

Kinetik- und Katalysatorstudien bei der Phthalsäureanhydrid-Herstellung*

Von PETER POLLAK**

Professor August Guyer gewidmet

Summary

After fifty years of evolution of the phthalic anhydride process modern plants basically differ only in the type of reactor (fluid or fixed bed). The yields are still not more than about

2/3 of the theoretical value. By optimizing a three component vanadiumoxide catalyst the yield from *o*-xylene could be improved to nearly 70% of the theory.

In kinetic experiments, *o*-toluic acid, phthalide, phthalic anhydride, benzoic acid and maleic anhydride were fed to a pilot plant reactor. The yields of phthalic anhydride increase in the sequence *o*-xylene, *o*-toluic acid, phthalide. Benzoic and maleic acid are formed as decomposition products of phthalic anhydride. This confirms the hypothesis that the *o*-xylene oxidation is basically a consecutive reaction.

* Eingegangen am 31. März 1967.

** Gegenwärtige Adresse des Autors: Via S. Franscini 4, 6600 Muralto (Schweiz).

Wandtemperatur der Katalyserohre auf wenige Grad genau thermostatiert werden. Beim Niedertemperatur-Festbett oder «Deutschen» Verfahren ist der – von unten nach oben durchströmte – Reaktor prinzipiell gleich aufgebaut, die Abführung der Reaktionswärme geschieht jedoch durch eine mittels Spezialpumpe umgewälzte Salzsäuremelze. Während moderne Festbetтанlagen für *o*-Xylol und Naphthalin kompatibel sind, benötigt der dritte Reaktortyp, *i. e.* der Wirbelschichtreaktor, schwefelarmes «Petro»-Naphthalin. Bei den Wirbelschichtreaktoren kann die Reaktionswärme leichter abgeführt werden, so daß große Einheitsleistungen⁵ möglich sind, hingegen war es schwierig, Filter zu finden, die verhindern, daß der Katalysator aus dem Reaktor getragen wird.

Tabelle 1. Phthalsäureanhydrid-Kapazitäten 1966⁶

Gebiet	PSA-Kapazität in Tonnen, nach Rohstoffen		
	<i>o</i> -Xylol	Naphthalin	«Petro»-Naphthalin
Westeuropa	261 000	231 000	492 000
Osteuropa	34 000	62 300	96 300
UDSSR			40 000 (?)
USA und Kanada	104 800	127 000	338 400
Südamerika	3 000	19 200	22 200
Asien und Afrika	72 700	79 500	152 200
Australien			10 500
Welt			1 151 600

Die Katalysatoren sind allgemein vom «Film auf Träger»-Typ, mit Vanadiumpentoxid als katalytisch wirksamster Komponente. Je nach Reaktionstemperatur – 360 bis 380° beim Niedertemperatur- und Wirbelschicht-, 450 bis 475°C beim Hochtemperaturverfahren – werden außerdem Desaktivatoren zugesetzt. Da die PSA-Anlagen stets auf Überoxydation gefahren werden, soll damit die Totalverbrennung zurückgedrängt werden.

Bedeutet der Umstand, daß heute auch bei neuen Phthalsäureanhydrid-Anlagen verschiedene Reaktortypen gewählt werden, nicht, daß ein überragendes Verfahren noch nicht besteht (vgl. Tabelle 2)? Vielleicht ist

das Verfahren der Zukunft die Oxydation in flüssiger Phase⁷. Die Reaktionstemperatur von nur 150°C ermöglicht eine spezifischere Oxydation, so daß die Ausbeuten von 95 bis 100 Gew.-% bei den gegenwärtigen Verfahren auf etwa 120 bis 130 Gew.-% gesteigert werden können. Der praktischen Realisation der Flüssigphase-Oxydation stehen heute noch Schwierigkeiten bei der Abtrennung von PSA und der restlosen Rückgewinnung des Lösungsmittels aus der Reaktorabluft entgegen.

1.2. Verwendung

Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, wird der Hauptteil der heutigen PSA-Erzeugung zu Weichmachern für Kunststoffe weiterverarbeitet. Der wichtigste Einzelverbrau-

Tabelle 3. Verwendung von Phthalsäureanhydrid

Verwendungszweck	Prozentualer Anteil	
	Europa	USA
Weichmacher, z. B. Dioctylphthalat-Weichmacher für PVC	40	40
Alkydharze, z. B. Lacke für Automobile	35	25
Polyester, z. B. ungesättigte Polyester	15	30
Verschiedene, z. B. Chemikalien (Anthrachinon, Terephthalsäure)	10	5

cher ist Polyvinylchlorid, das im Mittel etwa 40% Dioctylphthalat-Weichmacher enthält. Der einst dominierende Verwendungszweck, *i. e.* die Farbstoffe, vor allem synthetischer Indigo, hat heute praktisch keine Bedeutung mehr. Die größte Wachstumsrate wird bei den glasfaserverstärkten Polyestern erwartet, die sich in der Bau-, Fahrzeug- und Verpackungsindustrie (Dächer, Boote, Container usw.) zunehmender Beliebtheit erfreuen. Wenn es gelingt, das umständliche Handauflegeverfahren der Verformung zu mechanisieren, dürften glasfaserverstärkte Polyester zum wichtigsten PSA-Verbraucher aufrücken.

Tabelle 2. Repräsentative Phthalsäureanhydrid-Anlagen

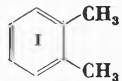
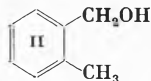
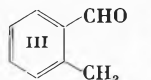
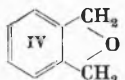
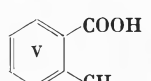
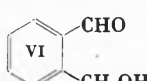
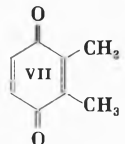
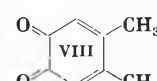
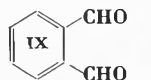
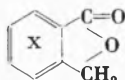
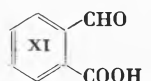
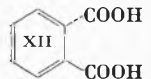
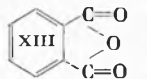
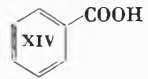
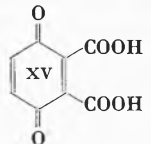
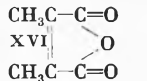
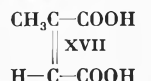
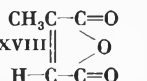
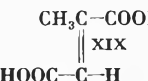
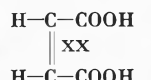
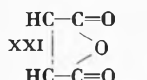
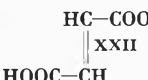
Standort	Konstruktionsfirma	Exploitationsfirma	Reaktor	Rohstoff	Kapazität 1967
Arecibo (Puerto Rico)	Chemische Fabrik Heyden	Puerto Rico Chem.	Tieftemperatur-Festbett	<i>o</i> -Xylol	45 000 t
Bergamo (Italien)	Krebskosmo	Fitalital	Hochtemperatur-Festbett	<i>o</i> -Xylol	40 000 t
Chocolate Bayou (USA)	Scientific Design	Monsanto	Hochtemperatur-Festbett	<i>o</i> -Xylol/Naphthalin	34 000 t
Institute (W.V.A., USA)	Sherwin-Williams	Union Carbide	Wirbelschicht	«Petro»-Naphthalin	33 000 t
Frankford (USA)	Allied Chem.		Hochtemperatur-Festbett	Naphthalin	36 000 t

⁵ N. P. CHOPEY, *Chem. Eng.* 1962 (Januar) 104.

⁶ *Chem. Ind. XVIII* (März 1966) 106, (August) 475, (Dezember) 746.

⁷ F. P. 1 441 453, *PROGIL* (1965).

Tabelle 4. Die wichtigsten primären Oxydationsprodukte von *o*-Xylol⁸

Sauerstoffverbrauch	Oxydationsgrad	Summenformel	Strukturformel	Formel	Bezeichnung (identifizierte Produkte sind kursiv gedruckt)	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Wärmetönung kcal/Mol	Pro O-Atom freigesetzte Wärme	
1 O	Unteroxydierte Produkte	C ₈ H ₁₀		I	<i>o</i> -Xylol	-29	144			
		C ₈ H ₁₀ O		II	<i>o</i> -Toluyllalkohol	34	219	56,7	56,7	
		C ₈ H ₈ O		III	<i>o</i> -Toluyllaldehyd		196	109,0	54,5	
				IV	Phthalan		192			
		C ₈ H ₈ O ₂		V	<i>o</i> -Toluylsäure	108		162,8	54,3	
				VI	<i>o</i> -(Hydroxymethyl-)benzaldehyd	120				
				VII	2,3-Dimethyl-1,4-benzochinon	55				
				VIII	4,5-Dimethyl-1,2-benzochinon	102				
		C ₈ H ₆ O ₂		IX	Phthalaldehyd	56				
				X	Phthalid	73	290	207,7	51,9	
		C ₈ H ₆ O ₃		XI	<i>o</i> -Formyl-benzoesäure	96				
6 O	Überoxydierte Produkte	C ₈ H ₆ O ₄		XII	Phthalsäure	206		320,8	53,5	
		C ₈ H ₄ O ₃		XIII	Phthalsäureanhydrid	131	285	308,3	51,4	
		C ₇ H ₆ O ₂		XIV	Benzoessäure	122	249	320,6	53,4	
		C ₈ H ₄ O ₆		XV	1,4-Benzochinon-2,3-dicarbonsäure					
		C ₆ H ₆ O ₃		XVI	Dimethyl-maleinsäure-anhydrid	96	223			
		C ₅ H ₆ O ₄		XVII	Citraconsäure	91				
		C ₅ H ₄ O ₃		XVIII	Citraconsäureanhydrid	7	213			
		C ₅ H ₆ O ₄		XIX	Mesaconsäure	202	250			
		C ₄ H ₄ O ₄		XX	Maleinsäure	130	135	757,8	50,5	
		C ₄ H ₂ O ₃		XXI	Maleinsäureanhydrid	53	202			
21 O		C ₄ H ₄ O ₄		XXII	Fumarsäure	287				
		CO ₂ H ₂ O		XXIII XXIV	Kohlendioxid (gasförmig) Wasser			1091,7	52,0	

⁸ Vgl. auch J. A. ALLEN, *Chem. & Ind.* 1963 (Juli) 1225.

1.3. Theoretische Aspekte der Phthalsäureanhydrid-Herstellung

Die Kenntnisse über den Mechanismus der *o*-Xylol-Oxydation haben mit der industriellen Entwicklung nicht Schritt halten können. Die Erforschung der Kinetik der PSA-Synthese ist durch folgende Gegebenheiten erschwert:

- Das Auftreten vieler Zwischen- und Folgeprodukte (vgl. Tabelle 4).
- Der nicht-isotherme Temperaturverlauf im Reaktor. Einerseits ist die Oxydation stark exotherm, andererseits sind die Bedingungen für die Wärmeleitung (im besonderen bei den Festbettverfahren) ungünstig. Trotz guter äußerer Wärmeabführung ist deshalb der Gesamtwärmeübergang schlecht, und es bilden sich starke Temperaturgradienten aus.
- Der große Luftüberschuß bei der Oxydation. Bei einem *o*-Xylol/Luft-Verhältnis von 1 : 26 nehmen die Oxydationsprodukte nur mit etwa 2% am Volumen des Reaktionsgemisches teil, was schwierige analytische Probleme aufwirft.
- Die Übertragung des Luft- bzw. Katalysatorsauerstoffs auf die ad- bzw. chemisorbierten *o*-Xylol-Moleküle ist diffusionsabhängig.

Eine augenfällige Konsequenz dieser Situation ist die Ausbeute, die bei den heutigen PSA-Verfahren bezüglich des Rohstoffs *o*-Xylol nur etwa 2/3 der Theorie beträgt. 30% des eingesetzten *o*-Xylols oder 20% des Naphthalins verbrennen zu Kohlendioxid und Wasser. PSA-Anlagen sind deshalb auch schon – nicht ganz zu Unrecht – als Dampferzeugungsanlagen bezeichnet worden.

Die nachstehend beschriebenen Arbeiten wurden aus der Notwendigkeit durchgeführt, allgemein die Kenntnisse über den Mechanismus der *o*-Xylol-Oxydation zu erweitern und speziell die Ausbeute bei der technischen PSA-Synthese zu verbessern.

2. Versuche

2.1. Aufgabenstellung

Die 24 wichtigsten primären Oxydationsprodukte des *o*-Xylols sind in Tabelle 4 nach steigendem Oxydationsgrad klassiert. Wie aus den letzten beiden Kolonnen ersichtlich ist, ist die je aufgenommene Sauerstoffatom freiwerdende Wärme – soweit bekannt – für alle *o*-Xylol-Oxydationsprodukte mit etwa 52 kcal/Mol praktisch gleich groß. Von seiten der Wärmetönung ist also keine Differenzierung der Oxydationsprodukte feststellbar.

In einem typischen PSA-Reaktor reagieren von 100 g *o*-Xylol 66 g zu PSA, 33 g zu über- und 0,9 g zu unteroxydierten Reaktionsprodukten (vgl. Tabelle 5). Die Optimalisierung des PSA-Verfahrens stellt somit kein Aktivitäts-, sondern in erster Linie ein Selektivitätsproblem dar.

Es stellt sich damit die Frage, wo in der Reihe der Zwischenprodukte die Reaktion nach Konkurrenzprodukten ausbricht und wie die Oxydation beim PSA, das selbst nur eine Zwischenstufe in der Oxydationsfolge darstellt, aufgehalten werden kann. Um in diesem Sinn

Tabelle 5. Zusammensetzung der *o*-Xylol-Oxydationsprodukte

Produkt	MG	Smp.	Gehalt aus Gaschromatogramm	Gehalt aus Gaschromatogramm und Gewichtsbilanz
<i>o</i> -Xylol	106,2	–	–	–
<i>o</i> -Toluylsäure	136,1	104 °C	0,20 Mol-%	0,17 Mol-%
Phthalid	134,1	73 °C	0,90 Mol-%	0,76 Mol-%
Phthalsäureanhydrid	148,1	130,6 °C	83,00 Mol-%	66,00 Mol-%
Benzoesäure	122,1	122 °C	7,1 Mol-%	5,86 Mol-%
Maleinsäureanhydrid	98,1	53 °C	8,8 Mol-%	7,0 Mol-%
Kohlenmonoxid	28,0	–	–	6,01 Mol-%
Kohlendioxid	44,0	–	–	14,20 Mol-%

Tabelle 6. Technische Daten der Versuchsanlage

Anlage	Rohrdimension des Reaktors	19 × 19 × 1140 mm
	Kühlmedium	Quecksilber
	Dosierpumpe (D.C.T.-Micropump)	17,5–175 cm³/h
	Thermostatierung, Sättiger	50–200 °C
	„ Sublimationskammer	60 °C
Betriebsgrößen	Luftdurchsatz	1550 NTP-Liter/h
	Temperatur des Quecksilbers	395–440 °C
	Temperatur des Hotspot	457–532 °C
	Versuchsdauer, Kinetik	8 h
	„ Katalysatoroptimalisierung	5 + 30 Tage
Katalysator	Träger (poröser Korund)	1000 Teile
	Vanadiumpentoxid	100 Teile
	Promotor	0–30 Teile
	Desaktivator	0–8 Teile
	Einfüllvolumen und -menge	275 cm³, etwa 470 g
	Druckabfall in der Schicht	0,3–0,5 at
	Verweilzeit (450 °C, 0,4 at)	0,2 sec
	Spezifische Oberfläche (BET)	etwa 1,25 m²/g
	Porenvolumen (Druckporosimeter)	0,07 cm³/g

vgl. Tabelle 7

Katalysator 12

Einblick in das Reaktionsgeschehen zu erhalten, wurden in einem Versuchsreaktor neben *o*-Xylol auch wichtige Oxydationsprodukte unter den üblichen Bedingungen der PSA-Synthese zugeführt, mit dem Ziel, die selektivitätsbestimmende Stufe des Reaktionsmechanismus zu finden. Da aus der Temperaturverteilungskurve im PSA-Reaktor nur sehr schwer eine mittlere Reaktionstemperatur abgeleitet werden kann, wurden die Versuche – um trotzdem Vergleichsmöglichkeiten zu schaffen – bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Parallel dazu wurde bei den Versuchen mit *o*-Xylol eine Katalysatorzusammensetzung im Hinblick auf die Ausbeute optimallisiert.

2.2. Durchführung der Versuche

Apparatur: Die technischen Daten der verwendeten Apparatur sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Der Reaktor bestand aus einem Rohr eines industriellen Festbett-Rohrbündelreaktors (vgl. Abb. 2), womit das Problem der Übertragung der Versuchsergebnisse auf die industrielle Anlage weitgehend gelöst war.

Um die Lebensdauer des Katalysators zu erhöhen, wurde der Reaktor während der Versuchspausen stets bei 300 bis 350°C gehalten. Kontrollversuche mit *o*-Xylol wur-

den zwischen die Versuchsreihen mit Oxydationsprodukten eingeschaltet. Pro Versuch wurden etwa 500 g Rohprodukt eingesetzt.

Analyse: Von den Oxydationsprodukten des *o*-Xylols können PSA und teilweise Benzoesäure wegen der leichten Sublimierbarkeit aus der Reaktorabluft direkt in fester Form abgeschieden und gravimetrisch bestimmt werden. Maleinsäureanhydrid wird in Wasser, und Kohlenmonoxid und -dioxid (ersteres nach Oxydation an Kupferspänen bei Rotglut) in konzentrierter Kalilauge absorbiert. In den Lösungen werden die Gehalte titrimetrisch bestimmt.

Wenn in einem Versuch *a* Mol PSA, *b* Mol MSA und *c* Mol (CO + CO₂) gebildet werden, so kann die Ausbeute an PSA aufgrund der C-Atom-Bilanz nach der Formel

$$\text{Mol-\% PSA} = \frac{8a}{8a + 9b + c}$$

berechnet werden.

Zur Erfassung der übrigen Reaktionsprodukte > C₄ wurde ein Nebenstrom von etwa 100 Liter/h der Reaktorabgase (vgl. Abb. 2) durch einen mit *n*-Butanol gefüllten Absorber mit Rückflußkühler und nachgeschaltetem Rotameter geleitet. Durch zweistündiges Kochen im

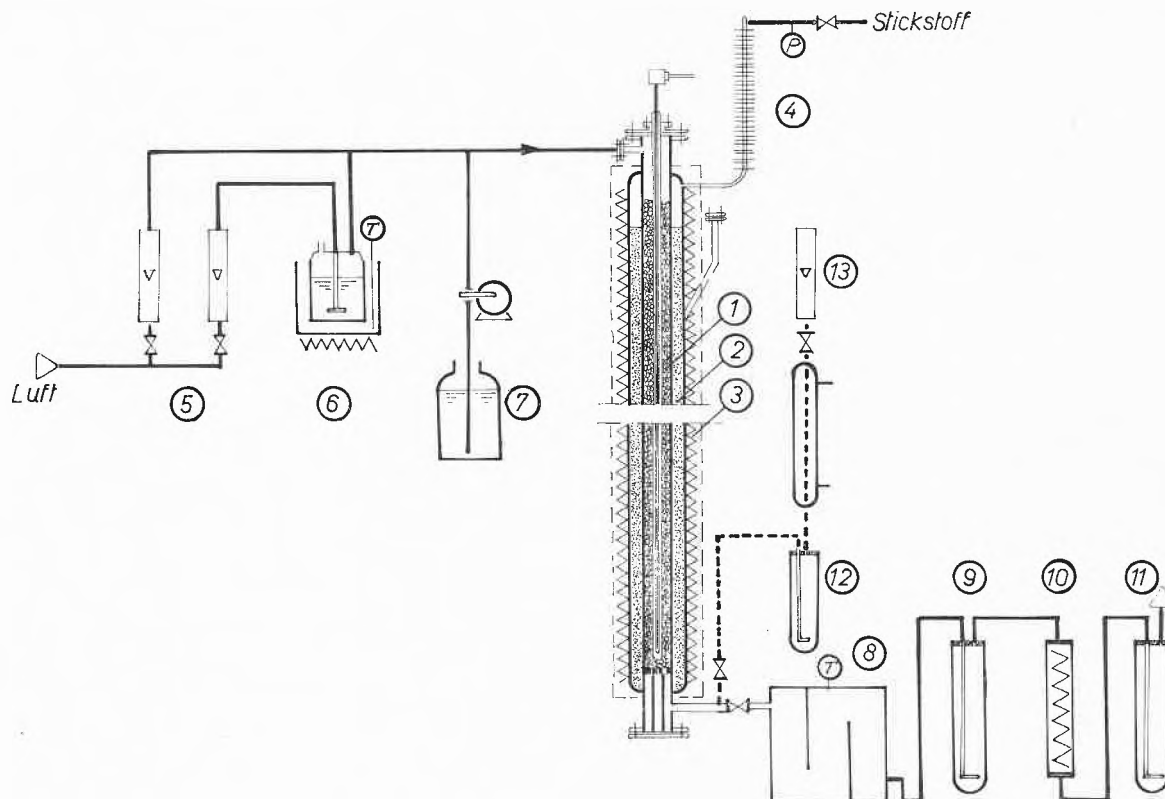


Abb. 2. Versuchsanlage. Der mit dem luftgekühlten Kondensator (4) verbundene Doppelmantel (2) des Katalysatorrohrs (1) ist mit Quecksilber gefüllt, das durch die elektrische Widerstandsheizung (3) am Rückfluß gehalten wird. Durch Variation des Stickstoffdrucks kann die Temperatur zwischen 395 und 450°C thermostatiert werden. *o*-Xylol wird aus dem Vorratsbehälter (7) mit einer Dosierpumpe gefördert, während die bei Raumtemperatur festen Zwischenprodukte im Sättiger (6) geschmolzen und mit einem Sekundärluftstrom (5) vergast werden. Das Abscheidesystem besteht aus einer Sublimationskammer (8) für PSA, einer Waschkolonne (9) für MSA, einem CO → CO₂-Konverter (10) und einer Absorptionskolonne für Kohlendioxid (11) im Hauptstrom und einem Absorber für Reaktionsprodukte über C₄ (12) mit nachgeschaltetem Rotameter (13) im Nebenstrom

Tabelle 7. Katalysatoroptimalisierung

Katalysator Nr.	Träger Teile	V ₂ O ₅ Teile	Promotor Teile	Des- aktivator	Dauer Tage	ΔT °C	Roh-PSA Gew.-%	Titer % PSA	Rein-PSA Gew.-%
1	1000	100			30	70	86,64	98,08	84,98
2	1000	100		2	30	50	80,22	92,96	74,57
3	1000	100		4	21	44	74,11	90,28	66,91
4	1000	100	2,5		30	92	85,17	99,32	84,59
5	1000	100	2,5	2	30	37	86,85	93,96	81,60
6	1000	100	2,5	4	30	13	88,52	94,06	83,35
7	1000	100	10		30	71	92,63	98,56	91,29
8	1000	100	10	2	30	47	94,51	96,94	91,62
9	1000	100	10	4	30		93,07	96,55	89,86
10	1000	100	20		26	152	77,80	99,57	77,48
11	1000	100	20	2	25	87	94,05	99,55	93,62
12	1000	100	20	4	30	69	97,15	98,77	95,94
13	1000	100	15	4	33	61	94,84	99,19	94,07
14	1000	100	20	4	30	77	96,72	99,51	96,23
15	1000	100	25	4	22	62	94,22	99,32	93,60
16	1000	100	17,5	6	28	54	93,25	98,33	91,70
17	1000	100	22,5	6	29	49	93,80	99,14	93,00
18	1000	100	27,5	6	29	48	95,28	98,94	94,27
19	1000	100	20	8	19	57	94,13	97,86	92,12
20	1000	100	25	8	34	48	92,46	96,46	89,19
21	1000	100	30	8	34	50	94,11	98,27	92,49

Markusson-Apparat unter Zugabe von wenig Schwefelsäure wurden die Carbonsäuren verestert, und das Gemisch konnte gaschromatographiert werden⁹.

Die Zusammensetzung der Permanentgase, die 98 Vol.-% des Reaktionsgemisches einnehmen, verändert sich beim Durchgang durch den Reaktor nur sehr wenig: Bei einer PSA-Ausbeute von 95% beträgt die Sauerstoffkonzentration im Abgas 15,8%, bei einer Ausbeute von 85% 15,3%. Ihrer Analyse kommt deshalb keine praktische Bedeutung zu.

2.3. Versuche mit o-Xylol, Optimalisierung des Katalysators

Die wichtigste Komponente des PSA-Katalysators ist – wie bei der SO₂-Oxydation – Vanadiumpentoxid bzw. V₂O₅¹⁰. Die industrielle Erfahrung lehrt aber, daß reine Vanadiumoxiddkatalysatoren ein breites Spektrum von Oxydationsprodukten ergeben. Ebenfalls ist bekannt, daß Alkalimetalle Inhibitor- und gewisse Übergangsmetalle Promotorwirkung zeigen. Es wurde deshalb versucht, durch systematische Variation einer Inhibitor- und einer Promotorkomponente die Ausbeute zu optimieren. Bei der Versuchsplanung wurde aus folgenden beiden Gründen das «complete factorial design» der «Methode des steilsten Anstiegs»¹¹ vorgezogen:

- Die Versuchsergebnisse waren mit einem relativ großen Unsicherheitsfaktor behaftet, was bei der «Methode des steilsten Anstiegs» leicht zu kompletten Fehl-

resultaten führt. Innerhalb der 30tägigen Versuchsdauer wurden insbesondere bei verschiedenen Katalysatorrezepten ganz verschiedene Alterungsphänomene festgestellt, die sich in Ausbeuteveränderungen in der Größenordnung von $\pm 3\%$ äußerten.

- Für die Versuche standen sechs Versuchsanlagen vom in Abb. 2 wiedergegebenen Typ zur Verfügung; es war deshalb angezeigt, gleichzeitig sechs Versuche zu fahren.

In einer ersten Versuchsserie wurden 12 Katalysatorzusammensetzungen untersucht (Kat. 1–12), wobei das Optimum (Kat. 12) in die Ecke des untersuchten Gebiets zu liegen kam (vgl. Abb. 3). Es wurde deshalb eine zweite Versuchsserie angelegt, welche das Optimum bestätigte. Katalysator 12 wurde in der Folge für die Kinetikversuche eingesetzt. Bei der graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse in Abb. 3 sind Punkte gleicher Ausbeute durch «Höhenkurven» verbunden. In Tabelle 7 sind nebst der Reinausbeute¹² als wichtigster abhängiger Variablen weitere katalysatorabhängige Versuchsdaten zusammengestellt, i. e. die Reinheit des in den Sublimationskammern abgeschiedenen Roh-PSA und die Temperaturdifferenz zwischen Hotspot und Quecksilbermanntel. Das Optimum der Ausbeute und der Reinheit fallen nicht zusammen. Tatsächlich ergaben nur aus Vanadiumpentoxid und Promotor bestehende Katalysatoren ein schneeweißes, fast geruchloses Produkt, das sich in fein glänzenden Nadeln abschied, während bei Vanadiumpentoxid/Desaktivator-Katalysato-

⁹ CARLO ERBA, «Fractovap B», Säule 100 × 0,6 cm, Cellit mit 20% PAS, 200°C.

¹⁰ G. L. SIMARD, J. F. STEGER, R. J. ARNOTT und L. A. SIEGEL, *Ind. Eng. Chem.* 47 (1955) 1424.

¹¹ P. GRASSMANN, *Chimia* 20 (1966) 101.

¹² Die Zahlenwerte der Ausbeute bedeuten kg PSA pro 100 kg o-Xylol, vgl. auch Anm. 2. Es wurde dabei unberücksichtigt gelassen, daß das o-Xylol nur einen mittleren Gehalt von 96,15% aufwies.

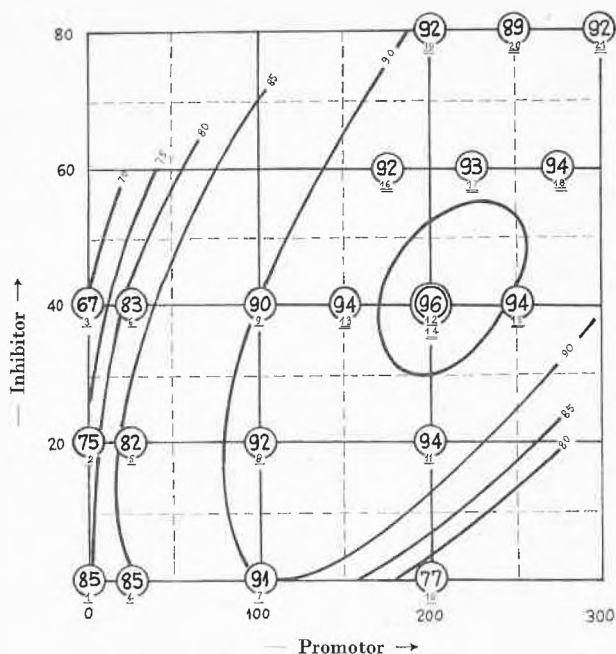
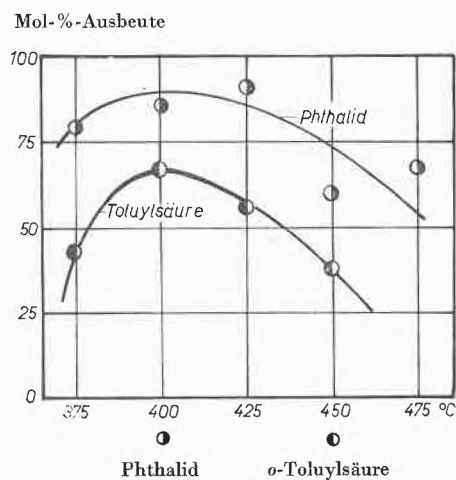


Abb. 3. Katalysatoroptimalisierung

ren ein rotbraunes, größeres Rohprodukt von stechendem Geruch gebildet wurde. Die Temperaturdifferenz zwischen Hotspot und Quecksilbermanntel ist bei alkalimetallreichen Katalysatoren sehr gering und bei Übergangsmetallreichen Katalysatoren sehr hoch (Minimum = 13°C, Maximum = 152°C).

2.4. Versuche mit *o*-Toluylsäure und Phthalid

o-Toluylsäure wurde durch katalytische Flüssigphase-Oxydation von *o*-Xylol, Phthalid durch Reduktion von PSA mit Zink/Salzsäure hergestellt. Wie die Ausbeutekurven in Abb. 4 zeigen, lassen sich beide unteroxydierten Zwischenprodukte mit guter bis sehr guter Ausbeute zu PSA oxydieren. *o*-Toluylsäure gibt etwa gleich hohe

Abb. 4. *o*-Toluylsäure und Phthalid

Ausbeuten wie *o*-Xylol. Es ist möglich, daß hier eine Konkurrenzreaktion mit Kernangriff zur Citraconsäure (Formel XVII in Tabelle 4) führt. Phthalid gibt bessere Ausbeuten als *o*-Xylol oder *o*-Toluylsäure; entsprechend dem Naphthochinon bei der Naphthalin-Oxydation stellt es offenbar eine «echte» Zwischenstufe in der Oxydationsfolge dar. Es reagiert auch deshalb leicht weiter, weil der 5-Ring des Anhydrids schon vorgebildet ist (Formel X in Tabelle 4).

2.5. Versuche mit Phthalsäureanhydrid

Phthalsäureanhydrid zersetzt sich über dem Katalysator 12 mit ansteigender Temperatur zunehmend zu Maleinsäureanhydrid, CO + CO₂ und Benzoesäure (vgl. Abb. 5). Die namhafte Bildung von MSA läßt den Schluß zu, daß auch bei der *o*-Xylol-Oxydation MSA als Folgeprodukt des PSA auftritt. Die von verschiedenen Forschern¹³ postulierte Bildung des MSA als Konkurrenzprodukt des PSA scheint nach diesen Ergebnissen fraglich.

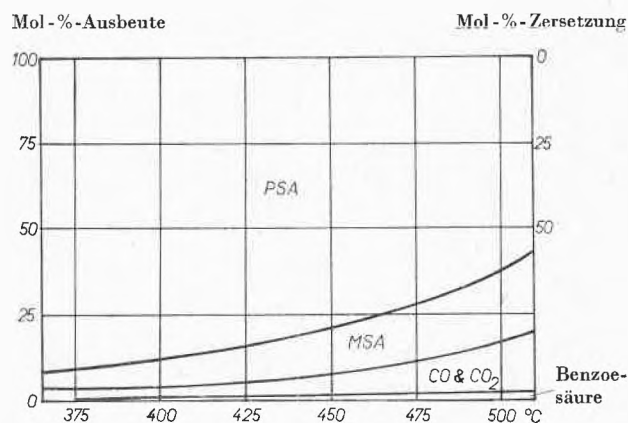


Abb. 5. Phthalsäureanhydrid

Um festzustellen, ob die Zersetzung einfach durch die thermische Instabilität des PSA oder durch den Katalysator bedingt sei, wurde PSA durch ein nur mit Träger (poröser Korund) beschicktes Katalysatorrohr geleitet. Dabei gelangte man zum überraschenden Resultat, daß die Zersetzung stärker war als beim Katalysator, nämlich 45% bei 400°C und über 80% bei 500°C. Man muß sich dabei fragen, ob der Katalysator einen stabilisierenden Einfluß oder der Träger einen aktivierenden Einfluß auf das PSA ausübt. Setzt man in der Synthese einen durch Auftragen von Vanadiumpentoxid auf geschmolzenes Pentoxid hergestellten Katalysator ein, so erhält man etwa um 5% niedrigere Ausbeuten als beim Katalysator 12.

2.6. Versuche mit Benzoesäure und Maleinsäureanhydrid

In Abb. 6 sind die Versuchsergebnisse für die überoxydierten Reaktionsprodukte Benzoesäure und Maleinsäureanhydrid denen für PSA gegenübergestellt. Die drei Verbindungen zersetzten sich im Temperaturbereich zwi-

¹³ P. H. EMMETT, *Catalysis VII*, Reinhold, New York 1960.

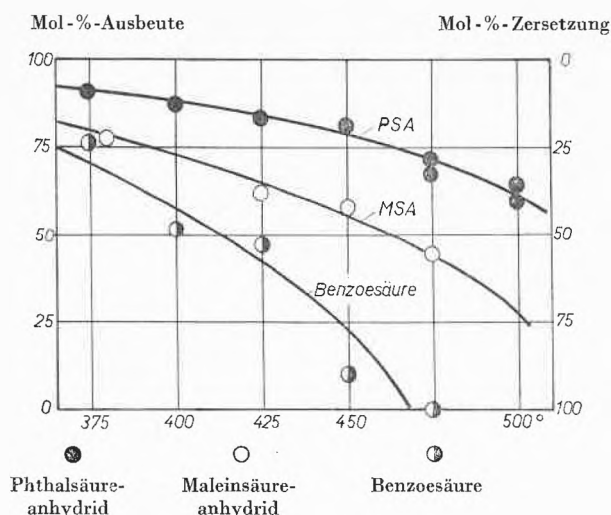


Abb. 6. Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid und Benzoesäure

schen 400 und 500°C etwa im Verhältnis von 3:2:1, was qualitativ der Produktezusammensetzung bei der *o*-Xylol-Oxydation entspricht. Die quantitativen Werte können nicht ohne weiteres übertragen werden, da die Temperaturverteilungskurven sehr verschieden sind. Bei der Zersetzung von Benzoesäure bildet sich relativ mehr Maleinsäureanhydrid als bei derjenigen von Phthalsäureanhydrid; die Verhältnisse liegen also ähnlich wie bei der Reaktionsfolge *o*-Toluylsäure-PSA/Phthalid-PSA.

3. Diskussion der Resultate

Aus den Resultaten der Kinetikstudien läßt sich folgender Mechanismus der *o*-Xylol-Oxydation ableiten:

- Die Oxydation der ersten Methylgruppe des *o*-Xylols geht leicht; die PSA-Ausbeuten sind ausgehend von

o-Xylol und *o*-Toluylsäure etwa gleich. Auch bei der Flüssigphasenoxydation wird *o*-Toluylsäure leicht aus *o*-Xylol gebildet.

- Der oxydative Angriff der zweiten Methylgruppe bzw. der Ringschluß zum Lakton ist der langsamste, reaktionsgeschwindigkeitsbestimmende Teilschritt. Als Konkurrenzreaktion tritt hier möglicherweise Kernoxydation auf.
- Die Oxydation der Methylengruppe des Phthalids geht leicht: aus Phthalid ist PSA in sehr hoher Ausbeute herstellbar.
- Phthalsäureanhydrid ist bei den Synthesebedingungen etwa doppelt so stabil wie Maleinsäureanhydrid und dreimal so stabil wie Benzoesäure gegen den oxydativen Abbau.

Aufgrund dieser Ergebnisse ist es zwar nicht möglich, endgültig zu entscheiden, ob die *o*-Xylol-Oxydation eine Folge- oder Konkurrenzreaktion darstellt, immerhin sprechen die folgenden Gründe für eine Folgereaktion:

- Phthalsäureanhydrid kann aus *o*-Toluylsäure und Phthalid in mindestens gleich guter Ausbeute hergestellt werden wie aus *o*-Xylol.
- Benzoesäure, Maleinsäureanhydrid und CO/CO₂ treten als Zersetzungsprodukte von PSA auf.
- Die Betriebsbedingungen der industriellen PSA-Synthese, i. e. niedrige Konzentration der Ausgangsprodukte, wenig tiefe und großradige Poren des «Film-auf-Träger»-Katalysators¹⁴.

Der Autor dankt der Cheminvesta AG, Zürich, verbindlichst für die Bewilligung zur Publikation dieser bei der Fitalital SpA., Bergamo (Italien), ausgeführten Arbeit.

¹⁴ D.W.VAN KREVELEN, *Chimia* 17 (1963) 217.