ETH zürich

ETH Library

Beitrag zur Kinetik der katalytischen Dehydrierung von Cyclohexanol

Doctoral Thesis

Author(s):
Lustenberger, Albert

Publication date:
1974

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000150896

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 5297

BEITRAG ZUR KINETIK DER KATALYTISCHEN DEHYDRIERUNG VON CYCLOHEXANOL

ABHANDLUNG

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der Technischen Wissenschaften

der

EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN

HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von

ALBERT LUSTENBERGER

Dipl. Ing.-Chem. ETH

geboren am 15. Juli 1944

von Romoos (Kt. Luzern)

Angenommen auf Antrag von

Herrn Prof. Dr. J. R. Bourne, Referent

Herrn Prof. Dr. G. Gut, Korreferent

aku-Fotodruck

Zürich

1974

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet

Herrn Prof. Dr. J.R.Bourne danke ich für das Interesse an der Arbeit und die Uebernahme des Referates.

Besonders möchte ich Herrn Prof. Dr. G.Gut, dem Leiter meiner Arbeit, für die gewährte Unterstützung, seine wertvollen Ratschläge und das mir entgegengebrachte Wohlwollen danken.

Inhaltsverzeichnis

1.	EINLEITUNG	3
2.	ALLGEMEINES	4
3.	PHYSIKALISCHE UND THERMOCHEMISCHE DATEN	8
3.1.	Viscosität	9
4.	ANALYTIK	12
5.	KATALYSATOR	15
6.	GLEICHGEWICHT DER DEHYDRIERUNG VON CYCLOHEXANOL	18
7.	UNTERSUCHUNGEN IM DIFFERENTIALREAKTOR	29
7.1.	Apparatur	29
7.2.	Durchführung der Versuche und Messdaten	34
8.	SIMULATION MIT EINEM MODELL 1. ORDNUNG	39
9.	SIMULATION MIT EINEM REVERSIBLEN, NICHT VOLUMENKONSTANTEN MODELL	45
10.	SIMULATION MIT EINEM LANGMUIR-HINSHELWOOD-MODELL	48
11.	EINFLUSS DER FILM- UND PORENDIFFUSION	59
11.1.	Diffusionskoeffizient	60
11.2.	Filmdiffusion	61
11.3.	Porendiffusion	63
11.4.	Temperaturgradienten im Katalysatorkorn	71
12.	INTEGRALREAKTOR	73
12.1.	Apparatur	73
12.2.	Durchführung der Versuche und Produkte im Integralreaktor	78
13.	TEMPERATUR- UND KONZENTRATIONSPROFIL IM STROEMUNGSROHR	79
13.1.	Temperaturänderung in Funktion der Länge	79
13.2.	Umsatzänderung in Funktion der Länge	80
13.3.	Spezifische Wärme in Funktion der Temperatur und Konzentration	82
13.4.	Dichteänderung des Eduktes in Funktion der Temperatur	84
13.5.	Wärmedurchgang im Salzbadreaktor	84

14. SIMULATION VON TEMPERATUR- UND KONZENTRATIONS-PROFILEN IM SALZBADREAKTOR 88
14.1. Programm 88
14.2. Adsorption des Ketons 92
14.3. Temperatur- und Konzentrationsprofil bei konstanter Konzentration und variabler Reynoldszahl 96
15. DEHYDRIERUNG VON 2-METHYLCYCLOHEXANOL 99
16. ZUSAMMENFASSUNG 101

LITERATURVERZEICHNIS 103

NOMENKLATUR 106

1. Einleitung

Die Grundlagen zur Dimensionierung von industriellen Anlagen basieren meistens auf Messdaten, die durch Laborversuche erhalten wurden. In der Regel wird so vorgegangen, dass in einem ersten Schritt die Kinetik der in Frage stehenden Reaktion in Kleinapparaturen gemessen wird. Alsdann werden auf einer Pilotanlage die Messresultate in einem zweiten Schritt überprüft und die nötigen Korrekturen vorgenommen. Erst dann geht man in der Regel auf industrielle Anlagen über. Der kostspielige und zeitraubende Umweg über die Pilotanlage kann jedoch umgangen werden, wenn es gelingt, im Kleinmassstab ein Reaktionsmodell für die kinetischen Daten genügend exakt festzulegen sowie den Stoff- und Wärmetransport mit hinreichender Genauigkeit zu berechnen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand nun darin, in einem Differentialreaktor für die technologisch interessante Dehydrierung von Cyclohexanol zu Cyclohexanon kinetische Daten zu ermitteln. Aufgrund dieser Messungen sollte alsdann versucht werden, ein zutreffendes kinetisches Reaktionsmodell aufzustellen. Unter Einbezug von Wärme- und Stofftransport soll dieses Modell alsdann in einem grösseren Reaktor überprüft werden. Zu diesem Zweck sollen mit dem Computer simulierte axiale Temperatur- und Konzentrationsprofile mit den experimentellen Messdaten verglichen werden.

2. Allgemeines

Aliphatische sowie alicyclische Ketone haben auf dem Sektor der Lösungsmittel und auf dem Gebiet der Zwischenprodukte eine grosse Bedeutung erlangt. In α-Stellung zur Carbonylgruppe können beispielsweise Halogenierungsreaktionen, Alkylierungen und Aldolkondensationen durchgeführt werden. An der Carbonylgruppe selbst sind vor allem die Bildung von Iminen, Hydrazonen, Semicarbazonen, Oximen und Cyanhydrinen bekannt.

Cyclohexanon, ein cyclisches Keton, ist ein technisch wichtiges Zwischenprukt für die Herstellung von Nylon 6 und Nylon 66. Aus Cyclohexanon wird mit Hydroxylamin Caprolactam (Nylon 6) hergestellt. Im weiteren kann Cyclohexanon mit Salpetersäure zu Adipinsäure oxidiert werden, das mit Ammoniak und Wasserstoff zu Hexamethylendiamin reagiert. Cyclohexanon und seine Methylderivate werden als Lösungsmittel für synthetische Harze (Polyvinylchlorid, Nitrozellulose etc.) verwendet. In der Textilindustrie wird es den Mercerisierlaugen beigegeben. Unter dem Namen Anon oder Sexton ist Cyclohexanon bzw. Methylcyclohexanon ein bevorzugtes Lacklösungsmittel.

Cyclohexanon fällt in technischem Massstab bei der Oxidation von Cyclohexan mit molekularem Sauerstoff an. Cyclohexan seinerseits ist durch Hydrieren von Benzol leicht zugänglich und daher ein relativ billiges Edukt. Die Cyclohexanoxidation wurde im Zusammenhang mit der Polyamidproduktion (Nylon 6, Nylon 66) stark ausgebaut und optimiert (1, 2, 3). Bei partiellen Umsätzen fällt hierbei ein Gemisch von Cyclohexanol und Cyclohexanon an. Um nun beispielsweise Caprolactam (Nylon 6) herstellen zu können, muss das bei der Cyclohexanoxidation anfallende On/Ol-Gemisch dehydriert werden.

Diese Dehydrierung kann im Prinzip sowohl in flüssiger Phase wie auch in der Gasphase durchgeführt werden. Tech-

nisch hat sich die Gasphasendehydrierung durchgesetzt. Nachfolgend sollen die Probleme, die bei der Dehydrierung von Alkoholen auftreten aufgrund der Literatur diskutiert werden.

Jungers (4, 16) beschrieb die Dehydrierung sekundärer Alkohole in der Flüssigphase unter Normaldruck beim Siedepunkt an Nickelkatalysatoren. Dabei wurde festgestellt, dass solchermassen durchgeführte Dehydrierungen am besten mit einer Adsorptionskinetik beschrieben werden können. Im allgemeinen wird ein Aldehyd oder Keton bedeutend stärker adsorbiert als sein entsprechender Alkohol. Somit nimmt im Verlauf der Zeit die Reaktionsgeschwindigkeit, die bei Siedetemperatur ohnehin schon langsam ist, noch mehr ab. Zudem entsteht beispielsweise bei der Dehydrierung von Cyclohexanol neben Cyclohexanon auch noch unerwünschtes Phenol, das am Katalysator noch stärker adsorbiert wird als das entsprechende Keton. Somit tritt durch die Nebenproduktbildung nochmals eine zusätzliche Reaktionshemmung ein.

Da die Dehydrierung in der Flüssigphase nicht spezifisch verläuft, werden sekundäre wie auch primäre Alkohole technisch in der Gasphase zu den entsprechenden Ketonen und Aldehyden dehydriert. Im allgemeinen spalten sekundäre Alkohole leichter Wasserstoff ab als primäre (5, 6). Die für die Gasphasendehydrierung am häufigsten verwendeten Katalysatoren sind die Metalle Nickel, Kupfer, Eisen und Zink. Die Dehydrierungen an Nickel können schon bei relativ tiefen Temperaturen durchgeführt werden. Demgegenüber benötigen Zink- bzw. Zinkoxidkatalysatoren höhere Temperaturen. In der Regel werden die Aktivstoffe auf Träger aufgezogen. Hierbei haben sich Bimsstein, inaktive Tonerde, Porzellane, Metallspäne oder Aktivkohle bestens bewährt. Bei der Wahl der katalytisch aktiven Masse wie auch des Trägers muss darauf geachtet werden, dass vor allem bei sekundären Alkoholen in Konkurrenz zur Dehydrierung (Ketonbildung) eine Wasserabspaltung (Olefinbildung) auftreten kann. Die Dehydratisierungseigenschaften vieler Trägermaterialien kann aber durch Behandeln des

Tab. 1: Katalysatoren für die Dehydrierung von Cyclohexanol in der Gasphase

Katalysator	Temperatur (°C)	Umsatz (%)	Literatur
Cu auf Bimsstein	250 - 300	80 - 83	9, 10, 24
Cu auf Silikaten	240 - 270	76	19
Cu als Raney	250	80 - 83	20, 23
Ag	500 - 600	85	11
Cu - Ag	350	80 - 86	18
Cu - Zn	380 - 430	63	12, 17
	260	80 - 83	25
Cu - Ni	200 - 300	88 - 90	13, 14, 15
Al - Cu - Zn - Ni	270 - 300	80	21
Cu - Al - Zn - Cr	200	58	22
Cu - Al	250 - 260	90 - 97	26
Cu - Al - Ni	350	85	27
Ni	200 - 450		10, 28, 29
Ni - Zn	380 - 450	99	9
Zn - Fe	310 - 390		12, 33
	420 - 430	92	34
Zn auf Silikaten	240 - 270	76	19
Fe	300 - 500		32, 35
Aktivkohle	200 - 250		36
CuO - ZnO, MgO auf Koks	390 - 480	88 - 94	7
ZnO	400	99	31

Inertmaterials mit Laugen oder Zinkacetat etwas reduziert werden (7).

Ein grosser Netzebenenabstand im Katalysator soll die Dehydratisierung, ein kleiner dagegen die Dehydrierung fördern (5). Für die technische Herstellung von Cyclohexanon aus Cyclohexanol wurden eine ganze Reihe von Katalysatoren vorgeschlagen und es sind hierüber eine grosse Anzahl von Patenten angemeldet worden. Tabelle 1 gibt eine Uebersicht über die vorgeschlagenen Katalysatoren, den Arbeitsbereich, sowie die erzielbaren Umsätze. Die für einige Aktivmassen vorgeschlagenen relativ niedrigen Temperaturen legen die Wahl solcher Kontaktmassen für eine technische Prozessrealisierung nahe. Es ist dies ein Trugschluss. Gleichgewichtsberechnungen (vgl. Seite 26) zeigen nämlich, dass zum Erzielen eines vollständigen Umsatzes je nach Zusammensetzung des Eduktgemisches Temperaturen von 350 - 450°C erforderlich sind.

Wie eigene Versuche ferner zeigten, begünstigen beispielsweise metallische Nickelkontakte vor allem bei Temperaturen unter 300°C in erheblichem Masse die Kerndehydrierung so, dass neben dem erwünschten Cyclohexanon oder Methylcyclohexanon in vergleichbaren Konzentrationen Phenol bzw. Kresol als unerwünschte Nebenprodukte anfallen. Wie in Vorversuchen festgestellt wurde, findet an Zinkoxid praktisch keine Dehydrierung des Kernes statt. Die erforderliche relativ hohe Dehydrierungstemperatur hat zudem den Vorteil, dass das Gleichgewicht praktisch vollständig auf der Seite des Ketons liegt. Da dieser Kontakt bereits im oxidierten Zustand vorliegt, ergibt sich verfahrensmässig der Vorteil, dass desaktivierende Kohleablagerungen abgebrannt und hierdurch der Kontakt leicht regeneriert werden kann. Alle diese Ueberlegungen führten alsdann dazu, dass Zinkoxid als Katalysator für die vorliegenden Untersuchungen gewählt wurde.

3. Physikalische und thermochemische Daten

Nachfolgend sind Stoffdaten, insofern sie für die vorliegende Arbeit von Bedeutung waren, zusammengestellt.

Die thermochemischen Daten (Tab. 2 und 3) sind den Werken von Stull (30) und Perry (37) entnommen.

Tab. 2: Physikalische und thermochemische Daten

Substanz	MG (g/Mol)	Smp (°C)	Sdp (°C)	ρ (g/cm^3)	$\Delta H^o_{f(g)}$ (Kcal/Mol)	ΔH^o_v (Kcal/Mol)
Cyclohexanol	100.16	25	161	0.96	- 70.4	10.87
Cyclohexanon	98.14	-16	156	0.99	- 55.0	9.0
Wasserstoff	2.02	-259	-252	$9.0\ 10^{-5}$	0.0	-
Stickstoff	28.02	-209	-196	$1.2\ 10^{-3}$	0.0	-

Die spezifischen Wärmen von Cyclohexanol und Cyclohexanon im Gaszustand, die bei Stull (30) in Tabellen numerisch aufgeführt sind, wurden in Funktion der Temperatur als Reihe entwickelt und in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tab. 3: Spezifische Wärme

Substanz	Spezifische Wärme $c_{p(g)}$ (cal/Mol grd)
Cyclohexanol	$-25.44 + 0.196\ T - 1.15\ 10^{-4}T^2 + 2.75\ 10^{-8}T^3$
Cyclohexanon	$-14.68 + 0.161\ T - 9.0\ 10^{-5}T^2 + 1.7\ 10^{-8}T^3$
Wasserstoff	$6.62 + 8.1\ 10^{-4}\ T$
Stickstoff	$6.5 + 1.0\ 10^{-3}\ T$

3.1. Viscosität

Da die Daten über die dynamische Viscosität (μ) von Cyclohexanol und Cyclohexanon im gasförmigen Zustand zwischen 200 und 400°C in der Literatur nicht findbar waren, wurden sie nach der Methode des VDI-Wärmeatlases (38) berechnet. Im Druckbereich von 0.1 bis 10 ata gilt Formel [1].

$$\mu = 4.2281\ 10^{-6}\ \frac{MG^{\frac{1}{2}}\ P_k^{2/3}\ f}{T_k^{1/6}} \qquad [1]$$

Die Berechnungen der kritischen Temperatur (T_k), des kritischen Druckes (P_k) sowie des kritischen Volumens (V_k) wurden nach einem additiven Verfahren gemäss Gleichungen [2] bis [4] ausgeführt.

$$T_k = \frac{T_s}{0.567 + \Sigma\Delta T - (\Sigma\Delta T)^2} \qquad [2]$$

$$P_k = \frac{1.0332\ MG}{(\Sigma\Delta P + 0.33)^2} \qquad [3]$$

$$V_k = 0.040 + \Sigma\Delta V \qquad [4]$$

Dabei bedeuten:

T_s : Siedetemperatur (°K)

$\Sigma\Delta T$: Atom- und Strukturkonstanten bezüglich Temperatur

$\Sigma\Delta P$: Atom- und Strukturkonstanten bezüglich Druck

$\Sigma\Delta V$: Atom- und Strukturkonstanten bezüglich Volumen

Der Faktor (f) in Formel [1] kann mit Hilfe von Fig. 1 aus der reduzierten Temperatur $T_r = T/T_k$ bestimmt werden (39).

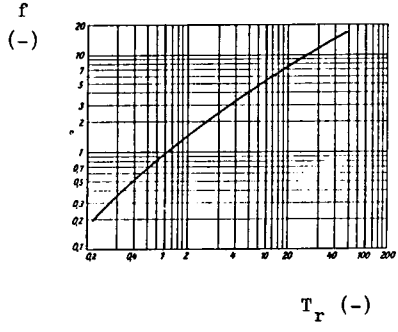


Fig. 1: f in Funktion der reduzierten Temperatur (T_r)

Die Resultate der Berechnungen nach den Formeln [2] - [4] sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tab. 4: Kritische Daten von Cyclohexanol und Cyclohexanon

Kritische Daten	Cyclohexanol	Cyclohexanon
T_k (^oK)	637	620
P_k (Kp/cm^2)	53	48
V_k ($m^3/Kmol$)	0.32	0.13

Durch Einsetzen der Werte aus Tabelle 4 in Gleichung [1] kann die dynamische Viscosität abgeschätzt werden. Solchermassen berechnete Daten für Cyclohexanol und Cyclohexanon sind in Fig. 2 graphisch aufgetragen.

Die Werte für Stickstoff konnten dem VDI-Wärmeatlas entnommen werden (38).

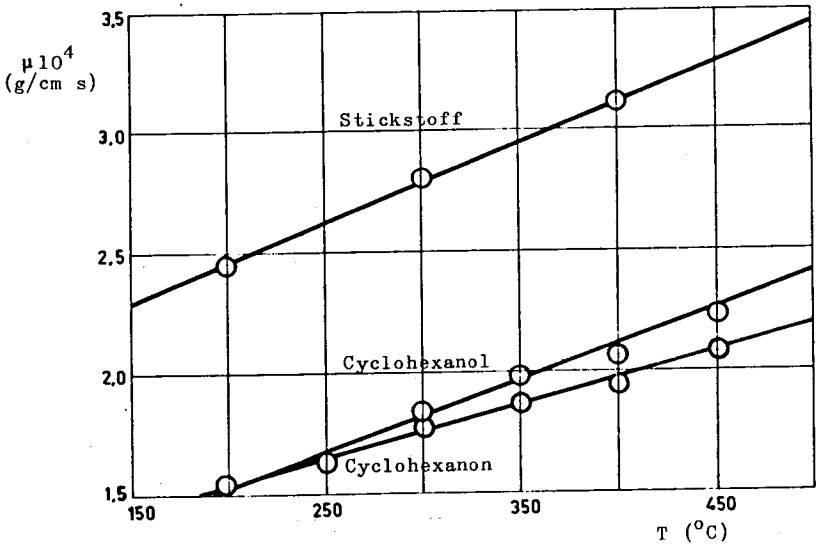


Fig. 2: Viscosität von Cyclohexanol, Cyclohexanon und Stickstoff in Funktion der Temperatur

Die Viscosität von Gasmischungen $(\mu)_{av}$ wurde nach Gleichung [5] berechnet.

$$(\mu)_{av} = \frac{\Sigma y_i \ \mu_i \ MG_i^{\frac{1}{2}}}{\Sigma y_i \ MG_i^{\frac{1}{2}}} \qquad [5]$$

4. Analytik

Da die anfallenden flüssigen Reaktionsprodukte mit Hilfe eines Nebelabscheiders leicht und praktisch vollständig aus dem Wasserstoff-Stickstoff-Abgas kondensiert werden konnten, ergab sich der Umsatz aus der Zusammensetzung der Flüssigphase.

Die im Differentialreaktor festgestellten Reaktionsprodukte waren die folgenden: Cyclohexen, Wasser, Cyclohexanon und Cyclohexanol. Diese Komponenten konnten quantitativ und qualitativ gut mit der Methode der Gaschromatographie erfasst werden. Geeignet waren hierzu die folgenden Analysenbedingungen:

Säule: Carbowax 20 M auf Teflon, Länge: 2.7 m, Innendurchmesser: 2 mm, Säulentemperatur: 120°C, Trägergas: 3.0 atü Helium, Papiervorschub: 20 Zoll/h, Einspritzmenge: 1 µlt, Detektorstrom: 160 mA, Verdampfertemperatur: 300°C.

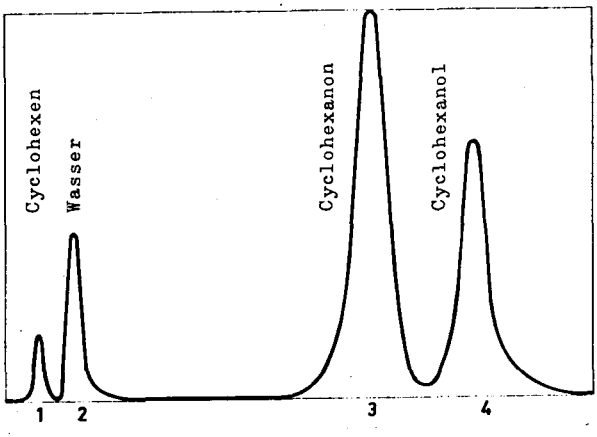


Fig. 3: Typisches Gaschromatogramm
Trennung an Carbowax 20 M,
Säulentemperatur: 120°C

Im Integralreaktor wurden vor allem bei hohen Umsätzen noch zusätzlich Nebenprodukte gebildet, die zur Hauptsache aus Phenol und 2-(1-Cyclohexenyl)-cyclohexanon bestanden. Für eine direkte Trennung solcher Reaktionsgemische konnte keine Trennsäule gefunden werden; denn entweder ergab sich keine Auftrennung von Cyclohexanol/on oder aber Phenol sowie die weiteren höher siedenden Anteile blieben so lange auf der Säule, dass sich sehr flache und schlecht auswertbare Peaks ergaben. Aus diesem Grunde wurden alle Proben aus dem Integralreaktor auf je zwei verschiedenen Säulen (Carbowax 20 M und zusätzlich Apiezonfett L) analysiert. Ueber eine Materialbilanz gelang es die Zusammensetzung der Reaktionskomponenten zu bestimmen.

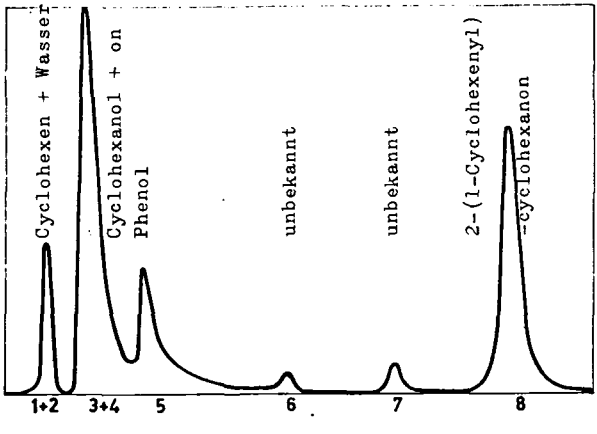


Fig. 4: Typisches Gaschromatogramm
Trennung an Apiezonfett L
Säulentemperatur: 200°C

Die Trennbedingungen für die Säule Apiezonfett L waren dieselben wie die der Carbowax 20 M mit Ausnahme der Säulentemperatur, die 200°C betrug.

Die Figuren 3 und 4 zeigen schematisiert die Trennwirkung von Carbowax 20 M und Apiezonfett L.

Alle Analysen wurden auf einem Gaschromatographen Carlo Erba Fraktovap Modell E ausgeführt, der mit einem Integrator Infotronics Modell CRS 108 gekoppelt war. Bei den durchgeführten Serieanalysen ist mit einem relativen Fehler von ± 2% zu rechnen.

5. Katalysator

Es wurde nach einem Katalysator gesucht, der eine selektive Dehydrierung von Cyclohexanol zu Cyclohexanon ermöglichte. In Vorversuchen wurde festgestellt, dass Nickel (ICI 42-1) katalytisch zwar schon bei relativ niedrigen Temperaturen (200 - 300°C) wirksam ist. Es zeigte sich aber, dass Nickel Cyclohexanol wie auch Methylcyclohexanol in erheblichem Masse auch bis zu Phenol bzw. Kresol dehydriert. Deshalb wurde für die folgenden Versuche ein Zinkoxidkatalysator der Firma Girdler-Südchemie, München, der praktisch aus reinem Zinkoxid bestand, G/72C verwendet.

Zur Charakterisierung des Katalysators wurde mittels Quecksilber-Druckporosimetrie und Kathetometermethode das spezifische Porenvolumen (V_g) und die integrale Porenradienverteilungskurve bestimmt. Durch Adsorption von Helium kann die wahre Dichte (ρ_w) und mit Hilfe der Quecksilberpyknometrie die scheinbare Dichte (ρ_s) ermittelt werden. Daraus berechnet sich die Porosität des Katalysators (ε_k) nach Gleichung [6] wie folgt:

$$\varepsilon_k = 1.0 - \rho_s / \rho_w \qquad [6]$$

Aus der scheinbaren und wahren Dichte kann das spezifische Porenvolumen (V_g) nach Gleichung [7] berechnet werden.

$$V_g = 1/\rho_s - 1/\rho_w \qquad [7]$$

Analog zu Gleichung [6] kann man den Leervolumenanteil eines Katalysatorbettes (ε_b) berechnen.

$$\varepsilon_b = 1.0 - \rho_b / \rho_s \qquad [8]$$

Da bei längerem Gebrauch des Katalysators eine gewisse Aktivitätsabnahme festgestellt werden konnte, wurde der Katalysator nach jedem Versuch wieder regeneriert, indem man zum Stickstoffstrom vorsichtig Sauerstoff zudosierte (vgl. Seite 34).

Der kugelförmige, ungebrauchte Katalysator G/72C bestand aus Zinkoxid mit einem Bindemittel, dessen Anteil mikroanalytisch einen Kohlenstoffgehalt von 2 % ergab. Der regenerierte Katalysator zeigte nur noch Spuren von Kohlenstoff.

In Fig. 5 ist die integrale Porenradienverteilungskurve von Zinkoxid G/72C im ungebrauchten und gebrauchten Zustand aufgetragen. Daraus ist ersichtlich, dass bei der Reaktivierung des Katalysators eine Porenradienvergrösserung eintritt. Dieser Effekt lässt sich auf einen Sinterprozess zurückführen, wie dies von P. Fontana (42) gezeigt werden konnte. Zinkoxid beginnt bei 450°C, bedingt durch Kristallitwachstum, langsam zu sintern. Bei diesen Temperaturen ist der Sinterprozess aber nach circa 5 Stunden abgeschlossen. Auch länger dauerndes Erhitzen auf die einmal erreichte Endtemperatur (450 bis höchstens 500°C im vorliegenden Fall) bewirkt praktisch kein weiteres Kristallitwachstum mehr. Dies bedeutet, was experimentell auch festgestellt werden konnte, dass einmal regenerierte Kontaktschichten bei jeder weiteren Regeneration ihre ursprüngliche Aktivität wieder erreichen, insofern das Abbrennen vorsichtig (Vermeidung von Hotspots) vorgenommen wird.

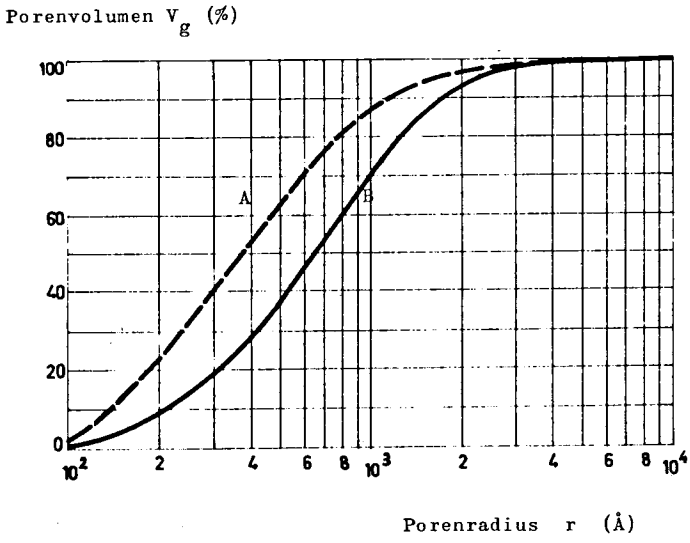


Fig. 5: Porenradienverteilungskurve des Kat. G/72C
A : ungebraucht
B : regeneriert

Tab. 5: Textureigenschaften des Katalysators G/72C ungebraucht

Wahre Dichte (ρ_w)	3.99 g/cm^3
Scheinbare Dichte (ρ_s)	1.705 g/cm^3
Schüttdichte (Rohr: 2.5 cm Ø) (ρ_b)	1.05 g/cm^3
Porosität des Katalysators (ε_k)	0.574
Porosität des Bettes (ε_b) (Leervolumenanteil)	0.4
Spezifisches Porenvolumen (V_g)	0.356 cm^3/g
Spezifische Oberfläche (S_g)	30.6 m^2/g
Spez. äussere Oberfläche (A_s)	6.67 cm^2/g
Häufigster Porenradius (r_h)	350 Å
Aequivalenter Porenradius (r_e)	230 Å

6. Gleichgewicht der Dehydrierung von Cyclohexanol

Die Dehydrierung ist eine nicht volumenkonstante Gleichgewichtsreaktion. Da der maximal mögliche Umsatz (Gleichgewicht) stark von der Temperatur abhängig ist, wurde vorerst das Gleichgewicht der Dehydrierung von Cyclohexanol zu Cyclohexanon bzw. von Cyclohexanon zu Phenol im Gaszustand in Funktion der Temperatur berechnet.

Von besonderem Interesse war die Gleichgewichtsverschiebung durch Zusatz von Inertgas.

Das Gleichgewicht einer chemischen Reaktion

$$\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D$$

kann nach G. Kortüm (44) wie folgt definiert werden:

$$\frac{(a_C)^{\nu_C} \; (a_D)^{\nu_D}}{(a_A)^{\nu_A} \; (a_B)^{\nu_B}} = \prod (a_i)^{\nu_i} = K_f \qquad [9]$$

ν_i: stöchiometrischer Koeffizient
positiv für die entstehenden und negativ für die verschwindenden Stoffe

a_i: Gleichgewichtsaktivität bzw. Fugazität

K_f: Gleichgewichtskonstante bzg. Fugazität

Für reale Gase gilt:

$$a_i = \gamma_i \, y_i \, P \qquad [10]$$

wobei γ_i der Fugazitätskoeffizient und y_i der Molenbruch der Komponenten i bedeuten.

Fugazitätskoeffizient γ_i

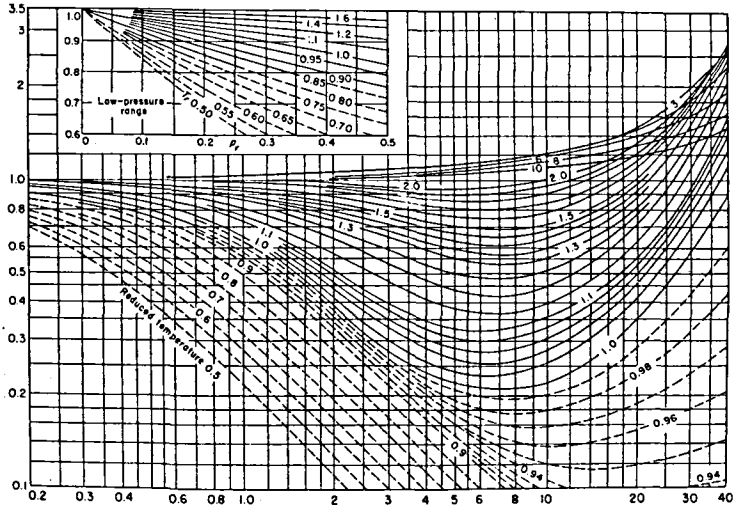


Fig. 6: Fugazitätskoeffizient in Funktion des reduzierten Druckes und der reduzierten Temperatur

Wie aus Fig. 6 entnommen werden kann, darf im Temperaturbereich von 200 - 500°C und bei einem Druck von 1 bis 2 atm mit einem Fugazitätskoeffizienten $\gamma_i = 1$ gerechnet werden. Das heisst, das System Cyclohexanol, Cyclohexanon, Wasserstoff und Stickstoff darf in der Gasphase als ideal betrachtet werden. Für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten (K_f) dürfen daher direkt die Molenbrüche (y_i) verwendet werden. Gleichung [9] vereinfacht sich zu:

$$K_f \approx K_p = \pi (y_i)^{\nu_i} (P)^{\Sigma \nu_i} \qquad [11]$$

Das Gleichgewicht kann auch mit den Partialdrucken (p_i) oder aber mit den Konzentrationen (c_i) der einzelnen Komponenten ausgedrückt werden.

$$K_p^{\bullet} = \pi (p_i)^{\nu_i} \qquad [12]$$

$$K_c = \pi (c_i)^{\nu_i} \qquad [13]$$

In der Gasphase gilt:

$$y_i = p_i / P \qquad [14]$$

oder

$$p_i = c_i R\ T \qquad [15]$$

Mit diesen Beziehungen können K_p, K_c und K_y miteinander in Zusammenhang gebracht werden. Es gilt:

$$K_p = \pi (P\ y_i)^{\nu_i} = \pi (y_i)^{\nu_i} (P)^{\Sigma\nu_i} = K_y (P)^{\Sigma\nu_i}$$

$$K_p = \pi (c_i R\ T)^{\nu_i} = \pi (c_i)^{\nu_i} (R\ T)^{\Sigma\nu_i} = K_c (R\ T)^{\Sigma\nu_i}$$

Daraus folgt:

$$K_y = K_c \left(\frac{R\ T}{P}\right)^{\Sigma\nu_i} \qquad [16]$$

Da es sich bei der Dehydrierung von Cyclohexanol zu Cyclohexanon um ein System der nachfolgenden Form handelt,

$$A \rightleftharpoons R + S$$

wird $\Sigma\nu_i = 1$. Damit besteht für die Beziehung von K_y, K_p und K_c der folgende Zusammenhang:

$$K_y = K_c \frac{R\ T}{P} = K_c / c = K_p / P \qquad [17]$$

Hierbei bedeutet c die Gesamtkonzentration der Mole pro Liter bzw. $c = 1/V_M$.

Liegt eine nicht volumenkonstante Reaktion vor, so kann nach

Levenspiel (43) unter der Annahme, dass die Volumenänderung linear mit dem Umsatz (X_A) zu- oder abnimmt, folgender Ansatz gemacht werden:

$$V = V_o \ (1 + \varepsilon_A \ X_A)$$

wobei der Volumenänderungsfaktor (ε_A) wie folgt definiert ist:

$$\varepsilon_A = \frac{V_{X_A=1} - V_{X_A=0}}{V_{X_A=0}}$$

Für die Konzentrationen gilt:

$$c_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{Ao} \ (1 - X_A)}{V_o \ (1 + \varepsilon_A X_A)} = c_{Ao} \ \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \qquad [18]$$

$$c_R = c_S = \frac{N_R}{V} = \frac{N_{Ao} \ X_A}{V_o (1 + \varepsilon_A X_A)} = c_{Ao} \ \frac{X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \qquad [19]$$

Da ein Inertgas sich während der Reaktion selbst nicht umsetzt, variiert seine Konzentration (c_I) ebenfalls; es gilt:

$$c_I = \frac{N_I}{V} = \frac{N_I}{V_o (1 + \varepsilon_A X_A)} = \frac{c_{Io}}{1 + \varepsilon_A X_A} \qquad [20]$$

Zur Zeit t = 0 können die Konzentrationen von Cyclohexanol (c_{Ao}) und Stickstoff als Trägergas (c_{Io}) bei einer Temperatur (T) und einem Druck (P) ausgedrückt werden durch:

$$c_{Ao} = y_{Ao} \ c$$

$$c_{Io} = (1 - y_{Ao}) \ c$$

Weil aber für den Spezialfall $A \rightleftharpoons R + S$ y_{Ao} gleich gross ist wie der Volumenänderungsfaktor,gehen die Gleichungen über in:

$$c_{Ao} = \varepsilon_A \, c \qquad [21]$$

$$c_{Io} = (1 - \varepsilon_A) \, c \qquad [22]$$

K_c kann nun mit den Konzentrationen als Parameter berechnet werden.

$$K_c = \left(\frac{c_R \, c_S}{c_A}\right)_e \qquad [23]$$

Durch Kombinieren der Gleichungen [21, 22] mit [18 - 20] und Einsetzen in [23] erhält man:

$$K_c = \frac{c \, X_{Ae}^2}{(1/\varepsilon_A + X_{Ae}) \, (1 - X_{Ae})} \qquad [24]$$

Nach Gleichung [17] gilt: $K_c/c = K_y$; der Gleichgewichtsumsatz (X_{Ae}) ergibt sich nach [25]:

$$X_{Ae} = \frac{-\left(\frac{K_y}{\varepsilon_A} - K_y\right) + \sqrt{\left(\frac{K_y}{\varepsilon_A} - K_y\right)^2 + 4(K_y + 1)\frac{K_y}{\varepsilon_A}}}{2(K_y + 1)} \qquad [25]$$

Zum gleichen Resultat kommt man, wenn der Gleichgewichtsumsatz mit Hilfe der Molzahlen nach Gleichung [26] berechnet wird.

$$K_y = \frac{\pi \, (N_{io} + \lambda_m \, \nu_i \, X_{Ae})^{\nu_i}}{(\Sigma N_{io} + \lambda_m \, X_{Ae} \, \Sigma \nu_i)^{\Sigma \nu_i}} \qquad [26]$$

N_{io}: Molzahl der Komponente i vor der Reaktion

λ_m: Umsatzlimitierende Molzahl im Edukt

Der Ausdruck ΣN_{io} in Gleichung [26] entspricht der Grösse $1/\varepsilon_A$.

Die Gleichgewichtskonstante K_y wurde mit den nach Stull (30) tabellierten ΔG-Werten der einzelnen Komponenten berechnet.

$$\Delta\Delta G = \Sigma \nu_i \; \Delta G_i$$

ΔG_i: freie Enthalpie (Gibbs) der Komponente i (Kcal/Mol)

Für die Gleichgewichtsbeziehung gilt:

$$- R \; T \; \ln K_y = \Delta\Delta G \qquad [27]$$

In Tabelle 6 sind die ΔG_i - Werte von Cyclohexanol, Cyclohexanon und Wasserstoff mit den dazugehörigen Gleichgewichtskonstanten zusammengestellt.

Tab. 6: Gleichgewichtskonstante für die Dehydrierung von Cyclohexanol in Gasphase bei 1 atm.

T (^oK)	ΔG_A (Kcal/Mol)	ΔG_R (Kcal/Mol)	ΔG_S (Kcal/Mol)	$\Delta\Delta G$ (Kcal/Mol)	K_y (-)
298 *	-28.18	-21.69	0.0	6.49	$1.7 \; 10^{-5}$
300	-27.92	-21.49	0.0	6.42	$2.1 \; 10^{-5}$
400	-13.36	-9.95	0.0	3.41	$1.3 \; 10^{-2}$
500	1.74	2.08	0.0	0.34	0.71
600	17.16	14.40	0.0	-2.76	10.12
700	32.77	26.9	0.0	-5.87	68.03
800	48.47	30.48	0.0	-8.99	285.7
900	64.21	52.11	0.0	-12.10	867.8
1000	79.96	64.75	0.0	-15.21	2111.18
483 **					0.23
503					0.41
523					0.80
543					1.4

* Werte von Stull (30)

** Werte von Cubberley und Mueller (45)

A: Cyclohexanol R: Cyclohexanon S: Wasserstoff

In Fig. 7 ist die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der Dehydrierung von Cyclohexanol, 2- und 3-Methylcyclohexanol von Cubberley und Mueller (45) wiedergegeben.

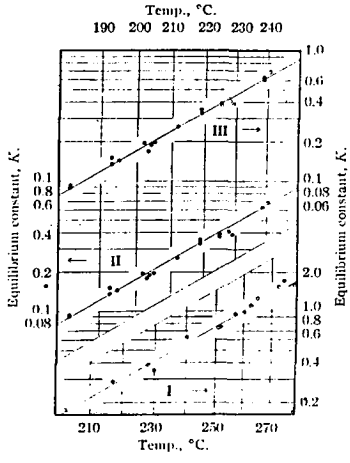


Fig. 7: Gleichgewichtskonstante für die Dehydrierung von:
I : Cyclohexanol II: 2-Methylcyclohexanol
III: 3-Methylcyclohexanol

In der graphischen Darstellung Fig. 8 zeigt es sich, dass die Gleichgewichtskonstanten nach Stull (30) entsprechend Gleichung [28] etwas höher liegen, als diejenigen von Cubberley und Mueller (45), (vgl. Gleichung [29]).

$$K_y = 6.0416\ 10^6\ \exp(-15805.7/1.987\ T) \qquad [28]$$

$$K_y = 2.87379\ 10^6\ \exp(-15686/1.987\ T\ ) \qquad [29]$$

Das Dehydrierungsgleichgewicht von Cyclohexanon zu Phenol entsprechend Gleichung [30] nimmt mit steigender Temperatur rascher zu als das von Cyclohexanol zu Cyclohexanon. (vgl. Fig. 8)

$$K_y = 1.04\ 10^{15}\ \exp(-35581/1.987\ T) \qquad [30]$$

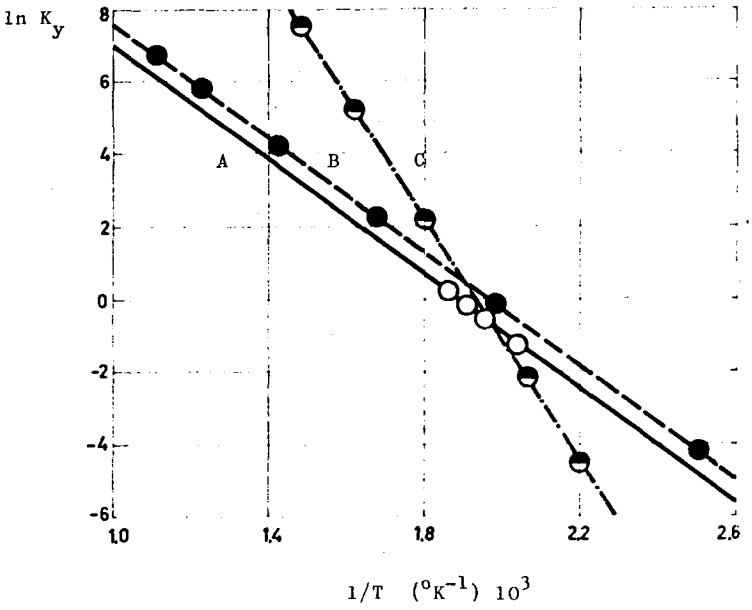


Fig. 8: <u>Dehydrierungs-Gleichgewichtskonstanten in Funktion der Temperatur</u>

Cyclohexanol zu Cyclohexanon:

A: Werte nach Cubberley und Mueller (45), Glg. [29]

B: Werte nach Stull (30), Glg. [28]

Cyclohexanon zu Phenol:

C: Werte nach Stull (30), Glg. [30]

In Fig. 9 sind die berechneten Gleichgewichtsumsätze der Dehydrierung von Cyclohexanol zu Cyclohexanon in Abhängigkeit der Temperatur und des Molenbruchs von Cyclohexanol (y_{Ao}) aufgetragen. Wie daraus ersichtlich ist, kann durch Zusatz von Inertgas der Gleichgewichts-Umsatz erhöht werden.

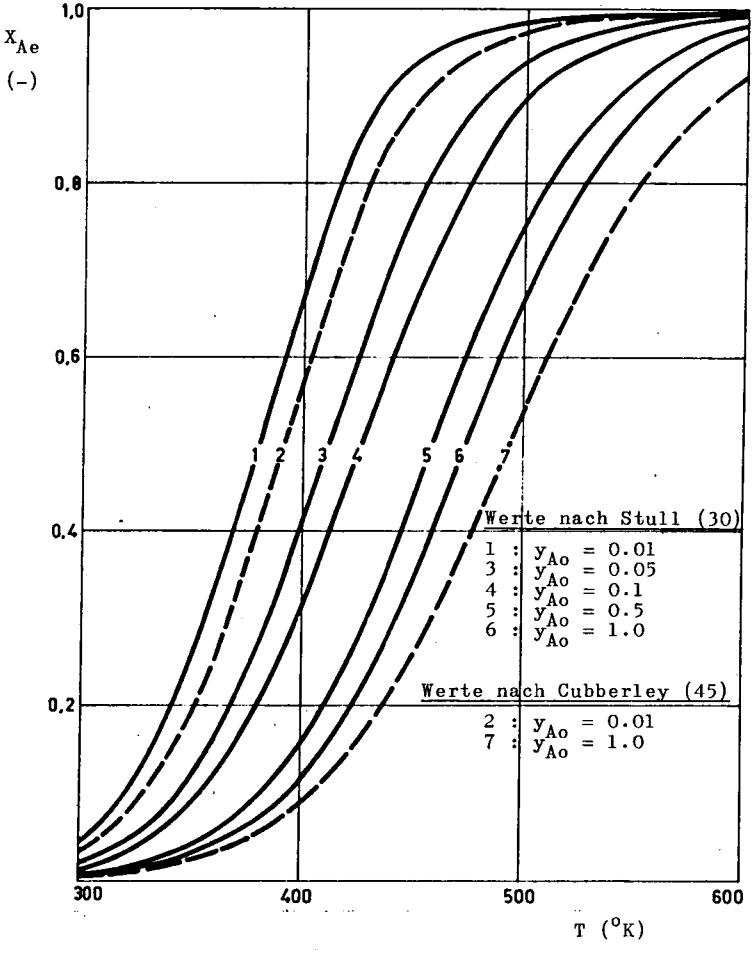


Fig. 9: Gleichgewichtsumsatz von Cyclohexanol zu Cyclohexanon in Funktion der Temperatur bei verschiedenen Molenbrüchen von Cyclohexanol (y_{Ao}), P = 1 atm

Analog zur Dehydrierung von Cyclohexanol wurden die Gleichgewichtsumsätze der Dehydrierung von Cyclohexanon zu Phenol berechnet. Die Ergebnisse sind in Fig. 10 dargestellt.

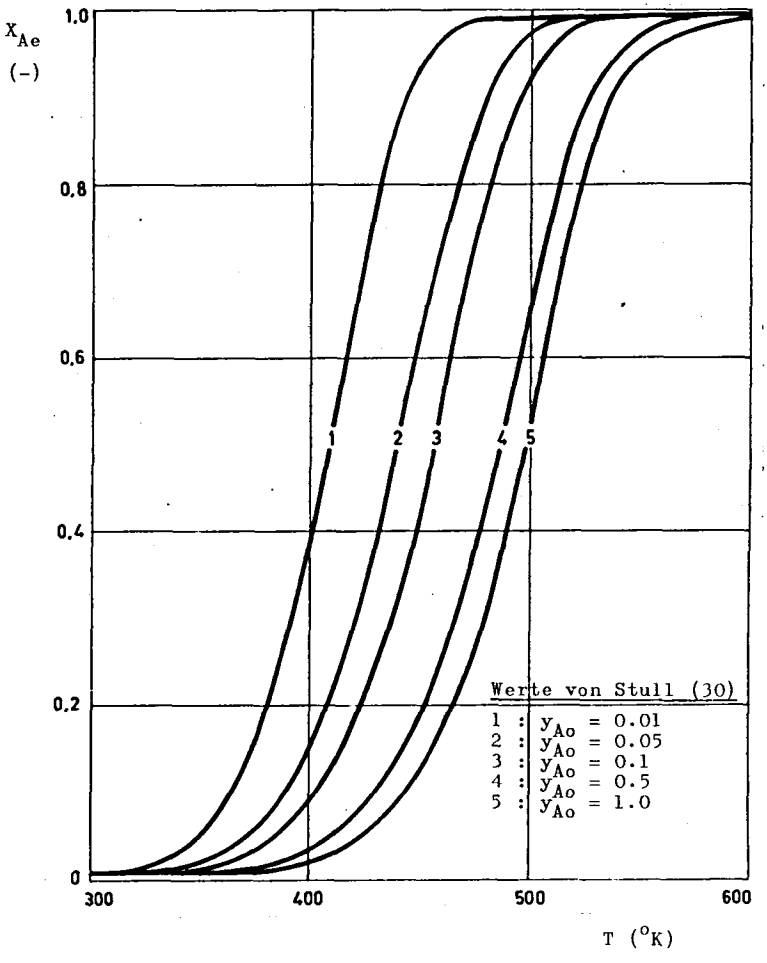


Fig. 10: Dehydrierungsgleichgewicht von Cyclohexanon zu Phenol in Funktion der Temperatur bei verschiedenen Molenbrüchen von Cyclohexanon (y_{Ao}), P = 1 atm

Wie aus Fig. 10 hervorgeht, nehmen die Gleichgewichtsumsätze der Dehydrierung von Cyclohexanon zu Phenol in Funktion der Temperatur rascher zu als diejenigen der Dehydrierung von Cyclohexanol zu Cyclohexanon. Das heisst, dass die Gleichgewichtskonstante von Cyclohexanon zu Phenol stärker temperaturabhängig sein muss als die von Cyclohexanol zu Cyclohexanon. Dies wird durch Fig. 8 bzw. Gleichung [30] auch bestätigt.

Aus den Gleichgewichtsbetrachtungen kann geschlossen werden, dass Cyclohexanol in der Gasphase ohne weiteres bis zu Phenol dehydriert werden kann. Für das Erreichen vollständiger Umsätze sind hohe Temperaturen erforderlich.

7. Untersuchungen im Differentialreaktor

7.1. Apparatur

Aus der Literatur ist bekannt, dass sehr viele Metalle, insbesondere Nickel und Eisen Dehydrierungsreaktionen katalysieren. Da im Differentialreaktor nur geringe Umsätze angestrebt werden, wurde in einem Reaktor aus rostfreiem Stahl (Salzbadreaktor der üblichen Form) untersucht, inwieweit die Rohroberfläche katalytisch wirkt. Es zeigte sich, dass an solchen Reaktorwandungen vor allem bei hohen Temperaturen ins Gewicht fallende Umsätze erzielt werden können. Aus diesem Grund wurden die Versuche im Differentialreaktor in einer Apparatur durchgeführt, die nur aus Glasbauteilen bestand.

Wie Fig. 11 zeigt, ist die Anlage prinzipiell aus einer Dosiervorrichtung für Gase und Flüssigkeiten, einem Vorwärmer, dem eigentlichen Reaktionsraum und einer Abscheidevorrichtung für Flüssigkeiten konzipiert.

Dosiervorrichtung: Cyclohexanol im Eduktbehälter 1) wurde mit einem IR-Stab 2) auf 28°C thermostatiert. Eine stufenlos verstellbare Kolbendosierpumpe 3) förderte die Flüssigkeit in den elektrisch beheizten, mit Glaskugeln gefüllten Verdampfer 4). Die Gase, Stickstoff als Inertgas oder Luft und Sauerstoff als Regeneriergas, wurden über die Rotameter 5) in den Verdampfer 4) geleitet und dort je nach Bedarf mit der Flüssigkeit vermischt.

Reaktor (Fig. 12): Das Katalysenrohr 17) aus Quarzglas mit einem Innendurchmesser von 20 mm war von einem elektrisch beheizten Ofen umgeben. Die Temperaturmessung im Reaktorraum erfolgte durch ein zentral eingebautes Quarzglasrohr 7),

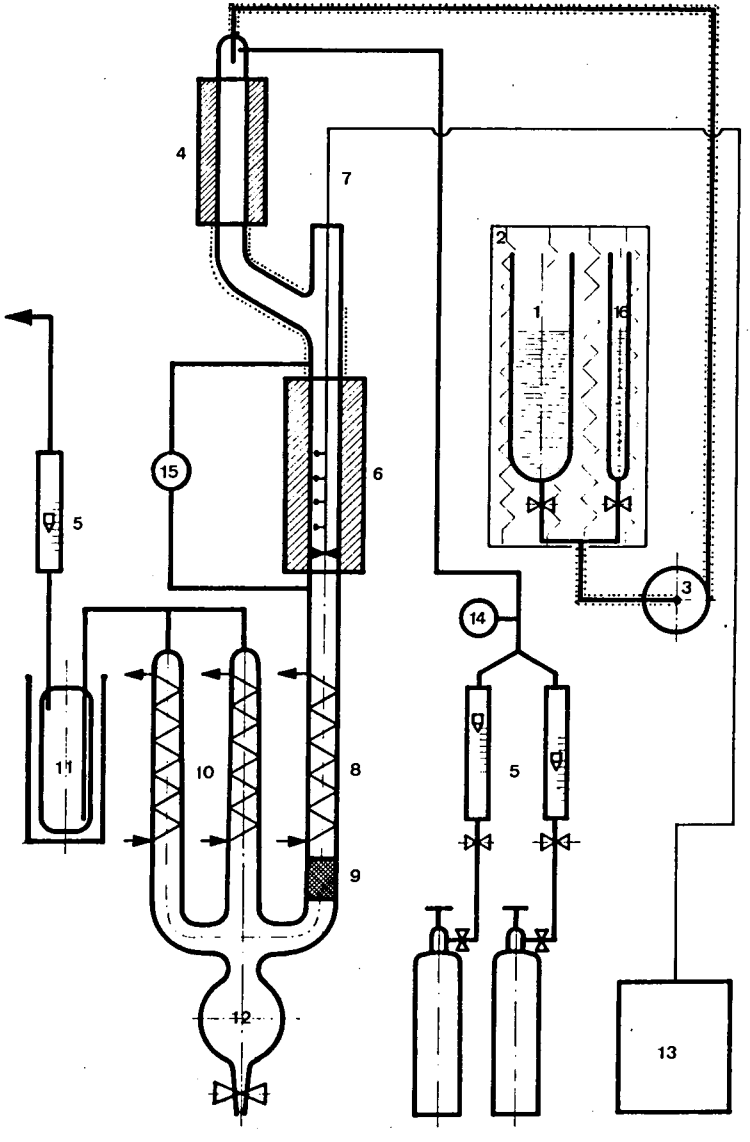
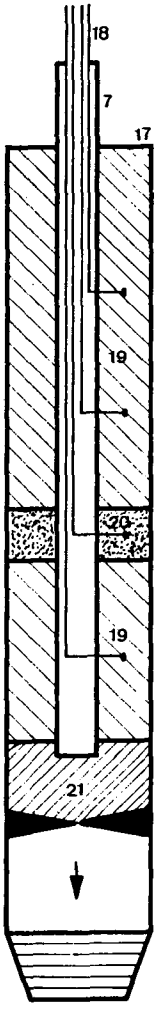


Fig. 11: Differentialreaktor

Legende zu Figur 11

1) Eduktbehälter
2) IR-Heizung
3) Kolbendosierpumpe
4) Verdampfer
5) Rotameter
6) Reaktorofen
7) Temperaturmessonde
8) Intensivkühler (25°C thermostatiert)
9) Nebelabscheider
10) Intensivkühler (4°C thermostatiert)
11) Kühlfalle
12) Sammelgefäss für kondensierbare Komponenten
13) Temperaturschreiber
14) Ueberdruckmessung in der Apparatur
15) Druckabfall in der Schüttschicht
16) Bürette



7) Temperaturmessonde
17) Katalysenrohr (Quarzglas, d_i = 20 mm)
18) Thermoelemente
19) Glaskugeln (d_a = 2 - 3 mm)
20) Katalysatorschicht (2.2 g, Höhe = 1.5 cm)
21) Quarzwatteschicht

Fig. 12: Kontaktanordnung im Differentialreaktor

das vier Thermoelemente 18) enthielt, die senkrecht zur Strömungsrichtung direkt die Temperaturen der reagierenden Gase registrierten. Fig. 12 zeigt die Anordnung der verwendeten Philips-Thermoelemente (Thermocoax ABAC, Durchmesser: 1 mm, Chromel-Alumel). Der Katalysator wurde immer derart auf Glaskugeln gebettet, dass die Temperaturmessstelle 20) in die Mitte des Katalysatorraumes zu liegen kam.

Abscheider: Die heissen Reaktionsgase gelangten nach dem Reaktor 6) in einen Intensiv-Kühler 8), der auf 25°C thermostatiert war. Die abgekühlten Reaktionsprodukte, die als Nebel erschienen, konnten nach Durchströmen einer Quarzwatteschicht 9) (Nebelabscheider) als Flüssigkeit aus dem Gasstrom abgeschieden werden. In zwei weiteren, parallel angeordneten, auf 4°C eingestellten Kühlern 10) konnten noch vorhandene organische Anteile des Abgases kondensiert werden. In einer letzten Stufe wurden die restlichen organischen Produkte mit einer Kühlfalle 11) bei -80°C ausgefroren.

7.2. Durchführung der Versuche und Messdaten

Für die Parameterbestimmung eines kinetischen Systems ist es günstig, bei isothermen Bedingungen zu arbeiten. Dieses Ziel wird am besten in einem Differentialreaktor erreicht; denn in einer solchen Messanordnung wird die Konzentrationsänderung und damit der Umsatz klein gehalten. Dadurch können Temperaturgradienten, die von der Reaktionswärme her bedingt sind, minimal gehalten werden. Bei den folgenden Versuchen wurde deshalb mit 2.2 g Katalysator (1.5 cm Schichthöhe) gearbeitet.

Die Regenerierung bzw. Reaktivierung wurde nach jedem Versuch in gleicher Weise vorgenommen, indem bei 450°C zuerst 0.8 lt/min Stickstoff durchgeleitet und diesem anfangs nur ca. 3 % Sauerstoff zugesetzt wurde. Nach circa $1\frac{1}{2}$ Stunden wurde alsdann auf Luft und nach weiteren 3 - 4 Stunden auf reinen Sauerstoff umgeschaltet. Der ganze Regenerierungsprozess dauerte ca. 40 Stunden. Mit dieser Methode konnte eine vollständige Reaktivierung bzw. gut reproduzierbare Messdaten erzielt werden.

Bei den im Differentialreaktor ausgeführten Versuchen wurde die Kontaktzeit (t) fast konstant gehalten;der Molenbruch von Cyclohexanol aber von 0.1 bis 1.0 variiert. Nach Levenspiel (43) kann die Kontaktzeit wie folgt definiert werden:

$$t = \frac{\text{Zwischenkornvolumen}}{\text{Gasgeschwindigkeit}} = \frac{V_R \; c_{Ao} \; 60 \; \varepsilon_b}{F_{Ao}} \qquad [31]$$

Dabei bedeuten:

V_R : Reaktorvolumen (lt)

F_{Ao} : Anfangsmolendurchsatz des Stoffes A (Mol/min)

Das Reaktorvolumen (V_R) ergibt sich aus der Schichtlänge des Kontaktes (L) und dem Rohrinnenradius (R_i) $V_R = R_i^2 \, L \, \pi$.

Bei Gasen besteht zwischen Konzentration (c_A) und Molenbruch (y_A) folgender Zusammenhang: $c_A = y_A/V_M$ wobei das Molvolumen (V_M) vom Druck (P) und der Temperatur (T) abhängt: $V_M = R\ T/P$.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ($-r_A$) wurde auf das Gewicht des Katalysators (W) bezogen.

$$-r_A = \frac{F_{Ao}}{W} (X_{A\ aus} - X_{A\ ein}) \qquad [32]$$

$X_A = (N_{Ao}-N_A)/N_{Ao}$: Umsatz des Stoffes A (-)

Tab. 7: Dehydrierung ohne Trägergas
y_{Ao} = 1.0, Katalysatormenge: 2.2 g

Versuch No	T (°C)	Re'* (-)	$t.10^3$ (s)	p_{Ao} (Torr)	$c_{Ao}10^2$ (Mol/lt)	X_A (%)	$-r_A10^3$ (Mol/min g_K)
141	362	223	9.2	748	1.9	3.4	1.47
140	382	218	9.0	751	1.8	5.0	2.1
125	384	217	12.0	736	1.8	6.5	2.07
124	384	217	12.0	738	1.8	6.3	2.06
123	390	216	12.0	743	1.97	7.0	2.3
152	395	215	9.2	776	1.86	6.0	1.0
139	403	211	8.9	748	1.77	6.5	2.8
138	420	207	8.5	747	1.73	10.0	4.3
142	445	197	8.2	751	1.66	14.5	6.2
137	450	198	8.1	754	1.67	14.0	6.05

* Definition von Re' Seite 61

Tab. 8: Dehydrierung mit 50 % Stickstoff als Trägergas
y_{Ao} = 0.5, Katalysatormenge: 2.2 g

Versuch No	T (°C)	Re' (-)	t 10^3 (s)	p_{Ao} (Torr)	$c_{Ao} 10^3$ (Mol/lt)	X_A (%)	$-r_A$ 10^3 (Mol/min g_K)
128	346	125	9.8	383	10.0	3.4	0.73
136	360	122	9.7	388	9.9	6.6	1.43
127	367	121	9.4	387	9.6	6.7	1.45
126	382	119	9.2	386	9.5	8.6	1.86
135	400	116	9.1	392	9.4	11.7	2.53
143	401	114	9.0	390	9.0	12.0	2.59
130	425	113	8.7	387	8.9	16.5	3.45
131	440	110	8.6	389	8.7	19.0	4.10

Tab. 9: Dehydrierung mit 90 % Stickstoff als Trägergas
y_{Ao} = 0.1, Katalysatormenge: 2.2 g

Versuch No	T (°C)	Re' (-)	t 10^3 (s)	p_{Ao} (Torr)	$c_{Ao} 10^3$ (Mol/lt)	X_A (%)	$-r_A$ 10^4 (Mol/min g_K)
154	294	61	11.1	80	2.27	1.5	0.65
149	343	58	11.0	80	2.1	8.3	3.5
148	382	56	10.0	81	1.9	13.4	5.3
146	402	55	9.4	81	1.9	16.5	7.0
147	410	54	9.0	82	1.9	18.5	8.0
151	430	53	9.0	81	1.9	22.3	9.8

In den Tabellen 7-9 sind die Messdaten sowie die Umsätze (X_A) und die daraus berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten ($-r_A$) im Differentialreaktor zusammengestellt.

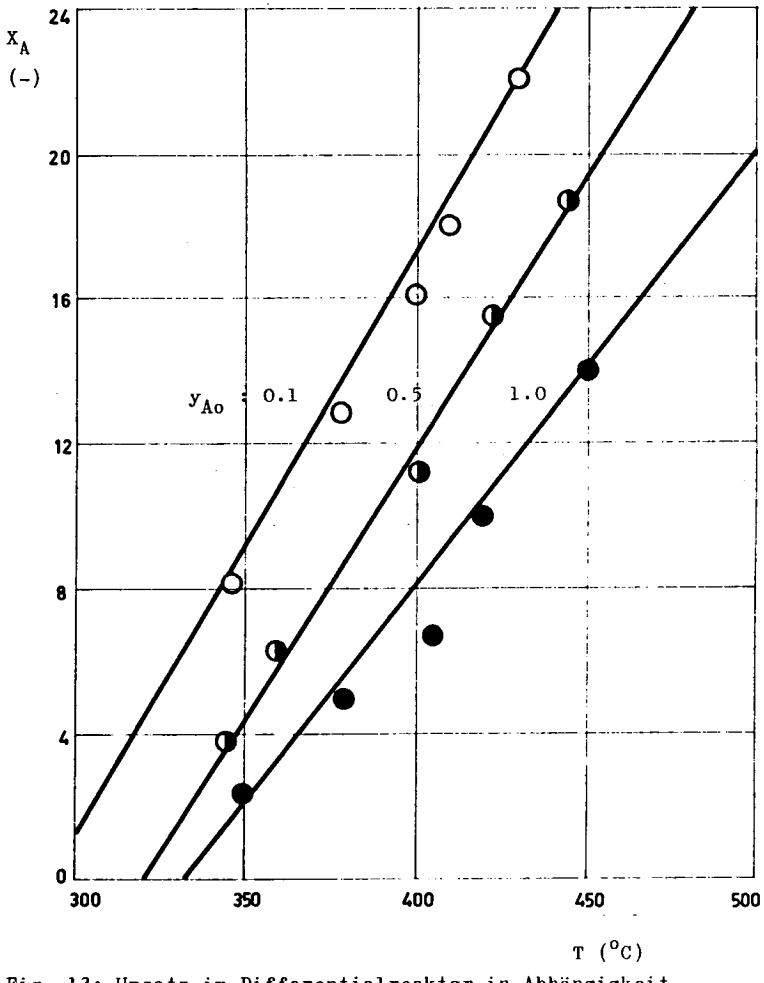


Fig. 13: Umsatz im Differentialreaktor in Abhängigkeit der Temperatur

In Fig. 13 sind die gemessenen Umsätze im Differentialreaktor in Funktion der Temperatur aufgetragen. Solche Darstellungen ergeben grundsätzlich "S-Kurven", wie das aus Fig. 9 und 10 ersichtlich ist.

Da man im Differentialreaktor bewusst nur Versuche mit relativ geringen Umsätzen (bis maximal 25 %) durchführt, handelt es sich in diesem Falle um Anfänge von "S-Kurven". Hierbei darf in einem engen Bereich (5 - 25 %) die Kurve durch eine Gerade approximiert werden.

Anhand der Fig. 13 wird deutlich, dass der Umsatz durch Zusatz von Inertgas zunimmt. Diese Tatsache stimmt mit den thermodynamischen Berechnungen überein (vgl. Fig. 9).

8. Simulation der Resultate mit einem Modell 1. Ordnung

Die Dehydrierung von Cyclohexanol zu Cyclohexanon kann mit folgendem einfachen Schema betrachtet werden:

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R + S$$

Da im vorliegenden Fall in einem Differentialreaktor (kleine Umsätze) gearbeitet wurde, darf angenommen werden, dass die Reaktion näherungsweise mit einem irreversiblen, volumenkonstanten Modell beschrieben werden kann. Dies führt zum folgenden Ansatz:

$$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 \; c_A \qquad [33]$$

Um die k_1-Werte in Funktion der Temperatur und Konzentration miteinander vergleichen zu können, wurden die Umsätze mit Hilfe von Fig. 13 interpoliert. Dies führte zu den in Tabellen 10 - 12 zusammengestellten Daten.

Dabei wurden folgende Abkürzungen eingeführt:

$$c_A = c_{Ao} \; (1 - X_A)$$

$$p_A = p_{Ao} \; (1 - X_A)$$

In Fig. 14 sind die auf Grund eines Modells 1. Ordnung berechneten k_1-Werte graphisch aufgetragen. Wie daraus hervorgeht, hängen die solchermassen ermittelten Reaktionskonstanten nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Konzentration ab; es ergeben sich mit zunehmender Konzentration bzw. Molenbrüchen kleinere k_1-Werte. Im weiteren ergibt sich in der Arrheniusdarstellung ein Knickpunkt

Tab. 10: Dehydrierung bei $y_{Ao} = 1.0$

$P = p_{Ao} = 760$ Torr

T (°C)	X_A (-)	c_{Ao} 10^2 (Mol/lt)	t 10^3 (s)	c_A 10^2 (Mol/lt)	$-r_A$ 10^3 (Mol/min g_K)
350	0.028	1.95	9.5	1.90	1.2
360	0.033	1.92	9.4	1.86	1.4
380	0.050	1.86	9.1	1.77	2.2
400	0.075	1.81	8.8	1.67	3.2
420	0.100	1.75	8.6	1.58	4.3
440	0.125	1.71	8.3	1.49	5.4
450	0.140	1.68	8.2	1.44	6.1

$1/T$ 10^3 ($°K^{-1}$)	$-\ln(1-X_A)$ (-)	k_1 (s^{-1})	$\ln k_1$ (-)	p_A (atm)
1.605	0.028	2.9	1.08	0.972
1.579	0.033	3.5	1.20	0.967
1.531	0.051	5.6	1.72	0.950
1.486	0.077	8.8	2.17	0.925
1.443	0.105	12.3	2.50	0.900
1.403	0.133	15.9	2.76	0.875
1.383	0.150	18.2	2.90	0.860

Tab. 11: Dehydrierung bei $y_{Ao} = 0.5$

$P = 775$ Torr, $p_{Ao} = 387$ Torr

T (°C)	X_A (-)	$c_{Ao}\ 10^3$ (Mol/lt)	$t\ 10^3$ (s)	$c_A\ 10^3$ (Mol/lt)	$-r_A\ 10^3$ (Mol/min g_K)
350	0.045	9.97	9.8	9.52	1.0
360	0.060	9.82	9.6	9.23	1.3
380	0.090	9.52	9.3	8.66	1.9
400	0.120	9.23	9.0	8.12	2.6
420	0.150	8.97	8.7	7.63	3.2
440	0.175	8.72	8.5	7.19	3.8
450	0.195	8.59	8.4	6.92	4.2

$1/T\ 10^3$ (°K^{-1})	$-\ln(1-X_A)$ (-)	k_1 (s^{-1})	$\ln k_1$ (-)	p_A (atm)
1.605	0.046	4.7	1.55	0.486
1.579	0.061	6.4	1.86	0.479
1.531	0.094	10.1	2.31	0.463
1.486	0.127	14.1	2.65	0.448
1.443	0.162	18.5	2.92	0.433
1.403	0.192	22.5	3.12	0.420
1.383	0.216	25.8	3.25	0.410

Tab. 12: Dehydrierung bei $y_{Ao} = 0.1$

$P = 830$ Torr, $p_{Ao} = 83$ Torr

T (^oC)	X_A (-)	$c_{Ao}\ 10^3$ (Mol/lt)	$t\ 10^3$ (s)	$c_A\ 10^3$ (Mol/lt)	$-r_A\ 10^4$ (Mol/min g_K)
350	0.095	2.13	10.4	1.93	4.1
360	0.110	2.10	10.2	1.87	4.7
380	0.140	2.04	9.9	1.75	6.0
400	0.170	1.98	9.6	1.64	7.3
420	0.205	1.92	9.3	1.52	8.8
440	0.235	1.87	9.1	1.43	10.0
450	0.250	1.84	9.0	1.38	11.0

1/T ($^oK^{-1}$)	$-\ln(1-X_A)$ (-)	k_1 (s^{-1})	$\ln k_1$ (-)	p_A (atm)
1.605	0.099	9.5	2.26	0.098
1.579	0.116	11.4	2.43	0.097
1.531	0.150	15.1	2.72	0.093
1.486	0.186	19.2	2.96	0.091
1.443	0.229	24.4	3.19	0.086
1.403	0.268	29.3	3.38	0.084
1.383	0.288	31.9	3.47	0.082

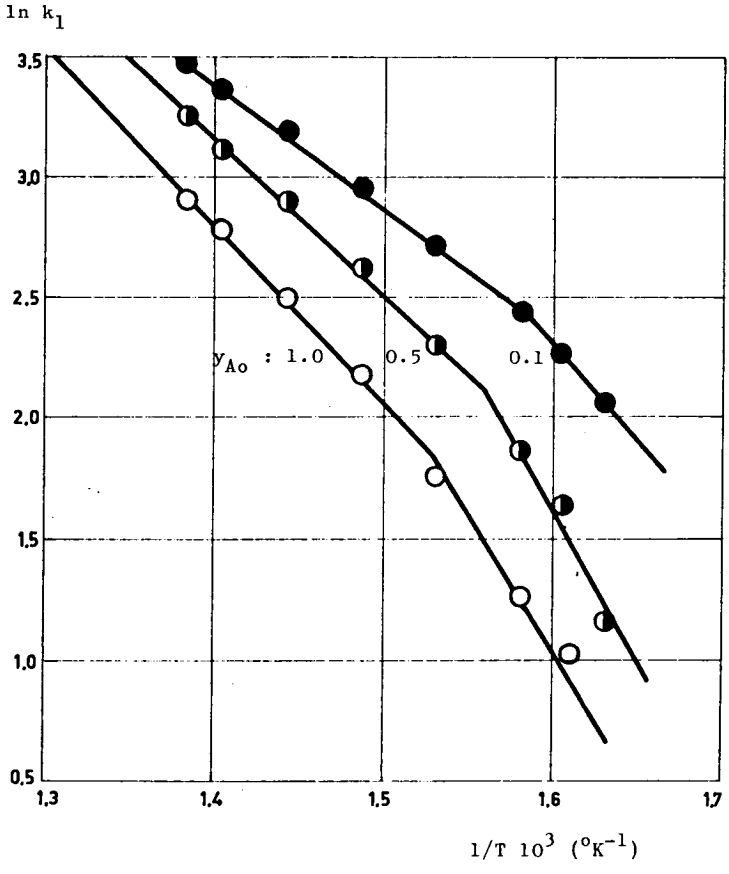


Fig. 14: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_1 nach Arrhenius, Modell 1. Ordnung

und zwar so, dass sich bei niedrigen Temperaturen grössere Aktivierungsenergien ergeben als bei höheren (vgl. Tab. 13).

Tab. 13: Vergleich der Aktivierungsenergien beim Modell 1. Ordnung

(E_A: Aktivierungsenergie (Kcal/Mol))

Molenbruch \ Temperaturbereich	350 - 380°C	380 - 450°C
y_{Ao} : 1.0	E_A : 26.7	15.0
y_{Ao} : 0.5	E_A : 29.0	13.3
y_{Ao} : 0.1	E_A : 18.5	10.1

Aufgrund der Befunde, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der Konzentration abhängig sind und je nach Konzentration unterschiedliche Aktivierungsenergien resultieren, kann geschlossen werden, dass die Dehydrierung von Cyclohexanol an Zinkoxid G/72C nicht mit einem Modell 1. Ordnung, irreversibel und volumenkonstant beschrieben werden darf.

Im folgenden wurde deshalb untersucht, ob diese Phänomene auf das Gleichgewicht und die Volumenänderung der Reaktion zurück zu führen sind.

9. Simulation der Resultate mit einem reversiblen, nicht volumenkonstanten Modell

Für das System $A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R + S$ können die folgenden Bewegungsgleichungen aufgestellt werden:

$$\frac{dc_A}{dt} = - k_1 \; c_A + k_2 \; c_R \; c_S \qquad [34]$$

$$\frac{dc_R}{dt} = k_1 \; c_A - k_2 \; c_R \; c_S = \frac{dc_S}{dt} \qquad [35]$$

Durch Einführung der Gleichgewichtskonstanten kann k_2 eliminiert werden.

$$K_c = \frac{c_R \; c_S}{c_A} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{Ao} \; X_{Ae}^2}{(1 + \varepsilon_A X_{Ae})(1-X_{Ae})} \qquad [36]$$

Die Konzentrationsänderung kann wie folgt mit dem Umsatz als Variable ausgedrückt werden:

$$- \frac{dc_A}{dt} = \frac{c_{Ao}}{(1 + \varepsilon_A X_A)} \quad \frac{dX_A}{dt} \qquad [37]$$

Durch Kombination der Gleichungen [34 - 37] und Umformen ergibt sich für die Umsatzänderung:

$$\frac{dX_A}{dt} = k_1(1 - X_A) - k_1 \left(\frac{X_A^2}{(1 + \varepsilon_A \; X_A)} \quad \frac{(1+ \varepsilon_A X_{Ae})(1-X_{Ae})}{X_{Ae}^2} \right) [38]$$

Da die Differentialgleichung [38] nicht elementar integrierbar ist, wurde sie mit Hilfe eines Analog-Computers (Pace TR 48) gelöst. Um die Abweichung einer irreversiblen,

volumenkonstanten Reaktion 1. Ordnung und einer reversiblen, nicht volumenkonstanten Reaktion (Hinreaktion 1. Ordnung, Rückreaktion 2. Ordnung) miteinander vergleichen zu können, wurden die Umsätze graphisch in Fig. 15 gegen die Kontaktzeit (t) dargestellt. Dabei wurde mit folgenden Konstanten gerechnet:

$$k_1 = k_{1o} \exp(-E_A/R\ T)$$

$$k_{1o} = 2.177\ 10^6\ s^{-1}$$

$$E_A = 17.8\ \text{Kcal/Mol}$$

Die einzelnen Gleichgewichtsumsätze wurden auf Grund der Konstanten nach Cubberley und Mueller (45) ermittelt.

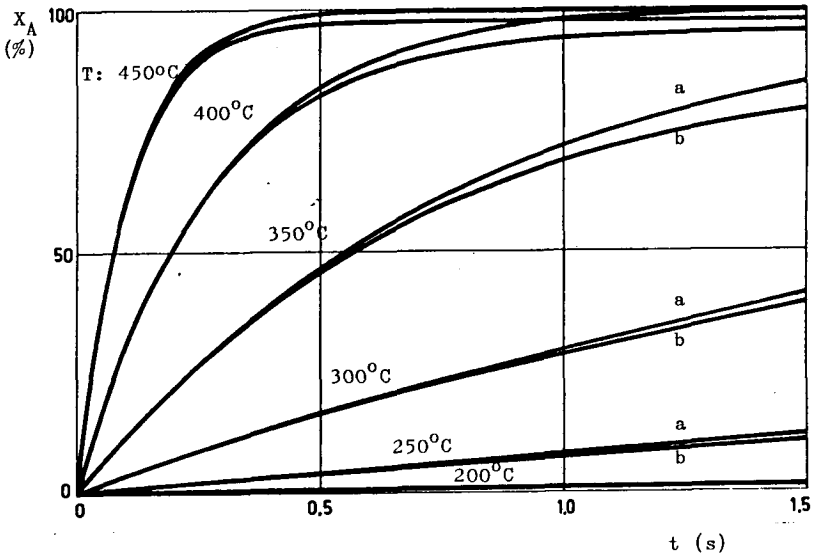


Fig. 15: Umsatz in Abhängigkeit der Kontaktzeit bei verschiedenen Temperaturen

Kurve a: $A \longrightarrow$ Produkte, V = const, irreversibel

Kurve b: $A \rightleftharpoons R + S$, $V \neq$ const, reversibel

Aus der Differentialgleichung [38] geht hervor,dass mit abnehmender Konzentration von Cyclohexanol (Zunahme der Inertgasmenge) sich die Reaktion immer mehr einem volumenkonstanten, irreversiblen System 1. Ordnung nähert (Fig. 15 Kurve a). Die Abweichung wird am grössten, wenn kein Trägergas zugesetzt wird (Fig. 15 Kurve b).
Aus Fig. 15 kann weiter entnommen werden, dass sich Nicht-Volumenkonstanz und Gleichgewicht erst bei einer Kontaktzeit über 0.2 Sekunden auswirken. Somit darf im Bereich von 0.01 s - eine typische Kontaktzeit - mit einer Reaktion 1. Ordnung gerechnet werden. Mit beiden Modellen (reversibel, nicht volumenkonstant und irreversibel, volumenkonstant) werden die Umsätze im Bereich von $t < 0.2$ s gleich gross. Die Umsatzsteigerung, die im Differentialreaktor durch Zusatz von Trägergas bei einer Kontaktzeit von 0.01 Sekunden gemessen wurde, ist damit nicht erklärbar.

10. Simulation der Resultate mit einem Langmuir-Hinshelwood-Modell

Zur Abklärung der Reaktionsordnung bezüglich Edukt wurde die Gleichung

$$-r_A = k\ p_A^{\ n} \qquad [39]$$

durch Logarithmieren linearisiert.

$$\ln\ (-r_A) = \ln k + n \ln p_A$$

In Fig. 16 sind die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten in Funktion des Partialdruckes des Eduktes (p_A) dargestellt (Werte aus Tab. 10 - 12).

Im Bereich niederer Partialdrucke und hoher Temperaturen scheint die Reaktion angenähert nach einem Gesetz 1. Ordnung zu verlaufen. Wird hingegen die Eduktkonzentration gross (y_{Ao} = 0.7 - 1.0) und die Temperatur tief gewählt, kann eine Reaktionsordnung von 0 bis 0.5 festgestellt werden. Diese Aenderung der Reaktionsordnung in Funktion der Konzentration liess auf ein Adsorptionsphänomen schliessen.

In kinetischen Systemen können solche Adsorptionserscheinungen mit Langmuir-Hinshelwood-Modellen erfasst werden. Dabei geht man von folgenden Annahmen aus:

- Der Katalysator weise katalytische Zentren gleicher Aktivität auf.
- Die adsorbierten Teilchen bilden maximal eine monomolekulare Schicht.
- Die Adsorptions- und Desorptionsgleichgewichte seien eingestellt.
- Zwischen den adsorbierten Teilchen herrschen keine Wechselwirkungskräfte.

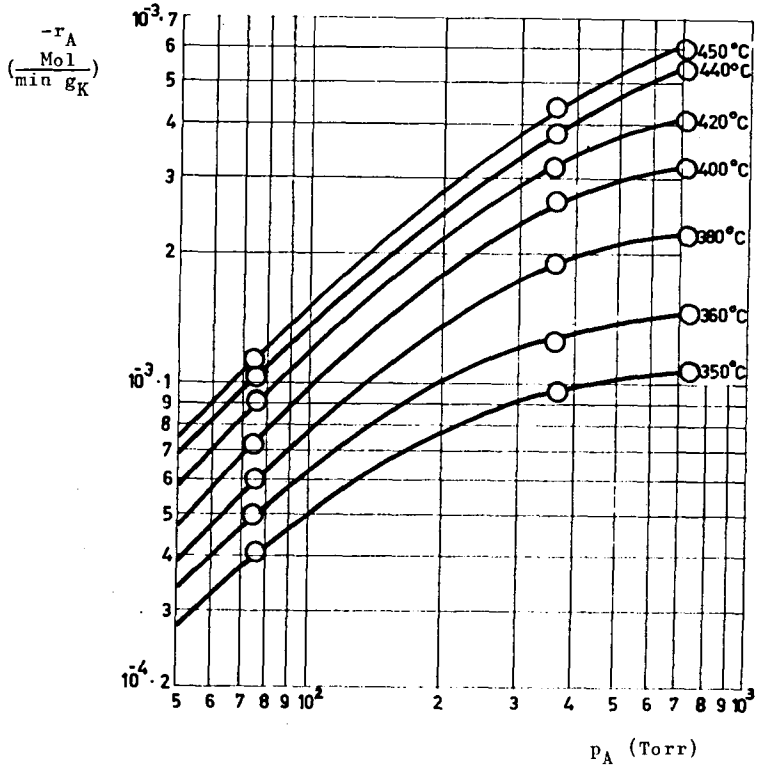


Fig. 16: Reaktionsgeschwindigkeit ($-r_A$) in Funktion des Partialdruckes (p_A) bei verschiedenen Temperaturen

Da in den vorangehenden Abschnitten gezeigt werden konnte, dass die Nicht-Volumenkonstanz sowie die Gleichgewichtslage bei geringen Umsätzen praktisch keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben, wurde die Auswertung der Messdaten nach dem vereinfachten Reaktionsschema $A \rightleftharpoons R + S$ durchgeführt.

Unter der Annahme, dass die Dehydrierung von Cyclohexanol an einem aktiven Zentrum des Katalysators den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, gilt nach J. C. Jungers (46) oder O. A. Hougen und K. M. Watson (47) die folgende Gleichung:

$$-r_A = k_1 \frac{K_A\ p_A}{1 + K_A p_A + K_R p_R + K_S p_S} \qquad [40]$$

Wird von reinem Edukt ausgegangen, so sind im Differentialreaktor die Grössen p_R und p_S klein und Gleichung [40] vereinfacht sich zu:

$$-r_A = k_1 \frac{K_A\ p_A}{1 + K_A\ p_A} \qquad [41]$$

Gleichung [41] kann wie folgt in eine Geradengleichung umgeformt werden:

$$\frac{1}{-r_A} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_1\ K_A}\ \frac{1}{p_A} \qquad [42]$$

Werden an Stelle der Partialdrucke die Konzentrationen eingeführt, so ergibt sich eine Gleichung derselben Form; die Konstanten haben aber andere Dimensionen.

$$\frac{1}{-r_A'} = \frac{1}{k_1'} + \frac{1}{k_1'\ K_A'}\ \frac{1}{c_A} \qquad [43]$$

Die im Differentialreaktor erhaltenen Messdaten für variierende Eduktkonzentrationen sind in den Tabellen 14 - 16 zusammengestellt.

Werden diese Werte entsprechend Gleichung[42] bzw. [43] graphisch dargestellt, so ergeben sich Geraden (vlg. Fig. 17, 18).

Tab. 14: Dehydrierung bei $y_{Ao} = 1.0$

P = 760 Torr

T (°C)	$1/p_A$ (atm^{-1})	$1/c_A$ (lt/Mol)	$1/(-r_A)$ (g_K min/Mol)	$1/(-r'_A)$ (lt s/Mol)
350	1.02	52.6	826.5	17.4
360	1.03	56.7	701.8	14.8
380	1.05	56.4	454.5	9.7
400	1.08	59.7	312.5	6.5
420	1.11	63.2	232.6	4.9
440	1.14	66.8	185.2	3.9
450	1.16	69.0	165.3	3.5

Tab. 15: Dehydrierung bei $y_{Ao} = 0.5$

P = 775 Torr

T (°C)	$1/p_A$ (atm^{-1})	$1/c_A$ (lt/Mol)	$1/(-r_A)$ (g_K min/Mol)	$1/(-r'_A)$ (lt s/Mol)
350	2.05	105.0	1030.9	31.8
360	2.09	108.2	769.2	16.3
380	2.15	115.4	526.3	10.9
400	2.23	123.1	384.6	8.2
420	2.31	131.1	312.5	6.5
440	2.38	139.0	263.3	5.6
450	2.44	144.6	238.1	5.0

Tab. 16: Dehydrierung bei $y_{Ao} = 0.1$

P = 830 Torr

T (^oC)	$1/p_A$ (atm^{-1})	$1/c_A$ (lt/Mol)	$1/(-r_A)$ (g_K min/Mol)	$1/(-r'_A)$ (lt s/Mol)
350	10.12	518.7	2439.0	51.4
360	10.17	503.1	2105.3	44.4
380	10.64	546.5	1666.7	34.9
400	11.03	565.6	1369.8	28.7
420	11.53	590.5	1136.4	23.8
440	11.97	698.8	1000.0	20.8
450	12.20	724.6	909.1	19.5

Aus den Achsenabschnitten können für die entsprechenden Temperaturen die Werte für k_1 bzw. k'_1 berechnet werden. Aus den Steigungen lassen sich die Grössen $1/k_1K_A$ bzw. $1/k'_1\ K'_A$ bestimmen.

Die solchermassen ermittelten K_A bzw. K'_A und k_1 bzw. k'_1-Werte sind in Tab. 17 zusammengefasst.

Sowohl die chemischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten als auch die Adsorptions-Desorptionsgleichgewichtskonstanten erfüllen die Bedingungen der Arrheniusgleichung (Fig. 19 und 20). Aus der Steigung der Arrheniusdarstellung von k_1 bzw. k'_1 lässt sich die Aktivierungsenergie (E_A) mit den entsprechenden Frequenzfaktoren der chemischen Reaktion bestimmen.

$$k_1 = k_{1o} \exp(-E_A/R\ T) \qquad [44]$$

Die Aktivierungsenergie liegt zwischen 19.3 und 20.5 Kcal/Mol.

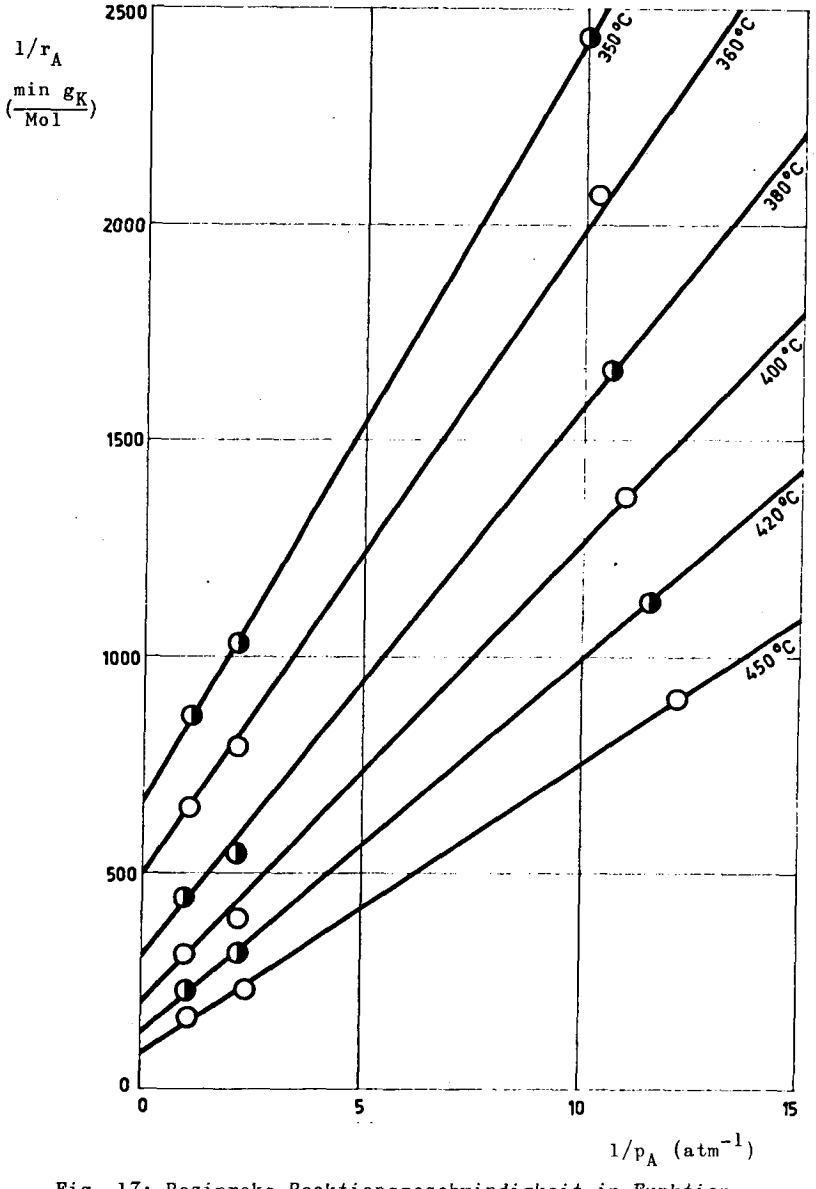


Fig. 17: Reziproke Reaktionsgeschwindigkeit in Funktion des reziproken Partialdruckes von Cyclohexanol

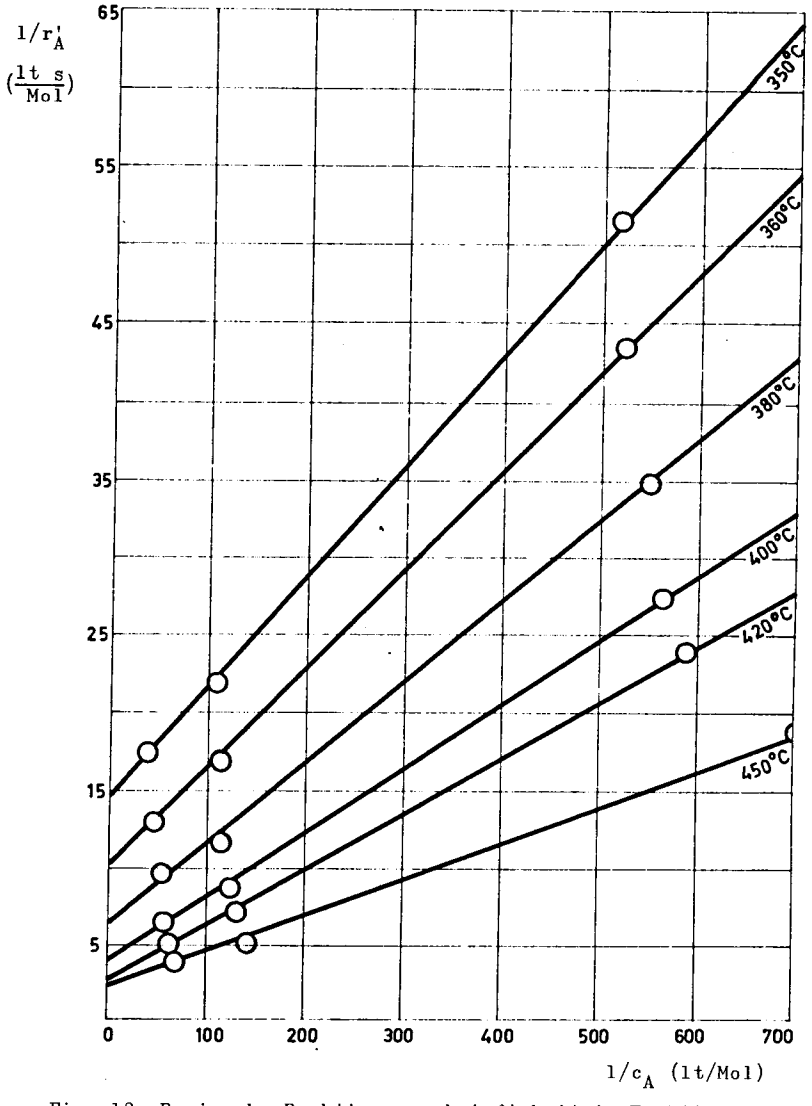


Fig. 18: Reziproke Reaktionsgeschwindigkeit in Funktion der reziproken Konzentration von Cyclohexanol

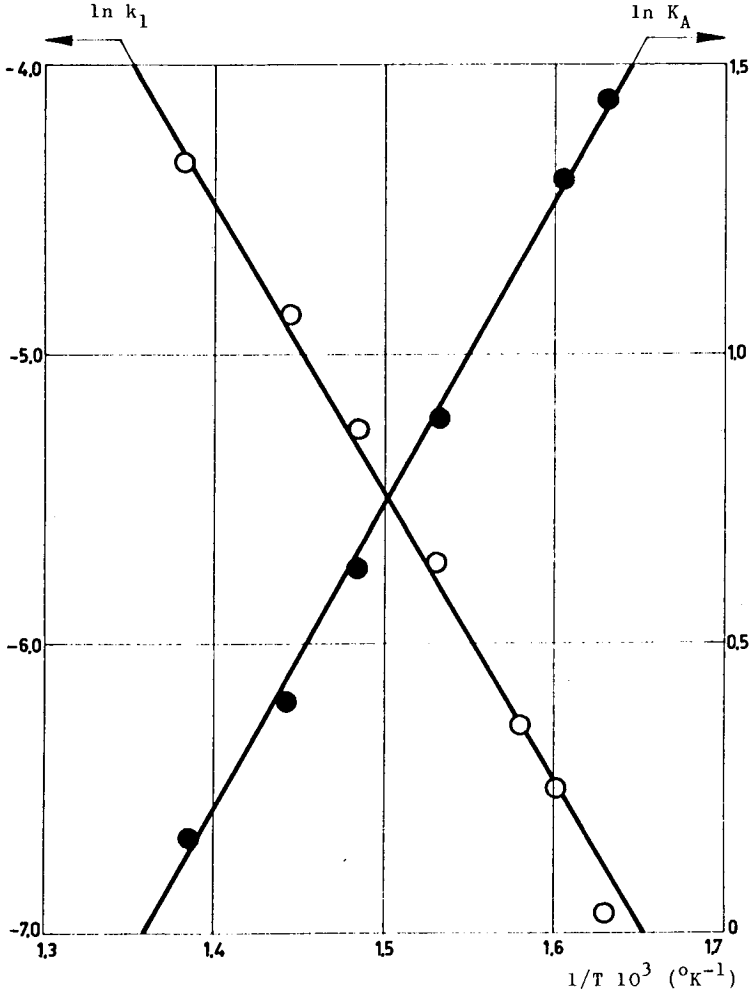


Fig. 19: Arrheniusdarstellung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (k_1) und der Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichtskonstanten (K_A)

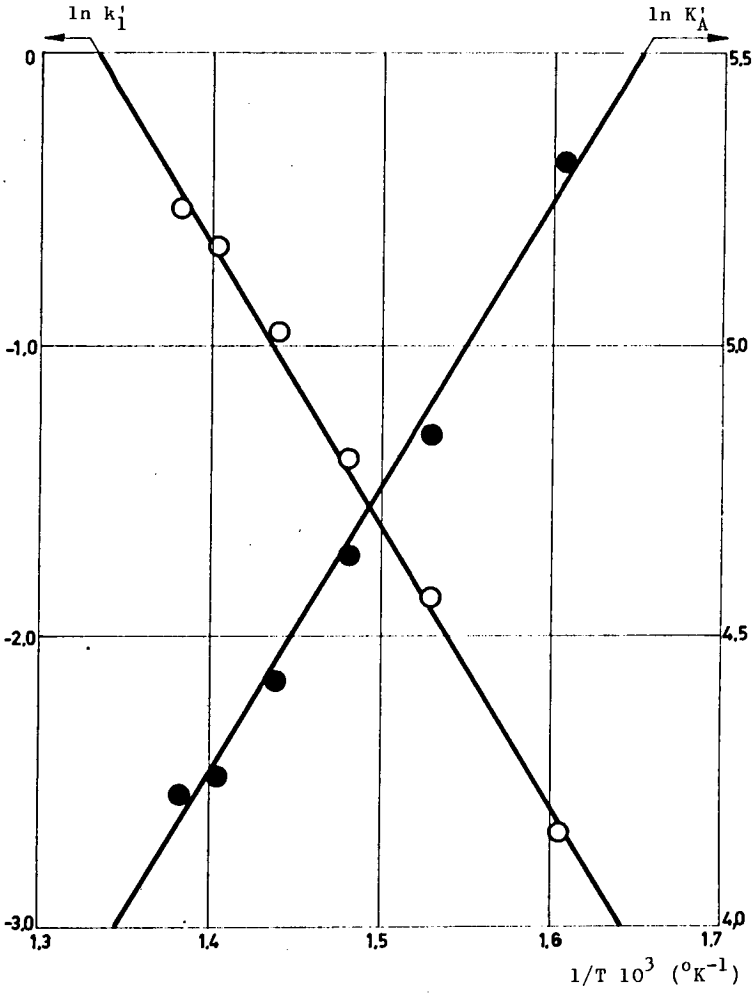


Fig. 20: Arrheniusdarstellung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (k_1') und der Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichtskonstanten (K_A')

Tab. 17: Reaktions- und Adsorptionskonstanten in Funktion der Temperatur

T (^oC)	k_1 10^3 (Mol/min g_K)	k_1' (Mol/lt s)	K_A (atm^{-1})	K_A' (lt/Mol)
450	12.5	0.58	1.18	69.0
420	7.7	0.38	1.48	73.2
400	5.0	0.25	1.88	106.8
380	3.2	0.15	2.44	126.7
350	1.5	0.07	3.71	201.5

Analog berechnet sich aus der Arrheniusdarstellung von K_A bzw. K_A' (Fig. 19 und 20) die Adsorptionswärme von Cyclohexanol (H_A).

$$K_A = K_{Ao} \exp(H_A/R\ T) \qquad [45]$$

H_A hat im Gegensatz zur Aktivierungsenergie ein positives Vorzeichen; das heisst, dass die Werte von K_A bzw. K_A' mit zunehmender Temperatur abnehmen. Dies war auch zu erwarten, da Adsorptionsvorgänge exotherm verlaufen. Thermodynamisch kann das folgendermassen begründet werden: Weil man bei Langmuir-Hinshelwood-Modellen annimmt, dass die Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichte eingestellt sind, handelt es sich bei den K_A bzw. K_A'-Werten um Gleichgewichtskonstanten. Die Temperaturabhängigkeit solcher Konstanten gehorcht der van't Hoff-Gleichung

$$\frac{d\ \ln K_A}{dT} = \frac{H_A}{R\ T^2}$$

Die Integration führt zu:

$$K_A = K_{Ao} \exp(-H_A/R\ T) \qquad [46]$$

Da bei der Adsorption Wärme freigesetzt wird, ist H_A negativ und Gleichung [46] geht in [45] über.

Die Adsorptionswärme von Cyclohexanol an Zinkoxid G/72C beträgt 10.0 Kcal/Mol $\pm$ 0.2.

Die über die Konzentration und die über die Partialdrucke berechneten Resultate führen zum gleichen Endergebnis. Aus der Konzentration berechnet:

$$k_1' = 4.2745\ 10^5 \exp(-19300/1.987\ T) \text{ in Mol/lt s}$$

$$K_A' = 6.98\ 10^{-2} \exp(+9800/1.987\ T) \text{ in lt/Mol}$$

Aus den Partialdrucken berechnet:

$$k_1 = 2.411\ 10^4 \exp(-20500/1.987\ T) \text{ in Mol/min } g_K$$

$$K_A = 8.107\ 10^{-4} \exp(+10400/1.987\ T) \text{ in atm}^{-1}$$

Aufgrund der durchgeführten Versuche und Berechnungen kann angenommen werden, dass die Dehydrierung von Cyclohexanol an Zinkoxid G/72C mit einem Langmuir-Hinshelwood-Modell beschrieben werden darf. Die Richtigkeit des Modells wird nun in einem Integralreaktor überprüft. Vorerst werden aber noch eventuell mögliche Stofftransportphänomene untersucht.

11. Einfluss der Film- und Porendiffusion

Gemessene Reaktionsgeschwindigkeiten können bei einer heterogenen Gasphasenkatalyse durch verschiedene Teilschritte beeinflusst werden; es sind dies:

1) Diffusion des Eduktes durch den laminaren Gasfilm an die äussere Oberfläche des Katalysators.
2) Diffusion durch die Poren an die innere Oberfläche des Katalysators.
3) Adsorption der Reaktionspartner an der Katalysatoroberfläche.
4) Chemische Reaktion
5) Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche.
6) Rückdiffusion der Reaktionsprodukte durch die Poren.
7) Diffusion durch den Film in den Gasstrom.

Besonders bei hohen Temperaturen kann die Film- und/oder die Porendiffusion den geschwindigkeitslimitierenden Schritt darstellen. Um die Grössenordnung der Film- und Porendiffusion zu berechnen, musste zunächst der Diffusionskoeffizient des Systems Cyclohexanol und Stickstoff ermittelt werden.

11.1. Abschätzung des Diffusionskoeffizienten von Cyclohexanol in Stickstoff

Nach C. N. Satterfield und T. K. Sherwood (48) kann der Diffusionskoeffizient durch Gleichung [47] berechnet werden.

$$D_{12} = \frac{0.001858 \quad T^{1.5} \quad \left(\frac{MG_1 + MG_2}{MG_1 \; MG_2}\right)^{\frac{1}{2}}}{P \quad s_{12}^2 \quad \Omega_D} \qquad [47]$$

Hierbei bedeuten (Ω_D) das Kollisionsintegral (Lennard-Jones) und (s_{12}) eine Konstante der Lenard-Jones-Potentialfunktion. In Fig. 21 sind die Werte des Diffusionskoeffizienten von Cyclohexanol in Stickstoff als Funktion der Temperatur dargestellt.

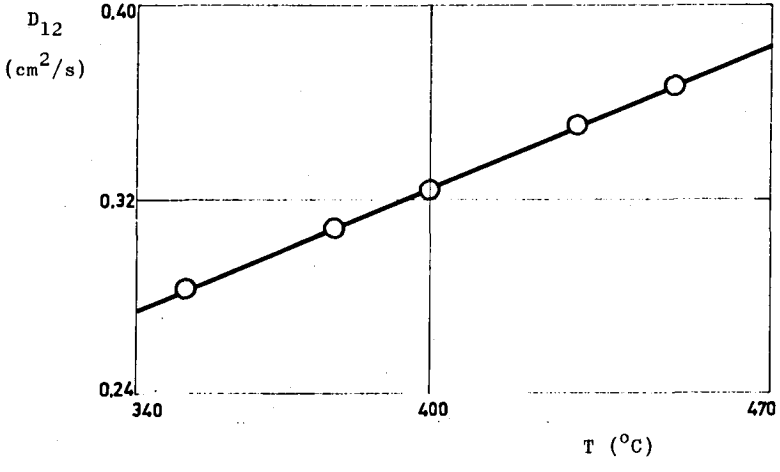


Fig. 21: Berechneter Diffusionskoeffizient von Cyclohexanol in Stickstoff in Abhängigkeit der Temperatur

11.2. Filmdiffusion

Der Transport des Eduktes vom fluiden Medium durch die laminare Unterschicht an die Katalysatoroberfläche kann im Falle einer sehr raschen chemischen Reaktion geschwindigkeitslimitierend sein. Die Stoffaustauschgeschwindigkeit durch diesen Film ist proportional zur Stoffübergangszahl (k_g) und dem Konzentrationsgefälle des Eduktes in der Grenzschicht.

$$-r_{Film} = k_g \, A_s \, (p_{Ag} - p_{As}) \qquad [48]$$

Die Stoffübergangszahl (k_g) kann nach der von J. de Acetis, G.Thodos (49) gefundenen Beziehung berechnet werden.

$$j_D = \frac{k_g \, P}{G_M} \, Sc^{2/3} = \frac{0.725}{Re'^{0.41} - 0.15} \qquad [49]$$

$$Sc = \frac{\mu}{D_{12} \rho}$$

$$Re' = \frac{G \, d_p}{\mu}$$

G_M: Totaler spez. Molendurchsatz ($Mol/cm^2 s$)

j_D: Stoffaustauschzahl (-)

Im Falle einer sehr raschen chemischen Reaktion strebt die Konzentration (p_{As}) des Eduktes an der Katalysatoroberfläche (As) gegen den Wert Null. Dadurch vereinfacht sich Gleichung [48] zu [50]. In diesem Falle wird der Transport durch die laminare Unterschicht maximal gross.

$$-r_{Film} = k_g \, A_s \, p_{Ag} \qquad [50]$$

Das Verhältnis von $-r_{Film}$ zur gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit $-r_A$ ist ein Mass für den Filmdiffusionswiderstand.

Da der Effekt der Filmdiffusion bei geringer Eduktkonzentration und tiefen Reynoldszahlen am grössten ist, wurde die Berechnung für diese Fälle durchgeführt.

Tab. 18: Berechnung der Filmdiffusion bei $y_{Ao} = 0.1$ und $y_{Ao} = 0.5$

	$y_{Ao} = 0.1$		$y_{Ao} = 0.5$	
T (^oC)	343	430	360	440
k_g (Mol/cm^2 s atm) 10^4	1.34	1.42	1.63	1.68
Re' (-)	58.2	53	122	110
ρ (g/cm^3)	0.69	0.61	1.23	1.09
Sc (-)	1.44	1.42	0.65	0.66
j_D (-)	0.14	0.15	0.10	0.11
$- r_{Film}$ (Mol/g_K s) 10^5	8.82	9.33	53.5	55.4
$- r_A$ (Mol/g_K s) 10^5	0.58	1.63	2.38	6.83
$\frac{- r_{Film}}{- r_A}$ (-)	15.2	5.7	22.5	8.2

Aus Tabelle 18 ist ersichtlich, dass die Transportgeschwindigkeit durch den Film im ungünstigsten Fall immer noch 6 Mal grösser ist als die gemessene chemische Reaktionsgeschwindigkeit. Somit kann angenommen werden, dass im vorliegenden Fall der Einfluss der Filmdiffusion vernachlässigbar klein ist.

11.3. Porendiffusion

Bei porösen Katalysatoren mit grosser innerer Oberfläche kann der Stofftransport in den Poren den geschwindigkeitslimitierenden Schritt darstellen.

Falls die mittlere freie Weglänge der diffundierenden Moleküle bedeutend kleiner ist als der Porenradius, handelt es sich um Gasdiffusion. Bewegt sich aber die freie Weglänge in der Grössenordnung der Porendurchmesser liegt Knudsendiffusion vor. Nach C. N. Satterfield (48) kann die vorherrschende Diffusionsart aus dem Verhältnis von D_{12} zu D_k abgeschätzt werden. Der Diffusionskoeffizient D_{12} von Cyclohexanol in Stickstoff ist in Fig. 21 graphisch dargestellt. Der Knudsendiffusionskoeffizient (D_k) lässt sich unter Annahme zylindrischer Poren berechnen.

$$D_k = 9700\ r_e\ (T/MG)^{\frac{1}{2}} \qquad [51]$$

Zur Beschreibung realer Porenstrukturverhältnisse wird der effektive Diffusionskoeffizient eingeführt.

$$D_{eff} = D\ \varepsilon_k / \tau \qquad [52]$$

r_e: Aequivalenter Porenradius (cm)

ε_k: Porosität des Katalysators (-)

τ: Tortuositätsfaktor (-)

Ferner gilt:

$$1/D = 1/D_k + 1/D_{12} \qquad [53]$$

Für die Abschätzung der Grössenordnung des Tortuositätsfaktors wurde aus dem Diagramm von J. A. Currie (50) ein Wert von 1.5 bestimmt. Solchermassen berechnete Diffusionskoeffizienten sind in Tab. 19 zusammengestellt. Wie daraus

entnommen werden kann, ist der Einfluss der Knudsendiffusion rund 6 Mal grösser als derjenige der Gasdiffusion.

Tab. 19: Diffusionskoeffizienten D_{12}, D_k, D_{eff} von Cyclohexanol in Stickstoff
Katalysator G/72C, $\varepsilon_k = 0.574$, $\tau = 1.5$

T (°C)	D_{12} (cm^2/s)	D_k (cm^2/s)	D_{eff} (cm^2/s)
350	0.284	0.055	0.0175
380	0.308	0.057	0.0183
400	0.324	0.0578	0.0186
420	0.342	0.0587	0.0190
450	0.367	0.0599	0.0196

Die wahre Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (k_v^o) kann nach Satterfield (48) bei einer Reaktion n-ter Ordnung ohne Adsorption

$$-r_A = k\ c_A^n$$

mit Hilfe des Thiele Moduls (ϕ) berechnet werden.

$$\phi = L\ (k_v^o\ c_A^{n-1} / D_{eff})^{\frac{1}{2}} \qquad [54]$$

$$\frac{k_v}{k_v^o} = \eta \qquad [55]$$

Da aber Gleichung [54] die nicht direkt messbare Reaktionsgeschwindigkeitskonstante enthält, wird der Thiele Hilfsmodul (Φ_L) eingeführt.

$$\Phi_L = \eta\ \phi^2 = \frac{L^2}{D_{eff}\ c_{As}}\ (-\ r_{Av}) \qquad [56]$$

L: Dicke der Katalysatorplatte (cm)
Für kugelförmige Partikel $L = d_p/6$

η: Nutzungsgrad (effectiveness factor)

c_{As}: Konzentration des Stoffes A an der Katalysatoroberfläche (Mol/cm^3)
$= c_{Ao}$ da Filmwiderstand klein

$-r_{Av}$: Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich Katalysatorvolumen (ohne Zwischenkornvolumen), (Mol/cm^3 s)

Da der Ausdruck Φ_L direkt berechenbar ist, kann aus einer graphischen Darstellung von Φ_L in Funktion von η der Nutzungsgrad des Kontaktes bestimmt werden.

Bei Langmuir-Hinshelwood-Modellen vom Typ

$$-r_A = k_1 \frac{K_A\, p_A}{1 + K_A p_A + K_i p_i}$$

kann der Ausnutzungsgrad (η) ermittelt werden, indem man die Hilfsgrössen K und ω einführt.

$$K = (K_A - D_A \Sigma K_i \nu_i/D_i)/\omega \qquad [57]$$

$$\omega = 1 + \Sigma K_i p_{is} + (p_{As} D_A K_i \nu_i/D_i) \qquad [58]$$

Der Thiele-Hilfsmodul (Φ_L) ergibt sich dadurch zu:

$$\Phi_L = \frac{\eta \phi^2}{1 + K\, p_{As}} = \frac{L^2}{D_{Aeff}\, c_{As}} (-r_{Av}) \qquad [59]$$

Mit Hilfe von Fig. 22 kann bei bekanntem Φ_L, K, p_{As} der Nutzungsgrad (η) berechnet werden.

In Tab. 20 - 22 sind die Grössen des Nutzungsgrades (η) in Funktion der Temperatur und der Konzentration zusammengestellt. Dabei kann festgestellt werden, dass der Wert des

Tab. 20: Nutzungsgrad (η) bei $y_{Ao} = 1.0$

T (^oC)	$-r_A\ 10^3$ (Mol/g_K min)	$c_{As}\ 10^3$ (Mol/lt)	k_v (s^{-1})	Φ_L (-)	$K\ p_{As}$ (-)	η (-)
350	1.2	19.5	1.75	0.39	3.71	1.0
380	2.2	18.6	3.36	0.72	2.44	1.0
400	3.2	18.1	5.02	1.06	1.88	0.95
420	4.3	17.5	6.98	1.44	1.48	0.80
450	6.1	16.8	10.3	2.07	1.18	0.60

Tab. 21: Nutzungsgrad (η) bei $y_{Ao} = 0.5$

T (^oC)	$-r_A\ 10^3$ (Mol/g_K min)	$c_{As}\ 10^3$ (Mol/lt)	k_v (s^{-1})	Φ_L (-)	$K\ p_{As}$ (-)	η (-)
350	1.0	9.97	2.85	0.64	1.85	0.95
380	1.9	9.52	5.67	1.22	1.22	0.80
400	2.6	9.23	8.00	1.60	0.94	0.70
420	3.2	8.97	10.1	2.10	0.74	0.55
450	4.2	8.59	13.9	2.80	0.59	0.45

Tab. 22: Nutzungsgrad (η) bei $y_{Ao} = 0.1$

T (^oC)	$-r_A\ 10^4$ (Mol/g_K min)	$c_{As}\ 10^3$ (Mol/lt)	k_v (s^{-1})	Φ_L (-)	$K\ p_{As}$ (-)	η (-)
350	4.1	2.13	5.46	1.23	0.37	0.70
380	6.0	2.04	8.35	1.80	0.24	0.55
400	7.3	1.98	10.4	2.22	0.19	0.45
420	8.8	1.92	13.0	2.70	0.15	0.40
450	11.0	1.84	17.0	3.42	0.12	0.32

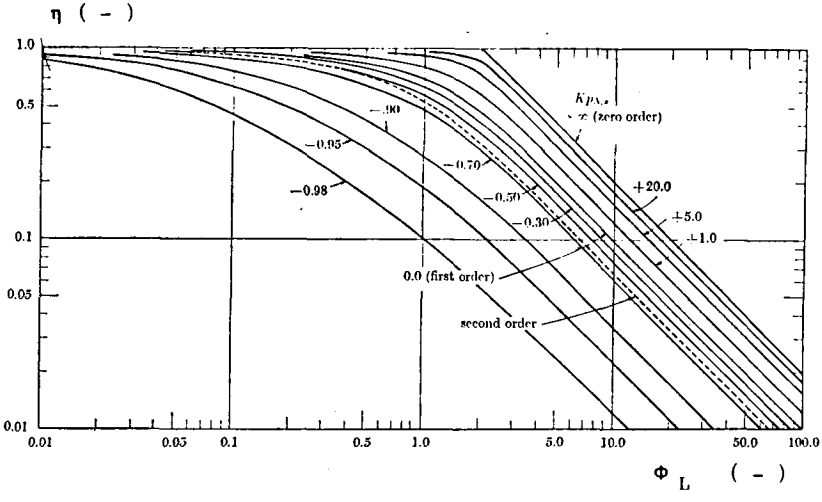


Fig. 22: Nutzungsgrad (η) in Funktion des Thiele-Hilfsmoduls (Φ_L)

Nutzungsgrades im Temperaturbereich von 350°C bis 450°C um ca. die Hälfte kleiner wird. Der Ausnutzungsgrad scheint konzentrationsabhängig zu sein. Dieser Effekt rührt jedoch von der Volumenänderung der Reaktion her, denn nach Satterfield (48) muss der Nutzungsgrad bei Reaktionen mit einer Volumenzunahme mit sinkender Anfangskonzentration abnehmen.

Mittels Fig. 23 kann der Effekt der Volumenänderung auf den Nutzungsgrad berechnet werden.

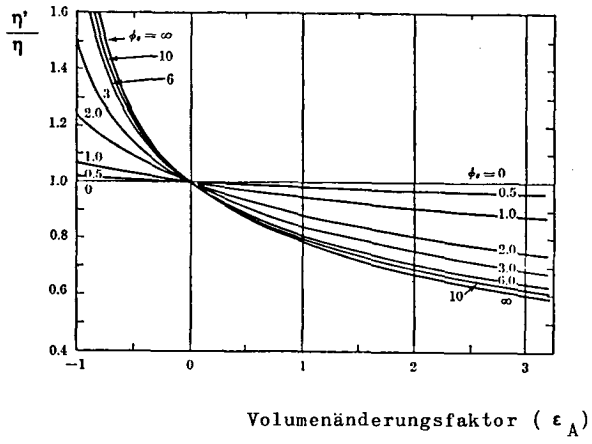


Fig. 23: Nutzungsgrad in Funktion der Volumenänderung

Es gilt:

$$\frac{\eta'}{\eta} \doteq \frac{\text{Nutzungsgrad mit Volumenänderung}}{\text{Nutzungsgrad ohne Volumenänderung}} \qquad [60]$$

$$\Phi_S = 9\ \Phi_L \qquad [61]$$

Der solchermassen berechnete effektive Nutzungsgrad (η') ist nur noch von der Temperatur abhängig und beträgt bei 350°C ca. 0.8 und bei 450°C ca. 0.4 (Tab. 23). Da sich der Nutzungsgrad nur auf die chemischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nicht aber auf die Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichtskonstanten bezieht, kann nach Gleichung [62] die wahre Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (k_1^o) und die dazugehörige wahre Aktivierungsenergie (E_A^o) bestimmt werden.

$$k_1 = k_1^o\ \eta' \qquad [62]$$

Tab. 23: Effektiver Nutzungsgrad (η') und wahre Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (k_1^o) in Funktion der Temperatur

T (^oC)	k_1 10^3 (Mol/g_K min)	η' (-)	k_1^o 10^3 (Mol/g_K min)	ln k_1^o (-)
350	1.5	0.78	1.92	-6.26
380	3.2	0.67	4.78	-5.34
400	5.0	0.60	8.33	-4.79
420	7.7	0.50	15.4	-4.17
450	12.5	0.37	33.8	-3.39

Die Aktivierungsenergie (E_A) der gemessenen k_1-Werte beträgt 20.0 Kcal/Mol; die wahre Aktivierungsenergie (E_A^o) jedoch 26.0 Kcal/Mol (Fig. 24). Da der effektive Nutzungsgrad bei 350°C bereits ca. 0.8 beträgt und bei 450°C nur um den Faktor 2 abnimmt, können die gemessenen k_1-Werte hinreichend genau durch eine Gerade approximiert werden. Durch diese Vereinfachung war es zulässig, die nachfolgenden Berechnungen mit der scheinbaren Aktivierungsenergie (E_A) durchzuführen.

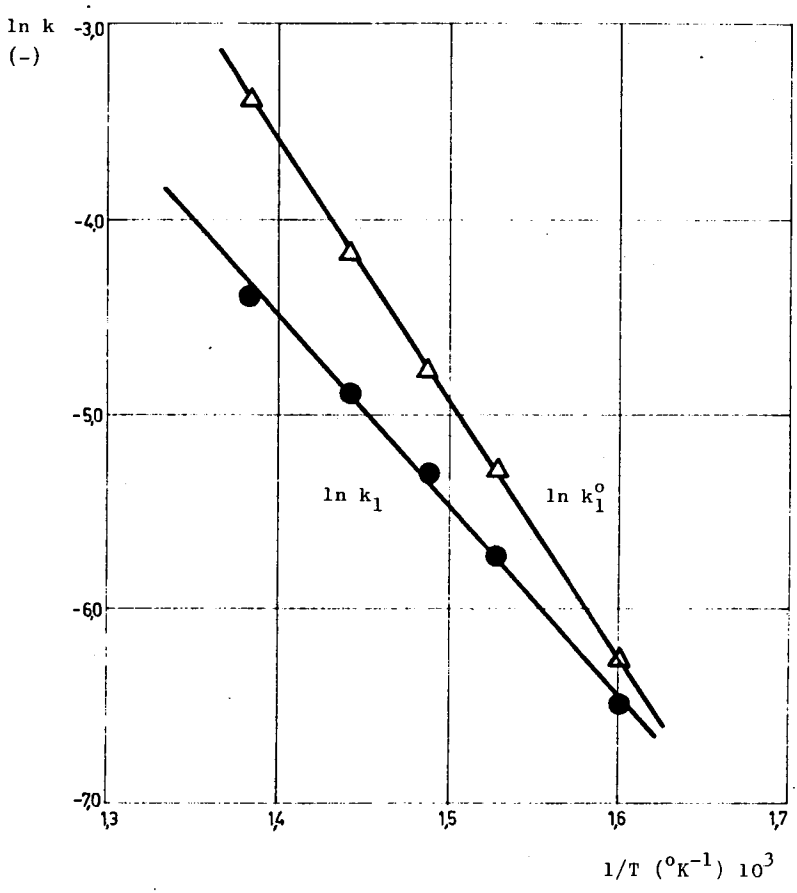


Fig. 24: Arrheniusdarstellung der wahren (k_1^o) und der gemessenen (k_1) Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

11.4. Temperaturgradienten im Katalysatorkorn

Bei den durchgeführten Berechnungen der Film- und Porendiffusion wurde jeweilen angenommen, dass im Innern des Katalysators keine Temperaturgradienten herrschen. Ein Temperaturabfall im Korninnern hätte eine scheinbare Erniedrigung des Nutzungsgrades zur Folge.

P. B. Weisz und J. S. Hicks (52) berechneten den Einfluss einer Temperaturänderung im Katalysatorkorn auf den Nutzungsgrad durch Einführen der Parameter β und γ .

$$\beta = \frac{(T_i - T_s)_{max}}{T_s} = \frac{c_{As} \; (- \Delta H_R) \; D_{eff}}{T_s \; \lambda_g} \qquad [63]$$

$$\gamma = E_A / R \; T \qquad [64]$$

T_i : Temperatur im Korninnern (^oK)

T_s : Temperatur an der Kornaussenseite (^oK)
= T_g (da Filmwiderstand klein)

λ_g: Wärmeleitzahl des Kornmaterials (cal/s cm grd)

Falls $\beta < 0.01$ und $\gamma < 30$ ist, darf das Katalysatorkorn als isotherm betrachtet werden.

λ_g = 0.00056 cal/s cm grd (53)

E_A = 20'000 cal/Mol

ΔH_R = 15'900 cal/Mol

Für die höchste und tiefste Temperatur bei einem Molenbruch von 0.1, 0.5 und 1.0 wurden die Parameter β und γ berechnet (vgl. Tab. 24).

Tab. 24: β und γ in Funktion der Temperatur und der Konzentration

T (^oC)	y_{Ao} (-)	$c_{As}\ 10^6$ (Mol/cm^3)	γ (-)	$\beta\ 10^3$ (-)
350	0.1	2.13	16.15	1.73
450	0.1	1.84	13.92	1.44
350	0.5	10.68	16.15	8.67
450	0.5	9.21	13.92	7.1
350	1.0	19.5	16.15	16.0
450	1.0	16.8	13.92	13.0

Da die β -Werte in der Grössenordnung 1/100 bis 1/1000 liegen und die γ -Werte ca. 15 betragen, dürfen korninterne Temperaturgradienten ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei der Dehydrierung von Cyclohexanol an Zinkoxid G/72C Filmdiffusionswiderstände zu vernachlässigen sind. Hingegen wird die Reaktion durch die Knudsendiffusion schwach beeinflusst, was zu einer Erniedrigung der wahren Aktivierungsenergie von 26 Kcal/Mol auf 20 Kcal/Mol führt.

Im folgenden wird das angenommene Langmuir-Hinshelwood-Modell in einem Integralreaktor getestet, indem die experimentell ermittelten Temperatur- und Konzentrationsprofile kinetisch simuliert werden.

12. Integralreaktor

12.1. Apparatur

Die Versuche wurden in einem Salzbadreaktor durchgeführt, der im Prinzip analog dem Differentialreaktor aufgebaut war. Fig. 25 zeigt das Fliessbild der Apparatur. Das Trägergas (Stickstoff) und Regeneriergas (Stickstoff und Sauerstoff) wurden über die Rotameter 5) in den Reaktor geleitet. Die Flüssigkeiten, Cyclohexanol oder 2-Methylcyclohexanol, die im Eduktbehälter 1) auf 25°C thermostatiert waren, wurden mit einer stufenlos verstellbaren Membranpumpe dem vorgewärmten Trägergas zudosiert.

Der eigentliche Reaktor (Fig. 26) bestand aus drei rostfreien Stahlrohren 8 I, II, III) von 25 mm Innendurchmesser. Das verwendete Heizmedium bestand aus Natriumnitrat und Kaliumnitrat (1 : 1), das mit einem Rührer 21) umgewälzt wurde, damit einerseits keine lokalen Uebertemperaturen an den Heizstäben 15) entstanden und anderseits ein guter Wärmeübergang an die Reaktionsrohre gewährleistet war.

Dem Trägergas,wurde im zweiten aufsteigenden Rohr 8 II) die gewünschte Menge Edukt zudosiert und verdampft. Das dritte Reaktionsrohr 8 III) enthielt 412 g Katalysator 20), der oben und unten auf Glaskugeln gebettet war. Die heissen Reaktionsgase wurden über eine 80 cm hohe Katalysatorschicht geleitet, die im Abstand von 10 cm eingebaute Temperaturmessonden 18) enthielt. Von einem Mehrpunktschreiber wurden fortlaufend die Temperaturen der Gase vor, in und nach der Katalysatorschicht registriert. Die heissen Reaktionsprodukte wurden in einen Metallkühler 9) geleitet, der mit einem 10 lt Glaskolben 10) verbunden war. Die Produkte, die nach dem Metallkühler noch nicht kondensierten, strömten vom Glaskolben durch ein Glasrohr in den Abscheideturm.

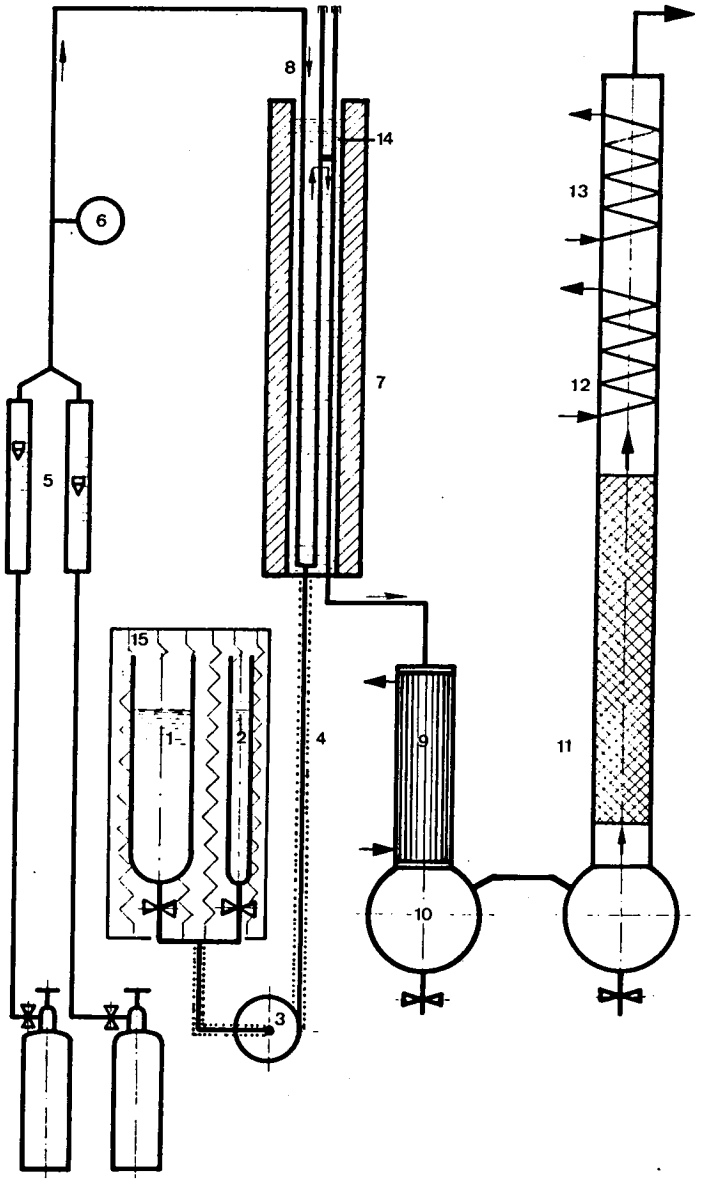
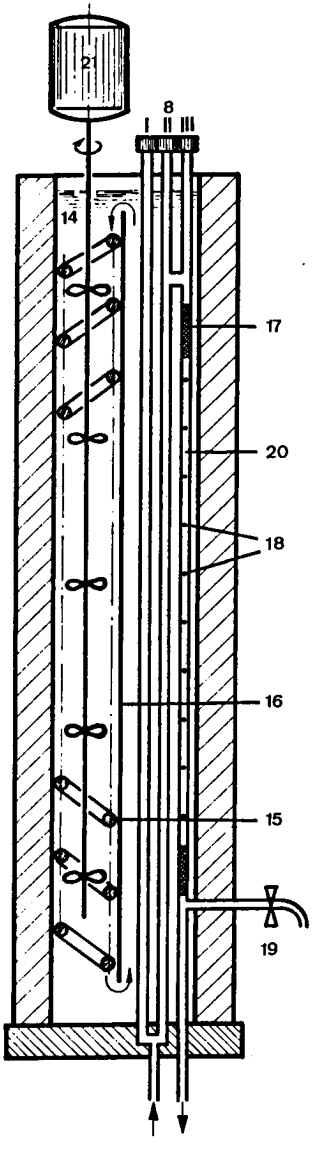


Fig. 25: Fliessbild des Integralreaktors

Dieser bestand aus einer 12 cm breiten und 105 cm hohen Kolonne 11), die mit Keramik-Sattelkörpern gefüllt war, und zwei Schlangenkühlern. Der untere Kühler 12) wurde mit Wasser und der obere 13) mit auf ca. - 10°C thermostatiertem Methanol betrieben. Die restlichen Gase in Form von Stickstoff und Wasserstoff wurden in den Abzug geleitet.

Legende zu Figur 25

1) Eduktbehälter
2) Bürette
3) Membranpumpe
4) Geheizte Zuleitungen für Flüssigkeiten
5) Rotameter
6) Ueberdruckmessung in der Apparatur
7) Reaktor
8) Stahlrohre
9) Metallkühler
10) 10 lt Glaskolben
11) Kolonne mit Keramik-Sattelkörpern
12) Schlangenkühler ca. 4°C
13) Schlangenkühler - 10°C
14) Salzschmelze
15) IR-Heizung



8) Stahlrohre
14) Salzbad
15) Heizschlangen
16) Leitblech
17) Glaskugeln
18) Temperaturmessstellen
19) Probenentnahmestelle
20) Katalysatorraum
21) Rührmotor

Fig. 26: Teilansicht des Salzbadreaktors

Tab. 25: Dimensionen des Salzbadreaktors, physikalische Daten der Salzschmelze und des Katalysators

Reaktionsrohr (V_4A - Stahl) (54)		
Aussendurchmesser	d_a	: 3.0 cm
Innendurchmesser	d_i	: 2.5 cm
Länge	L	: 150 cm
Hydraulischer Durchmesser auf Salzbadseite	d_h	: 6.25 cm
Wärmeleitzahl	λ_w	: 12.6 Kcal/m h grd
Salzschmelze: Kaliumnitrat - Natriumnitrat (1 : 1)		
Umwälzgeschwindigkeit	v_{fl}	: 1620 m/h
Wärmeleitzahl	λ_{fl}	: 0.47 Kcal/h m grd
Spez. Wärme	c_{pfl}	: 0.373 Kcal/Kg grd
Viskosität (T: °K)	μ_{fl}	: $\frac{3.60}{(0.2375\ 10^{-2}T - 1.0276)h\ m}$ Kg
Dichte (T: °K) (230 - 530°C)	ρ_{fl}	: $2640 - 1.3\ T^3$ Kg/m^3
Katalysator: Zinkoxid G/72C		
Gewicht	W	: 412 g
Schichthöhe	L	: 80 cm
Schüttdichte	ρ_b	: 1.05 g/cm^3
Porosität des Katalysatorbettes	ε_b	: 0.4
Wärmeleitfähigkeit des Schüttgutes	λ_g	: 0.2 Kcal/m h grd
Katalysatordurchmesser	d_p	: 0.377 cm

12.2. Durchführung der Versuche und Produkte im Integralreaktor

Um das Temperaturprofil im Reaktionsrohr unter stationären Bedingungen zu messen, war eine Betriebsdauer von mindestenss $1\frac{1}{2}$ Stunden nötig. Während dieser Zeit wurden am unteren Ende der Katalysatorschicht alle 20 Minuten Proben aus der Gasphase entnommen und in einer Kühlfalle kondensiert.

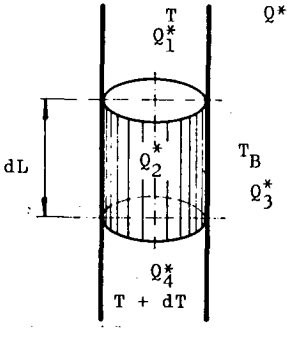
Zur Bestimmung des Umsatzes wurde eine gaschromatographische Analyse durchgeführt (vgl. Analytik). Dabei wurde festgestellt, dass im Gegensatz zum Differentialreaktor je nach Umsatz Nebenprodukte bis zu maximal 10 Gew% der flüssigen Phase entstehen können. Die Nebenprodukte bestanden zu ca. 80 % aus 2-(1-Cyclohexenyl)-cyclohexanon; die restlichen 20 % waren Cyclohexen, Phenol und Wasser. H. E. Swift, J. E. Bozik (55) stellten bei der Dehydrierung von Cyclohexanol an einem Nickel-Zinn Katalysator ebenfalls die Bildung von 2-(1-Cyclohexenyl)-cyclohexanon fest. Dieses Nebenprodukt, das via Aldolkondensation entstehen könnte (58), wurde in einer Soxhlet-Apparatur unter Einwirkung von Bariumhydroxid präparativ hergestellt. Die aufgenommenen IR, NMR und MS stimmten mit denen im Sadtler-Katalog (56) tabellierten Spektren überein. Demgegenüber konnte bei der Dehydrierung von 2-Methylcyclohexanol diese Aldolkondensation nicht beobachtet werden.

Da während der Reaktion mit einer leichten Desaktivierung zu rechnen war, wurde der Katalysator nach ca. 6 Betriebsstunden in gleicher Art und Weise wie bei den Versuchen im Differentialreaktor beschrieben, bei 450°C mit Luft und Sauerstoff regeneriert.

13. Temperatur- und Konzentrationsprofil im Strömungsrohr

13.1. Temperaturänderung in Funktion der Rohrlänge

Aufgrund einer Wärmebilanz im Reaktionsrohr kann unter stationären Bedingungen für eine exotherme Reaktion folgende Beziehung aufgestellt werden:



$$Q^*_1 + Q^*_2 = Q^*_3 + Q^*_4 \qquad [65]$$

$$Q^*_1 = V^* \rho \; c_p \; T \qquad [66]$$

$$Q^*_2 = (\Sigma \; (-r_i) \; \Delta H_i) R_i^2 \; \pi \; dL \qquad [67]$$

$$Q^*_3 = U \; 2 \; R_i \; \pi \; (T - T_B) \; dL \qquad [68]$$

$$Q^*_4 = V^* \; \rho \; c_p \; (T + dT) \qquad [69]$$

Q^*_1	: Enthalpie des eintretenden Stromes	(Kcal/s)
Q^*_2	: Die durch die Reaktion entstehende Wärme	(Kcal/s)
Q^*_3	: Wärmefluss an das Salzbad	(Kcal/s)
Q^*_4	: Enthalpie des austretenden Stromes	(Kcal/s)
V^*	: Volumenstrom (P- und T- abhängig)	(cm^3/s)
ΔH_i	: Reaktionswärme	(Kcal/Mol)
$-r_i$	: Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich Reaktorvolumen	($Mol/cm^3 s$)

Durch Einsetzen der Gleichungen [66] - [69] in [65] und Umformen erhält man:

$$\frac{dT}{dL} = \frac{R_i^2 \pi}{V^* \rho c_p} \left(\Sigma (-r_i) \Delta H_i - \frac{2 U}{R_i} (T - T_B) \right) \qquad [70]$$

Im Falle einer endothermen Reaktion muss ΔH_i durch $- \Delta H_i$ ersetzt werden. Da die Reaktionsgeschwindigkeit $-r_A'$ auf das Zwischenkornvolumen bezogen ist, muss $-r_A'$ mit ε_b multipliziert werden. Die in den Reaktor geförderte Menge bleibt während des Versuches konstant und so gilt:

$$V^* \rho = V_o^* \rho_o = M^*$$

Somit formt sich Gleichung [70] in [71] um:

$$\frac{dT}{dL} = \frac{R_i^2 \pi}{V_o^* \rho_o c_p} \left((-r_A') \varepsilon_b (- \Delta H_A) - \frac{2 U}{R_i} (T - T_B) \right) \qquad [71]$$

13.2. Umsatzänderung in Funktion der Rohrlänge

Im Differentialreaktor konnte festgestellt werden, dass die Dehydrierung mit einem Langmuir-Hinshelwood-Modell beschrieben werden kann:

$$- r_A' = k_1' \frac{K_A' c_A}{1 + K_A' c_A} \qquad [72]$$

Weil im Integralreaktor die Umsätze hoch sind, darf die Konzentration des Ketons (R) gegenüber dem Alkohol (A) nicht mehr vernachlässigt werden. Damit geht Gleichung [72] in [73] über:

$$- r_A' = k_1' \frac{K_A' c_A}{1 + K_A' c_A + K_R' c_R} \qquad [73]$$

Der maximal mögliche Umsatz ist jedoch limitiert durch das Gleichgewicht.

$$- r'_A = k'_1 \frac{K'_A \ (c_A - c_{Ae})}{1 + K'_A \ c_A + K'_R \ c_R} \qquad [74]$$

Da es sich um eine nicht volumenkonstante Reaktion handelt, gilt (43):

$$c_A = c_{Ao} \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \qquad [18]$$

$$c_R = c_{Ao} \frac{X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \qquad [19]$$

$$c_{Ae} = c_{Ao} \frac{1 - X_{Ae}}{1 + \varepsilon_A X_{Ae}}$$

Weil im Strömungsrohr die Länge proportional ist zur Kontaktzeit t, kann dc_A/dt in dc_A/dL umgeformt werden (Gleichung [75]).

$$t = \frac{\text{Zwischenkornvolumen}}{\text{Gasgeschwindigkeit}} \qquad [31]$$

Die Gasgeschwindigkeit ist abhängig von der momentanen Temperatur, dem Druck und dem Umsatz. Unter Berücksichtigung des idealen Gasgesetzes gilt für die Kontaktzeit:

$$t = \frac{R_i^2 \ \pi \ L \ \varepsilon_b \ P \ T_o}{V_o^* \ (1 + \varepsilon_A X_A) \ P_o \ T}$$

oder

$$dt = \frac{R_i^2 \ \pi \ \varepsilon_b \ P \ T_o \ dL}{V_o^* \ (1 + \varepsilon_A X_A) \ P_o \ T} \qquad [75]$$

V_o^* : totaler Volumendurchsatz bei 760 Torr, 0°C (cm^3/s)

P : totaler Druck des Systems (P_o = 760 Torr) (Torr)

T : Momentane Temperatur in der Katalysatorschicht (T_o = 273°K) (°K)

L : Katalysatorschichtlänge (cm)

Durch Einsetzen von [75] in Gleichung [74] erhält man:

$$-\frac{dc_A}{dL} = \frac{R_i^2 \pi \varepsilon_b P T_o}{V_o^* (1 + \varepsilon_A X_A) T P_o} k_1' \frac{K_A' (c_A - c_{Ae})}{1 + K_A' c_A + K_R' c_R} \qquad [76]$$

Wird die Konzentrationsänderung mit dem Umsatz als Variable ausgedrückt, so gilt für nicht volumenkonstante Systeme

$$-\frac{dc_A}{dL} = \frac{c_{Ao}\, dX_A}{(1 + \varepsilon_A X_A)\, dL} \qquad [77]$$

Durch Kombination der Gleichungen [76] und [77] erhält man:

$$\frac{dX_A}{dL} = \frac{R_i^2 \pi \varepsilon_b P T_o}{V_o^* T P_o c_{Ao}} k_1' \frac{K_A' (c_A - c_{Ae})}{1 + K_A' c_A + K_R' c_R} \qquad [78]$$

13.3. Aenderung der spezifischen Wärme in Funktion der Konzentration und Temperatur

Im Verlauf der Reaktion ändert die spezifische Wärme ihren Wert je nach Zusammensetzung und Temperatur. Ist der Wert der reinen einzelnen Komponenten in cal/Mol °K gegeben, berechnet sich der Mittelwert der Mischung additiv aus dem Anteil der Molenbrüche.

$$(c_p)_{av} = (c_p)_{N_2}\, y_{N_2} + (c_p)_A\, y_A + (c_p)_R\, y_R + (c_p)_S\, y_S \qquad [79]$$

$$y_{N_2} = \frac{1 - \varepsilon_A}{1 + \varepsilon_A X_A}$$

$$y_A = \frac{(1 - X_A)\ \varepsilon_A}{1 + \varepsilon_A X_A}$$

$$y_R = y_S = \frac{\varepsilon_A X_A}{1 + \varepsilon_A X_A}$$

Durch Einführen des mittleren Molekulargewichtes konnte von Mol% auf Gew% umgerechnet werden.

$$\xi_i = \frac{y_i\ MG_i}{\Sigma\, y_i\ MG_i}$$

$$(c_p)_{av}\ \left(\frac{cal}{g\ {}^oK}\right) = \frac{(c_p)_{N_2}}{MG_{N_2}}\ \xi_{N_2} + \frac{(c_p)_A}{MG_A}\ \xi_A + \frac{(c_p)_R}{MG_R}\ \xi_R + \frac{(c_p)_S}{MG_S}\ \xi_S \qquad [80]$$

ξ_i : Gewichtsprozent der Komponente i

13.4. Dichteänderung des Eduktes in Funktion der Temperatur

Die Dichte des Eduktgemisches bei 760 Torr und $0^{o}C$ *variiert* ebenfalls in Funktion der Zusammensetzung

$$(\rho_o)_{av} = (\rho_o)_{N_2} \frac{1 - \varepsilon_A}{1 + \varepsilon_A X_A} + (\rho_o)_A \frac{\varepsilon_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \qquad [81]$$

Unter der Berücksichtigung, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, die Adsorptions-Desorptionsgleichgewichtskonstante und die Gleichgewichtskonstante temperaturabhängig sind, kann mit Hilfe der hergeleiteten Gleichungen das Konzentrations- und Temperaturprofil bei bekannter Wärmedurchgangszahl berechnet werden.

13.5. Wärmedurchgang im Salzbadreaktor

Wärmetransport und Temperaturverteilung in einer gasdurchströmten Schüttschicht sind von verschiedenen Faktoren abhängig:

- Eigenschaften des Katalysatorkornes wie Wärmeleitfähigkeit des Kornes, Leervolumenanteil, Kornoberfläche, Korndurchmesser
- Eigenschaften des Gasstromes wie Wärmeleitfähigkeit des Gases, spez. Wärme, Zähigkeit, Druck
- Reaktoreigenschaften wie Länge, Durchmesser, Oberflächenrauhigkeit, Wärmeleitfähigkeit
- Eigenschaften des Heizmediums wie Umwälzgeschwindigkeit des Salzbades, Viskosität der Salzschmelze, spez. Wärme, Wärmeleitfähigkeit

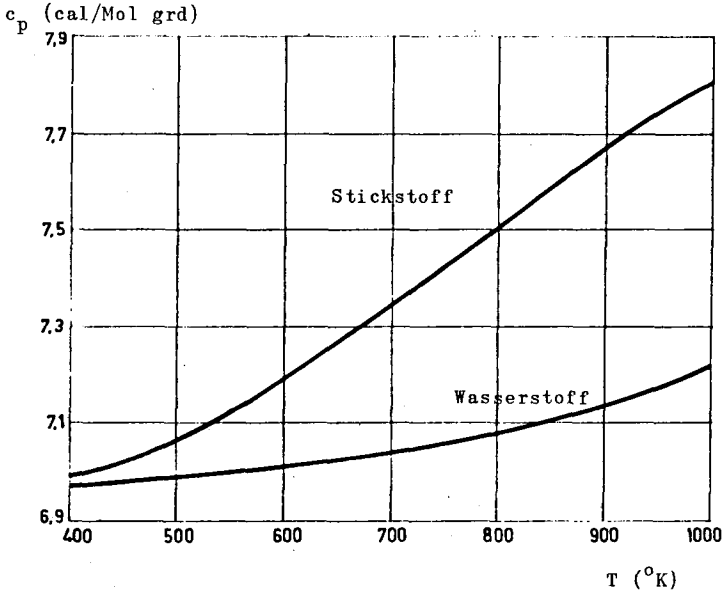


Fig. 27: Spezifische Wärme von Stickstoff und Wasserstoff in Funktion der Temperatur

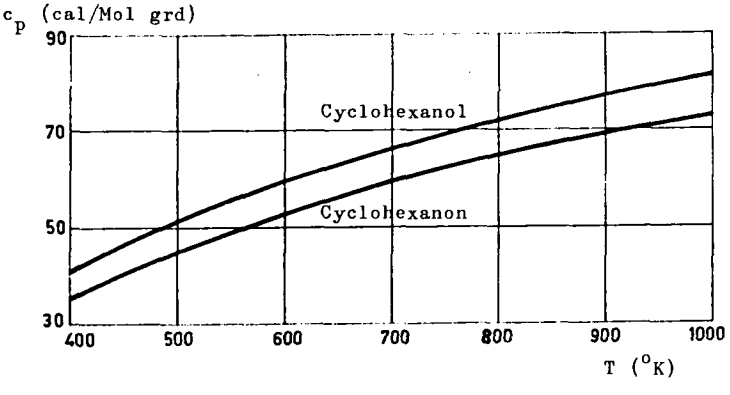


Fig. 28: Spezifische Wärme von Cyclohexanol und Cyclohexanon in Funktion der Temperatur

All diese Grössen können für den Wärmedurchgang von Bedeutung sein. W. Riediker (54) beschreibt eine Methode zur theoretischen Berechnung der Wärmedurchgangszahl, wenn eine solche experimentell nicht leicht zu bestimmen ist. Dabei ist darauf zu achten, dass diese Abschätzung nur gültig ist für Reynoldszahlen (hydraulisch) von 150 bis 10'000 und luftähnliche Gase. Da für Stickstoff alle nötigen Werte wie Leitfähigkeit, Viskosität, spez. Wärme etc. in Funktion der Temperatur findbar waren, wurde eine solche theoretische Berechnung der Wärmedurchgangszahl für verschiedene Reynoldszahlen durchgeführt (vgl. Fig. 29).

Die Ermittlung der thermischen Leitfähigkeit und Viskosität von nicht linearen, polaren Verbindungen in der Gasphase wie z.B. Cyclohexanol ist mit relativ grossen Fehlern behaftet (60, 61). Deshalb wurde die Wärmedurchgangszahl für reines Cyclohexanol bzw. 2-Methyl-cyclohexanol experimentell bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde beim Durchleiten von 2-Methyl-cyclohexanon das Temperaturprofil in der Schüttschicht gemessen. Aufgrund einer Wärmebilanz kann aus dem Temperaturverlauf die Wärmedurchgangszahl bestimmt werden.

$$M^* c_p \, dT = U \, 2 \, \pi \, R_i (T_B - T) \, dL$$

Durch Integrieren und Umformen erhält man:

$$\ln (T_B - T) = - U \frac{2 \, \pi \, R_i}{M^* \, c_p} L \qquad [82]$$

Die Wärmedurchgangszahl (U) wird aus der Geradensteigung von $\ln (T_B - T)$ gegen die Schichtlänge (L) berechnet.

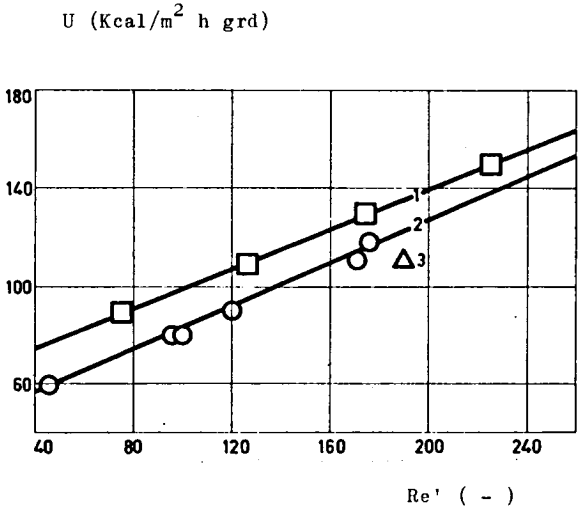


Fig. 29: Wärmedurchgangszahl (U) in Funktion der Reynoldszahl (Re') bei 420°C

1 : theoretisch berechnet für N_2

2 : aus der Temperatur-Simulation

3 : exp. für 2-Me-cyclohexanon

Aus Fig. 29 ist ersichtlich, dass die theoretisch berechneten Wärmedurchgangszahlen im Mittel 10 % höher liegen als die Werte aus der Simulation der Temperaturprofile mit dem Computer.

Eine experimentelle Ueberprüfung bestätigte, dass die Grössenordnung der Wärmedurchgangszahl aufgrund der Temperatursimulation abgeschätzt werden darf.

14. Simulation von Temperatur- und Konzentrationsprofilen im Integralreaktor

Auf Grund der in Abschnitt 13 hergeleiteten Beziehungen kann der Temperatur- und Konzentrationsverlauf in der Kontaktschicht berechnet werden. Da die Gleichungen nicht elementar lösbar sind, wurden diese mit Hilfe eines MIMIC-Computerprogrammes ausgewertet.

14.1. Programm

MIMIC ist eine Programmiersprache, die vom Institut für Reaktortechnik der ETHZ ausgearbeitet wurde. MIMIC ist besonders für die Lösung impliziter Differentialgleichungen geeignet. Das Programm wurde so modifiziert, dass aus dem Durchsatz von Cyclohexanol und Stickstoff bei der entsprechenden Temperatur des Salzbades und dem gemessenen Ueberdruck das Temperatur- und Konzentrationsprofil für verschiedene Wärmedurchgangszahlen berechnet werden konnte.

Dabei wurden die folgenden kinetischen Daten aus den Messungen im Differentialreaktor verwendet:

$$k_1' = 4.27456\ 10^5 \exp(-\ 19302/1.987\ T) \quad (\mathrm{Mol/cm^3\ s})$$

$$K_A' = 6.9793\ 10^{-2} \exp(+\ 9832/1.987\ T) \quad (\mathrm{lt/Mol})$$

Die Gleichgewichtskonstante nach Cubberley (45) in Funktion der Temperatur kann durch Gleichung [29] wiedergegeben werden.

$$K_y = 2.873798\ 10^6 \exp(-\ 15686/1.987\ T) \qquad [29]$$

Die Reaktionswärme wurde nach Stull (30) für 400°C berechnet und im Temperaturbereich von 350 - 450°C als konstant angenommen.

$$\Delta H_R = 15.9 \text{ Kcal/Mol}$$

Die Schüttdichte im Integralreaktor (ρ_b) betrug 1.05 g/cm^3 und der Leervolumenanteil des Katalysatorbettes $\varepsilon_b = 0.4$. Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen der einzelnen Komponenten Cyclohexanol, Cyclohexanon, Stickstoff und Wasserstoff sind in Fig. 27 und 28 dargestellt (numerische Gleichungen vgl. S. 8). Die Wärmedurchgangszahl wurde jeweilen von 50 bis 150 Kcal/m^2 h grd variiert.

Alle anderen Daten wurden programmintern errechnet und auf kohärente Einheiten abgestimmt. Mit Hilfe der graphischen Darstellung der Temperatur und des Umsatzes in Abhängigkeit der Reaktorlänge konnte so die zutreffende Wärmedurchgangszahl relativ leicht bestimmt werden.

MIMIC-Programm zur Berechnung von Temperatur- und Konzentrationsprofilen:

```
*** MIMIC SOURCE-LANGUAGE PROGRAM ***

        CON(KO,EA,LOETT,RDB)
        CON(VEN2,ACOL)
        CON(R,HR,E)
        CON(KAO,H)
        CON(DT,DSTART)
        PAR(D,PERD,TERD,TBAD)
KX1     2.37373*EXP(6.0,10.0)
KX      KX1*EXP(-15686.0/(1.987*TEMP))
A       KX/EPS-KX
A1      SQR(A*A+4.0*(KX+1.0)*(KX/EPS))
XE      (A1-A)/(2.0*(KX+1.0))
KA      KAO*1.0/EXP(-H)
N       H/(1.987*TEMP)
N1      EXP(-N)
K1      KO*EXP(-EA/(1.987*TEMP))
K11     K1/1000.0
KA1     KA*1000.0
CM      PERD*0.3592/(22400.0*TEMP)
K2      KA
K21     KA*1000.0
CA      CAO*(1.0-XA)/(1.0+EPS*XA)
CR      EPS*XA*CM/(1.0+EPS*XA)
CAO     EPS*CM
CPOL1   6.1866*TEMP-25.4+
CPOL2   1.1525*EXP(-4.0,10.0)*TEMP2
CPOL3   2.75*EXP(-8.0,10.0)*TEMP3
CPOL    CPOL1-CPOL2+CPOL3
TEMP2   TEMP*TEMP
TEMP3   TEMP2*TEMP
CPON1   9.16052*TEMP-14.534
CPON2   9.0*EXP(-5.0,10.0)*TEMP2
CPON3   1.7*EXP(-8.0,10.0)*TEMP3
CPON    CPON1-CPON2+CPON3
CPN21   6.45638+1.4045*EXP(-3.0,10.0)*TEMP
CPN22   1.375*EXP(-7.0,10.0)*TEMP2
CPN2    CPN21-CPN22
CPN22   6.625*EXP(-7.0,10.0)*TEMP2
CPN21   7.212-3.575*EXP(-4.,10.0)*TEMP
CPN2    CPN21+CPN22
CPMI1   CPN2*(1.0-EPS)*(1.0-EPS)/(D*B*MM)
CPMI2   CPOL*(1.0-XA)*EPS*(1.0-XA)*EPS/(D*B*MM)
```

```
B          (1.0+EPS*XA)
CPMI3      CPMR*EPS*XA*EPS*XA/(B*B*MM)
CPMI4      CPMR2*EPS*XA*EPS*XA/(B*B*MM)
MM         MM1+MM2+MM3+MM4
MM4        EPS*XA*2.0/(1.0+EPS*XA)
MM3        EPS*XA*98.00/(1.0+EPS*XA)
MM2        EPS*(1.0-XA)*100.16/(1.0+EPS*XA)
MM1        (1.0-EPS)*28.0/(1.0+EPS*XA)
CPMI       (CPMI1+CPMI2+CPMI3+CPMI4)/1000.0
VON21      VEL2*SQR(PERO)*1015.9
VON22      1.7157*SQR(TERO)*50.0
VON2       VON21/VON22
VOCOL      ROOL*3.54135
EPS        VOCOL/(VON2+VOCOL)
VOTOT      VON2+VOCOL
S          62.36*TERO/(PERO*22.4*22400.0)
ROOL       EPS*S*100.16
TROS       (1.0-EPS)*S*28.016
ROMI       TROS+ROOL
TOC        TEMP-273.0
DTBAD      TBAD-TEMP
D1         CAO*(1.0-XA)/(1.0+EPS*XA)
D2         CAO*(1.0-XE)/(1.0+EPS*XE)
TK1        ZKV*PERO*0.3592/TEMP
TK         TK1/(VOTOT*(1.0+EPS*XA))
RAT        K11*KA1*(D1-D2)/(1.0+KA1*D1+KR1*D3)
D4         R**3.1415*PERO*0.3592*E/(CAO*VOTOT*TEMP)
D3         CAO*XA/(1.0+EPS*XA)
L          ZKV/(R*R*3.1415*E)
L1         R**3.1415/(VOTOT*ROMI*CPMI)
L2         (TEMP-TBAD)*2.0*D/(R*10000.0*3600.0)
ZKV        INT(R*R*3.1415*E,6.0)
XA         INT(D4*RAT,0.0)
TEMP       INT(L1*(RA1*E*(-HR)-L2),TBAD)
           FIN(T,100.0)
           OUT(T,TOC,RAT,XA,K1,TK)
           OUT(,DTBAD,CA,KA,EPS,XL)
           OUT(,KR,CR,CPMI,L)
           PLO(T,TOC,XA,DTBAD)
           SCA(1.0,4.0,0.01,2.0)
           ZER(0.0,-10.0,0.0,0.0)
           END
```

14. 2. Abschätzung der Adsorptions-Desorptionsgleichgewichts-Konstanten des Ketons

Da im Integralreaktor die Konzentration des gebildeten Cyclohexanons gegenüber Cyclohexanol nicht mehr vernachlässigbar ist, gilt nach Gleichung [74]

$$- r'_A = k'_1 \frac{K'_A (c_A - c_{Ae})}{1 + K'_A c_A + K'_R c_R} \qquad [74]$$

Vorerst galt es nun, die Sorptionskonstante (K'_R) des Cyclohexanons abzuschätzen. Dies geschah wie folgt: Unter der Annahme, dass Cyclohexanon dieselbe Adsorptionswärme habe wie das Cyclohexanol, wurden anhand von drei Beispielen die nachfolgenden Fälle durchgerechnet:

1) $K'_R = 0$
2) $K'_R = K'_A$
3) $K'_R = 3\ K'_A$
4) $K'_R = 10\ K'_A$

Wie aus den Figuren 30, 31 und 32 entnommen werden kann, muss K'_R grösser als Null und kleiner als 3 K'_A sein. Im folgenden wurde in allen Fällen mit $K'_R = K'_A$ gerechnet. Wie sich bei der Simulation weiterer Versuche zeigte, ist die getroffene Annahme zulässig. Dass die Sorptionskonstanten von Cyclohexanon und Cyclohexanol ungefähr gleich gross sein müssen, ist auch aufgrund der Aehnlichkeit der Moleküle zu erwarten. Eine weitere Stütze dieser Hypothese findet sich in den Angaben von A. Bork und A. A. Balandin (57), welche Aethylalkohol an Kupfer bei 270°C dehydrierten und feststellten, dass der Aldehyd ca. 3 Mal stärker adsorbiert wird als der Alkohol. Die Adsorptionswärme betrug 9.4 Kcal/Mol, im vorliegenden Fall 10.0 Kcal/Mol.

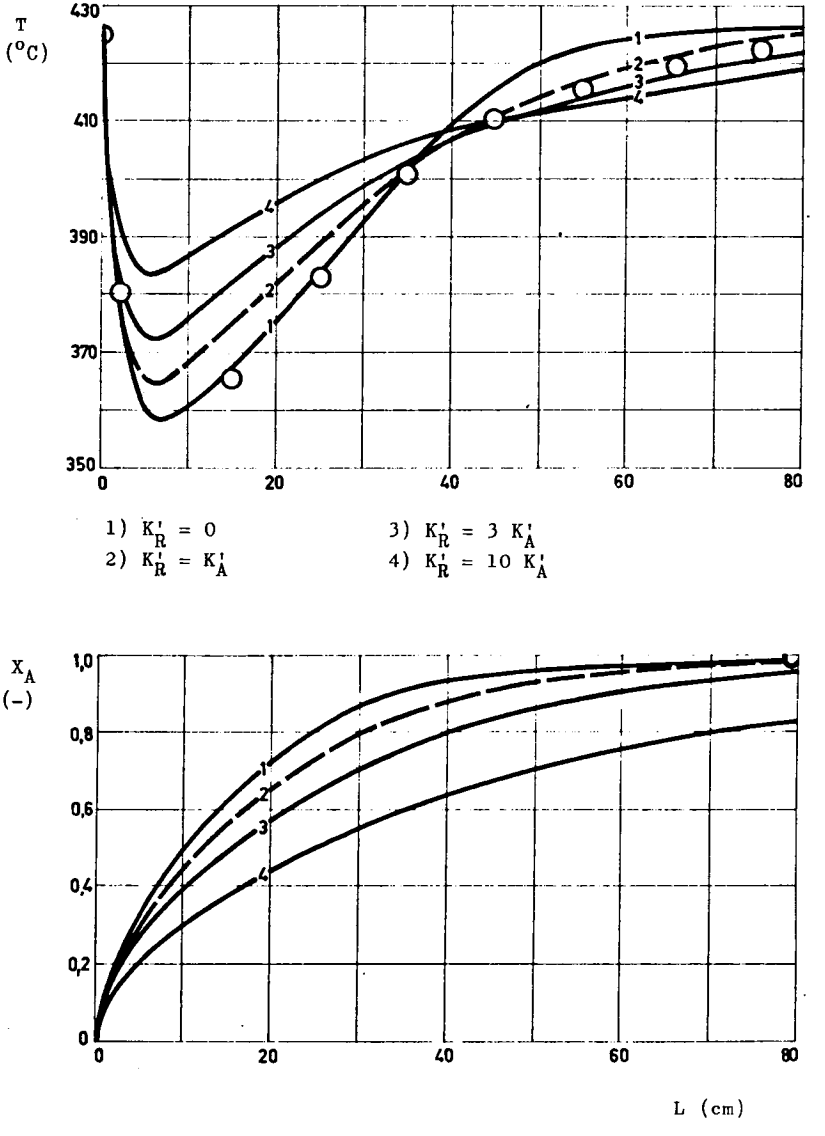
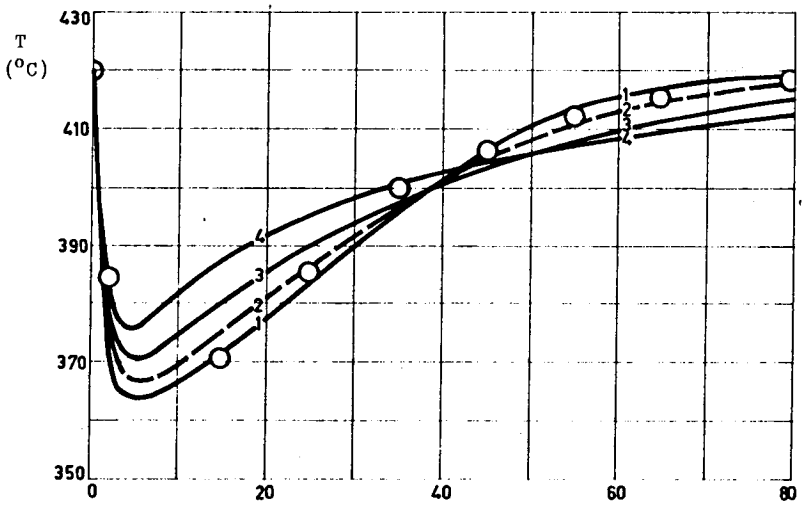


Fig. 30: Temperatur- und Konzentrationsprofil
$y_{Ao} = 1.0$, $Re' = 118$, $U = 110$ Kcal/m^2 h grd



1) $K'_R = 0$
2) $K'_R = K'_A$
3) $K'_R = 3\ K'_A$
4) $K'_R = 10\ K'_A$

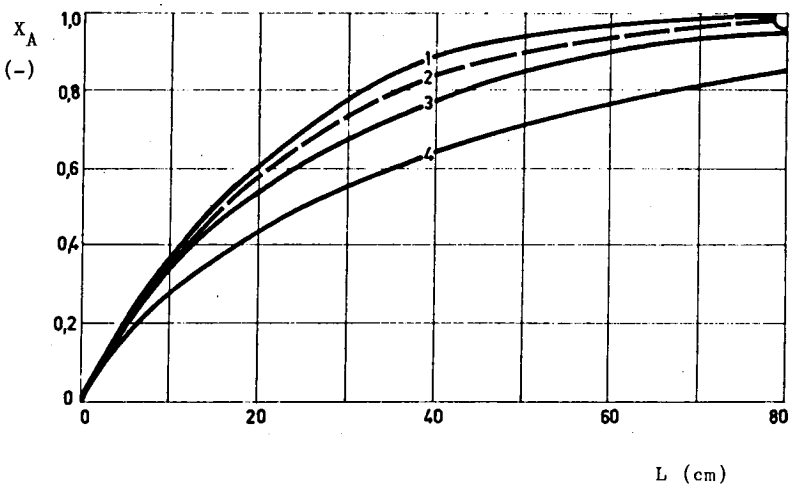


Fig. 31: Temperatur- und Konzentrationsprofil
$y_{Ao} = 1.0$, $Re' = 45$, $U = 60$ Kcal/m^2 h grd

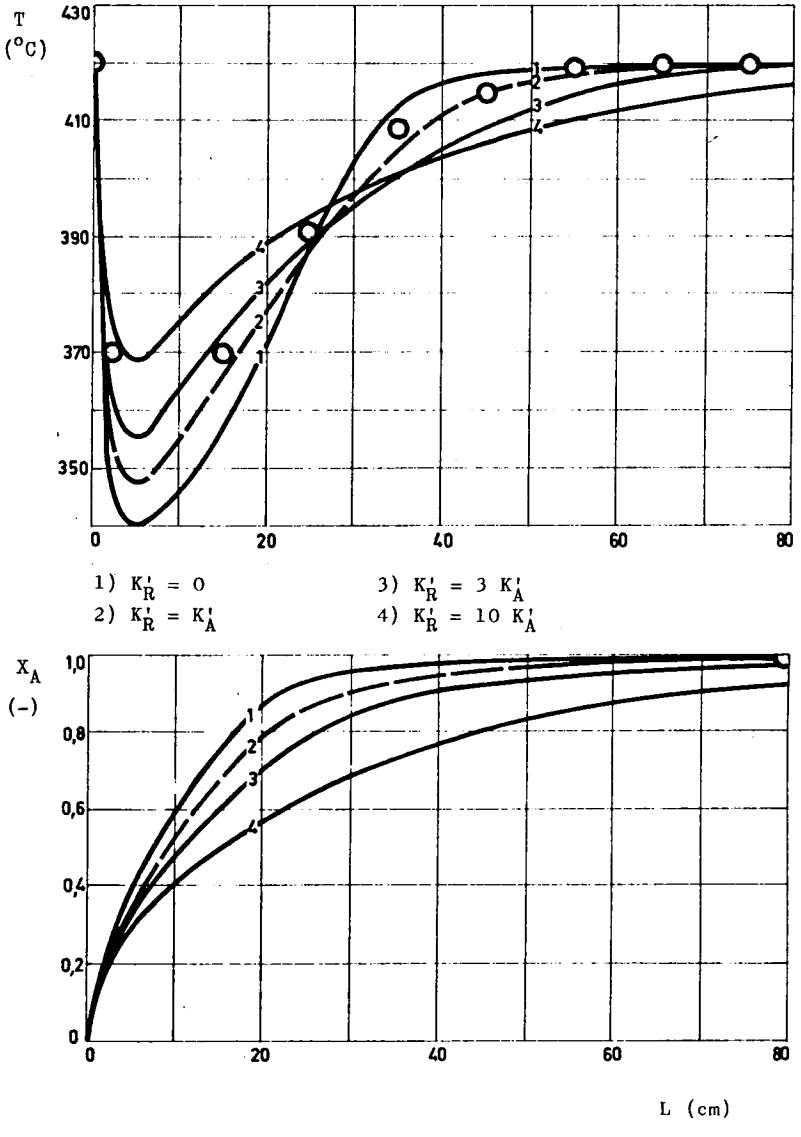


Fig. 32: Temperatur- und Konzentrationsprofil
$y_{Ao} = 0.25$, $Re' = 118$, $U = 90$ Kcal/m^2 h grd

14.3. Temperatur- und Konzentrationsprofile bei konstanter Eduktkonzentration und variabler Reynoldszahl

Im folgenden soll der Einfluss der Reynoldszahl bei konstanter Eduktkonzentration auf den Temperaturverlauf diskutiert werden.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit eine starke Temperaturabhängigkeit zeigt, ist in der Katalysatorschicht bei hohen Reaktoreintrittstemperaturen ein grösserer Temperaturabfall zu erwarten als bei tiefen Anfangstemperaturen. Dies wird in Fig. 33 und 34 theoretisch und experimentell bestätigt. Das Temperaturminimum liegt je nach Salzbadtemperatur bei 5 bis 15 cm Katalysatorschichtlänge. Die Spitze des Temperaturminimums verschiebt sich mit abnehmender Badtemperatur in den Bereich längerer Katalysatorschicht und flacht stark ab.

Der Temperaturanstieg verläuft bei niedrigen Reynoldszahlen in Funktion der Reaktorlänge steiler als bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten. Dies liegt darin begründet, dass der Wärmeaustausch eine Funktion der Zeit ist. Denn je kleiner die Reynoldszahl ist, desto grösser wird die Kontaktzeit; d. h. es wird dem Reaktor auf derselben Rohrlänge mehr Wärme zugeführt als bei hohen Reynoldszahlen.

Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit im Katalysatorbett steigt die Wärmedurchgangszahl etwas an; die effektive Kontaktzeit bezüglich Reaktorlänge nimmt aber ab. Deshalb fällt die Temperatur im Kontakt bei hohen Reynoldszahlen weniger rasch ab als bei tieferen. Weil aber die Kontaktzeit bei hohen Reynoldszahlen kleiner ist als bei niedrigen, ist der Umsatz bei gleicher Schichtlänge kleiner als bei langsamen Strömungsgeschwindigkeiten.

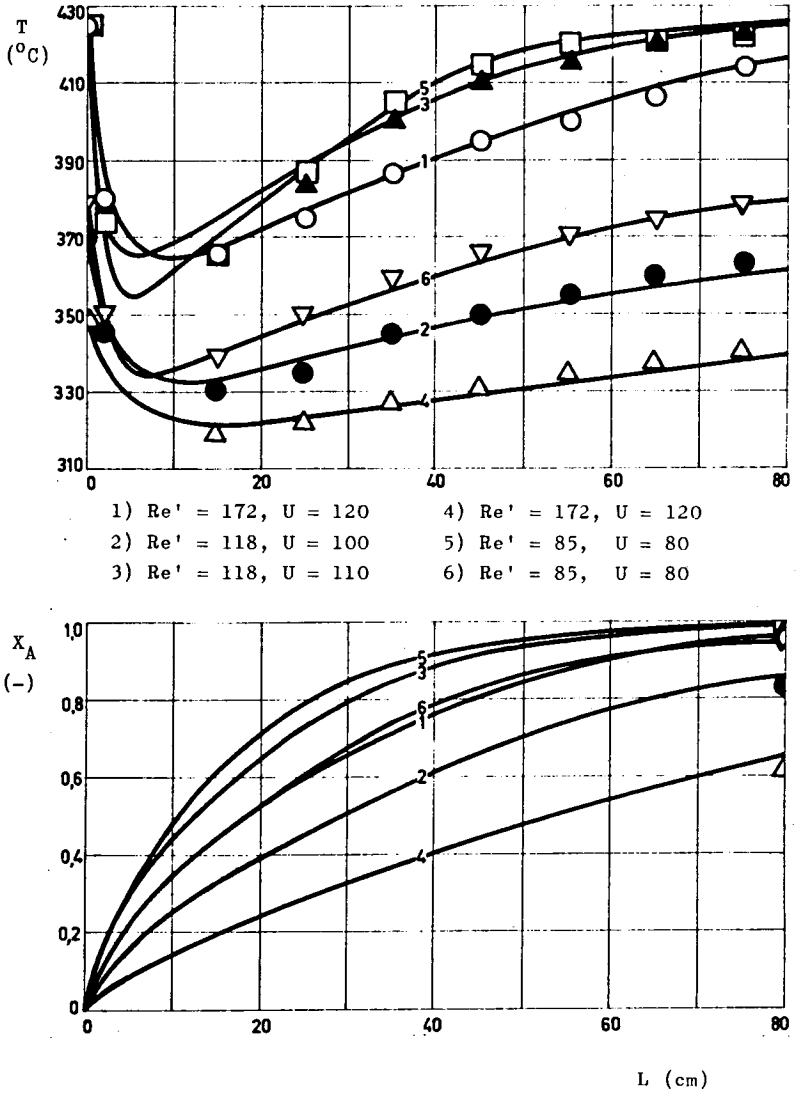


Fig. 33: Temperatur- und Konzentrationsprofil für verschiedene Badtemperaturen und Reynoldszahlen
$y_{Ao} = 1.0$

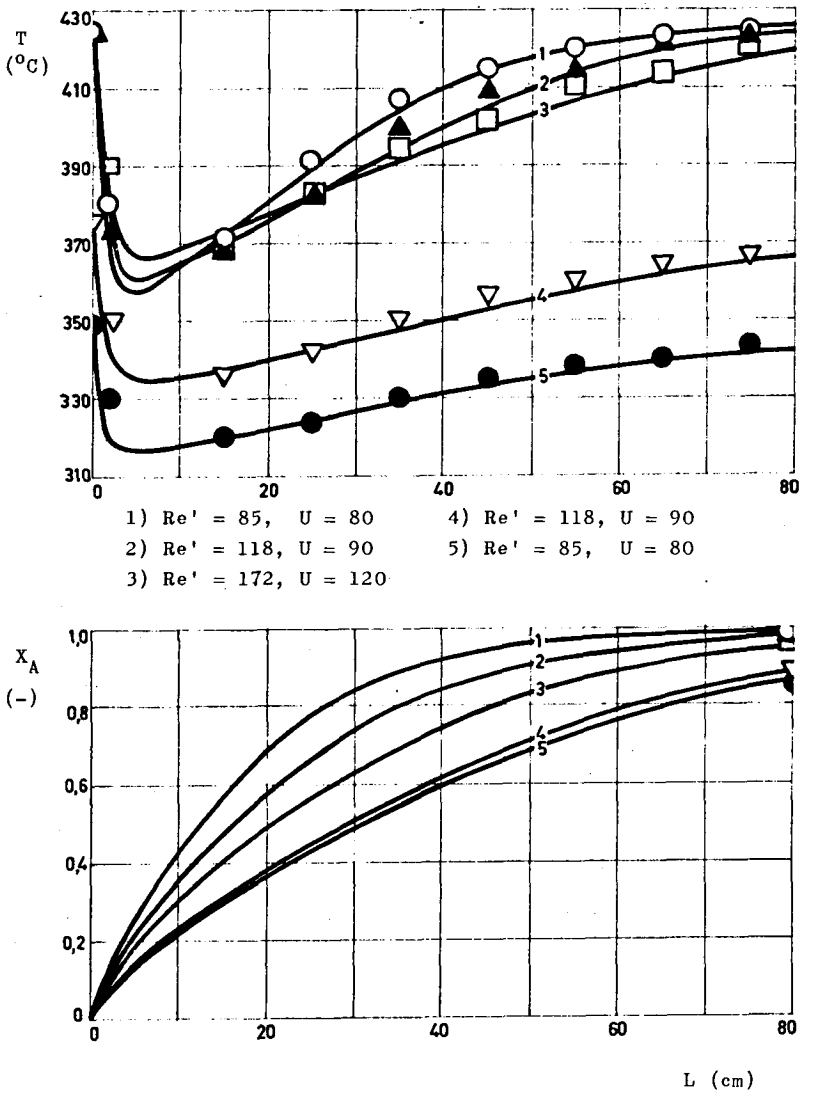


Fig. 34: Temperatur- und Konzentrationsprofil für verschiedene Badtemperaturen und Reynoldszahlen $y_{Ao} = 0.5$

15. Dehydrierung von 2-Methylcyclohexanol

Aufgrund der Fig. 33 und 34 hat sich bestätigt, dass der kinetische Verlauf der Dehydrierung von Cyclohexanol in einem Festbettreaktor an Zinkoxid G/72C mit einem Langmuir-Hinshelwood-Modell beschrieben werden darf.

Durch Vergleichen der berechneten und experimentell ermittelten Temperatur- und Konzentrationsprofile kann also ein Modell auf seine Richtigkeit hin geprüft werden. Im folgenden wird nun der Einfluss der Methylgruppe bei der Dehydrierung von Cyclohexanol untersucht. Zu diesem Zwecke wurde im Integralreaktor Fig. 25 reines 2-Methylcyclohexanol mit bzw. ohne Trägergas an 412 g Zinkoxid G/72C dehydriert. Während der Reaktionsführung wurde die Temperatur an verschiedenen Stellen des Katalysatorbettes ermittelt. Die solchermassen gemessenen Temperaturprofile wurden alsdann mit dem Computer simuliert. Dabei stellte sich heraus, dass das Temperatur- und Konzentrationsprofil bei der Dehydrierung von 2-Methylcyclohexanol mit den gleichen kinetischen Konstanten und Wärmedurchgangszahlen beschrieben werden kann wie bei Cyclohexanol. Daraus kann geschlossen werden, dass der Einfluss der Methylgruppe auf die chemische Reaktion der Dehydrierung von Cyclohexanol zum Keton keinen wesentlichen Einfluss ausübt. Der Temperaturverlauf zeigt wieder dieselben charakteristischen Merkmale wie bei der Dehydrierung von Cyclohexanol vgl. Fig. 35.

Da die gemessenen und berechneten Temperatur- sowie Konzentrationsprofile im Integralreaktor gut übereinstimmen, darf angenommen werden, dass die Kinetik der Dehydrierung von Cyclohexanol und 2-Methylcyclohexanol mit dem gleichen Langmuir-Hinshelwood-Modell beschrieben werden kann.

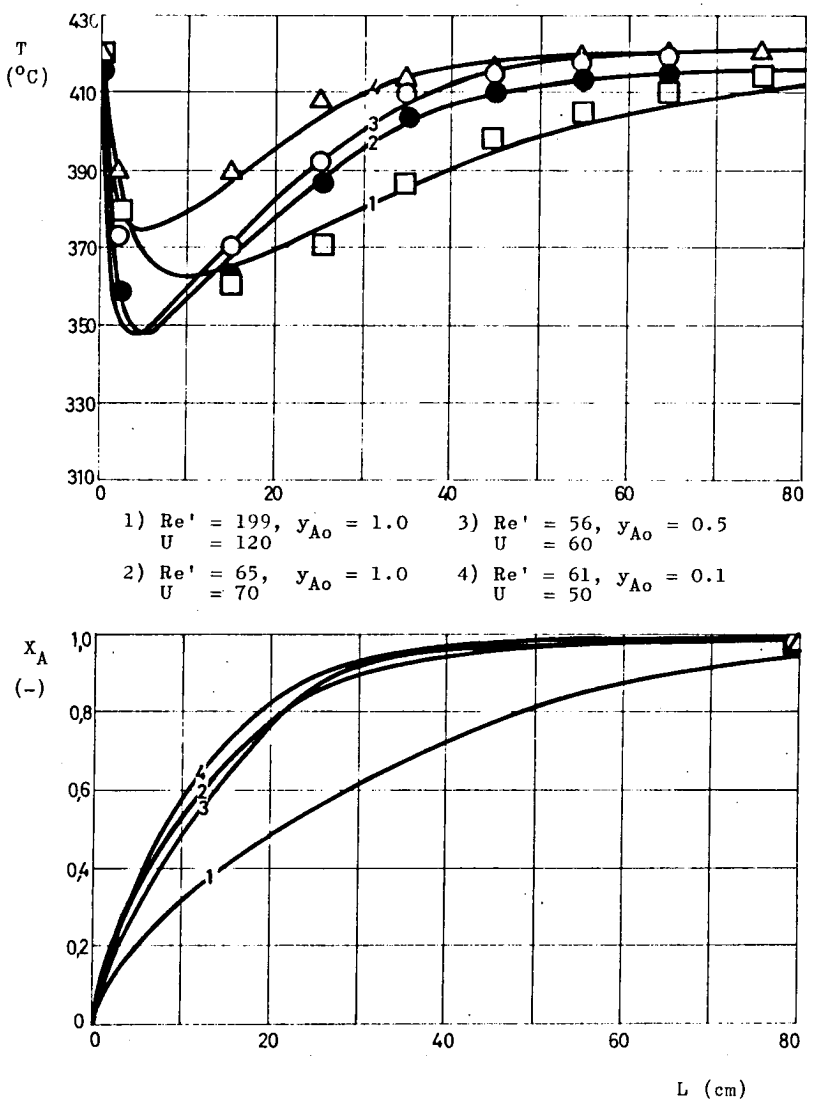


Fig. 35: Temperatur- und Konzentrationsprofil von 2-Methylcyclohexanol
Badtemperatur: 420°C

16. Zusammenfassung

In einem Differentialreaktor wurde die Kinetik der Dehydrierung von Cyclohexanol zu Cyclohexanon untersucht und die gefundenen Gesetzmässigkeiten in einem Integralreaktor überprüft.

1. An reinem Zinkoxid als Katalysator konnte im Differentialreaktor - einer aus Quarzglas bestehenden Apparatur - eine selektive Dehydrierung zu Cyclohexanon erzielt werden im Gegensatz zu Nickelkatalysatoren.
2. Im Integralreaktor wurden Nebenprodukte in der Grössenordnung bis zu 10 % festgestellt, die vor allem aus 2-(1-Cyclohexenyl)-cyclohexanon, Cyclohexen und Wasser bestanden. Die Dimerisation konnte bei 2-Methylcyclohexanol nicht beobachtet werden.
3. Aufgrund von Gleichgewichtsberechnungen konnte gezeigt werden, dass durch Zusatz von Inertgas der Gleichgewichtsumsatz erhöht wird. Für das Erreichen von vollständigen Umsätzen ohne Trägergas sind bei einem Druck von 1 atm Temperaturen über 350°C notwendig.
4. Eine Adsorptionskinetik nach Langmuir-Hinshelwood vermochte die gemessenen Werte im Differentialreaktor am besten wiederzugeben. Eine Abschätzung des Nutzungsgrades zeigte, dass eine schwache Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Porendiffusion vorliegt. Die beobachtbare Aktivierungsenergie betrug 20 Kcal/Mol und die Adsorptionswärme von Cyclohexanol und Cyclohexanon je 10 Kcal/Mol. Die Berechnung der wahren stofftransportunabhängigen Aktivierungsenergie ergab einen Wert von 26 Kcal/Mol.
5. Aufgrund des aufgestellten Reaktionsmodells wurden Konzentrations- und Temperaturprofile im Integralreaktor berechnet und mit Messdaten verglichen. Die gute Uebereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Kurven bei verschiedenen Reynoldszahlen, Badtemperaturen

und Konzentrationen bestätigte die Richtigkeit des Modells.

6. Die von Cyclohexanol gefundenen Reaktionsparameter haben auch Gültigkeit für die Dehydrierung von Methylcyclohexanol. Eine Methylgruppe in α-Stellung beeinflusst den Reaktionsverlauf somit nicht.

Literaturverzeichnis

(1) BASF, D.R.P. 1'046'610 (1955)

(2) Du Pont, A.P. 2'285'914 (1940)

(3) Kawagucki Takeo et al., Toa Gosei Chemical Industrie, Brit. P. 1'172'655

(4) J.C. Jungers et al., l'Analyse Cinétique de la Transformation Chimique 242 (1967)

(5) G.M. Schwab, H. Noller, J. Block, Handbuch der Katalyse 7, 605 (1943)

(6) E. Lieber, F.L. Morritz, Advances in Catalysis 5, 483 (1953)

(7) Esso, Schweiz. P. 348'696 (1955)

(8) P. Sabatier, A. Mailhe, Compt. Rend. Hebd. Séances Acad. Sci 147, 106 (1908)

(9) IG Farbenfabrik AG, D.R.P. 743'004 (1940)

(10) BASF, E. P. 914'425 (1960)

(11) Du Pont, A.P. 2'015'751 (1934)

(12) E. Troszczanowicz et al., Inst. Chem. Przemyst 4, 1 (1951)
C.A. 46, 9398 i (1952)

(13) Rheinpreussen AG, D.R.P. 1'055'520 (1956)

(14) Rheinpreussen AG, D.R.P. 1'060'376 (1956)

(15) Rheinpreussen AG, D.R.P. 1'061'768 (1957)

(16) Cl. Thonon, J.C. Jungers, Bull. Soc. Chim. Belges 58, 331 (1943)

(17) BASF, D.R.P. 863'495 (1941)

(18) IG Farbenfabrik AG, D.R.P. 752'239 (1939)

(19) BASF, D.R.P. 1'052'983 (1956)

(20) J. Sznajder, Proc. Intern. Congr. Cat. Paris 2, 2541 (1960)

(21) Nobuto Ohta, Masaki Sato, Repts. Govt. Chem. Ind. Research Inst. Tokyo 48, 121 (1953)
C.A. 47, 12700 egh (1953)

(22) Masaki Sato, Bureau of Industrial Technics, Japan. P. 3624 (1952)
C.A. 48, 3999 d (1954)

(23) Jiro Yasumura, Tomio Yoshino, Kogyo Kagaku Zasshie 69(9), 1868 (1966)
C.A. 66, 85246 v (1967)

(24) Seiichi Ueno et al., J. Soc. Chem. Ind. 46, 903 (1943)
C.A. 42, 6329 (1942)

(25) J. Sznajder, B. Czerwinska, Chemia Stosowana 3, 399 (1955)
C.A. 54, 11670 c (1960)

(26) L. Kohmanowa, E. Treszezanowicz, Przemyst. Chem. 34, 42 (1955)
C.A. 53, 2114 b (1959)

(27) Masaki Sato, Bureau of Industrial Technics, Japan. P. 6613 (1953)
C.A. 49, 9689 (1955)

(28) L. Faucounau, Compt. Rend. Hebd. Séances Acad. Sci 185, 1553 (1927)

(29) Allied Chem. & Dye Corp., A.P. 2'303'550 (1940)

(30) D. Stull et al., The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, John Wiley (1969)

(31) Halcon International, D.R.P. 1'161'558 (1960)

(32) P. Tetenyi, K. Schächter, Acta Chim. Sci. Hungaricae 65 (33), 253 (1970)

(33) E. Rtreszczanowicz, B. Lipka, A. Jurewicz, Chemia Stosowana 2, 319 (1958)
C.A. 53, 11968 i (1959)

(34) B. Kanatsuka, Y. Urata, Kogyo Kagaku Zasshi 65, 1534 (1962)
C.A. 58, 11230 (1963)

(35) E. N. Zil'bermann et al., Neftekhimigya 2 (1), 110 (1962)
C.A. 61, 2982 (1964)

(36) A.A. Balandin et al., Jzvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk 614 (1960)
C.A. 56, 10972 i (1962)

(37) J.H. Perry, Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill 4th ed. (1963)

(38) VDI-Wärmeatlas, Dal (1963)

(39) L.A. Bromley, C.R. Wilke, Ind. Eng. Chem., 43, 1647 (1951)

(40) Handbook of Chemistry and Physics 51st ed., Chem. Rubber Publ. Co. Ohio (USA) (1970/71)

(41) D. Rossini, J. phys. Chem. 65, 476 (1961)

(42) P. Fontana, Dissertation Nr. 5210 ETHZ (1973)

(43) O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, John Wiley, 2nd ed. (1972)

(44) G. Kortüm, Einführung in die chemische Thermodynamik, Chemie-Verlag (1963)

(45) H.A. Cubberley, M.B. Mueller, J. Am. Chem. Soc. 63, 1535 (1947)

(46) J.C. Jungers et al., Cinétique Chimique Appliquée (1958)

(47) O.A. Hougen, K.M. Watson, Chemical Process Principles 3, 902 (1943)

(48) C.N. Satterfield , Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis, MIT (1970)

(49) J. de Acetis, G. Thodos, Ind. Eng. Chem. 52, 1003 (1960)

(50) J.A. Currie, Brit. J. Appl. Phys. 11, 318 (1960)

(51) C. Chu, O.A. Hougen, Chem. Eng. Sci. 17, 167 (1962)

(52) P.B. Weisz, J.S. Hicks, Chem. Eng. Sci. 17, 265 (1965)

(53) Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen 1298 (1923)

(54) W. Riediker, Dissertation Nr. 4367 ETHZ (1969)

(55) H.E. Swift, J.E. Bozik, J. of Cat. 12, 5 (1968)

(56) Sadtler-Katalog, Research Laboratories, INC (1970)

(57) A. Bork, A.A. Balandin, Z. Physik. Chemie 33, 54 (1936)

(58) P. Rollin, Bulletin de la Société Chimique de France 4, 1509 (1973)

(59) C.N. Satterfield, Ind. Eng. Chem. Fundamentals 4, 288 (1965)

(60) R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, Transport Phenomena, J. Wiley ed. (1960)

(61) R.C. Reid, T.K. Sherwood, The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill (1958)

Nomenklatur

A_s	Spez. äussere Oberfläche	cm^2/g
a_i	Gleichgewichtsaktivität der Komponente i	atm
c	Reziprokes Molvolumen	Mol/lt
c_{Ae}	Gleichgewichtskonzentration des Stoffes A	Mol/lt
c_{As}	Eduktkonzentration an der Kornaussenseite	Mol/lt
c_g	Eduktkonzentration im Gasstrom	Mol/lt
c_i	Konzentration des Stoffes i zur Zeit t	Mol/lt
c_{io}	Konzentration des Stoffes i zur Zeit t = 0	Mol/lt
$c_{p\ av}$	Mittlere spez. Wärme	cal/Mol grd
$c_{p\ fl}$	Spez. Wärme der Salzschmelze	Kcal/Kg grd
c_{pi}	Spez. Wärme des Stoffes i	cal/Mol grd
D	Totaler Diffusionskoeffizient	cm^2/s
D_{eff}	Effektiver Diffusionskoeffizient	cm^2/s
D_k	Knudsendiffusionskoeffizient	cm^2/s
D_{12}	Diffusionskoeffizient von Cyclohexanol in Stickstoff	cm^2/s
d_a	Aeusserer Durchmesser des Reaktionsrohres	cm
d_h	Hydraulischer Durchmesser des Reaktionsrohres	cm
d_i	Innerer Durchmesser des Reaktionsrohres	cm
d_p	Partikeldurchmesser	cm
E_A	Beobachtbare Aktivierungsenergie	Kcal/Mol
E_A^o	Wahre Aktivierungsenergie	Kcal/Mol
F_{Ao}	Anfangsmolendurchsatz des Stoffes A	Mol/min
G	Totaler spez. Massendurchsatz	g/cm^2s
G_M	Totaler spez. Molendurchsatz	$Mol/cm^2\ s$
ΔG_i	Freie Enthalpie (Gibbs) der Komponente i	Kcal/Mol
H_i	Adsorptionswärme des Stoffes i	Kcal/Mol
ΔH_i	Reaktionsenthalpie	Kcal/Mol
ΔH_{fi}	Bildungsenthalpie des Stoffes i	Kcal/Mol
ΔH_{vi}	Verdampfungsenthalpie des Stoffes i	Kcal/Mol
j_D	Stoffaustauschkennzahl	

K_f	Gleichgewichtskonstante bzg. Fugazität	
K	Hilfsparameter Glg. [57]	
K_c	Gleichgewichtskonstante bezüglich Konzentration	
K_i	Adsorptions-Desorptionsgleichgewichts-konstante des Stoffes i	atm^{-1}
K_i'	Adsorptions-Desorptionsgleichgewichts-konstante des Stoffes i	lt/Mol
K_p	Gleichgewichtskonstante bezüglich Druck	
K_y	Gleichgewichtskonstante bezüglich Molenbruch	
k_g	Stoffübergangszahl	Mol/s atm cm^2
k_1	Beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeits-konstante	Mol/g_K min
k_1'	Beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeits-konstante	Mol/lt min
k_1^o	Wahre Reaktionsgeschwindigkeitskon-stante	Mol/g_K min
k_{1o}	Frequenzfaktor der beobachtbaren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten	Mol/g_K min
L	Länge der Katalysatorschicht	cm
L	Dicke der Katalysatorplatte	cm
M^*	Massendurchsatz	g/s
MG	Molekulargewicht	g/Mol
N_i	Molzahl der Komponente i zur Zeit t	
N_{io}	Molzahl der Komponente i zur Zeit t = 0	
P	Totaldruck	atm
P_k	Kritischer Druck	atm
P_r	Reduzierter Druck	
p_i	Partialdruck der Komponente i	atm
Q*	Wärmefluss	Kcal/s
R	Universelle Gaskonstante 1.987	cal/Mol grd
Re'	Modifizierte Reynoldszahl	
R_i	Innenradius des Reaktionsrohres	cm
R_p	Partikelradius	cm
r_A	Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich Katalysatorgewicht	Mol/g_K min

r'_A	Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich Zwischenkornvolumen	Mol/lt min
r_{Av}	Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich Katalysatorvolumen	Mol/cm^3 s
r_e	Aequivalenter Porenradius	cm
r_{Film}	Stoffaustauschgeschwindigkeit durch den Film	Mol/g_K s
r_h	Häufigster Porenradius	cm
S_g	Spez. innere Oberfläche	m^2/g
Sc	Schmidt'sche Zahl	
s_{12}	Konstante der Lenard-Jones-Potentialfunktion Glg. [47]	Å
T	Temperatur	^oK, (^oC)
T_B	Temperatur des Salzbades	^oK, (^oC)
T_i	Temperatur im Korninnern	^oK
T_k	Kritische Temperatur	^oK
T_r	Reduzierte Temperatur	
T_s	Temperatur an der Kornaussenseite	^oK
t	Kontaktzeit	s
U	Totale Wärmedurchgangszahl zwischen Kontaktraum und Heizmedium	Kcal/h m^2 grd
V	Volumen des fluiden Mediums (P- und T-abhängig)	lt
V_o	Volumen des fluiden Mediums (1 atm, 0^oC)	lt
V^*	Volumendurchsatz	lt/s
V_g	Spez. Porenvolumen	cm^3
V_k	Kritisches Volumen	m^3/Kmol
V_M	Molvolumen	lt/Mol
V_R	Reaktorvolumen	cm^3
W	Katalysatorgewicht	g
X_i	Umsatz des Stoffes i	
X_{ie}	Gleichgewichtsumsatz des Stoffes i	
y_i	Molenbruch der Komponente i	

β	Maximale relative Uebertemperatur im Korninnern Glg. [63]	
γ	Reduzierte Aktivierungsenergie Glg. [64]	
γ_i	Fugazitätskoeffizient der Komponente i	
ε_A	Volumenänderungsfaktor	
ε_b	Leervolumenanteil des Kontaktbettes	
ε_K	Leervolumenanteil des Katalysators	
η	Nutzungsgrad des Kontaktes ohne Volumenänderung	
η'	Nutzungsgrad des Kontaktes bei Volumenänderung	
λ_{fl}	Wärmeleitzahl des Salzbades	Kcal/h m grd
λ_g	Wärmeleitzahl des Kornmaterials	Kcal/h m grd
λ_m	Umsatzlimitierende Molzahl	
μ_{av}	Mittlere dynamische Viskosität des fluiden Mediums	g/cm s
μ_{fl}	Dynamische Viskosität des Salzbades	Kg/h m
μ_i	Dynamische Viskosität des Stoffes i	g/cm s
ν_i	Stöchiometrischer Koeffizient des Stoffes i	
ξ_i	Gewichtsprozent der Komponente i	
ρ_b	Schüttdichte des Kontaktes	g/cm^3
ρ_i	Dichte des Stoffes i	g/cm^3
ρ_s	Scheinbare Dichte des Katalysators	g/cm^3
ρ_w	Wahre Dichte des Katalysators	g/cm^3
τ	Tortuositätsfaktor	
Φ	Thiele-Hilfsmodul	
ϕ	Thiele Modul	
ω	Hilfsgrösse Glg. [58]	

L e b e n s l a u f

Am 15. Juli 1944 wurde ich in Romoos (Kt. Luzern) geboren. Nach Beendigung der Primarschule in Romoos besuchte ich an der Stiftsschule Einsiedeln das Gymnasium, wo ich im Sommer 1964 die Maturitätsprüfung (Typ A) bestand. Im Herbst desselben Jahres begann ich an der ETH in Zürich mit dem Chemiestudium. Nach einem zusätzlichen, einjährigen Industriepraktikum schloss ich im Herbst 1969 mit dem Diplom eines Ingenieur-Chemikers ab.

In der nachfolgenden Zeit widmete ich mich am Technisch-Chemischen Institut unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. J. R. Bourne der vorliegenden Promotionsarbeit. Seit dem Herbst 1971 war ich Praktikumsassistent im Technisch-Chemischen und Verfahrenstechnischen Praktikum von Herrn Prof. Dr. J. R. Bourne und Herrn PD Dr. G. Gut sowie in den Sommersemestern 1972 und 1973 auch Assistent im Technisch-Chemischen und Reaktionstechnischen Praktikum für Maschineningenieure von Herrn PD Dr. G. Gut.

Zürich, im März 1974

Albert Lustenberger