

## Zur Kinetik der Kontakteliminierung von Chlorwasserstoff aus Äthylchlorid im Strömungsreaktor\*

Von

A. Heinzelmann, R. Letterer und H. Noller

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München,  
D-8 München 2,

und dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule,  
A-1060 Wien

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 27. März 1971)

### *Kinetics of the Catalytic Dehydrochlorination of Ethyl Chloride in a Flow Reactor*

The kinetics of the catalytic elimination  $C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$  over  $MgSO_4$  and  $Al_2O_3$  was studied at pressures between 2 and 35 torr and in the temperature range 280° to 430° C. A flow apparatus was used with He as carrier gas. Influences of diffusion and back reaction were avoided. At a given initial pressure the reaction obeys a first order kinetic law over the whole conversion. However, the rate constant decreases with increasing initial pressure. This is interpreted with a *Langmuir* type adsorption. The specific activity of  $MgSO_4$  (activation energy 28 kcal/mol) is roughly 1000 times higher than that of  $Al_2O_3$  (activation energy 21 kcal/mol). This is due to a higher frequency factor of  $MgSO_4$ .

Mit einer Strömungsapparatur wurde die Kinetik der katalytischen Eliminierung  $C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$  an  $MgSO_4$  und  $Al_2O_3$  zwischen 280 und 430° C und bei Drucken zwischen 2 und 35 Torr mit Helium als Trägergas untersucht. Störungen durch Diffusion sowie die Rückreaktion wurden dabei weitgehend ausgeschaltet.

Durch Variation der Verweilzeit bei konstantem Anfangsdruck kann gezeigt werden, daß die Reaktion über den ganzen Umsatz nach erster Ordnung verläuft. Die Geschwindigkeitskonstante nimmt jedoch mit steigendem Anfangsdruck ab. Vorliegen einer Adsorption vom *Langmuir*typ erklärt dieses Verhalten.

Die spezifische Aktivität von  $MgSO_4$  (Aktivierungsenergie 28 kcal/Mol) ist rund 1000mal höher als die von  $Al_2O_3$  (Aktivierungsenergie 21 kcal/Mol), was durch den höheren Häufigkeitsfaktor von  $MgSO_4$  bedingt ist.

---

\* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

## Einleitung

Die Kinetik wurde lange Zeit und wird häufig auch heute noch als die Grundlage mechanistischer Überlegungen angesehen. Bei der Eliminierung in flüssiger Phase gilt erste Ordnung nach dem Reaktanten, nullte nach der Base als Kriterium für einen E1-Mechanismus, zweite Ordnung — d. h. jeweils erste nach Reaktant und Base — als Kriterium für einen E2-Mechanismus. Die moderne Experimentiertechnik, insbesondere die Gaschromatographie, hat jedoch weitere Möglichkeiten eröffnet, so daß die Kinetik im engeren Sinne heute eine Methode unter mehreren ist, was jedoch nicht heißt, daß sie unwichtig geworden wäre. So untersuchte man in den letzten Jahren zur Aufklärung mechanistischer Fragen bei Eliminierungsreaktionen mit Vorliebe die Produktverteilung<sup>1, 2</sup>. Die kinetischen Messungen liegen einige Jahre zurück<sup>3</sup>. Sie wurden mit statischen Apparaturen durchgeführt und ergaben stets erste Ordnung, mit der Einschränkung, daß bei höheren Umsätzen, beginnend bei etwa 50%, eine Abweichung nach kleineren Geschwindigkeiten (höherer Ordnung) hin festzustellen war. Auch für die Homogenreaktion in der Gasphase wurde erste Ordnung gefunden<sup>4</sup>.

Wenn die bisher gefundene Kinetik der ersten Ordnung richtig ist, dann muß es möglich sein, sie unter geeigneten Bedingungen über den ganzen Umsatz zu verifizieren. Gleichzeitig ist von Interesse zu wissen, ob Variation des Anfangsdrucks über einen größeren relativen Bereich die Geschwindigkeitskonstante verändern würde.

<sup>1</sup> P. Andréu, E. Bussmann, H. Noller und S. K. Sim, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. **66**, 739 (1962); P. Andréu, E. Schmitz und H. Noller, Angew. Chem. **76**, 184 (1964); Z. phys. Chem. [NF] **42**, 270 (1964); P. Andréu, M. Heunisch, E. Schmitz und H. Noller, Z. Naturforsch. **19 b**, 649 (1964); H. Noller, W. Löw und P. Andréu, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **68**, 663 (1964); Naturwiss. **51**, 211 (1964); P. Andréu, R. Letterer, W. Löw, H. Noller und E. Schmitz, Proc. 3rd Internat. Congr. Catalysis, Amsterdam (1964), S. 857. Amsterdam: North Holland Publ. Comp. 1965; H. Pines und C. N. Pillai, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2847 (1961).

<sup>2</sup> H. Noller, H. Hantsche und P. Andréu, Angew. Chem. **76**, 645 (1964); Internat. Edit. **3**, 584 (1964); J. Catalysis **4**, 354 (1965); O. Neufang, Dissertation, Universität München 1967; H. Noller, P. Andréu, E. Schmitz, S. Serain, O. Neufang und J. Girón, 4th Internat. Congr. Catalysis, Moskau 1968, Paper Nr. 81; H. Noller, P. Andréu und M. Hunger, Angew. Chem. **83**, 185 (1971); Internat. Edit. **10**, 172 (1971).

<sup>3</sup> H. G. Grimm und E. Schwamberger, Réunion intern. chim. phys. Paris, 1928, S. 214; G.-M. Schwab und A. Karatzas, J. Phys. Coll. Chem. **52**, 1053 (1948); E. Cremer und R. Baldt, Z. Naturforsch. **4 a**, 337 (1949); G.-M. Schwab und H. Noller, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. **58**, 762 (1954); H. Wolff, Dissertation, Universität München 1957; H. Noller und H. Wolff, Z. phys. Chem. [NF] **13**, 255 (1957); Mitteilungsblatt d. Chem. Ges. i. d. DDR, Sonderheft Katalyse (1959), 232.

<sup>4</sup> D. H. R. Barton, A. J. Head und R. J. Williams, J. Chem. Soc. **1951**, 2039.

Eine Strömungsapparatur schien für diese Zwecke besser geeignet als eine statische, weil es damit leichter möglich ist, störende Einflüsse der Diffusion<sup>5</sup> zu vermeiden — über die Bedingungen zur Unterdrückung der Längsdiffusion lagen zudem eigene Arbeiten<sup>6, 7</sup> vor — und weil die Gaschromatographie hier leichter zur Analyse herangezogen werden kann. Die Nachteile der Veränderung der Konzentration der Reaktionsteilnehmer entlang der erforderlichen langen Katalysatorzone sowie der Volumzunahme schienen demgegenüber weniger störend. Sie mußten rechnerisch überwunden werden.

## Experimenteller Teil

### 1. Strömungssystem

Von den drei Variablen: Anfangsdruck des Äthylchlorids, Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur, sollte jede unter Konstanzhaltung der beiden anderen über einen möglichst weiten Bereich variiert werden können. Abb. 1a stellt das Strömungssystem dar.

Der Reaktant (Äthylchlorid) befindet sich in einem Verdampfer, der aus einem Glaskolben *G* mit aufgesetztem Liebigkühler *L* besteht. Um eine konstante Verdampfungsgeschwindigkeit zu erzielen, werden Kolben und Kühler unabhängig voneinander mit zwei Umlaufthermostaten auf etwa 23 bzw. 14–17° C thermostatisiert. Zwischen der Verdampfung im Kolben und der partiellen Kondensation im Kühler stellt sich rasch ein stationärer Zustand ein.

Der Reaktant wird mit Hilfe des Kapillarensatzes *K*<sub>1</sub>, bestehend aus drei parallelen, beliebig kombinierbaren Kapillaren verschiedener Weite, dosiert (*H*<sub>1</sub> geschlossen); dahinter wird er dem Trägergas (He) zugemischt (0,3 bis 5 mol% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl). Das Gemisch strömt durch den Reaktor *R* mit dem Katalysator *K*, die „Schleife“ *S* des Gasprobengebers für den Gaschromatographen und das Seifenblasenrheometer *SM*.

Das Manometer *M*<sub>1</sub> zeigt den Druckabfall an den Kapillaren *K*<sub>1</sub>, *M*<sub>2</sub> den Druck am Kapillarenausgang (bezogen auf den Barometerstand) an. *M*<sub>3</sub> mißt den Druckabfall am Kapillarensatz *K*<sub>2</sub>, durch den das Trägergas eintritt. Der Durchsatz läßt sich durch den Feindruckminderer *V*<sub>1</sub> und durch verschiedene Kombinationen der Kapillaren *K*<sub>2</sub> in weiten Grenzen ändern.

Um die Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor zu variieren, ohne das Verhältnis He/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl zu verändern (konstanter Anfangsdruck des Reaktanten), wird durch das Nadelventil *V*<sub>2</sub> ein Teil des Gesamtstroms abgezweigt. Wenn ein größerer Teilstrom abgezweigt wird, verringert sich der Gesamtströmungswiderstand des Systems; der Druck am Reaktoreingang muß dann mit Hilfe des Nadelventils *V*<sub>3</sub> auf den ursprünglichen Wert eingestellt werden.

<sup>5</sup> G. Damköhler, Z. Elektrochem. **43**, 1 (1937).

<sup>6</sup> H. Kober, Dissertation, Universität München 1964; H. Noller, H. Kober und P. Andréu, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **68**, 209 (1964).

<sup>7</sup> H. Noller, P. Andréu und G.-M. Schwab, Z. physik. Chem. [NF] **36**, 179 (1963).

Die Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor konnte so um den Faktor 40 geändert werden.

Falls dies zur Überdeckung des gewünschten Umsatzbereiches nicht ausreichte, wurde der Trägergasstrom selbst und, durch Temperaturänderung am Verdampfer, die Zufuhr des  $C_2H_5Cl$  entsprechend verändert. Diese (wegen der erforderlichen Einstellung des ursprünglichen Mischungsverhältnisses) langwierige Prozedur wurde jedoch tunlichst vermieden.

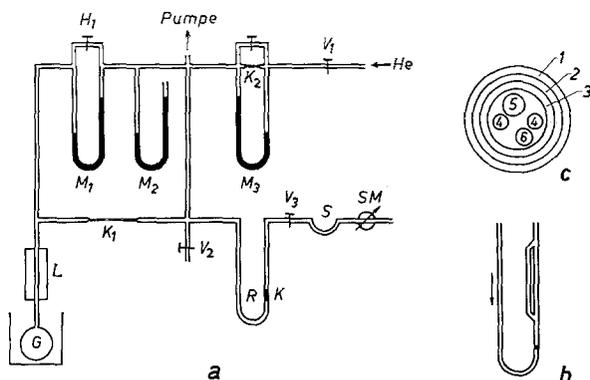


Abb. 1. a) Schema der Strömungsapparatur, b) Reaktor, c) Querschnitt durch den Reaktorofen: 1 Asbestmantel, 2 Heizwicklung, 3 Kupferrohr, 4 Reaktor, 5 Kontaktthermometer, 6 Thermoelement

## 2. Reaktor und Reaktorofen

Der Reaktor, ein Glasrohr vom Innendurchmesser 2,5 mm und der Länge 630 mm, hat die in Abb. 1 b skizzierte U-Form. Eine Fritte am unteren Ende des einen Schenkels trägt den pulverförmigen Katalysator (Höhe 10–160 mm). Das Gasgemisch strömt von unten her zu. Um ein Aufwirbeln und (teilweises) Fortblasen des Katalysators durch Druckstöße zu verhindern, wurde oberhalb der Reaktionszone zur Herabsetzung der Strömungsgeschwindigkeit eine Parallelleitung angeschmolzen. Beim Eintritt in die Reaktionszone hat das Gasgemisch die Temperatur des Ofens bereits erreicht.

Der Reaktor wurde mit einem zylinderförmigen Ofen beheizt (Abb. 1 c), bei dem die Innenwand des keramischen Wicklungsträgers mit Kupfer ausgekleidet wurde, wodurch der axiale Temperaturgradient in einem genügend großen Bereich praktisch Null wurde.

Die Temperatur wurde mit einem Kontaktthermometer geregelt ( $\Delta T$  im Reaktor  $< \pm 0,5^\circ C$ ).

## 3. Präparate

In dem als Eichsubstanz verwendeten Äthylen (Gerling, Holz & Co., Hanau) konnten gaschromatographisch keine Fremdanteile nachgewiesen werden.

Äthylchlorid (Dr. Henning, chem. rein; Chemische Fabrik Ernst Wedel, Mannheim-Neuostheim) wurde durch Destillation in den Verdampfer eingebracht und zeigte dann ebenfalls keine Verunreinigungen mehr.

Die Katalysatoren  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (p. a., Riedel de Haën) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (aktiv, sauer, für Chromatographie; Merck) wurden im Reaktor gesintert und getrocknet (3 Stdn. bei  $300^\circ \text{C}$ ). Um ein Zusammenbacken des Sintergutes zu vermeiden und ein schnelles Wegführen des Wassers zu erreichen, wurde während der Sinterzeit mit Trägergas gespült. Die spezif. Oberflächen und die Dichten der Katalysatoren (gemessen mit dem Oberflächenmeßgerät „Areatron“ der Firma Leybold-Heraeus) betragen:

$$\begin{array}{l} \text{MgSO}_4 \quad 4,08 \text{ m}^2/\text{g} \pm 8\% \text{ bzw. } 2,66 \text{ g/cm}^3 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 \quad 71,0 \text{ m}^2/\text{g} \pm 4\% \text{ bzw. } 3,90 \text{ g/cm}^3 \end{array}$$

#### 4. Analyse

Vom Gasgemisch wurden mittels des Gasprobengebers *S* auf 0,5% reproduzierbare Proben dem Gaschromatographen (Fraktometer 116 E von Perkin-Elmer, Wärmeleitfähigkeitsdetektor) zugeführt.

Arbeitsbedingungen: Säule  $200 \times 0,6 \text{ cm}$ ; 30% Apiezon L auf C 22 Firebrick 42/60, Beckman Instruments;  $80^\circ \text{C}$ ; Trägergas 130 ml He/Min.

Die Chromatogramme bestehen jeweils aus 2 Peaks. Der erste, schmälere rührt vom Äthylen, der zweite, breitere vom Äthylchlorid her. HCl wird in der Säule zurückgehalten.

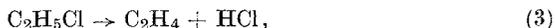
Die Auswertung erfolgt nach der „Höhenmethode“. Die Voraussetzungen, an die diese nach *Kaiser*<sup>8</sup> gebunden ist, waren gegeben. Die Partialdrücke  $p$  von Äthylchlorid ( $\bar{A}C$ ) und Äthylen ( $\bar{A}$ ) sind hier (linearer Bereich des Trennsystems) der Peakhöhe  $h$  proportional (Proportionalitätsfaktor  $f$ ):

$$p_{\bar{A}C} = f_{\bar{A}C} h_{\bar{A}C}; \quad p_{\bar{A}} = f_{\bar{A}} h_{\bar{A}}. \quad (1)$$

Die Faktoren  $f_{\bar{A}C}$  und  $f_{\bar{A}}$  sind von Volumen und Temperatur der Probengeberschleife abhängig und müssen stets auf gleiche Bedingungen reduziert werden. Dann gilt:

$$f_{\bar{A}C}/f_{\bar{A}} = f. \quad (2)$$

Zur Bestimmung des relativen Umsatzes genügt die Kenntnis von  $f$ . Entsprechend der Reaktionsgleichung



und da am Reaktoreingang nur Äthylchlorid vorliegt (Anfangsdruck  ${}_0p_{\bar{A}C}$ ) ist

$$p_{\text{HCl}} = p_{\bar{A}} \text{ und } p_{\bar{A}C} + p_{\bar{A}} = {}_0p_{\bar{A}C}. \quad (4)$$

Somit ist der relative Umsatz

$$\varepsilon = \frac{f_{\bar{A}} h_{\bar{A}}}{f_{\bar{A}C} h_{\bar{A}C} + f_{\bar{A}} h_{\bar{A}}} = \frac{h_{\bar{A}}}{f h_{\bar{A}C} + h_{\bar{A}}}. \quad (5)$$

Der relative Eichfaktor  $f$  könnte zwar durch eine experimentelle Bestimmung der absoluten Eichfaktoren  $f_{\bar{A}C}$  und  $f_{\bar{A}}$  erhalten werden. Die Messungen von  $f_{\bar{A}C}$  erwiesen sich jedoch als nicht reproduzierbar — vermutlich verhält sich Äthylchlorid bei Zimmertemp. noch nicht hinreichend ideal —, so daß ein

<sup>8</sup> R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase IV, BI Hochschultaschenbücher **92/92a**, 106 (1965).

anderer Weg eingeschlagen werden mußte. Er führte zu einem sehr gut reproduzierbaren Ergebnis, lieferte gleichzeitig ein Kriterium für das einwandfreie Funktionieren des Strömungssystems und gestattete, die Eichung unter den tatsächlichen Versuchsbedingungen durchzuführen.

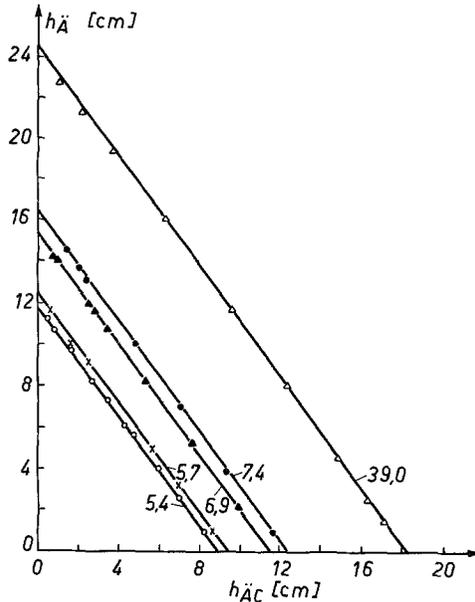


Abb. 2. Relativer Eichfaktor  $f$ , Parameter  ${}_0p_{\bar{A}C}$  (Torr)

Man ließ ein Gemisch aus Trägergas (He) und Reaktant ( $\bar{A}C$ ) von beliebiger, jedoch konstanter Zusammensetzung über den Katalysator strömen, dessen Temp. man mehrmals änderte, so daß sich für  $\varepsilon$  verschiedene Werte ergaben. Die Temp. mußten sich weder konstant einstellen, noch brauchten sie bekannt zu sein. Auftragung der Höhen  $h_{\bar{A}C}$ ,  $h_{\bar{A}}$  zusammengehörender Peaks gegeneinander (Abb. 2) ergab eine Gerade, deren Steigung — bis auf das Vorzeichen — dem relativen Eichfaktor  $f$  gleich war.

Da wegen der großen Menge an Trägergas die Reaktion als raumbeständig behandelt werden kann, ist

$$p_{\bar{A}C} + p_{\bar{A}} = {}_0p_{\bar{A}C} = \text{const.} \quad (6)$$

und

$$h_{\bar{A}} = -f \cdot h_{\bar{A}C} + \text{const.} \quad (7)$$

Der korrekte Ausdruck unter Berücksichtigung der Volumzunahme würde lauten:

$$p_{\bar{A}C} + p_{\bar{A}} = {}_0p_{\bar{A}C} [1 + (\varepsilon {}_0p_{\bar{A}C}/p_g)] \quad (8)$$

( $p_g$  = Atmosphärendruck).

Die Abweichungen sind jedoch auch im ungünstigsten Fall (hoher Gehalt an  $C_2H_5Cl$ , hoher Umsatz) nicht größer als 3%. Darum wurde bei der Eichung

mit Gl. (7) gerechnet. Die Eichgeraden in Abb. 2 zeigen, daß dies zulässig ist. Sie zeigen außerdem, daß das Trennsystem im linearen Bereich arbeitet, weil andernfalls  $f$  von  ${}_0p_{\bar{A}C}$  abhängig wäre, d. h. die Geraden nicht untereinander parallel wären. Weiter lassen sie erkennen, daß der Strömungsteil der Apparatur zufriedenstellend funktionierte, denn Gerade können sich nur dann ergeben, wenn während einer Eichmessung  ${}_0p_{\bar{A}C}$  hinreichend konstant ist.

Da eine Bestimmung des Anfangsdrucks des Reaktanten aus dem Gesamtdruck (Atmosphärendruck) und dem Mischungsverhältnis Reaktant/Trägergas mit Hilfe des Seifenblasenrheometers nicht möglich war — der Durchsatz ( $C_2H_5Cl$ ) ist zu gering (etwa 1 ml/Min.), und der Dampf löst sich in der Seifenlösung —, haben wir den Anfangsdruck des Reaktanten chromatographisch, d. h. aus den zur Umsatzbestimmung aufgenommenen Fraktoogrammen, ermittelt.

Löst man Gl. (8) nach  ${}_0p_{\bar{A}C}$  auf, so ergibt sich

$${}_0p_{\bar{A}C} = \frac{p_{\bar{A}C} + p_{\bar{A}}}{1 - \varepsilon (p_{\bar{A}C} + p_{\bar{A}}) / p_g}, \quad (9)$$

und nach Umrechnung mit Gl. (1), (2) und (5) erhält man

$${}_0p_{\bar{A}C} = \frac{f_{\bar{A}} (f \cdot h_{\bar{A}C} + h_{\bar{A}})}{1 - f_{\bar{A}} \cdot h_{\bar{A}} / p_g}. \quad (10)$$

${}_0p_{\bar{A}C}$  kann demnach aus den Peakhöhen berechnet werden, wenn der absolute Eichfaktor  $f_{\bar{A}}$  für Äthylen bekannt ist. Zur Bestimmung von  $f_{\bar{A}}$  wurde  $h_{\bar{A}}$  für Äthylenproben verschiedenen, bekannten Volumens gemessen (Schleifen verschiedenen Volumens am Gasprobengeber). Es gilt nach Gl. (1):

$$f_{\bar{A}} = p_{\bar{A}} / h_{\bar{A}} = p_g / h_{\bar{A}} \quad (11)$$

(da bei der Eichmessung  $p_{\bar{A}} = p_g = \text{Atmosphärendruck}$ ).

Eichung und Messung sind unter gleichen Bedingungen durchzuführen bzw. entsprechend umzurechnen.

### Ergebnisse und Auswertung

Da heterogen katalysierte Reaktionen an der Oberfläche des Katalysators ablaufen, ist es zweckmäßig, die Reaktionsgeschwindigkeit auf diese Oberfläche zu beziehen<sup>9</sup>:

$$r_{iS} = \left| \frac{1}{S} \cdot \frac{dn_i}{dt} \right| \quad (12)$$

( $r_{iS}$  = Reaktionsgeschwindigkeit des  $i$ -ten Reaktionsteilnehmers,  $S$  = Gesamtoberfläche des Katalysators. Die Absolutstriche bedeuten hier und im folgenden, daß es sich um entstehende oder verschwindende Stoffe handeln kann, während immer  $r_{iS} \geq 0$  sein soll.)

<sup>9</sup> G. Damköhler, Der Chemie-Ingenieur (A. Eucken, A. und M. Jakob, Hrsg.), Bd. III/1, S. 414. Leipzig: 1937.

Läuft die Reaktion in einem Durchflußreaktor mit konstantem freiem Querschnitt — d. i. vom Katalysator nicht versperrtem Anteil des Reaktorquerschnittes —, so gilt

$$r_{iS} = \left| \frac{dF_i}{dS} \right|. \quad (13)$$

$dS$  ist die Oberfläche des im Volumelement  $dV = q dx$  enthaltenen Katalysators ( $q$  = Querschnitt des Reaktors,  $x$  = Koordinate entlang des Reaktors),  $F_i$  die Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsteilnehmers  $i$  bei  $x$ .

Folgende Voraussetzungen sollen erfüllt sein<sup>9, 10</sup>:

1. Der Querschnitt des Reaktors ist beiderseits über die eigentliche Reaktionszone hinaus konstant und kreisförmig.

2. Der Temperaturgradient ist beiderseits über die Reaktionszone hinaus Null.

3. Der Katalysator ist gleichmäßig im Reaktionsraum verteilt.

4. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird nicht durch die Diffusion der Reaktionsteilnehmer beeinflusst.

Die Forderungen 1 mit 3 wurden beim Aufbau der Apparatur berücksichtigt. Punkt 4 wird Gegenstand der Diskussion sein.

Bezeichnen wir die Durchströmungsgeschwindigkeit des  $i$ -ten Reaktionsteilnehmers am Anfang der Reaktionszone ( $x = 0$ ) mit  ${}_0F_i$ , so gilt

$$\varepsilon_i = \frac{{}_0F_i - F_i}{{}_0F_i} \text{ bzw. } F_i = {}_0F_i \cdot (1 - \varepsilon_i). \quad (14)$$

Einsetzen in Gl. (13) ergibt

$$r_{iS} = \left| {}_0F_i \frac{d\varepsilon_i}{dS} \right| = \left| \frac{{}_0F_i}{S/L} \cdot \frac{d\varepsilon_i}{dx} \right|, \quad (15)$$

da wegen der gleichmäßigen Verteilung des Katalysators die Gesamtoberfläche  $S$  der Länge  $L$  der Reaktionszone proportional ist, so daß  $dS = (S/L) \cdot dx$  ist. Diese Formel kann direkt zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit verwendet werden, wenn man einen sog. Differentialreaktor benützt, d. h. einen Reaktor für sehr kleine Umsätze ( $\varepsilon_{iL}$  = Umwandlungsgrad des  $i$ -ten Reaktionsteilnehmers an der Stelle  $x = L$ , d. h. am Ende der Katalysatorzone):

$$\varepsilon_i \ll 1; \quad r_{iS} \approx \left| \frac{{}_0F_i}{S} \varepsilon_{iL} \right|.$$

<sup>10</sup> R. Brdička, Grundlagen der Physikalischen Chemie, S. 846. VEB Deutscher Verlag d. Wiss. 1965.

In unserem Fall des Integralreaktors ist  $r_{iS}$  eine Funktion von  $x$ , sofern die Reaktionsordnung von Null abweicht.

Gl. (15) muß dann integriert werden:

$$\frac{S}{L} \int_0^L dx = S = {}_0F_i \int_0^{\varepsilon_i L} \frac{d\varepsilon_i}{r_{iS}}. \quad (16)$$

Da zunächst die Kinetik der Reaktion nicht bekannt ist, sind plausible Ansätze für  $r_{iS}$  an Hand von Gl. (16) auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen.

Um bei jeder Messung möglichst den gesamten Umsatzbereich zu erfassen, mußten wir bei Temperaturen von mindestens 280° C arbeiten. Hier beträgt die Gleichgewichtskonstante (nach *Howlett*<sup>11</sup>)

$$K_p = \frac{\varepsilon^2}{1 - \varepsilon} {}_0p_{AC} = 748,9 \text{ Torr}. \quad (17)$$

Dies ergibt für  ${}_0p_{AC} = 40$  Torr einen Umwandlungsgrad  $\varepsilon = 0,95$ . Weil die Reaktion endotherm ist, nimmt  $K_p$  mit der Temperatur zu. Die Rückreaktion darf somit außer acht gelassen werden.

Die Integration von Gl. (16) wurde mit dem Ansatz erster Ordnung

$$r_{iS} = k' p_{AC} \quad (18)$$

durchgeführt.

$$S = {}_0F_{AC} \int_0^{\varepsilon_i L} \frac{d\varepsilon_{AC}}{k' p_{AC}} \quad (19)$$

$p_{AC}$  ändert sich entlang der Katalysatorzone in Abhängigkeit von  $\varepsilon_{AC}$ :

$$p_{AC} = {}_0p_{AC} (1 - \varepsilon) \frac{p_g + \Delta p}{p_g + \Delta p + \varepsilon {}_0p_{AC}} \cdot \frac{p'_g}{p_g + \Delta p} \quad (20)$$

( $p'_g$  = laufender Gesamtdruck entlang der Katalysatorzone,  $\Delta p$  = Druckunterschied zwischen Anfang und Ende der Katalysatorzone.)

Aus drei Gründen nimmt  $p_{AC}$  entlang der Reaktions-(Katalysator-)zone ab:

1. Äthylchlorid-Molekeln verschwinden. Der Faktor  $(1 - \varepsilon)$  ergibt sich aus der Stöchiometrie der Reaktion.

2. Die Reaktion ist nicht raumbeständig. Aus ihrer Stöchiometrie und der Gasgleichung ergibt sich als relative Volumzunahme  $(p_g + \Delta p + \varepsilon {}_0p_{AC}) / (p_g + \Delta p)$ .

<sup>11</sup> K. E. Howlett, J. Chem. Soc. **1951**, 1409; **1955**, 1784.

3. Der Gesamtdruck nimmt entlang der Reaktionszone von  $p_g + \Delta p$  (Katalysatoranfang) auf  $p_g$  (Katalysatorende) ab, so daß die Teildrücke überall kleiner sind, als sie es ohne den Druckabfall wären. Der Faktor  $p_g'/(p_g + \Delta p)$  folgt aus der Gasgleichung und dem Gesetz von der Addition der Teildrücke.

Aus Gl. (19) und (20) erhält man:

$$\frac{{}_0p_{\dot{A}C} Sk'}{{}_0F_{\dot{A}C}} = \int_0^{\varepsilon_L} \frac{p_g + \Delta p + \varepsilon {}_0p_{\dot{A}C}}{(1 - \varepsilon) p_g'} d\varepsilon \quad (21)$$

und daraus mit dem verallgemeinerten ersten Mittelwertsatz der Integralrechnung (da nicht bekannt ist, wie  $p_g'$  von  $\varepsilon$  abhängt):

$$\frac{{}_0p_{\dot{A}C} Sk'}{{}_0F_{\dot{A}C}} = \frac{1}{p_g'} \int_0^{\varepsilon_L} \frac{p_g + \Delta p + \varepsilon {}_0p_{\dot{A}C}}{1 - \varepsilon} d\varepsilon \quad (22)$$

Für den Mittelwert  $\overline{1/p_g'}$  setzen wir  $1/(p_g + \Delta p/2)$ , wobei der Fehler nicht über 2% liegt, da einerseits stets

$$p_g \leq p_g' \leq p_g + \Delta p \quad (23)$$

ist und andererseits die Gesamtdrücke an Reaktorein- und -ausgang sich um nicht mehr als 4% unterscheiden. Sie weichen also von ihrem (arithmetischen) Mittel  $p_g + \Delta p/2$  um nicht mehr als 2% ab.

Da  $\Delta p/2 \ll p_g$ , kann man setzen

$$1/p_g' \approx \frac{1}{p_g} \left( 1 - \frac{\Delta p}{2 p_g} \right) \quad (24)$$

Für  ${}_0F_{\dot{A}C}$  erhält man:

$${}_0F_{\dot{A}C} = {}_0p_{\dot{A}C} \frac{v_V}{RT_{Zi}} \cdot \frac{p_g}{p_g + \Delta p + \varepsilon_L \cdot {}_0p_{\dot{A}C}} \quad (25)$$

Hierbei ist  $v_V$  die bei Zimmertemp. ( $T_{Zi}$ ) und Atmosphärendruck ( $p_g$ ) mit dem Rheometer gemessene Volumströmungsgeschwindigkeit des Gasgemisches.

Die Integration von Gl. (22) ergibt nach einigen Umformungen:

$$\frac{0,434 RT_{Zi} Sk'}{v_V} = (1 - \Delta p/2 p_g) \left[ \frac{p_g + \Delta p + {}_0p_{\dot{A}C}}{p_g + \Delta p + \varepsilon_L \cdot {}_0p_{\dot{A}C}} \cdot \log 1/(1 - \varepsilon_L) - \frac{0,434 {}_0p_{\dot{A}C}}{p_g + \Delta p + \varepsilon_L \cdot {}_0p_{\dot{A}C}} \varepsilon_L \right] \quad (26)$$

Der Faktor vor der eckigen Klammer ist nur durch den Druckabfall am Katalysator bestimmt und daher während jeder einzelnen Messung konstant. Er ist demnach ohne Einfluß auf die gemessene Kinetik und kann gleich 1 gesetzt werden.

Für  $\Delta p$  bzw.  $0p_{AC} \ll p_g$  geht Gl. (26) über in die übliche Gleichung für die erste Ordnung

$$k_{\text{rel}} t = \log 1/(1 - \varepsilon_L)$$

mit

$$k_{\text{rel}} t = 0,434 RT_{Zi} Sk' / v_V.$$

Die Abb. 3 und 5 zeigen, daß die Kinetik nicht in jeder Hinsicht der ersten Ordnung genügt. Es ergeben sich zwar Geraden, wenn der Ausdruck in der eckigen Klammer von Gl. (26) gegen  $1/v_V$  aufgetragen wird, aber ihre Steigungen sind abhängig vom Anfangsdruck des Reaktanten (Meßreihe **a**). Diese Abhängigkeit vom Anfangsdruck kommt auch in der Meßreihe **b** zum Ausdruck (Abb. 4 und 6), bei der die eckige Klammer von Gl. (26) für konstante Strömungsgeschwindigkeit als Funktion von  $0p_{AC}$  aufgetragen ist. Für  $\text{MgSO}_4$  bei  $322^\circ \text{C}$  und für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $346^\circ$  und  $427^\circ \text{C}$  ergeben sich ähnliche Resultate<sup>12</sup>.

### Diskussion

Gegenstand der Diskussion ist vor allem die Druckabhängigkeit der Steigung (Meßreihe **a**) bzw. des Umwandlungsgrades (Meßreihe **b**).

Zwar ist der Ausdruck in der eckigen Klammer von Gl. (26) selbst eine Funktion von  $0p_{AC}$ . Doch sollte er unter den von uns gewählten Bedingungen kaum verschieden sein von  $\log 1/(1 - \varepsilon_L)$ . Denn der erste Bruch ist wegen  $0p_{AC} \ll p_g$  praktisch immer gleich 1, der zweite Term ist aus dem gleichen Grund stets erheblich kleiner als der erste und erreicht maximal (für  $\varepsilon_L = 1$ ) den Wert von etwa 0,02. Die beobachtete Druckabhängigkeit kann hierin nicht ihre Ursache haben.

Sie kann ebensowenig durch Veränderung der Katalysatoraktivität bedingt sein. Denn Meßreihen **a** und **b** mit gleicher Nummer sind mit derselben Katalysatorprobe an verschiedenen Tagen aufgenommen. **b** wurde gesondert gemessen, ist also nicht ein Umzeichnung aus **a**. Die gute Reproduzierbarkeit wird dadurch erwiesen, daß ein bestimmtes Wertepaar  $0p_{AC}$  und  $1/v_V$  den gleichen Ordinatenwert in beiden Diagrammen ergibt. Eine Vergiftung der Oberfläche durch die Produkte ist ebenfalls auszuschließen. Sie müßte mit dem Umsatz zunehmen, sich also in den Diagrammen **a** in einer mit  $1/v_V$  zunehmenden Abweichung der Meßpunkte vom Verlauf der Geraden niederschlagen, was nicht der Fall war.

<sup>12</sup> A. Heinzelmann, Dissertation Universität München 1968.

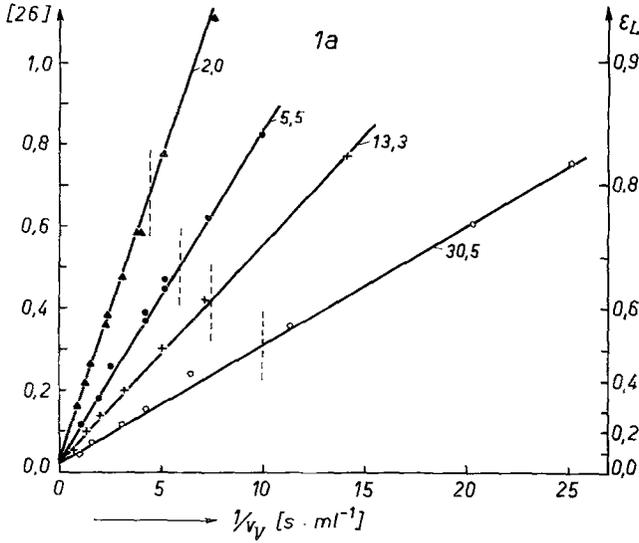


Abb. 3. Meßreihe 1a. Eckige Klammer von Gl. (26), aufgetragen gegen  $1/v_V$ .  
 Katalysator  $MgSO_4$ ; Parameter  $o p_{\dot{A}C}$  (Torr); Reaktionstemp.  $280^\circ C$

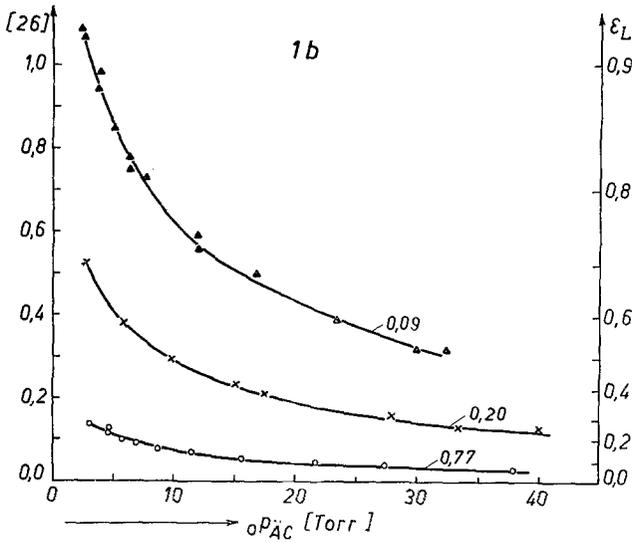


Abb. 4. Meßreihe 1b. Eckige Klammer von Gl. (26), aufgetragen gegen  $o p_{\dot{A}C}$ .  
 Katalysator  $MgSO_4$ ; Parameter  $v_V$  ( $ml \cdot sec^{-1}$ ); Reaktionstemp.  $280^\circ C$

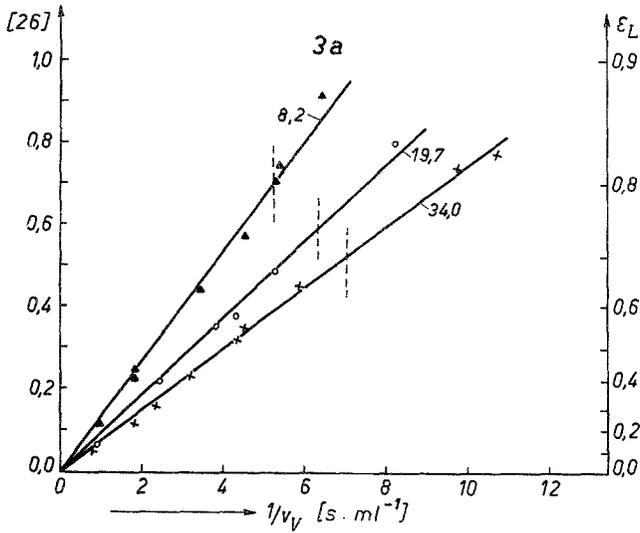


Abb. 5. Meßreihe 3a. Eckige Klammer von Gl. (26), aufgetragen gegen  $1/v_V$ .  
Katalysator  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Parameter  ${}_0p_{\dot{A}C}$  (Torr); Reaktionstemp.  $346^\circ\text{C}$

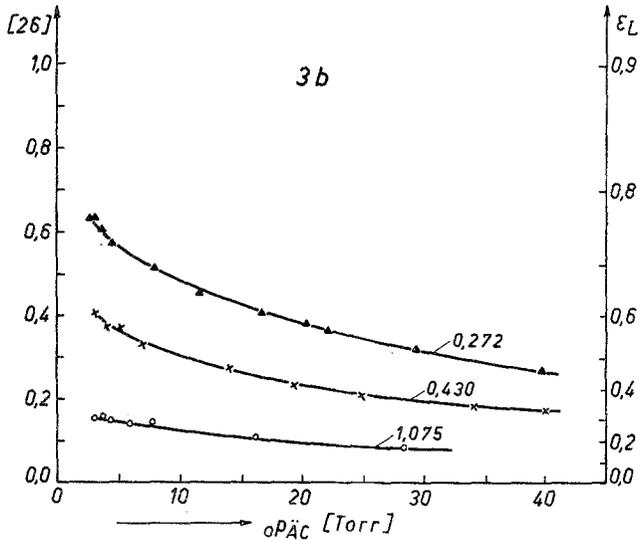


Abb. 6. Meßreihe 3b. Eckige Klammer von Gl. (26), aufgetragen gegen  ${}_0p_{\dot{A}C}$ .  
Katalysator  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Parameter  $v_V$  ( $\text{ml} \cdot \text{sec}^{-1}$ ); Reaktionstemp.  $346^\circ\text{C}$

*Diffusion.* Nach *Damköhler*<sup>5,9</sup> ist bei einer Reaktion erster Ordnung die Querdiffusion vernachlässigbar, wenn

$$\beta = \frac{2,3 v_V C d}{2 D S} < 0,1, \quad (27)$$

wobei  $v_V$ ,  $S$ ,  $d$ ,  $D$  stehen für Volumströmungsgeschwindigkeit, Gesamtoberfläche des Katalysators, Durchmesser der Reaktionszone, Diffusionskoeffizient des Gasgemisches im Reaktor, und  $C$  mit der linken Seite von Gl. (26) übereinstimmt, so daß man dafür näherungsweise  $\log 1/(1 - \varepsilon_L)$  setzen darf.

Eine Abschätzung der *Damköhlerschen* Kennzahl  $\beta$  ergibt als oberen Grenzwert bei unseren Versuchen  $3 \cdot 10^{-5}$ . Die Querdiffusion hat also keinen Einfluß auf die Meßwerte.

Die Längsdiffusion ist weniger leicht zu unterdrücken. Die Bedingung dafür, daß der von ihr herrührende Fehler unter 1% liegt, lautet<sup>6</sup>:

$$\psi = \frac{2,3 A q_f D}{v_{V(R)}^2 L} < 0,01 \quad (28)$$

( $\psi$  = *Damköhlersche* Kennzahl für die Längsdiffusion<sup>5, 6, 9</sup>,  $A$  = Aktivität des Katalysators, identisch mit der Steigung der Geraden der Abb. 3 und 5,  $q_f$  = freier Querschnitt des Reaktors,  $D$  = Diffusionskoeffizient des Gasgemisches,  $L$  = Länge der Katalysatorzone,  $v_{V(R)}$  = Volumströmungsgeschwindigkeit im Reaktor).

Bei der Abschätzung von  $q_f$  wurde vorausgesetzt, daß die räumliche Verteilung der Katalysatorkörner nach Größe, Form und Kornabständen statistisch ist:

$$q_f = q \left[ 1 - \left( \frac{m}{\rho_k q L} \right)^{2/3} \right]$$

( $\rho_k$  = wahre Dichte,  $m$  = Masse des Katalysators,  $q$  = Querschnitt des leeren Reaktorrohres,  $L$  = Länge der Katalysatorzone.)

Tab. 1 enthält die maximalen  $\psi$ -Werte und die zu ihrer Berechnung nötigen Zahlenwerte der einzelnen Meßreihen. In der letzten Spalte sind jene Werte von  $1/v_V$  angegeben, für die  $\psi = 0,01$  ist. In den Abb. 3 und 5 sind diese Grenzstellen durch vertikale gestrichelte Linien markiert. Wie man sieht, macht sich die Längsdiffusion auch im Gebiet  $\psi > 0,01$  nicht störend bemerkbar. Die Längsdiffusion scheidet somit ebenfalls als Ursache der Druckabhängigkeit aus.

Da es sich um Pulverkatalysatoren handelt, nicht um Tabletten (Pellets), braucht mit einer Störung durch Porendiffusion ebenfalls nicht gerechnet zu werden.

Tabelle 1. Längsdiffusionskennzahlen

Meßreihe	$T_R$ °K	$q_f$ cm <sup>2</sup>	$D$ cm <sup>2</sup> /s	$L$ cm	${}_0p_{\bar{A}C}$ Torr	$A$ cm <sup>3</sup> /s	$\psi_{\max} \nu_V^{-1}$ (grenz) s/cm <sup>3</sup>
1 a (MgSO <sub>4</sub> )	553	0,011	2,2	4,5	2,0	0,149	0,030
					5,5	0,081	0,028
					13,3	0,053	0,037
					30,5	0,029	0,063
3 a (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	619	0,019	2,6	10	8,2	0,133	0,015
					19,7	0,092	0,016
					34,0	0,074	0,023

$T_R$  = Reaktionstemp.

*Adsorption.* Die Untersuchung der Additionsreaktion ( $C_2H_4 + HCl \rightarrow C_2H_5Cl$ ) durch *Letterer* und *Noller*<sup>13</sup> in einer Strömungsapparatur bei kontinuierlicher Temperaturvariation ergab zwei Maxima des Umsatzes mit der Temperatur, was zu folgendem Schluß führte: ein Ansatz zweiter Ordnung für die Addition und erster Ordnung für die Eliminierung kann das Doppelmaximum nicht erklären. Es läßt sich aber deuten, wenn man annimmt, daß sich neben der reinen Kinetik der Reaktion das (temperaturabhängige) Adsorptionsverhalten der Reaktionsteilnehmer auf die Kinetik auswirkt.

Da Adsorptionsmessungen für die in Betracht kommenden Gase an den verwendeten Katalysatoren nicht vorliegen und die Reaktionstemperatur wesentlich über den Siedepunkten der Reaktionsteilnehmer lag, ist es am einfachsten, einen Ansatz mit Hilfe der *Langmuirschen* Adsorptionsisotherme zu versuchen.

Ferner wird angenommen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Bedeckung der Kontaktfläche mit Äthylehlorid ist:

$$r_{\bar{A}C} = \frac{k' p_{\bar{A}C}}{1 + b_{\bar{A}C} p_{\bar{A}C} + b_{\bar{A}} p_{\bar{A}} + b_{HCl} p_{HCl} + b_{He} p_{He}}, \quad (29)$$

wobei

$$k' = kb_{\bar{A}C}. \quad (30)$$

Zur Vereinfachung setzt man

$$1 + b_{He} p_{He} = K$$

(da sich  $p_{He}$  im Verlauf einer Messung praktisch nicht ändert) und

$$b_{\bar{A}} p_{\bar{A}} + b_{HCl} p_{HCl} = (b_{\bar{A}} + b_{HCl}) p_{\bar{A}} = b' p_{\bar{A}}$$

<sup>13</sup> R. Letterer und H. Noller, Z. physik. Chem. [NF] **67**, 317 (1969).

(da ja  $p_{\bar{A}} = p_{\text{HCl}}$  sein muß). Damit ist

$$r_{\bar{A}C} = \frac{k' p_{\bar{A}C}}{K + b_{\bar{A}C} p_{\bar{A}C} + b' p_{\bar{A}}}; \quad (31)$$

mit  $p_{\bar{A}}/p_{\bar{A}C} = \varepsilon/(1 - \varepsilon)$  erhält man

$$\frac{1}{r_{\bar{A}C}} = \frac{K}{k'} \cdot \frac{1}{p_{\bar{A}C}} + \frac{b_{\bar{A}C}}{k'} + \frac{b'}{k'} \cdot \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad (32)$$

Die Integration von  $1/r_{\bar{A}C}$  über  $\varepsilon$  entsprechend Gl. (16) führt auf eine Summe von drei Integralen:

$$\frac{S}{0F_{\bar{A}C}} = \int_0^{\varepsilon_L} \frac{d\varepsilon}{r_{\bar{A}C}} = \frac{K}{k'} \int_0^{\varepsilon_L} \frac{d\varepsilon}{p_{\bar{A}C}} + \frac{b_{\bar{A}C}}{k'} \int_0^{\varepsilon_L} d\varepsilon + \frac{b'}{k'} \int_0^{\varepsilon_L} \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} d\varepsilon, \quad (33)$$

und es ergibt sich mit Gl. (20) und (25) [Integration des ersten Integrals rechts wie bei Gl. (21)]:

$$0,434 RT_{Zi} S k' v_V^{-1} = [X_1 X_2 K + X_3 b' \cdot 0p_{\bar{A}C}] \log 1/(1 - \varepsilon_L) + \\ + 0,434 X_3 (b_{\bar{A}C} - b') 0p_{\bar{A}C} \cdot \varepsilon_L - X_1 \cdot X_3 \cdot 0,434 \cdot 0p_{\bar{A}C} \cdot \varepsilon_L \cdot p_g^{-1} \quad (34)$$

mit

$$X_1 = 1 - \Delta p/2 p_g; \quad X_2 = \frac{p_g + \Delta p + 0p_{\bar{A}C}}{p_g + \Delta p + \varepsilon_L \cdot 0p_{\bar{A}C}}; \\ X_3 = \frac{p_g}{p_g + \Delta p + \varepsilon_L \cdot 0p_{\bar{A}C}}$$

Die Beziehung (34) ist allgemeiner als (26), da sie die Veränderung der Adsorption entlang der Katalysatorschicht mit berücksichtigt. Man beachte, daß sie sich von (26) nicht in ihrer allgemeinen Form, sondern nur in den Koeffizienten von  $\log 1/(1 - \varepsilon_L)$  und  $\varepsilon_L$  unterscheidet.

Vernachlässigt man den Druckabfall  $\Delta p$  und den Anfangsdruck  $0p_{\bar{A}C}$  gegenüber dem Gesamtdruck  $p_g$ , so erhält man  $X_1 = X_2 = X_3 = 1$ , und es ergibt sich

$$0,434 RT_{Zi} S k' v_V^{-1} = (K + b' \cdot 0p_{\bar{A}C}) \log 1/(1 - \varepsilon_L) + \\ + 0,434 (b_{\bar{A}C} - b') \cdot 0p_{\bar{A}C} \varepsilon_L \quad (35)$$

Es sollten sich also beim Auftragen von  $\log 1/(1 - \varepsilon_L)$  gegen  $v_V^{-1}$  Gerade mit der Steigung

$$A = \frac{0,434 RT_{Zi} R k'}{K + b' \cdot 0p_{\bar{A}C}} \quad (36)$$

ergeben, wenn (innerhalb der Meßgenauigkeit)  $b_{AC} = b_A + b_{HCl} = b'$  ist. Diese Annahme erscheint aus mehreren Gründen plausibel: Einerseits wird für steigende Temperaturen ein Unterschied der Adsorptionskoeffizienten mehr und mehr verschwinden und andererseits ist man bis zu Umsätzen von 40% unabhängig von einer Annahme über die Adsorptionskoeffizienten (und bis zu 55% muß nur eine Übereinstimmung in der Größenordnung gefordert werden). Im Bereich  $0 \leq \varepsilon_L \leq 0,4$  läßt sich  $\log 1/(1 - \varepsilon_L)$  durch  $0,525 \varepsilon_L$  approximieren, ohne daß der Fehler größer als 5% wäre<sup>12</sup>.

Um obige Beziehung zu überprüfen, formt man Gl. (36) um in

$$0,434 RT_{Zi}SA^{-1} = {}_0p_{AC}b'/k' + K/k' \quad (37)$$

und Gl. (35) (mit  $b' = b_{AC}$ ) in

$$\frac{0,434 RT_{Zi}S}{v_V} \cdot \frac{1}{\log 1/(1 - \varepsilon_L)} = {}_0p_{AC}b'/k' + K/k' \quad (38)$$

Demnach bieten sich zwei Möglichkeiten für die Überprüfung:

1. Gemäß Gl. (37) werden aus den Abb. 3 und 5 die Kehrwerte der Geradensteigungen  $A$  abgelesen und gegen  ${}_0p_{AC}$  aufgetragen.

2. Gemäß Gl. (38) wird gegen  ${}_0p_{AC}$  aufgetragen

$$G = \frac{0,434 RT_{Zi}S}{v_V} \cdot \frac{1}{\log 1/(1 - \varepsilon_L)}$$

In beiden Fällen ergeben sich Gerade (Abb. 7 und 8).

Aus Steigung und Achsenabschnitt der  $G$ - ${}_0p_{AC}$ -Geraden lassen sich die zwei Konstanten  $k'$  und  $b'$  ermitteln, wobei  $K = 1$  gesetzt wird, da man bei den Versuchstemperaturen annehmen kann, daß  $b_{He} \approx 0$  ist.

Tab. 2 zeigt die so errechneten Werte. Auffallend ist der Befund, daß  $MgSO_4$  eine rund 1000mal größere spezifische Aktivität (Geschwindigkeitskonstante pro Oberflächeneinheit) hat als  $Al_2O_3$ .

Die ermittelten Konstanten  $k'$  bzw.  $b'$  genügen Temperaturnetzen der Form

$$k' = k'_0 \cdot e^{-q_s/RT}; \quad b' = B \cdot e^{\lambda/RT} \quad (39)$$

( $q_s$  = scheinbare Aktivierungsenergie,  $\lambda$  = Adsorptionswärme.)

Die „scheinbare“ Geschwindigkeitskonstante  $k'$  ist mit der „wahren“ verknüpft durch  $k' = kb_{AC}$  (30). Setzt man auch hier wieder  $b_{AC} = b'$ , ergibt sich:

$$k = \frac{k'_0}{B} \cdot e^{-(q_s + \lambda)/RT} = k_0 \cdot e^{-q/RT} \quad (40)$$

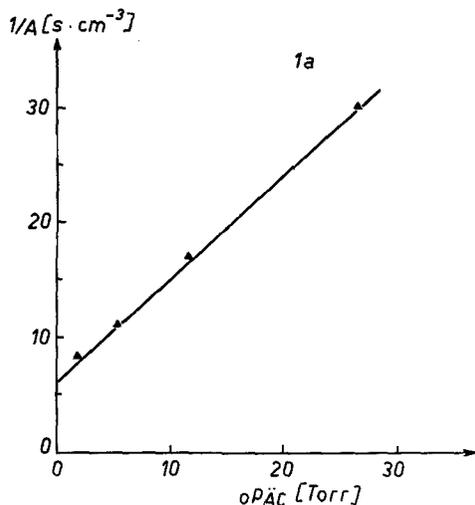


Abb. 7. Prüfung der Adsorptionsannahme gemäß Gl. (37)

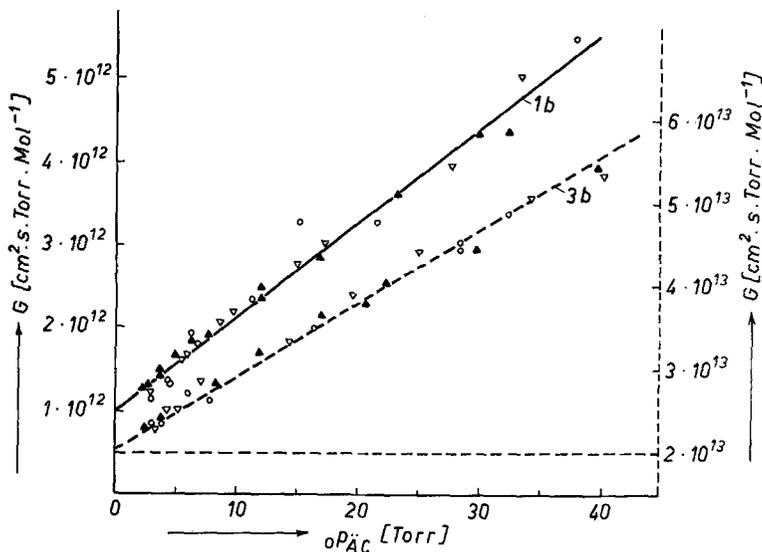


Abb. 8. Prüfung der Adsorptionsannahme gemäß Gl. (38); linke Ordinate für 1b, rechte für 3b

mit  $k_0 = k_0' B^{-1}$  als Häufigkeitsfaktor und  $q = q_s + \lambda$  als „wahrer“ Aktivierungsenergie (Tab. 2).

Tabelle 2. Kinetische Daten

Katalysator	$T_R$ °K	$k'$ Mol/(cm <sup>2</sup> · s · Torr)	$b'$ Torr <sup>-1</sup>	$q_s$	$\lambda$	$k_0$ Mol/(cm <sup>2</sup> · s)
MgSO <sub>4</sub>	553	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$11,2 \cdot 10^{-2}$	28	8	$1,1 \cdot 10^3$
	595	$5,7 \cdot 10^{-12}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$			
	630	$24,0 \cdot 10^{-12}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$			
	700	$250,0 \cdot 10^{-12}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	553	$4,8 \cdot 10^{-15}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$	21	5	$1,4 \cdot 10^{-3}$
	588	$13,2 \cdot 10^{-15}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$			
	619	$49,0 \cdot 10^{-15}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$			
	666	$138,0 \cdot 10^{-15}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$			
	700	$196,0 \cdot 10^{-15}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$			

Die Kinetik der heterogenen katalysierten HCl-Eliminierung aus Äthylchlorid wird somit weitgehend durch das Adsorptionsverhalten der Reaktanten auf der Kontaktoberfläche bestimmt.

Die beiden Katalysatoren unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Stereoselektivität<sup>2</sup>. MgSO<sub>4</sub> ist ein E1-Katalysator (Carbonium-Ion-Mechanismus), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ein E2-Katalysator (konzertierter Mechanismus). Sie unterscheiden sich jedoch nicht kinetisch. Im Gegensatz zur Eliminierung in flüssiger Phase bietet die Kinetik bei der Kontaktreaktion somit keine Möglichkeit der Unterscheidung zwischen E1 und E2.

Für die Unterstützung der Arbeit durch ein Stipendium an einen von uns (A. H.) und die Bereitstellung von Sachmitteln danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie.