



Doctoral Thesis

Mikrokinetik der katalytischen Reduktion von Nitrocyclohexan und Entwicklung eines Dreiphasen-Stufenreaktors

Author(s):

Dittes, Werner

Publication Date:

1970

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000321993> →

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. Nr. 4597

**MIKROKINETIK DER KATALYTISCHEN REDUKTION
VON NITROCYCLOHEXAN UND ENTWICKLUNG
EINES DREIPHASEN-STUFENREAKTORS**

ABHANDLUNG
zur Erlangung der Würde eines Doktors
der technischen Wissenschaften der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZUERICH

vorgelegt von

WERNER DITTES
dipl. Ing.-Chem. ETH

geboren am 11. Oktober 1943
von Winterthur (ZH)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. J. R. Bourne, Referent
Prof. Dr. W. Richarz, Korreferent

ZUSAMMENFASSUNG

1. Der Reaktionsablauf der Flüssigphasenhydrierung von Nitrocyclohexan mit einem Silberchromat-Katalysator bei 125° C, 100 at und mit Methanol als Lösungsmittel wurde untersucht.

Erstes Zwischenprodukt dieser Reduktion war das Nitrosocyclohexan (resp. sein Dimeres). Aus diesem entstanden parallel das Cyclohexanonoxim und das Cyclohexylhydroxylamin. Letzteres reagierte weiter zum Cyclohexylamin. Neben diesen Hauptprodukten wurden noch mehrere Nebenprodukte identifiziert und durch ein Schema verbunden.

2. Die Mikrokinetik der Hauptreaktionen bei Verwendung von pulverförmigem Katalysator wurde bestimmt.

Es konnte gezeigt werden, dass in diesem Falle weder die Film-, noch die Porendiffusion einen signifikanten Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion oder auf die beobachtete Produkteverteilung ausübten. Die unter diesen Bedingungen gefundenen Geschwindigkeitsgesetze wurden gesamthaft als Oberflächen-Mikrokinetik bezeichnet. Es wurde gefunden, dass die mögliche Gesamthydrierungsgeschwindigkeit durch die Adsorptionsgeschwindigkeit von Wasserstoff begrenzt war. Die Kinetik der homogenen Isomerisierung von Bis-nitrosocyclohexan zum Cyclohexanonoxim wurde separat untersucht, ebenso die Weiterhydrierung von Cyclohexylhydroxylamin (geschwindigkeitsbestimmender Schritt: Oberflächenreaktion). Als kontrollierender Schritt der Stufe Bis-nitrosocyclohexan zu Cyclohexylhydroxylamin wurde die Adsorption des ersteren angenommen.

Die auf der Grundlage der Hougen-Watson-Theorie aufgestellten Geschwindigkeitsgleichungen der Einzelstufen wurden zum Oberflächen-Mikrokinetik-Modell verbunden. Dessen Parameter

wurden durch Vergleich der gerechneten Kurven mit den Messwerten für Umsatz und Produkteverteilung als Funktion der Reaktionsfaktoren bestimmt.

3. Bei der Auswertung der kinetischen Experimente mit Katalysatortabletten konnte die Filmdiffusion wiederum vernachlässigt werden, nicht aber die Porendiffusion. Das in diesem Fall gültige Gleichungssystem konnte aus dem Oberflächen-Mikrokinetik-Modell abgeleitet werden. Die sog. Korn-Mikrokinetik-Parameterwerte wurden aus den experimentell bestimmten Textureigenschaften des tablettierten Katalysators und den Oberflächen-Mikrokinetik-Parametern berechnet. Der Vergleich der auf diese Art berechneten Werte für den Umsatz und die Produkteverteilung mit den entsprechenden Messpunkten zeigte, dass diese erste Näherung bereits recht gute Ergebnisse lieferte.

Einer der so bestimmten Parameterwerte (berechnet aus einer "kritischen" t_g -Funktion) wurde im Sinne einer optimalen Annäherung der berechneten an die experimentellen Werte von Umsatz und Produkteverteilung korrigiert (zweite Näherung).

4. Zur kontinuierlichen Durchführung der Testreaktion wurde ein Stufenreaktor entwickelt. Die Flüssigkeit wurde dabei als kontinuierliche und das Gas als verteilte Phase verwendet.

In Vorversuchen wurden die makrokinetischen Grundlagen dieses Reaktors erarbeitet.

Verweilzeitmessungen zeigten, dass der Reaktor bei den unter erhöhtem Druck durchgeführten Versuchen praktisch vollständig mit Flüssigkeit gefüllt war und dass ein genügend grosser Bereich der Versuchsbedingungen existierte, in dem der Stufenreaktor als Kaskade der gleichen Anzahl idealer Rührkessel berechnet werden konnte, wie Kammern eingebaut waren.

5. Umsatz und Produkteverteilung der Nitrocyclohexanhydrierung wurden am Ausgang des Stufenreaktors als Funktion der Versuchsbedingungen gemessen.

Basierend auf den geprüften makrokinetischen Annahmen und dem Korn-Mikrokinetik-Modell wurde ein Gleichungssystem aufgestellt, das erlaubte, diese Endkonzentrationen auch zu berechnen.

Eine Varianzanalyse der Versuchsergebnisse ergab, dass der Modellfehler dann bei allen vier Hauptprodukten kleiner war als die durch Reproduzieren bestimmte Versuchsstreuung, wenn die experimentell gestützten Korn-Mikrokinetik-Parameter (zweite Näherung) verwendet wurden.