

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

Leer - Vide - Empty

Meiner Frau

Leer - Vide - Empty

Herrn Prof. Dr. A. Guyer ,

unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt werden konnte, möchte ich für seine Anregungen, sein Entgegenkommen und sein Vertrauen meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Herrn Dr. G. Gut

möchte ich für seine Ratschläge und seine stets bereitwillig gewährte Unterstützung herzlich danken.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	9
Theoretischer Teil	10
I Entwicklung der Katalyse	10
II Heterogene Oxydationskatalyse	11
III Mechanismus der Benzoloxydation	13
IV Verfahren der Benzoloxydation	16
V Versuchsbedingungen	19
VI Katalysatoren	22
VII Gleichgewichtsberechnungen	24
VIII Kinetik	27
Experimenteller Teil	30
I Einleitung	30
II Katalysatoren	30
1. Aktive Komponente	30
2. Herstellung von Silicagel-Träger-Katalysatoren	32
3. Herstellung von Bimsstein-Träger-Katalysatoren	34
III Analytik	35
IV Vorversuche	38
1. Reaktionsrohr	38
2. Apparatur	38
3. Versuche	40
V Versuche in einer Kreislaufapparatur	48
1. Silicagel-Träger-Katalysatoren	49
2. Bimsstein-Träger-Katalysatoren	49
3. Oberflächenmessungen und Diskussion	60
VI Bestimmung kinetischer Daten	64
VII Thermowaage-Messungen	68
VIII Zusammenfassung	78
IX Literaturverzeichnis	80

Leer - Vide - Empty

EINLEITUNG

Die Katalyse nimmt heute in der chemischen Industrie eine Schlüsselstellung ein. Zu einer Reihe von katalytischen Prozessen anorganischer Natur, wie Schwefelsäure, Ammoniak usw. gesellten sich im Laufe der letzten vier Dezennien auch viele organische Produkte der chemischen Industrie, welche auf katalytischem Wege und darunter vorwiegend durch selektive heterogene Katalyse hergestellt werden.

Die partielle katalytische Gasphasenoxydation von Aromaten wird seit 1920 im technischen Masstab durchgeführt (1) (2). Grosse wirtschaftliche Bedeutung haben die Synthesen von Anthrachinon aus Anthracen, von Phthalsäureanhydrid aus Naphthalin oder Xylol sowie von Maleinsäureanhydrid aus Benzol erlangt. Diese Produkte finden in der Farbstoff- und Kunststoffindustrie ein weites Anwendungsgebiet.

Das seit 1895 (3) als Oxydationskatalysator vorgeschlagene Vanadium-V-oxid wurde im Laufe der Zeit durch die verschiedensten Zusätze abgewandelt. Es gelang jedoch nie, dieses Oxid durch andere Kontakte erfolgreich zu ersetzen.

In neuester Zeit wurde versucht, statt der Festbett-Katalyse das Staub-Fließ-Verfahren (4) einzuführen. Die Vorteile scheinen aber die Nachteile nicht in dem Mass zu überwiegen, dass heute das Festbett-Verfahren als überholt gelten dürfte.

Nach Mars und van Krevelen (5) werden alle Aromaten über Vanadiumkatalysatoren nach dem gleichen Reaktionsprinzip oxydiert. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde dieses Prinzip anhand der katalytischen Oxydation von Benzol näher untersucht.

THEORETISCHER TEIL

I. Die Entwicklung der Katalyse

Obschon katalytische Prozesse bereits im Altertum angewandt wurden, setzte die Erforschung der Katalyse erst im 19. Jahrhundert ein.

Die erste wissenschaftliche Erforschung eines katalytischen Vorganges ist Kirchhoff zu verdanken, der 1811 die Umwandlung von Stärke in Dextrin und Zucker bei erhöhter Temperatur durch Mineralsäuren, welche selbst keine Veränderung erleiden, nachgewiesen hat.

Berzelius (6) wandte den von Libavius (7) aus dem griechischen Verb "καταλύω" (zerstören) abgeleiteten Ausdruck "katalytischer Prozess" erstmals an.

Die Definition der Katalyse wurde Gegenstand hitziger Diskussionen. W. Ostwald hob die Beschleunigung der Reaktion hervor; Willstätter und Mittasch zeigten, dass ein Katalysator auch richtungsgebend sein kann.

Als abschliessende Formulierung, in der alle früheren Begriffsbestimmungen zu ihrem Recht gelangen, kann die gegenwärtig allgemein anerkannte Definition gelten:

"Unter Katalyse versteht man die Geschwindigkeitsänderung, sowie die Auslösung oder Lenkung von thermodynamisch möglichen Umsetzungen, hervorgerufen durch die Anwesenheit von Stoffen, welche selbst nicht, oder nur ganz unwesentlich verändert werden." (8)

Bereits 1875 gelang es Coquillon (9), Benzol und Toluol über Platin zu oxydieren. Die ersten massgeblichen wissenschaftlichen Veröffentlichungen stammen von Orloff (10), der Erdöl, Benzol und Toluol über Kupfer oxydierte. Die Arbeiten von Weiss und Downs (1) und von Wohl (2) bilden den Anfang einer Unzahl von Publikationen über dieses Gebiet, dessen Entwicklung noch heute im vollen Flusse ist.

II. Die heterogene Oxydationskatalyse

Bei der heterogenen Katalyse wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die geringste Geschwindigkeit eines der folgenden Schritte bestimmt:

- Diffusion der Edukte zur Katalysatoroberfläche
- Adsorption der Edukte an der Oberfläche
- Chemische Reaktion
- Desorption der Produkte von der Oberfläche
- Wegdiffusion der Produkte von der Oberfläche

Die Diffusion zum Katalysator und von dessen Oberfläche zurück in den Gasstrom wird durch das erste Fick'sche Gesetz beschrieben:

$$\frac{dx}{dt} \sim D \cdot O \frac{a-x}{\delta} \quad 1)$$

Es bedeuten:

D	Diffusionskoeffizient
O	Oberfläche
δ	Dicke der Grenzschicht
a-x	Konzentrationsgradient

Bei konstanter Oberfläche kann nach Gleichung 1 die Diffusionsgeschwindigkeit durch Vergrössern des Diffusionskoeffizienten oder durch Vermindern der Grenzschichtdicke erhöht werden. Ersterer ist temperatur- und druckabhängig; letztere wird hauptsächlich durch die Strömungsverhältnisse beeinflusst. Eine grössere Diffusionsgeschwindigkeit wäre deshalb durch Erhöhen der Temperatur, des Druckes oder der Strömungsgeschwindigkeit der Reaktionsgase zu erreichen. Die Summe der Aktivierungsenergien der fünf Reaktionsstufen mit 28 kcal/Mol (18) ist aber so hoch, dass der Stoffübergang unmöglich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein kann.

Durch die Adsorption werden die Edukte an der Katalysatoroberfläche konzentriert. Die einfache Adsorption oder auch die Kapillarkondensation könnten jedoch durch erhöhte Stosszahl nur Reaktionsbeschleunigungen auf das 10 - 100-fache erklären, nicht aber die weitaus höheren Werte, die tatsächlich beobachtet werden. Sie können auch nicht als Ursache für die Verringerung der Aktivierungsenergie in Frage kommen. In vielen Fällen besteht aber eine sogenannte aktivierte Adsorption

(Chemisorption), die auf einer Art chemischen Bindung zwischen den adsorbierten Molekülen und der Katalysatormasse beruht. Dann besteht für das grundsätzliche Verständnis der Kontaktkatalyse keine Schwierigkeit, da ja der über die Adsorptionsverbindung laufende Reaktionsweg ein anderer ist als der homogene. Voraussetzung für die Erleichterung einer Reaktion durch Adsorption ist offenbar, dass durch spezifische Einwirkung der Katalysatoroberfläche auf adsorbierte Moleküle die Festigkeit bestimmter Bindungen in dieser geschwächt wird. Da je nach der Art des Kontaktes verschiedene Bindungen der Moleküle unterschiedlich beeinflusst werden können, ist es verständlich, dass auch der chemische Vorgang in verschiedenen Richtungen gelenkt werden kann. Auch die durch die Oberflächenkräfte bewirkte räumliche Gruppierung der adsorbierten Moleküle spielt hierbei eine Rolle. Diese verschiedenartigsten, mathematisch noch schwer erfassbaren Einflüsse verunmöglichen eine allgemeine Formulierung des Einflusses der Chemisorption auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Bei der chemischen Reaktion wird das Edukt je nach Selektivität des Katalysators zu einem oder mehreren Produkten oxydiert. Die Kenntnisse über das Verhalten der Katalysatoroberfläche sind in diesem Zusammenhang von ausschlaggebender Bedeutung. Weiss (11) wies als erster darauf hin, dass die Sauerstoffübertragung nach folgendem Schema gehen muss:

- I Aromat + Katalysator = oxydierter Aromat + reduz. Katalysator
- II Reduzierter Katalysator + Sauerstoff = Katalysator

Lange Zeit wurde angenommen, dass der Sauerstoff durch das Vanadium-V-oxid abgegeben werde, wobei ein Vanadium-IV-oxid entstehe. Später gelang es Forschern, durch röntgenographische (12) und elektrische (13) Messungen an reduzierten Katalysatoren festzustellen, dass unter Versuchsbedingungen der Aromatenoxydation fast ausschliesslich $V_2O_{4,34}$ entsteht. Dieses Vanadiumoxid besitzt eine genau definierte kristallographische Struktur und ist mit der Bruttoformel $V_{12}O_{26}$ der monoklinen Raumgruppe C_{2h}^3 unterzuordnen (12). Die von Simard (14) berechnete Aktivierungsenergie für die Oxydation von $V_2O_{4,34}$ und von V_2O_4 beträgt 30 kcal/Mol und liegt in derselben Grössenordnung wie diejenige der Gesamtreaktion.

Während nach Ansicht der einen Forscher (15) ganz bestimmte Sauerstoffatome des V_2O_5 -Gitters die Aromaten zu oxydieren vermögen, glauben andere (13), den Kontakt als dynamische Oberfläche darstellen zu dürfen, auf der wandernde V^{+5} -, V^{+4} - und O^{-2} -Ionen die Kristallstruktur ständig verändern. Die eigentliche Reaktion

geht über einen Vanadium-Kohlenwasserstoff-Chemisorptions-Komplex, wobei die sich an der Oberfläche befindenden O^{-2} -Ionen auf den Aromaten übergehen.

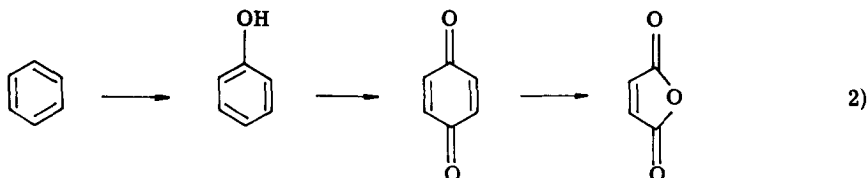
Wenn die nun folgende Desorption gehindert ist, d. h. die Produkte zu lange an der Katalysatoroberfläche adsorbiert bleiben, so können diese weiter oxydiert werden. In kinetischer Sicht führt dies scheinbar zu einer Nebenreaktion, bei der Benzol direkt zu Kohlendioxid und Wasser verbrannt wird (17) (18) (76), ohne über die einzelnen Zwischenstufen zu laufen. Es kann mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass diese Nebenreaktion in Wirklichkeit nicht stattfindet.

Die von der Katalysatoroberfläche desorbierten Produkte gelangen nun durch Diffusion in den Gasstrom zurück, wobei entsprechend dem ersten Schritt wieder das Fick'sche Gesetz zur Anwendung gelangt.

Die am Anfang des Kapitels gestellte Frage nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Gesamtreaktion kann folgendermassen beantwortet werden: Wenn die Edukte eine experimentell zu bestimmende Minimalkonzentration überschreiten, so wird die totale Reaktionsgeschwindigkeit durch die eigentliche chemische Reaktion bestimmt. Bei geringerer Konzentration der Edukte hingegen, d. h. wenn der im Fick'schen Gesetz enthaltene Konzentrationsgradient sehr klein ist, kann die Reaktionsgeschwindigkeit auch massgeblich durch die Diffusion beeinflusst werden.

III. Mechanismus der Benzoloxydation

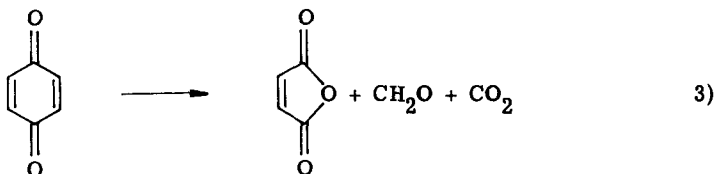
Die ersten Beobachtungen, die über den Reaktionsmechanismus einigen Aufschluss geben können, wurden von Weiss und Downs (1) gemacht, die bei der Oxydation von Benzol über Vanadium-Katalysatoren nebst Maleinsäure und Phenol auch p-Benzochinon erhielten. Salkind und Solotarew (16) zeigten, dass bei den Reaktionsbedingungen der Benzoloxydation Hydrochinon zu p-Benzochinon umgesetzt werden kann und schlossen dadurch auf folgenden Mechanismus:



Dieser Mechanismus wurde in neuester Zeit von Holsen (17) weitgehend bestätigt, indem er Benzol, Phenol, Chinon und Maleinsäure-anhydrid bei denselben Versuchsbedingungen oxydierte und jeweils jene Produkte erhielt, die nach dem von Salkind und Solotarew (16) vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus zu erwarten waren.

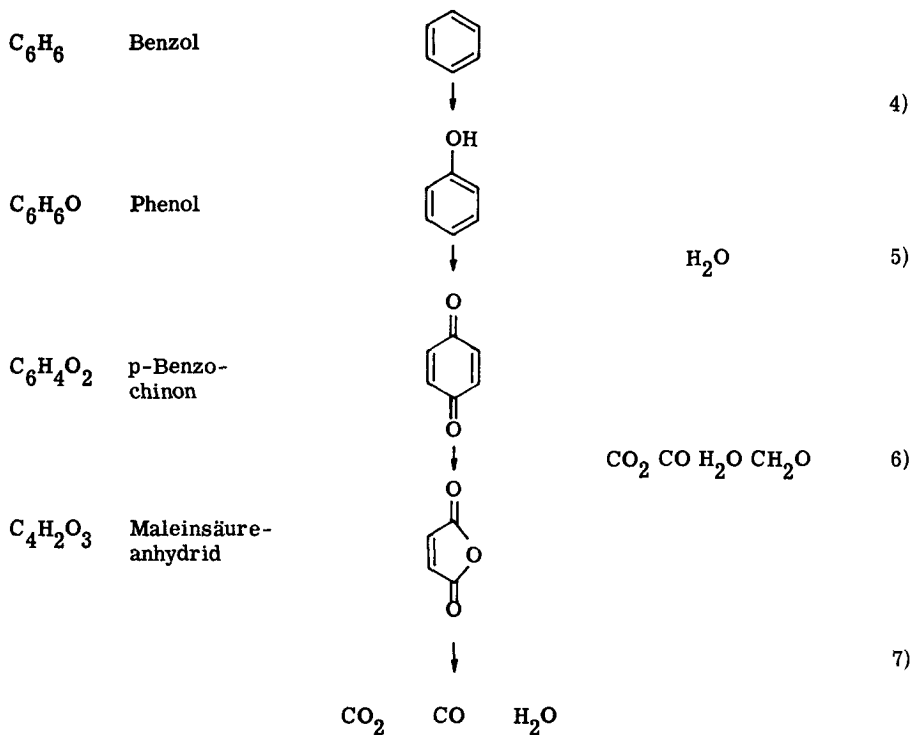
Von vielen Forschern konnte auch Kohlenoxid als Produkt identifiziert werden. Die Abhängigkeit des Kohlenoxid-Kohlendioxid-Verhältnisses von der Kontaktzeit (17) und nicht, wie man vermuten könnte, von der Temperatur, weist darauf hin, dass das Kohlenoxid nicht bedingt durch das Boudouard-Gleichgewicht aus Kohlendioxid, sondern durch Nebenreaktionen aus p-Benzochinon oder Maleinsäure-anhydrid gebildet wird.

Die Anwesenheit von Spuren von Formaldehyd versuchten Salkind und Solotarew (16) durch folgende Nebenreaktion zu erklären:

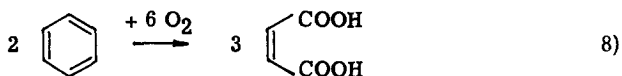


In Zusammenfassung der oben aufgeführten Ueberlegungen kann folgender Reaktionsablauf aufgestellt werden:

Nebenprodukte



Obschon es möglich ist, die von Schneider (4) postulierte Reaktion



stöchiometrisch richtig zu formulieren, ist kaum anzunehmen, dass diese Reaktion abläuft.

Bearbeitet man die Literatur über Maleinsäure bzw. Maleinsäure-anhydrid, so stellt man fest, dass einmal die Säure, das andere Mal das Anhydrid als Produkt angegeben wird. Bereits 1834 stellte Pelouze (64) fest, dass die Maleinsäure bei $160^{\circ}C$ in ihr Anhydrid und Wasser zerfällt, sodass bei einer Versuchstemperatur von $400^{\circ}C$ Maleinsäure kaum nachgewiesen werden kann. Ferner muss angenommen werden, dass Maleinsäure nur dank des stabilen Fünfrings seines Anhydrids einer

Totaloxydation entgehen kann, weshalb auch von hier aus gesehen die Säure als Produkt unwahrscheinlich ist. Wenn unzählige Autoren dennoch Maleinsäure erhalten zu haben glauben, so liegt dies sicher an den Abscheidungs- und Analysenmethoden. Als Produkt muss mit Bestimmtheit das Anhydrid entstehen, wobei sekundär eine Umsetzung mit Wasser zur Säure stattfinden kann.

IV. Verfahren der Benzoloxydation

Beim Festbett-Verfahren bietet vom verfahrenstechnischen Standpunkt aus gesehen das genaue Einhalten der Versuchstemperatur die grössten Schwierigkeiten. Die sehr beträchtliche Reaktionswärme von 436 kcal/Mol verursacht im vorliegenden Fall auch bei mittelmässigen Umsätzen stark ins Gewicht fallende Uebertemperaturen im Katalysatorbett. Es sollen daher kurz die Möglichkeiten aufgezeigt werden, die uns gestatten, die entstandene Wärme abzuführen:

Durch das Erwärmen der Reaktionsgase wird ihr Energieinhalt erhöht und damit ein Teil der Reaktionswärme aufgenommen.

Nach Formel

$$Q = G \cdot c_p \cdot \Delta T \quad 9)$$

ist die aufgenommene Wärme Q [kcal/h] proportional dem Gasdurchsatz G [kg/h], der spezifischen Wärme c_p [kcal/kg °C] und der Temperaturdifferenz ΔT [°C] von ein- und ausströmendem Gas. Die spezifische Wärme ist für Gase relativ niedrig und kann in kleinen Temperaturintervallen als konstant angenommen werden.

Es wäre möglich, durch Erhöhen des Druckes die Wärmekapazität der Gase pro Reaktionsvolumen zu erhöhen. Bei vermehrtem Umsatz ist aber auch eine grössere Wärmemenge abzuführen, sodass, wie wir später noch sehen werden, die Druckerhöhung keine wesentlichen Vorteile bringt.

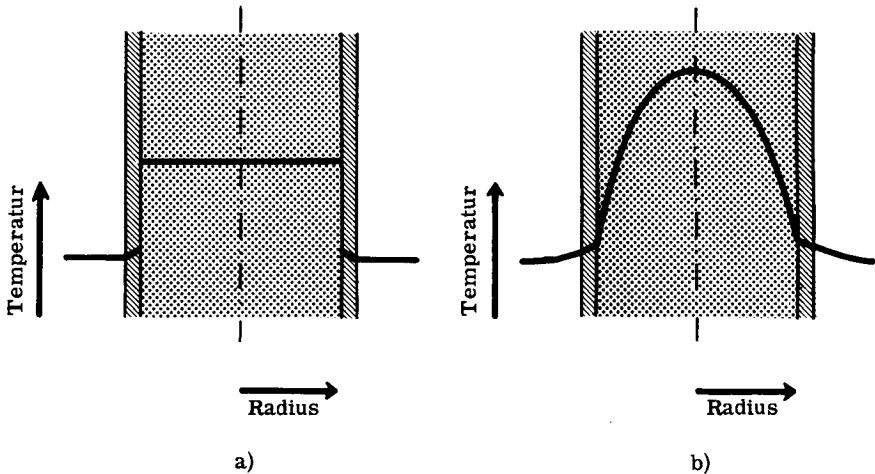
Als weiterer Weg steht uns der radiale Wärmetransport durch die Katalysatorschicht zur Reaktorwand und durch diese hindurch auf ein Kühlmedium offen. Beim radialen Wärmefluss werden verschiedene Mechanismen beobachtet, wobei die Wärmeübertragung durch seitliche Mischung des Gases die übrigen überragt. Dem Wärmetransport vom heissen Zentrum zur kälteren Randzone folgt die Konduktion durch die Reaktorwand hindurch. Das Ausmass des Wärmetransportes kann nach zwei prinzi-

piell verschiedenen Betrachtungsweisen berechnet werden.

Nach der ersten Methode wird angenommen, dass über den ganzen Querschnitt des Katalysatorbettes eine konstante Temperatur herrscht, die sogenannte Mischtemperatur (Figur 1a). Die abfließende Wärmemenge Q [kcal/h] kann mit Gleichung 10 berechnet werden,

$$Q' = U \cdot F \cdot \Delta T' \quad 10)$$

wobei die Temperaturunstetigkeit an der Rohrwandung mit der Temperaturdifferenz $\Delta T'$ [°C] erfasst wird. Der Wärmefluss wird hauptsächlich durch die totale Wärmeübergangszahl U [kcal/m² h °C] beeinflusst, die stark von den Strömungsverhältnissen und nur wenig vom Material der Schüttschicht abhängt. Für die im praktischen



Figur 1 Radiale Temperaturverteilung im Reaktionsrohr

Teil beschriebenen Katalysatorschüttschichten wurden Wärmedurchgangszahlen zwischen 50 und 100 kcal/h °C m² berechnet. Der Austauschfläche F [m²] entspricht die innere Rohrwandung. In verschiedenen Patenten wurden Methoden beschrieben, die erlauben, die Austauschfläche zu vergrößern. Dies wurde mittels einer um (1) oder durch (19) die Kontaktschicht zirkulierenden Kühlflüssigkeit, sowie mittels in den Reaktionsraum ragenden Platten (20) (21) versucht. Diese Patentangaben vermochten aber in keiner Weise zu befriedigen.

Die zweite Methode unterscheidet sich von der ersten im Wesentlichen dadurch, dass eine parabolische Temperaturverteilung mit Maximum im Zentrum der Schütt-schicht postuliert wird (Figur 1b). Der Wärmetransport kann mit folgender Formel berechnet werden:

$$Q'' = \frac{\lambda}{d} F \cdot \Delta T'' \quad 11)$$

Die für die verwendete Katalysatorschütt-schicht und für die verschiedenen Strömungsverhältnisse zwischen 0,5 und 1,0 kcal/m h °C schwankende Wärmeleit-fähigkeit λ ist über den ganzen Rohrquerschnitt konstant und besitzt für das Wand-material einen Wert von 14 kcal/m h °C. Einen maximalen Wärmetransport beobach-tete Leva (29) in einer festen Schütt-schicht, ohne darin stattfindender chemischer Reaktion, bei einem Partikel- zu Rohrdurchmesser Verhältnis von 0,15. In einer reagierenden Katalysatorschicht wirken noch andere Einflüsse, wie Diffusion, Gas-filme etc., sodass das günstigste Durchmesser Verhältnis eher bei höheren Werten zu finden sein dürfte.

Schliesslich sei noch die achsiale Wärmeleitung erwähnt, die in einer durch-strömten Schicht nicht beobachtet werden kann, und auf die Wärmestrahlung hinge-wiesen, die im angewandten Temperaturbereich eine untergeordnete Rolle spielt.

Der Einfluss vom radialen Wärmefluss und von der Wärmeabführung durch das strömende Gas auf den gesamten Wärmetransport hängt von der Bauart des Reaktors und von der Fahrweise ab. Es ist deshalb nicht möglich, ihr Ausmass durch theoretische Berechnungen genau festzustellen.

Auf der Suche nach neuen Mitteln und Wegen stiess man auf das Staub - Fliess - Verfahren, das erstmals bei den Crackanlagen der Erdölindustrie zur Anwendung gelangte. Auch bei diesem Verfahren handelt es sich um eine heterogene Katalyse, bei der sich der feste Katalysator in einer Korngrösse von über 0,6 mm Durchmes-ser suspendiert in der Gasphase befindet. Der Auftrieb des Reaktionsgasstromes hält die Partikel in Schwebe, wobei diese stark durchwirbelt werden. Trotz höheren Um-sätzen ist es bei diesem Verfahren eher möglich, die frei werdende Reaktionswärme abzuführen, da es gelingt, dank der Durchwirbelung des Katalysators, das radiale Temperaturprofil abzuflachen, was einerseits in Form einer geringeren Uebertempe-ratur und andererseits als grösserer Temperaturgradient vom Gasstrom zu Kühl-medium die Reaktion günstig beeinflusst. Nachteilig wirkt sich hingegen der Verlust an Katalysator aus, da in der bewegten Schicht die mechanische Beanspruchung der

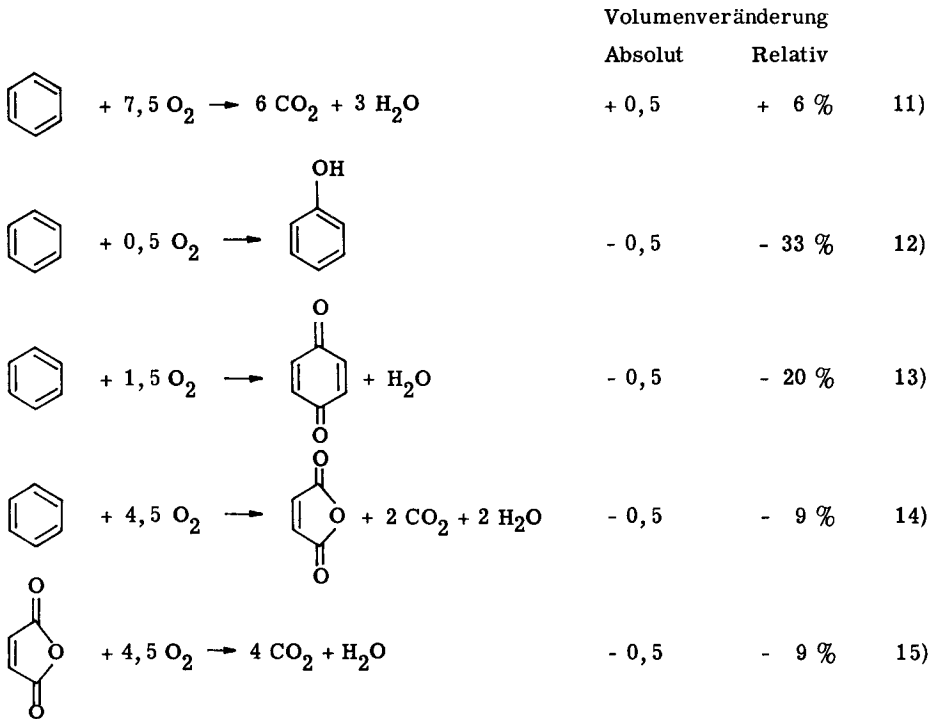
Kontaktmasse viel grösser ist als beim stationären Bett. Die aus dem Reaktionsrohr geblasenen, feinen Katalysatorpartikel müssen mit Entstaubungsanlagen, vor allem nach Cottrell, dem Gasstrom entnommen werden.

V. Versuchsbedingungen

Umsatz und Ausbeute einer katalytischen Reaktion werden nicht nur durch die Aktivität und Selektivität des Katalysators beeinflusst, sondern hängen auch sehr stark von den gewählten Versuchsbedingungen ab. Die optimalen Werte von Temperatur, Druck, Kontaktzeit oder Konzentration müssen heute immer noch für jeden Katalysator bestimmt werden, wobei die Lösung in einem Kompromiss zwischen den Optimalwerten der Einzelbedingungen zu suchen ist.

Die katalytische Oxydation von Benzol erfordert eine Temperatur von 350-550°C (1) (2) (21). Bei niedrigen Temperaturen kann mit guter Ausbeute nur ein geringer Umsatz erzielt werden, der bei erhöhter Temperatur auf Kosten der Ausbeute verbessert werden kann. Das günstigste Ergebnis wird, je nach Kontakt, bei 400 - 450°C erreicht.

In einigen Patenten (22) (23) wird ein Ueberdruck bis 10 at. empfohlen. Die mit der Druckerhöhung verbundene Vergrösserung der spezifischen Wärme ermöglicht es, wie bereits erwähnt, mehr Wärme durch das Gas abzuführen. Berechnet man aber die Volumenveränderung der möglichen Reaktionen, so stellt man fest, dass ein erhöhter Druck die Ausbeute nur verhältnismässig wenig beeinflusst. Die relativ geringen Vorteile einer Druckerhöhung vermögen die damit verbundenen Mehrkosten nicht aufzuwiegen, weshalb praktisch alle industriellen Anlagen bei Normaldruck arbeiten.



Die Wahl der Benzolkonzentration in Luft wird mehr durch verfahrenstechnische und ökonomische als durch kinetische Faktoren bestimmt. Die stöchiometrische Benzolkonzentration in Luft beträgt nach Gleichung 14) 4,25 %. In diesem Konzentrationsbereich gelang es Schneider (4), die höchste Maleinsäure-Ausbeute zu erzielen. Die technischen Anlagen fahren jedoch mit Benzolkonzentrationen von 0,7-1,5 %, da so ausserhalb der Explosionsgrenzen gearbeitet wird, und die überschüssige Luft nach Formel 9 einen Teil der Reaktionswärme abführt. Ioffe und Lyubarskii (76) zeigten, dass der Sauerstoffpartialdruck über 60 mm Hg die Reaktion nicht beeinflusst. Diese Sauerstoffkonzentration ist, wenn mit Luftüberschuss gearbeitet wird, und das Benzol nicht vollständig umgesetzt wird, immer gewährleistet, sodass diesem Faktor keine besondere Beachtung geschenkt werden muss.

Ueber die Explosionsgrenzen des Gasmisches liegen verschiedene Angaben vor, da ihre Bestimmung in verschiedenen Gefässen und unter unterschiedlichen Methoden durchgeführt wurde.

Tabelle 1 Explosionsgrenzen eines Benzol-Luft-Gemisches bei 20°C und 1 at. Zusammensetzung in Vol-% Benzol in Luft

Explosionsgrenzen		Literatur
untere	obere	
1,4	4,7	Kubierschky (65)
1,4	7,12	Huff (68)
1,4	8,0	Perry (70)
1,5	8,0	Thornton (67)
2,6	7,2	Terres (69)
2,65	6,5	Eitner (66)

Im allgemeinen werden Kontaktzeiten von 0,1-1,0 sec. angewandt (4) (22) (24) - (26), wobei aber auch Kontaktzeiten von 0,06 sec. (27) angegeben werden. Die scheinbar recht verschiedenen Werte der Kontaktzeit sind darauf zurückzuführen, dass die besprochene Reaktion streng genommen nicht von der Kontaktzeit selbst, sondern von den Strömungsverhältnissen abhängt, da diese, wie bereits besprochen, den Wärme- und Stofftransport beeinflussen. Für Vergleichszwecke sind deshalb Angaben über die lineare Gasgeschwindigkeit im leeren Rohr oder die Dimension des Reaktionsrohres unentbehrlich. Approximative Berechnungen ergaben, dass beim Festbett-Verfahren Gasgeschwindigkeiten von einigen Sekundenmetern eingehalten werden, während im Fließbett die Geschwindigkeit unter ein Meter pro Sekunde liegen kann.

Die eben angestellten Erwägungen zeigen, dass keine allgemein gültigen optimalen Versuchsbedingungen angegeben werden können, und dass innerhalb bestimmter Grenzen diese durch Versuche ermittelt werden müssen.

In folgender Tabelle sind die Grenzen der Versuchsbedingungen zusammengestellt, wie sie in der Literatur angegeben werden.

Tabelle 2 Versuchsbedingungen der Benzoloxydation

Variable	Grenzen
Temperatur	350-550°C
Druck	0-10 atü
Benzolkonzentration	0,7-4,25 Mol-%
Sauerstoffkonzentration	10-20 Mol-%
Kontaktzeit	0,1-1,0 sec.
Gasgeschwindigkeit	1-5 m/sec.

VI. Katalysatoren

Wenn auch die ersten Versuche zur Aromatenoxydation mit reinem Vanadium-V-oxid-Pulver durchgeführt worden waren, so zeigte es sich doch bald, dass die aktive Komponente in dieser Form nicht die beste Wirkung aufwies.

Um den Druckabfall der Schüttschicht in ökonomischen Grenzen zu halten, und um einen maximalen Wärmedurchgang innerhalb der Schicht zu gewährleisten, müssen Partikel - und Rohrdurchmesser in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen. Da der Druckabfall umgekehrt proportional zum Korndurchmesser ist (28), wären von hier aus gesehen möglichst grosse Katalysatorpartikel zu befürworten. Da aber auch der Forderung für einen maximalen Wärmetransport entsprochen werden muss, sind der Kontaktteilchengrösse bestimmte Grenzen gesetzt.

Da die heterogene Katalyse topochemischer Natur ist, muss für eine möglichst grosse Dispersität der aktiven Komponente auf der Katalysatoroberfläche gesorgt werden. Dem Bestreben, die freie Oberflächenenergie zu vermindern, sei es durch Rekrystallisation oder eintretendes Sintern, muss nach Möglichkeit entgegengewirkt werden. Ferner sollte man darauf achten, dass der Katalysator gegen mechanische und thermische Einflüsse stabil ist.

All diesen Forderungen kann weitgehend entsprochen werden, wenn die aktive Komponente auf ein indifferentes, starres Gerüst, d.h. einen Träger aufgezogen wird.

Im folgenden sind einige der gebräuchlichsten Katalysatorträger aufgeführt, wobei kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben wird.

Tabelle 3 Zusammenstellung der gebräuchlichsten Katalysatorträger-Materialien

Träger	Literatur
Aluminiumoxid	(36) - (40)
Aluminiumschwamm	(1) (2) (4) (21) (41) (42)
Asbestfasern	(16) (33)
Bimsstein	(1) (24) (25) (30) - (35)
Kieselgur	(47)
Quarz	(18) (42) - (46)
Silicagel	(48)

Die bei der Benzoloxydation zur Anwendung gelangenden Katalysatoren können in drei Gruppen eingeteilt werden:

a) Reine Vanadium-V-oxid-Katalysatoren

Reines Vanadium-V-oxid auf verschiedenen Trägern wurde bereits in den Grundpatenten (1) (2) (21) vorgeschlagen, wobei das aktive Oxid aus Ammoniummetavanadat, aus Vanadylsulfat oder aus organischen Estern der Vanadinsäure durch Pyrolyse (34) (48) (49) hergestellt werden kann. Bei allen Methoden geht es darum, das Vanadiumsalz möglichst fein dispers auf dem Träger zu verteilen und anschliessend beim Zersetzen desselben durch die frei werdenden Gase wie Ammoniak, Schwefeldioxid, Kohlendioxid und Wasser regelmässig verteilte Poren zu erhalten. Das reine Vanadium-V-oxid ist aber thermisch nicht besonders stabil, neigt zu rascher Rekristallisation und wird leicht deaktiviert.

b) Vanadium-V-oxid-Mischkatalysatoren

Durch Beimischen verschiedener Zusätze zum Vanadium-V-oxid können die Eigenschaften der Vanadinkontakte im gewünschten Sinne verändert werden. Besonders bewährt haben sich Vanadium-V-Molybdänoxid-Katalysatoren (35) (40) (44) (50) - (54).

Nebst vielen anderen wurden auch noch Alkali- (55), Erdalkali-(56), Titan- (51) (57) (77), Wismuth- und Wolframsalze (32) empfohlen. Eine lange Lebensdauer des Katalysators und gute Maleinsäure-Umsätze sollen durch Zugabe von wenigen Promillen Phosphorsäure oder Phosphaten (58) (59) erreicht werden. Besondere Beachtung muss dem Zinnvanadat geschenkt werden, das eine katalytische Oxydation von Benzol bereits bei 290°C ermöglichen soll (77) (78).

c) Katalysatoren ohne Vanadium-V-oxid

Mit der Zeit war die Zahl der Patente, die Vanadium-V-oxid-Katalysatoren schützten, so angewachsen, dass nach neuen Kontakten gesucht wurde, die andere wirksame Oxide enthielten. Dabei stiess man auf Wismuth- und Wolframoxide (60) sowie auf Molybdän- mit Titan- und Wolframoxiden (39) (61). Dieser Gedanke lag nahe, da man in den Molybdän-, Wismuth- und Wolframoxiden sehr wirksame Zusätze zu den Vanadium-V-oxid-Katalysatoren gefunden hatte. Schliesslich seien noch Patente erwähnt, die Alkali- und Erdalkaliverbindungen mit mineralischen Substanzen als Zusatz vorschlagen (61) (62).

VII. Gleichgewichtsberechnungen

Viele chemisch mögliche Reaktionen laufen nur teilweise ab und erreichen einen Zustand, in welchem alle an der Reaktion beteiligten Stoffe noch in endlichen Mengen vorhanden sind. Man bezeichnet diesen Endzustand als chemisches Gleichgewicht. Da Reaktionen, bei denen das Gleichgewicht auf der Seite der Edukte liegt, nicht ablaufen können, muss die Lage desselben bekannt sein.

Das Gleichgewicht ist nicht nur, wie bereits angedeutet, temperaturabhängig, sondern wird auch durch Druck und Konzentration der an der Reaktion beteiligten Stoffe verändert. Die ersten gültigen Berechnungen wurden von Guldberg und Waage (1867) durchgeführt, die das Gesetz der chemischen Massenwirkung als kinetisches Problem betrachteten und das Gleichgewicht dann erreicht sahen, wenn die Geschwindigkeit der Hin- und Rückreaktion gleich gross sind.

Die Grösse der Gleichgewichtskonstanten lässt sich nach verschiedenen Methoden abschätzen.

Die mit den einzelnen Reaktionen verbundenen Aenderungen der freien Energie ΔF^0 steht mit der Gleichgewichtskonstanten K in folgender Beziehung:

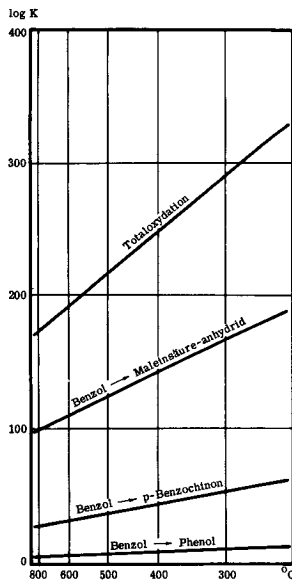
$$\Delta F^0 = - \ln K \cdot R \cdot T \quad 16)$$

ΔF^0 setzt sich zusammen aus der Bildungsenthalpie und -entropie nach dem aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik abgeleiteten Formel

$$\Delta F^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad 17)$$

Die thermodynamischen Grössen ΔF , ΔH und ΔS gelten für die Reaktionen und stellen die Differenz zwischen der Summe der einzelnen Standardwerte der Produkte und jener der Edukte dar. Für viele Verbindungen sind diese Standardgrössen gemessen oder berechnet worden. Für die übrigen Fälle stehen die Annäherungsmethoden namhafter Autoren zur Verfügung (73) - (75).

Die umfangreichen Berechnungen wurden von Schneider (4) durchgeführt. Die Resultate sind in Figur 2 dargestellt, indem der Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten als Funktion der reziproken Temperatur in Grad Kelvin aufgetragen wurde.



Figur 2 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

Nach der van't Hoff'schen Gleichung

$$\frac{\partial (\ln K_p)}{\partial T} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (18)$$

wird die Steigung der Geraden $\ln K_p = f(1/T)$ durch den Wert ΔH^0 bestimmt, der annäherungsweise innerhalb kleiner Temperaturintervalle als konstant angesehen werden kann. Die Reaktionsenthalpie für die einzelnen Reaktionen sind in folgender Tabelle zusammengestellt, wobei die Bildungswärmen der gasförmigen Edukte und Produkte den Berechnungen zu Grunde gelegt wurden.

Tabelle 4 Reaktionsenthalpien

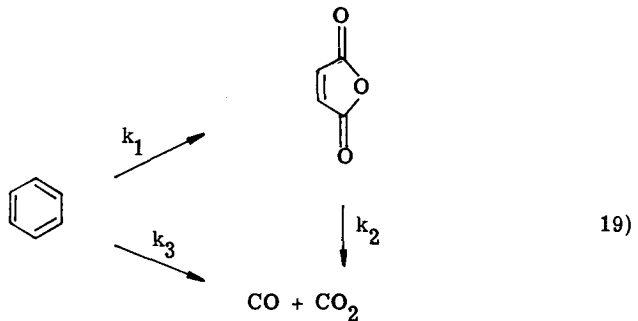
Reaktionsgleichung	Reaktionswärme ΔH_{298}^0
$C_6H_6 + 0,5 O_2 = C_6H_6O$	- 41,51 kcal/Mol
$C_6H_6 + 1,5 O_2 = C_6H_4O_2 + H_2O$	- 121,99 kcal/Mol
$C_6H_6 + 4,5 O_2 = C_4H_2O_3 + 2 CO_2 + 2 H_2O$	- 435,68 kcal/Mol
$C_6H_6 + 7,5 O_2 = 6 CO_2 + 3 H_2O$	- 757,52 kcal/Mol

An dieser Stelle soll die Frage aufgeworfen werden, ob die Berechnungen einer Gleichgewichtskonstanten bei den zur Diskussion stehenden Reaktionen sinnvoll sei. Mit den heute bekannten chemischen Methoden wird es z. B. kaum möglich sein, Kohlendioxid und Wasser zu Benzol umzusetzen. Es liegt deshalb kein Gleichgewicht vor. Gleichgewichtsberechnungen werden dennoch oft durchgeführt, da so festgestellt werden kann, ob in einem bestimmten Temperaturbereich eine Reaktion vom thermodynamischen Standpunkt aus ablaufen kann oder nicht.

VIII. Kinetik

Da uns der Reaktionsweg und die Lage der Gleichgewichte bekannt sind, müssen wir uns noch der Kinetik widmen, um die zu untersuchenden Reaktionen theoretisch vollständig erfassen zu können.

Während die einen Forscher (4) (5) der Auffassung sind, dass die Benzoloxydation einem Gesetz erster Ordnung in Bezug auf die Benzolkonzentration gehorcht, ist es anderen gelungen, die Reaktionsordnung genauer festzulegen. Ioffe und Lyubarskii (76) und Dixon und Longfield (18) gingen für ihre kinetischen Untersuchungen von folgendem Reaktionsschema aus:



Dabei gelang es den Autoren (76), die Grösse der Reaktionsordnung zu präzisieren. Für die Oxydation von Benzol zu Maleinsäure-anhydrid wurde für den Exponenten der Benzolkonzentration der Wert 0,78 bestimmt, während dieser bei der Totaloxydation 0,71 betrug. Annäherungsweise darf eine Reaktion erster Ordnung angenommen werden, was auch die Berechnungen wesentlich vereinfacht.

Ioffe und Lyubarskii (76) zeigten auch, dass der Sauerstoffpartialdruck über 10 % Sauerstoffgehalt die Reaktion in keiner Weise beeinflusst.

Für die Berechnung des Benzolumsatzes gilt

$$- \frac{d[B]}{dt} = k \cdot [B] \quad 20)$$

Die Konstante k , von der Dimension einer reziproken Zeit, bezeichnet man als Geschwindigkeitskonstante. Integrieren wir von der Zeit 0, da B_0 Mole Benzol

vorliegen, bis zur Zeit t , zu welcher B Mole übrig bleiben, so erhalten wir

$$\int_{B_0}^B - \frac{d[B]}{[B]} = \int_0^t k \cdot dt \quad (21)$$

und hieraus

$$\ln \frac{[B]}{[B_0]} = -k \cdot t \quad (22)$$

Tragen wir den Logarithmus des Quotienten aus End- und Anfangskonzentration gegen die Zeit auf, so lässt sich aus der Steigung der so erhaltenen Geraden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ermitteln.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wird durch die Gleichung von Arrhenius erfasst:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{A}{RT} \quad (23)$$

Es bedeuten:

- k = Geschwindigkeitskonstante
- k_0 = Höchstmögliche Geschwindigkeitskonstante
- A = Aktivierungsenergie
- T = Absolute Temperatur
- R = Gaskonstante

Dank dieser Beziehung ist es möglich, die Aktivierungsenergie zu ermitteln, indem der Logarithmus der aus Gleichung 22) erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gegen die reziproke Temperatur aufgetragen wird. Die Neigung der resultierenden Geraden entspricht der Aktivierungsenergie.

Mars und van Krevelen (5) versuchten, die Aktivierungsenergie der Oxydation eines durch Naphthalin reduzierten Vanadium-Katalysators zu bestimmen. Durch recht komplizierte Berechnungen erhielten die Forscher einen Wert von 22 kcal/Mol.

Ioffe und Lyubarskii (76) berechneten für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsenergien folgende Werte:

$$\ln k_1 = 9,08 - \frac{22600}{RT}$$

$$\ln k_2 = 7,38 - \frac{12650}{RT}$$

$$\ln k_3 = 1,75 - \frac{37000}{RT}$$

Dixon und Longfield (18) erhielten schliesslich für alle drei oben erwähnten Reaktionen die Aktivierungsenergie von 28 ± 4 kcal/Mol.

Die beachtlichen Unterschiede der in der Literatur gefundenen Werte sind darauf zurückzuführen, dass die Aktivierungsenergien und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten stark vom Katalysator und von den während der Messung herrschenden Strömungsverhältnissen abhängen.

Durch theoretische Betrachtungen gelang es, auf die Schwierigkeiten der Benzol-oxydation hinzuweisen und diese zu beleuchten. Im nun folgenden experimentellen Teil sollen die theoretischen Erkenntnisse durch Versuche untermauert, und durch Testreaktionen die Eignung verschiedener Kontakte und Katalysatorträger ermittelt werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Einleitung

In Vorversuchen sollen die optimalen Versuchsbedingungen für die verwendeten Katalysatoren bestimmt werden.

Hierauf wird die Aktivität verschiedener Katalysatortypen mittels Testreaktionen im festen Katalysatorbett ermittelt.

Durch Auswertung von kinetischen Daten aus Versuchen im festen Katalysatorbett soll angestrebt werden, den Reaktionsmechanismus genauer abzuklären.

Schliesslich sind Untersuchungen mit einer Thermowaage in Aussicht genommen, um Einblick in die Kinetik an der Vanadinkontakt-Oberfläche zu erhalten.

II. Katalysatoren

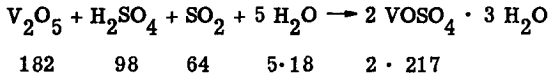
Aus der Fülle der in der Literatur vorgeschlagenen aktiven Komponenten und Katalysatorträgern musste eine Auswahl getroffen werden. Als aktive Komponente diente in allen Fällen Vanadium-V-oxid, das durch verschiedene Methoden auf den Träger gebracht und durch einige Zusätze aktiviert wurde. Bei den Trägern beschränkte man sich auf je einen Vertreter mit grosser und kleiner innerer Oberfläche.

1. Aktive Komponente

Ueberhitzungen an der Kontaktfläche rühren oft davon her, dass die aktive Komponente auf einzelne Stellen konzentriert ist. Eine möglichst disperse Verteilung der Katalysatormasse ist deshalb erste Bedingung und wird am ehesten gewährleistet, wenn ein Salz des wirksamen Oxides in Lösung auf den Träger gebracht, und anschliessend bei erhöhter Temperatur in Luft zum Oxid zersetzt wird.

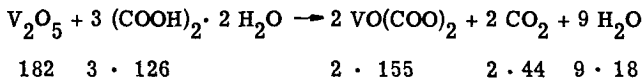
Verschiedene zur Anwendung gelangende Salze waren im Handel nicht erhältlich. Ihre Herstellung ist deshalb im folgenden beschrieben.

a) Herstellung von Vanadylsulfat (79)



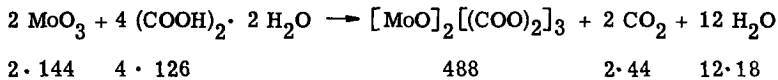
1 kg Vanadium-V-oxid wurde in 1000 cm³ 18-proz. Schwefelsäure aufgeschlämmt und mit einem schwachen Schwefeldioxidstrom auf dem Dampfbad reduziert. Die tiefblaue Lösung wurde heiss filtriert und so weit eingedampft, bis sich ein dicker Kristallbrei gebildet hatte. Die Kristalle wurden nach dem Erkalten abgenutscht und mehrmals mit 96-proz. Alkohol säurefrei gewaschen. Das so erhaltene hellblaue Kristallpulver wurde im Vakuumexsikkator getrocknet.

b) Herstellung von Vanadyloxalat



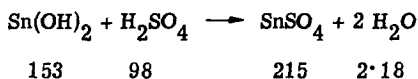
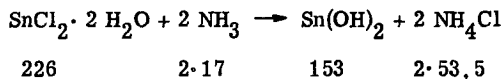
1 kg Vanadium-V-oxid wurde in 1000 cm³ 60°C warmem Wasser portionenweise mit 2,5 kg kristallisierter Oxalsäure reduziert. Die so erhaltene tiefblaue Lösung wurde direkt zum Imprägnieren der Katalysator-Träger-Körner angewandt.

c) Herstellung von Molybdän-V-oxalat



1 kg Molybdän-VI-oxid wurde in 1000 cm³ 80°C warmem Wasser portionenweise mit 2,1 kg kristallisierter Oxalsäure reduziert. Die so erhaltene nur leicht blau gefärbte Lösung wurde wie beim Vanadyloxalat direkt zum Imprägnieren der Träger-Körner verwendet.

d) Herstellung von Zinn-II-sulfat (80)



In 1000 cm³ Wasser wurden 40 g Stannochlorid gebracht und tropfenweise mit 25-proz. Ammoniak neutralisiert. Das buttermgelbe Stannohydroxid wurde abfiltriert und als noch feuchter Kuchen in 2200 cm³ 63-proz. Schwefelsäure eingetragen. Während 30 min. wurde die Temperatur auf 135-140°C gelassen, und dann die Lösung langsam über Nacht abgekühlt. Die langen, feinen, schneeweissen Nadeln wurden mehrmals mit 96-proz. Alkohol säurefrei gewaschen und am Vakuum getrocknet.

2. Herstellung von Silicagel-Träger-Katalysatoren

Als Vertreter eines Katalysatorträgers mit grosser innerer Oberfläche wurde ein weitporiges Silicagel verwendet.

Bei den einen Katalysatoren wurde das Silicagel zusammen mit den Salzen der aktiven Oxide gefällt und nach dem Gelieren in Stücke geschnitten. Bei den anderen wurden Silicagel-Körner oder -Pulver mit Salzlösung imprägniert und das Pulver anschliessend mittels eines Extruders geformt.

a) Katalysator SG 19

Kaliwasserglas (30°Bé) wurde mit Wasser im Verhältnis 3:5 verdünnt, so dass eine 1,028-n Lösung entstand. In 1000 cm³ 1-n Schwefelsäure wurden 47,7 g (0,22 FG) Vanadylsulfat und 500 g Eisschuppen gegeben, und die zur Neutralisation notwendige Menge Wasserglas auf Grund folgender stöchiometrischer Gleichungen berechnet:



1000 cm³ 1-n Schwefelsäure fällen 1028 cm³ Wasserglas und
0,22 FG Vanadylsulfat verbrauchen 428 cm³ Wasserglas, sodass
zur Neutralisation total 1456 cm³ Wasserglas
benötigt werden.

Die Wasserglaslösung wurde in gleichmässigem Strom und unter starkem Rühren in die saure Lösung eingegossen und nach vollendeter Neutralisation sofort in eine PVC-Schale gebracht, wo es nach 4-5 min. gelierte. Nach 24 Stunden wurde das Silicagel in 1 cm grosse Würfel geschnitten und 14 Tage bei Zimmertemperatur getrocknet. Die letzten Wasserreste wurden dem Katalysator im Trockenschrank bei 200°C entzogen.

b) Im Extruder geformte Silicagel-Träger-Katalysatoren

Weitporiges Silicagel BS der Badischen Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen wurde in einer Stiftmühle gemahlen und auf einem Sieb von 2500 Maschen/cm² ausgesiebt. Dieses Pulver wurde zusammen mit den Salzen und Wasser angeteigt und im Extruder zu 4x4 mm Zylindern geformt. Dem Katalysator wurde ausser dem Vanadium- und Kaliumsalz auch noch Ammoniumsulfat zugegeben, das bei höherer Temperatur zersetzt wurde und Poren hinterliess. Die Zusammensetzung der formierten Katalysatoren ist in folgender Tabelle zusammengestellt.

c) Imprägnierte Silicagel-Träger-Katalysatoren

Weitporiges Silicagel BS wurde in einer Körnung von 3-5 mm nach vorsichtigem Befeuchten mit einer Salzlösung imprägniert. Untenstehender Tabelle ist die Zusammensetzung der zersetzten Katalysatoren zu entnehmen.

Tabelle 5 Zusammensetzung der Silicagel-Träger-Katalysatoren

Katalysator	V ₂ O ₅ %	K ₂ SO ₄ %	SnO ₂ %	Herstellungsart
SG 19	6,516	53,2		Silicagel mit Vanadylsalz und Schwefelsäure ausgefällt
A 1	2,47	22		Silicagelpulver imprägniert und im Extruder geformt.
A 2	4,65	22		
A 5	5,57	55		
A 6	15,39	46		
A 14	7,57	44,5		
I 3	3,89		1,31	Silicagelkörner imprägniert
I 5	3,03		6,11	

3. Herstellung von Bimsstein-Träger-Katalysatoren

Die meisten der vorgeschlagenen Trägermaterialien besitzen eine geringe innere Oberfläche. Der Bimsstein wurde den übrigen Trägermaterialien vorgezogen, da er, wie Vorversuche zeigten, chemisch inaktiv war und auch bei hohen Uebertemperaturen nicht zusammensinterte.

a) Gespritzte Bimsstein-Träger-Katalysatoren

In einer Porzellanschale wurden Bimssteinkörner von 2-4 mm Durchmesser stark erhitzt und eine Salzlösung aufgesprüht, bis alle Körner gleichmässig mit einer Oxidschicht bedeckt waren.

b) Getränkte Bimsstein-Träger-Katalysatoren

In eine gesättigte Salzlösung wurden Bimssteinkörner von 2-4 mm Durchmesser getaucht und anschliessend im Trockenschrank bei 200°C getrocknet.

Tabelle 6 Zusammensetzung der Bimsstein-Träger-Katalysatoren

Katalysator	V ₂ O ₅ %	SnO ₂ %	MoO ₃ %	P ₂ O ₅ %	Herstellungsart
G 12	5,7				gespritzt
G 16	5,1				getränkt
G 22	3,77	3,11			gespritzt
G 32	6,56		0,65	0,005	gespritzt
G 36	23,35		2,31	0,02	getränkt

III. Analytik

Für die auszuführenden Reihenversuche mussten Analysenmethoden gefunden werden, die eine rasche und genaue quantitative Bestimmung der wichtigsten Oxydationsprodukte zuließen. Die im folgenden beschriebenen Titrationen und colorimetrischen Bestimmungen ermöglichten es, einen Versuch in zwei Stunden vollständig auszuwerten.

a) Benzol

Die Abgase wurden durch einen mit Aktivkohle bepackten Turm geleitet, an der das nicht umgesetzte Benzol adsorbiert wurde. Die beladene Aktivkohle konnte mit Wasserdampf regeneriert, und die im Scheidetrichter abgeschiedene Benzolmenge gewogen werden.

b) Maleinsäure-anhydrid

Die Reaktionsprodukte wurden mit einer bestimmten Menge 1-n Natronlauge gekocht, und die überschüssige Lauge mit dem Potentiographen Modell E 336 der Metrohm A. G. Herisau titriert. Dieser Apparat ermöglichte es, die totale Säurezahl und ferner die Maleinsäure allein mit einer einzigen Titration zu bestimmen.

c) Phenol

Die Phenolbestimmung nach Thiel (81) war für das vorliegende Produktgemisch sehr geeignet, da die übrigen Produkte für diese Analyse nicht abgetrennt werden mussten. Durch alkalische Kupplung mit diazotiertem p-Nitranilin wurde ein blutroter Farbstoff gebildet, dessen Konzentration bei 515 μm im Lumetron Colorimeter Model 402-E der Photovolt Corp. New York bestimmt wurde. Mit dieser Methode war es möglich, noch Konzentrationen von 10^{-6} Mol pro Liter mit hinreichender Genauigkeit zu analysieren.

d) p-Benzochinon

Das p-Benzochinon wurde jodometrisch nach Willstätter, Dorogi und Majima (82) (83) bestimmt. Das Chinon wurde mit Jodsäure zum Hydrochinon reduziert, und die dabei frei werdende Jodmenge mit Natriumthiosulfat titriert.

e) Kohlenoxid und Kohlendioxid

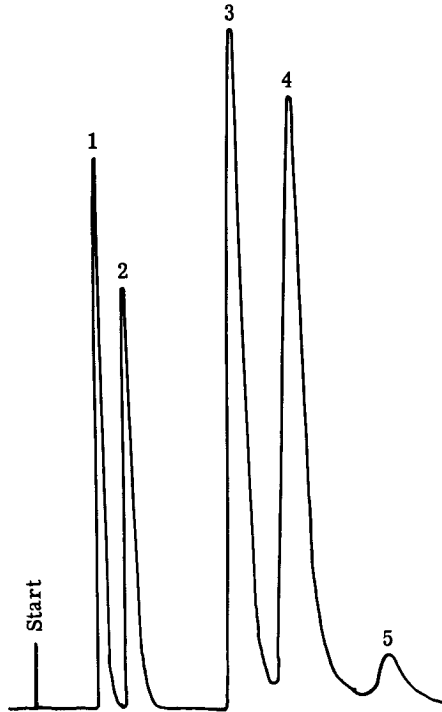
Das Kohlenoxid wurde mit Luft über einem Hopcalit zum Kohlendioxid oxidiert. Anschliessend durchströmten die Reaktionsgase einen geeichten, trockenen Kolben, der durch zwei Hahnen verschlossen werden konnte. Im Kolben wurde eine bestimmte Menge 0,1-n Barytwasser vorgelegt und nach 15 min. Schütteln die überschüssige Lauge mit 0,1-n Salzsäure zurücktitriert. Aus der verbrauchten Barytwassermenge konnte der Kohlensäure-Gehalt der Reaktionsgase berechnet werden (84).

f) Gaschromatographie

Die Ergebnisse der oben beschriebenen Analysen konnten teilweise mit dem Gaschromatographen nachgeprüft werden. In einer mit flüssigem Stickstoff umgebenen Kühlfalle wurden ca. 3 cm^3 Produkte ausgefroren und mit Diazomethan (85) verestert. In einem Fraktometer (Bodenseewerke Perkin-Elmer u. Co. GmbH, Ueberlingen) konnte Benzol, Anisol und Maleinsäure-dimethylester aufgetrennt werden.

Für die Trennung dieser Produkte mussten folgende Bedingungen eingehalten werden:

Säulenfüllung	Apiezon (C)
Säulenlänge	1 m
Temperatur	170°C
Trägergas	Helium



Figur 3 Gaschromatogramm eines Gemisches von Benzol, Anisol und Maleinsäure-dimethylester.

- 1 Aether (Lösungsmittel bei der Veresterung)
- 2 Benzol
- 3 Anisol
- 4,5 Maleinsäure-dimethylester

IV. Vorversuche

Die in der Literatur angegebenen Versuchsbedingungen variierten in so weiten Grenzen, dass in Vorversuchen jene Bedingungen gefunden werden mussten, bei welchen die zu prüfenden Katalysatoren optimal arbeiteten.

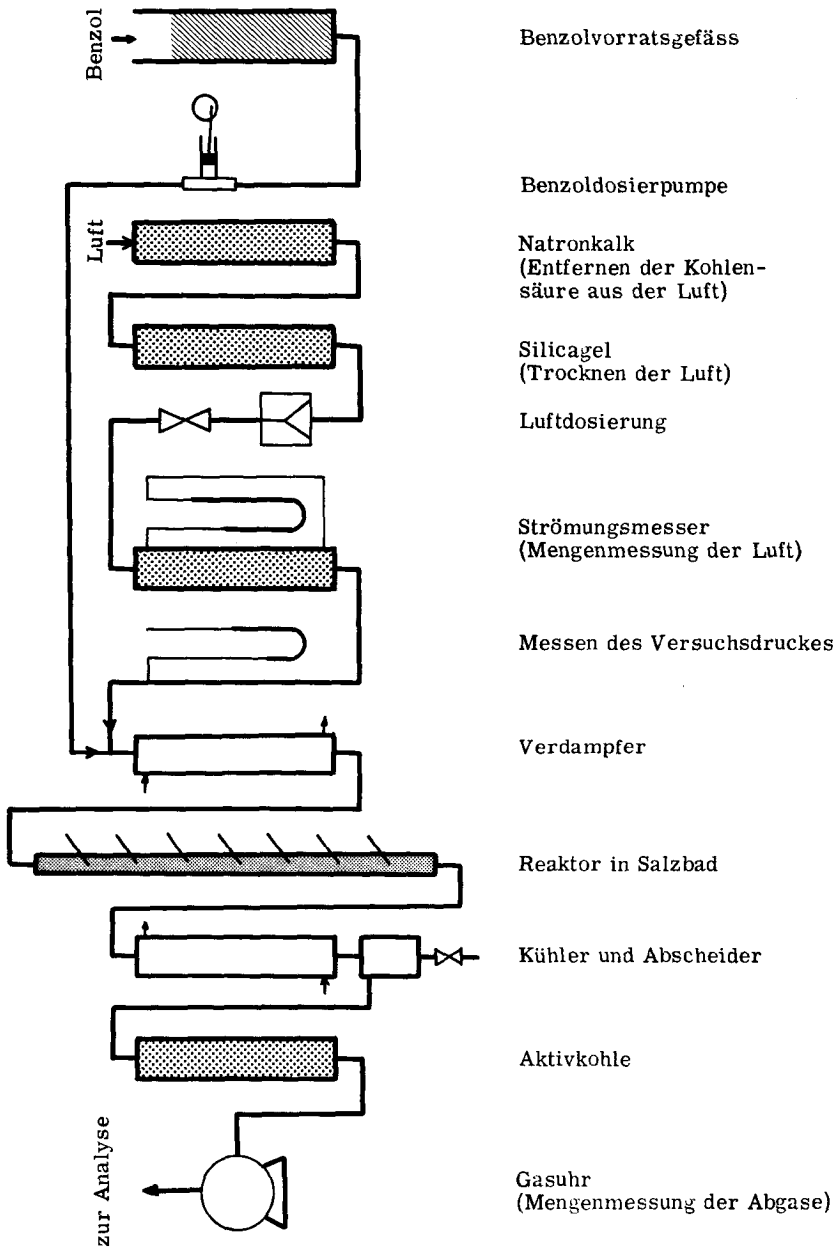
1. Wahl des Reaktionsrohres

In der Absicht, während der Versuche die Farbveränderung der Katalysatoren zu beobachten, wurde ein Reaktionsrohr aus Pyrexglas angefertigt, das mit einer direkt aufliegenden Widerstandswicklung geheizt werden konnte. Bedingt durch die äusserst geringe Wärmedurchgangszahl des den Glasreaktor umgebenden stationären Luftmantels wurden schon bei geringen Umsätzen Uebertemperaturen bis zu 150°C gemessen. Dieses wärmetechnische Problem konnte weitgehend gelöst werden, indem ein Chrom-Nickel-Molybdänstahlrohr verwendet wurde, das in einer Schmelze von Natrium- und Kaliumnitrat ruhte. Dadurch wurde der zu gut isolierende Luftmantel durch eine bewegte Flüssigkeit mit hoher spezifischer Wärme ersetzt. Das Reaktorwandmaterial spielte hier eine untergeordnete Rolle, da sein Widerstand gegenüber demjenigen des äusseren Gasfilms vernachlässigt werden konnte. In das ein Meter lange Reaktionsrohr konnten durch seitliche Stützen sieben Chrom-Alumel-Thermoelemente direkt in die Katalysatorschicht eingeführt werden und die achsiale Temperaturverteilung verfolgt werden.

2. Apparatur

Thiophenfreies Benzol wurde mit einer Kolbenpumpe in einen Verdampfer gefördert und mit kohlensäurefreier, trockener Luft vermischt. Die im Reaktor entstandenen Produkte wurden in einem Kühler auskondensiert, und die letzten Reste mit dem nicht umgesetzten Benzol an Aktivkohle adsorbiert. Die Restgase wurden quantitativ gemessen und ihr Kohlensäuregehalt bestimmt.

Figur 4 Fließbild der kontinuierlichen Apparatur



3. Versuche

Um den Einfluss der verschiedenen Reaktionsvariablen abzuklären zu können, wurde pro Versuchsreihe nur ein Faktor verändert. Für alle anderen Größen wurden über die ganze Versuchsdauer konstante Werte eingehalten.

a) Temperatur

Es zeigte sich, dass die angewandten Katalysatoren der Literatur entsprechend unter 350°C kein Benzol umsetzten, und je nach Kontakttyp über 450-550°C die Totaloxydation den übrigen Reaktionen bevorzugt wurde. Bei allen Katalysatoren wurden deshalb die ersten Versuche bei 360°C durchgeführt, und dann die Temperatur stufenweise gesteigert.

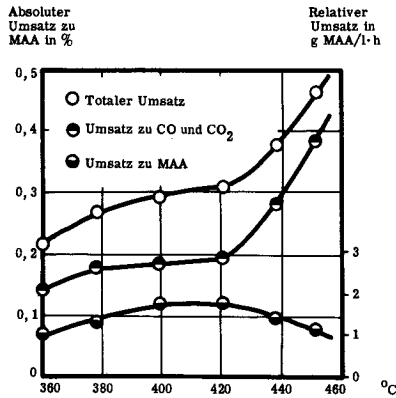
<u>Versuchsbedingungen</u>	Katalysator	A 14
	Katalysatormenge	45 cm ³
	Schichtlänge	40 cm
	Gasgeschwindigkeit	2,38 m/sec *)
	Benzolkonzentration	3,85 Mol-%
	Kontaktzeit	0,1 sec

*) Die Gasgeschwindigkeit bezieht sich auf den freien Rohrquerschnitt und ein bei 400°C und 720 mm Hg berechnetes Gasvolumen.

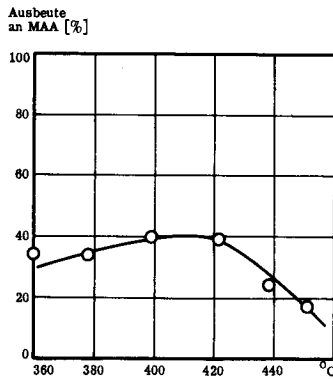
Tabelle 7 Umsatz und Ausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur

Temp. °C	Umsatz			Ausbeute		Relativer MAA-Umsatz $\frac{\text{g MAA}}{\text{l} \cdot \text{h}}$
	CO+CO ₂ %	MAA %	Total %	CO+CO ₂ %	MAA %	
360	0,141	0,074	0,215	66	34	1,09
378	0,177	0,090	0,267	66	34	1,32
399	0,178	0,118	0,296	60	40	1,73
421	0,189	0,121	0,310	61	39	1,78
438	0,286	0,092	0,378	76	24	1,35
451	0,386	0,079	0,465	83	17	1,16

Die Versuche mit Katalysator A 14 *) zeigten, dass Maleinsäure-Umsatz und Ausbeute bei 400-420°C ein Maximum durchlaufen, während die Totaloxydation zu Kohlenmonoxid und -Dioxid mit der Temperatur stark zunahm. Der höhere Umsatz über 420°C wurde durch die niedrigere Maleinsäure-Ausbeute entwertet.



Figur 5 Absoluter und relativer Umsatz in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur



Figur 6 Ausbeute an Maleinsäure-anhydrid in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur

*) Zusammensetzung siehe Tabelle 5.

b) Benzolkonzentration

Die Benzolkonzentration konnte nur in beschränktem Mass variiert werden. Die Grenzen wurden einerseits durch die Sättigungskonzentration eines Benzol-Luft-Gemisches bei Zimmertemperatur gegeben, die nach Perry (70) 0,3 kg Benzol pro kg Luft beträgt. Geringe Konzentrationen erschwerten andererseits die Analysen, da die niederen Dampfdrucke ein vollständiges Abscheiden der Produkte verunmöglichten.

Die Benzolkonzentration konnte somit von 1-7 Mol-% verändert werden. Die stöchiometrische Konzentration liegt bei 4,25 Mol-%, wobei in industriellen Anlagen meist nur mit 0,7-1,5 Mol-% gefahren wird.

<u>Versuchsbedingungen</u>	Katalysator	A 6
	Katalysatormenge	45 cm ³
	Schichtlänge	40 cm
	Gasgeschwindigkeit	2,38 m/sec
	Temperatur	410 ^o C
	Kontaktzeit	0,1 sec.

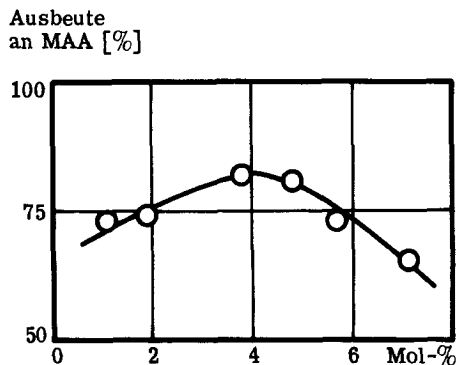
Tabelle 8 Ausbeute und Umsatz in Abhängigkeit von der Benzolkonzentration

Benzol in Luft Mol-%	Umsatz			Relat. MAA- Umsatz $\frac{\text{g MAA}}{\text{l} \cdot \text{h}}$	Ausbeute	
	CO+CO ₂ %	MAA %	Total %		CO+CO ₂ %	MAA %
1,06	0,071	0,190	0,261	2,79	27	73
1,90	0,060	0,170	0,231	2,50	26	74
3,81	0,039	0,183	0,222	2,69	18	82
4,76	0,040	0,168	0,208	2,47	19	81
5,71	0,063	0,172	0,235	2,53	27	73
7,13	0,099	0,181	0,280	2,66	35	65

Tabelle 8 entnehmen wir, dass der Umsatz zu Maleinsäureanhydrid im ganzen Konzentrationsbereich konstant bleibt, die Totaloxydation hingegen ungefähr bei

4 Mol-% ein Maximum aufweist. Aus Figur 7 geht hervor, dass im Bereich der stöchiometrischen Konzentration die Totaloxydation zurückgedrängt werden kann, und dadurch ein Maximum für die Maleinsäure-Ausbeute erhalten wird.

Das Kurvenbild lässt erkennen, dass Versuche ausserhalb des oben bezeichneten Konzentrationsbereiches kaum bessere Resultate geliefert hätten.



Figur 7 Ausbeute an Maleinsäure-anhydrid in Abhängigkeit von der Benzolkonzentration

c) Kontaktzeit

Während bei den meisten Reaktionen die Kontaktzeit Umsatz und Ausbeute weitgehend bestimmt, spielen bei selektiven Katalysen die Strömungsverhältnisse eine entscheidende Rolle, da durch diese, wie bereits hervorgehoben, Stoff- und Wärmetransport beeinflusst werden. Weder die Raumgeschwindigkeit in Liter Gas bei Versuchsbedingungen pro Liter Katalysator und Sekunde noch die Kontaktzeit vermögen aber über die Strömungsverhältnisse im Reaktionsrohr eindeutig Bescheid zu geben, da diese Grössen auch durch die Bauart des Reaktors bestimmt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb durchwegs mit der Katalysatorschichtlänge und der linearen Gasgeschwindigkeit im leeren Rohr bei Versuchsbedingungen gerechnet und

nur zu Vergleichszwecken Angaben über Kontaktzeit und Raumgeschwindigkeit gemacht.

d) Katalysatorschichtlänge

In industriellen Anlagen liegt die Katalysatorschichtlänge meistens zwischen zwei und sechs Metern. Der Konzentrationsabnahme der Edukte entsprechend wird am Anfang der Schicht am meisten umgesetzt. Aus wärmetechnischen Gründen wird oft in mehreren hintereinander geschalteten Reaktoren gearbeitet, wobei die Gase zwischen den einzelnen Reaktionsstufen gekühlt und die Produkte abgeschieden werden.

Der Umsatz zu Maleinsäure-anhydrid wurde in folgender Versuchsreihe als Funktion der Schichtlänge bestimmt, wobei vergleichsweise auch noch die Raumgeschwindigkeit [$l/l \cdot sec$] und die Kontaktzeit [sec] berechnet wurden.

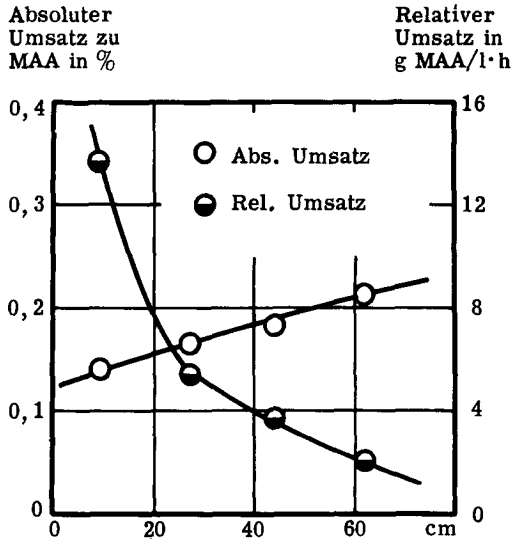
<u>Versuchsbedingungen</u>	Katalysator	SG 19
	Temperatur	430°C
	Rohrquerschnitt	1,13 cm ²
	Gasgeschwindigkeit	1,37 m/sec.
	Benzolkonzentration	3,85 Mol-%

Tabelle 9 Umsatz zu Maleinsäure-anhydrid in Abhängigkeit von der Katalysatorschichtlänge

Katalysator- menge cm ³	Schicht- länge cm	Raum- geschw. l/l · sec	Kontakt- zeit sec	Umsatz zu MAA %	Relat. Umsatz $\frac{g \text{ MAA}}{l \cdot h}$
10	9	15,48	0,039	0,140	13,7
30	27	5,13	0,116	0,164	5,4
50	44	3,10	0,194	0,182	3,6
70	62	2,21	0,271	0,212	2,0

Figur 8 entnehmen wir, dass der Umsatz mit der Schichtlänge nur gering zunimmt, der relative Umsatz aber stark abfällt. Besondere Beachtung muss dem Um-

stand geschenkt werden, dass in den ersten neun Zentimetern wesentlich mehr umgesetzt wurde als in den folgenden 53 cm der Katalysatorschicht.



Figur 8 Umsatz zu Maleinsäure-anhydrid in Abhängigkeit von der Katalysator-schichtlänge

e) Gasgeschwindigkeit

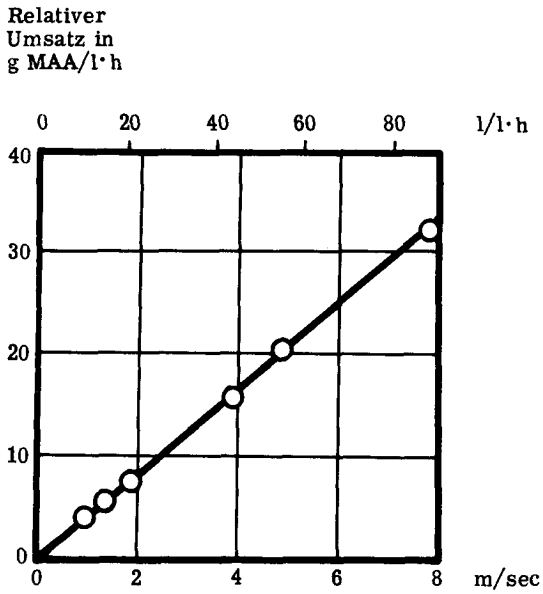
Die Gasgeschwindigkeit berechnet sich aus dem Quotienten von Gasdurchsatz pro Sekunde bei Versuchsbedingungen und Rohrquerschnitt. Die Strömungsgeschwindigkeit ist dadurch auf das leere Rohr bezogen, sodass in Wirklichkeit höhere Werte beobachtet werden müssten. Da aber bis heute keine einheitliche Methode bekannt ist, die es erlaubt, das effektive Zwischenkornvolumen zu bestimmen, ist es durch diese Geschwindigkeitsangabe möglich, die Willkür der einzelnen Experimentatoren zu umgehen. Dem obigen Quotienten entsprechend kann die Gasgeschwindigkeit durch Veränderung des Gasdurchsatzes oder des Rohrdurchmessers variiert werden. In der unten beschriebenen Versuchsreihe wurde der Gasdurchsatz bei konstanter Katalysatormenge im gleichen Reaktionsrohr erhöht. Versuche mit verschiedenen Rohrdurchmessern sind in einem späteren Kapitel beschrieben.

<u>Versuchsbedingungen</u>	Katalysator	A 6
	Katalysatormenge	10 cm ³
	Schichtlänge	9 cm
	Benzolkonzentration	3,85 Mol-%
	Temperatur	480°C

Tabelle 10 Bestimmung des relativen Benzolumsatzes zu Maleinsäure-anhydrid in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit

Gas- geschw. m/sec	Raum- geschw. l/l · sec	Kontakt zeit sec	Relativer Umsatz zu MAA $\frac{\text{g MAA}}{\text{l} \cdot \text{h}}$
0,935	10,6	0,057	3,91
1,363	15,41	0,039	5,43
1,852	20,94	0,029	7,72
3,895	44,05	0,014	15,78
4,874	55,12	0,011	20,31
7,795	88,12	0,007	32,25

Aus Figur 9 ist ersichtlich, dass der relative Umsatz proportional zur Gasgeschwindigkeit zunimmt, und somit ein möglichst hoher Gasdurchsatz erwünscht wäre. Der durch die Katalysatorschüttung verursachte Druckabfall verunmöglicht aber allzu grosse Gasgeschwindigkeiten, sodass bei einer Schichtlänge von einigen Metern kaum über 5 m/sec gearbeitet werden kann (28).



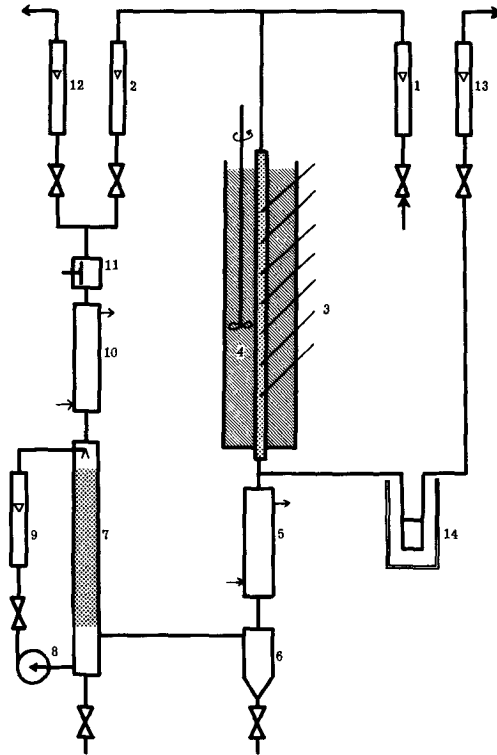
Figur 9 Relativer Umsatz in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit

Mit Vorversuchen gelang es somit, für die Oxydation von Benzol zu Maleinsäure-anhydrid geeignete Versuchsbedingungen festzulegen. Sie liegen im Wesentlichen innerhalb der in der Literatur angegebenen Grenzen.

V. Versuche in der Kreislaufapparatur

Die auf Silicagel und auf Bimsstein aufgezogenen Katalysatoren wurden in einer Kreislaufapparatur getestet. Es wurde hierzu die in Figur 10 dargestellte Versuchsanlage verwendet.

Trockene Luft und mit Benzol gesättigte Abgase wurden in Rotametern [1, 2] gemessen und von oben nach unten durch den Reaktor [3] geleitet. Das im Salzbad [4] ruhende Reaktionsrohr aus Chrom-Nickel-Molybdänstahl wurde von der für die Vorversuche dienenden Apparatur übernommen. Im Kühler [5] wurden die Reaktionsgase abgekühlt und die festen Produkte niedergeschlagen, währenddem die flüssigen



Figur 10 Fließbild der Kreislaufapparatur

Produkte im Abscheider [6] aufgefangen wurden. Die noch Produkte enthaltenden Gase wurden in Füllkörperkolonne [7], die gleichzeitig als Sättiger diente, ausgewaschen. Das als Waschflüssigkeit eingesetzte Benzol wurde mittels einer Zentrifugalpumpe [8] im Gegenstrom umgewälzt und mit Rotameter [9] gemessen. Im thermostatierten Kühler [10] wurde die gewünschte Benzolkonzentration im Abgas eingestellt. Die Gase wurden mit Membranpumpe [11] gefördert. Durch Rotameter [12] oder [13] konnte dieselbe wie durch Rotameter [1] zugeführte Gasmenge abgelassen werden. In den mit Rotameter [12] gemessenen Gasen wurde der Kohlenmonoxid-, Kohlendioxid- und Sauerstoffgehalt ermittelt, während die mittels Rotameter [13] erfassten Produkte in einer Kühlfalle [14] abgeschieden wurden, um hierauf deren Zusammensetzung im Gaschromatographen zu bestimmen.

1. Versuche mit Silicagel-Träger-Katalysatoren

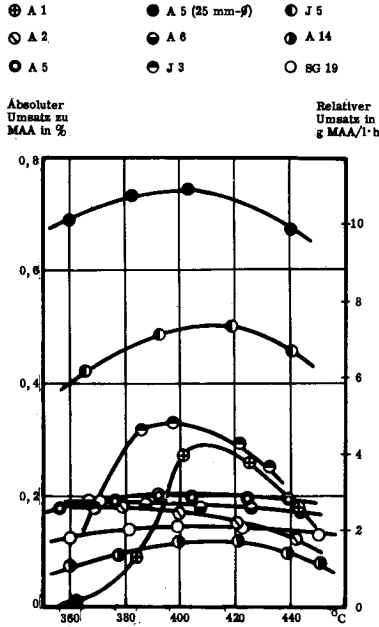
Katalysatoren verschiedener Zusammensetzung und Herstellungsart wurden auf ihr Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet. Der geringen Umsätze wegen gelang es jedoch nicht, allgemein gültige Aussagen über den Einfluss der einzelnen Zusätze zu machen. Da Silicagel-Träger-Katalysatoren unter allen untersuchten Bedingungen ungenügende Umsätze lieferten, muss angenommen werden, dass das Silicagel die aktive Komponente ungünstig beeinflusste. So wäre es z. B. möglich, dass die freien Elektronen des Vanadium-V-oxid-Gitters mit dem Trägermaterial in Wechselwirkung treten, was die Eigenschaft der Kontaktmasse verändern würde. Weitere Gründe, die für die ungenügenden Umsätze verantwortlich gemacht werden können, werden am Ende dieses Kapitels zusammen mit den Resultaten der Oberflächenmessung an den Katalysatoren diskutiert.

2. Versuche mit Bimsstein-Träger-Katalysatoren

a) Rohrdurchmesser

Mit den Bimsstein-Träger-Katalysatoren konnten weit bessere Umsätze erzielt werden. Vorerst wurde ein reiner, auf Bimsstein aufgezogener Vanadium-V-oxid-Kontakt in zwei Reaktionsrohren mit verschiedenen Durchmessern bei gleichen Gasgeschwindigkeiten gefahren. Beim Vergleich der erzielten Umsätze und Ausbeuten

Silicagel-Träger-Katalysatoren



Figur 11 Absoluter und relativer Umsatz zu Maleinsäureanhydrid in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur

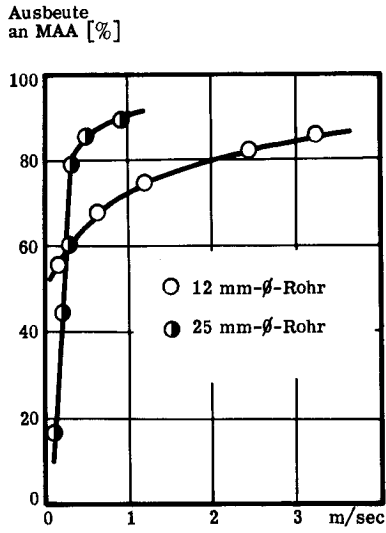
zeigte es sich, dass der Katalysator im Rohr mit grösserem Durchmesser wesentlich besser arbeitete. Es ist anzunehmen, dass im dünneren Rohr zufolge der relativ grösseren Rohrfläche der ungünstige Einfluss des Randeffectes den Umsatz stärker erniedrigte, als dies bei dickeren Rohren der Fall ist. Andererseits ist bei kleinen Rohrdurchmessern das Problem des Wärmetransportes besser zu lösen, da pro Katalysatorvolumen eine grössere Austauschfläche zur Verfügung steht. Der optimale Rohrdurchmesser wird deshalb auch hier in einem Kompromiss gefunden werden müssen.

Versuchsbedingungen

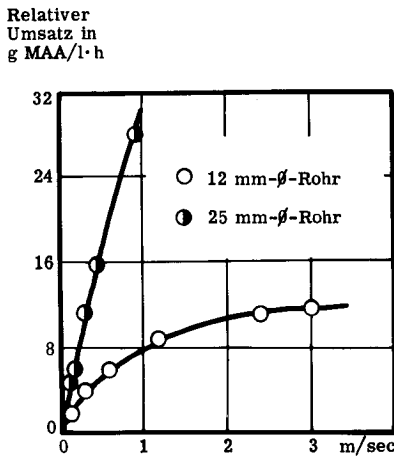
Katalysator	G 12
Katalysatormenge	60/260 cm ³
Schichtlänge	53 cm
Temperatur	403°C
Benzolkonzentration	3,22 Mol-%

Tabelle 11 Umsatz und Ausbeute in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit im 12 mm- und 25 mm- ϕ -Rohr

Gas- geschw. m/sec	Kont.- zeit sec	Umsatz				Relat. Umsatz $\frac{g\ MAA}{l \cdot h}$	Ausbeute				Rohr- ϕ mm
		CO+CO ₂ %	MAA %	Ph. %	CH. %		Tot. %	CO+CO ₂ %	MAA %	Ph. %	
3,20	0,1	0	1,0	0,1	0,07	1,17	0	85	9	6	12
2,40	0,134	0,05	1,25	0,14	0,09	1,53	3	82	9	6	12
1,20	0,26	0,25	2,0	0,30	0,14	2,69	9	74	11	6	12
0,60	0,53	0,55	2,85	0,59	0,21	4,20	13	68	14	5	12
0,30	1,05	1,20	3,60	0,96	0,25	6,01	20	60	16	4	12
0,15	2,10	2,45	4,05	0,76	0,16	7,42	33	55	10	2	12
0,9	0,3	0,52	8,18	0,45	0,13	9,28	6	88	5	1	25
0,5	0,6	0,45	7,67	0,64	0,10	8,86	5	87	7	1	25
0,3	1,0	0,92	7,29	0,97	0,15	9,33	10	78	10	2	25
0,2	2,0	4,57	5,13	1,71	0,25	11,66	39	44	15	2	25
0,1	3,0	11,39	2,57	2,20	0,40	16,56	69	16	13	2	25



Figur 12 Ausbeute an Maleinsäure-anhydrid in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit im 12 mm- und 25 mm- β -Rohr



Figur 13 Relativer Umsatz in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit im 12 mm- und 25 mm- β -Rohr

b) Versuche mit Katalysator G 36

Die besten Ergebnisse lieferte ein Vanadium-Molybdän-Phosphoroxid-Katalysator auf Bimsstein.

In weiteren Versuchen sollte geprüft werden, ob die in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit, Katalysatorschichtlänge und von der Temperatur aufgenommenen Versuchsergebnisse sich stark von jenen Ergebnissen unterscheiden, die in den Versuchen mit den Silicagel-Träger-Katalysatoren ohne Rückführung des nicht umgesetzten Benzols und bei geringen Umsätzen erhalten wurden.

Der Totalumsatz konnte nicht über 30 % gesteigert werden, da dann die im Rohr auftretenden Uebertemperaturen 100°C überschritten, und somit eine zweckentsprechende Temperaturführung des Prozesses nicht mehr gewährleistet war.

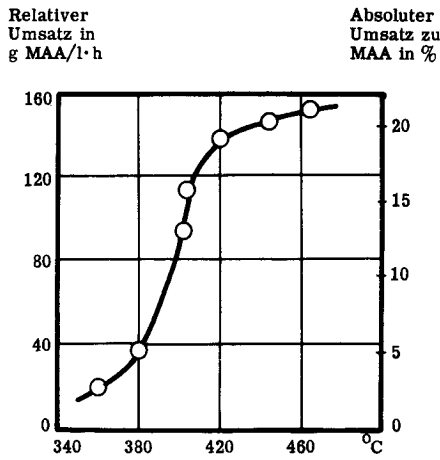
Da im 25 mm- β -Rohr günstigere Resultate erzielt worden waren, wurden die folgenden Versuche in diesem Reaktionsrohr durchgeführt.

i) Temperatur

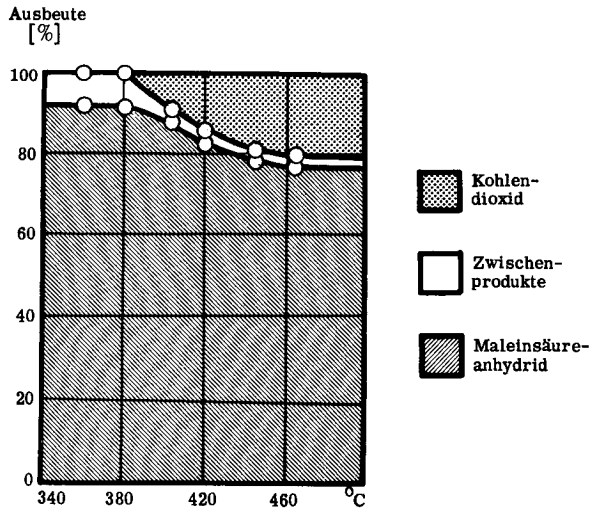
In Figur 11 beobachteten wir bei einigen Silicagel-Träger-Katalysatoren zwischen 380 und 420°C ein Umsatzmaximum, während andere Katalysatoren auf demselben Trägermaterial über das untersuchte Temperaturgebiet beinahe konstante Umsätze ergaben.

Figur 14 kann entnommen werden, dass Katalysator G 36 zwischen 350 und 460°C kein Umsatzmaximum aufweist. Eine Erklärung für das verschiedene Verhalten der Katalysatortypen liegt wahrscheinlich in der relativ starken Temperaturempfindlichkeit des Silicagels.

<u>Versuchsbedingungen</u>	Katalysator	G 36
	Katalysatormenge	260 cm^3
	Schichtlänge	53 cm
	Gasgeschwindigkeit	2,27 m/sec
	Benzolkonzentration	3,22 Mol-%



Figur 14 Umsatz zu Maleinsäure-anhydrid in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur



Figur 15 Ausbeute in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

Tabelle 12 Umsatz und Ausbeute in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

Bad-temp. °C	Max. Ueber-Temp. °C	Umsatz					Relat. Umsatz $\frac{\text{g MAA}}{\text{l} \cdot \text{h}}$	Ausbeute			
		CO+CO ₂ %	MAA %	Ph. %	Ch. %	Tot. %		CO+CO ₂ %	MAA %	Ph. %	Ch. %
360	13	0	2,67	0,23	0,05	2,95	19,3	0	91	8	1
380	32	0	5,16	0,41	0,05	5,62	37,4	0	92	6	2
403	64	2,13	12,49	0,46	0,05	15,12	90,5	14	83	3	0
403	83	1,60	15,80	0,38	0,05	17,83	114,46	9	89	2	0
419	80	3,42	19,83	0,49	0,05	23,78	143,6	14	84	2	0
444	91	4,77	20,20	0,47	0,05	25,49	146,6	19	79	2	0
464	76	4,65	20,88	0,47	0,05	26,05	151,5	20	78	2	0

Die Ausbeute als Funktion der Reaktionstemperatur ist in Figur 15 dargestellt. Bei Temperaturen unter 380°C findet noch keine Totaloxydation zu Kohlenmonoxid, -Dioxid und Wasser statt. Die Summe von Phenol- und Chinonumsatz ist unter dieser Temperaturschwelle relativ hoch, fällt aber bei eintretender Totaloxydation zusammen. Dieser Zusammenhang deutet darauf hin, dass die Totaloxydation über die erwähnten Zwischenprodukte gehen muss und Benzol nicht direkt verbrannt wird.

Tabelle 12 entnehmen wir in der zweiten Zahlenkolonne die maximalen Ueber-temperaturen, die durchwegs mit dem letzten sich in der Schicht befindlichen Thermo-element gemessen wurden. Trotz der starken Ueberhitzung des Kontaktes konnte aber im Laufe von zehn Stunden keine merkliche Aktivitätsabnahme beobachtet werden.

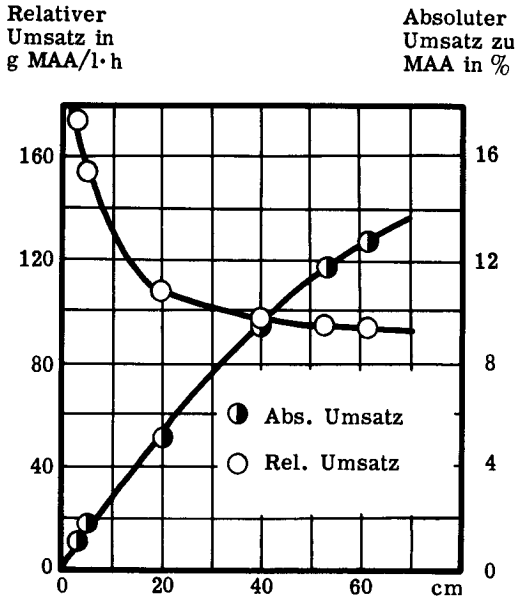
ii) Schichtlänge

Verlängert man die Katalysatorschicht und lässt dabei Temperatur, Druck, Benzolkonzentration und Gasgeschwindigkeit konstant, so kann im Prinzip ein konstanter Anstieg des Umsatzes erwartet werden. Mit der nun folgenden Versuchsserie soll geprüft werden, ob diese lineare Beziehung auch für den vorliegenden Fall angewandt werden kann.

Tabella 13 Umsatz und Ausbeute in Abhängigkeit von der Schichtlänge

Kat. - menge cm ³	Schicht- länge cm	Kont. - zeit sec	Umsatz				Relat. Umsatz $\frac{g\ MAA}{l \cdot h}$	Ausbeute				
			CO+CO ₂ %	MAA %	Ph. %	Ch. %		Tot. %	CO+CO ₂ %	MAA %	Ph. %	Ch. %
14	3	0,0076	0,15	1,12	0,29	0,05	1,61	174,7	9	70	18	3
25	5	0,0135	0,41	1,77	0,21	0,05	2,44	153,86	17	73	8	2
100	20	0,054	0,23	5,07	0,39	0,05	5,74	108,0	4	88	7	1
200	41	0,108	2,24	9,02	0,61	0,05	11,92	98,0	12	85	3	0
260	53	0,14	4,17	11,87	0,41	0,05	16,49	99,3	25	72	2	1
300	61	0,162	2,13	12,49	0,46	0,05	15,12	90,5	14	83	3	0

<u>Versuchsbedingungen</u>	Katalysator	G 36
	Temperatur	403°C
	Gasgeschwindigkeit	2,27 m/sec
	Rohrdurchmesser	25 mm
	Benzolkonzentration	3,22 Mol-%



Figur 16 Umsatz zu Maleinsäure-anhydrid in Abhängigkeit von der Schichtlänge

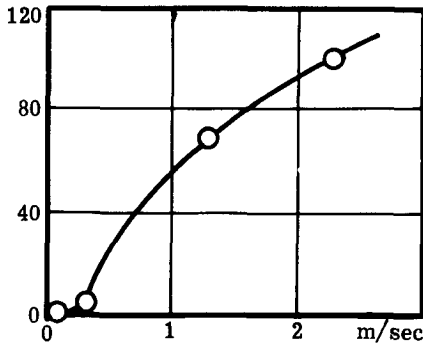
Wie erwartet, kann der absolute Umsatz in Funktion der Katalysatorschichtlänge durch eine lineare Funktion charakterisiert werden. Die nur leichte Wölbung der Kurve ist auf die Abnahme der Benzolkonzentration und auf die Zunahme der Produkte, insbesondere der Maleinsäure, zurückzuführen. Besondere Beachtung muss auch dem recht hohen Wert von 90 g/l·h geschenkt werden, welchem der relative Umsatz bei längerer Kontaktschicht zustrebt.

iii) Gasgeschwindigkeit

Der absolut linearen Beziehung zwischen relativem Umsatz und Gasgeschwindigkeit bei den Vorversuchen steht die leicht gewölbte Kurve der folgenden Versuchsserie gegenüber. Der Grund für das verschiedene Verhalten der beiden Kontakte liegt voraussichtlich darin, dass bei den Silicagel-Träger-Katalysatoren die Verhältnisse nur an einer 9 cm Schicht untersucht wurden, während die Schichtlänge von Katalysator G 36 53 cm betrug. Aus diesem Grunde muss dem in Figur 17 dargestellten Resultat mehr Gewicht zuerkannt werden. Uebereinstimmend kann jedoch ausgesagt werden, dass der relative Umsatz mit zunehmender Gasgeschwindigkeit erhöht werden kann.

<u>Versuchsbedingungen</u>	Katalysator	G 36
	Katalysatormenge	260 cm ³
	Schichtlänge	53 cm
	Temperatur	403°C
	Benzolkonzentration	3,22 Mol-%

Relativer
Umsatz in
g MAA/l·h



Figur 17 Relativer Umsatz in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit

Tabelle 14 Umsatz und Ausbeute in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit

Gas- geschw. m/sec	Kont.- zeit sec	Umsatz				Relat. Umsatz $\frac{g\ MAA}{l \cdot h}$	Ausbeute			
		CO+CO ₂ %	MAA %	Ph. %	CH. %		Tot. %	CO+CO ₂ %	MAA %	Ph. %
2,27	0,14	4,17	11,87	0,41	0,05	16,49	25	72	2	1
1,28	0,25	6,10	14,46	0,76	0,08	21,40	29	67	2	1
0,32	1,0	24,31	3,61	1,71	0,32	29,96	81	12	6	1
0,32	1,0	22,83	3,22	1,74	0,32	28,12	81	12	6	1
0,16	2,0	23,98	1,22	1,96	0,38	27,54	87	5	7	1
0,11	3,0	24,38	0,28	4,85	0,97	30,48	80	1	16	3

c) Versuche mit den übrigen Bimsstein-Träger-Katalysatoren

Die Resultate der mit weiteren Bimsstein-Träger-Katalysatoren ausgeführten Versuche sind in Figur 18 und 19 graphisch dargestellt.

Während der relative Umsatz in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit das übliche Bild zeigt, weist der absolute Umsatz im Bereich von 0,2 m/sec ein ausgeprägtes Maximum auf. Da die Gasgeschwindigkeit die Strömungsverhältnisse in der Schicht verändert, wurde die modifizierte Reynolds-Zahl für die angewandten Versuchsbedingungen berechnet.

$$Re^* = \frac{G \cdot d_p}{\eta} \quad 24)$$

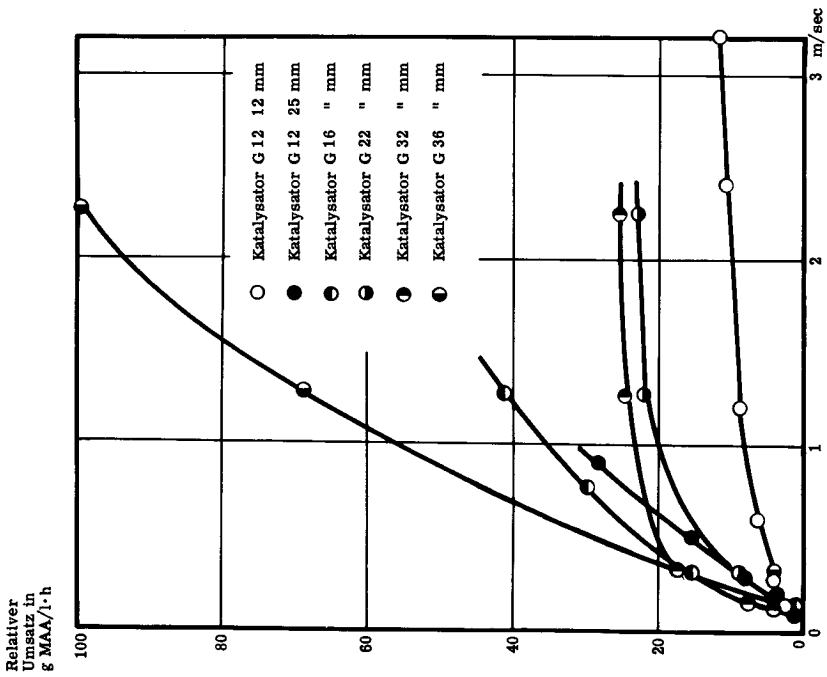
Es bedeuten: G = Massengeschwindigkeit [kg/m²·sec]
 d_p = Partikeldurchmesser [m]
 η = Viskosität des Gases [kg/m·sec]

Erfahrungsgemäss liegt bei $Re^* < 10$ laminare Strömung vor, die beim Wert $Re^* = 100$ in Turbulenz übergeht. Dazwischen liegt das sogenannte Uebergangsbiet.

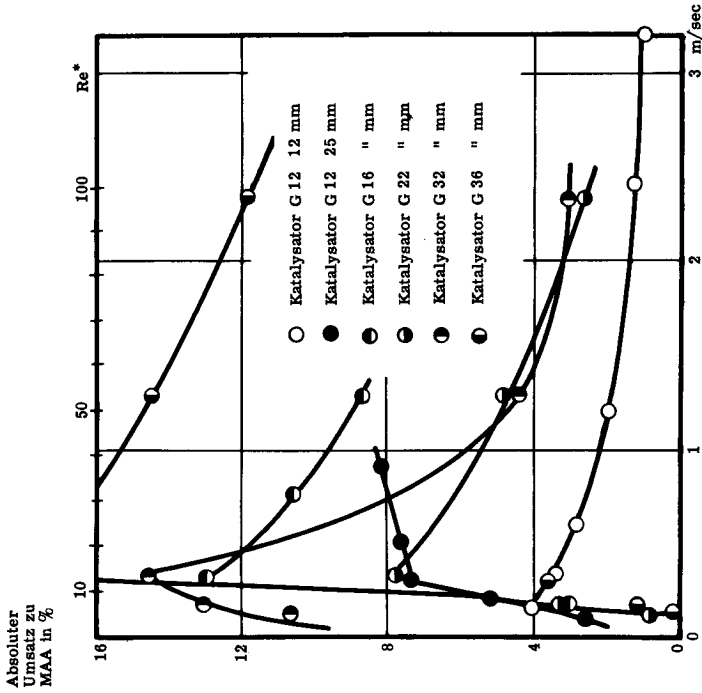
Die Berechnungen der Reynolds-Zahlen zeigten, dass der Umsatz im laminaren Gebiet mit der Gasgeschwindigkeit ansteigt, um im Uebergangsbiet wieder abzufallen. Der Anstieg im laminaren Gebiet ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass mit zunehmender Gasgeschwindigkeit die Dicke der Diffusionsschicht am Katalysatorkorn abnimmt, und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit vergrössert wird, so dass ein erhöhter Umsatz resultiert.

3. Oberflächenmessungen und Diskussion

Im theoretischen Teil wurde darauf hingewiesen, dass bei der heterogenen Katalyse eine möglichst grosse Katalysatoroberfläche erwünscht ist, da auf dieser die eigentliche chemische Reaktion stattfindet. Diese theoretische Erkenntnis sollte durch Versuche bestätigt werden, indem Silicagel mit 354 m²/g und Bimsstein mit 0,2 m²/g bei den verwendeten Katalysatoren als Träger dienten.



Figur 18 Relativer Umsatz in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit



Figur 19 Absoluter Umsatz in Abhängigkeit von der modifizierten Reynolds-Zahl und von der Gasgeschwindigkeit

Auf erstes Zusehen hin schien es unverständlich, dass die Bimsstein-Träger-Katalysatoren sich wesentlich besser bewährten. Aus Tabellen 5 und 6 geht hervor, dass die auf den formierten Katalysator bezogene Vanadinkonzentration bei beiden Katalysatortypen in derselben Grössenordnung lag. Wurde jedoch von jedem Kontakt ein Korn zertrümmert, so konnte eindeutig festgestellt werden, dass bei den Silicagel-Träger-Katalysatoren die aktive Komponente gleichmässig im ganzen Korn verteilt war, während das Vanadium-V-oxid den Bimsstein wie eine Schale umgab und der Träger im Innern durch das Oxid nicht angefärbt worden war. Auf Grund dieser Feststellung kann geschlossen werden, dass die Vanadium-V-oxid-Konzentration auf den Silicagel-Katalysatoren für die Oxydation von Benzol zu gering war, zumal die Aktivität der an der Oberfläche liegenden Teilchen durch noch zu beschreibende Einflüsse vermindert wurde. Ein Erhöhen des Vanadium-V-oxid-Anteils auf Silicagel wäre jedoch zwecklos gewesen, da dadurch die Mikrostruktur des Trägers vollständig überdeckt worden wäre, und in diesem Fall ein temperaturbeständigerer Träger bessere Dienste leisten würde.

Ferner besteht die Möglichkeit, dass das Silicagel mit seinen Silanol-Gruppen die aktive Komponente beeinflusste, indem es mit dieser teilweise eine chemische Verbindung einging und dadurch das Oxid inaktivierte, oder indem das Silicagel die Bildung besonders aktiver Zentren förderte, die schon nach kurzer Zeit zusammensinterten, was ebenfalls einer Inaktivierung gleichkommt.

Nachträgliche Oberflächenmessungen nach Brunauer, Emmett und Teller zeigten, dass die Oberfläche des Silicagel-Trägers ($354 \text{ m}^2/\text{g}$) trotz sorgfältiger Behandlung beim formierten, ungebrauchten Katalysator nur noch $6,32 \text{ m}^2/\text{g}$ betrug. Diese äusserst starke Oberflächenabnahme ist auf den ungünstigen Einfluss der Metallsalze bei erhöhter Temperatur zurückzuführen. Da beim Formieren des Katalysators Wasser und Schwefeloxide abgespalten werden und dadurch neue Poren entstehen, ist anzunehmen, dass die Mikrostruktur des Trägers vollständig zerstört worden war.

Bestimmungen des Porenvolumens und der Porenverteilung nach der Quecksilber-Immersionmethode zeigten denn auch, dass die Porenradien von 50 \AA beim unbehandelten Silicagel durch den thermischen Einfluss in den Bereich von $1000\text{-}10'000 \text{ \AA}$ verschoben werden.

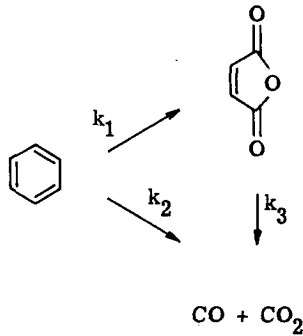
Tabelle 15 Oberflächen und Porenvolumina der Träger und einiger Katalysatoren

Substanz	Zustand	Oberfläche m ² /g	Porenvolumen cm ³ /g
Silicagel BS	Träger unbeschickt	354,0	
Katalysator A 6	formiert	6,32	0,87
Katalysator A 6	gebraucht	0,686	
Katalysator A 14	gebraucht	9,194	
Katalysator SG 19	gebraucht	3,318	
Bimsstein	Träger unbeschickt	0,145	
Katalysator G 12	gebraucht	0,77	0,752
Katalysator G 16	gebraucht	0,72	0,760
Katalysator G 22	gebraucht	0,92	0,766

Die Oberflächenwerte der gut arbeitenden Bimsstein-Träger-Katalysatoren deuten darauf hin, dass für die katalytische Oxydation von Benzol nur äusserst geringe Kontakt-Oberflächen benötigt werden. Es genügt deshalb, wenn ein Träger thermisch stabil und chemisch inaktiv ist. Diesen Anforderungen entsprechen Silikate wie Bimsstein oder Kieselgur, während Silicagel gerade wegen seiner temperaturempfindlichen Mikrostruktur in diesem Falle als Trägermaterial ungeeignet ist.

VI. Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Den Ausführungen im theoretischen Teil entsprechend wurde zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten folgendes vereinfachtes Reaktionsschema zu Hilfe gezogen:



Durch k_1 wird die Oxydation von Benzol zu Maleinsäureanhydrid charakterisiert, während k_2 und k_3 auf den Ursprung des auftretenden Kohlendioxids hinweisen.

Für die im Schema berücksichtigten Stoffe können folgende Differentialgleichungen aufgestellt werden:

$$-\frac{dB}{dt} = k_1 B + k_2 B \quad 25)$$

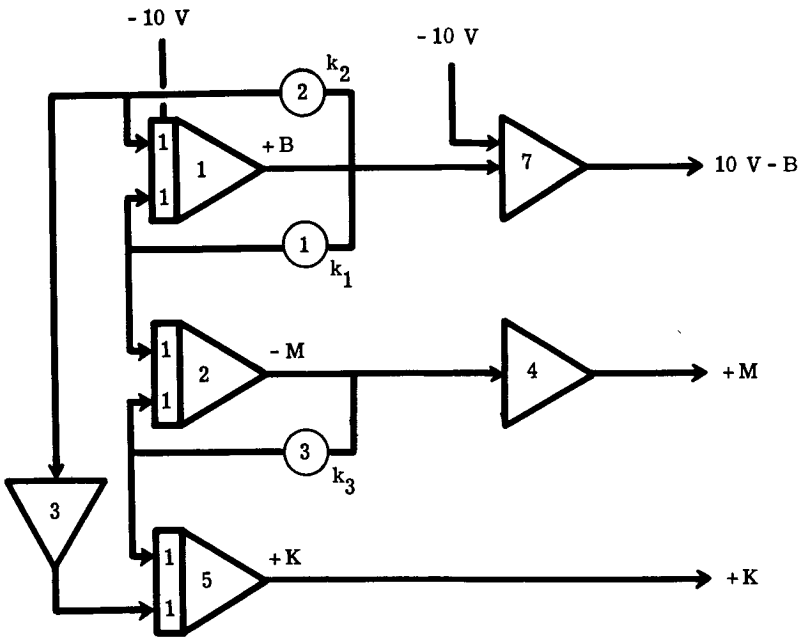
$$\frac{dM}{dt} = k_1 B - k_3 M \quad 26)$$

$$\frac{dK}{dt} = k_3 M + k_2 B \quad 27)$$

Es bedeuten:

B	=	Benzol
M	=	Maleinsäure-anhydrid
K	=	Kohlensäure

Dieses Gleichungssystem wurde mit dem Analogie-Rechengerät PACE TR-10 der Electronic Associates Inc. Long Branch N.J. unter Anwendung folgendes Reaktionsschemas gelöst:



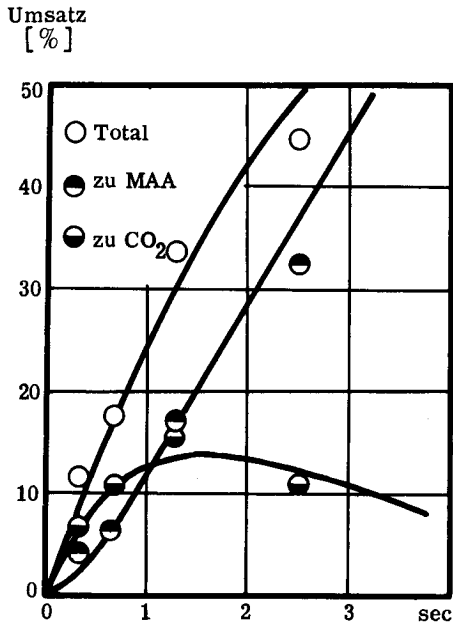
Figur 20 Steckschema für das Analogie-Rechengerät

Die Resultate der eigenen Versuche und derjenigen von Holsen (17) wurden durch den Computer simuliert, wobei an den Potentiometern folgende k-Werte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten abgelesen werden konnten:

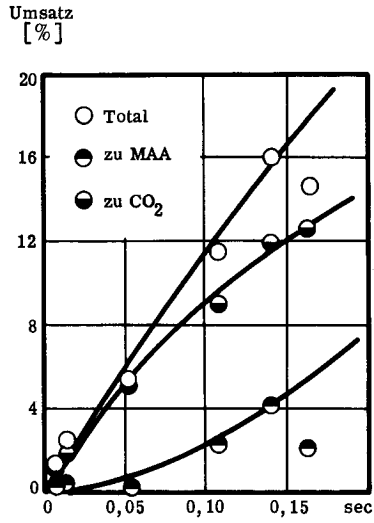
Tabelle 16 Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Benzoloxydation

Konstante k [sec^{-1}]	Resultate von Holsen (17)	Resultate aus Ver- suchen mit Kat. G36
k_1	0,255	1,0
k_2	0	0
k_3	0,245	4,0

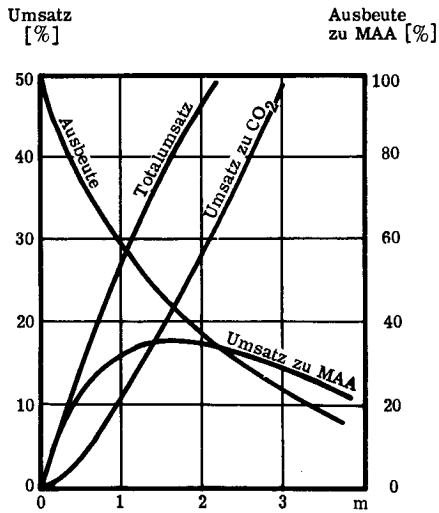
Uebereinstimmend konnte gezeigt werden, dass Benzol nicht direkt zu Kohlendioxid oxydiert werden kann ($k_2 = 0$), und die Totaloxydation immer über die Zwischenprodukte gehen muss. Die Aktivität (k_1) des selbst hergestellten Katalysators ist rund vier mal höher, als diejenige von Holsens Kontakt. Dagegen lag die Selektivität (k_1/k_3) von Katalysator G 36 um denselben Faktor tiefer.



Figur 21 Umsatz in Abhängigkeit von der Kontaktzeit. Resultate der Versuche von Holsen (17)



Figur 22 Umsatz in Abhängigkeit von der Kontaktzeit. Resultate der eigenen Versuche. Vgl. Tabelle 13



Figur 23 Durch Extrapolation erhaltene Ausbeute- und Umsatzkurven

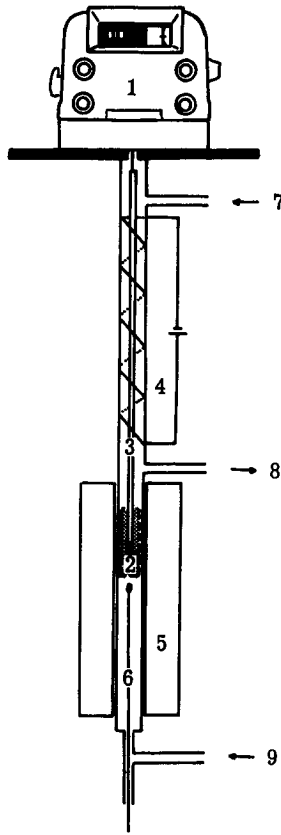
Die Kenntnis der numerischen Werte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ermöglichte für die Werte der selbst ausgeführten Versuche eine Extrapolation auf längere Kontaktschichten. Es konnte für den Maleinsäure-Umsatz bei 1,65 m ein Maximum gefunden werden, wobei der Umsatz 18 % erreichte. Da bei dieser Schichtlänge eine Maleinsäure-Ausbeute von nur 43 % zu erwarten ist, werden ökonomische Überlegungen eher zu kürzeren Katalysatorschichten führen, wobei das nicht umgesetzte Benzol nach dem Abscheiden der Maleinsäure in den Prozess zurückgeführt werden kann.

Obschon Holsen (17) unter anderen Bedingungen arbeitete, ergeben seine Versuche ein ähnliches Kurvenbild. Das Maximum des Maleinsäure-Umsatzes liegt allerdings nur bei 13,5 % und einer Ausbeute an Maleinsäure-anhydrid von 40 %.

VII. Thermowaage-Messungen

Der Umstand, dass vanadiumhaltige Katalysatoren den zur Oxydation von Kohlenwasserstoffen notwendigen Sauerstoff abgeben und dadurch ihr Gewicht verändern, ermöglicht es, die einzelnen Schritte der Reduktion und der Oxydation des Katalysators getrennt zu verfolgen, indem die Gewichtsveränderung der Kontaktmasse auf einer Waage verfolgt wird. Wenn auch bereits Fabuss (77) das Verhalten von Vanadium-Kontakten mit Zinn- und Titanoxid-Zusätzen gravimetrisch beobachtete, so gelang es ihm doch nicht, allgemein gültige Aussagen zu machen. Es wurde deshalb versucht, die Thermodynamik der Redoxvorgänge an der Kontaktfläche zu untersuchen, da diese die Gesamtreaktion wesentlich beeinflussen.

Der Katalysator wurde in einem Körbchen aus rostfreiem Stahlnetz während des Reaktionsablaufes periodisch gewogen. Als Waage stand eine Mettler-Substitutions-Analysenwaage Typ H 15 ohne Wägeraum mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ mg zur Verfügung. Thermometer und Körbchen schwebten frei in einem 30 mm- ϕ -Quarzrohr, das elektrisch auf die gewünschte Temperatur geheizt werden konnte (Figur 24). Wahlweise wurde ein mit Benzol beladener Stickstoffstrom oder Luft von unten nach oben durch die Katalysatorschicht geleitet, wobei der Kontakt reduziert, bzw. oxydiert wurde.



Figur 24 Thermowaage

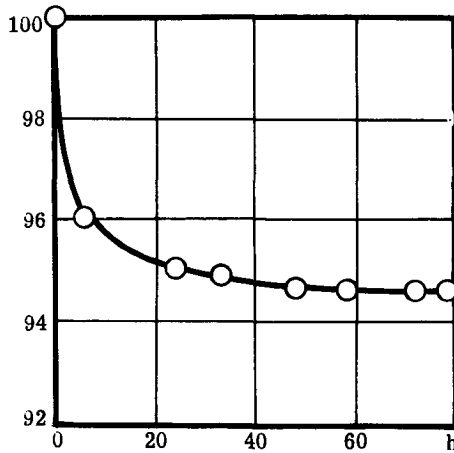
Legende

- | | |
|---------------------------|-------------------------|
| 1 Mettler-Waage H15 | 6 Thermoelement |
| 2 Katalysator in Körbchen | 7 Spülgas Eintritt |
| 3 Stickstoffthermometer | 8 Gasaustritt |
| 4 Quarzrohr geheizt | 9 Reaktionsgas Eintritt |
| 5 Elektrischer Ofen | |

Für die an der Thermowaage anzustellenden Versuche war eine absolute Gewichtskonstanz des Katalysators erste Bedingung. Der Kontakt wurde deshalb in der Waage milden Versuchsbedingungen ausgesetzt, und seine Gewichtsabnahme zeitlich verfolgt. Erst nach zwei Tagen und einer Gewichtseinbusse von rund 5 % zeigte die Waage einen konstanten Wert an.

<u>Versuchsbedingungen</u>	Katalysator	A 14
	Temperatur	360°C
	Trärgas	Luft
	p_{Benzol}	0,04 at.

Relative
Gewichts-
abnahme [%]

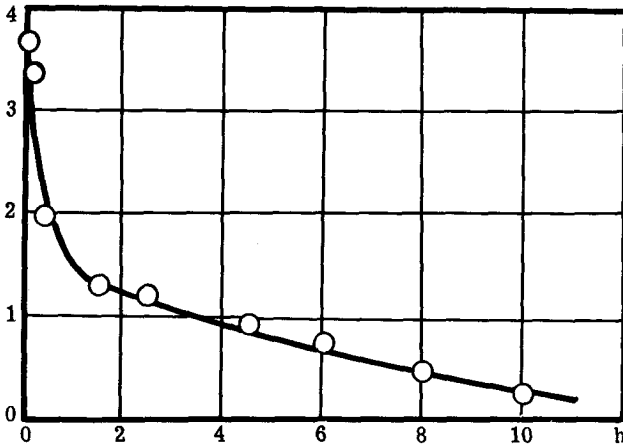


Figur 25 Gewichtsabnahme eines Katalysators während der ersten Betriebsstunden

Die Reaktionsordnung nimmt bei kinetischen Berechnungen eine Schlüsselstellung ein. Es wurde versucht, die Resultate von Ioffe und Lyubarskii (76), die für den Exponenten der Benzolkonzentration einen Wert von 0,7 bis 0,8 bestimmten, zu reproduzieren.

Aus der Gewichtsabnahme des Katalysators wurde nach der sogenannten Halbwertsmethode die Reaktionsordnung bestimmt.

Reaktions-
ordnung



Figur 26 Reaktionsordnung in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer, berechnet nach der Halbwertsmethode

Aus Figur 26 geht hervor, dass die Reaktion anfänglich einem Gesetz höherer Ordnung gehorchte, und die Reaktionsordnung nach einigen Stunden auf einen Wert unter eins abfiel. Die Resultate von Ioffe und Lyubarskii (76) wurden somit, wenn auch nur bedingt, bestätigt.

Tabelle 17 Berechnung der Reaktionsordnung der Redoxvorgänge an Vanadium-V-oxid-Katalysatoren

$$RO = 1 + \frac{\log t' - \log t}{\log c_o - \log c_o'}$$

c_o, c_o' = beliebige V_2O_5 -Konzentrationen

t, t' = Zeit, bis Konzentration auf den halben Wert abgefallen ist

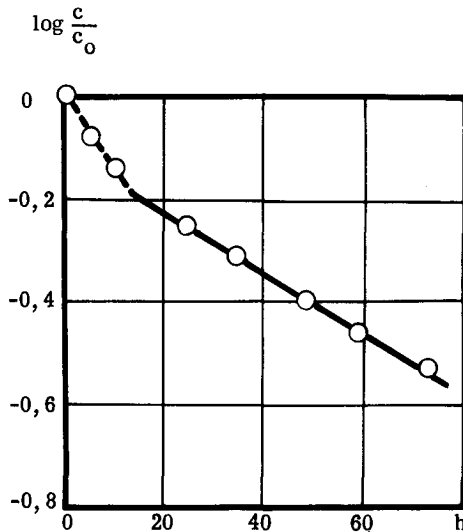
c_o %	t_o h	t h	$\log c_o$	$\log t$	c_o' %	t_o' h	t' h	$\log c_o'$	$\log t'$	\bar{t} h	RO
100,0	0	1,2	2,00000	0,07918	79,7	0,1	2,2	1,90146	0,34242	0,05	3,67
79,7	0,1	2,2	1,90146	0,34242	70,9	0,2	2,9	1,85065	0,46240	0,15	3,36
70,9	0,2	2,9	1,85046	0,46240	62,1	0,4	3,3	1,79309	0,51851	0,30	1,97
51,1	1,0	3,7	1,70842	0,56820	42,3	2,0	3,9	1,62634	0,59106	1,50	1,28
42,3	2,0	3,9	1,62634	0,59106	35,7	3,0	4,0	1,55267	0,60206	2,50	1,15
30,2	4,0	4,2	1,48001	0,62325	25,2	5,0	4,15	1,40140	0,61805	4,50	0,93
25,2	5,0	4,15	1,40140	0,61805	18,0	7,0	3,8	1,25527	0,57978	6,00	0,74
18,0	7,0	3,8	1,25527	0,57978	13,0	9,0	3,2	1,11394	0,50515	8,0	0,47
13,0	9,0	3,2	1,11394	0,50515	8,8	11,0	2,4	0,94448	0,38021	10,00	0,26

Die nun folgenden Berechnungen konnten wesentlich vereinfacht werden, wenn in Annäherung über die ganze Reaktionszeit mit einem Gesetz erster Ordnung gerechnet wurde. Dadurch gelang es, auf einfache Art und Weise die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante angenähert zu bestimmen. Der Logarithmus des Vanadium-V-oxid-Umsatzes wurde als Funktion der Reaktionsdauer aufgetragen. Nach Formel 22 Seite 28 wurde es möglich, aus der Steigung der resultierenden Geraden die Konstante zu berechnen. Der durch die höhere Reaktionsordnung bedingte steilere Abfall der Kurve in den ersten Stunden wurde vernachlässigt.

<u>Versuchsbedingungen</u>	Katalysator	A 14
	Temperatur	360°C
	Trärgas	Stickstoff
	p _{Benzol}	0,04 at.

Tabelle 18 Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei der Reduktion von Vanadium-V-oxid durch Benzol

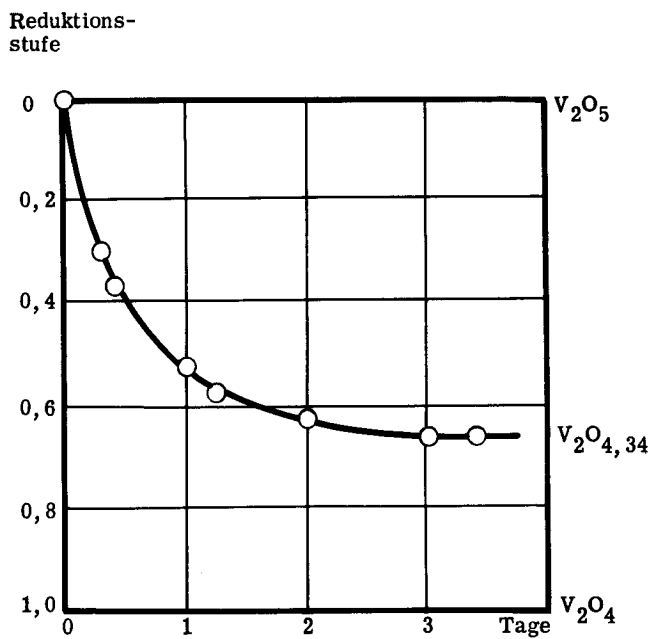
Zeit h	Gewicht g	Gewichts- differenz mg	V ₂ O ₅ - konz. FG · 10 ⁻³	$\frac{c}{c_0}$	$\log \frac{c}{c_0}$
0	7,3880	0	4,358	1,0	0
5	7,3770	11,0	3,670	0,8421	-0,07448
10	7,3685	19,5	3,139	0,7203	-0,14249
24	7,3572	30,8	2,433	0,5583	-0,25313
34	7,3523	35,7	2,127	0,4881	-0,31149
48	7,3466	41,4	1,770	0,4061	-0,39137
58	7,3429	45,1	1,539	0,3531	-0,46210
72	7,3392	48,8	1,308	0,3001	-0,52273



Figur 27 Graphische Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten -
 $k = 0,01403 \text{ h}^{-1}$

Des weiteren galt es, die Aussage zu verifizieren, dass das Vanadium-V-oxid durch die Oxydation von Kohlenwasserstoffen zu $V_2O_{4,34}$ reduziert werde, bzw. dass die Reduktion vom fünf- zum vierwertigen Oxid auf zwei Dritteln des Weges Halt mache. Reine Vanadium-V-oxid-Katalysatoren wurden nach oben beschriebener Methode mit Benzol reduziert und aus der Gewichtsabnahme des Kontaktes auf seine chemische Zusammensetzung geschlossen.

Figur 28 zeigt, dass die Gewichtsabnahme bei einem Wert zum Stillstand kam, der dem $V_2O_{4,34}$ entsprach. Hiermit gelang es, die durch röntgenographische (12) und elektrische (13) Messungen aufgestellte Behauptung, dass ein aktives Vanadium-V-oxid durch Kohlenwasserstoffe zum $V_2O_{4,34}$ bzw. $V_{12}O_{26}$ reduziert werde, gravimetrisch zu bestätigen.



Figur 28 Reduktionsstufe in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

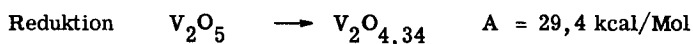
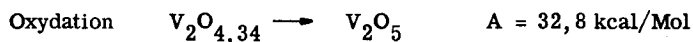
Tabelle 19 Bestimmung des Reduktionsgrades eines Vanadium-V-oxid-Katalysators

Zeit	Gewicht	Gewichts- differenz	Reduktions- stufe
h	g	mg	
0	5,6901	0	0
7	5,6824	7,7	0,302
10	5,6808	9,3	0,365
24	5,6767	13,4	0,525
30	5,6754	14,7	0,576
48	5,6741	16,0	0,627
72	5,6733	16,8	0,659
82	5,6732	16,9	0,663

In der Literatur konnten verschiedene Angaben über Aktivierungsenergien von Oxydationen an Vanadium-V-oxid-Katalysatoren gefunden werden. Die einzelnen Werte lagen jedoch stark auseinander, sodass versucht wurde, diese selbst zu ermitteln.

Im Temperaturbereich der Benzoloxxydation wurden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bestimmt und logarithmisch gegen die reziproke Temperatur in Grad Kelvin aufgetragen. Nach Arrhenius konnte aus der Neigung der resultierenden Geraden die Aktivierungsenergie bestimmt werden.

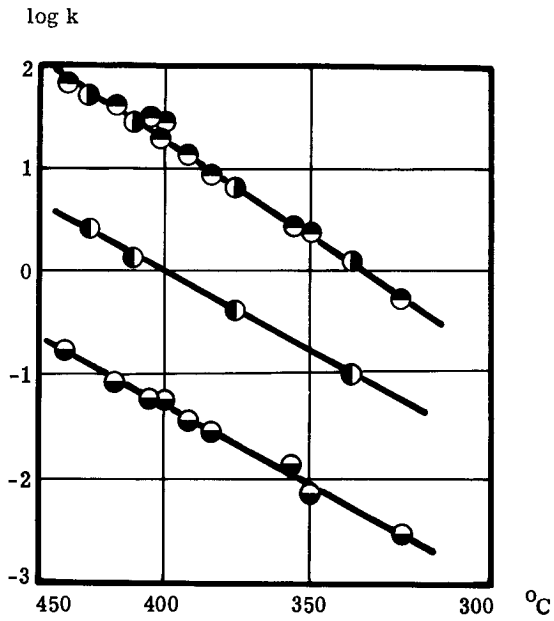
Es wurden folgende Werte berechnet:



Die in Figur 29 dargestellten Geraden für die Oxydation und für die Reduktion des Katalysators sind nicht parallel, da die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}}$ temperaturabhängig ist, was in der Gleichung 18 (Seite 26) von van't Hoff zum Ausdruck kommt.

Dank einer geeigneten Methode gelang es somit, die Aktivierungsenergien der Redoxvorgänge am Vanadium-Kontakt zu bestimmen. Die Resultate entsprechen den Berechnungen von Dixon und Longfield (18) und liegen in derselben Grössenordnung der von früheren Autoren angegebenen Werte (5) (76).

Für verschiedene Katalysatoren wurden gleiche Aktivierungsenergien, d. h. gleiche Steigung der Geraden erhalten, wobei aber der jeweilige Achsenabschnitt der Geraden variierte.



- Oxydation Katalysator J 4
- ◐ Oxydation Katalysator A 14
- ◑ Reduktion Katalysator J 4
- Reduktion Katalysator A 14

Figur 29 Graphische Bestimmung der Aktivierungsenergien nach der Formel von Arrhenius

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.

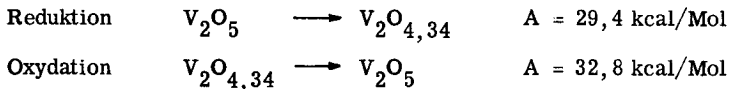
Kaliumsulfat vermindert die Temperaturempfindlichkeit der Katalysatoren und wirkt als Moderator.

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.

IX. Literaturverzeichnis

- 1) J.M. WEISS und C.R. DOWNS Ind. Eng. Chem. 12, 228 (1920)
 USP 1'318'631-633 (1918)
 USP 1'374'720 (1919)
- 2) E. WOHL BP 156'244-245 (1921)
 BP 167'219 (1921)
- 3) J. WALTER J. prakt. Chem. 51, 107 (1895)
- 4) A. SCHNEIDER Diss. ETH, Nr. 2128 (1952)
- 5) P. MARS und D.W. van KREVELEN
 The Proceed. of the Conf. on Oxydation
 Processes, Amsterdam (1954)
- 6) J. BERZELIUS Traité de Chimie I, 110 (1815)
- 7) A. LIBAVIUS Alchimie II, 39-40, Frankfurt (1611)
- 8) A. MITTASCH Chemiker-Zeitung 74, 175 (1950)
- 9) R. COQUILLON Compt. rend. Paris 80, 1089 (1875)
- 10) G. ORLOFF J. Russ. Phys. Chem. Soc. 39, 855 (1907)
 40, 652 (1908)
- 11) J.M. WEISS Ind. Eng. Chem. 15, 965 (1923)
 J. Am. Chem. Soc. 45, 1003, 2341 (1923)
- 12) F. AEBI Helv. 31, 8 (1948)
- 13) H. CLARK und D. BERETS Advances in Catalysis IX, 204 (1957)
- 14) G. SIMARD Ind. Eng. Chem. 47, 1424 (1955)
- 15) B. BYSTROM Acta Chem. Scand. 4, 1126 (1950)
- 16) J. SALKIND und S. SOLOTAREW Chem. J. Ser. B. J. angew. Ch. USSR
 6, 681 (1933)
- 17) J.N. HOLSEN Diss. Washington Univ. Saint Louis, Miss.
 (1954).
- 18) J. DIXON und J. LONGFIELD P.H. Emmett's Catalysis VII, 188 (1960)

- 19) ZAHN und Co. FP 758'940 (1933)
BP 406'919 (1933)
- 20) C. STUPP und A. REIS FP 696'131 (1930)
- 21) C.R. DOWNS und C. STUPP USP 1'515'299 (1918)
- 22) NATIONAL ANILINE and CHEMICALS Co.
USP 1'896'811 (1930)
- 23) O. HOMMEL und Co. USP 2'698'306 (1954)
- 24) C.H. BOERING Co. DRP 478'726 (1927)
- 25) V. PIGULEVSKY und E. YARSCHESKAYA-KORNILOWA
Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. USSR
5, 67, 1620 (1935)
- 26) K. TAMARA J. chem. Soc. Japan 57, 109 (1954)
- 27) CALIFORNIA RESEARCH Co. USP 2'474'001 (1949)
- 28) E. GRAF Diss. ETH, Nr. 2278 (1955)
- 29) M. LEVA Ind. Eng. Chem. 39, 857 (1947)
- 30) BARRETT und Co. USP 1'380'277 (1921)
- 31) BARRETT und Co. USP 1'377'534 (1920)
USP 1'515'299 (1924)
- 32) RESEARCH Co. USP 2'136'144 (1937)
- 33) I. YBUTTA und R. SIMOSE Bull. Inst. Phys. Chem. Research Tokyo
8, 197 (1929)
- 34) ROEHM und HAAS Co. USP 2'134'543 (1938)
- 35) T. FUKUDA J. Chem. Soc. Japan 54, 111 (1951)
- 36) SELDEN Co. BP 295'419 (1929)
- 37) A.C.N.A. DITTA AZIENDE COLORI AFFINI
It. P. 379'953 (1939)
- 38) CALORIDER Co. USP 2'209'908 (1940)
- 39) E.I. DU PONT DE NEMOURS Co. USP 2'606'238 (1952)

- 40) B. HAMMAR Svensk, Kem. Tidskr. 64, 165 (1952)
- 41) C.R. DOWNS J. Soc. Chem. Ind. (transac.) 45, 188 (1926)
- 42) SELDEN Co. FP 689'610 (1930)
- 43) CALORIDER Co. USP 2'154'079 (1938)
- 44) MONSANTO CHEMICAL Co. USP 2'229'361 (1939)
- 45) MONSANTO CHEMICAL Co. USP 2'625'554 (1953)
- 46) MONSANTO CHEMICAL Co. USP 2'674'582 (1954)
- 47) SELDEN Co. USP 1'935'054 (1930)
- 48) HERCULES POWDER Co. USP 2'214'930 (1938)
- 49) PITTSBURGH COKE AND CHEMICALS Co.
USP 2'510'803 (1950)
- 50) BARRETT Co. USP 1'636'857 (1923)
- 51) S. TAKIKAWA J. Soc. Chem. Ind. Japan 48, 37 (1945)
- 52) K. TAMARA J. Chem. Soc. Japan 57, 109 (1954)
- 53) R. JOHANNSEN DRP 954'240 (1956)
- 54) SELDEN Co. Belg. P. 528'621 (1958)
Belg. P. 540'062 (1958)
- 55) IMPERIAL CHEMICAL IND. Ltd. BP 701'707 (1953)
- 56) CALORIDER Co. USP 2'206'377 (1937)
- 57) I. G. FARBENINDUSTRIE Belg. P. 450'633 (1943)
- 58) SOLVAY PROCESS Co. USP 2'294'130 (1942)
- 59) M. HAMADA, Y. INONE und S. YOKATA
J. agr. Chem. Soc. Japan 20, 244 (1944)
- 60) O. SLOTTERBECK und N. TRIBITT
USP 2'260'409 (1938)
- 61) E.I. DUPONT DE NEMOURS Co. USP 2'625'519 (1950)
- 62) SELDEN Co. BP 291'419 (1929)

- 63) L. CARPENTIER Union pharm. 92, 65 (1932)
- 64) A. PELOUZE A 11, 266 (1834)
- 65) K. KUBIERSCHKY Z. angew. Chem. 14, 129 (1901)
- 66) P. EITNER J. Gasbeleuchtung 45, 21 (1902)
- 67) W.M. THORNTON J. of Sci. 33, 190 (1917)
- 68) W.J. HUFF US Bureau of Mines Rep. 4031 (1946)
- 69) E. TERRES Gas- und Wasserfach 63, 88, 785, 805 (1920)
- 70) J.H. PERRY Chem. Eng. Handbook 3rd Ed. (1950)
- 71) H. JETZSCH Z. VDI 68, 1150 (1924)
- 72) CHEM. TECHN. REICHSANSTALT
Jahresber. 6, 228 (1928)
- 73) O. HOUGEN und K. WATSON Thermodynamic Principles on Chem. Proc.
J. Wiley, New York (1950)
- 74) J.L. FRANKLIN Ind. Eng. Chem. 41, 1070 (1949)
- 75) D.W. van KREVELEN und H. CHERMIN
Chem. Eng. Sci. 1, 66 (1951)
- 76) I.I. IOFFE und A.G. LYUBARSKII
Kinetics and Catalysis 3, 223 (1962)
- 77) B.M. FABUSS Actes du 2^{ème} Congr. int. de Catalyse II,
2561 (1961)
- 78) E.B. MAXTED und B.E. COKE BP 228'771 (1924)
- 79) G. BRAUER Handb. präp. anorg. Chem. 965 (1954)
- 80) R. BOUQUET J. pharm. 11, 459 (1847)
Compt. rend. Paris 96, 403 (1863)
- 81) A. THIEL Absolutkolorimetrie, de Gruyter, Berlin
(1939)
- 82) R. WILLSTAETTER und S. DOROGI
B. 42, 2165 (1909)

- 83) R. WILLSTAETTER und R. MAJAMA
B. 43, 1171 (1910)
- 84) W. TREADWELL
Analyt. Chem. Wien 2, 514 (1947)
- 85) L. GATTERMANN
Praxis org. Chem. 234 (1958)

Lebenslauf

Am 17. Juni 1936 wurde ich als Bürger von Wallisellen (ZH) in Zürich geboren, wo ich auch die Primarschule besuchte. Im Frühjahr 1949 trat ich ins Freie Gymnasium in Zürich ein, das ich im Herbst 1956 mit der Matur Typus C verliess. Anschliessend nahm ich an der Eidgenössischen Technischen Hochschule das Studium der Chemie auf und erwarb im Herbst 1960 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Seither führte ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Guyer die vorliegende Promotionsarbeit aus. Neben dieser Arbeit war ich während zwei Semestern am Laboratorium für anorganisch-chemische Technologie als Assistent tätig.

Zürich, im Dezember 1963