

Beitrag zur Untersuchung der Oberflächenstruktur von Hydrierkatalysatoren im Hinblick auf ihre hydriertechnische Verwendung

VON WILHELM GREBER

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es werden aus einer Versuchsreihe 2 charakteristische Hydrierkontakte herausgegriffen, die als Standardkontakte fungieren. Untersuchungen der Oberflächenstruktur, aufgeschlüsselt nach Kornvolumen, Volumen der kompakten Substanz und des Porenvolumens, weiterhin die Verteilung des Makro- und Mikroporenvolumens, sowie deren mittleren Radien werden mit der hydriertechnischen Beurteilung verglichen. Dabei läßt sich die Feststellung treffen, daß das Makroporensystem die hauptsächlichste Einflußgröße für die Raumgeschwindigkeit im Hydrierofen darstellt.

1. Einleitung

Die Beurteilung von Hydrierkatalysatoren, insbesondere solcher, die für Reaktionen unter hohen Drucken (TTH-Verfahren) geeignet sind, wird letzten Endes der Kleinversuch oder sogar erst der Betriebsversuch bringen. Es ist aber wünschenswert und für die Herstellung von Kontakten wichtig, laboratoriumsmäßige Meßgrößen zu erhalten, die der Hydrierfähigkeit der Kontakte zuzuordnen sind.

Bekanntlich beruht die katalytische Wirkung sowohl auf der speziellen chemischen Eigenschaft der Kontakte als auch auf der Struktur und Verteilungsart seines Porensystems. Bei gleicher analytischer Zusammensetzung der Kontakte ist, wie die Praxis zeigt, je nach Herstellungsart die Hydrierfähigkeit verschieden. Die Hydrierfähigkeit in der Technik hängt von der sogenannten Raumgeschwindigkeit, d. h. von der je Stunde auf den Kontaktraum bezogenen Einspritzmenge, ab. Wenn auch die Reaktionsfähigkeit der Oberfläche der Kontakte proportional ist, also bei feinerem Porensystem grundsätzlich ein besserer Kontakt vorliegt, so ist aber die Bewegung der Reaktionsteilnehmer und damit der Umsatz in den feinsten Poren äußerst gering.

Es kommt daher für die Beurteilung von Katalysatoren, die in stückiger Anordnung im Ofen vorliegen, nicht so sehr darauf an, die wirksame Oberfläche bzw. die Zahl der aktiven Zentren zu kennen, sondern mehr auf die Verteilung des Porensystems bei sonst gleicher chemischer Zusammensetzung.

Um diese für die Hydriertechnik wichtige Erkenntnis zu erläutern, sollen aus einer Untersuchungsreihe 2 charakteristische Kontakte herausgegriffen werden, die in der mitteldeutschen Industrie als Standard-Kontakte für die raffinierende Hydrierung fungieren. Es ist ein Kontakt, der als Trägersubstanz aktive Tonerde besitzt und bei dem als Zusätze Wolfram und Nickelsulfid vorliegen. Der Kontakt Nr. 1 ist der gute Vergleichskontakt, Nr. 2 ist der schlechte. Sie haben gleiche analytische Zusammensetzung.

2. Erläuterungen zur Oberflächenstruktur der Kontakte

2.1 Die hauptsächlichsten Kenngrößen V_K , V_z und V_0

Man unterscheidet bei einem Porensystem u. a.¹⁾:

V_K = Das äußere Kornvolumen $\text{cm}^3/1 \text{ g}$ Kontakt.

V_z = Das zugängliche Porenvolumen $\text{cm}^3/1 \text{ g}$ Kontakt.

V_0 = Das Volumen der kompakten Substanz $\text{cm}^3/1 \text{ g}$ Kontakt.

V_{Bl} = Das Volumen der unzugänglichen Blasen $\text{cm}^3/1 \text{ g}$ Kontakt.

Es gilt die Beziehung:

$$V_K = V_z + V_0 + V_{Bl}. \quad (1)$$

Man vergleicht die einzelnen Kontakte, indem man den V_K -Wert mit 100 ansetzt. So gibt der V_z -Wert den ersten Anhaltspunkt für die Güte eines Kontaktes. Bei unseren Untersuchungen konnten wir feststellen, daß schlechter Kontakt ein zugängliches Porenvolumen von etwa 50–55% hat, bei gutem Kontakt sind es etwa 65%.

Die Kontakte werden vor der Untersuchung im Hochvakuum bei einer Temperatur von 200–250° C entgast. Die Hydrierkontakte werden verpillt angewandt, so daß für die Bestimmung von V_K , das nach der üblichen Methode der Quecksilberverdrängung gemessen wird, eine besondere Einrichtung angefertigt wurde. Die Pillen werden, wie Abb. 1 zeigt, zwischen eine Glasgabel eingeklemmt in ein Gefäß gegeben, in

¹⁾ Handbuch der Katalyse, IV. Band, Wien, herausgegeben von G. M. SCHWAB (1943), hier insbesondere die Abhandlung von K. E. ZIMENS.

welches Hg hineindestilliert wird. Aus der Beziehung:

$$V_K = \frac{E - a + b}{b \cdot d_{\text{Hg}}} \text{ cm}^3/1 \text{ g.} \quad (2)$$

hierin bedeutet

- E = Quecksilbergewicht des Gefäßes in g,
 a = Gewicht des Quecksilbers + Kontakteinwaage in g,
 b = Kontakteinwaage in g,
 d_{Hg} = Dichte des Quecksilbers,

läßt sich V_K berechnen.

Man erhält folgende V_K -Werte der beiden Vergleichskontakte:

Tabelle 1

Nach Gl. (2) berechnete V_K -
 Werte der beiden Ver-
 gleichskontakte

Kontakt Nr.	V_K cm ³ /1 g
1	0,7133 ± 0,6%
2	0,6526 ± 0,9%

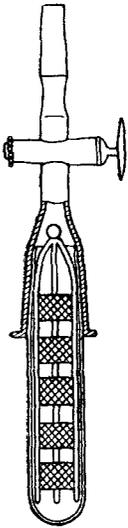


Abb. 1. Gerät
 zur Mes-
 sung von V_K
 für Kon-
 taktpillen

Pyknometer die Dichte d_0 des Kontaktes errechnen. Es gilt die Beziehung:

$$d_0 = \frac{g}{p_v - \frac{(p_g - g)}{d_M}} \quad (3)$$

Hierin bedeutet

- g = Einwaage des Kontaktes in g,
 p_v = Volumen des Pyknometers in cm³,
 p_g = Meßflüssigkeit + Einwaage Kontakt in g,
 d_M = Dichte der Meßflüssigkeit (Wasser oder Benzol).

Der reziproke Wert von d_0 ist das Volumen der kompakten Substanz, also:

$$V_0 = \frac{1}{d_0} \text{ cm}^3/1 \text{ g.} \quad (4)$$

Zur Messung werden Pyknometer mit Normalschliff verwandt, die mit einer Sammelleitung an die Hochvakuumapparatur angeschlossen sind. Die Meßflüssigkeit wird im Vakuum in die Pyknometer hineindestilliert.

Wir erhielten folgende Meßwerte: Zur Bestimmung von V_z werden die Kontaktpillen unzerkleinert in ein Destillationsgefäß gegeben. Man läßt die Meßflüssigkeit im Vakuum in das Destillationsgefäß übergehen, das zugängliche Porenvolumen wird hierbei mit der Meßflüssigkeit ausgefüllt.

Tabelle 2

Nach Gl. (3) und (4) berechnete V_0 -Werte

Kontakt Nr.	V_0 cm ³ /1 g
1	0,2473 ± 1,5%
2	0,3122 ± 1,7%

Nachdem die Pillen aus dem Gefäß entnommen und lufttrocken sind, werden sie gewogen.

V_z errechnet sich nach:

$$V_z = \frac{G_M - g}{g \cdot d_M} \text{ cm}^3/\text{1 g} \quad (5)$$

G_M = Gewicht der mit Meßflüssigkeit gefüllten Kontaktpillen in g,

g = Einwaage-Kontakt in g,

d_M = Dichte der Meßflüssigkeit.

Für V_z wurden folgende Werte gefunden:

Die Bestimmung von V_{BI} wird nicht durchgeführt. Der Wert von V_{BI} errechnet sich aus den gemessenen Daten von V_K , V_z und V_0 nach Gl. (1). Der Wert für V_{BI} liegt aber innerhalb der Fehlergrenze der Meßmethoden.

Tabelle 3

Nach Gl. (5) berechnete V_z -Werte

Kontakt Nr.	V_z cm ³ /1 g
1	0,4599 ± 1,9%
2	0,3455 ± 2,0%

Nach Gl. (1) errechnet sich nämlich ein V_{BI} von 0,0061 für den Kontakt Nr. 1 und von 0,0051 für den Kontakt Nr. 2.

Je nachdem man den Beziehungswert für V_K nach den gemessenen — Tabelle 1 — oder berechneten — ($V_0 + V_z$) — annimmt, erhält man für beide Kontakte die in Tabelle 4 aufgeführte Aufschlüsselung in %.

Tabelle 4

Prozentuale Aufschlüsselung von V_0 und V_z der beiden Vergleichskontakte

Kontakt Nr.	V_K gem. = 100		V_K ber.n. ($V_0 + V_z$)	
1	34,7	64,5	35,0	65,0
2	47,8	52,9	47,5	52,5

2.2 Die Aufschlüsselung des zugänglichen Porenvolumens V_z

Wenn die Kinetik der Reaktionen von der Feinheit des Porensystems abhängig ist, so muß man zur Beurteilung des zugänglichen Porenvolumens V_z dieses in ein Mikro- und ein Makroporenvolumen aufteilen. Zur Charakterisierung der beiden Porensysteme sollen neben dem Volumen auch die mittleren Porenradien herangezogen werden.

So erhält man neben den Werten, die in Gl. (1) aufgeführt sind, noch zusätzlich:

V_{Mi} = Volumen des Mikroporensystems bis max. 10^{-5} cm Porenradius in $\text{cm}^3/1 \text{ g}$.

V_{Ma} = Volumen des Makroporensystems in $\text{cm}^3/1 \text{ g}$.

\bar{r}_{Mi} = Mittlerer Porenradius des Mikroporensystems in cm.

\bar{r}_{Ma} = Mittlerer Porenradius des Makroporensystems in cm.

2.2.1. Das Mikroporensystem

Die Berechnung des Mikroporensystems wird über die THOMSON-HELMHOLTZsche Gleichung durchgeführt, die in der Form:

$$\bar{r} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot M}{\rho \cdot R \cdot T} \cdot \frac{1}{\ln \frac{p_s}{p}} \quad (6)$$

angewandt wird.

Läßt man daher durch ein Porensystem verschiedener Weiten etwa ein Benzol-Stickstoffgemisch strömen, so werden je nach Partialdampfdruck p des Benzols alle Poren mit Benzol befüllt, deren Radius maximal die Größe hat, die sich aus Gl. (6) mit den entsprechenden Daten er rechnen läßt. p_s bezeichnet den Sättigungsdruck des Benzols bei der Temperatur T ; M das Molgewicht, σ die Oberflächenspannung und ρ die Dichte.

Zur praktischen Durchführung solcher Messungen gibt man den zu untersuchenden Kontakt in ein U-Rohr und läßt über ein System von Strömungsmessern Benzol-Stickstoffgemische, angefangen vom kleinsten Partialdampfdruck bis schließlich zum Sättigungsdruck, durchströmen. Der Gasstrom wird jeweils bis zur Gewichtskonstanz des U-Rohres belassen. Aus der Benzolaufnahme des Kontaktes bei verschiedenen Partialdampfdrücken läßt sich die Strukturkurve diskutieren¹⁾.

Leitet man N_2 durch Benzol, das eine Temperatur von 20° C hat, bei welcher die Messungen durchgeführt wurden, so wird der Partialdampfdruck des Benzols in diesem Gasgemisch gleich dem Sättigungsdruck p_s . In einem Volumen $V_1 \text{ cm}^3$ sind dann

$$V_1 = \frac{p_s}{760} \text{ cm}^3 \quad (7)$$

Benzoldampf vorhanden.

Verdünt man das Gasgemisch mit N_2 von Volumen V_1 auf V_2 , so wird der Partialdampfdruck p dieses neuen Benzolstickstoffgemisches

$$p = \frac{V_1}{V_2} \cdot p_s \quad (8)$$

Bezeichnet man mit S_B die Strömungsmesswerte — Liter/h — für das mit Benzoldampf gesättigte Benzol-Stickstoffgemisch, mit S_N die des reinen Stickstoffes, so kann Gl. (8) geschrieben werden:

$$\frac{S_B}{S_N} = \frac{p}{75 - p} \quad (9)$$

Aus Gl. (6) lassen sich für die einzelnen Porenradien die entsprechenden Partialdrucke p an Benzol berechnen, und aus Gl. (9) lassen sich die dazugehörigen $\frac{S_B}{S_N}$ -Werte für die Strömungsmesser berechnen.

Tabelle 5 bringt die berechneten, zugehörigen Werte für den Porenradius r , den Partialdruck p in Torr und die Verhältniszahl $\frac{S_B}{S_N}$ wieder.

Tabelle 5

Die aus Gl. (9) und (6) berechneten, zugehörigen Werte für \bar{r} , p und $\frac{S_B}{S_N}$

$r \cdot 10^{-7}$ cm	0,50	0,75	1,00	2,50	5,00	7,50	10,0	25,0	50,0	100	500
p	1,1	4,5	9,1	32,6	49,5	56,6	60,3	68,9	71,9	73,5	74,8
$\frac{S_B}{S_N}$	1,4	5,9	12	43	65	75	80	91	95	97	99
$\frac{S_B}{S_N}$	98,5	93	87	57	34	24,5	19	8	4	4	0,4

Die durch den Kontakt beim Sättigungsdruck aufgenommene Menge Benzol sei a_s . Die für jeden Partialdruck aufgenommene Menge sei a_1, a_2 usw. Trägt man die $\frac{a_1}{a_s}$ - bzw. $\frac{a_2}{a_s}$ -Werte usw. gegen die entsprechenden Radien auf, so erhält man die bekannten Strukturkurven. Die Auswertung dieser Kurven läßt sich nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung bequem über das von DAEVES und BECKEL²⁾ entwickelte Wahrscheinlichkeitsnetz durchführen, worauf BRÖTZ und SPENGLER³⁾ bereits hinge-

²⁾ DAEVES u. BECKEL, Großzahlforschung und Häufigkeitsanalyse. (1948) Weinheim, Bergstraße.

³⁾ BRÖTZ u. SPENGLER, Brennstoffchemie **31**, 97–102 (1950), vgl. auch W. VOLLMER, Chemie-Ing. Techn. **26**, 90–94 (1954).

wiesen haben. Hierzu benutzt man ein Wahrscheinlichkeitsnetz mit logarithmischer Merkmalsteilung. Die auf diese Art von uns untersuchten Kontakte haben eine Verteilung der Porenradien des Mikroporensystems, welche sich nach der GAUSSSchen Verteilungskurve beschreiben läßt. Als häufigster Porenradius erscheint der Mitten- oder Zentralwert. Er ist bei normaler Verteilung mit dem arithmetischen Mittel identisch. Die Streubreite haben wir durch die g^{25} - und g^{75} -Werte beschrieben. Tabelle 6 gibt die berechneten mittleren Porenradien mit den Streubreiten des Mikroporensystems für beide Vergleichskontakte wieder.

Tabelle 6
Verteilung der Porenradien im Mikroporensystem
in cm

Tabelle 7
Mikroporenvolumen in
 cm^3/g

Kontakt Nr.	C	g ²⁵	g ⁷⁵	Kontakt Nr.	V _{M1} cm ³ /1 g
1	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	1	0,3652
2	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	2	0,3100

Die beim Sättigungsdruck aufgenommene Menge an Benzol läßt die Berechnung des Mikroporenvolumens zu. Tabelle 7 gibt die berechneten Werte wieder.

2.2.2. Das Makroporensystem

Das Volumen der Makroporen erhält man aus der Beziehung:

$$V_{Ma} = V_z - V_{M1} \quad (10)$$

Für die Vergleichskontakte erhält man daher die in Tabelle 8 aufgeführten Werte.

Das Makroporenvolumen allein bietet aber noch zu wenig Anhaltspunkte, die Rückschlüsse auf die Strömungsgeschwindigkeit der Reaktionsteilnehmer in den Poren zulassen. Als charakteristischer Zahlenwert muß hier, wie bei dem Mikroporensystem, ebenfalls der mittlere Porenradius ermittelt werden. Aus der seit langem bekannten Gesetzmäßigkeit der laminaren und molekularen Strömung ist es möglich, ein Porensystem nach seinem mittleren Porenradius zu diskutieren. Daß die angewandten Gesetze streng genommen nur

Tabelle 8
Nach Gl. (10) berechnete
Werte für V_{Ma}

Kontakt Nr.	V _{Ma} cm ³ /1 g
1	0,0947
2	0,0355

für kreisrunde Kapillaren gelten, braucht hier nicht näher ausgeführt zu werden¹⁾.

Zweckmäßigerweise geht man bei der Messung so vor, daß man den zu untersuchenden Kontakt in die Leitung zwischen zwei Glaskolben einkittet, so daß, wenn in beiden Kolben verschiedener Druck herrscht, der Transport der Gasmoleküle durch das Porensystem erfolgen muß. Die Strömungsgeschwindigkeit hängt sowohl von der Druckdifferenz Δp in den beiden Kolben, die mit einem Differenzdruckmanometer gemessen wird, als auch vom Gesamtdruck \bar{p} , der sich aus dem arithmetischen Mittel der Ausgangsdrucke in den beiden Glaskolben errechnet, ab.

Man unterscheidet die beiden Strömungsarten je nach dem herrschenden Druck als laminare oder molekulare Strömung. Die Gesetzmäßigkeiten der laminaren Strömung werden durch das Gesetz von HAGEN und POISEUILLE beschrieben:

$$\frac{\dot{n}_p}{\Delta p} = \frac{\pi r^4}{8 \eta} \cdot \frac{N}{l} \cdot \frac{\bar{p}}{R T} \text{ mol/sec} \cdot \Delta p. \quad (11)$$

Hierin bedeutet

- η = Die Viskosität des Versuchsgases,
- N = Anzahl der Kapillaren,
- \bar{p} = mittlerer Druck,
- l = Länge der Kapillaren.

Für die KNUDSENSche Molekularströmung gilt:

$$\frac{\dot{n}_K}{p} = \frac{4}{3} \sqrt{2 \pi} \cdot \frac{r^3 \cdot N}{l \sqrt{M R T}} \text{ mol/sec} \cdot \Delta p \quad (12)$$

und da die mittlere Molekulargeschwindigkeit

$$\bar{w} = 2 \sqrt{\frac{2 R T}{\pi M}} \quad (13)$$

beträgt, läßt sich Gl. (12) auch schreiben:

$$\frac{\dot{n}_K}{\Delta p} = \frac{2}{3} \bar{w} \cdot \frac{\pi \cdot N r^3}{l} \cdot \frac{1}{R T} \text{ mol/sec} \cdot \Delta p. \quad (14)$$

Durch Division der Gl. (11) durch Gl. (14) erhält man nach \bar{r} aufgelöst:

$$\bar{r} = \frac{16}{3} \cdot \eta \cdot \bar{w} \cdot \frac{1}{\bar{p}} \cdot \frac{\dot{n}_p}{\dot{n}_K}. \quad (15)$$

Bei höheren mittleren Drucken herrscht in dem Porensystem der Kontakte beim Durchströmen von Gas die POISEUILLESche Strömung, bei niederen Drucken die KNUDSENSche Strömung. Trägt man daher den Mengenstrom, der durch die Kontaktpille geht, gegen den mittleren

Druck p auf, so läßt sich graphisch die Verhältniszahl $\frac{\dot{n}_P}{\dot{n}_K}$ ermitteln. Da die übrigen Größen der Gl. (15) meßbar bzw. bekannt sind, läßt sich somit der mittlere Porenradius berechnen.

Der Mengenstrom bzw. die Verhältniszahl $\frac{\dot{n}_P}{\dot{n}_K}$ läßt sich aus der zeitlichen Abnahme der Druckdifferenz Δp der beiden Kolben ermitteln.

Der Druck in Kolben 1 betrage zu Beginn der Messung bei $t = 0$: p_1 . Der Druck in Kolben 2 entsprechend p_2 . Nach der Zeit t beträgt die Druckdifferenz am Manometer Δp_t , wobei die Beziehung gilt:

$$\Delta p_t = (p_1 - p_{1t}) - (p_2 + p_{2t}). \quad (16)$$

Hierin bedeutet p_{1t} bzw. p_{2t} die Druckabnahme bzw. Druckzunahme in Kolben 1 und 2. Gl. (16) läßt sich umformen zu:

$$\Delta p_t = \left(p_1 - \frac{n R T}{V_1} \right) - \left(p_2 + \frac{n R T}{V_2} \right), \quad (17)$$

hier bedeutet n die Anzahl der Mole, die bis zur Zeit t durch das Kontaktkorn geströmt sind.

$(p_1 - p_2)$ kennzeichnet die Anfangsdruckdifferenz Δp , somit läßt sich Gl. (17) umformen zu:

$$\Delta p_t = - n R T \frac{V_1 + V_2}{V_1 \cdot V_2} \quad (18)$$

bzw.

$$n = - \frac{V_1 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \cdot \frac{1}{R T} \cdot \Delta p_t. \quad (19)$$

Die pro Zeiteinheit auf die Druckdifferenz $\Delta p = 1$ Torr bezogene Strömungsmenge ist dann:

$$\frac{\dot{n}}{\Delta p} = \frac{V_1 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \cdot \frac{1}{R T} \cdot \frac{1}{\Delta p} \cdot \frac{d(\Delta p)}{dt}. \quad (20)$$

Die linke Seite der Gleichung (20) bezeichnet den Gesamtstrom, der sich aus beiden Strömungsarten zusammensetzt.

Der Ausdruck $\frac{V_1 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \cdot \frac{1}{R T}$ ist für eine Versuchsreihe konstant. Der Gasstrom $\frac{\dot{n}}{\Delta p}$ wird durch den Faktor $\frac{1}{\Delta p} \cdot \frac{d(\Delta p)}{dt}$ bestimmt. Es genügt daher, wenn dieser Faktor gegen den mittleren Druck \bar{p} aufgetragen wird, um die Verhältniszahl $\frac{\dot{n}_P}{\dot{n}_K}$ graphisch ermitteln zu können.

Trägt man die $\Delta p(t)$ -Funktion in der Form $\ln \Delta p(t)$ gegen die Zeit t auf, so erhält man für jeden mittleren Druck eine Gerade, deren Richtungsfaktor $\frac{1}{\Delta p} \cdot \frac{d(\Delta p)}{dt}$ beträgt.

Abb. 2 zeigt die $\frac{1}{\Delta p} \cdot \frac{d(\Delta p)}{dt}$ -Werte als $\text{tg } \alpha$ -Werte gegen den mittleren Druck für die beiden Kontakte aufgetragen. In dem Übergangsbereich zwischen KNUDSENScher und POISEUILLEScher Strömung weisen die Geraden einen Knick auf.

Der $\frac{\dot{n}_K}{\dot{n}_P}$ -Anteil wird auf den $\bar{p} = 0$ -Wert extrapoliert, für die beiden Geraden erhalten.

Bei $\bar{p} = 500$ Torr beträgt für den Kontakt Nr. 1

$$\frac{1}{\Delta p} \cdot \frac{d(\Delta p)}{dt} = 1,30;$$

bei $\bar{p} = 0$ erhält die Gerade den Wert

$$0,67;$$

$\frac{\dot{n}_P}{\dot{n}_K}$ wird somit 1,94.

Diesen Wert in Gl. (15) eingesetzt gibt für r die Größe von $1,29 \cdot 10^{-4}$ cm; für den Kontakt Nr. 2 errechnet sich der Radius zu $0,91 \cdot 10^{-4}$ cm.

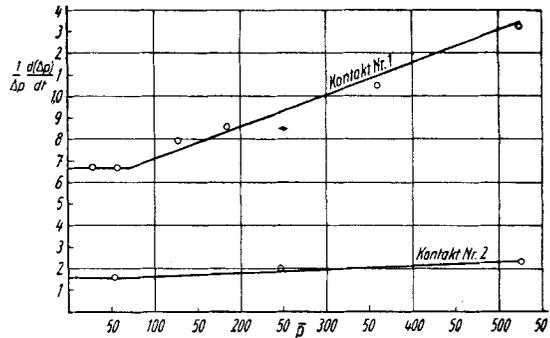


Abb. 2. $\frac{1}{\Delta p} \cdot \frac{d(\Delta p)}{dt}$ als $\text{tg } \alpha$ -Werte gegen den mittleren Druck \bar{p}

3. Zusammenfassung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse mit den Betriebsdaten

In Tabelle 9 sind die Meßergebnisse noch einmal zusammengefaßt.

Die Oberfläche des gesamten Porensystems V_z läßt sich nunmehr aus den Daten der Tabelle 9 errechnen. Dabei nimmt man idealisierte Porenformen an und mittelt für verschiedene Körperformen das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Die Oberfläche wird dann:

$$O = \frac{2,7 V}{r} \text{ cm}^2. \quad (21)$$

Rechnet man nach Gl. (21) die Oberfläche des Porensystems der beiden Kontakte aus, so erhält man Tabelle 10.

Die wirksame Oberfläche, die im allgemeinen über die Zahl der aktiven Zentren berechnet wird, ist nur ein Bruchteil der Daten aus Tabelle 10.

Tabelle 9
Zusammenstellung der Meßergebnisse

Kontakt Nr.	V_K	V_0	V_z	V_{M1}	V_{Ma}	\bar{r}_{M1}	\bar{r}_{Ma}
1	0,7133	0,2473	0,4599	0,3652	0,0947	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
2	0,6526	0,3122	0,3455	0,3100	0,0355	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$0,91 \cdot 10^{-4}$

$$V_K = 100$$

Kontakt Nr.	V_0	V_z	V_{M1}	V_{Ma}
1	35,0	65,0	51,7	13,3
2	47,5	52,5	47,1	5,4

Es ist aber nicht anzunehmen, daß eine Anreicherung aktiver Zentren im Porensystem nach deren Radien zu erwarten ist, vielmehr wird die Zahl der aktiven Zentren gleichmäßig über die gesamte innere Oberfläche verteilt sein, so daß bei Reaktionen über fest angeordneten Kontakt die Möglichkeit der Diffusion durch das Porensystem ausschlaggebend sein wird. Der Vergleich zwischen den Betriebsdaten und den von uns im Laboratorium gemessenen Werten bestätigt dieses.

Tabelle 10
Oberfläche des Porensystems

Kontakt Nr.	O_{M1} m^2	O_{Ma} cm^2	O_{gesamt} m^2
1	189,5	$19,8 \cdot 10^2$	189,7
2	174,4	$10,5 \cdot 10^2$	174,5

Tabelle 11 bringt die Beurteilung der Kontakte vom hydriertechnischen Standpunkt aus.

Tabelle 11
Hydriertechnische Daten der Vergleichskontakte

Kontakt Nr.	Abstreifer- Farbe	Anilinpunkt Mittelöl	Phenole Mittelöl	hydriertechnisches Gesamturteil
1	1,0–1,2	53,4–55,2	0,05–0,07	sehr gut
2	2,1	45,6	0,77	unbrauchbar

Es wird vorerst noch nicht möglich sein, mathematische Zusammenhänge zwischen den Daten der Tabelle 11 einerseits und den Daten der Tabelle 9 und 10 andererseits aufzustellen, dafür liegen noch zu wenig Untersuchungen in dieser Richtung vor, außerdem ist die Beurteilung der Farbe, des Anilinpunktes und des Phenolgehaltes noch zu grob.

Qualitativ lassen sich aber Zusammenhänge erkennen.

1. Die Relativzahlen der Abstreiferfarbe, die die erste Beurteilung für die Brauchbarkeit eines Kontaktes bedeuten, verhalten sich wie die Größe der Makrooberfläche der beiden Vergleichskontakte.

2. Die Beurteilung der Hydrierfähigkeit nach dem Phenolgehalt des Mittelöls läßt sich, wenn man die Strömungsgeschwindigkeit der 4. Potenz der Porenradien proportional setzt, etwa den Porenradien des Makroporensystems zuordnen.

3. Die Verhältniszahl der Makroporenradien ist ähnlich der Verhältniszahl des Anilinpunktes.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Bei Hydrierreaktionen über fest angeordneten Kontakten, die chemisch gleiche Zusammensetzung haben, ist das Makroporensystem als Kriterium für die Raumgeschwindigkeit und damit für die Güte eines Kontaktes anzusehen.

Zeitz, VEB Hydrierwerk.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juni 1954.