

Das Studium der Kinetik der Hydrierung von Ölen an festangeordneten Katalysatoren in kontinuierlich geführten Versuchen

VON GERHARD GÜNTHER

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

1. Ausgehend von gewissen Standardwerten der Temperatur, des Druckes und der Raumgeschwindigkeiten von Öl und Gas wurde der hydrierende Abbau von in Öl gelöstem Anilin in Abhängigkeit von wechselnden Versuchsbedingungen untersucht. Die Versuchstechnik, die Analytik und die Auswertung der Versuchsergebnisse werden beschrieben.

2. Es zeigte sich, daß die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse durchaus den Ansprüchen genügte.

3. Unter konstanten Bedingungen der Temperatur und des Druckes wurde die Abhängigkeit des Reaktionserfolges von der Verweilzeit untersucht. Der Abbau gehorcht etwa dem Gesetz $C=C_0 e^{-kt}$. Unter spezieller Definition der Verweilzeit konnten k -Werte errechnet werden.

4. Bei konstantem Druck und Raumgeschwindigkeiten wurden an den Katalysatoren 5058 und 8376 k -Werte bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und daraus Aktivierungsenergien nach ARRHENIUS errechnet. Der reine WS_2 -Katalysator hat höhere Aktivierungsenergie als der Tonerde- WS_2 -NiS-Katalysator. Trotzdem baut er bei gleicher Temperatur Anilin stärker ab, was als größere Anzahl reaktionswirksamer Zentren gedeutet wurde.

5. Der Einfluß des H_2 -Partialdruckes auf den Anilinabbau ist überraschend gering. Es wird deshalb angenommen, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Anilinabbaus nicht unter Teilnahme von Wasserstoff vor sich geht, sondern eine Art „Vorbereitung der Anilinmolekel zur Reaktion“ ist.

6. Die Variation der Raumgeschwindigkeit des Hydriergases hat praktisch keinen Einfluß auf den Anilinabbau. Das Ergebnis konnte nur so gedeutet werden, daß im Hydrierofen unter den angewandten Bedingungen stets 2 Phasen vorliegen und der Abbau des Anilins vorwiegend in der flüssigen Phase vor sich geht.

7. Die Anilinabbaureaktion ist als Testreaktion für die vergleichende Bewertung von Katalysatoren geeignet, wie durch Vergleich mit anderen, bereits jahrelang bewährten Methoden festgestellt wurde.

1. Einleitung

Ausgangspunkt für die Arbeiten, über die im folgenden berichtet werden soll, waren Studien über die Kinetik des TTH-Verfahrens, über

die 1953 in Freiberg¹⁾ berichtet wurde und die auch im Jahre 1954 noch fortgesetzt wurden (unveröffentlicht). Diese Arbeiten haben zwar für den Praktiker eine Reihe wertvoller Hinweise gegeben, es hat sich aber gezeigt, daß das Problem infolge seines komplexen Charakters für eine mathematische Beschreibung ungeeignet war. Einmal ist beim TTH-Verfahren auch im katalysatorfreien Raum mit Bestimmtheit mit dem Vorliegen von 2 Phasen zu rechnen, und zweitens sind Zusammensetzung und Ausmaß derselben von den Reaktionsbedingungen, insbesondere von der Temperatur, abhängig, einstweilen in noch völlig unbekannter Weise.

Da in der Literatur keine Beschreibung der Kinetik der kontinuierlich geführten Hochdruckhydrierreaktionen an festen Katalysatoren in der Art, wie wir das Problem sehen, gefunden wurde, hat uns dieses Problem weiterhin beschäftigt, und wir haben versucht, seiner Lösung mit dem Ablauf einer definierten Reaktion näherzukommen.

Leider standen uns als chemische Individuen für die Durchführung einer definierten Hydrierreaktion in ausreichender Menge und Reinheit vorerst nur Anilin und Phenol zur Verfügung. Wir hätten gern mit einem Stoff, wie z. B. Cyclohexanol oder Cyclohexylamin gearbeitet, der in Reaktion mit nur einem Mol H_2 in hydriertechnisch relativ stabile Verbindungen (Cyclohexan und H_2O bzw. NH_3) übergeht. Für die ersten Versuchsreihen, über deren Ergebnisse im folgenden berichtet werden wird, wurde schließlich Anilin als reagierende Komponente eingesetzt, das im Endeffekt unter Aufnahme von 4 Mol H_2 im Cyclohexan und NH_3 übergeht.

Das Ziel der Arbeiten ist, ausgehend von bestimmten Konzentrationen des reagierenden Stoffes im Einsatzprodukt (in den bisherigen Versuchen also des Anilins), den Abbau desselben in Abhängigkeit von verschiedenen Reaktionsbedingungen (Temperatur T , Druck P , Partialdrucke P_E und P_G , Verweilzeit Z usw.) zu beschreiben, und zwar lediglich durch analytische Erfassung der verbliebenen Konzentration an diesem Stoff. Die Ergebnisse sollten schließlich mathematisch in die Form von Reaktionsgeschwindigkeiten, Aktivierungsenergien und ähnlicher Größen gebracht werden.

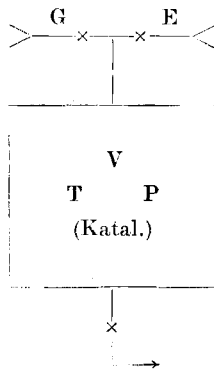
Einer späteren Zeit soll es dann vorbehalten bleiben, über den chemischen Reaktionsmechanismus zu arbeiten, d. h. z. B. beim Anilin über die Frage, ob der Abbau über das Benzol oder über das Cyclohexylamin erfolgt bzw. ob der 1. Angriff an der C—N-Bindung oder an den Doppelbindungen des Ringes angreift.

¹⁾ G. GÜNTHER, Bergakademie, Freiburger Forschungshefte, Ausg. A, 17, 38 (1953).

2. Betrachtungen über die Art der Reaktionssysteme

In ¹⁾ waren bereits gewisse Betrachtungen über die Art des Systems durchgeführt worden. Inzwischen hat sich jedoch gezeigt, daß diese erweitert werden müssen.

Das System ist an sich sehr einfach:



Es besteht aus einem Reaktionsraum vom Volumen V , der den Katalysator enthält und unter Temperatur T und Druck P gehalten wird. Diesem werden kontinuierlich die Reaktionspartner G (Gas) und E (Einspritzung) zugeführt, wobei G und E zugleich Symbole für die Mengen dieser Stoffe pro Zeiteinheit sind. Die Reaktionsprodukte werden gemeinsam abgezogen.

Sofern E völlig verdampft (G ist sowieso Gas) und das Molekulargewicht von E bekannt ist, sind neben T auch die thermodynamisch wichtigen Größen der Partialdrucke P_E und P_G und der Verweilzeit Z gegeben. Solche Verhältnisse sind im katalysatorfreien Raum durchaus realisierbar.

Bei Gegenwart von Katalysatoren werden die Verhältnisse komplizierter. Die Katalysatoren sind im allgemeinen poröse Körper, in deren Poren andere Materialverteilungsgesetze herrschen als im freien Raum, was bis zur Kapillarkondensation führen kann.

Damit treten außer dem Material des Katalysators selbst, das als Bestandteil der Apparatur aufgefaßt werden kann, im Reaktionsraum 2 Phasen auf: die normale Gasphase und eine an E angereicherte oder sogar direkt flüssige Phase. In diesem Fall sind Verweilzeiten für E nur noch unter Annahme spezieller Verhältnisse berechenbar, wozu uns aber z. Z. noch jegliche Kenntnisse fehlen. An die Deutung der im folgenden mitgeteilten Versuchsergebnisse wird trotzdem jeweils vorerst unter Annahme einer idealen Verdampfung der Reaktionsteilnehmer herangegangen.

3. Experimenteller Teil

3.1 Apparatur, Katalysatoren, Reaktionsteilnehmer und Analytik

Die Apparaturen und die Katalysatoren sind bereits beschrieben¹⁾. Von den Reaktionsteilnehmern ist das Gas das gleiche geblieben wie in ¹⁾.

Das zu hydrierende Produkt ist jedoch ein gänzlich anderes. Es kam uns darauf an, daß im Reaktionsraum möglichst nur eine Reaktion abläuft, nämlich die zwischen Anilin und H_2 . An sich hätten wir also reines Anilin verwenden können. Es hat sich jedoch als zweckmäßiger erwiesen, das Anilin mit einem geeigneten Trägeröl zu verdünnen.

Das Trägeröl haben wir in unserem eigenen Großbetrieb hergestellt. Bei der destillativen Auftrennung des Hydrierproduktes vom TTH-Verfahren fällt als „Schwerbenzin“ eine Fraktion etwa 200–250° C an. Dieses Schwerbenzin wird unter anderem bei Inbetriebnahme neuer Katalysatorchargen zum Anfahren verwendet, um vor der richtigen Arbeit des Katalysators diesen zu „formieren“, d. h., ihm unter Ablauf von möglichst wenig exothermen Prozessen die Spitzenaktivität zu nehmen. Dabei wird das Schwerbenzin bis auf Gehalte von weniger als 0,1% N+S nachraffiniert, ferner geht die JZ auf <0,1 zurück. Es verbleibt jedoch ein Gehalt an aromatischem C von etwa 10%. Dieses von 196–247° (5–95%) siedende Produkt mit mittlerem $K_p = 220^\circ$ und Molekulargewicht 170 wurde als Trägeröl für die Anilinabbauuntersuchungen verwendet. Im Trägeröl war mit den im folgenden beschriebenen analytischen Methoden kein Anilin (d. h. unter 5 mg/l) nachweisbar.

Das Ausgangsprodukt für die Untersuchungen wurde durch Zumischen von 1 l Anilin zu 50 l Trägeröl hergestellt. Es enthielt im Mittel 19000 mg Anilin/l.

Für die Ermittlung der Reaktionserfolge war es erforderlich, die nicht abgebauten Anilinnengen im Bereich von etwa 50–18000 mg/l mit einer Genauigkeit von ± 50 mg zu erfassen. Hierzu wurde im Hauptlabor eine Schnellmethode entwickelt, die sich eng an die Methode von SPACU²⁾ anschließt.

Zur Analyse wird das anilinhaltige Öl zuerst mit Kohlensäure H_2S -frei geblasen, da sich gezeigt hat, daß H_2S -Gehalt bei Anilingehalten unter 500 mg/l Öl stört.

100 cm³ des H_2S -freien Öles werden in einem 250 cm³ fassenden Scheidetrichter mit 30 cm³ n/10 Schwefelsäure intensiv ausgeschüttelt, die Säure in einen 100-cm³-Kolben abgelassen und das Produkt noch zweimal mit je 10 cm³ n/10 Schwefelsäure nachgewaschen. Die Säure im Kolben wird mit 25 cm³ n/10 Ammonrhodanidlösung versetzt und dann mit normaler Natronlauge gegen Phenolphthalein bis zur bleibenden Rötung neutralisiert. Jetzt werden 5 cm³ neutraler, etwa 10proz. Kupfersulfatlösung unter Schütteln zugesetzt und der Kolben mit Wasser aufgefüllt. Der entstandene olivgrüne Niederschlag wird über ein trockenes Filter in ein trockenes Becherglas abfiltriert und im Filtrat das überschüssige Ammonrhodanid bestimmt. Zu dem Zweck werden in einem ERLENMEYER-Kolben 12,5 cm³ n/10 Silbernitratlösung mit einigen Tropfen Salpetersäure 1:1 versetzt

²⁾ G. SPACU, Z. analyt. Chem. **110**, 25 (1937); K. H. BAUER, Die organ. Analyse, 2. Auflage, Leipzig 1950.

und 50 cm³ des Filtrats dazu gegeben. Nach Zusatz von 20 Tropfen Eisenammoniakalaun-Lösung wird mit n/10 Ammonrhodanid bis zur ersten gelbstichigen Färbung titriert.

Diese Arbeitsweise ist vorzugsweise bei Gehalten von 1000–2000 mg Anilin/l Öl anzuwenden. Bei Gehalten über 2000 mg ist entsprechend weniger Produkt einzusetzen. Bei Gehalten unter 1000 mg wird die Fällung nicht quantitativ. In diesem Fall werden 100 mg Anilin (10 cm³ einer Lösung von 10 g Anilin + 120 cm³ n/1 H₂SO₄ in 1000 cm³) zusätzlich in den 100-cm³-Kolben pipettiert und dann, wie oben beschrieben, weiter gearbeitet. Vom Resultat sind dann 1000 mg Anilin/l Öl abzusetzen.

3.2 Die Versuchsreihen

3.2.1 Übersicht über die durchgeführten Versuche

Für alle Versuche wurde das gleiche Ausgangsprodukt verwendet: Trägeröl + 2% Anilin. An Katalysatoren wurden 8376- und 5058-Muster verschiedener Provenienz verwendet (Tonerde—WS₂—NiS bzw. reines WS₂).

Als variable Größen, von denen im Rahmen einer Reihe stets nur eine bzw. 2 in spezieller Koppelung variiert wurden, blieben damit T (Temperatur), P (Gesamtdruck), E (Durchsatz an flüssigem Einsatzprodukt in l/l/h) und G (Gasdurchsatz in m³/l/h) übrig. Als Standardgrößen, von denen aus variiert wurde, wurden festgelegt: P: 300 at; E: 0,25; G: 1,00. T wurde nicht generell festgelegt, sondern für jede einzelne Reihe wurde eine geeignete Temperatur gewählt.

Es wurden folgende Reihen durchgeführt:

Vers. Nr.	Kontakt	Variierte Größe	Bemerkungen
570b	8376	E u. G	G/E konstant
537a 570a	8376	T	—
611 619	5058	T	—
596	8376	P	damit veränderliche Partialdrucke und Verweilzeit
661	8376	P u. G	Produktpartialdruck u. Verweilzeit annähernd konstant
570c	8376	G	—
613	8376 Lu 44	—	Katalysatorenvergleich
618	8376 Me 53	—	

3.2.2 Zweck der Durchführung der einzelnen Versuchsreihen

In der Versuchsreihe 570b wurden T und P und die Konzentrationen der Rk.-Teilnehmer (Partialdrucke) konstant gehalten. Durch Änderung

der E- und G-Belastung in gleichem Sinn und Verhältnis sollte umgekehrt proportional die Verweilzeit geändert werden. Es wurde erwartet, daß der Abbau als Funktion der Verweilzeit möglicherweise eine einfache e-Funktion ist und so unter der Voraussetzung einer beliebigen Definition der Verweilzeit eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k berechnet werden kann.

Versuchsreihe 537a und 570a sollte als Endergebnis eine Abhängigkeit der nach 570b berechneten k -Werte von der Temperatur und damit Aktivierungsenergien nach ARRHENIUS liefern. Die Versuche 611 und 619 sollten Entsprechendes für 2 verschiedene 5058-Kontakte liefern.

In den Versuchsreihen 596 und 661 sollte aufgeklärt werden, ob und in welcher Weise der Anilinabbau vom H_2 -Druck abhängig ist.

In Versuchsreihe 570c wurden T, P und E konstant gehalten und nur G geändert. Ohne bestimmte erkenntnistheoretische Absicht sollten hier vorerst lediglich frühere Ergebnisse von der TTH-Hydrierung nachgeprüft werden.

Die Versuche 613 und 618 sollten schließlich zeigen, ob zwei vom TTH-Verfahren her als gut und schlecht bekannte, chemisch aber gleiche Katalysatoren auch durch die k -Werte des Anilinabbaus unterschieden werden können.

3.2.3 Die Art der Darstellung der Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse der einzelnen Reihen sind in den Tabellen 1—6 aufgeführt. Die Ergebnisse sollen in diesem Abschnitt nicht im einzelnen besprochen, sondern später versuchsreihen- bzw. problemweise diskutiert werden.

An dieser Stelle soll nur wahllos eine der Tabellen näher beleuchtet werden, um dadurch die allgemeine Versuchsführung zu charakterisieren. Dies soll am Beispiel der Tabelle 1 geschehen.

Im Tabellenkopf sind die während der Versuchsreihe unverändert gebliebenen Bedingungen genannt. In der Tabelle selbst sind fortlaufend Betriebstag, Meßgröße der variierten Arbeitsbedingung und Reaktionserfolg genannt, dieser als analytisches Ergebnis sowie als % Abbau ausgedrückt. Jede Versuchsreihe beginnt normalerweise mit dem Standardwert für die variierte Bedingung und endigt auch damit. Gegebenenfalls werden noch Perioden mit diesen Wert zwischengeschaltet. Die diesbezüglichen Versuchsergebnisse sollen vor allem darüber Aufschluß geben, wie groß die Streubreite der Werte unter gleichbleibenden Arbeitsbedingungen ist, und ob die Ergebnisse einen Gang, z. B. infolge allmählicher Abnahme der Katalysatoraktivität aufweisen. Ein solcher Gang müßte bei der Auswertung der Ergebnisse berücksichtigt werden.

Im vorliegenden Falle ergaben sich bei $E = 200 \text{ cm}^3/\text{h}$ folgende Werte des prozentualen Abbaus:

$$67,3/60,9/68,9/61,2,$$

d. h.: Innerhalb der Versuchsperiode vom 20.—42. Betriebstag sind die Ergebnisse hinreichend reproduzierbar für die Auswertung. Ein nennenswerter „Gang“ der Ergebnisse ist nicht festzustellen.

An dieser Stelle sei noch bemerkt, daß keine Versuchsreihe mit neuem Kontakt direkt ausgeführt worden ist. Man hat dann nämlich stets einen sich über Wochen hinstreckenden Gang der Aktivitätsabnahme vorliegen. Entweder wurde mit Kontakten gearbeitet, die, oft im Großbetrieb, schon Monate in Betrieb waren, oder vor Beginn der Versuchsreihe wurde die Spitzenaktivität durch mehrtägigen Betrieb bei Temperaturen über 400°C erst gebrochen.

4. Diskussion der Versuchsergebnisse

4.1 Reproduzierbarkeit der einzelnen Analysenwerte

Bei den unter 4.6 behandelten Versuchsreihen (Tabelle 6) wurden sämtliche Versuchsbedingungen 7 Tage lang konstant gehalten. Dabei wurden in den beiden Reihen, die sich nur durch die Sorte des Katalysators unterscheiden, folgende Einzelwerte erhalten (Abbau in % vom Eingesetzten): Bl 613: 81,1, 86,3, 85,3, 78,1, 78,6, 77,7 und 76,5; Bl 618: 51,0, 56,8, 65,8, 65,2, 64,7 und 60,8.

Auf Grund dieser immerhin nicht unwesentlichen Streuung wurden in den jeweiligen Versuchsreihen mit Variation einer Bedingung für jeden einzelnen Bedingungswert mindestens zwei Ergebnispunkte bestimmt. Mit dieser Technik konnten durchaus brauchbare Ergebnisse erzielt werden.

In einem Falle (Tabelle 3) mußte eine Versuchsreihe infolge Apparaturdefekts in 2 Teilreihen durchgeführt werden. Die hierbei erhaltenen Einzelwerte als % Abbau sind:

Versuch	236° C	270° C	287° C	304° C	322° C
537 a	(29,0)	77,3	93,3		
	37,5	82,3	94,2		
570 a		76,5	93,8	98,95	99,77
		76,5	94,2	99,29	99,75

Die Zahlenwerte gestatten durchaus, die eine Reihe als Fortsetzung der anderen zu betrachten, auch wenn bei 270°C ein Wert etwas abweicht.

4.2 Die Abhängigkeit des Reaktionsausmaßes von der Verweilzeit und die Ermittlung einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k

Bei dieser Versuchsreihe (570 b) wurde mit Katalysator 8376 bei konstantem T ($13 \text{ mV} = 270^\circ \text{C}$) und P (300 at) sowie mit konstanter Mischung Öl:Gas = 1:34 Mol gearbeitet. Lediglich die Menge der pro Zeiteinheit durch den Reaktionsraum gehenden Mischung wurde verändert. Die Ergebnisse finden sich auf Tabelle 1. Vorerst soll angenommen werden, daß alles Öl ideal vergast ist und daß der Gasmischung 600 cm^3 freier Raum zur Verfügung steht einschließlich der zugänglichen Porenräume des Katalysators, in denen gleichfalls ideale Bedingungen herrschen sollen. Dann ergeben sich für die eingestellten Bedingungen folgende Verweilzeiten:

cm Öl/h	eingestellte Bedingungen		Verweilzeit im Kat.-Raum sec
	l Gas/h	Mole Öl + Gas/h ³)	
50	200	8,6	1700
100	400	17,2	850
200	800	34,3	425
400	1600	68,6	212

Es ist sicher, daß obige Voraussetzungen nicht zutreffen. Die Verweilzeitwerte werden also numerisch nicht richtig sein. Ihre Abhängigkeit von den eingestellten Bedingungen wird aber gleichen Charakter haben

Tabelle 1

Versuchsreihe 570b. Abhängigkeit des Anilinabbaus von der gleichzeitigen Variation von E und G bei konstantem G/E
 800 cm^3 Kontakt 8376; Druck 300 at; Temperatur $13 \text{ mV} = 270^\circ \text{C}$;
 4 m^3 Gas/l fl. Prod.; fl. Prod. = Trägeröl + 2% Anilin

Betr.-Tag	var. Größen		Ergebnis	
	E cm ³ /h	G l/h	mg Anilin/l	% Abbau
20.—21.	200	800	6205	67,3
22.—23.	100	400	3585	81,1
24.—25.	200	800	7420	60,9
26.—27.	400	1600	12100	36,4
28.—29.	200	800	—	—
30.—31.	50	200	1860	90,2
32.—34.	100	400	3660	80,7
35.—36.	200	800	5900	68,9
37.—38.	400	1600	12280	35,4
39.—42.	200	800	7370	61,2

³) $24 \text{ l Gas} = 1 \text{ Mol}$, $170 \text{ g Öl} = 1 \text{ Mol}$.

wie den der oben errechneten Werte, d. h. die Verweilzeiten bei den 4 eingestellten Bedingungen werden sich wie 8:4:2:1 verhalten. Auf Kurvenblatt 1 ist der Abbau als Funktion der Verweilzeit (ausgezogene Kurve), daneben eine ideale e-Funktion (Strichkurve) $C=C_0 e^{-kt}$ mit $k=0,02 \text{ sec}^{-1}$ aufgetragen.

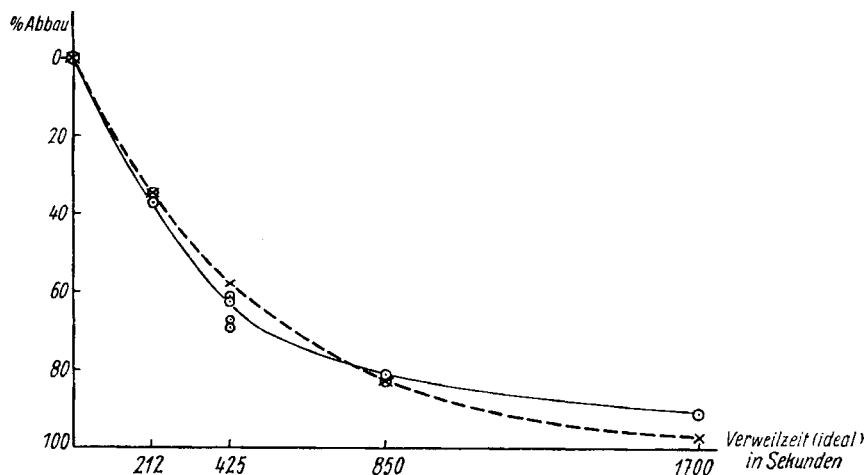


Abb. 1. Abhängigkeit des Anilinabbaus von der Verweilzeit. Katalysator 8376; 300 at; 270° C; 4 m³ Gas l Öl; Öldurchsatz E und Gasdurchsatz G proportional variiert. ○—○ empirische Einzelwerte, ×---× Funktion $c = c_0 e^{-kt}$ mit $k = 0,02 \text{ sek}^{-1}$

Aus dem empirisch gefundenen Abbauwerten errechnen sich k -Werte in sec^{-1} von 0,00210 (212 sec), 0,00247 (425 sec), 0,00195 (850 sec) und 0,00135 (1700 sec). In Anbetracht der Analysen- und Versuchsfehlergrenze kann die erhaltene Kurve der empirischen Werte als einfache e-Funktion angesehen werden.

4.3 Die Abhängigkeit des Reaktionsausmaßes von der Temperatur und die Ermittlung von ARRHENIUSschen Aktivierungsenergien

In den Versuchsreihen 537a und 570a (8376) sowie 611 und 619 (5058) wurde unter sonst gleichen Bedingungen des Druckes sowie des Durchsatzes der Reaktionspartner lediglich die Temperatur variiert. Die Ergebnisse befinden sich auf den Tabellen 2 (8376) und 3 (5058).

Unter Annahme des Vorliegens der Reaktionspartner im Kontakt-raum unter idealen Bedingungen wurden, ebenso wie im Abschnitt 4.2, Verweilzeiten t in sec errechnet. Diese bewegen sich im Rahmen einer Versuchsreihe nur maximal $\pm 9,5\%$ um einen Mittelwert. Aus diesen und den analytisch ermittelten Reaktionserfolgen wurden mit Hilfe

der Beziehung $C=C_0 e^{-kt}$ die Werte für k ermittelt (gleichfalls Tabellen 2 und 3).

Auf Abb. 2 sind die Werte von $\ln k$ gegen $1/T$ aufgetragen. Auf Grund der ARRHENIUSSCHEN Beziehung $k = a e^{-Q/RT}$ bzw. $d \ln k/d(1/T) = -Q/R$ (T in °Kelvin, $R=2$ cal) ist die Neigung der sich ergebenden Geraden ein Maß für die ARRHENIUSSCHE Aktivierungsenergie Q in g-Kalorien. Die Ergebnisse zeigen:

a) Die Aktivierungsenergie der Anilinabbaureaktion beträgt am 8376-Kontakt 18,2 kcal/Mol, an den beiden 5058-Kontakten jedoch 24,0 bzw. 24,8 kcal/Mol.

Der Unterschied zwischen den beiden 5058-Kontakten liegt innerhalb der Fehlergrenze. Der Unterschied zwischen 5058- und 8376-Kontakt ist sicherlich reell.

b) An beiden 5058-Kontakten ist im interessierenden Temperaturbereich (über 250°) die Reaktionsgeschwindigkeit jeweils größer als am 8376-Kontakt.

Tabelle 2

Versuchsreihen 537a und 570a. Abhängigkeit des Anilinabbaus von der Temperatur

800 cm³ Kontakt 8376; Druck 300 at.; E = 200 cm³/h Trägeröl + 2% Anilin;
G = 800 l/h Gas

Betr.-Tag	var. Größe		Ergebnis			% Abbau	k-Werte der Reaktionsgeschwindigkeit ⁵⁾
	T mV	T °C	mg Anilin/l Einzelwerte	Durchschnitt			
VR 537 a							
37.—38.	19	374	80, 110	95 ⁴⁾	99,5 ⁴⁾	—	
39.—40.	10	218	9300, 15440	—	—	—	
41.—42.	6	149	12100, 14300	—	—	—	
43.—44.	11	236	(13400) 11800	11800	37,6	0,00104	
45.—46.	13	270	4300, 3350	3825	79,7	0,00378	
47.—48.	14	287	1260, 1090	1175	93,8	0,00675	
48.—49.	15	304	320, 430	375 ⁴⁾	98,0 ⁴⁾	—	
50.—51.	16	322	360, 340	350 ⁴⁾	98,2 ⁴⁾	—	
VR 570 a							
5.—7.	13	270	4460, 4460	4460	76,5	0,00341	
8.—10.	14	287	1170, 1100	1135	94,0	0,00681	
11.—12.	15	304	199, 135	167	99,12	0,0118	
13.—14.	16	322	42, 48	45	99,76	0,0156	
15.—16.	17	340	0, 16	8(?)	99,96	0,0208	
17.—18.	13	270	5570, 6840	(6200)	(67,4)	—	

⁴⁾ Analytik für Werte unter 500 mg Anilin/l war erst bei Versuchsreihe 570 geklärt.

⁵⁾ Unter der Annahme völliger Verdampfung der Reaktionspartner unter idealen Verhältnissen errechnet.

Tabelle 3

Versuchsreihen 611 und 619. Abhängigkeit des Anilinabbaus an Kontakt 5058 von der Temperatur

800 cm³ Kontakt 5058; Druck 300 at

E = 200 cm³/h Trägeröl + 2% Anilin; G = 800 l/h Gas

Betr.-Tag	var. Größe		Ergebnis		k-Werte der Reaktionsgeschwindigkeit ³⁾
	T mV	T °C	mg Anilin/l	% Abbau	
	VR 611		Kontakt 5058	Ka 6 V 29	
8.—9.	10	218	8650	54,4	0,00167
10.—12.	11	236	1830	90,4	0,00516
13.—14.	12	253	400	97,9	0,00880
	VR 619		Kontakt 5058	Ka 1 V 40	
6.—8.	10	218	12600	33,6	0,00087
9.—10.	11	236	6880	63,8	0,00224
11.—12.	12	253	2000	89,5	0,00513
13.—14.	13	270	340	98,2	0,00944
15.—16.	10	218	9500(?)	50,0(?)	—
17.—18.	11	236	6050	68,1	—

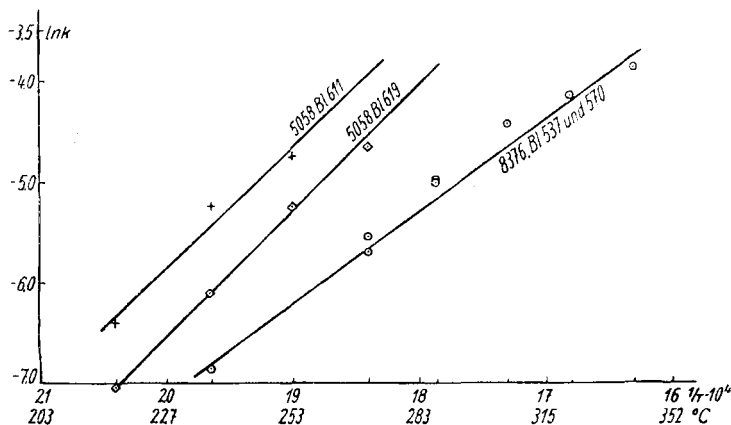


Abb. 2. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k beim hydrierenden Anilinabbau an 3 verschiedenen Katalysatoren

Diese beiden Befunde sind nach RIENÄCKER⁶⁾ wohl so zu deuten, daß beim 5058 die Zahl der in diesem Temperaturbereich reaktionswirksamen (aktiven) Zentren pro Volumeneinheit höher ist als beim 8376, daß aber beim 8376 diese Zentren von besserer Qualität sind als beim 5058.

Dies gibt Hinweise für die Suche nach verbesserten Kontakten für Hochdruckhydrierprozesse, speziell für solche, für die der Anilinabbau als Prototyp gelten kann.

⁶⁾ G. RIENÄCKER, Chem. Techn. 2, 3 (1950).

4.4 Der Einfluß des Druckes, speziell des Gas- oder H_2 -Partialdruckes, auf den Reaktionserfolg

In den Versuchsreihen 596a bei 270° C und 596b bei 253° C mit Kontakt 8376 wurde, wiederum ausgehend von den Standardbedingungen, lediglich der Druck zwischen 300 und 60 at variiert. In beiden Reihen ist der Reaktionserfolg nicht mal in 1. Potenz von der H_2 -Konzentration abhängig.

Erst bei Auswertung der Ergebnisse dieser Reihen wurde festgestellt, daß bei einer Änderung von P allein von den reaktionskinetisch wichtigen Größen P_E , P_G , Z und T sich P_E , P_G und Z ändern. Da dies eine Diskussion der Ergebnisse außerordentlich erschwert, wurde eine neue Versuchsreihe (661) angesetzt, bei der P ebenfalls von 300—60 at variiert wurde, aber G gleichfalls, und zwar in einer Weise, daß P_E und Z etwa konstant bleiben und von den genannten reaktionskinetisch wichtigen Größen sich nur P_G nennenswert ändert, und zwar etwa proportional zu P selbst. Auch hier wurden wieder 2 Reihen ausgeführt, 661a bei 270° C und 661b bei 244° C. Die Ergebnisse befinden sich in Tabelle 4 und Abb. 3.

Wie die Tabelle zeigt, ist innerhalb jeder Reihe der Produktpartialdruck P_E auf etwa $\pm 3\%$, die Verweilzeit Z auf $\pm 5\%$ konstant gehalten worden, beides ideal gerechnet.

Tabelle 4

Versuchsreihe 611. Abhängigkeit des Anilinabbaus vom Druck unter gleichzeitiger Änderung der Gasmenge, so daß P_E und Z etwa konstant bleiben
800 cm³ Kontakt 8376; E = 200 cm³/h Trägeröl + 2% Anilin
T: Reihe 611a: 13 mV = 270° C; Reihe 611b: 11,5 mV = 244° C

Betr.-Tag	var. Größen					Ergebnis	
	primär P at	G l/h	sekundär ⁷⁾ P_G at P_E at Z sec			mg Anilin/l	% Abbau
Reihe 611 a							
6.—8.	300	800	291,4	8,6	425	9850	48,1
9.—12.	135	350	126,5	8,5	420	11500	39,4
13.—15.	60	130	50,8	9,2	385	11660	38,6
16.—18.	135	350	126,5	8,5	420	11300	40,4
19.—21.	300	800	291,4	8,6	425	9600	49,4
Reihe 611 b							
22.—24.	300	800	291,4	8,6	445	15200	20,0
25.—26.	135	350	126,5	8,5	441	15770	17,1
27.—29.	60	130	50,8	9,2	404	16370	13,9
30.—32.	300	800	291,4	8,6	445	15520	18,3

⁷⁾ Ideal gerechnet mit 200 cm³ E = 0,98 Mol; 24 l Gas = 1 Mol; 600 cm³ freier Reaktionsraum.

Der Gaspartialdruck P_G hingegen ist in den recht weiten Grenzen 51—291 at, der H_2 -Partialdruck (80% von P_G) von etwa 41—233 at variiert worden.

Der Einfluß der Änderung des Gas- oder H_2 -Partialdruckes ist überraschend gering und entspricht bei weitem nicht einem Eingehen der H_2 -Konzentration in 1. Potenz in die Reaktionsgleichung des Anilinabbaus (vgl. Abb. 3).

Wenn z. B. bei 244° C bei 60 at 14% Anilin abgebaut werden, so sollten, falls die H_2 -Konzentration in 1. Potenz die Abbaugeschwindigkeit des Anilins bestimmt, bei 300 at etwa 53% Anilin abgebaut werden. Es werden bei 300 at aber nur 18—20% abgebaut.

Als Deutung verbleibt einstweilen nur, daß die H_2 -Konzentration keinen bzw. nur einen

geringen Einfluß auf den katalytischen Anilinabbau hat und daß als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für den Anilinabbau ein Vorbereitungs- oder Aktivierungsvorgang in der Anilinmolekel selbst angenommen werden muß. Der geringe, aber zweifelsohne reale Einfluß der H_2 -Konzentration mag so zu deuten sein, daß der Wasserstoff als H_2 oder eine damit im Gleichgewicht stehende Modifikation „aktivierte“ Anilinmolekeln abfängt und eine Rückreaktion derselben zum ursprünglichen Zustand verhindert.

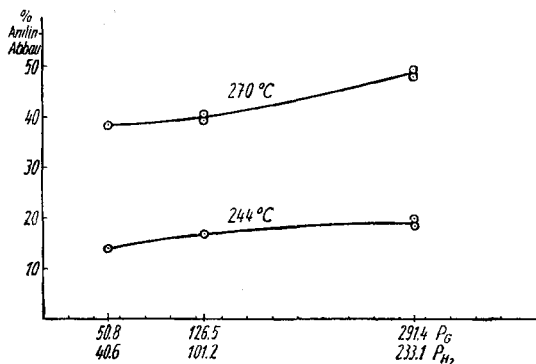


Abb. 3. Die Abhängigkeit des hydrierenden Anilinabbaus vom Gas- bzw. H_2 -Partialdruck bei konstanter Temperatur, Verweilzeit und konstantem Produktpartialdruck

4.5 Studie des Einflusses der Gasbeaufschlagung auf den Reaktionserfolg

In Versuchsreihe 570c wurde, ausgehend von den Standardbedingungen $P = 300$ at, $T = 270^\circ C$, $E = 200$ cm³ Öl/h und $G = 800$ l Gas/h lediglich die Größe G variiert. Die Ergebnisse befinden sich in Tabelle 5.

Im ganzen ist die Größe G dabei fast um den Faktor 10 variiert worden. Das Ergebnis ist ein verschwindend geringer, innerhalb der Versuchsfehlergrenze liegender Einfluß.

In der bereits zitierten Arbeit über die Kinetik des TTH-Verfahrens¹⁾ war ein ganz ähnliches Ergebnis gefunden worden.

Legt man der Diskussion wieder eine solche ideale Betrachtung zugrunde, wie es in den vorstehenden Abschnitten geschehen ist, so ergeben sich aus einer Änderung von G allein folgende sekundären Effekte: Da G (in Molen) stets viel größer als E ist, bewirkt ein Zuwachs an G

- a) einen fast proportionalen Abfall der Verweilzeit Z der Reaktionspartner im Kontaktraum,
- b) einen fast proportionalen Abfall des Produktpartialdruckes P_E .
- c) fast keine Änderung des Gaspartialdruckes P_G .

Grundsätzlich ist anzunehmen, daß eine Verkürzung der Verweilzeit ungünstig, eine Verminderung des Produktpartialdruckes gar nicht oder fördernd auf den prozentualen Reaktionsablauf wirken kann. Das „gar nicht“ beim Produktpartialdruck ist in unserem Fall naheliegender. Ist nämlich der k -bestimmende Schritt ein Vorgang innerhalb der Anilinkonzentration, was auf Grund der unter 4.4 diskutierten Versuchsergebnisse wahrscheinlich ist, so kann der prozentuale Abbau des Anilins nicht von der Anilinkonzentration und damit auch nicht von P_E abhängig sein. Dann müßte bei Konstanz von T und P_G und etwa proportionaler Änderung von Z und P_E der Einfluß der Z -Änderung fast alleinbestimmend sein.

Die Folge davon wäre eine Abnahme des Reaktionserfolges mit abnehmendem Z , d. h. mit zunehmender Gasmenge G . Gesichert ist nun aber durch die Ergebnisse der Versuchsreihe 570c und vieler anderer Untersuchungen, daß ein solcher Effekt nicht vorliegt.

Das unsichere Glied in den vorstehenden Überlegungen ist nun, daß die vorausgesetzten idealen Verhältnisse sicher nicht bestehen.

Das verwendete Trägeröl (und auch das Anilin) siedet bei Normaldruck im Bereich $200\text{--}250^\circ\text{C}$. Es hat ein mittleres Molgewicht von etwa 170 und enthält danach etwa 12 C-Atome pro Molekel. Sein Dampfdruck bei 270°C beträgt demnach nach R. SCHUMACHER⁸⁾ etwa 3,2 at. Unter Annahme völliger Verdampfung unter unseren Versuchsbedingungen würde aber der Ölpartialdruck bei 8 l Gas/cm³ Öl 4,3 at und bei 1 l Gas/cm³ Öl 31,5 at betragen. Es muß also stets ein Teil des Öles im Reaktionsraum flüssig vorliegen, was durch das vorliegende katalytische Kapillarsystem noch verstärkt wird.

Mit dem Vorhandensein der Reaktionspartner im Reaktionsraum in Form von 2 Phasen (der Katalysator soll als Teil der Apparatur angesehen werden) bestehen nun aber grundsätzlich andere Verhältnisse als bei Vorliegen einer Phase. Beide Phasen stehen miteinander im Phasen-

⁸⁾ R. SCHUMACHER, Arbeitsmappe für Mineralölingenieure, Arbeitsblatt D 2, Düsseldorf 1951.

gleichgewicht. Die Gasphase wird viel G und wenig E enthalten, bei 300 at Gesamtdruck wahrscheinlich nur 1 Mol-% E und 99 Mol-% G. Die flüssige Phase ist an G gesättigtes E, und der G-Gehalt dieser Phase wird im wesentlichen eine Funktion von P und T sein. Das Ausmaß der Phasen wird hingegen neben P und T von dem Verhältnis der kontinuierlich dem Reaktionsraum zugeführten G- und E-Mengen abhängen. Schließlich werden die beiden Phasen den Reaktionsraum nicht mit gleicher Geschwindigkeit durchströmen, sondern die G-reiche Gasphase wird schneller durchwandern als die E-reiche Flüssigphase. Damit werden E und G verschiedene mittlere Verweilzeiten im Reaktionsraum haben, und zwar E eine viel längere als G. Bei Vorliegen von E überwiegend in der Flüssigphase und von G überwiegend in der Gasphase wird die Verweilzeit von E wenig von der Menge G und die Verweilzeit von G wenig von der Menge E beeinflusst.

Bei Vorliegen solcher physikalischer Zustände im Reaktionsraum ist folgende Deutung der auf Tabelle 5 mitgeteilten analytischen Befunde möglich:

Die überwiegende Menge des Anilins befindet sich im Reaktionsraum in der flüssigen Phase. Zudem bedeckt die flüssige Phase alle Katalysatoroberflächen. Die Abbaureaktion des Anilins geht also in einer flüssigen Phase vor sich. Diese hat einen Gehalt an H_2 , der vor allem von der Temperatur und vom H_2 -Partialdruck (und damit etwa proportional vom Gesamtdruck) der Gasphase, aber nicht von der Strömungsgeschwindigkeit und damit auch nicht vom Verhältnis der dem Reaktionsraum zugeführten G- und E-Mengen abhängt. Dieses entspricht nun auch dem tatsächlichen Versuchergebnis (Tabelle 5).

Es ist nun noch zu erörtern, inwieweit diese 2-Phasentheorie mit den unter 4.1 bis 4.4 erhaltenen Ergebnissen der Auswertung der Versuchsergebnisse vereinbar ist.

Die Reproduzierbarkeit (4.1) der Ergebnisse braucht natürlich nicht erneut diskutiert zu werden.

Hinsichtlich der Abhängigkeit des Anilinabbaus von der Verweilzeit (4.2) ergeben sich gleichfalls keine Schwierigkeiten. War vorher die Verweilzeit von G gleich der von E und umgekehrt proportional der Menge $(G + E)$ in Molen, so ist jetzt eine Verweilzeit einzusetzen, die zwar grundsätzlich nicht bekannt, aber doch im wesentlichen proportional zu E und damit (gleichbleibendes Verhältnis G/E) auch wieder proportional $(G + E)$ in Molen ist. Es ist also lediglich die Abszisse in Abb. 1 mit einem anderen, allerdings unbekanntem Maßstab zu versehen. Die Berechnung von absoluten k-Werten ist damit natürlich nicht mehr möglich.

Hinsichtlich der Abhängigkeit des Anilinabbaus von der Temperatur (4.3) sind die Verhältnisse etwas verwickelter. Es ist jetzt schwer zu sagen, ob die errechneten Aktivierungsenergien echte Aktivierungsenergien sind. Die typischen Unterschiede zwischen den Katalysatoren 8376 und 5058 bleiben aber erhalten, besonders wenn man das gleiche Temperaturgebiet, z. B. 236—270°, der Beurteilung zugrunde legt.

Hinsichtlich der Abhängigkeit des Anilinabbaus vom Druck, speziell vom H_2 -Partialdruck (4.4) in der Gasphase, ergibt sich: Der Durchsatz von E in cm^3/h ist konstant gehalten worden, so daß auch die Verweilzeit Z_E etwa konstant ist. Der Durchsatz von G in l/h unter Normaldruck ist etwa proportional P gehalten worden, so daß der Durchsatz an G in l/h unter Betriebsdruck gleichfalls etwa konstant gehalten worden ist und damit auch die Gasverweilzeit Z_G . Über weiten Bereich ist aber der H_2 -Partialdruck variiert worden. Diesem Druck etwa proportional muß aber auch die H_2 -Konzentration in der flüssigen Phase sein. Die Versuchsergebnisse besagen nun ziemlich deutlich, daß der Abbau des Anilins nur sehr wenig, bei weitem nicht mal in erster Potenz, von der Konzentration des H_2 in der Gasphase abhängig ist. Von dieser Konzentration muß aber der Gehalt der flüssigen Phase an H_2 sowie, bei Verbrauch von H_2 in der flüssigen Phase, auch die Nachlieferung von H_2 abhängig sein. Daraus ist zu schließen, daß auch die Konzentration an H_2

in der flüssigen Phase nicht oder nur wenig bestimmend für die Abbaugeschwindigkeit des Anilins ist und die unter 4.4 gezogenen Schlußfolgerungen aufrechterhalten werden können.

Tabelle 5
Versuchsreihe 570c. Abhängigkeit des Anilinabbaus bei Variation der Gasmenge G. 800 cm^3 Kontakt 8376; Druck 300 at; Temperatur 13 mV = 270° C; E = 200 cm^3/h Trägeröl + 2% Anilin

Betr.-Tag	var. Größe		Ergebnis	
	G l/h	G/E l/ cm^3	mg Anilin/l	% Abbau
39.—42.	800	4,0	7370	61,2
43.—45.	200	1,0	7620	59,9
46.—48.	1600	8,0	7060	62,8
49.—50.	800	4,0	7180	62,2

Die 2-Phasentheorie ist also mit keinem der erhaltenen Versuchsergebnisse unvereinbar. Sie kann deshalb einstweilen als Hypothese aufrechterhalten werden. Im Hydrierwerk Zeit

ist inzwischen schon mit Vorbereitungen zu speziellen Untersuchungen über die Feststellung des physikalischen Zustandes der Reaktionsmischung unter den Bedingungen der kontinuierlichen Hochdruckreaktion begonnen worden.

4.6 Prüfung zweier 8376-Katalysatoren mit bekannt unterschiedlicher Aktivität im TTH-Verfahren

Die Prüfung von Katalysatoren für das TTH-Verfahren der Hydrierung von Braunkohlenteeren wird im Hydrierwerk Zeitz im Kleinversuch in genormten TTH-Versuchen durchgeführt. Jahrelange Praxis hat die ausgezeichnete Brauchbarkeit dieses Prüfverfahrens bestätigt.

Es bestand jedoch stets der Wunsch, diese Prüfung durch eine einfachere Testreaktion zu ersetzen. Im Rahmen der vorliegenden Studien wurden hier 2 Anilinabbauversuche mit 2 verschiedenen Katalysatoren unter den Standardbedingungen bei 270° C durchgeführt. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse des Anilinabbaus und des TTH-Verhaltens im Kleinversuch von beiden Katalysatoren angeführt.

Nach der kleintechnischen TTH-Prüfung hydriert der 8376 Me 53 auf wesentlich schlechtere Farbe als der 8376 Lu 44. Des weiteren bringt er den AP von 33 nur auf 49,8 gegenüber 54,1° C hoch und läßt etwa 1,0% Phenole unhydriert gegenüber 0,3% beim 8376 Lu 44.

Tabelle 6
Versuchsreihen 613 und 618. Abhängigkeit des Anilinabbaus an 8376 von der Katalysatorqualität
800 cm³ Kontakt 8376; Druck 300 at; Temperatur 13 mV = 270° C;
E = 200 cm³/h Trägeröl + 2 % Anilin; G = 800 l/h Gas

Betr.-Tag	Kontakt 8376 L 44		Kontakt 8376 M 53	
	mg Anilin/l	% Abbau	mg Anilin/l	% Abbau
5.	3600	81,1	—	—
6.	2600	86,3	9300	51,0
7.	2800	85,3	8200	56,8
8.	4160	78,1	6500	65,8
9.	4050	78,6	6600	65,2
10.	4240	77,7	6700	64,7
11.	4460	76,5	7450	60,8
Durchschnitt		80,5		60,7
entspr. K(sec ⁻¹)		0,0038		0,0022

Im Anilinabbautest wurde festgestellt, daß er auch Anilin nur mit etwa der halben Geschwindigkeit abbaut wie der 8376 Lu 44.

Der Anilinabbautest erscheint danach durchaus geeignet zur Beurteilung von Hochdruckhydrierkatalysatoren. Versuche mit anderen chemischen Individuen sind noch vorgesehen.

Ergebnis der TTH-Prüfung der beiden Katalysatoren
300 at; 357° C; 0,375 l Teer/l/h; 2,7 m³ Gas/l Teer

Kontakt	8376 Lu 44	8376 Me 53
Abstreifer-Farbe	0,9	1,8
Anilinpunkt des Mittelöls	54,1	49,8
Phenolgehalt des Mittelöls	0,29	1,01

Zeitz, VEB Hydrierwerk.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Dezember 1955.