

Über die katalytische Wirksamkeit poröser Kontakte am Beispiel der Luftoxydation von o-Xylol

Von E. LEIBNITZ, H.-G. KÖNNECKE und H. KNOPEL

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird über Oxydationsversuche von o-Xylol zu Phthalsäure in der Gasphase an Vanadinoxidkontakten berichtet. Durch Texturbestimmung der Kontakte wird auf die Bedeutung der Makroporenstruktur der Kontakte im Hinblick auf die katalytische Wirksamkeit hingewiesen. Durch Variation der Versuchsparameter werden zur Erzielung maximaler Phthalsäureausbeuten 550° C und 7facher theoretischer Sauerstoffüberschuß gefunden, wobei die beste Aktivität bei Kontakten mit mindest 40 μ Porenradius erreicht wird.

Die technischen Oxydationsverfahren zur Herstellung von o-Phthalsäure werden entweder in der flüssigen oder in der Gasphase durchgeführt. LAURENT¹⁾ oxydierte 1, 2, 3, 4-Tetrachlornaphthalin mit Salpetersäure zur Phthalsäure. Ein wirtschaftliches Verfahren wurde von WOHL²⁾ entwickelt, der Naphthalin mit Luft in der Gasphase oxydierte, nachdem durch die BASF 1896 die Oxydation von Naphthalin mit Schwefelsäure und Quecksilbersalzen als Katalysator eingeführt war. Unabhängig von WOHL wurde der gleiche Weg von GIBBS und CONOVER³⁾ beschritten. Nach dem 2. Weltkrieg entwickelte LEE die fluidbed-catalytic-oxydation von Naphthalin⁴⁾ und erst 1946 wurde die technische Oxydation von o-Xylol zur Phthalsäure in Angriff genommen, nachdem über Laborversuche von MAXTED⁵⁾ und ALLARD⁶⁾ berichtet wurde.

Die große Anzahl von Kontakten, die für die Oxydationsverfahren vorgeschlagen wurden, sind in vielen Patenten und Veröffentlichungen

¹⁾ Encyclopedia of Chemical Technologie, The Interscience Encyclopedia, Inc. N. Y. 1952 Vol. X, S. 585.

²⁾ A. WOHL, DRP. 379822.

³⁾ W. GIBBS u. a., USP. 1285117.

⁴⁾ J. LEE, Chem. and Met. Engng. 52, 100 (1954).

⁵⁾ E. B. MAXTED, J. Chem. Ind. 47, 101 (1928).

⁶⁾ C. E. ALLARD u. W. PARKS, Ind. Engng. Chem. 31, 1162 (1939).

angegeben. Die wirksamste oxydationsfördernde Komponente ist V_2O_5 ²⁾ 3) 5-9). Als Träger kommt SiO_2 , Al_2O_3 , Asbest oder MgO zur Anwendung.

Auf Grund der Vorversuche ergaben sich folgende Gesichtspunkte, die beim Aufbau der Versuchsanordnung berücksichtigt wurden:

1. Das o-Xylol muß vor Eintritt in die Reaktionszone verdampft sein.

2. Eine genaue Dosierung des Einspritzproduktes wird durch eine Kolbeneinspritzpumpe erreicht.

3. Der Reaktionsofen muß wählbare Temperaturen zwischen 300 und 600°C gewährleisten, wobei die Temperaturen über einen beliebig langen Zeitraum konstant gehalten werden müssen.

4. Es muß eine genaue Trennung der festen, flüssigen und gasförmigen Oxydationsprodukte erreicht werden.

In Abb. 1 ist die schematische Darstellung der Versuchsanordnung gegeben.

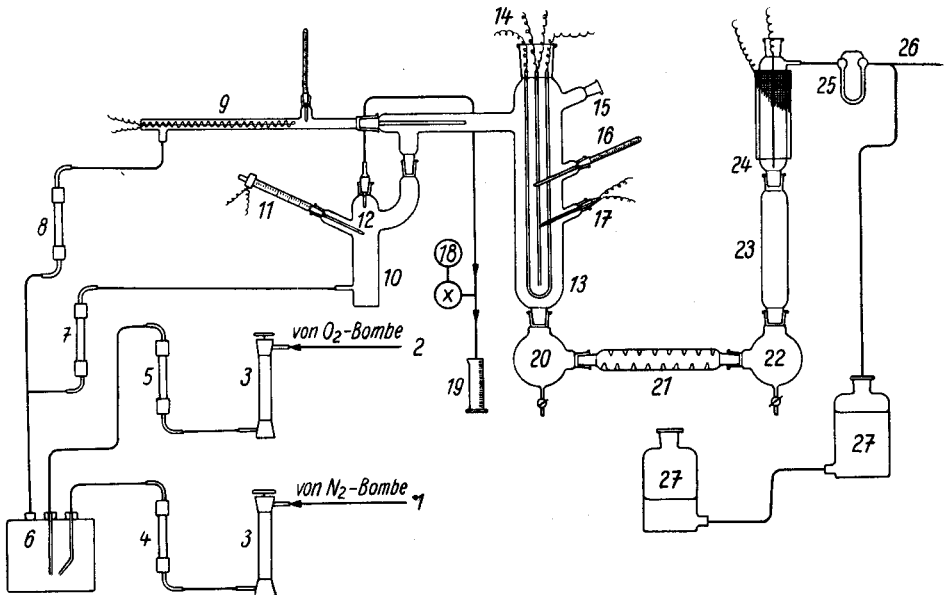


Abb. 1. Versuchsanordnung

7) P. W. SHERWOOD, *Petrol. Refiner* **32**, 113 (März 1953).

8) SHREWE u. a., *Ind. Engng. Chem.* **35**, 279 (1943).

9) M. M. MARISIO, *J. Amer. chem. Soc.* **62**, 2313 (1940).

Darin bedeuten:

- | | |
|------------------------------------|--|
| 1. Stickstoffbombe | 14. Innenheizung |
| 2. Sauerstoffbombe | 15. Füllstutzen |
| 3. Trockentürme (NaOH) | 16. Stickstoffthermometer |
| 4. Rotameter für N ₂ | 17. Thermoelement |
| 5. Rotameter für O ₂ | 18. Einspritzpumpe |
| 6. Mischgefäß | 19. Meßzylinder |
| 7. Rotameter für Primärluftstrom | 20. Auffanggefäß |
| 8. Rotameter für Sekundärluftstrom | 21. Abscheidungskolonne |
| 9. Vorerhitzer | 22. Auffanggefäß für flüssige Oxydationsprodukte |
| 10. Verdampfer | 23. Kühler |
| 11. Kontaktthermometer | 24. EGR |
| 12. Einspritzkapillare | 25. Strömungsmesser |
| 13. Kontaktofen | 26. Abgasleitung |
| | 27. Gasometer |

Nachdem man den Luftstrom eingestellt hat, wird der Vorerhitzer (9), der Kontaktofen (13) und der Verdampfer (10) auf die jeweilige Versuchstemperatur aufgeheizt. Mit Beginn der Xyloleinspritzung wird der Funkeninduktor zur EGR (24) eingestellt. Das Gasometer schließt man an die Abgasleitung und regelt die Gasverzweigung. Nach Beendigung jedes Versuches wird der Kontaktofen 10 Minuten kaltgeblasen.

Die bei der Oxydation entstandene Phthalsäure wird durch Titration mit $n/2$ NaOH gegen Phenolphthalein, *o*-Toluyaldehyd mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin¹⁰⁾ bestimmt. Das durch die Oxydation entstandene Wasser wird volumetrisch gemessen und das im Abgas vorhandene Kohlendioxyd mit dem Orsat erfaßt.

Die qualitative Trennung von Phthalsäure und *o*-Toluylsäure wird papierchromatographisch erreicht (Elphor-Papier 2442). Die Säuren gibt man als Ammoniumsalze auf den Startpunkt und läßt sie mit NH₃ (1,4*n*)/Butanol (18,45:73,8) laufen. Nachdem die Lösungsmittelfront 15 cm gestiegen ist, wird 5 Minuten bei 105° C getrocknet. Die Entwicklung des Chromatogramms wird mit Bromphenolblau/Zitronensäure durchgeführt. Als R_F-Wert ergab sich für Phthalsäure 0,04, für *o*-Toluylsäure 0,46.

Die quantitative Trennung und Bestimmung wird durch Säulenverteilungschromatographie erzielt, wobei an Silicagel B (Wolfen) der Korngröße 0,1—0,2 mm die beste Trennung erfolgt. *o*-Toluylsäure wird mit Butanol/Chloroform (10:90) eluiert, während Phthalsäure erst mit Butanol/Chloroform (50:50) desorbiert wird. Bei Testbestimmungen wurde von der eingewogenen Phthalsäure 100%, Benzoesäure 103,5% und *o*-Toluylsäure 100,8% zurücktitriert. In Abb. 2 ist das Verteilungschromatogramm eines Phthalsäure/Benzoesäuregemisches gegeben.

Nach Angaben von VOIGT¹¹⁾ und eigenen Vorversuchen eignete sich als bestes Trägermaterial für V₂O₅ zur Herstellung von Oxydationskontakten gesinterte Kieselsäure. Auf Bimsstein, Tonscherben oder Silicagel

¹⁰⁾ Methoden der organischen Chemie, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1953, Bd. 2, S. 487.

¹¹⁾ W. Voigt, Privatmitteilung.

aufgezogene Kontakte zeigen keine so große Oxydationsaktivität. Der Träger wird im Backenbrecher gebrochen und die Fraktion (5 mm Durchmesser) abgeseibt. Da der Träger für Oxydationskontakte vollständig eisenfrei sein muß¹²⁾, wird er mit über Phosphorsäure destillierter Salzsäure ausgekocht. Zur Erhöhung der Vanadinkonzentration auf dem

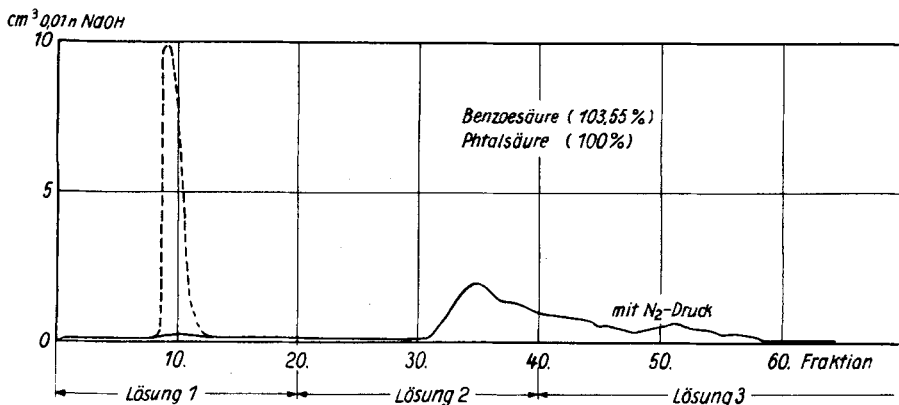


Abb. 2. Verteilungschromatogramm

Säule: $48 \times 1,5$ cm

10 g Silicagel B Wolfen 0,1–0,2 mm \varnothing

60% H_2O

40 cm³ $CHCl_3$

1. Lösung: Butanol/Chloroform = 10:90

2. Lösung: Butanol/Chloroform = 30:70

3. Lösung: Butanol/Chloroform = 50:50

Träger wird V_2O_5 mit SO_2 oder Oxalsäure zu V_2O_4 reduziert. Die Löslichkeit des V_2O_4 in Wasser ist bekanntlich größer als die des V_2O_5 . Die für die Oxydationsversuche verwendeten Kontakte hatten eine Vanadin-oxykonzentration von 8%, 10% und 12%. Als Promotor wurde Silber in einer Konzentration von 0,2% zugegeben.

Aus den angegebenen Versuchswerten geht hervor, daß die Phthalsäureausbeute stets bei dem Luft-Xylolverhältnis 23:1 (7facher theoretischer Sauerstoffüberschuß) am größten und dem Vanadinhalt des Kontaktes proportional ist. Der Xylolpartialdruck und dementsprechend die Verweilzeit wird mit Erhöhung des Luftüberschusses herabgesetzt.

Die o-Toluylaldehydbildung sinkt mit steigender Oxydationstemperatur, was sich aus der Tatsache erklärt, daß o-Toluylaldehyd ein Primäroxydationsprodukt ist. Im Einklang mit der Phthalsäurebildung sinkt der o-Toluylaldehydgehalt mit sinkendem Vanadinhalt des Kontaktes.

¹²⁾ P. W. SHERWOOD, l. c.

Tabelle 1

Ergebnisse, erhalten durch Luftoxydation von o-Xylol
(Die Ausbeuten (in Gew.-%) beziehen sich auf umgesetztes o-Xylol)

Temp. (°C)	Luft-Xylol- Verhältnis	Gesamt- umsatz (Gew.-%)	Phthalsäure (Gew.-%)	o-Toluy- aldehyd (Gew.-%)	CO ₂ (Vol.-%)	H ₂ O (Gew.-%)
Kontakt: FF, 8% V ₂ O ₅ + 0,2% Ag						
400	9:1	30	6,3	3,0	0,5	18,9
450		65	19,1	2,8	4,1	22,1
500		85	32,7	1,5	4,8	20,1
550		90	31,2	1,3	7,3	37,9
400	15:1	40	9,3	2,3	0,3	14,2
450		100	32,8	1,8	3,3	11,4
500		100	53,0	0,7	5,0	5,7
550		100	51,6	0,6	10,0	17,0
400	23:1	30	7,3	1,9	0,34	9,2
450		95	33,0	1,2	2,3	5,9
500		100	65,1	0,3	5,0	28,5
550		100	58,0	0,4	4,8	39,9
Kontakt: FF, 10% V ₂ O ₅ + 0,2% Ag						
400	9:1	40	32,3	3,2	7,5	28,4
450		70	41,2	2,4	11,4	56,4
500		90	39,3	1,6	9,5	44,3
550		100	34,0	1,3	15,2	79,7
400	15:1	50	8,0	2,9	0,5	11,4
450		95	60,1	1,2	6,0	29,9
500		100	51,3	0,5	5,6	17,0
550		100	48,5	0,6	6,3	22,8
400	23:1	40	10,3	2,1	0,22	14,2
450		90	50,6	1,7	2,5	12,6
500		100	70,1	0,3	1,8	11,3
550		100	75,2	0,1	3,2	22,7
Kontakt: FF, 12% V ₂ O ₅ + 0,2% Ag						
400	9:1	30	4,0	3,9	0,3	18,9
450		65	22,0	3,1	4,5	8,8
500		90	40,0	1,5	6,3	25,3
550		80	38,0	2,1	9,8	49,7
400	15:1	50	12,5	3,8	2,5	22,8
450		100	56,5	2,1	8,4	51,2
500		100	66,6	0,5	7,0	39,9
550		100	55,0	1,2	5,9	28,5
400	23:1	30	9,6	3,2	0,5	19,4
450		80	51,0	2,8	2,5	21,3
500		100	69,9	0,7	2,1	28,4
550		100	80,0	0,6	5,6	39,9

Tabelle 2
Verweilzeiten von o-Xylol am Kontakt

Luft-Xylol-Verhältnis	9:1				15:1				23:1			
Temp. (°C)	400	450	500	550	400	450	500	550	400	450	500	550
t (sec)	1,72	1,53	1,38	1,25	1,06	0,93	0,84	0,76	0,71	0,63	0,57	0,51

Aus der Tab. 1 und Abb. 3 ist ersichtlich, daß der Gesamtumsatz des eingesetzten o-Xylol der Oxydationstemperatur direkt und der Volumengeschwindigkeit umgekehrt proportional ist.

Wie früher gezeigt wurde¹³⁾, verläuft die Oxydation von o-Xylol in flüssiger Phase nur bis zur o-Toluylsäure. Es ist unter den beschriebenen Versuchsbedingungen nicht möglich, die Oxydation bis zur Phthalsäure durchzuführen.

Bei katalytischen Vorgängen über fest angeordneten Kontakten ist die katalytische Wirkung von der Makro- und Mikrostruktur des Kontaktes bzw. des Trägers abhängig. Man unterscheidet nach GREBER¹⁴⁾ in einem porösen System zwischen:

$$V_K, V_Z, V_0 \text{ und } V_{B1},$$

denen die Bedeutung V_K = äußeres Kornvolumen, V_0 = Volumen der kompakten Substanz, V_Z = zugängliches Porenvolumen und V_{B1} = Volumen der unzugänglichen Poren zukommt. Die Größen sind durch die Beziehung:

$$V_K = V_0 + V_{B1} + V_Z$$

miteinander verbunden.

Beim Vergleich poröser Systeme setzt man $V_K = 100$ und berechnet die übrigen experimentell ermittelten Größen in prozentualen Anteilen.

V_K wird pyknometrisch nach der Quecksilberverdrängungsmethode bestimmt. Zur Ermittlung von V_0 wird auf die gepulverte, im Hochvakuum entgaste Probe Benzol aufdestilliert und mengenmäßig bestimmt. V_Z kann dann nach der gegebenen Beziehung berechnet werden.

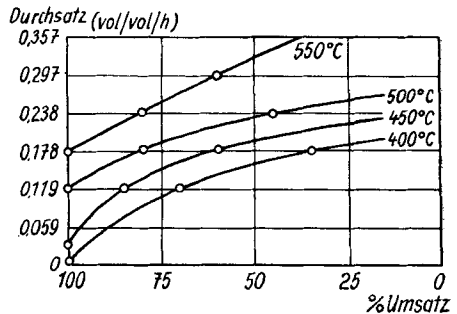


Abb. 3. Abhängigkeit des Umsatzes vom Durchsatz

¹³⁾ H. G. KÖNNECKE u. H. KNOPEL, J. prakt. Chem. (4) 4, 212 (1957).

¹⁴⁾ W. GREBER, J. prakt. Chem. (4) 1, 98 (1955).

Tabelle 3
Verteilung der differenzierten Volumina in porösen Kontakten
(in %, bezogen auf $V_K = 100\%$)

Kontakt	V_K		V_0		V_Z	
	cm ³ /g	%	cm ³ /g	%	cm ³ /g	%
FF	0,6385	100	0,4004	63,0	0,2381	37,0
A	0,5503	100	0,4459	81,1	0,1033	18,9

Bei der heterogenen Katalyse spielt die Geschwindigkeit des An- und Abtransportes der Reaktionsprodukte eine große Rolle¹⁵⁾. Der Transport der Reaktionsteilnehmer ist von der Porenverteilung und der Porenfeinheit abhängig. Man unterscheidet in porösen Systemen das zugängliche Volumen (V_Z) in dem Mikro- (Mi) und dem Makroporenvolumen (Ma).

$$V_Z = Mi + Ma.$$

Die Bestimmung der Mikroporen wird nach der Methode von KUBELKA¹⁶⁾ durchgeführt, die auf dem Prinzip der Kapillarkondensation beruht. Die Berechnung der absoluten Oberfläche sowie der differentiellen Porenverteilung geschieht nach der BET-Gleichung¹⁷⁾. Diese Methode läßt sich bei porösen Systemen anwenden, die eine Kapillarkondensation zeigen und demnach eine Oberfläche von mindest 2m²/g haben. Diese Voraussetzung traf nur für einen Vanadinvergleichskontakt zu, der zur technischen Naphthalinoxidation verwendet wird und eine Oberfläche von 33,8m²/g besitzt. Er zeigte für die Xyloloxidation eine geringe katalytische Wirksamkeit. Die beiden Trägersubstanzen, in der Arbeit als FF und A bezeichnet, zeigen keine Kapillarkondensation und demnach auch kein Mikroporenvolumen. Für sie gilt $V_Z = Ma$ (s. Tab. 3).

Um Rückschlüsse auf die Strömungsgeschwindigkeit der Reaktionsprodukte ziehen zu können, muß man die Größe bzw. den mittleren Radius der Makroporen kennen. Die Strömung im Makroporensystem setzt sich aus laminarer und molekularer Strömung zusammen¹⁸⁾. Die laminare Strömung gehorcht dem HAGEN-POISEUILLESchen Gesetz, während für die molekulare Strömung nach KNUDSEN

$$\frac{\eta_K}{A_p} = \frac{4}{3} \sqrt{2\pi} \cdot \frac{r^3 N}{1 \sqrt{M \cdot R \cdot T}} \quad [\text{mol sec}^{-1} \Delta p^{-1}] \quad \text{gilt.}$$

¹⁵⁾ H. ULICH, Lehrbuch der physik. Chemie, Steinkopff, Dresden und Leipzig 1940, S. 229.

¹⁶⁾ P. KUBELKA, Kolloid-Z. **55**, 129 (1931).

¹⁷⁾ S. UNGER, Wiss. Z. Univ. Rostock, Reihe Mathem./Naturwiss. **2**, 81 (1953).

¹⁸⁾ ADMUZI, Bull. chem. Soc. Japan **12**, 304 (1937); G. LOCHMANN, Angew. Chem. **53**, 503 (1940).

Durch Kombination der Gleichungen von HAGEN-POISEUILLE und KNUDSEN erhält man unter Berücksichtigung der mittleren Molekulargeschwindigkeit für die Größe der mittleren Porenradien¹⁹⁾:

$$\bar{r} = \frac{16}{3} \eta \cdot W \frac{1}{p} \frac{n_P}{n_K}$$

Bei höheren mittleren Drucken herrscht in dem Porensystem beim Durchströmen von Gas die POISEUILLESche, bei niederen Drucken die KNUDSENSche Strömung. Die Ermittlung der Anteile des Mengestromes, d. h. des Verhältnisses n_P/n_K (n_P = POISEUILLESche Strömung, n_K = KNUDSENSche Strömung) geschieht durch die Messung der zeitlichen Abnahme von Druckdifferenzen zweier Vorratsgefäße, die miteinander durch eine Pille des zu vermessenden porösen Systems verbunden sind. Durch Variation des mittleren Druckes zwischen 10 und 300 Torr lassen sich die Anteile laminarer und molekularer Strömung bestimmen²⁰⁾.

Tabelle 4
Makroporenradien und Oberflächen der Oxydationskontakte

Kontakt	Makroporen (μ)	Oberfläche (cm ² /g)
FF	40,25; 38,20; 38,20	160,6
A	25,0; 25,48; 19,53	139,4

Für die zu den Oxydationsversuchen verwendeten Kontakte wurden folgende Makroporenradien und Oberflächen pro Gewichtseinheit gefunden.

Zusammenfassung

Auf Grund von Texturuntersuchungen poröser Kontakte wird festgestellt, daß der mittlere Porenradius ausschlaggebend für die katalytische Wirksamkeit ist. Für die Oxydationsversuche von o-Xylol in der Dampfphase zur Phthalsäure wurden Vanadinkontakte mit 8, 10 und 12% V₂O₅ und einem mittleren Porenradius von 20 μ und 40 μ eingesetzt, wobei sich ergab, daß bei gleichen Versuchsbedingungen die größte Phthalsäureausbeute erhalten wird, wenn der Kontakt mit 40 μ Porenradius 12% V₂O₅ enthält. Bei gleichem Kontakt ist der Umsatz des eingesetzten o-Xylol der Oxydationstemperatur und dem Sauerstoffüberschuß direkt, der Verweilzeit umgekehrt proportional, wobei sich als günstigste Versuchsbedingungen 550° C und 7facher theoretischer Sauerstoffüberschuß ergaben.

¹⁹⁾ H. KNOPEL, Diplomarbeit, Universität Leipzig 1956.

²⁰⁾ W. GREBER, J. prakt. Chem. (4) **3**, 162 (1956).

Leipzig, Institut für organisch-chemische Industrie.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. November 1956.