

Beitrag über Kinetik und Reaktionsmechanismus der Oxydation von Acetaldehyd in flüssiger Phase

Abhandlung
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der technischen Wissenschaften

der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
Manfred Wirth
dipl. Ing.-Chem. ETH
geboren am 23. Oktober 1938
von Waltenschwil, Aargau

Angenommen auf Antrag von
Herrn Prof. Dr. A. Guyer, Referent
Herrn P.D. Dr. G. Gut, Korreferent

Zusammenfassung

Es wurde die Oxydation von Acetaldehyd zu Essigsäure in flüssiger Phase bei erhöhtem Druck und einer Temperatur von 75°C studiert:

1. Bei den Untersuchungen wurde dem Luftdurchsatz und der Katalysatorkonzentration besondere Beachtung geschenkt.
2. Es konnte gezeigt werden, dass neben Essigsäure als Hauptprodukt Diacetyl als Zwischenprodukt und Kohlendioxid sowie Methan als Spaltprodukte anfallen.
3. Essigsäure entsteht zur Hauptsache über die Peressigsäure und parallel dazu über Diacetyl. Letzteres wird durch Dimerisieren von Acetyl-Radikalen gebildet und ergibt bei der Weiteroxydation neben Essigsäure in erheblichen Mengen Kohlendioxid.
4. Wie durch Ueberprüfen der kinetischen Daten mittels Analogrechners gezeigt werden konnte, führen zwei Wege zur simultanen Bildung von Kohlendioxid und Methan. Diese beiden in Äquimolaren Mengen auftretenden Spaltprodukte ergeben sich einerseits durch Direktabbau von Acetaldehyd und andererseits durch Zerfall von Essigsäure.
5. Es konnte ein Mechanismus für die Oxydation von Acetaldehyd aufgestellt und durch mathematische Analyse der grundlegenden kinetischen Vorgänge überprüft werden, indem das gewählte Reaktionsmodell mit einem Analogrechner simuliert wurde. Dabei ergab sich eine gute Uebereinstimmung der rechnerischen mit den experimentellen Befunden.
6. Der Abbau des Acetaldehyds zu Kohlendioxid und Methan wird weder vom Luftdurchsatz noch von der Katalysator-

konzentration beeinflusst. Hingegen tritt der Zerfall der Essigsäure in die beiden Spaltprodukte durch Erhöhen der Katalysatorkonzentration vollständig zurück.

7. Katalysatorkonzentration und Begasungsdichte stehen in Wechselwirkung zueinander, wobei grössere Katalysatormengen sowie kleinere Luftdurchsätze selektiv auf die Bildung von Essigsäure wirken und dementsprechend das Entstehen der Spaltprodukte zum Teil unterdrücken.
8. Aufgrund der durch die kinetische Analyse gewonnenen Erkenntnisse wurde der Mikromechanismus unter Berücksichtigung der möglichen Teilschritte der Oxydation von Acetaldehyd neu formuliert.