



Doctoral Thesis

Ueber die Kinetik der Hydrierung und Isomerisierung von Sonnenblumenöl an Nickelkatalysatoren

Author(s):

Kosinka, Jirina

Publication Date:

1978

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000142796> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss ETH 6211

Ueber die Kinetik der Hydrierung und Isomerisierung

von Sonnenblumenöl an Nickelkatalysatoren

Abhandlung
zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Technischen Wissenschaften

der
EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von

Jirina Kosinka
dipl Ing. Chem.
Hochschule Prag
geboren am 17. Juni 1942
Tschechoslowakei

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. A. Schürch
Prof. Dr. G. Gut

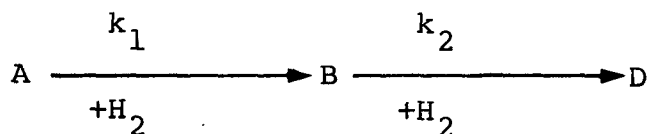
1978

6. Zusammenfassung

Anhand von Versuchen mit Sonnenblumenöl wurde die Kinetik der Oelhydrierung untersucht. Die Hydrierversuche wurden in einer Laborhydrieranlage (Fassungsvermögen 1 lt Oel) mit Gasumwälzung durchgeführt. Die Hydriertemperatur wurde zwischen 138°C und 238°C variiert, der Druck betrug 2,2 bis 3,4 atm (in Abstufungen von 0,3 atm). Die Katalysatormenge war in allen Versuchen gleich 0,075 %. Es standen Katalysatorträger mit unterschiedlicher Porengrösse zur Verfügung. Bei allen Versuchen wurde mit einer konstanten Gasumwälzung von 720 ml gearbeitet.

Die Versuchsdaten sowie die von diesen Daten abgeleiteten und mit Hilfe von Modellen getesteten Untersuchungsbefunde führten zu folgenden Ergebnissen:

- 1) Die Kinetik der Hydrierung von Sonnenblumenöl lässt sich mit einem Langmuir-Hinshelwood-Modell gut beschreiben, wobei der Wasserstoff und die Alkensäuren der Triglyceride an unterschiedlichen, aktiven Zentren des Katalysators adsorbiert werden.



- 2) Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung von Sonnenblumenöl lässt sich durch folgende, temperaturabhängige Parameter des Langmuir-Hinshelwood-Modelles beschreiben:

$$k_1 (T) = 11,99 \exp (- 4819 / RT)$$

$$k_2 (T) = 2,60 \cdot 10^{-1} \exp (- 2159 / RT)$$

Hierbei bedeuten k_1 die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Hydrierung der Diensäuren zu Monoensäuren, und k_2 diejenige für die Reaktion von Monoensäuren zu gesättigter Säure.

Die Verhältnisse der Sorptionskonstanten lassen sich in diesem Modell wie folgt umschreiben:

$$Q_B (T) = K_B/K_A (T) = 0,5 \exp (- 1596 / RT)$$

$$Q_D (T) = K_D/K_A (T) = 395,6 \exp (- 8292 / RT)$$

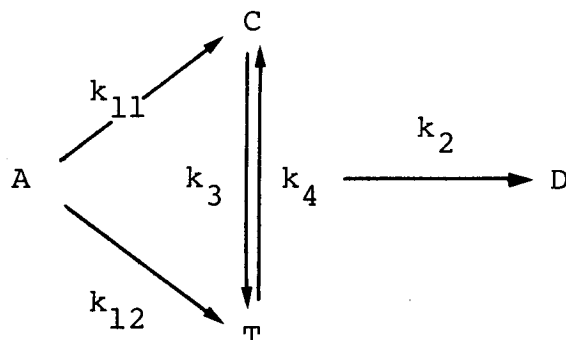
wobei K_A die Sorptionskonstante von Diensäuren, K_B von Monoensäuren und K_D von Stearinsäure sind.

Der Parameter K_H/H , welcher ein Verhältnis der Sorptionskonstante des Wasserstoffs (K_H) und der Henry-Konstante (H) darstellt, lautet:

$$(K_H/H) (T) = 9,43 \cdot 10^{-2} \exp (- 311/RT)$$

- 3) Die bei der Hydrierung gebildeten raumisomeren Monoensäuren wurden mit Hilfe der gaschromatographischen Analyse bestimmt. Mit der verwendeten gepackten Säule wurde eine gute Trennung der cis- und trans-Isomere erreicht.
- 4) Unter Anwendung eines Langmuir-Hinshelwood-Modells wurde Kinetik der Isomerisierung während der Oelhydrierung analysiert. Dabei wurde nach einem Reaktionsschema für den Hydrierverlauf gesucht.
- 5) Die Ergebnisse der Auswertung der Messdaten haben das folgende Modell für den Hydrierungsablauf bestätigt:
 - a) Bei der Hydrierung von Diensäuren entstehen trans- und cis-isomere Monoensäure.
 - b) Die Raumisomerie der Monoensäure ist reversibel.

- c) Die cis- und trans-Isomere werden gleichartig an der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Daher verläuft ihre Hydrierung mit der gleichen Geschwindigkeit. Die Hydrierung der beiden Isomeren lässt sich mit einer gemeinsamen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beschreiben.



- 6) Die Bildung der raumisomeren Monoensäuren durch die Diensäurehydrierung wurde mit folgenden Parametern des Langmuir-Hinshelwood-Modells berechnet:

k_{11} - Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Reaktion Diensäure - Oelsäure (cis)

$$k_{11} (T) = 1,63 \exp (- 3810 / RT).$$

k_{12} - Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Reaktion Diensäure - Elaidinsäure (trans)

$$k_{12} (T) = 12,04 \exp (- 5210 / RT).$$

- 7) Für die reversible Reaktion zwischen der Oel- und Elaidinsäure ergaben sich folgende Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des Langmuir-Hinshelwood-Modelles:

Für die Reaktion der Oelsäure (cis) - Elaidinsäure (trans)

$$k_3 (T) = 30,12 \exp (- 5620 / RT).$$

für die Reaktion Elaidinsäure (trans) - Oelsäure (cis)

$$k_4 (T) = 24,51 \exp (- 6577 / RT).$$

Die ermittelte Gleichgewichtskonstante der reversiblen Reaktion lautet:

$$\log K (T) = 211 / T + 6.06 \cdot 10^{-2}$$

- 8) Die Hydrierung der isomeren Monoensäuren zur Stearinsäure wurde mit einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_2 beschrieben, welche einen gemeinsamen Parameter für die Hydrierung beider Isomere darstellt.
- 9) Eine Ueberprüfung des Hydriermodells durch eine Computer-Simulation ergab eine gute Uebereinstimmung zwischen gemessenen und mit Hilfe der berechneten Parameter simulierten Konzentrationsverläufen.
- 10) Mit der Untersuchung der Stofftransporte konnte bestätigt werden, dass die Kinetik der Oelhydrierung unter den angewandten Versuchsbedingungen nicht durch Stofftransportphänomene beeinflusst worden war.