



Doctoral Thesis

Ueber Struktur und Selektivität von Vanadiumpentoxyd-Katalysatoren

Author(s):

Roth, Rolf

Publication Date:

1962

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000089332> →

Rights / License:

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

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

Prom. Nr. 3161

Über Struktur und Selektivität von Vanadiumpentoxyd-Katalysatoren

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

ROLF ROTH

dipl. Ingenieur-Chemiker
von St. Peterzell

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

Korreferent: Herr Prof. Dr. H. Hopff

Umsätze bis 100 %, wobei die Leistung des Katalysators nicht erhöht werden kann. Der Verlauf der Ausbeutekurven an Anthrachinon zeigt, daß die durchgesetzte Anthracenmenge und die Reaktionstemperatur im Bereich von 400° bis 430° C die Bildung von Anthrachinon relativ wenig beeinflusst.

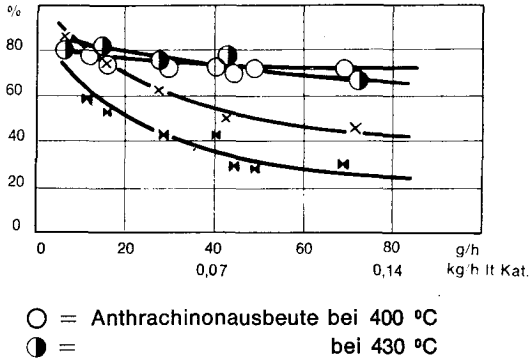


Fig. 42 Einfluß des Anthracendurchsatzes auf die Oxydation von Anthracen am Katalysator VFeK-II bei Reaktionstemperaturen von 400° und 430° C

Die Versuche 199—210, die in größerem Maßstab durchgeführt wurden, können mit den Versuchen 152—164 (S. 50) verglichen werden. Dabei ergibt sich, daß im kleineren Maßstab bessere Versuchsergebnisse erzielt werden konnten, d. h. die Anthrachinonausbeuten waren damals etwa 5 % höher, und der Umsatz an Anthracen erreichte bei einer Temperatur von 400° C bereits 100 %. Die Verringerung der Leistungsfähigkeit desselben Katalysators ist auf die unterschiedliche Korngröße zurückzuführen. Für die Versuche im kleineren Maßstab wurde der Kontakt zwischen 0,6 und 2,0 mm Drahtnetzen ausgesiebt und für obige Versuche zwischen 3,0 und 5,0 mm Drahtnetzen. Daraus ergibt sich bei der geringen Porosität des Katalysators VFeK-II und der großen Körnung eine wesentlich kleinere Oberfläche pro cm^3 Katalysator und entsprechend auch eine reduzierte Leistung.

G. Zusammenfassung

Die Wirkungsweise einer Reihe von Vanadinpentoxydkatalysatoren wurde im Festbett an Hand der heterogen katalysierten Oxydation von Anthracen zu Anthrachinon untersucht.

1. Auf Grund der Literaturangaben und eigener Versuche wurde der Reaktionsmechanismus besprochen und der kinetische Ablauf der heterogenen Katalyse diskutiert.
2. Der Zusammenhang zwischen Anthracen/Luft-Verhältnis, Kontaktzeit und Temperatur, sowie Korngröße des Kontaktes wurde für das gewählte Katalysatorsystem untersucht. Es zeigte sich, daß 20 g Anthracen/ m^3 Luft d. h.

ein Verhältnis, das unterhalb der unteren Explosionsgrenze liegt, zu optimalen Resultaten führte. Währenddem der Umsatz an Anthracen durch Verlängern der Kontaktzeit von 0,02—1,0 Sekunden, sowie Erhöhen der Reaktionstemperatur von 350° bis 450° C und Zerkleinern der Katalysatorkörner gesteigert wurde, nahm die Ausbeute an Anthrachinon infolge Weiteroxydation ab.

3. Vanadinpentoxyd auf Kaolin als Träger neigte zur teilweisen Totaloxydation. Wesentlich günstiger bezüglich Selektivität erwiesen sich Kontakte mit Alkalisulfatinhibitoren, bei welchen Anthrachinonausbeuten von 80 % unter vollständigem Umsatz des Anthracens erzielt werden konnten. Als nachteilig muß der relativ niedrige Erweichungspunkt dieser Kontakte erwähnt werden.
4. Eisenoxydkatalysatoren mit Alkalisulfatinhibitoren zeigten einen höheren Erweichungspunkt, wiesen aber unter denselben Reaktionsbedingungen eine viel geringere Aktivität als Vanadinpentoxydkatalysatoren auf, wodurch bei gleichbleibendem Anfall an Anthrachinon nur partielle Anthracenumsätze erzielt werden konnten.
5. Das eingehende Studium des Systems Vanadinpentoxyd-Eisenoxyd ergab daß die Alkalisalzinhbitoren durch Eisenoxyd ersetzt werden können. Durch Zusammensintern von Vanadinpentoxyd mit Ferrioxyd entsteht eine grobporige Masse mit einer Oberfläche von gleichbleibender Aktivität. Letztere kann durch Variation des Eisenoxydgehaltes erhöht oder abgeschwächt werden, so daß die Kontaktzeit nur den Umsatz an Anthracen nicht aber die Ausbeute an Anthrachinon, die durchschnittlich 85 % betrug, beeinflußt.
6. Die Vanadinpentoxyd-Eisenoxyd-Katalysatoren wurden weiter durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit, röntgenographische Pulveraufnahmen und thermische Analyse charakterisiert. Es konnte eindeutig nachgewiesen werden, daß durch das Sintern der beiden Oxyde eine Verbindung Vanadinpentoxyd/Eisenoxyd = 1/1 (Eisenthovanadat) gebildet wird. Wie die Oxydationsversuche zeigten, erweist sich reines Eisenvanadat als ein zu aktiver Katalysator, dessen Selektivität aber durch zusätzliches Eisenoxyd bedeutend verbessert werden kann.
7. Versuche mit einer größeren Apparatur bestätigten die erhaltenen Resultate bezüglich Ausbeute an Anthrachinon. Infolge der geringen Porosität ist die Leistung des verwendeten Katalysators in starkem Maße von der Größe seiner äußeren Oberfläche beziehungsweise der Korngröße der Kontaktmasse abhängig.