

## UNTERSUCHUNG DER HYDRIERUNGS- UND DEHYDRIERUNGSKATALYSATOREN X.\*

### EINFLUSS DES WASSERDAMPF-PARTIALDRUCKS IM WASSERSTOFF AUF DEN REDUKTIONSVERLAUF UND DIE AKTIVITÄT DES NICKELKATALYSATORS

V.ZAPLETAL, K.KOLOMAZNÍK, J.SOUKUP, V.RŮŽIČKA und J.TÍKALOVÁ

*Institut für organische Technologie,  
Technische Hochschule für Chemie, Prag 6*

Eingegangen am 1. Juli 1971

Es wurde bestätigt, daß Wasserdampf im Wasserstoff den Reduktionsverlauf des Nickelkatalysators vornehmlich nach Erreichung des Reduktionsgrad  $\alpha = 0,5$  wesentlich beeinflusst. Die vollständige Reduktion des Katalysators (Reduktionsgrad  $\alpha = 1,0$ ) war bereits beim einem Wasserdampf-Partialdruck von 1,5–2 Torr im Wasserstoff nicht erreichbar. Die experimentellen Resultate unterstützen die Vorstellung über den zweistufigen Reduktionsmechanismus von Nickel(II)-oxid. Die Abhängigkeit der Aktivität des mit feuchtem Wasserstoff reduzierten Nickelkatalysators vom erreichten Reduktionsgrad zeigt den gleichen Verlauf wie bei Anwendung von trockenem Wasserstoff, die Aktivität aber ist um 25–30% höher.

Bei der Reduktion der Nickelkatalysatoren mit Wasserstoff im Industriemaßstab kommt es zur Sättigung des trockenen Wasserstoffes mit dem bei der Reduktion des Nickel(II)-oxids entstehenden Wasserdampf, dessen Partialdruck entlang der Katalysatorschicht ansteigt. Aus der Literatur<sup>1–3</sup> ist es bekannt, daß die Anwesenheit von Wasserdampf im Wasserstoff zur Verlangsamung der Reduktionsgeschwindigkeit des Nickel(II)-oxids führt. Bisher ist es zwar nicht gelungen diesen hemmenden Einfluß des Wasserdampfes zu erklären, es läßt sich aber ein enger Zusammenhang mit dem Mechanismus dieser topochemischen Reaktion erwarten. Auch vom Gesichtspunkt der Herstellung der Nickelkatalysatoren war es von Interesse festzustellen, in welchem Maß sich die Aktivität ändert, wenn die Reduktion des Nickelkatalysators mit feuchtem Wasserstoff erfolgt.

In der vorliegenden Arbeit versuchten wir den Zeitverlauf der Reduktion eines kalzinierten Betriebs-Nickelkatalysators mit Wasserstoff, der Wasserdampf bis zu einem Partialdruck von 90 Torr enthielt, bei 400°C zu verfolgen. An allen gewonnenen Katalysatorproben wurde der erreichte Reduktionsgrad und ihre Aktivität für die Hydrierung von Benzol in der Gasphase bestimmt.

\* IX. Mitteilung: Sborník Vysoké školy chemicko-technologické, Prag, im Druck.

## EXPERIMENTELLER TEIL

*Verwendete Stoffe.* Die für die analytische Bestimmung angewandten Chemikalien waren von analytischer Reinheit. Zur Hydrierung wurde analysenreines und thiophenfreies Benzol verwendet;  $n_D^{20}$  1,5018. Wasserstoff und Argon wurden Druckflaschen entnommen und, nach katalytischer Entfernung der enthaltenen Sauerstoffspuren, zur Trocknung durch ein mit dem Molekularsieb Calsit 5 gefülltes Rohr geleitet. Für alle Versuche wurde die gleiche Katalysatorprobe der Körnung 0,75–1 mm wie in der vorangehenden Arbeit<sup>4</sup> angewendet, deren Zusammensetzung 60,3% NiO, 36,7% Kieselgur und 3% Graphit betrug.

*Analytische Bestimmungen.* Außer der Berechnung des Reduktionsgrads aus der Stoffbilanz des Systems<sup>5</sup> wurde nach Beendigung der Versuche an allen Katalysatorproben das Verhältnis des reduzierten (metallischen) Nickels zum Nickel-Gesamtgehalt (d.i. der Reduktionsgrad  $\alpha$ ) auch nach der Methode von Kraft<sup>6</sup> bestimmt. Die Proben wurden bei der Entnahme aus dem Reaktor ebenso mit sauerstoff-freiem Wasser überflutet wie in der früheren Arbeit<sup>4</sup>. Zur Bestimmung des metallischen Nickels und Nickeloxids in den Proben wurde das von Kraft beschriebene Verfahren<sup>6</sup> herangezogen. Die Differenz zwischen den aus der Stoffbilanz und nach der Methode von Kraft bestimmten Werten des Reduktionsgrads überstieg nicht 5%. Der Umsatz des Benzols zu Cyclohexan wurde refraktometrisch bestimmt. Die Abhängigkeitskurve des Brechungsindex von der Zusammensetzung des Benzol–Cyclohexan-Gemisches wurde experimentell ermittelt.

*Apparatur und Messung.* Die Reduktion der Katalysatorprobe und die Bestimmung seiner Aktivität wurde in einem Durchflußreaktor mit Rezirkulation unter solchen Bedingungen vorgenommen, bei denen der Einfluß der Diffusionsvorgänge auf ein Minimum beschränkt war. Eine detaillierte Beschreibung der Apparatur findet sich in der vorangehenden Mitteilung<sup>7</sup>. Die Apparatur wurde jedoch derart modifiziert, daß unmittelbar vor dem Reaktor eine Vorrichtung zur Sättigung des Wasserstoffes mit Wasserdampf (ein temperiertes Rohr mit einem während des Versuchs durch ein Ausgleichgefäß konstant gehaltenen Wasserniveau, über das der Wasserstoff strich) und ein Dreivegehahn geschaltet waren.

In den Reaktor wurde die Einwaage von 0,2–0,5 g calciniertem Katalysator eingebracht, die Luft aus der Apparatur durch Argon verdrängt und der Katalysator 10–18 Stunden im Argonstrom bei 400–420°C getrocknet. Dann wurde die Temperatur auf 400°C eingestellt, der Reaktor mittels des Dreivegehahns abgeschaltet und Argon durch Wasserstoff ersetzt, dessen Volumgeschwindigkeit  $2,4 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$  betrug. Das temperierte Rohr wurde bis zur Marke mit Wasser gefüllt und der Wasserdampf-Partialdruck im Wasserstoff bestimmt. Das Wasser wurde in einem mit dem Molekularsieb Calsit 5 gefüllten und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Ausfriergefäß aufgefangen. Nach Einstellen des gewählten Wasserdampf-Partialdrucks (der maximal in den Grenzen von 3% schwankt) wurde der feuchte Wasserstoffstrom über den Katalysator geleitet. Von diesem Augenblick an wurde in regelmäßigen Zeitintervallen die Wassermenge hinter dem Reaktor durch alternierendes Wägen der ebenfalls auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Absorptionsgefäße verfolgt und die Stoffbilanz aufgestellt. Nach Beendigung der Reduktion wurde der Katalysator innerhalb 20 bis 30 Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt und der Sättiger abgeschaltet. Dann wurde der elektrische Heizofen durch ein Ölbad ersetzt und der Reaktor auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abstimmung des Durchflusses des trockenen Wasserstoffes zur eingespritzten Benzolmenge auf das Molverhältnis 10 : 1 wurde die Zirkulationspumpe eingeschaltet und der Umsatz bestimmt. Dann wurde die Menge des eingespritzten Benzols und der Wasserstoffdurchfluß variiert und weitere Messungen ausgeführt. Aus den ermittelten Umsätzen (bis max. 0,3–0,4) wurde die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit  $r_0$  extrapoliert. Nach Beendigung des Versuches und Abkühlen des Katalysators auf Raumtemperatur wurde die Probe im Reaktor mit sauerstofffreiem Wasser überflutet. Der entnommene Katalysator wurde dann sofort in einem Achatmörser unter Silberrhodanidlösung<sup>4</sup> zerrieben und der Reduktionsgrad der Probe bestimmt.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Der Reduktionsgrad  $\alpha$  und die Aktivität der bei der Reduktion mit trockenem oder feuchtem Wasserstoff erhaltenen Nickelkatalysatorproben für die Benzolhydrierung in der Gasphase sind in Abb. 1–3 verzeichnet. Die kinetischen Reduktionskurven ließen sich bloß bei einem Wasserdampf-Partialdruck bis 6 Torr verlässlich ermitteln. Aus dem Kurvenverlauf in Abb. 1 ist die unterschiedliche Reduktion des Katalysators bei Anwendung von trockenem und feuchtem Wasserstoff zu ersehen. Bei Anwendung von trockenem Wasserstoff verläuft die Reduktion des Nickeloxids zum Reduktionsgrad  $\alpha \approx 0,5$  innerhalb etwa 10 Minuten, und praktisch vollständige Reduktion wird innerhalb 90–120 Minuten erreicht. Aber bereits bei einem Partialdruck von 1,5–2 Torr Wasserdampf im Wasserstoff verringert sich die Reduktionsgeschwindigkeit im Anfangsstadium (bis zum Reduktionsgrad  $\alpha = 0,45–0,5$ ) auf etwa die Hälfte. Eine wesentliche Herabsetzung der Reduktionsgeschwindigkeit erfolgt nach Überschreiten des Reduktionsgrads  $\alpha \approx 0,5$ , und bei Erreichung des Wertes von annähernd  $\alpha = 0,85$  bricht die Reduktion praktisch ab. Markanter äußert sich der hemmende Einfluß des Wasserdampfes beim Partialdruck 5,6–5,8 Torr. In diesem Fall kam die Reduktion bereits bei Erreichung des Reduktionsgrads  $\alpha \approx 0,65$  zum Stillstand. Bei höheren Partialdrücken, bei denen die im Wasserstoff dem Katalysator zugeführte Wasserdampfmenge der Wassermenge, die bei der Reduktion entsteht, gleich war oder diese überstieg, waren die kinetischen Kurven bereits nicht reproduzierbar.

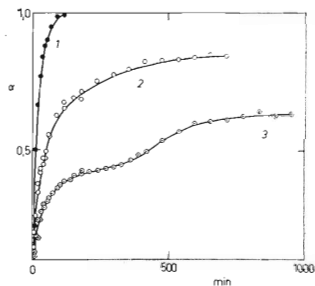


ABB. 1

Zeitabhängigkeit des Reduktionsgrads  $\alpha$  bei der Reduktion des Katalysators mit trockenem und feuchtem Wasserstoff

1 Trockener Wasserstoff, 2 Wasserdampf-Partialdruck 1,2–2 Torr, 3 Wasserdampf-Partialdruck 5,6–5,8 Torr.

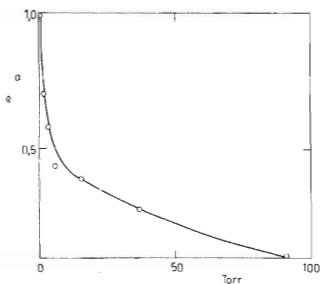


ABB. 2

Abhängigkeit des erreichten Reduktionsgrads  $\alpha$  vom Wasserdampf-Partialdruck im Wasserstoff (nach 180 min bei 400°C)

Zum Vergleich wurden deshalb für die einzelnen Wasserdampf-Partialdrücke nur die Endwerte des Reduktionsgrads  $\alpha$  bestimmt, die nach 180 Minuten langer Reduktion erreicht wurden (Abb. 2).

Die Abhängigkeiten in Abb. 1 und 2 deuten darauf hin, daß der Reduktionsmechanismus von NiO komplizierter ist als man annimmt. Deshalb wird man den hemmenden Einfluß des Wasserdampfes erst auf Grund der Kenntnis des Reduktionsmechanismus erklären können, was weiteres Studium erfordert. Es erwies sich (wie dies in einem anderen Zusammenhang in Mitteilung<sup>8</sup> vorausgesetzt wurde), daß die Reduktion von Nickeloxid wahrscheinlich zwei Vorgänge umfaßt. So stellte z.B. auch Bandrowski fest, daß die Reduktion von Nickeloxid keine einfache Reaktion ist, und setzt voraus, daß die Gesamtgeschwindigkeit bei Reduktionstemperaturen bis 300°C durch die Geschwindigkeit von zwei gleichzeitig ablaufenden Reaktionen bestimmt wird<sup>3</sup>. Die in Abb. 1 dargestellten Resultate deuten aber eher darauf hin, daß es sich um eine in zwei Stufen verlaufende Reaktion handelt. Dabei ist in der ersten Stufe (für den Reduktionsgrad  $\alpha$  bis 0,5, bei dem auch die Reduktionsgeschwindigkeit mit trockenem Wasserstoff am höchsten ist) der hemmende Einfluß des Wasserdampfes weniger markant als in der zweiten Stufe (für  $\alpha > 0,5$ ), wo schon bei einem Wasserdampf-Partialdruck von 1,5–2 Torr die Reduktion praktisch abbricht. Auf Grund dieser Befunde läßt sich dann auch die Existenz der in der vorangegangenen Arbeit<sup>4</sup> festgestellten „Reduktionsprofile“ bei der Reduktion einer Tablette dieses Katalysators zu einem verschiedenen integralen Reduktionsgrad qualitativ erklären. Bei Auftreten der inneren Diffusion wird der Partialdruck des bei der Reduktion des Nickeloxids gebildeten Wasserdampfes entlang einer Pore im Inneren der Tablette verschiedene Werte erlangen und so die Reduktionsgeschwindigkeit in den einzelnen Schichten beeinflussen.

Die Aktivität des Nickelkatalysators für die Benzolhydrierung in der Gasphase wächst mit dem Reduktionsgrad  $\alpha$ . Deshalb war es von Interesse, diese Abhängigkeit

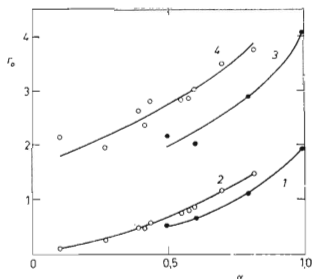


ABB. 3

Abhängigkeit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit  $r_0$  vom Reduktionsgrad  $\alpha$  des Katalysators

Reduktion mit: ● trockenem  $H_2$ , ○ feuchtem  $H_2$ . Bezogen auf 1 g: 1, 2 Katalysator  $r_a$ , 3, 4 reduziertes Ni.

auch bei Anwendung von feuchtem Wasserstoff zu ermitteln, wobei überdies bei verschiedenem Wasserdampf-Partialdruck der gleiche Reduktionsgrad in verschiedener Zeit erreicht wird. In beiden Fällen zeigt die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit  $r_0$  vom Reduktionsgrad  $\alpha$  (Abb. 3) den gleichen Verlauf, wie er in einer früheren Arbeit bestimmt wurde<sup>5</sup>. Somit läßt sich aussagen, daß die Feuchtigkeit im Wasserstoff bloß den Reduktionsverlauf des Nickeloxids und bei gleicher Reduktionszeit den Wert des erreichten Reduktionsgrads des Katalysators beeinflusst und hingegen ohne Einfluß auf die Herabsetzung der Katalysatoraktivität ist. Im Gegenteil, bei gleichem Reduktionsgrad  $\alpha$  des durch Reduktion mit feuchtem Wasserstoff erhaltenen Nickelkatalysators war die Anfangsgeschwindigkeit  $r_0$  der Benzolhydrierung in der Gasphase sogar um 25–30% höher als bei Anwendung der gleichen Katalysatorprobe, die durch Reduktion mit trockenem Wasserstoff erhalten wurde.

## LITERATUR

1. Benton A. F., Emmett P. H.: *J. Am. Chem. Soc.* **46**, 2728 (1924).
2. Hauffe K., Rahmel A.: *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* **1**, 104 (1954).
3. Bandrowski J.: *Zeszyty Nauk Politech. Slezska, Energ.* **15**, Nr. 112 (1964).
4. Kolomazník K., Soukup J., Zapletal V., Růžička V., Vácha J.: *diese Zeitschrift* **35**, 819 (1970).
5. Kolomazník K., Růžička V., Soukup J., Zapletal V.: *diese Zeitschrift* **33**, 2449 (1968).
6. Kraft G.: *Z. Anal. Chem.* **209**, 150 (1965).
7. Kolomazník K., Jiráček F., Soukup J., Pašek J.: *Sborník Vysoké školy chemicko-technologické, Prag C 14*, 53 (1969).
8. Zapletal V., Soukup J., Růžička V., Kolomazník K.: *diese Zeitschrift* **35**, 598 (1970).

Übersetzt von M. Wichsová.