(\frac{SO}{A})}{dt}$ teen tyd nie op hierdie basis voorgestel word nie, omdat log (-a) 'n ongedefinieerde begrip is. Dit wil dus voorkom asof die bogegewe meganisme oorvereenvoudig is.

'n Verdere snelheidsvergelyking wat uit bostaande meganisme volg is:

$$\frac{dSO}{dt} = k_3A - k_4SO \qquad (6.2)$$

Hierdie vergelyking is van die vorm:

$$z = a_o + a_1x + a_2y \qquad (6.3)$$

Waarin $z = \frac{dSO}{dt}$, $x = A$, $y = SO$, $k_3 = a_1$, $k_4 = a_2$ en $a_o = 0$.

Oplossing van (6.2) met behulp van 'n rekenaar, behoort die waardes van $k_3$ en $k_4$ te lewer. As genoemde snelheidsvergelyking geld, moet $a_o$ in vergelyking (6.3) om en by 0 wees. Waardes vir

$\frac{dSO}{dt}/_{t_1}$, $A/_{t_1}$ en $SO/_{t1}$ is vervolgens bepaal waarna waardes vir $k_3$ en $k_4$ verkry is. Vir hierdie waardes van $k_3$ en $k_4$ is egter gevind dat $a_o \gg o$ en dat $k_3$ wat in Hoofstuk 4 bepaal is, baie kleiner is as die $k_3$ wat hier bepaal is. Dit dui andermaal daarop dat hierdie meganisme 'n onvolledige beskrywing van die werklikheid is.

As 'n verdere poging om 'n sinvolle evaluering van die swaaroliegegewens te maak, is die volgende bewerkingsmetode ook gevolg. Uit die gepostuleerde meganisme volg dat:

$$\frac{dSO}{dt} = k_3A - k_4SO \qquad (6.2)$$

$$\frac{dA}{dt} = k_2BO - k_3A \qquad (6.4)$$

met $k_2BO \ll k_3A$, is

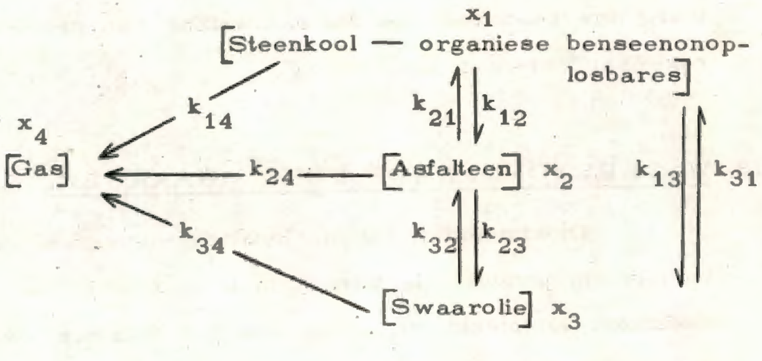
$$\frac{dA}{dt} = -k_3A \qquad (6.5)$$

(6.2) gedeel deur (6.5) lewer:

$$\frac{\frac{dSO}{dt}}{\frac{dA}{dt}} = -1 + \frac{k_4}{k_3} \cdot \frac{SO}{A} \qquad (6.6)$$

Uit vergelyking (6.6) volg dat $\frac{\frac{dSO}{dt}}{\frac{dA}{dt}}$ teen $\frac{SO}{A}$ 'n reguitlyn behoort te lewer met $\frac{k_4}{k_3}$ as helling en -1 as intersep. Waardes van $\frac{\frac{dSO}{dt}}{\frac{dA}{dt}}$ teen $\frac{SO}{A}$ lewer egter sodanige verspreiding van punte dat geen duidelike reguitlyn daaruit verkry kan word nie. Drie metodes is aangewend om vas te stel of die gegewe meganisme die waarheid tot 'n redelike mate weergee. Geeneen van die metodes was egter suksesvol nie. Dit wil dus voorkom of 'n meer ingewikkelde meganisme nodig is om die gegewens te verklaar.

Die volgende meganisme wat volg uit die wat in Hoofstuk 3 gepostuleer is, word dus voorgestel.




Vir hierdie meganisme geld die volgende diferensiaalvergelykings:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_{21} x_2 + k_{31} x_3 - k_{12} x_1 - k_{13} x_1 - k_{14} x_1$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_{12} x_1 + k_{32} x_3 - k_{21} x_2 - k_{23} x_2 - k_{24} x_2$$

$$\frac{dx_3}{dt} = k_{23} x_2 + k_{13} x_1 - k_{32} x_3 - k_{31} x_3 - k_{34} x_3$$

Waar $x_1$, $x_2$, $x_3$ en $x_4$ die massa benseenonoplosbares, asfalteen, swaarolie en gas onderskeidelik is. Massa in plaas van mol sal gebruik moet word aangesien die hoeveelheid benseenonoplosbares slegs op 'n massabasis bekend is. Vir die snelle oplossing van bostaande vergelykings is die gebruik van 'n analoogrekenaar onontbeerlik. Omdat sodanige rekenaar egter nie plaaslik beskikbaar is nie, kon die meganisme nie verder ondersoek word nie. Dit word dus aanbeveel dat die aanskaffing van genoemde rekenaar oorweeg moet word.

## 6.3 WATERSTOFOPNAME DEUR SWAAROLIE

Die hoofdoel met die hidrogenering van steenkool is om produkte te verkry met 'n groter waterstofinhoud as steenkool. Van die vier fraksies waarin die monster uit die outoklaaf geskei word, bevat die swaarolies die grootste massapersentasie waterstof.

Swaarolies word beskou as die produk wat hoofsaaklik deur die hidrogenering van geaktiveerde brokstukke gevorm word, hoewel die moontlikheid bestaan dat dit ook deur die kondensasie van geaktiveerde brokstukke met lae molekulêre massa gevorm kan word.

Die opname van waterstof deur die swaarolie tydens die hidrogeneringsproses is nagegaan deur die verhouding $\frac{C}{H_2}$ teen tyd uit te sit op semilogaritmiese basis. Dit word getoon in Figure 6.7 tot 6.11, volgens vergelyking (1.6-5) kan uit die helling van genoemde figure die snelheidskonstante vir die verandering in die $\frac{C}{H_2}$ verhouding bepaal word indien 'n eersteordeverwantskap geld. 'n Samevatting van die snelheidskonstantes, asook die mate waarin die eksperimentele punte die eersteordevoorwaardes bevredig het, word in Tabel 6.1 gegee:

## TABEL 6.1

Samevatting van die snelheidskonstantes vir die verandering in die $\frac{C}{H_2}$ verhouding van swaarolie by die verskillende toestande

| Eksperiment No. | k Toename x 10$^4$ | k Afname x 10$^4$ | Statistiese betroubaarheid | Temperatuur ($^o$C) | Druk (bar) | Tetralien/ Steenkool | % Katalisator |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| D | 1,2 | | 6,29 | 400 | 200 | 1:2 | 3 |
| J | 1,8 | | 96,29 | 400 | 150 | 1:4 | 6 |
| L | | 8,0 | 76,97 | 400 | 200 | 1:4 | 1 |
| M | | 2,2 | 31,9 | 450 | 200 | 1:4 | 1 |
| N | 8,2 | | 82,2 | 350 | 200 | 1:4 | 1 |

Uit genoemde figure en Tabel 6.1 blyk die volgende:

(i) Die verhouding $\frac{C}{H_2}$ teen die tyd op semilogaritmiese basis uitgesit, het in al die gevalle reguitlyne gelewer, wat volgens vergelyking (1.6-5) daarop dui dat 'n eersteordeverband gevolg word.

(ii) In sommige gevalle het 'n toename in die $\frac{C}{H_2}$ verhouding voorgekom, wat daarop dui dat waterstof afgegee is tydens die reaksie. Die daling in die

verhouding $\frac{C}{H_2}$ wat in ander eksperimente voorgekom het, dui op die opname van waterstof tydens die hidrogeneringsproses. Die eksperimente wat by 400°C en 450°C met 'n katalisatorkonsentrasie van 1 persent uitgevoer is, toon 'n opname van waterstof tydens die reaksie, terwyl by 350°C en 1 persent katalisator, 'n afname in die waterstofinhoud van die swaarolies tydens die reaksie voorgekom het. By al die toestande waar met meer as 1 persent katalisator gewerk is, het die waterstofinhoud van die swaarolie 'n afname getoon. Die afname in die waterstofinhoud van die swaarolie, kan moontlik daarop dui, dat gasse soos metaan uit swaarolie gevorm is. Die vorming van genoemde gasse uit swaarolie kan tot gevolg hê dat die waterstofinhoud van die swaarolie ten opsigte van die koolstofinhoud, vinniger afneem. Terwyl dus in werklikheid nog steeds waterstof opgeneem word deur die swaarolie, kan dit gebeur dat die waterstofinhoud afneem soos hierbo aangetoon.

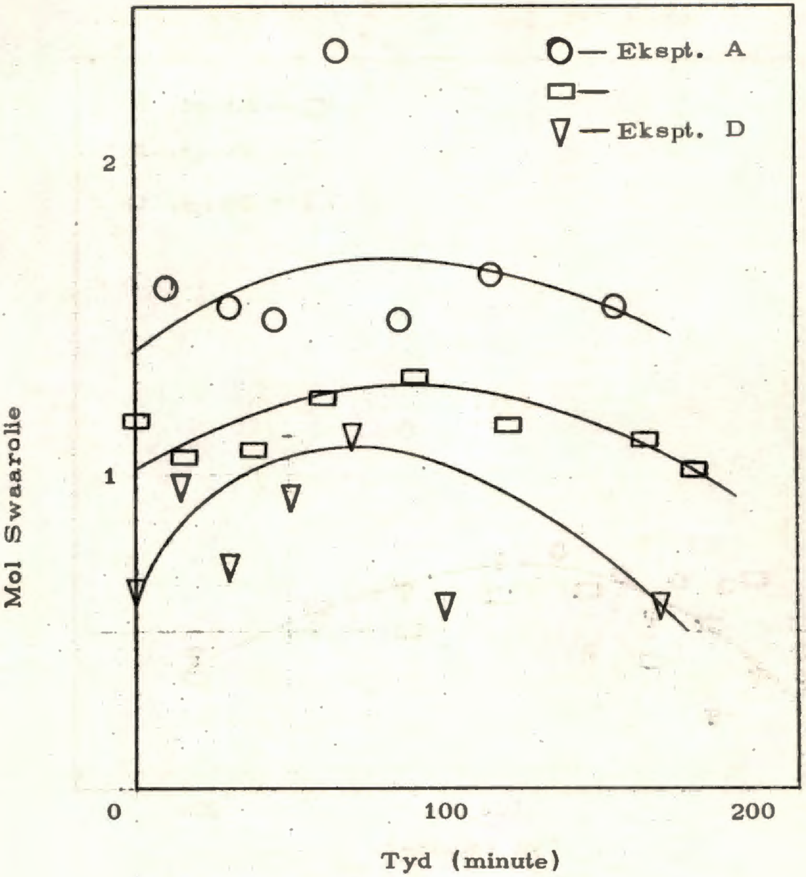
## 6.4 SAMEVATTING

'n Grafiese voorstelling van die aantal mol swaarolie teen die tyd, toon dat swaarolie 'n

tussenproduk kan wees by die vorming van gas uit asfalteen. Die ondersoek van verskeie snelheidsvergelykings wat uit 'n suiwer kettingreaksiemeganisme verkry is, was egter vrugteloos, sodat die vermoede bestaan dat die meganisme aangepas moet word, om ook die vorming van swaarolie direk uit steenkool in te sluit. Swaarolie word laaste verkry gedurende die analise van die monster. Enige onakkuraatheid vooraf sal dus tot 'n groot mate in die hoeveelhede swaarolie weerspieël word. Dit bring mee dat die swaaroliegegewens moontlik nie so akkuraat soos byvoorbeeld dié van benseenonoplosbares en asfalteen is nie. Hierdeur word die vasstelling van 'n aanvaarbare meganisme ook bemoeilik.

In Hoofstuk 7 sal gepoog word om 'n beeld van die ondersoek as geheel te gee. Die klem sal op 'n samevatting van die resultate en 'n bespreking daarvan in breë trekke, val. Uitspraak sal ook gelewer word oor die mate waarin die doelstelling bereik is.

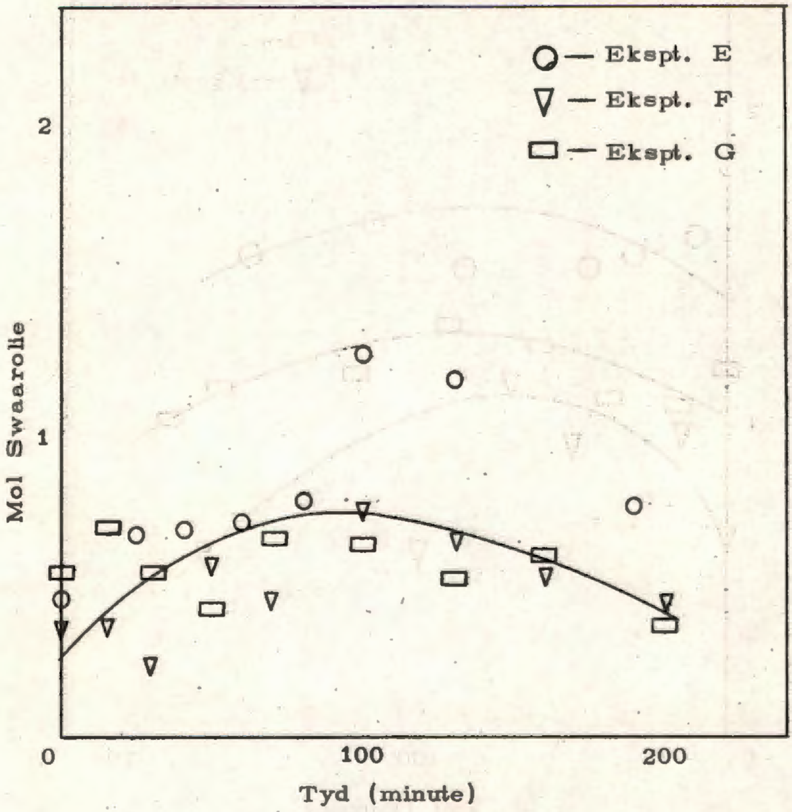
$400^{\circ}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{2}$ / 3% Kat.




Figuur 6.1

Mol S.O. teen tyd

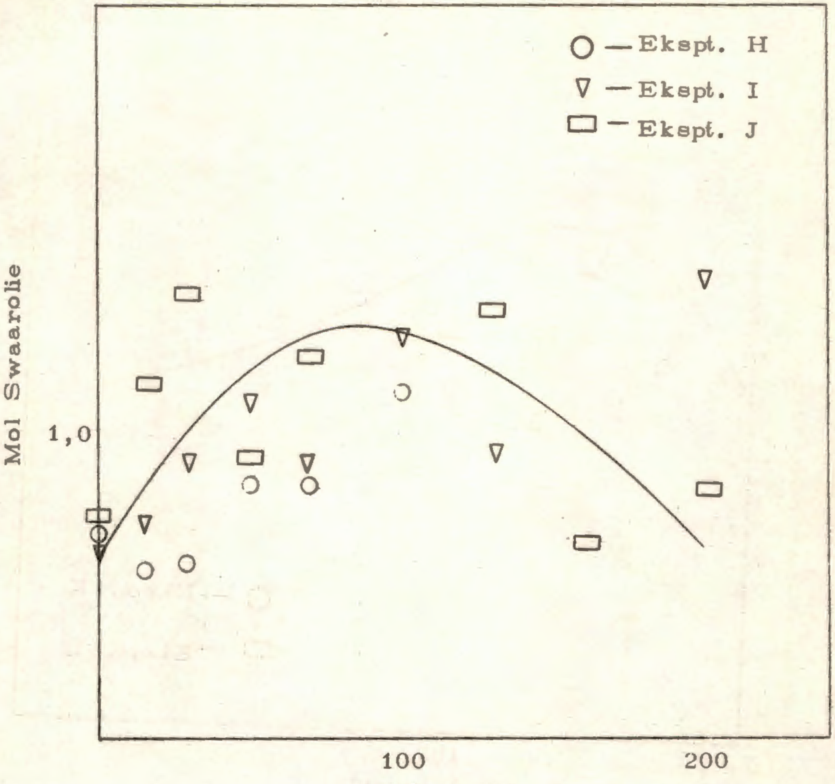
$400^{\circ}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 6% Kat.




Figuur 6.2

Mol SO teen tyd

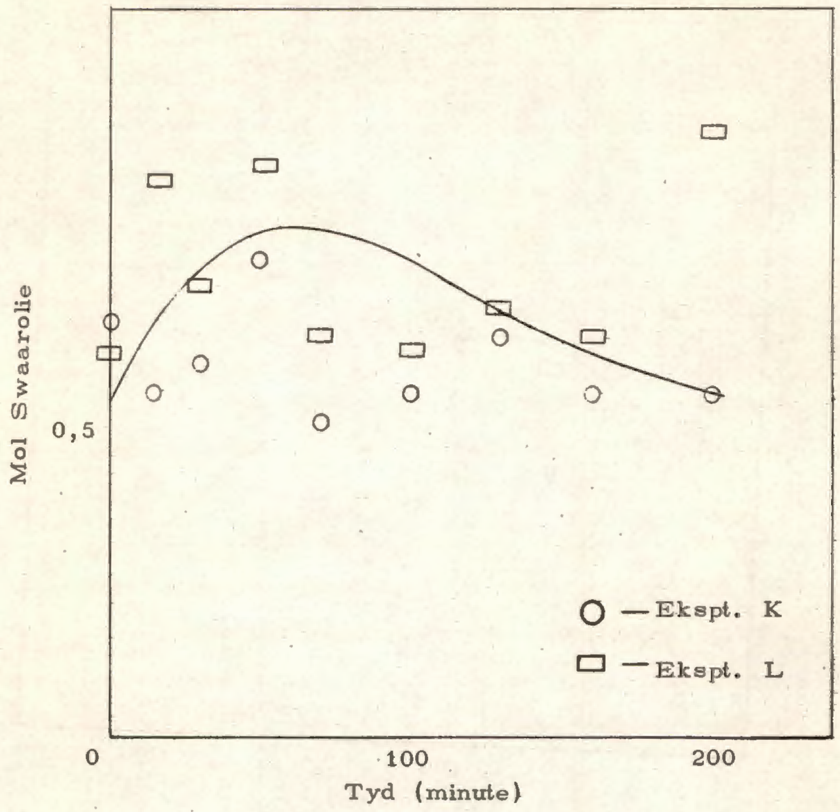
$400^{\circ}C/150$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 6% Kat.




Figuur 6.3

Mol SO teen tyd

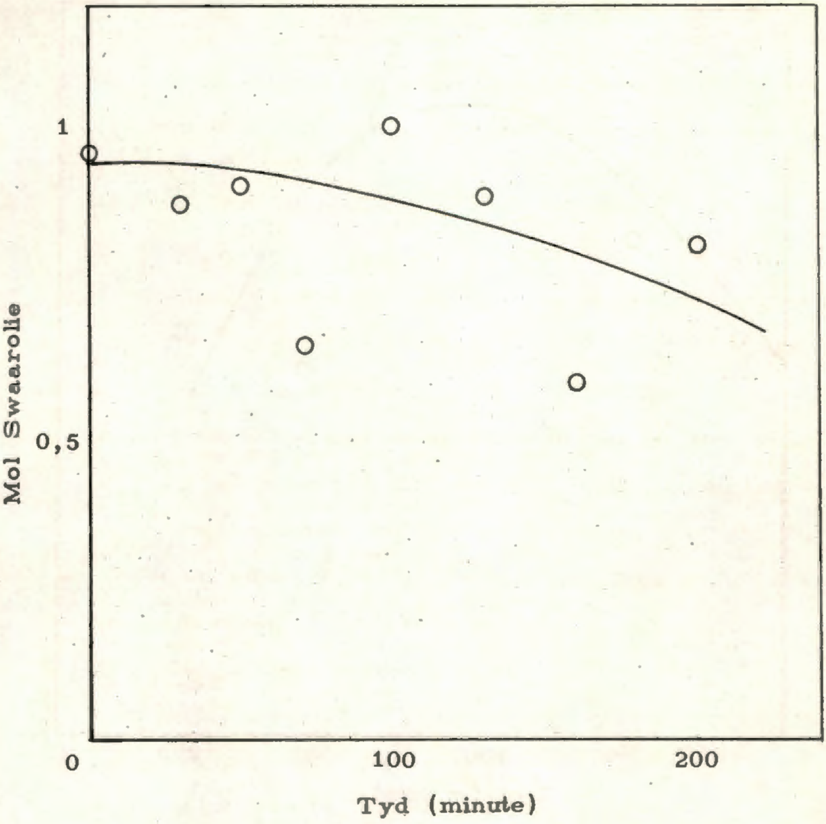
$400^{\circ}C/200\ bar\ /\ \frac{S}{T} = \frac{1}{4}\ /\ 1\%\ Kat.$




Figuur 6.4

Mol SO teen tyd

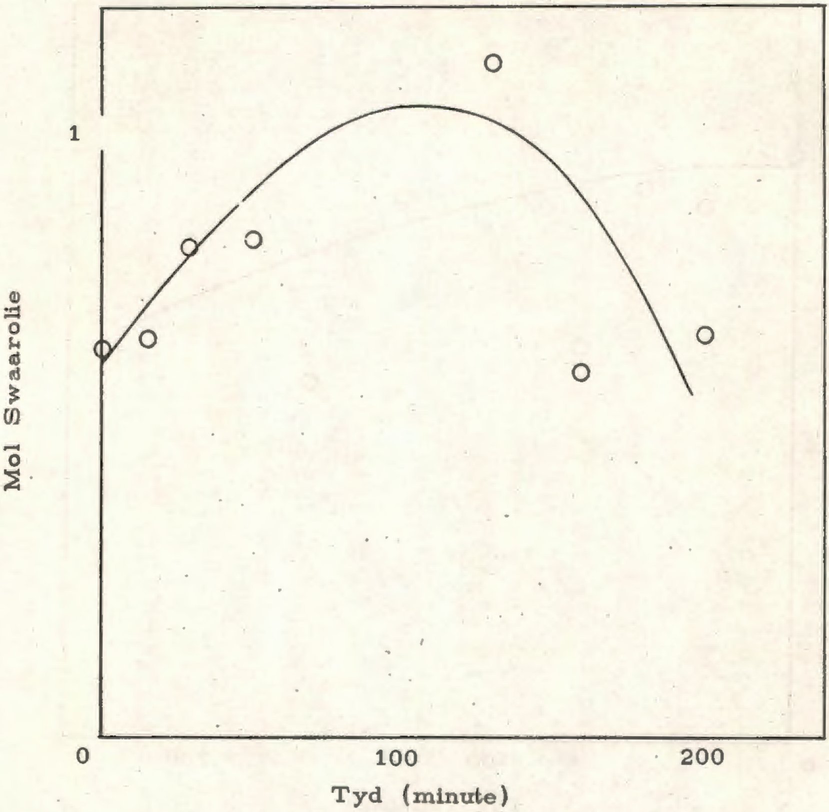
$450^{\circ}C/200\ bar\ /\ \frac{S}{T} = \frac{1}{4}\ /\ 1\%\ Kat.$



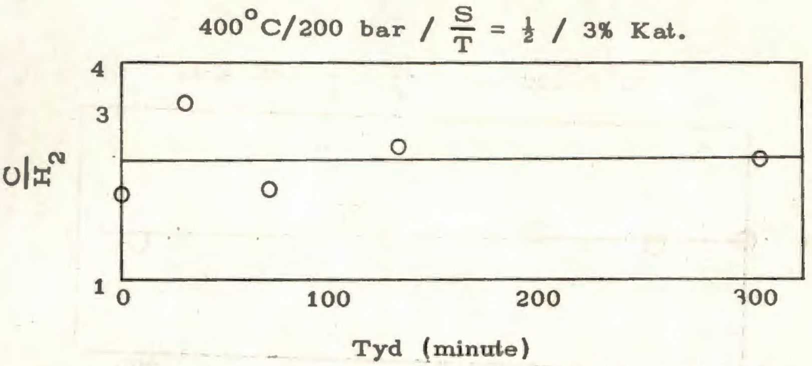

Figuur 6.5

Mol SO teen tyd

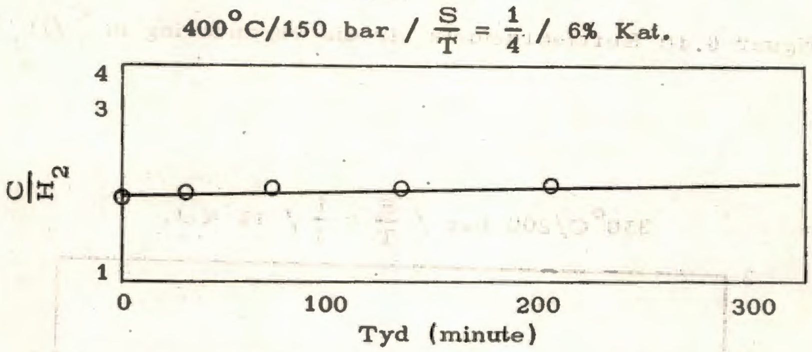
$350^{\circ}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 1% Kat.



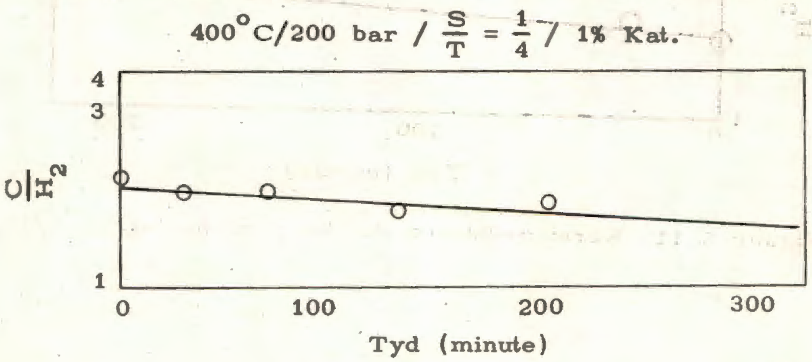

Figuur 6.6
Mol SO teen tyd




Figuur 6.7 Eersteordetoets vir die verandering in $^{C}/H_2$

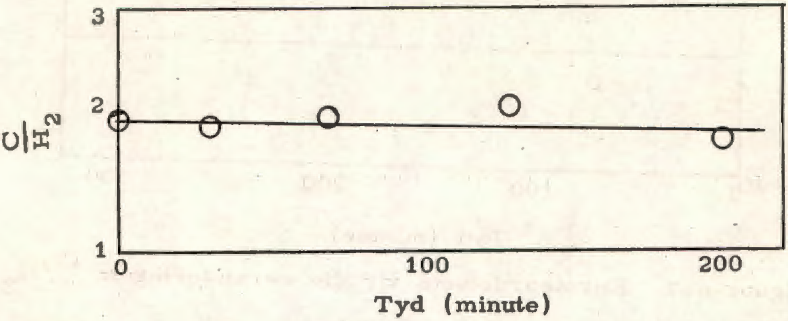



Figuur 6.8 Eersteordetoets vir die verandering in $^{C}/H_2$



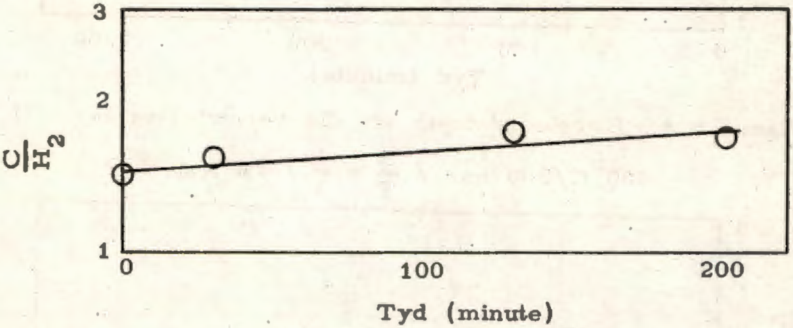

Figuur 6.9 Eersteordetoets vir die verandering in $^{C}/H_2$

$450^{\circ}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 1% Kat.




Figuur 6.10 Eersteordetoets vir die verandering in $^{C}/H_2$

$350^{\circ}C/200$ bar / $\frac{S}{T} = \frac{1}{4}$ / 1% Kat.




Figuur 6.11 Eersteordetoets vir die verandering in $^{C}/H_2$

# HOOFSTUK 7

## SAMEVATTENDE OORSIG

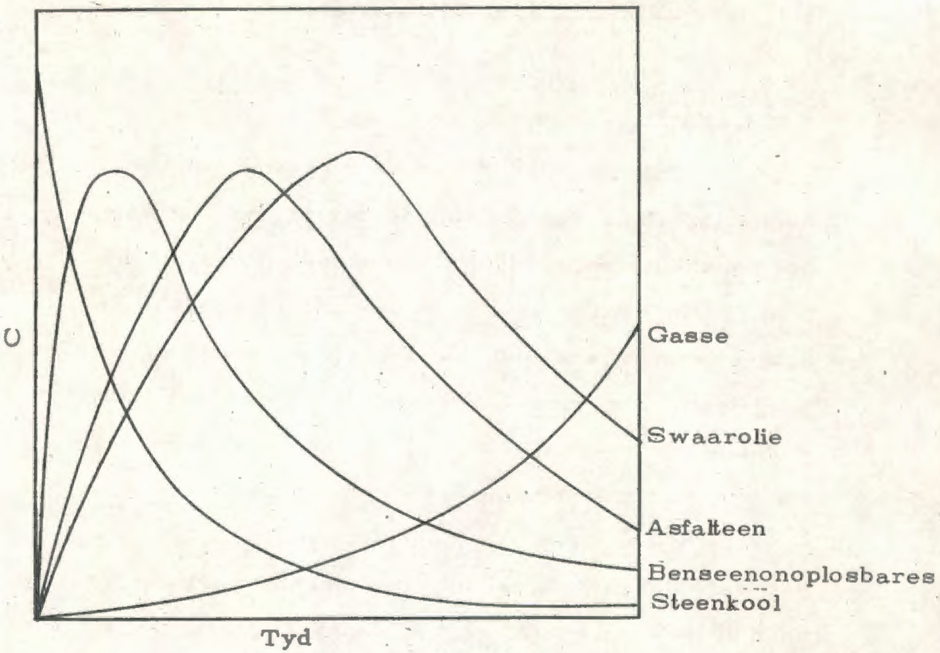
### 7.1 INLEIDING

Die doel met die ondersoek was om die herhaalbaarheid van die hidrogenering van 'n Watergbergsteenkool soos dit hier ondersoek word, te bepaal. Vir hierdie doel is eksperimente in stelle van drie by die verskillende toestande, soos in Tabel 2.1 aangetoon, uitgevoer. Hiermee is die invloed wat verskillende veranderlikes op die reproduseerbaarheid van die hidrogeneringsproses het, ondersoek.

Elkeen van die fraksies waarin die monster van die reaksiemengsel uit die outoklaaf geskei is, naamlik benseenonoplosbares, asfalteen, swaarolies en ligte-olies, is in afsonderlike hoofstukke bespreek. Telkens is die invloed wat die veranderlike op die reaksie het, asook die mate waarin die reproduseerbaarheid geraak is, ondersoek.

Dit is gevind dat die vormingsreaksies van sekere fraksies, by sekere toestande tydens die opwarmingsperiode tot 'n groot mate verloop het. Algemene grafiese voorstelling van die verloop van die

onderskeie fraksies wat gedurende die hidrogeneringsproses verkry word, word in Figuur 7.1 weergegee.




Figuur 7.1

Die verbande in Figuur 7.1 dui op die volgende meganisme wat gedurende die hidrogeneringsproses in werking is. Steenkool ⟶ organiese benseenonoplosbares ⟶ asfalteen ⟶ swaarolie ⟶ gas.
Die afleidings in verband met die vorming van organiese benseenonoplosbares, is op grond van die waarnemings by 350°C gedoen. Omdat daar nie 'n metode

bekend is om tussen ongereageerde steenkool en organiese benseenonoplosbares te onderskei nie, is genoemde komponente saamgegroepeer.

In Hoofstuk 6 is aangetoon dat die meganisme hierbo aangepas moet word om ook die direkte vorming van swaarolie uit steenkool in te sluit. Sodoende sal 'n beter voorstelling van die hidrogeneringsproses verkry kan word.

## 7.2 BESPREKING VAN DIE RESULTATE

Dit blyk uit die voorafgaande hoofstukke dat al die reaksies wat 'n rol gedurende die hidrogenering van steenkool speel, behalwe die swaarolies waaroor nie uitspraak gelewer kan word nie, blykbaar volgens 'n eersteordeverband plaasvind.

Die doel met die hidrogenering van steenkool is om produkte te verkry met 'n laer molekulêremassa en hoër waterstofinhoud as steenkool. Die waardevolste hidrogeneringsprodukte is dus die swaarolie en tot 'n mate die gasse wat tydens die reaksie vorm. Om die optimum toestande vir die hidrogenering van steenkool te vind, moet dus gesoek word na die toestande waarby die waterstofopname deur veral die swaarolies, die grootste is. Dit is gevind by 400°C, 200 bar, 'n oplosmiddel tot steen-

kool verhouding van 4 tot 1 en 'n katalisatorkonsentrasie van 1 persent. Asfalteen wat ook waarde as asvrye brandstof het, vertoon die grootste mate van waterstofopname by 400°C, 150 bar, 'n tetralien tot steenkool-verhouding van 4:1 en 6 persent katalisator. Dit het tydens die ondersoek aan die lig gekom dat die verskillende fraksies nie dieselfde toestande as die reaksie-optimum het nie. Die fraksies kan gevolglik in 'n mate selektief geoptimiseer word, deur die geskikte reaksietoestande daar te stel.

In verband met die reproduseerbaarheid van die hidrogeneringsproses, kan die volgende uit die vorige hoofstukke afgelei word: Die kleinste mate van afwyking vir die reaksies van benseenonoplosbares en asfalteen is gevind by 400°C, 200 bar, 'n oplosmiddel tot steenkool verhouding van 2:1 en 3 persent katalisator. Vir genoemde komponente was die afwyking onderskeidelik 3,3 persent en 8,1 persent. 'n Moontlike verklaring hiervoor kan gevind word in die hoeveelheid steenkoolprodukte in die onderskeie monsters. Met 'n oplosmiddel tot steenkoolverhouding van 2:1, is 'n groter persentasie steenkoolprodukte in die monsters teenwoordig as met 'n verhouding van 4:1. Die moontlikheid dat onnoukeurighede kan voorkom met die kleiner hoeveelhede steenkoolprodukte is groter as wanneer groot hoeveel-

hede steenkoolprodukte in die monsters teenwoordig is.

## 7.3 MATE WAARIN DIE DOELSTELLING BEREIK IS

'n Metode is gevind waarvolgens die herhaalbaarheid van die hidrogenering van 'n Waterberg-steenkool ondersoek kon word. Die ondersoek het aan die lig gebring dat die monsternemingstegniek wat toegepas is, bevredigende resultate lewer. Die afleiding word gemaak na aanleiding van die gegewens van die benseenonoplosbares. Omdat laasgenoemde die eerste fraksie is wat geïsoleer word uit die monster wat uit die outoklaaf verkry word, sal die herhaalbaarheid wat vir die benseenonoplosbares gevind is, ook 'n maatstaf vir die herhaalbaarheid van die monsternemingstegniek wees. Uit die bevindings van Hoofstuk 3, blyk dat die verloop van die benseenonoplosbares en dus die monsternemingstegniek gemiddeld 86 persent herhaalbaar was. Geen besondere aandag is tydens die uitvoering van die eksperimente aan die reprodusering van die monsternemingstoestande gegee nie, wat verdere bewys van die aanvaarbaarheid van die monsternemingstegniek lewer.

'n Ondersoek na die doeltreffendheid van die katalisatorinvoering gedurende drie eksperimente,

het aan die lig gebring dat van 15 g katalisator, gemiddeld 23,6 persent katalisator in die katalisatorbom en die katalisatorpyp agtergebly het. Hierdie afwyking het egter net betrekking op stannochloried. Ander katalisatore kan hulle, as gevolg van hul fisiese eienskappe, moontlik anders gedra. Om vir genoemde verlies aan katalisator te kompenseer, word dus aanbeveel dat 20 persent meer stannochloried in die katalisatorbom gelaai word.

Die ondersoek het verder getoon dat die analitiese metode wat gebruik is om die benseenonoplosbares en asfalteen van die olies te skei, betroubaar is. 'n Standaardafwyking van 8,1 persent is byvoorbeeld vir een stel eksperimente gevind, wat daarop dui dat die skeidings- en analiseringsmetodes bevredigende resultate lewer. 'n Tekortkoming word egter gevind by die metode waarvolgens die ligte-olies van die swaarolies geskei is. Die fluktuering in die temperatuur waarby die skeiding van die ligte- en swaarolies uitgevoer is, word verantwoordelik gehou vir die afwykings wat genoemde olies getoon het. Die fluktuasies wat in die molekulêre massa van die swaarolies voorgekom het, word hoofsaaklik hieraan gewyt, hoewel die verskille moontlik ook die gevolg van verskille in die verloop van die reaksies kan wees. Dit word dus aanbeveel dat die temperatuur

waarby die olies geskei word, verhoog moet word. Die gebruik van 'n roterendekern-distellasiekolom vir die skeiding van die olies, sal moontlik ook 'n verdere verbetering teweegbring.

In Hoofstuk 1 is drie voorwaardes gestel waaraan 'n verteenwoordigende monster moet voldoen. Eerstens moet daar nie 'n voorafgestelde verband tussen die grootte van die elemente van die monster wees nie: Ten tweede mag die elemente van die monster nie in 'n spesifieke volgorde uit die universum geneem word nie: Derdens moet die elemente van die monster nie uit dieselfde deel van die universum geneem word nie. By die verkryging van 'n monster van die universum, in hierdie geval die reaksiemengsel, is die hele monster uit dieselfde deel van die universum verkry. Dit wil dus voorkom asof die monster uit slegs een element van die universum bestaan het. As sodanig sou die monsters nie verteenwoordigend wees nie. Aangesien die reaktor met 'n roerder toegerus is, is laasgenoemde stelling egter nie juis nie. Indien die roering perfek is, word die derde voorwaarde ook volkome bevredig. Vir die toepassing van die monsternemingstegniek is die effektiwiteit van die roering van deurslaggewende belang om te verseker dat 'n verteenwoordigende monster van die

reaksiemengsel verkry word.

'n Toets vir die mate waarin die monster verteenwoordigend is, en soos aangetoon, die doeltreffendheid van die roerder, sal wees om die verhouding oplosmiddel tot steenkoolprodukte van die monster te bepaal. Om 'n verteenwoordigende monster te wees, moet hierdie verhouding dié van die oplosmiddel tot steenkool gelaai, nader. As hierdie verhouding nagegaan word vir eksperiment N, word die volgende bevind:

TABEL 7.1

| Verhouding oplosmiddel: produkte | Reaksietyd 350°C |
|---|---|
| 2,3 | 15 |
| 1,41 | 50 |
| 0,65 | 130 |
| 1,82 | 200 |

Hierdie gegewens toon 'n nou verband met die vorming van benseenonoplosbares soos blyk uit Figuur 3.6. Na 'n reaksietyd van 130 minute, wanneer die oplosmiddel: steenkool-verhouding 'n laagtepunt bereik, bereik die benseenonoplosbares 'n maksimum waarde. Dit blyk dat die roerderdoeltreffendheid skerp afneem met verhoging in benseenonoplosbares teenwoordig.

Hieruit word gevolglik afgelei dat die benseenonoplosbares as 'n hoogsviskose vloeistof in die outoklaaf voorkom. Dit blyk dat die roerder nie in staat is om die viskose vloeistof bevredigend met die res van die reaksiemengsel te meng nie.

Hier kan twee metodes aanbeveel word om genoemde afwyking te oorkom. Deur klein gaaitjies op 'n geskikte hoogte in die monsternemingspyp te boor, kan van die vloeistof uit die reaksiemengsel ook verkry word. 'n Tweede en waarskynlik meer effektiewe aanbeveling is, dat die grootte van die roerdervinne, asook die amplitude van die vibreerder verhoog word. Hierdeur sal die doeltreffendheid van die roerder verhoog word, en kan meer verteenwoordigende monsters moontlik verkry word. Dit blyk egter dat as die benseenonoplosbares onder 'n sekere vlak daal, die roerder doeltreffend funksioneer en dat verteenwoordigende monsters verkry word. In die ander eksperimente is soortgelyke tendense as by 350 °C opgemerk soos in Tabel 7.2 vir 400 °C en 450 °C aangetoon word.

TABEL 7.2

| Verhouding oplosmiddel: produkte | Reaksietyd | Temperatuur |
|---|---|---|
| 0,55 | 15 | 400°C |
| 2,24 | 50 | |
| 2,96 | 100 | |
| 4,36 | 200 | |
| 0,52 | 15 | 450°C |
| 2,28 | 50 | |
| 2,43 | 100 | |
| 4,03 | 200 | |

'n Verdere afleiding wat uit die voorafgaande hoofstukke gemaak word, is dat die metode om die hidrogeneringsproses kineties te ondersoek, aanvaarbaar is. Dit is bevind dat in sommige gevalle die reaksieordevoorwaardes 99 persent bevredig is. Dit dui daarop dat deur die reaksie kineties te beskou, positief uitsluitsel gegee kan word met betrekking tot die reaksieorde en toestande wat die reaksie onder beskouing, bevoordeel.

## BEDANKINGS

Graag wil ek hiermee my opregte dank betuig aan die volgende persone en instansies:

1. Mnr. H.G.J. Potgieter. Hoof van die Departement Industriële Chemie, Potchefstroomse Universiteit vir C.H.O., wat as leier opgetree het.

2. My vader, wat die taalkundige versorging behartig het.

3. Die Potchefstroomse Landboukollege, vir die gebruik van die koolstof-waterstofanaliseerder.

4. Mnr. Z.C. Grobler, vir die hulp verleen tydens die oplos van meganiese probleme.

5. Die Brandstofnavorsingsinstituut van Suid-Afrika, vir die voorsiening van die steenkool.

# BRONNELYS


(1) Van Krevelen, D.W. & Schuyer, J. Coal Science. Elsevier Publishing Company, 1957. p.1.

(2) Van Zyl, T. M.Sc. verhandeling P.U. vir C.H.O. Februarie 1971. p.1.

(3) Van Krevelen, D.W. & Schuyer, J. Coal Science. Elsevier Publishing Company, 1957. p.9-30.

(4) Ibid. p.214-216.

(5) Ibid. p.50-69.

(6) Ibid. p.288.

(7) Ibid. p.289.

(8) Ibid. p.294.

(9) Ibid. p.295.

(10) Ibid. p.13 & 306.

(11) Ibid. p.115.

(12) Ibid. p.190.

(13) Ibid. p.197.

(14) Ibid. p.223.

(15) Wiser, W.H. A Kinetic Comparison of Coal Pyrolysis and Coal Dissolution. Fuel XLVII(6): 482, 1967.

(16) Ibid. p.483.

(17) Van Rensburg, S.T.J. M.Sc. verhandeling P.U. vir C.H.O. Februarie 1970. p. 19.

(18) Weller, S. e.a. Mechanism of Coal Hydrogenation. Industrial and Engineering Chemistry 42(2): 335 1950.

(19) Wiser, W.H. A Kinetic Comparison of Coal Pyrolysis and Coal Dissolution. Fuel XLVII(6): 482 1967.

(20) Wu, W.R.K. & Storch, H.H. Bulletin 633 U.S. Bureau of Mines. p. 11.

(21) Wiser, W.H. A Kinetic Comparison of Coal Pyrolysis and Coal Dissolution. Fuel XLVII(6): 483. 1967.

(22) Weller, S. e.a. Mechanism of Coal Hydrogenation. Industrial and Engineering Chemistry 42(2): 335. 1950.

(23) Exekiel, M. & Fox, K.A. Methods of correlation and regression analysis. , John Wiley & Sons 1959 p.15.

(24) Ibid. p.19.

(25) Ibid. p.28.

(26) Ibid. p.21

(27) Niemand, H.F. M.Sc. verhandeling P.U. vir C.H.O. Februarie 1971. p.29.

(28) Eyring, H. e.a. The theory of rate processes. McGraw-Hill Book Company Ldn. 1941.

(29) Hougen, O.A. & Watson, K.M. Chemical Process Principles (part three). New York, John Wiley & Sons. 1964. p.937.

(30) Weller, S. e.a. Mechanism of Coal Hydrogenation Industrial and Engineering Chemistry 42(2): 335 1950.

(31) Wu, W.R.K. & Storch, H.H. Bulletin 633 U.S. Bureau of Mines. p.11.

(32) Weller, S. e.a. Mechanism of Coal Hydrogenation. Industrial and Engineering Chemistry 42(2): 335 1950.

(33) Wiser, W.H. A Kinetic Comparison of Coal Pyrolysis and Coal Dissolution. Fuel XLVII(6): 483. 1967.

## BYLAAG 1

Rou gegewens waarop die berekeninge in verband met benseenonoplosbares gebaseer is

1.1 Rou gegewens by benseenonoplosbares

| Eksperiment | Monster No. | Massa benseenon-oplosbares in monster (g) | Massa monster | Gewigs % benseenonoplosbares | Totale lading in outoklaaf | Massa b.o. in outoklaaf | Tyd |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 1 | 8,824 | 20,477 | 43,1 | 1500 | 646,5 | 0 |
| | 2 | 9,178 | 30,155 | 30,4 | 1479,5 | 449,8 | 15 |
| | 3 | 5,929 | 37,594 | 15,8 | 1448,4 | 228,8 | 36 |
| | 4 | 3,88 | 34,235 | 11,3 | 1410,8 | 159,3 | 60 |
| | 5 | 5,31 | 36,096 | 14,7 | 1376,5 | 202,3 | 90 |
| | 6 | 3,70 | 38,772 | 9,5 | 1370,5 | 130,2 | 120 |
| | 7 | 4,93 | 40,195 | 12,3 | 1331,6 | 163,7 | 165 |
| | 8 | 5,147 | 38,756 | 14,1 | 1291,5 | 181,9 | 180 |
| D | 1 | 18,95 | 32,456 | 58,4 | 1500 | 876,0 | 0 |
| | 2 | 9,45 | 29,6 | 31,9 | 1468 | 468,3 | 15 |
| | 3 | 7,83 | 33,731 | 23,2 | 1439 | 333,8 | 30 |
| | 4 | 6,52 | 30,591 | 21,3 | 1405 | 299 | 50 |
| | 5 | 4,84 | 33,509 | 14,4 | 1375 | 198 | 70 |
| | 6 | 3,23 | 35,112 | 9,2 | 1341 | 123,4 | 100 |
| | 7 | 2,82 | 32,240 | 8,7 | 1306 | 113,6 | 130 |
| | 8 | 2,80 | 34,9 | 8,0 | 1274 | 101,9 | 170 |
| | 9 | 4,46 | 47,882 | 9,3 | 1239 | 115,2 | 300 |

| Eksperiment | Monster No. | Massa benseenon-oplosbares in monster (g) | Massa monster | Gewigs % benseen onoplosbares | Totale lading in outoklaaf | Massa b.o. in outoklaaf | Tyd |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| E | 1 | 7,17 | 36,07 | 19,9 | 1250 | 248 | 0 |
| | 2 | 4,25 | 35,124 | 12,1 | 1214 | 146,9 | 25 |
| | 3 | 2,07 | 34,45 | 6,0 | 1179 | 70,7 | 40 |
| | 4 | 2,98 | 37,84 | 7,9 | 1145 | 90,5 | 60 |
| | 5 | 3,01 | 37,143 | 8,1 | 1108 | 89,7 | 80 |
| | 6 | 2,16 | 39,628 | 5,5 | 1071 | 58,9 | 100 |
| | 7 | 1,75 | 39,71 | 4,4 | 1032 | 45,4 | 130 |
| | 8 | 0,95 | 41,107 | 2,3 | 993 | 22,8 | 190 |
| | 9 | 0,91 | 44,911 | 2,0 | 952 | 19,00 | 300 |
| F | 1 | 18,01 | 32,24 | 55,8 | 1250 | 697,5 | 0 |
| | 2 | 4,726 | 32,23 | 14,7 | 1217 | 178,9 | 15 |
| | 3 | 1,889 | 30,61 | 6,2 | 1185 | 73,5 | 30 |
| | 4 | 1,338 | 35,65 | 3,8 | 1154 | 43,9 | 50 |
| | 5 | 1,122 | 34,42 | 3,3 | 1119 | 36,9 | 70 |
| | 6 | 66 | 38,59 | 1,7 | 1084 | 18,4 | 100 |
| | 7 | 437 | 37,08 | 1,2 | 1046 | 12,6 | 130 |
| | 8 | 441 | 37,83 | 1,2 | 1009 | 12,1 | 160 |
| | 9 | 338 | 36,93 | 90 | 971 | 8,7 | 200 |
| G | 1 | 16,25 | 33,57 | 48,4 | 1250 | 605,0 | 0 |
| | 2 | 3,527 | 34,199 | 10,3 | 1216,4 | 125,3 | 15 |
| | 3 | 4,087 | 33,82 | 12,0 | 1182 | 141,8 | 30 |
| | 4 | 2,484 | 36,44 | 6,8 | 1148 | 78,1 | 50 |
| | 5 | 2,794 | 38,67 | 7,2 | 1112 | 80,1 | 70 |
| | 6 | 1,484 | 36,00 | 4,1 | 1073 | 44,0 | 100 |
| | 7 | 824 | 36,45 | 2,3 | 1037 | 23,9 | 130 |
| | 8 | 729 | 39,50 | 1,8 | 1000 | 18,0 | 160 |

| Eksperiment | Monster No. | Massa benseenonoplosbares in monster (g) | Massa monster | Gewigs % benseen-onoplosbares | Totale lading in outoklaaf | Massa b.o. in outoklaaf | Tyd |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 1 | 7,548 | 30,00 | 25,2 | 1250 | 315,0 | 0 |
| | 2 | 3,916 | 37,331 | 10,5 | 1220 | 128,1 | 15 |
| | 3 | 5,406 | 33,92 | 15,9 | 1182 | 187,9 | 30 |
| | 4 | 2,885 | 37,46 | 7,7 | 1148 | 88,4 | 50 |
| | 5 | 2,461 | 36,91 | 6,7 | 1111 | 74,4 | 70 |
| | 6 | 1,772 | 35,53 | 5,0 | 1074 | 53,7 | 100 |
| | 7 | 1,559 | 37,96 | 4,1 | 1038 | 42,6 | 130 |
| | 8 | 993 | 39,14 | 2,5 | 1000 | 25,0 | 160 |
| | 9 | 1,219 | 36,83 | 3,3 | 961 | 31,7 | 200 |
| I | 1 | 14,22 | 37,16 | 38,3 | 1250 | 478,8 | 0 |
| | 2 | 7,294 | 33,9 | 21,5 | 1228 | 264,0 | 15 |
| | 3 | 3,518 | 34,72 | 10,1 | 1193 | 120,5 | 30 |
| | 4 | 2,12 | 36,35 | 5,8 | 1157 | 67,1 | 50 |
| | 5 | 1,154 | 37,2 | 3,1 | 1120 | 34,7 | 70 |
| | 6 | | | | | | |
| | 7 | 412 | 34,45 | 1,2 | 1047 | 12,6 | 130 |
| | 8 | 633 | 38,55 | 1,6 | 1009 | 16,1 | 160 |
| | 9 | 470 | 37,70 | 1,3 | 972 | 12,6 | 200 |
| J | 1 | 8,7 | 37,64 | 23,1 | 1250 | 288,0 | 0 |
| | 2 | 16,146 | 32,41 | 49,8 | 1212 | 603,0 | 15 |
| | 3 | 8,63 | 34,13 | 25,3 | 1178 | 298,0 | 30 |
| | 4 | 3,62 | 33,81 | 10,7 | 1144 | 122,0 | 50 |
| | 5 | 2,81 | 35,56 | 7,9 | 1108 | 87,6 | 70 |
| | 6 | 2,316 | 36,31 | 6,4 | 1072 | 68,6 | 100 |
| | 7 | 1,189 | 37,21 | 3,2 | 1035 | 33,1 | 130 |
| | 8 | 1,857 | 38,18 | 2,2 | 997 | 21,9 | 160 |
| | 9 | 1,03 | 36,72 | 2,8 | 960 | 26,9 | 200 |

| Eksperiment | Monster No. | Massa benseenon-oplosbares in monster (g) | Massa monster | Gewigs % benseen-onoplosbares | Totale lading in outoklaaf | Massa b.o. in outoklaaf | Tyd |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| K | 1 | 5,101 | 28,58 | 17,8 | 1250 | 222,5 | 0 |
| | 2 | 9,862 | 29,83 | 33,1 | 1221,4 | 404,2 | 15 |
| | 3 | 15,131 | 29,72 | 50,9 | 1191 | 606,2 | 30 |
| | 4 | 6,741 | 26,65 | 25,3 | 1164 | 294,5 | 50 |
| | 5 | 2,536 | 32,12 | 7,9 | 1132 | 89,4 | 70 |
| | 6 | 2,202 | 33,64 | 6,5 | 1099 | 71,4 | 100 |
| | 7 | 1,824 | 33,94 | 5,4 | 1065 | 57,5 | 130 |
| | 8 | 1,426 | 38,6 | 3,7 | 1026 | 38,0 | 160 |
| | 9 | 733 | 34,29 | 2,1 | 992 | 20,8 | 200 |
| L | 1 | 9,635 | 31,37 | 30,8 | 1250 | 385,0 | 0 |
| | 2 | 13,425 | 26,47 | 50,7 | 1218 | 617,5 | 15 |
| | 3 | 8,551 | 26,30 | 32,5 | 1192 | 387,4 | 30 |
| | 4 | 2,830 | 25,57 | 11,1 | 1165 | 129,3 | 50 |
| | 5 | 2,361 | 32,46 | 7,3 | 1140 | 83,2 | 70 |
| | 6 | 2,499 | 34,14 | 7,3 | 1107 | 80,8 | 100 |
| | 7 | 1,181 | 35,11 | 3,4 | 1073 | 36,5 | 130 |
| | 8 | 737 | 38,18 | 1,9 | 1038 | 19,7 | 160 |
| | 9 | 762 | 37,1 | 2,1 | 1000 | 21,7 | 200 |
| M | 1 | 14,424 | 28,82 | 50,00 | 1250 | 625 | 0 |
| | 2 | 11,36 | 24,91 | 45,60 | 1221 | 586 | 15 |
| | 3 | 5,24 | 28,30 | 18,5 | 1196 | 221 | 30 |
| | 4 | 3,214 | 31,41 | 10,20 | 1168 | 119 | 50 |
| | 5 | 2,307 | 34,48 | 6,70 | 1136 | 76 | 70 |
| | 6 | 1,017 | 37,45 | 2,70 | 1102 | 30 | 100 |
| | 7 | 656 | 35,34 | 1,90 | 1064 | 20 | 130 |
| | 8 | 455 | 37,97 | 1,20 | 1029 | 12 | 160 |
| | 9 | 974 | 35,00 | 2,80 | 991 | 28 | 200 |

| Eksperiment | Monster No. | Massa benseenon-oplosbares in monster (g) | Massa monster | Gewigs % benseen-onoplosbares | Totale lading in outoklaaf | Massa b.o. in outoklaaf | Tyd |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| N | 1 | 6,902 | 33,29 | 20,7 | 1250 | 258,8 | 0 |
| | 2 | 5,541 | 29,43 | 18,8 | 1216 | 228,6 | 15 |
| | 3 | 6,008 | 23,20 | 25,9 | 1187 | 307,4 | 30 |
| | 4 | 6,850 | 27,03 | 25,3 | 1164 | 294,5 | 50 |
| | 5 | 4,936 | 18,07 | 27,3 | 1137 | 310,4 | 70 |
| | 6 | 9,113 | 26,96 | 33,8 | 1119 | 378,2 | 100 |
| | 7 | 7,201 | 17,36 | 41,5 | 1092 | 454,4 | 130 |
| | 8 | 9,311 | 27,67 | 33,7 | 1074 | 361,9 | 160 |
| | 9 | 6,283 | 27,79 | 22,6 | 1047 | 236,6 | 200 |

## 1.2 Rou data by swael verwydering

| Eksperiment | Monster No. | Massa benseenonoplosbares in monster (g) | Massa monster (g) | Gewigs % benseenonoplosbares | Totale lading in outoklaaf | Massa benseenonoplosbares in outoklaaf | Gewigs % swael | Gewig swael in benseenonoplosbares | Tyd |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 1 | 8,824 | 20,477 | 43,1 | 1500 | 646 | 1,665 | 10,76 | 0 |
| | 2 | 9,178 | 30,15 | 30,4 | 1479 | 449 | 2,240 | 10,79 | 15 |
| | 3 | 5,929 | 37,59 | 15,8 | 1448 | 228 | 2,295 | 5,25 | 36 |
| | 4 | 3,88 | 34,23 | 11,3 | 1410 | 159 | 3,000 | 4,77 | 60 |
| | 5 | 5,31 | 36,09 | 14,7 | 1376 | 202 | 3,025 | 6,119 | 90 |
| | 6 | 3,70 | 38,77 | 9,5 | 1370 | 130 | 3,190 | 4,153 | 120 |
| | 7 | 4,93 | 40,19 | 12,3 | 1331 | 163 | 2,85 | 4,666 | 165 |
| | 8 | 5,47 | 38,76 | 14,1 | 1291 | 181 | 3,700 | 6,729 | 180 |

Vir die orige eksperimente is die gegewens soortgelyk en is beskikbaar

1.3 Rou gegewens by $^{C}/H_2$ verhouding van benseen-onoplosbares

| Eksperiment | Monster No. | % Koolstof | $\frac{\%C}{12} = C$ | % Waterstof = H | $\frac{C}{H}$ | $\frac{C}{H_2}$ | Tyd |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| F | 1 | 65,5 | 5,466 | 6,8 | 0,803 | 1,606 | 0 |
| | 3 | 57,2 | 4,775 | 4,33 | 1,102 | 2,204 | 30 |
| | 5 | 46,4 | 3,866 | 3,78 | 1,022 | 2,004 | 70 |
| | 7 | 44,2 | 3,68 | 3,98 | 924 | 1,848 | 130 |
| | 9 | 28,3 | 2,36 | 3,87 | 609 | 1,218 | 200 |

Vir die oorblywende eksperimente is die rou gegewens soortgelyk en is dit beskikbaar.

# BYLAAG 2

Rou gegewens waarop die berekeninge in verband met asfalteen gebaseer is

2.1 Rou gegewens waarop die berekening van die aantal mol asfalteen in die outoklaaf gebaseer is.

| Eksperiment | Monster nommer | Massa Asfalteen | Massa Monster | Gewigs % Asfalteen in monster | Totale lading in outoklaaf | Massa Asfalteen in outoklaaf | Molekulêre massa van asfalteen | Mole | Tyd |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 1 | 1,8 | 29,18 | 6,18 | 1500 | 92,5 | 415 | 0,223 | |
| | 2 | 2,46 | 29,56 | 8,34 | 1481 | 129,5 | 364 | 0,355 | |
| | 3 | 2,29 | 34,81 | 6,58 | 1451 | 95,7 | 375 | 0,255 | |
| | 4 | 623 | 11,29 | 5,56 | 1416 | 78,8 | 418 | 0,188 | |
| | 5 | 2,65 | 35,05 | 7,56 | 1405 | 106,0 | 399 | 0,266 | |
| | 6 | 2,00 | 35,39 | 5,65 | 1370 | 77,2 | 356 | 0,200 | |
| | 7 | 1,66 | 32,71 | 5,08 | 1334 | 67,8 | 610 | 0,111 | |
| | 8 | 1,42 | 35,56 | 4,00 | 1302 | 52,2 | 457 | 0,114 | |
| | 9 | 0,92 | 31,03 | 2,06 | 1266 | 37,5 | 810 | 0,463 | |
| C | 1 | 0,88 | 20,477 | 4,28 | 1500 | 64,3 | 1100 | 0,0585 | 0 |
| | 2 | 1,755 | 30,153 | 5,84 | 1479 | 86,0 | 514 | 0,148 | 15 |
| | 3 | 2,184 | 37,594 | 5,81 | 1448 | 84,3 | 700 | 0,120 | 36 |
| | 4 | 2,073 | 34,235 | 6,05 | 1410 | 85,5 | 425 | 0,200 | 60 |
| | 5 | 1,763 | 36,096 | 4,90 | 1376 | 67,5 | 885 | 0,0076 | 90 |
| | 6 | 1,168 | 38,772 | 3,02 | 1370 | 41,4 | 1020 | 0,0414 | 120 |
| | 7 | 1,166 | 40,195 | 2,91 | 1331 | 38,8 | 9070 | 0,0043 | 165 |
| | 8 | 1,126 | 38,756 | 2,91 | 1291 | 37,6 | 1030 | 0,036 | 180 |

| Eksperiment | Monster nommer | Massa Asfalteen | Massa Monster | Gewigs % Asfalteen in monster | Totale lading in outoklaaf | Massa Asfalteen in outoklaaf | Molekulêre massa van asfalteen | Mole | Tyd |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| D | 1 | 1,683 | 32,46 | 5,2 | 1500 | 78,0 | 214 | 0,364 | 0 |
| | 2 | 2,109 | 29,6 | 7,12 | 1468 | 104,5 | 367 | 0,283 | 15 |
| | 3 | 2,839 | 33,74 | 8,4 | 1439 | 121,6 | 450 | 0,169 | 30 |
| | 4 | 2,608 | 30,59 | 8,55 | 1405 | 120,0 | 230 | 0,520 | 50 |
| | 5 | 2,427 | 33,51 | 7,25 | 1375 | 99,5 | 353 | 0,290 | 70 |
| | 6 | 2,482 | 35,11 | 7,08 | 1341 | 95,0 | 262 | 0,269 | 100 |
| | 7 | 2,35 | 32,240 | 7,28 | 1306 | 95,0 | 442 | 0,215 | 130 |
| | 8 | 1,922 | 34,93 | 5,50 | 1274 | 70,0 | 500 | 0,140 | 170 |
| | 9 | 1,946 | 47,88 | 3,99 | 1239 | 49,4 | 938 | 0,052 | 200 |
| E | 1 | 2,07 | 36,07 | 5,75 | 1250 | 71,8 | 188 | 0,382 | 0 |
| | 2 | 2,35 | 35,12 | 6,68 | 1214 | 81,2 | 217 | 0,374 | 25 |
| | 3 | 3,33 | 34,45 | 9,65 | 1179 | 114,0 | 338 | 0,338 | 40 |
| | 4 | 2,37 | 37,84 | 6,30 | 1145 | 72,0 | 316 | 0,228 | 60 |
| | 5 | 1,26 | 37,14 | 3,40 | 1108 | 40,0 | 378 | 0,106 | 80 |
| | 6 | 1,22 | 39,63 | 3,08 | 1071 | 33,0 | 322 | 0,103 | 100 |
| | 7 | 1,22 | 39,71 | 3,06 | 1032 | 31,6 | 538 | 0,059 | 130 |
| | 8 | 0,83 | 41,11 | 0,20 | 993 | 20,0 | 187 | 0,11 | 190 |
| | 9 | 0,45 | 44,911 | 0,10 | 952 | 9,5 | 151 | 0,006 | 300 |
| F | 1 | 1,336 | 32,24 | 4,15 | 1250 | 51,9 | 284 | 0,183 | 0 |
| | 2 | 2,084 | 32,23 | 6,45 | 1213 | 78,2 | 447 | 0,175 | 15 |
| | 3 | 1,832 | 30,61 | 5,98 | 1185 | 70,9 | 790 | 0,089 | 30 |
| | 4 | 2,158 | 35,65 | 6,05 | 1150 | 70,0 | 240 | 0,291 | 50 |
| | 5 | 1,736 | 34,42 | 5,04 | 1119 | 56,2 | 380 | 0,148 | 70 |
| | 6 | 1,439 | 37,08 | 3,88 | 1046 | 40,6 | 354 | 0,115 | 130 |
| | 7 | 1,136 | 37,83 | 3,00 | 1009 | 30,2 | 585 | 0,051 | 160 |
| | 8 | 0,815 | 36,93 | 2,20 | 971 | 21,4 | 309 | 0,069 | 200 |

| Eksperiment | Monster nommer | Massa Asfalteen | Massa Monster | Gewigs % Asfalteen in monster | Totale lading in outoklaaf | Massa Asfalteen in outoklaaf | Molekulêre massa van asfalteen | Mole | Tyd |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| G | 1 | 0,640 | 33,57 | 1,91 | 1250 | 23,8 | 205 | 0,116 | 0 |
| | 2 | 2,831 | 34,2 | 8,30 | 1216 | 101,0 | 216 | 0,468 | 15 |
| | 3 | 2,313 | 33,8 | 6,85 | 1182 | 81,0 | 234 | 0,346 | 30 |
| | 4 | 2,156 | 36,44 | 5,93 | 1148 | 68,1 | 336 | 0,202 | 50 |
| | 5 | 1,721 | 38,67 | 4,46 | 1112 | 49,5 | 538 | 0,092 | 70 |
| | 6 | 1,076 | 36,00 | 2,99 | 1073 | 32,0 | 535 | 0,060 | 100 |
| H | 1 | 2,289 | 30,00 | 7,64 | 1250 | 95,5 | 292 | 0,327 | 0 |
| | 2 | 2,843 | 37,371 | 7,64 | 1220 | 93,2 | 250 | 0,372 | 15 |
| | 3 | 1,321 | 33,912 | 3,90 | 1182 | 46,2 | 519 | 0,089 | 30 |
| | 4 | 1,550 | 37,46 | 4,14 | 1148 | 47,5 | 543 | 0,087 | 50 |
| | 5 | 1,513 | 36,91 | 4,10 | 1111 | 45,6 | 439 | 0,104 | 70 |
| | 6 | 1,230 | 35,53 | 3,46 | 1074 | 37,2 | 305 | 0,122 | 100 |
| | 7 | 0,881 | 37,96 | 2,32 | 1038 | 24,1 | 542 | 0,045 | 130 |
| | 8 | 0,919 | 39,14 | 2,35 | 1000 | 23,5 | 717 | 0,03 | 160 |
| I | 1 | 4,011 | 37,16 | 10,8 | 1250 | 135,0 | 234 | 0,577 | 0 |
| | 2 | 5,45 | 33,9 | 16,1 | 1228 | 197,7 | 576 | 0,343 | 15 |
| | 3 | 4,56 | 34,72 | 13,1 | 1193 | 156,28 | 476 | 0,328 | 30 |
| | 4 | 4,59 | 36,35 | 12,6 | 1157 | 145,7 | 346 | 0,421 | 50 |
| | 5 | 3,78 | 37,2 | 10,2 | 1120 | 114,24 | 319 | 0,357 | 70 |
| | 6 | 3,27 | 34,45 | 9,5 | 1047 | 99,46 | 270 | 0,368 | 130 |
| | 7 | 0,54 | 36,70 | 1,5 | 972 | 14,58 | 449 | 0,032 | 200 |

| Eksperiment | Monster nommer | Massa Asfalteen | Massa Monster | Gewigs % Asfalteen in monster | Totale lading in outoklaaf | Massa Asfalteen in outoklaaf | Molekulêre massa van asfalteen | Mole | Tyd |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| J | 1 | 1,288 | 37,64 | 3,4 | 1250 | 42,5 | 257 | 0,165 | 0 |
| | 2 | 1,359 | 32,41 | 4,2 | 1212 | 50,9 | 445 | 0,114 | 15 |
| | 3 | 2,748 | 34,13 | 8,1 | 1178 | 95,43 | 493 | 0,193 | 30 |
| | 4 | 2,29 | 33,81 | 6,8 | 1144 | 77,82 | 350 | 0,22 | 50 |
| | 5 | 1,81 | 35,56 | 5,1 | 1108 | 56,56 | 341 | 0,166 | 70 |
| | 6 | 1,53 | 36,31 | 4,2 | 1072 | 45,03 | 295 | 0,152 | 100 |
| | 7 | 1,36 | 37,21 | 3,7 | 1035 | 38,31 | 253 | 0,151 | 130 |
| | 8 | 1,18 | 38,18 | 3,1 | 997 | 30,91 | 100 | 0,307 | 160 |
| | 9 | 0,901 | 36,72 | 2,5 | 960 | 24,04 | 343 | 0,070 | 200 |
| K | 1 | 0,502 | 28,58 | 1,8 | 1250 | 22,5 | 355 | 0,063 | 0 |
| | 2 | 1,45 | 29,83 | 4,9 | 1221 | 53,72 | 329 | 0,163 | 15 |
| | 3 | 1,117 | 29,72 | 3,8 | 1191 | 45,28 | 396 | 0,114 | 30 |
| | 4 | 1,886 | 26,654 | 7,1 | 1164 | 82,71 | 324 | 0,255 | 50 |
| | 5 | 1,659 | 32,12 | 5,2 | 1132 | 58,86 | 261 | 0,225 | 70 |
| | 6 | 2,16 | 33,64 | 6,4 | 1099 | 70,35 | 293 | 0,246 | 100 |
| | 7 | 1,74 | 33,94 | 5,1 | 1065 | 54,33 | 353 | 0,154 | 130 |
| | 8 | 1,54 | 38,58 | 4,0 | 1026 | 41,04 | 255 | 0,161 | 160 |
| | 9 | 1,37 | 34,29 | 4,0 | 992 | 39,700 | 343 | 0,053 | 200 |
| L | 1 | 0,857 | 31,33 | 2,7 | 1250 | 33,75 | 375 | 0,09 | 0 |
| | 2 | 1,452 | 26,47 | 5,5 | 1218 | 66,99 | 348 | 0,192 | 15 |
| | 3 | 1,119 | 26,31 | 4,3 | 1192 | 51,26 | 414 | 0,122 | 30 |
| | 4 | 1,254 | 25,57 | 4,9 | 1165 | 57,1 | 343 | 0,166 | 50 |
| | 5 | 1,412 | 32,46 | 4,3 | 1140 | 49,02 | 276 | 0,177 | 70 |
| | 6 | 1,153 | 34,14 | 3,4 | 1107 | 37,64 | 310 | 0,121 | 100 |
| | 7 | 1,220 | 35,11 | 3,5 | 1073 | 37,56 | 374 | 0,100 | 130 |
| | 8 | 1,471 | 38,18 | 3,9 | 1038 | 40,48 | 269 | 0,152 | 160 |
| | 9 | 1,136 | 37,09 | 3,1 | 1000 | 31,00 | 363 | 0,085 | 200 |

| Eksperiment | Monster nommer | Massa Asfalteen | Massa Monster | Gewigs % Asfalteen in monster | Totale lading in outoklaaf | Massa Asfalteen in outoklaaf | Molekulere massa van asfalteen | Mole | Tyd |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| M | 1 | 0,992 | 28,82 | 3,4 | 1250 | 42,5 | 490 | 0,087 | 0 |
| | 2 | 1,451 | 24,909 | 5,8 | 1221 | 70,8 | 144 | 0,489 | 15 |
| | 3 | 1,533 | 28,302 | 5,4 | 1196 | 64,6 | 462 | 0,140 | 30 |
| | 4 | 1,478 | 31,412 | 4,7 | 1168 | 54,94 | 349 | 0,157 | 50 |
| | 5 | 1,385 | 34,468 | 4,0 | 1136 | 54,64 | 435 | 0,125 | 70 |
| | 6 | 1,339 | 37,452 | 3,6 | 1102 | 39,67 | 508 | 0,078 | 100 |
| | 7 | 0,963 | 35,34 | 2,7 | 1060 | 28,74 | 452 | 0,063 | 130 |
| | 8 | 0,703 | 35,00 | 2,0 | 991 | 19,82 | 416 | 0,048 | 200 |
| N | 1 | 0,587 | 29,431 | 1,99 | 1216 | 24,21 | 424 | 0,057 | 15 |
| | 2 | 0,388 | 23,203 | 1,67 | 1187 | 19,83 | 441 | 0,045 | 30 |
| | 3 | 0,864 | 27,029 | 3,197 | 1164 | 37,22 | 409 | 0,091 | 50 |
| | 4 | 0,575 | 18,072 | 3,18 | 1137 | 36,18 | 456 | 0,079 | 70 |
| | 5 | 0,669 | 26,963 | 2,48 | 1119 | 27,75 | 265 | 0,104 | 100 |
| | 6 | 0,448 | 17,364 | 2,58 | 1092 | 28,17 | 427 | 0,045 | 130 |
| | 7 | 0,827 | 27,67 | 2,99 | 1074 | 32,13 | 422 | 0,076 | 160 |
| | 8 | 1,053 | 27,79 | 3,79 | 1047 | 39,68 | 573 | 0,069 | 200 |

2.2 Rou gegewens waarop die bepaling van die massa swael in asfalteen gebaseer is

| Eksperiment | Monster | Massa asfalteen in outoklaaf (g) | % S in asfalteen | Massa swael in asfalteen (g) | Tyd (minute) |
|---|---|---|---|---|---|
| B | 1 | 183,6 | 1,108 | 2,034 | 0 |
| | 3 | 89,45 | 0,839 | 0,75 | 28 |
| | 4 | 103,01 | 0,544 | 0,556 | 45 |
| | 6 | 68,36 | 0,539 | 0,368 | 100 |
| | 8 | 46,311 | 0,412 | 0,191 | 190 |

Soortgelyke gegewens vir die ander eksperimente is beskikbaar op aanvraag.

2.3 Rou gegewens waarop die bepaling van die $^C/H_2$ verhouding van asfalteen gebaseer is

| Eksperiment | Monster | % Koolstof | % Waterstof | $C = \frac{\% \text{ Koolstof}}{12}$ | $H_2 = \frac{\% \text{ Waterstof}}{2}$ | $\frac{C}{H_2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 1 | 74,16 | 6,18 | 6,816 | 3,408 | 2,204 |
| | 2 | 76,08 | 6,34 | 6,000 | 3,00 | 1,892 |
| | 5 | 76,20 | 6,35 | 7,166 | 3,583 | 2,256 |
| | 6 | 71,54 | 5,92 | 6,50 | 3,25 | 2,194 |
| | 9 | 71,28 | 5,94 | 4,30 | 2,15 | 1,446 |

Soortgelyke gegewens vir die ander eksperiment is beskikbaar op aanvraag.

# BYLAAG 3

Rou gegewens waarop die berekeninge in verband met die ligte-olies gebaseer is

3.1 Rou gegewens waarop die berekeninge in verband met tetralien gebaseer is.

| Eksperiment | Monster No. | Massa Tetralien in monster | Massa Tetralien in outoklaaf | Massa Tetralien in outoklaaf* | Mole | Tyd |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 1 | 11,2 | 820 | 820 | 6,21 | 0 |
| | 2 | 9,38 | 685 | 694,38 | 5,25 | 18 |
| | 3 | 14,1 | 542 | 558,79 | 4,23 | 36 |
| | 4 | 13,45 | 550 | 571,09 | 4,33 | 60 |
| | 5 | 13,75 | 522 | 555,89 | 4,21 | 90 |
| | 6 | 16,2 | 560 | 608,64 | 4,61 | 120 |
| | 7 | 15,6 | 505 | 568,29 | 4,31 | 165 |
| | 8 | 14,1 | 470 | 547,79 | 4,14 | 180 |
| D | 1 | 14,72 | 830 | 830 | 6,28 | 10 |
| | 2 | 13,7 | 671 | 682,92 | 5,16 | 30 |
| | 3 | 15,2 | 619 | 642,67 | 4,87 | 45 |
| | 4 | 4,72 | 587 | 621,02 | 4,71 | 65 |
| | 5 | 17,5 | 685 | 728,57 | 5,52 | 85 |
| | 6 | 15,6 | 688 | 749,17 | 5,67 | 115 |
| | 7 | 14,7 | 585 | 659,47 | 5,00 | 155 |
| | 8 | 14,6 | 520 | 607,57 | 4,60 | 225 |
| | 9 | 14,00 | 560 | 663,27 | 5,02 | 300 |

| Eksperiment | Monster No. | Massa Tetralien in monster | Massa Tetralien in outoklaaf | Massa Tetralien in outoklaaf* | Mole | Tyd |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 1 | 21,7 | 771 | 771 | 5,84 | 0 |
| | 2 | 18,5 | 637 | 654,8 | 4,95 | 25 |
| | 3 | 17,9 | 612 | 647,6 | 4,90 | 40 |
| | 4 | 19,6 | 592 | 644,8 | 4,88 | 60 |
| | 5 | 20,7 | 618 | 691,2 | 5,25 | 80 |
| | 6 | 19,7 | 531 | 622,0 | 4,71 | 100 |
| | 7 | 21,5 | 560 | 671,75 | 5,09 | 130 |
| | 8 | 23,9 | 579 | 712,95 | 5,40 | 190 |
| | 9 | 29,0 | 615 | 774,35 | 5,86 | 300 |
| F | 1 | 11,07 | 428 | 428 | 3,25 | 0 |
| | 2 | 17,68 | 668 | 685,25 | 5,18 | 15 |
| | 3 | 19,69 | 761 | 798,35 | 6,05 | 30 |
| | 4 | 21,15 | 684 | 739,05 | 5,60 | 50 |
| | 5 | 22,03 | 716 | 793,25 | 6,00 | 70 |
| | 6 | 24,55 | 689 | 787,45 | 5,96 | 100 |
| | 7 | 21,08 | 595 | 713,33 | 5,40 | 130 |
| | 8 | 23,80 | 634 | 774,78 | 5,86 | 160 |
| | 9 | 22,64 | 598 | 761,18 | 5,77 | 200 |
| G | 1 | 9,788 | 365 | 365 | 2,76 | 0 |
| | 2 | 18,271 | 649,3 | 666,6 | 5,05 | 15 |
| | 3 | 18,51 | 646 | 681,55 | 5,16 | 30 |
| | 4 | 22,85 | 719 | 775,15 | 5,87 | 50 |
| | 5 | 22,57 | 649 | 725,55 | 5,50 | 70 |
| | 6 | 21,42 | 638 | 736,75 | 5,58 | 100 |
| | 7 | 20,96 | 596 | 714,75 | 5,40 | 130 |
| | 8 | 22,56 | 571 | 609,85 | 4,62 | 160 |
| | 9 | 22,43 | 567 | 728,35 | 5,51 | 200 |

| Eksperiment | Monster No. | Massa Tetralien in monster | Massa Tetralien in outoklaaf | Massa Tetralien in outoklaaf* | Mole | Tyd |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 1 | 12,47 | 452,1 | 452 | 3,43 | 0 |
| | 2 | 15,845 | 544,38 | 559,36 | 4,23 | 15 |
| | 3 | 17,71 | 543,65 | 595,03 | 4,51 | 30 |
| | 4 | 18,31 | 551 | 599,68 | 4,54 | 50 |
| | 5 | 15,84 | | | | |
| | 6 | 17,59 | 535 | 615,08 | 4,66 | 100 |
| | 7 | 18,83 | 492 | 588,23 | 4,45 | 130 |
| | 8 | 13,68 | 362 | 471,73 | 3,56 | 160 |
| J | 1 | 21,24 | 701 | 701 | 5,31 | 0 |
| | 2 | 9,53 | 356 | 366,75 | 2,78 | 15 |
| | 3 | 13,11 | 452 | 473,95 | 3,58 | 30 |
| | 4 | 16,24 | 549 | 586,85 | 4,44 | 50 |
| | 5 | 18,57 | 568 | 622,65 | 4,72 | 70 |
| | 6 | 21,09 | 630 | 705,25 | 5,34 | 100 |
| | 7 | 18,26 | 518 | 610,65 | 4,63 | 130 |
| | 8 | 16,68 | 450 | 558,45 | 4,23 | 160 |
| | 9 | 14,73 | 402 | 525,40 | 3,98 | 200 |
| K | 1 | 23,94 | 1047 | 1047 | 7,94 | 0 |
| | 2 | 14,06 | 575 | 588,15 | 4,46 | 15 |
| | 3 | 10,69 | 459 | 583,35 | 4,42 | 30 |
| | 4 | 12,02 | 523 | 559,55 | 4,23 | 50 |
| | 5 | 20,67 | 728 | 781,30 | 5,93 | 70 |
| | 6 | 20,76 | 678 | 750,50 | 5,68 | 100 |
| | 7 | 21,10 | 624 | 715,50 | 5,42 | 130 |
| | 8 | 25,67 | 682 | 796,60 | 6,04 | 160 |
| | 9 | 22,41 | 649 | 787,00 | 5,96 | 200 |

| Eksperiment | Monster No. | Massa Tetralien in monster | Massa Tetralien in outoklaaf | Massa Tetralien in outoklaaf* | Mole | Tyd |
|---|---|---|---|---|---|---|
| L | 1 | 19,38 | 773,75 | 773,75 | 5,86 | 0 |
| | 2 | 8,37 | 385 | 394 | 2,99 | 15 |
| | 3 | 12,56 | 568 | 589,3 | 4,46 | 30 |
| | 4 | 15,92 | 726 | 763,35 | 5,78 | 50 |
| | 5 | 21,11 | 740 | 793,57 | 6,00 | 70 |
| | 6 | 23,65 | 747 | 821,87 | 6,22 | 100 |
| | 7 | 13,79 | 421 | 508,87 | 3,85 | 130 |
| | 8 | 25,42 | 691 | 801,47 | 6,06 | 160 |
| | 9 | 25,19 | 679 | 814,47 | 6,16 | 200 |
| M | 1 | 8,43 | 366 | 366 | 2,77 | 0 |
| | 2 | 6,96 | 338 | 345,8 | 2,52 | 15 |
| | 3 | 14,05 | 594 | 614,0 | 4,65 | 30 |
| | 4 | 17,73 | 659 | 694,6 | 5,26 | 50 |
| | 5 | 22,07 | 727 | 782,2 | 5,92 | 70 |
| | 6 | 24,16 | 710 | 786,8 | 5,96 | 100 |
| | 7 | 18,39 | 554 | 649,6 | 4,92 | 130 |
| | 8 | 24,91 | 675 | 793,0 | 6,00 | 100 |
| | 9 | 22,49 | 636 | 777,5 | 5,38 | 200 |
| N | 1 | 23,8 | 896 | 896 | 6,80 | 0 |
| | 2 | 18,4 | 760 | 780,2 | 5,91 | 15 |
| | 3 | 12,6 | 640 | 675,7 | 5,12 | 30 |
| | 4 | 13,8 | 596 | 643,5 | 4,87 | 50 |
| | 5 | 6,72 | 388 | 468,5 | 3,55 | 130 |
| | 6 | 14,7 | 572 | 662,4 | 5,02 | 160 |
| | 7 | 16,9 | 638 | 754,8 | 5,7 | 200 |

*Gekorrigeer vir monsters wat onttrek is.

3.2 Rou gegewens waarop die berekeninge in verband met naftaleen gebaseer is.

| Eksperiment | Monster No. | Massa naftaleen in monster | Massa naftaleen in outoklaaf | Massa naftaleen in outoklaaf* | Mole | Tyd |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 1 | 3,52 | 258 | 258 | 2,02 | 0 |
| | 2 | 3,12 | 153 | 155,09 | 1,218 | 15 |
| | 3 | 4,10 | 158 | 163,31 | 1,270 | 36 |
| | 4 | 3,60 | 148 | 157,15 | 1,225 | 60 |
| | 5 | 4,12 | 157 | 169,97 | 1,32 | 90 |
| | 6 | 4,65 | 161 | 178,19 | 1,39 | 120 |
| | 7 | 4,90 | 159 | 180,79 | 1,405 | 165 |
| | 8 | 4,00 | 134 | 159,16 | 1,24 | 180 |
| D | 1 | 1,94 | 89,5 | 89,5 | 0,7 | 0 |
| | 2 | 2,48 | 123 | 125,67 | 0,982 | 15 |
| | 3 | 3,94 | 168 | 174,05 | 1,36 | 30 |
| | 4 | 3,06 | 146,5 | 149,11 | 1,16 | 50 |
| | 5 | 4,12 | 169 | 181,29 | 1,42 | 70 |
| | 6 | 4,42 | 169 | 185,41 | 1,445 | 100 |
| | 7 | 4,69 | 170 | 190,86 | 1,48 | 170 |
| | 8 | - | | | | |
| | 9 | - | | | | |

| Eksperiment | Monster No. | Massa naftaleen in monster | Massa naftaleen in outoklaaf | Massa naftaleen in outoklaaf* | Mole | Tyd |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 1 | 3,86 | 190,7 | 190,7 | 1,49 | 10 |
| | 2 | 3,64 | 178,00 | 181,62 | 1,42 | 30 |
| | 3 | 4,54 | 184 | 191,36 | 1,49 | 45 |
| | 4 | 1,44 | 178 | 189,74 | 1,48 | 65 |
| | 5 | 5,1 | 198 | 211,34 | 1,65 | 85 |
| | 6 | 4,76 | 179 | 196,96 | 1,53 | 115 |
| | 7 | 4,54 | 179 | 201,72 | 1,57 | 155 |
| | 8 | 4,35 | 154 | 180,62 | 1,41 | 225 |
| | 9 | 3,84 | 153 | 183,92 | 1,43 | 300 |
| E | 1 | 1,85 | 64,2 | 64,2 | 0,502 | 0 |
| | 2 | 2,72 | 94,0 | 96,72 | 0,755 | 25 |
| | 3 | 3,02 | 103,8 | 109,51 | 0,852 | 40 |
| | 4 | 3,86 | 117,0 | 126,04 | 0,985 | 60 |
| | 5 | 3,3 | 98,0 | 110,28 | 0,860 | 80 |
| | 6 | 2,72 | 73,2 | 87,94 | 0,680 | 100 |
| | 7 | 2,86 | 74,0 | 91,49 | 0,715 | 130 |
| | 8 | 3,34 | 81,0 | 101,62 | 0,794 | 190 |
| F | 1 | 2,701 | 105 | 105 | 0,822 | 0 |
| | 2 | 3,446 | 130 | 133,34 | 1,04 | 15 |
| | 3 | 3,48 | 135 | 141,92 | 1,1 | 30 |
| | 4 | 3,20 | 103 | 112,58 | 0,875 | 50 |
| | 5 | 3,49 | 113 | 124,09 | 0,97 | 70 |
| | 6 | 3,24 | 91 | 104,89 | 0,815 | 100 |
| | 7 | 3,87 | 109 | 126,77 | 0,985 | 130 |
| | 8 | 4,308 | 115 | 136,85 | 1,06 | 160 |
| | 9 | 4,52 | 124 | 150,5 | 1,17 | 200 |

| Eksperiment | Monster No. | Massa naftaleen in monster | Massa naftaleen in outoklaaf | Massa naftaleen in outoklaaf* | Mole | Tyd |
|---|---|---|---|---|---|---|
| G | 1 | 1,710 | 63,7 | 63,7 | 0,492 | 0 |
| | 2 | 2,378 | 85,2 | 87,43 | 0,682 | 15 |
| | 3 | 2,321 | 92,75 | 87,36 | 0,681 | 30 |
| | 4 | 2,053 | 91,83 | 99,02 | 0,773 | 50 |
| | 5 | 2,626 | 75,62 | 85,24 | 0,665 | 70 |
| | 6 | 2,14 | 84,77 | 97,34 | 0,76 | 100 |
| | 7 | 3,89 | 110,96 | 126,43 | 0,985 | 130 |
| | 8 | 2,93 | 74,0 | 81,96 | 0,638 | 160 |
| | 9 | 3,46 | 87,45 | 108,87 | 0,845 | 200 |
| I | 1 | 2,402 | 87,19 | 87,19 | 0,68 | 15 |
| | 2 | 2,971 | 102,67 | 105,49 | 0,825 | 30 |
| | 3 | 3,38 | 107,64 | 113,58 | 0,888 | 50 |
| | 4 | 4,096 | 123,2 | 133,01 | 1,04 | 70 |
| | 5 | 4,988 | 151,9 | 168,73 | 1,31 | 130 |
| | 6 | 6,018 | 157,44 | 179,42 | 1,40 | 160 |
| | 7 | 4,65 | 123,51 | 153,34 | 1,20 | 200 |
| J | 1 | 1,905 | 62,5 | 62,5 | 0,488 | 0 |
| | 2 | 1,71 | 64,26 | 66,22 | 0,516 | 15 |
| | 3 | 2,58 | 89,53 | 93,87 | 0,733 | 30 |
| | 4 | 3,13 | 106,39 | 111,92 | 0,874 | 50 |
| | 5 | 3,42 | 106,45 | 115,11 | 0,900 | 70 |
| | 6 | 4,35 | 129,09 | 138,96 | 1,08 | 100 |
| | 7 | 4,16 | 118,29 | 132,14 | 1,03 | 130 |
| | 8 | 3,92 | 106,18 | 123,60 | 0,962 | 160 |
| | 9 | 3,88 | 107,52 | 129,04 | 1,01 | 200 |

| Eksperiment | Monster No. | Massa naftaleen in monster | Massa naftaleen in outoklaaf | Massa naftaleen in outoklaaf* | Mole | Tyd |
|---|---|---|---|---|---|---|
| K | 1 | 0,704 | 31,25 | 31,25 | 0,244 | 0 |
| | 2 | 1,25 | 51,28 | 52,84 | 0,413 | 15 |
| | 3 | 0,971 | 41,69 | 44,27 | 0,349 | 30 |
| | 4 | 1,366 | 59,41 | 63,48 | 0,495 | 50 |
| | 5 | 1,61 | 56,64 | 62,02 | 0,485 | 70 |
| | 6. | 1,75 | 57,15 | 64,16 | 0,500 | 100 |
| | 7 | 1,46 | 45,9 | 54,32 | 0,424 | 130 |
| | 8 | 1,79 | 47,22 | 57,15 | 0,446 | 160 |
| | 9 | 1,67 | 48,63 | 59,55 | 0,465 | 200 |
| L | 1 | 1,7 | 67,5 | 67,5 | 0,527 | 0 |
| | 2 | 1,38 | 62,85 | 64,43 | 0,504 | 15 |
| | 3 | 1,58 | 71,53 | 74,68 | 0,583 | 30 |
| | 4 | 1,61 | 73,45 | 78,22 | 0,61 | 50 |
| | 5 | 1,88 | 66,14 | 72,36 | 0,56 | 70 |
| | 6 | 1,77 | 57,61 | 65,47 | 0,51 | 100 |
| | 7 | 1,01 | 31,14 | 40,16 | 0,31 | 130 |
| | 8 | 1,75 | 47,77 | 48,34 | 0,39 | 160 |
| | 9 | 2,049 | 55,02 | 66,75 | 0,52 | 200 |
| M | 1 | 1,615 | 70,0 | 70,0 | 0,55 | 0 |
| | 2 | 1,644 | 80,59 | 82,45 | 0,65 | 15 |
| | 3 | 2,11 | 89,0 | 92,68 | 0,72 | 30 |
| | 4 | 2,55 | 94,68 | 100,61 | 0,78 | 50 |
| | 5 | 2,89 | 95,47 | 104,00 | 0,82 | 70 |
| | 6 | 3,14 | 92,57 | 103,90 | 0,805 | 100 |
| | 7 | 2,16 | 64,94 | 78,47 | 0,61 | 130 |
| | 8 | 3,19 | 86,46 | 103,09 | 0,805 | 160 |
| | 9 | 3,24 | 92,16 | 111,99 | 0,87 | 200 |

| Eksperiment | Monster No. | Massa naftaleen in monster | Massa naftaleen in outoklaaf | Massa naftaleen in outoklaaf* | Mole | Tyd |
|---|---|---|---|---|---|---|
| N | 1 | 1,09 | 41,0 | 41,0 | 0,32 | 0 |
| | 2 | 0,86 | 25,4 | 27,16 | 0,21 | 15 |
| | 3 | 0,57 | 28,9 | 31,61 | 0,24 | 30 |
| | 4 | 0,63 | 27,2 | 30,44 | 0,24 | 50 |
| | 5 | 0,437 | 27,6 | 31,48 | 0,242 | 130 |
| | 6 | 1,03 | 40,0 | 44,52 | 0,344 | 160 |
| | 7 | 1,06 | 40,0 | 45,55 | 0,344 | 200 |

*Gekorrigeer vir monsters wat onttrek is.

# BYLAAG 4

Rou gegewens waarop die berekeninge in verband met swaarolie gebaseer is

4.1 Rou gegewens waarop die berekeninge in verband met swaarolie gebaseer is

| Eksperiment | Monster | Massa swaarolie in outoklaaf (g) | Massa monster (g) | Massa % Swaarolie | Totale lading in outoklaaf (g) | Massa swaarolie in outoklaaf | Mol massa | Aantal mol. | Tyd |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 1 | 2,775 | 20,477 | 13,52 | 1500 | 203 | 158 | 1,29 | 0 |
| | 2 | 4,246 | 30,153 | 14,05 | 1479 | 207 | 193 | 1,07 | 15 |
| | 3 | 5,896 | 37,594 | 15,68 | 1448 | 227 | 209 | 1,09 | 36 |
| | 4 | 6,207 | 34,24 | 18,10 | 1410 | 255 | 204 | 1,25 | 60 |
| | 5 | 6,827 | 36,09 | 18,90 | 1376 | 260 | 198 | 1,31 | 90 |
| | 6 | 7,394 | 38,77 | 19,05 | 1370 | 261 | 224 | 1,17 | 120 |
| | 7 | 7,205 | 40,195 | 17,90 | 1331 | 238 | 216 | 1,10 | 165 |
| | 8 | 6,941 | 38,76 | 17,90 | 1291 | 232 | 228 | 1,02 | 180 |
| D | 1 | 2,55 | 32,456 | 7,85 | 1500 | 118 | 183 | 0,65 | 0 |
| | 2 | 3,82 | 29,6 | 12,90 | 1468 | 190 | 194 | 0,98 | 15 |
| | 3 | 4,04 | 33,74 | 11,95 | 1439 | 172 | 244 | 0,71 | 30 |
| | 4 | 4,54 | 30,59 | 14,8 | 1405 | 208 | 230 | 0,91 | 50 |
| | 5 | 6,23 | 33,51 | 18,6 | 1375 | 256 | 224 | 1,14 | 70 |
| | 6 | 3,56 | 35,11 | 10,01 | 1341 | 134 | 236 | 0,57 | 100 |
| | 7 | 4,25 | 34,93 | 12,2 | 1274 | 155 | 260 | 0,59 | 170 |
| | 8 | 6,74 | 47,88 | 14,1 | 1239 | 174 | 244 | 0,72 | 300 |

| Eksperiment | Monster | Massa swaarolie in outoklaaf (g) | Massa monster (g) | Massa % Swaarolie | Totale lading in outoklaaf (g) | Massa swaarolie in outoklaaf | Mol massa | Aantal mol | Tyd |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| E | 1 | 2,371 | 36,07 | 6,57 | 1250 | 82 | 179 | 0,46 | 0 |
| | 2 | 4,052 | 35,12 | 11,55 | 1214 | 140 | 209 | 0,67 | 25 |
| | 3 | 4,291 | 34,45 | 12,40 | 1179 | 146 | 216 | 0,68 | 40 |
| | 4 | 4,669 | 37,84 | 12,35 | 1145 | 141 | 200 | 0,71 | 60 |
| | 5 | 5,227 | 37,14 | 14,1 | 1108 | 156 | 199 | 0,78 | 80 |
| | 6 | 8,415 | 39,63 | 21,30 | 1071 | 228 | 179 | 1,28 | 100 |
| | 7 | 6,67 | 39,71 | 16,8 | 1032 | 178 | 150 | 1,19 | 130 |
| | 8 | 6,82 | 41,11 | 16,6 | 993 | 165 | 214 | 0,77 | 190 |
| | 9 | 6,73 | 44,91 | 15,0 | 952 | 143 | 206 | 0,69 | 300 |

Soortgelyke gegewens is beskikbaar vir die oorblywende eksperimente

4.2 Rou gegewens waarop die bepaling van $C/H_2$ vir swaarolie gebasseer is

| Eksperiment | Monster | % Koolstof | % Waterstof | $C = \frac{\% \text{ Koolstof}}{12}$ | $H_2 = \frac{\% \text{ Waterstof}}{2}$ | $\frac{C}{H_2}$ | Tyd (minute) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| D | 1 | 112,24 | 9,37 | 8,056 | 4,68 | 1,718 | 0 |
| | 3 | 55,70 | 4,65 | 7,208 | 2,33 | 3,10 | 30 |
| | 5 | 96,4 | 8,2 | 7,375 | 4,1 | 1,79 | 70 |
| | 7 | 75,36 | 6,28 | 7,333 | 3,14 | 2,33 | 130 |
| | 9 | 79,12 | 6,76 | 7,375 | 3,38 | 2,18 | 300 |

*Soortgelyke gegewens is vir die ander eksperimente beskikbaar op aanvraag.