

Diss. ETH 5831

**Beitrag zur Kinetik der
Dehydrocyclisierung von o-Aethylanilin zu Indol**

ABHANDLUNG

zur Erlangung
des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

WERNER REINHARD ANGST
dipl. Ing.-Chem. ETH
geboren am 27. Sept. 1947
von Wil (Kt. Zürich)

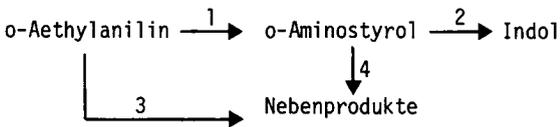
Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. J.R. Bourne, Referent
Prof. Dr. G. Gut, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich
1976

9. Zusammenfassung

Die Kinetik der Dehydrocyclisierung von o-Aethylanilin zu Indol wurde in einem Differentialreaktor im Temperaturbereich von 550 bis 625 °C bei o-Aethylanilinpartialdrucken zwischen 0.08 und 0.6 atm untersucht.

1. Verschiedene Katalysatoren wurden auf ihre Eignung hin geprüft. Die kinetischen Untersuchungen wurden alsdann am Kontakt Girdler G-41 durchgeführt.
2. Es wurde festgestellt, dass die Katalysatoraktivität im Laufe der Versuchsdauer durch eine allmähliche Belegung der aktiven Oberfläche mit Reaktionsrückständen abnahm. Ueber eine Behandlung mit einem sauerstoffhaltigen Gas liess sich der Kontakt vollständig regenerieren. Die physikalische Struktur des Katalysators wurde weder durch den Gebrauch noch durch die Regenerierungen verändert.
3. Bei der gaschromatographischen Analyse der Reaktionsprodukte konnten nachstehende Substanzen nachgewiesen werden: o-Aethylanilin, o-Aminostyrol und Indol als Hauptprodukte sowie o-Toluidin, Anilin, Aethylbenzol, Styrol, Toluol und Benzol als Nebenprodukte. Ausgehend vom allgemeinen Ansatz "Edukt \longrightarrow Produkt" wurde aufgrund der analytischen und experimentellen Ergebnisse folgendes Reaktionssystem formuliert:



Der Reaktionsablauf liess sich am besten mit einem Adsorptionsmodell nach Langmuir-Hinshelwood beschreiben. Aufgrund dieses Modells konnte gezeigt werden, dass o-Aminostyrol wesentlich stärker adsorbiert wird als o-Aethylanilin ($K_B \gg K_A$).

4. Die Verfeinerung des Reaktionsschemas erforderte die Ermittlung von insgesamt 12 Parametern, nämlich 6 Reaktions- bzw. Sorptionskonstanten mit den dazugehörigen Temperaturabhängigkeiten. Dies gelang mit einem modifizierten

MNLWOOD-Programm. Aus den Differentialformen der kinetischen Gleichungen ergaben sich, wie die statistischen Kriterien zeigten, zuverlässigere Parameterwerte als mit den integrierten Funktionen. Es ist dies darauf zurückzuführen, weil sich Messungen im Differentialreaktor nur über einen engen Umsatzbereich erstrecken, eine Auswertung im Sinne eines Integralreaktors aber möglichst hohe Umsätze verlangt.

5. Die kinetische Auswertung der Messdaten ergab, dass Haupt- und Nebenreaktionen praktisch im gesamten untersuchten Temperaturbereich den Umsatz von o-Aethylanilin zu gleichen Teilen bestimmen. Dies ist eine Folge der ähnlichen Aktivierungsenergien der Reaktionsschritte 1 und 3 ($E_{a1} = 48.7 \text{ kcal/mol}$, $E_{a3} = 55.3 \text{ kcal/mol}$).
6. Aufgrund der ermittelten kinetischen Parameter wurden Umsatz/Zeitkurven bei verschiedenen Temperaturen und Anfangsmolenbrüchen simuliert. Daraus liessen sich Kurvenscharen für die Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur für verschiedene Anfangspartialdrücke aufzeichnen.
7. Der Desaktivierungsverlauf des Kontaktes G-41 wurde mathematisch näher analysiert. Es konnte gezeigt werden, dass die Time-on-Stream Theorie von B.W. Wojciechowski die Aktivitätsabnahme zu beschreiben vermag. Das Zerfallsverhalten verläuft nach einer Funktion 2. Ordnung, das Aktivitätsverhalten konnte der 1. Ordnung zugeordnet werden. Die Desaktivierungsenergie beträgt -14.9 kcal/mol .
8. Anhand zweier Simulationen wurde die Bedeutung der Desaktivierungsparameter veranschaulicht. Für ein gegebenes Kontaktvolumen konnte gezeigt werden, in welchem Ausmass der mittlere Umsatz mit zunehmender Betriebsdauer abnimmt. Dass der Desaktivierungseinfluss durch geeignete Katalysatorauslastung resp. richtige Reaktordimensionierung aufgefangen werden kann, verdeutlichte eine zweite Simulation. Aus der Kenntnis der Durchbruchskurve der Desaktivierung ergeben sich diejenigen Betriebsbedingungen, die zur Erreichung eines bestimmten mittleren Umsatzes notwendig sind.
9. Die Ueberprüfung des Film- und/oder Porendiffusionseinflusses auf den Nutzungsgrad brachte die Erkenntnis, dass bei den gewählten Versuchsbedingungen der Einfluss von Diffusionseffekten sehr gering ist.