

Prom. Nr. 3489

Über die katalytische Gasphasenoxydation von Benzol an Vanadiumoxid-Kontakten

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von
ROBERT ERIC BRAUCHBAR
dipl. Ing.-Chem. ETH
von Wallisellen (Kt. Zürich)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. Hopff

Juris-Verlag Zürich
1964

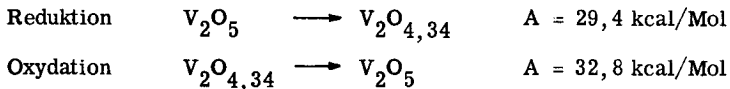
VIII. Zusammenfassung

- 1) Es wurde die heterogene katalytische Oxydation von Benzol mit Luft untersucht. Als Katalysatoren wurden Vanadium-oxide auf Silicagel und Bimsstein unter Zusatz von verschiedenen Oxiden wie Zinnoxid, Molybdänoxid, Phosphoroxid und Kaliumsulfat verwendet.
- 2) Der Einsatz von Katalysatoren mit verschiedenen Trägermassen und diversen Aktivatoren führte zu folgenden Feststellungen:
 - a) Silicagel ist wegen seiner Temperaturempfindlichkeit als Katalysatorträger für die untersuchte Reaktion ungeeignet, dagegen kommen temperaturbeständigere Silikate, wie z.B. Bimsstein in Frage.
 - b) Der Zusatz von Zinnoxid führte nicht zum erwarteten Erfolg, indem Zinnvanadat-Kontakte Benzol erst oberhalb 350°C umsetzten.

Die Lebensdauer eines Kontaktes konnte mit Zusätzen von Molybdän- und Phosphoroxiden wesentlich verbessert werden.

Kaliumsulfat vermindert die Temperaturempfindlichkeit der Katalysatoren und wirkt als Moderator.
- 3) In mehreren Versuchsserien wurden für die angewandten Katalysatoren optimale Betriebsbedingungen ermittelt.
 - a) Es konnte gezeigt werden, dass der absolute Umsatz zu Maleinsäure-anhydrid bei den Silicagel-Träger-Katalysatoren zwischen 380 und 420°C ein Maximum durchläuft, während dies bei den auf Bimsstein aufgezogenen Kontakten bis 460°C nicht festgestellt werden konnte.
 - b) Die Variation der Gasgeschwindigkeit ergab im laminaren Gebiet eine Zunahme des absoluten Umsatzes zu Maleinsäure-anhydrid bei erhöhtem Gasdurchsatz, der im Uebergangsbereich mit grösser werdender Reynolds-Zahl wieder abnahm. Der relative Umsatz konnte über den ganzen Strömungsbereich mit zunehmender Gasgeschwindigkeit gesteigert werden, obschon sich der Totalumsatz gleichzeitig verminderte.

- c) Untersuchungen in zwei Reaktionsrohren mit verschiedenen Durchmessern ergaben als Folge des geringeren Wandeffektes im weiteren Rohr höhere Umsätze.
- d) Die optimale Maleinsäure-Ausbeute wurde nahe dem stöchiometrischen Verhältnis der Edukte (4,25 Mol-%) bei einer Konzentration von 4 Mol-% erhalten.
- 4) Kinetische Daten der in Frage stehenden katalytischen Oxydation wurden mit einem Analogie-Rechengerät ausgewertet. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Totaloxydation durch die Verbrennung von Maleinsäure-anhydrid bedingt ist, und Benzol nur in sehr geringem Masse direkt zu Kohlendioxid oxydiert wird.
- 5) Mit Hilfe einer Thermowaage wurde mittels kinetischer Messungen der Reaktionsmechanismus an der Katalysatoroberfläche studiert. Es wurde eindeutig bewiesen, dass Vanadium-V-oxid durch Benzol zu $V_2O_{4,34}$ ($V_{12}O_{26}$) reduziert wird. Für die Redoxreaktionen des Vanadinkontaktes wurden folgende Aktivierungsenergien bestimmt:



Diese ermittelten Zahlenwerte bestätigen diejenigen früherer Autoren, deren Energiewerte in der gleichen Grössenordnung liegen.

- 6) Die gesammelten Erkenntnisse führten zur Entwicklung einer Kreislaufapparatur. Mit einer 50 cm langen Schicht eines Vanadium-Molybdän-Phosphoroxid-Katalysators auf Bimsstein wurden Ausbeuten von 78-92 % Maleinsäureanhydrid erzielt. Der relative Umsatz konnte dabei auf 150 g Maleinsäure-anhydrid pro Liter Katalysator und Stunde gesteigert werden.