

Teilprojekt C3.1

Selektive Oxidation von Kohlenwasserstoffen zur Erzeugung chemischer Wertprodukte

Projektbearbeiter: Dipl.-Ing. R. Philipps

Projektleitung: Dr. M. Liauw, Prof. Dr. G. Emig, Lehrstuhl f. Technische Chemie I,
Universität Erlangen-Nürnberg

Industriepartner: Dr. R. Hellenbrand, Dr. M. Bergfeld, Akzo Nobel, Obernburg/Main

1 Einleitung

Patente neueren Datums schützen Bis-citraconimide und Bis-citraconaminsäuren (vgl. Abb. 1) in ihrer Funktion als Antireversionsmittel bei der Vulkanisation elastomerer Kunststoffe [1,2]. Ein wichtiger Grundstoff, der zur Herstellung dieser Substanzen benötigt wird, ist Citraconsäureanhydrid (CSA).

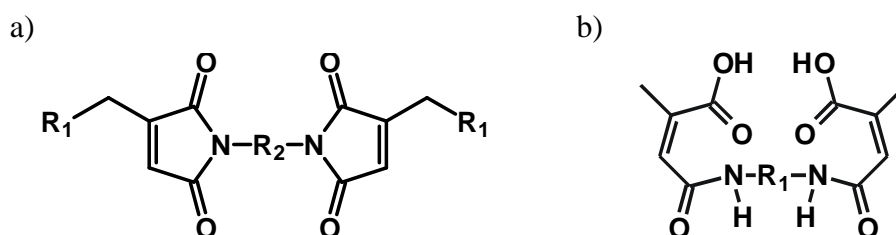


Abb. 1: Patentierte Antireversionsmittel; a) Bis-citraconimid; b) Bis-citraconaminsäure

Bisher wird CSA aus Itaconsäure, die ein Isomeres der Citraconsäure darstellt, mittels Reaktivdestillation gewonnen [3]. Ein alternativer Weg zur Synthese von CSA ist die partielle, heterogen katalysierte Oxidation von Isopren in der Gasphase (s. Abb. 2) [4-6]. Isopren fällt in großen Mengen beim Steamcracking von Naphtha an und stellt somit einen günstigen, gut verfügbaren Rohstoff dar [7].

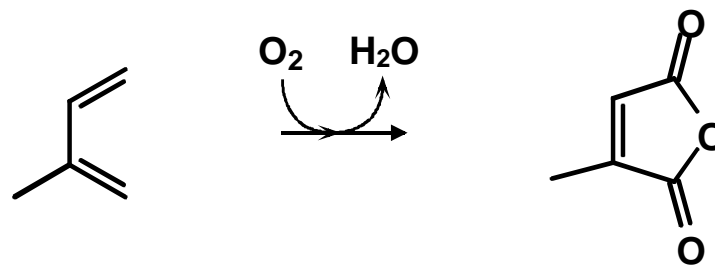


Abb. 2: Oxidation von Isopren zu Citraconsäureanhydrid

2 Experimentelles

2.1 Versuchsanlage

Die Reaktion wird in einer kontinuierlichen Durchflußanlage (s. Abb. 3) durchgeführt, deren Verrohrung abschnittsweise beheizt und isoliert ist, wodurch gewährleistet wird, daß in der gesamten Anlage kein Edukt oder Reaktionsprodukt auskondensiert. Die Steuerung der Anlage sowie die Meßwerterfassung erfolgt automatisiert über einen Rechner.

Die gasförmigen Komponenten (N_2 , O_2 , interner Standard Methan) werden mittels Massendurchflußreglern dosiert. Die Dosierung des flüssigen Edukts Isopren wurde von einer Pumpe ebenfalls auf einen Massendurchflußregler umgestellt, um eine größere Dosiergenauigkeit zu erhalten. Der notwendige Vordruck wird über einen Kolben mit Hilfe von Druckluft erzeugt. Anschließend wird das Isopren im Stickstoffstrom verdampft und Sauerstoff beigemischt. Ein Schaltventil vor dem Reaktor ermöglicht den Wechsel zwischen einem Luft- und einem Isopren/Stickstoffstrom als Reaktionsgas, um die Betriebsweise der getrennten Reaktionsführung zu ermöglichen.

Als integraler Strömungsrohrreaktor dient ein Keramikrohr (α - Al_2O_3 , l: 700 mm, d_i : 10 mm), das in der Reaktionszone über fünf separat geregelte Segmente beheizt wird. In der Reaktorachse läuft eine Keramikkapillare, in der acht Thermolemente eingebracht sind und mit denen es möglich ist, während der Reaktion ein axiales Temperaturprofil in der Reaktionszone aufzunehmen.

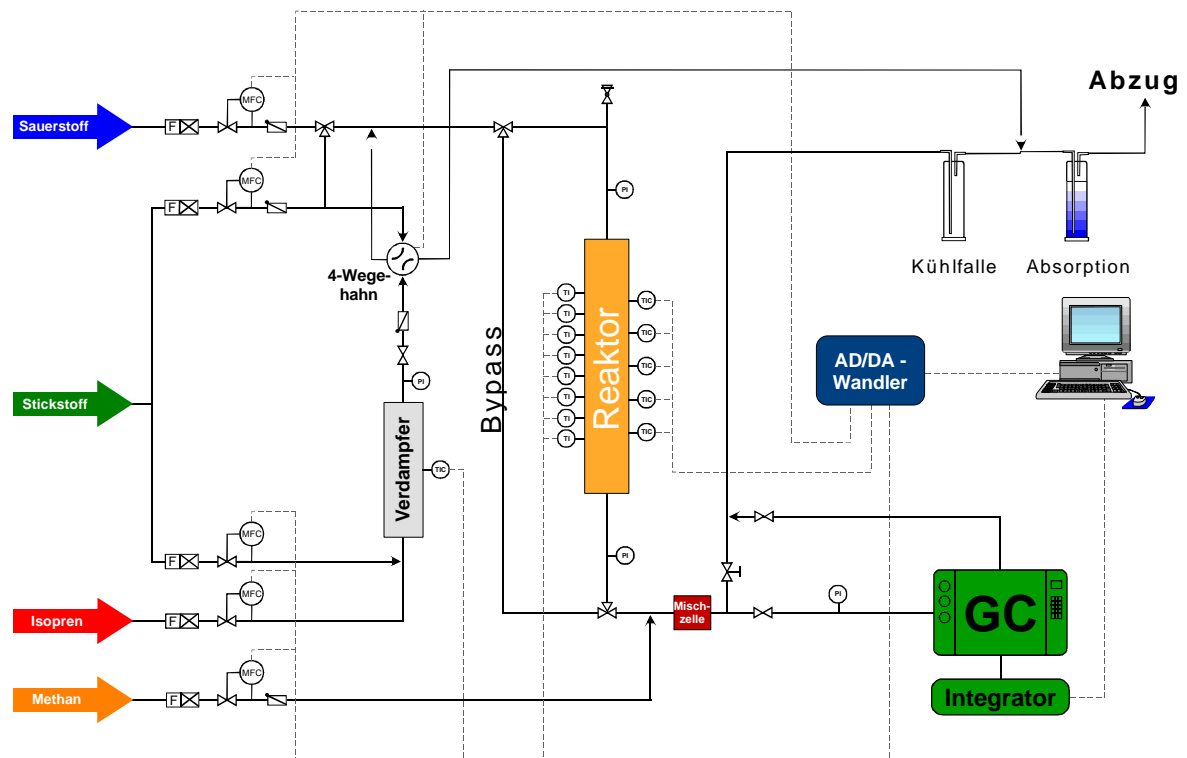


Abb. 3: Schematisches Fließbild der Versuchsanlage

Die Analyse des Produktgases erfolgt online in einem Gaschromatographen. Mit Hilfe einer Verschaltung von drei Säulen (HP-5, PoraPlot Q, Molsieb) und unter Verwendung von zwei Detektoren (Flammenionisationsdetektor, Wärmeleitfähigkeitsdetektor) werden sowohl die wichtigsten organischen Reaktionsprodukte als auch die Permanentgase mit Hilfe von Methan als internem Standard quantitativ bestimmt.

2.2 Katalysatorpräparation

Als für diese Reaktion geeignete Katalysatoren haben sich geträgerte Vanadiumoxide und Molybdänoxide erwiesen. Diese wurden zum größten Teil bei der AKZO-Nobel präpariert. Hierzu wurde zu einer wässrigen Lösung von Ammoniumheptamolybdat bzw. mit Oxalsäure gelöstem Vanadiumpentoxid der Träger gegeben, suspendiert und unter Rühren eingedampft. Die entstehende Masse wurde getrocknet und vier Stunden bei 500°C kalziniert [5, 8]. Als Träger wurden Titandioxid (Anatas), Zirkonium(IV)oxid und Zinn(IV)oxid verwendet. Die BET-Oberflächen der präparierten Katalysatoren betragen etwa 8 - 15 m²/g.

2.3 Reaktionsbedingungen

Soweit nicht anders angegeben, wurden folgende Versuchsbedingungen eingestellt:

Tab. 1: Versuchsbedingungen

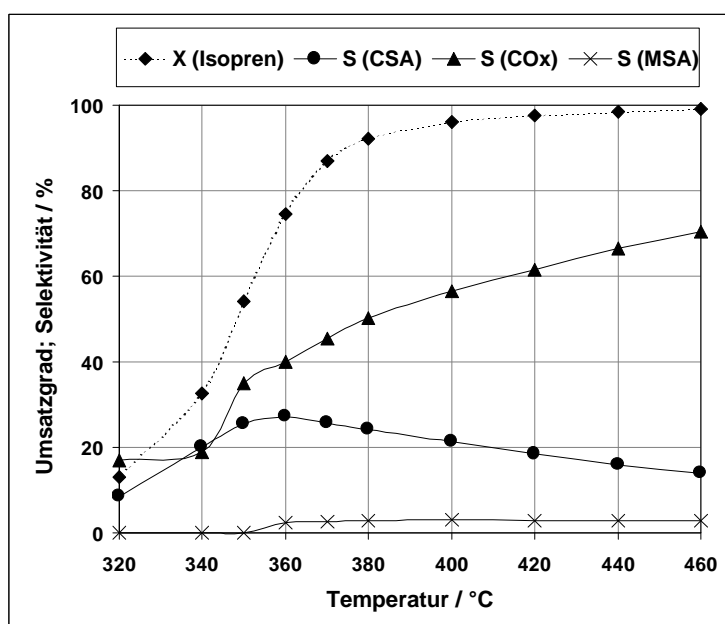
T	300 - 500°C
p	1 bara
X_{Isopren}	0,8 Vol.-%
X_{O_2}	20 Vol.-%
τ^*	25 g _{Kat.} ·min/mol _{ges.}
$m_{\text{Kat.}}$	0,5 g
$d_{\text{p,Kat}}$	0,8 - 1,1 mm

Der Katalysator wurde mit Inertmaterial ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, d_p : 0,8-1 mm) auf ein Volumen von 10 ml verdünnt. Vor jedem Versuch wurde der Katalysator eine Stunde bei 500°C aktiviert.

3 Ergebnisse

3.1 Temperaturverhalten

In Abb. 4 ist das Verhalten der reaktionstechnischen Kenngrößen Umsatzgrad und Selektivität in Abhängigkeit der Temperatur exemplarisch an einem VTi-Oxid-Katalysator dargestellt.



Der Umsatzgrad zeigt mit steigender Temperatur sigmoiden Verlauf. Die Totaloxidationsprodukte steigen mit der Temperatur stetig an, wobei der CO-Anteil bei etwa 30-50 % liegt. Die Selektivität zum Hauptprodukt CSA zeigt einen Maximumsverlauf mit einem maximalen Betrag von etwa 30 %. Der Abfall der Selektivität bei nied-

Abb. 4: Temperaturverhalten eines VTi-Oxid-Katalysator ($V/(V+Ti) = 0,25$)

rigen Temperaturen könnte auf sorptive Einflüsse zurückzuführen sein. Dargestellt ist auch das Nebenprodukt Maleinsäureanhydrid (MSA), das nur in geringen Mengen auftritt. Die Identifizierung der weiteren organischen Nebenprodukte ist derzeit in Bearbeitung. Hierzu wurde Produktgas mit Hilfe von flüssigem Stickstoff ausgefroren, welches derzeit in der Analytik der AKZO-Nobel mit GC-MS untersucht wird

3.2 Katalysatorvergleich

In Abb. 5 ist der Einfluß des Verhältnisses von aktiver Substanz zu Trägermaterial im Hinblick auf die Selektivität zum Hauptprodukt CSA dargestellt. Der reine Träger Titandioxid (nicht dargestellt) ist unselektiv in der partiellen Oxidation, zusammen mit einem aktiven Oxid ist jedoch eine Selektivitätserhöhung festzustellen. Bei den Molybdänoxid-Katalysatoren (a) ist dieser Trend stärker ausgeprägt. Das reine Oxid, aber auch niedrig beladene Katalysatoren zeigen eine geringere Selektivität zu CSA. Bei den Vanadiumoxid-Katalysatoren zeigen sich weniger Unterschiede, aber auch hier ist eine Steigerung der Selektivität durch Aufbringen der aktiven Substanz auf den Träger erkennbar.

Weiterhin wurden Mischoxide aus den Komponenten Vanadium- und Molybdänoxid bzw. Vanadium- und Antimonoxid präpariert. Der Stoffmengenanteil an Ti bei Verhältnissen der aktiven Komponenten wurden zwischen 1/19 und 19/1 variiert. Als

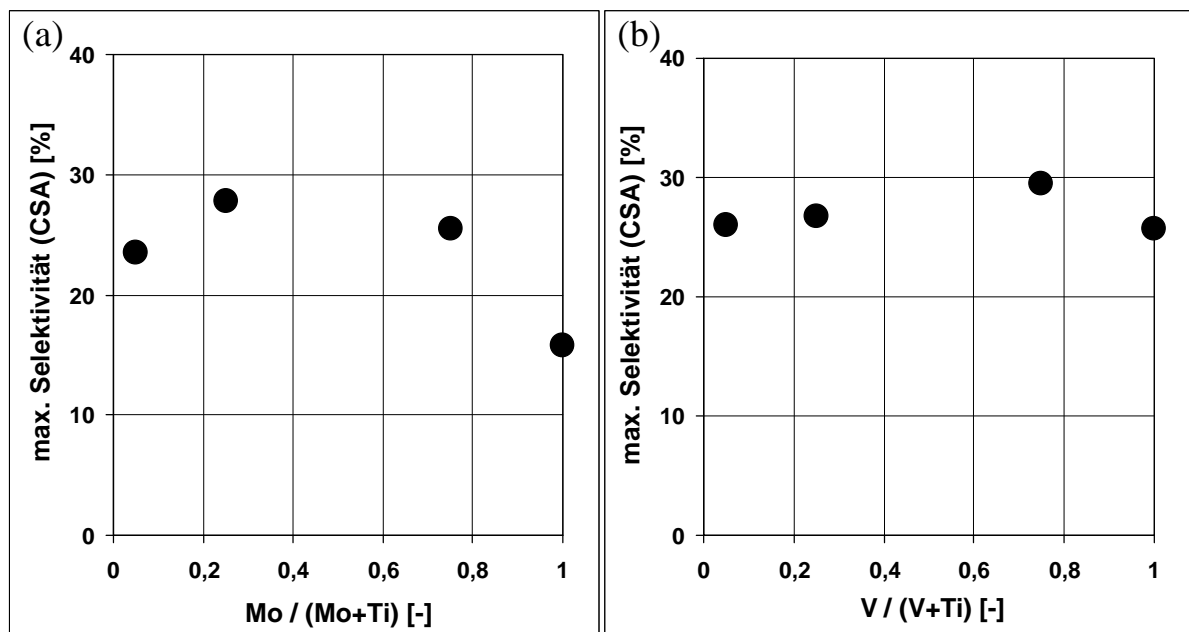


Abb. 5: Variation des Verhältnisses an Molybdän (a) bzw. Vanadium (b) zum Träger Titan

$$(t^* = 50 \text{ g}_{\text{Kat.}} \cdot \text{min} / \text{mol}_{\text{ges.}})$$

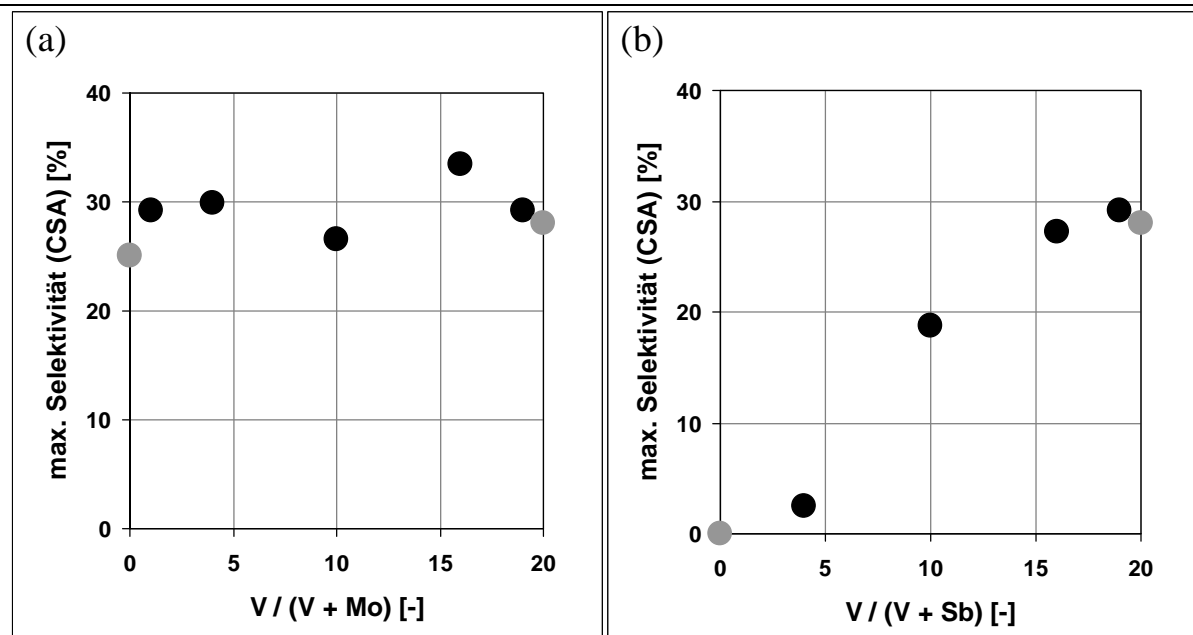
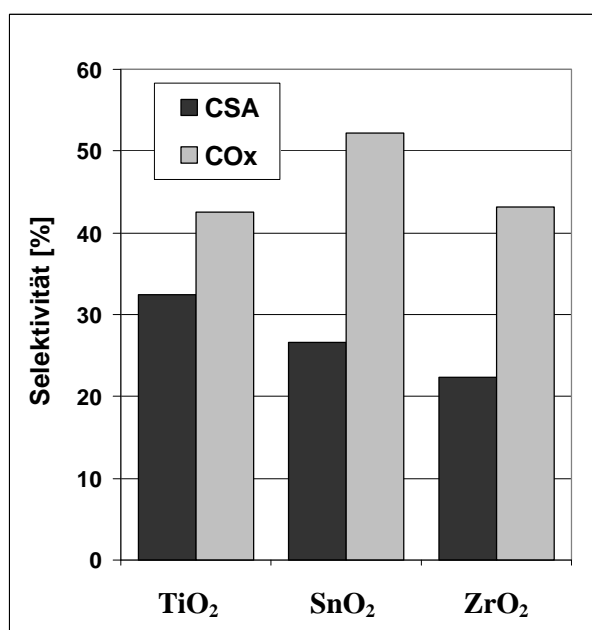


Abb. 6: Vergleich von (a) V/Mo- bzw. (b) V/Sb-Mischoxiden unterschiedlicher Zusammensetzung; $x_{Ti} = 0,8$ bzw. $0,75$ (graue Punkte)

Vergleich wurden die Katalysatoren mit jeweils nur einer aktiven Komponente, welche jedoch einen etwas höheren Anteil von $x = 0,25$ besitzt, grau markiert eingezeichnet. Durch die Mischung von Vanadium- und Molybdänoxid (vgl. Abb. 6a) kann eine Verbesserung der Selektivität im Vergleich mit den Einzelkomponenten erreicht werden. Eine Beimischung von Antimon zu Vanadiumoxid (s. Abb. 6b) bewirkt jedoch keine signifikante Selektivitätserhöhung, bei niedrigen Vanadiumgehalten sogar eine Inhibierung der CSA-Bildung.



Im Vergleich verschiedener Trägermaterialien (vgl. Abb. 7) zeigt Titandioxid die besten Resultate. Hier ist auch aus der Literatur bekannt, daß Titandioxid in Verbindung mit Vanadiumoxid nicht nur als reiner Träger wirkt, sondern auch dessen katalytische Eigenschaften verbessert [9].

Abb. 7: Vergleich verschiedener Trägermaterialien; $x_V = 0,16$, $x_{Mo} = 0,04$

Umsetzung von Isopren zu CSA benötigt werden [10].

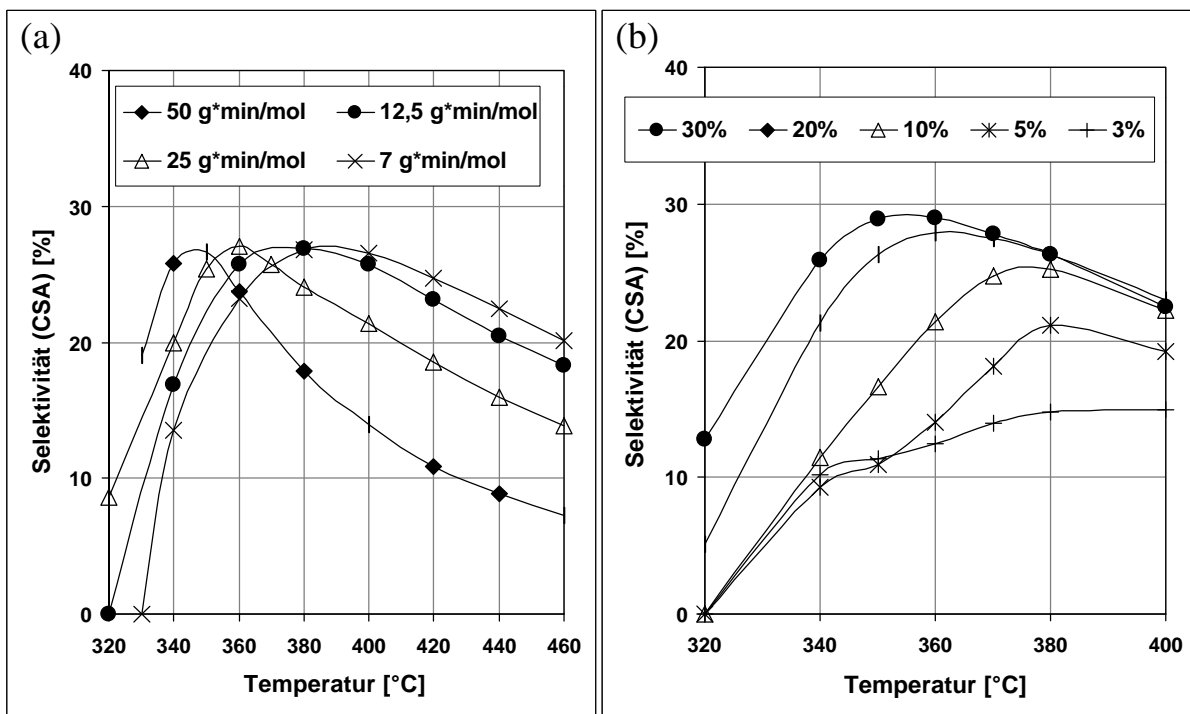
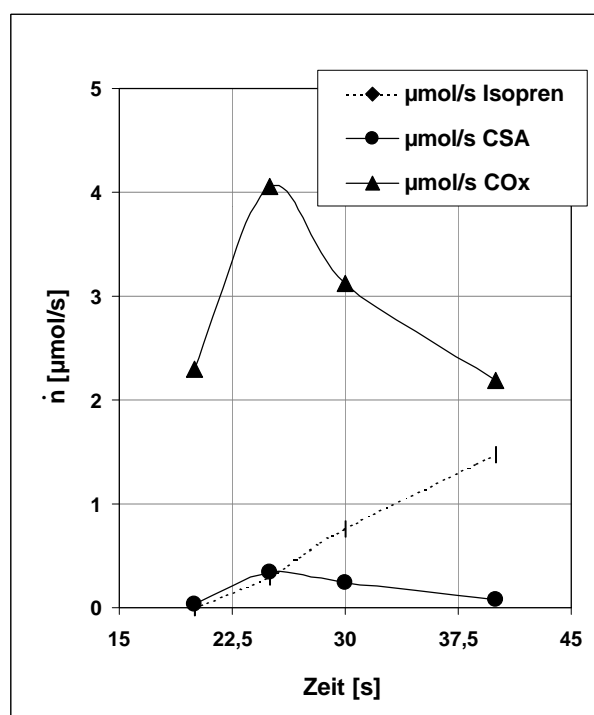


Abb. 8: Variation der Betriebsparameter mod. Verweilzeit (a) und X_{O_2} (b) an einem VTi-Oxid-Katalysator ($x_V = 0,25$)

3.4 Getrennte Reaktionsführung

Verschiedene Beispiele zeigen, daß in partiellen Oxidationsreaktionen eine Steigerung der Produktselektivität unter Zurückdrängung der Totaloxidation mit Hilfe der getrennten Reaktionsführung möglich ist [11, 12]. Hierbei werden der zu oxidierende Kohlenwasserstoff und die Oxidationsluft taktweise (getrennt voneinander) über den Katalysator geleitet, der als Sauerstoffspeicher fungiert. In Abb. 9 ist ein Vorversuch zur getrennten Reaktionsführung dargestellt. Es werden die Stoffströme nach Umschalten von einem Luftstrom auf ein Isopren/N₂-Gemisch am Rektorausgang gezeigt. Vor jedem Meßpunkt wurde der Reaktor unter einem Luftstrom auf 500°C aufgeheizt, so daß die Vorbedingungen gleich waren. Die



Reaktionstemperatur lag bei 450°C, es wurde ein VMoZr-Oxid-Katalysator verwendet. Es ist zu erkennen, daß CSA unter Ausschluß von Gasphasensauerstoff gebildet wird. Zusätzlich ist aber trotzdem auch ein hoher Anteil von Totaloxidationsprodukten im Reaktionsgas zu beobachten. Getrennte Reaktionsführung in diesem System ist also möglich, aber hier sind weitere Messungen unterschiedlicher Katalysatoren und eine Optimierung der Betriebsparameter erforderlich um genauere Aussagen machen zu können.

Abb. 9: Stoffströme nach Umschalten von einem Luftstrom auf ein Isopren/N₂-Gemisch an einem VMoZr-Oxid-Katalysator; (T=450 °C)

4 Zusammenfassung

Das chemische Zwischenprodukt Citraconsäureanhydrid (CSA) hat in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen, da es zur Produktion von Antireversionsmitteln benötigt wird. Die heterogen katalysierte Oxidation von Isopren in der Gasphase stellt einen alternativen Reaktionspfad zur herkömmlichen Reaktivdestillation von Itaconsäure dar.

Die Versuchsanlage, in der die Messungen erfolgen, wurde durch Einbau einer neuen Flüssigdosierung verbessert. Hier wurden Mischoxidkatalysatoren, die beim Industriepartner AKZO-Nobel präpariert wurden, vermessen. Weiterhin erfolgt gegenwärtig, ebenfalls in Zusammenarbeit mit der Analytikabteilung der AKZO-Nobel, die Identifizierung der entstehenden Nebenprodukte.

Im Rahmen eines Katalysatorscreenings konnte gezeigt werden, daß Mischoxide, bestehend aus den Komponenten Vanadium, Molybdän und Titan, ein geeignetes Katalysatorsystem für diese Reaktion darstellen. Ein positiver Einfluß von Antimonoxid, wie er in der Literatur beschrieben ist, konnte nicht bestätigt werden.

Eine Variation der Betriebsparameter im Hinblick auf eine Optimierung der Reaktionsbedingungen hat gezeigt, daß die modifizierte Verweilzeit keinen Einfluß auf die maximal erreichbare Selektivität an CSA hat. Eine hohe Konzentration an Sauerstoff wirkt sich jedoch positiv auf die Reaktion aus.

Erste instationäre Versuche haben gezeigt, daß die Betriebsweise der getrennten Reaktionsführung möglich ist und CSA unter Ausschluß von Gasphasensauerstoff an diesen Katalysatoren gebildet wird. Der erwünschte Effekt der Zurückdrängung der Totaloxidation und die damit einhergehende Selektivitätserhöhung waren jedoch noch nicht zu beobachten. Hier sind weitere Versuche notwendig.

M. Liauw dankt der DFG für ein Habilitandenstipendium.

Literatur

- [1] US 5 292 815, Peroxide vulcanized rubber composition, 28.10.1992, Akzo N.V., (Erf.: C.T.J. Wreesmann, A.G. Talma, W.C. Endstra)
- [2] US 5 696 188, Rubber compounds containing aryl bis citraconamic acids, 09.08.1996, The Goodyear Tire & Rubber Company, (Erf.: R.M. D'Sidocky, L.G. Wideman)

-
- [3] US 5 824 820, Process for the preparation of citraconic anhydride, 19.06.1996, Rhône-Poulenc Chimie, (Erf.: M. Alas)
- [4] US 3 987 064, Method for producing citraconic anhydride, 03.06.1975, Pfizer Inc., (Erf.: I-D. Huang, M.B. Sherwin, A. Westner)
- [5] M. Kamel, Über die Herstellung von Citraconsäureanhydrid bei der katalytischen Gasphasenoxidation von Isopren, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1973
- [6] DE 15 93 252, Verfahren zur Herstellung von Citraconsäureanhydrid durch katalytische Gasphasenoxidation von Isopren, 29.07.1966, BASF AG, (Erf.: H. Pichler, F. Obenaus)
- [7] K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, 5. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1998
- [8] M. Ai, The oxidation activity and acid-base properties of mixed oxide catalysts containing titania. I. The $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ and $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ systems, Bull. Chem. Soc. Jpn. **49** (1976) S. 1328-1334
- [9] P. Courtine, E. Bordes, Mode of arrangement of components in mixed vanadia catalyst and its bearing for oxidation catalysis, Appl. Catal. A **157** (1997) S. 45-65
- [10] C.I. Cabello, G.L. Castiglioni, F. Cavani, C. Fumagalli, L. Grasso, S. Ligi, F. Trifirò, Oxidation of isoprene to methylmaleic anhydride (citraconic anhydride) over vanadium oxide-based catalysts, Stud. Surf. Sci. Catal. **121** (1999) S. 359-362
- [11] H. Hiltner, G. Emig, Oxidative coupling of isobutene in a two step process, Stud. Surf. Sci. Catal. **110** (1997) S. 593-602
- [12] L. Weismantel, J. Stöckel, G. Emig, Improvement of selectivity with a two-step process for the oxidation of isobutyric acid, Appl. Catal. A **137** (1996) S. 129-147