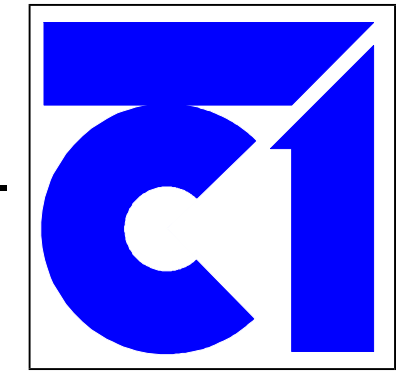


Selektive Oxidation von Isopren in der Gasphase

R. Philipps, M. Liauw und G. Emig



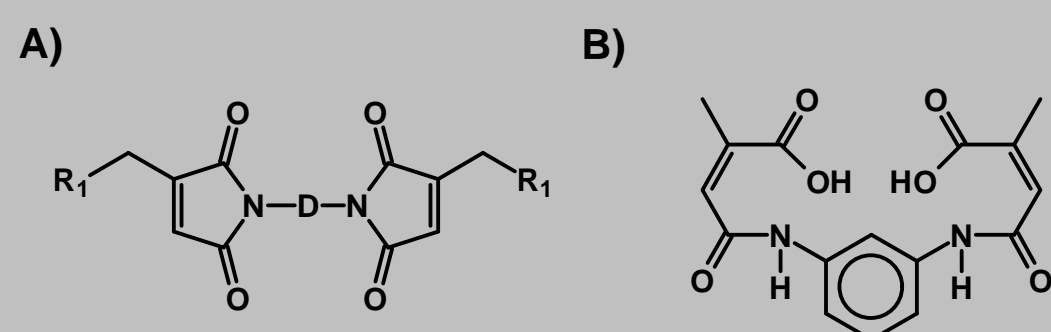
Lehrstuhl für Technische Chemie I, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
AKZO NOBEL Central Research GmbH



1. Einführung

Motivation

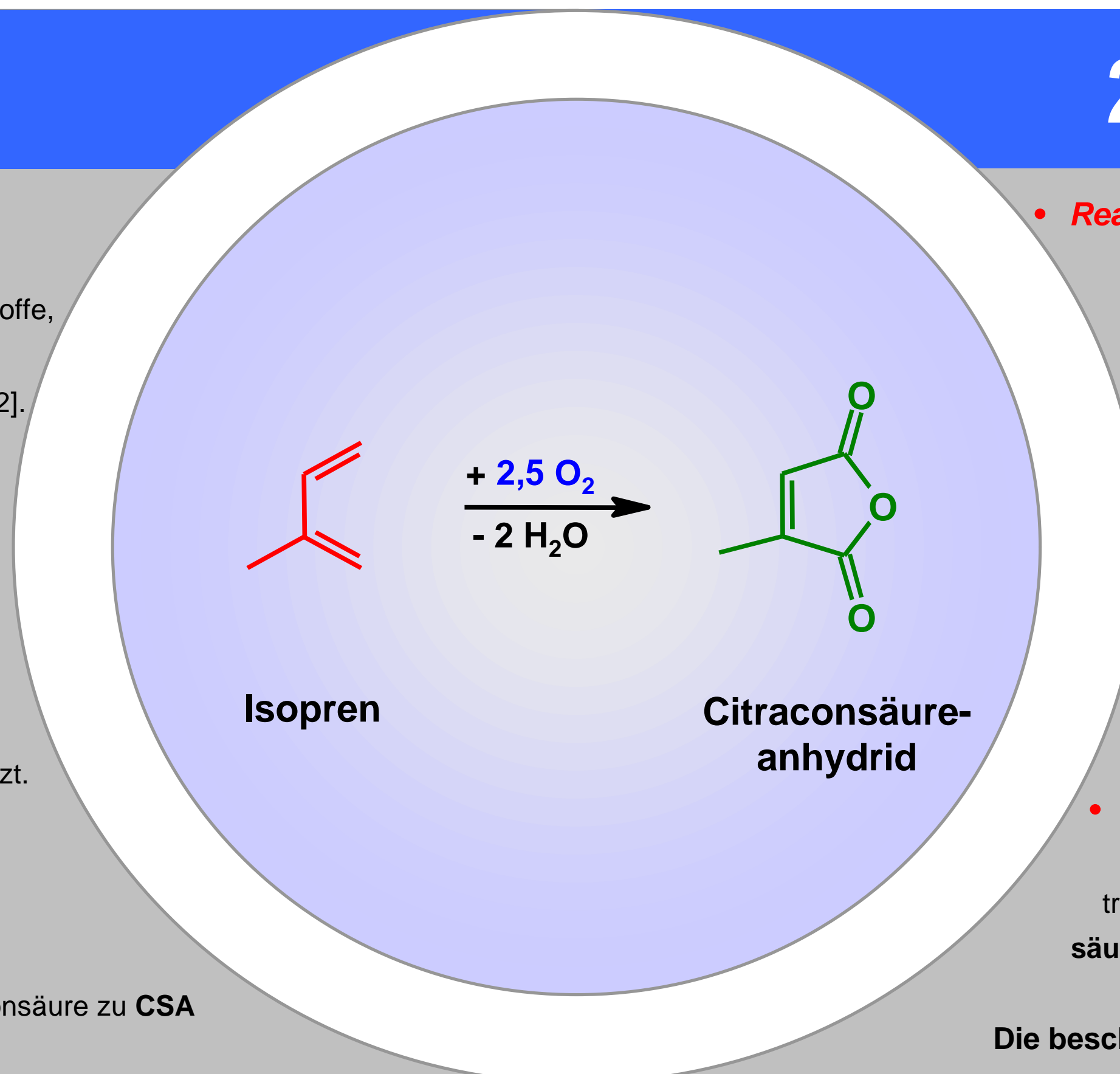
Citraconsäureanhydrid (CSA) ist einer der Ausgangsstoffe, die in der Synthese von **Bis-citraconimiden** (A) und **Aryl-bis-citraconaminsäuren** (B) benötigt werden [1,2].



Diese Stoffe werden als **Antireversionsmittel** bei der Vulkanisierung von elastomeren Kunststoffen eingesetzt.

Bisher wird **CSA** in einem aufwendigen zweistufigen Prozess hergestellt [3]:

- **Vergärung** von Melasselösung zu Itaconsäure
- **Dehydratisierung** und **Isomerisierung** von Itaconsäure zu **CSA**



2. Reaktionssystem

Reaktionsbedingungen

Temperatur:	300 - 450 °C
Druck:	Atmosphärendruck
Kontaktzeit:	0,1 - 5 s
Molenbruch Isopren:	< 1 % (untere Explosionsgrenze)

Katalysatoren

In der Literatur sind Katalysatoren beschrieben, an denen die Reaktion durchgeführt wurde [4-6]. Hierbei handelt es sich um **oxidische Katalysatoren** bestehend aus den Hauptkomponenten:
Vanadium, Molybdän, Antimon, Titan, Zirkonium

Nebenprodukte

Zusätzlich zu den Totaloxidationsprodukten **CO₂** und **CO** treten kurzkettige **Carbonsäuren** (z.B. **Essigsäure**), **Maleinsäureanhydrid** und **Furan-3-aldehyd** im Produktstrom auf.

Die beschriebenen Ausbeuten an CSA waren immer < 50 % !

3. Zielsetzung

Entwicklung eines neuen Verfahrens zur selektiven Oxidation von Isopren

Entwicklung selektiver und leistungsfähiger Katalysatoren

Modellmäßige Beschreibung der Vorgänge im Reaktor

- Erfassung des Einflusses von Wärme- und Stofftransportvorgängen
- Reaktormodellierung
- Bereitstellen reaktionskinetischer Daten

Untersuchung verschiedener reaktionstechnischer Konzepte

Konventionelles stationäres Strömungsrohr

Getrennte Reaktionsführung

Zurückdrängung der Totaloxidation durch Ausführung der Reaktion als **2-Stufen Prozeß**. Die **Oxidation** des Kohlenwasserstoffs läuft in **Abwesenheit** vom **Gasphasensauerstoff** ab, wobei der **Katalysator** als **Sauerstoffträger** fungiert. Das entspricht einem Reaktionsmechanismus nach **Mars-van Krevelen**.

Technische Ausführung: **getaktetes Festbett, Riser-Regenerator**

Alternative Reaktorkonzepte

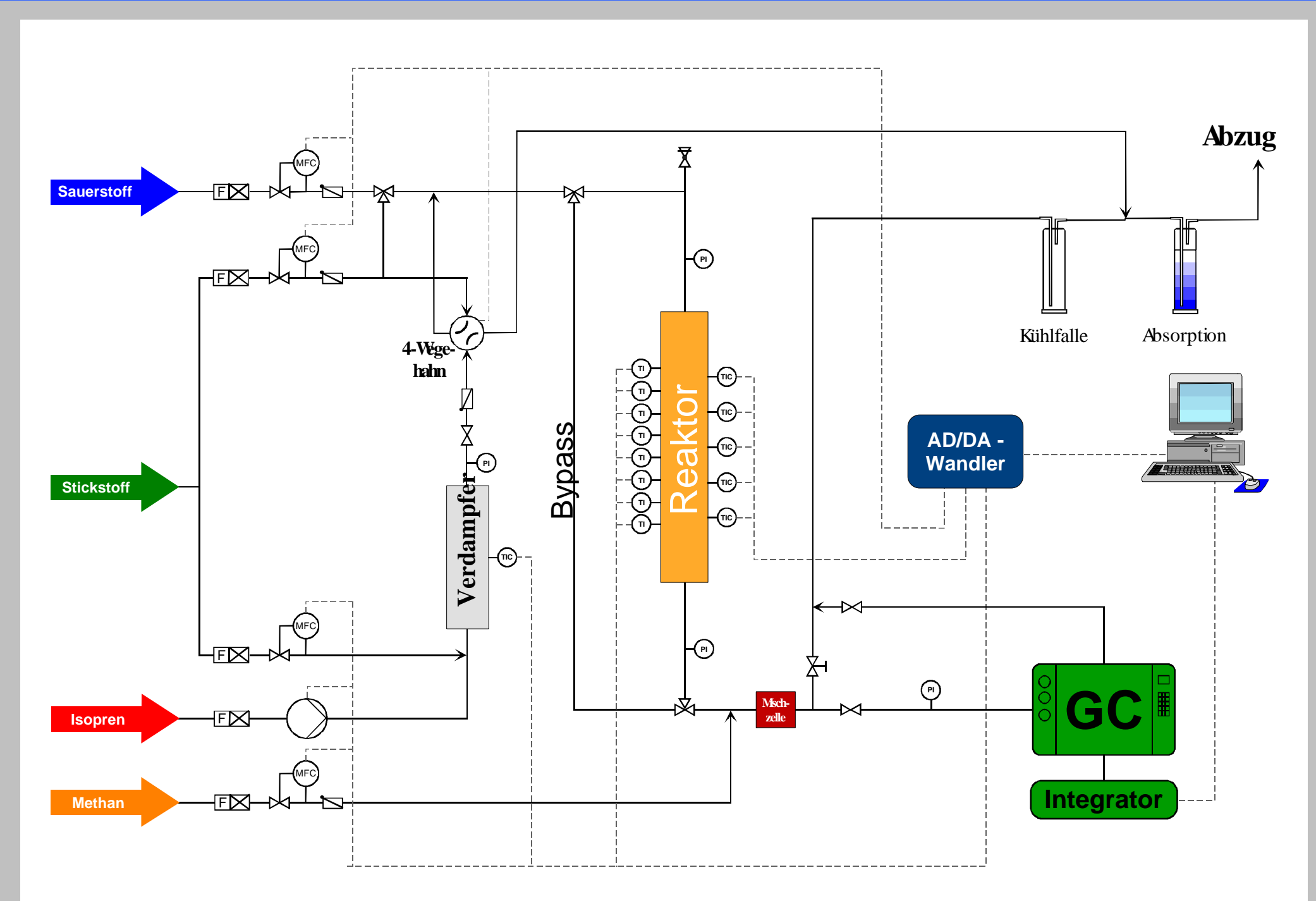
z.B. **Membranreaktor**: Durch **vergleichmäßige Zugabe von Sauerstoff** über die gesamte Reaktorlänge sinkt der lokale Sauerstoffpartialdruck, wodurch die **selektive Oxidation** gegenüber der Totaloxidation **bevorzugt** ablaufen kann.

Literatur

- [1] US 5 329 022, *Process for the synthesis of citraconimides*, 16.01.1992, AKZO America Inc.
- [2] US 5 696 188, *Rubber compounds containing aryl bis citraconamic acids*, 09.08.1996, The Goodyear Tire & Rubber Company
- [3] V. F. Pfeifer, C. Vojnovich, E. N. Heger, *Ind. Eng. Chem.* **44** (1952) S. 2975-2980
- [4] US 3 987 064, *Method for producing citraconic anhydride*, 03.06.1975, Pfizer Inc.
- [5] M. Kamel, *Über die Herstellung von Citraconsäureanhydrid bei der katalytischen Gasphasenoxidation von Isopren*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1973
- [6] DE 29 02 987 A1, *Verfahren zur Herstellung von Citraconsäureanhydrid*, 26.01.1979, Hüls AG

Dieses Projekt wird im Rahmen des FORKAT-Programms der Bayerischen Forschungsförderung gefördert. M. Liauw dankt dem BMBF und dem FCI für ein Liebig-Stipendium.

4. Versuchsanlage



Dosierung

Dosierung der Gase mittels thermischer Massendurchflußregler; Isoprendosierung durch Pumpe und anschließende Verdampfung;

Festbettreaktor

Integriertes Strömungsrohr (Aluminiumoxid, Ø:10 mm, l:700 mm); Beheizung durch 5 getrennt geregelte Segmente gewährleistet gleichmäßige Temperaturverteilung; Messung des axialen Temperaturprofils in der Schüttung mit 8 Thermoelementen;

Stromschaltung

Automatisch gesteuertes 4-Wege-Ventil erlaubt Wechsel der Ströme zum Reaktor ohne störendes Anfahrverhalten der Dosierung (insbesondere des Verdampfers);

Analytik

Erfassung der Reaktionskomponenten mittels online-Gaschromatographie; Verschaltung von 3 Säulen mit FID und WLD ermöglicht gleichzeitige Erfassung von Kohlenwasserstoffen und Permanentgasen;

Rechnersteuerung

Automatische Steuerung der Anlage und Erfassung der Meßwerte durch einen PC