

## 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

Citraconsäureanhydrid (CSA) ist ein chemisches Zwischenprodukt, das in letzter Zeit an Interesse gewonnen hat. Die Gummi-Industrie hat entdeckt, daß Bis-citraconimide [1] und Aryl-bis-citraconaminsäuren (s. Abb. 1) [2], zu deren Produktion CSA benötigt wird, als Antireversionsmittel bei der Vulkanisation von elastomeren Kunststoffen eingesetzt werden können. Als Reversion versteht man den Rückgang des Vernetzungsgrades eines Kautschukvulkanisates infolge Übervulkanisation, wodurch die mechanischen Eigenschaften verschlechtert werden [3]. Diese tritt insbesondere bei der kontinuierlichen Fertigung ein, wenn die Verweilzeit der bereits verflüssigten Vulkanisationsmischung im Förderorgan einen kritischen Wert, die sogenannte Anvulkanisierzeit oder Scorchzeit, überschreitet. Die Scorchzeit wird bei Erhöhung der Temperatur verkürzt. Antireversionsmittel ersetzen die

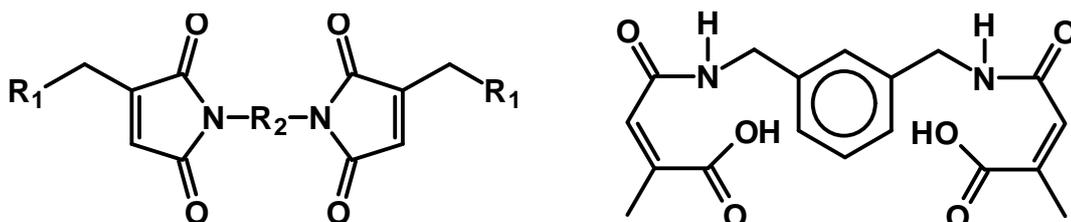


Abb. 1: Patentierte Antireversionsmittel; a) Bis-citraconimid; b) Aryl-bis-citraconaminsäure

zurückgebildeten Brücken durch neue und verlängern damit die Scorchzeit. Einerseits kann durch den Einsatz von Antireversionsmitteln die Sensitivität der Vulkanisationsmischung auf die Betriebsparameter Temperatur und Verweilzeit vermindert und der Prozeß vereinfacht werden. Andererseits kann durch eine Erhöhung der Vulkanisationstemperatur die Produktivität erhöht werden [1].

CSA wird bisher aus Itaconsäure, die ein Isomeres der Citraconsäure darstellt, mittels Reaktivdestillation gewonnen. Hierzu ist es notwendig, ein Lösungsmittel zuzugeben, welches mit dem entstehenden Wasser ein Azeotrop bildet und es damit bindet. Diese Mischung muß anschließend durch eine Azeotropdestillation wieder getrennt werden. Auch das erhaltene CSA muß aufbereitet werden, da das Edukt Itaconsäure über einen Fermentationsprozeß erhalten wird und noch Reste der organischen Kohlenstoffquelle (Zucker, Stärke) sowie Stickstoffverbindungen und Salze von Spurenelementen enthält [4].

Ziel dieser Arbeit ist es, einen neuen Weg zu finden, der einfacher ist und vor allem von einem billigeren Rohstoff als Edukt ausgeht. Hier bietet sich die heterogen katalysierte Oxidation von Isopren in der Gasphase an (vgl. Abb 2). Isopren fällt in großen Mengen beim Steamcracking von Naphtha an. Die weltweite Herstellkapazität betrug im Jahre 1992 etwa 1,5 Mio. jato [5], aber nur ein kleiner Anteil des C<sub>5</sub>-Schnittes wird abgetrennt und zu Wertprodukten, hauptsächlich kautschukartigen Kunststoffen, weiterverarbeitet. Der Großteil wird hydriert und zu Kraftstoff weiterverarbeitet oder aber in den Steamcracker zurückgefahren [6]. Isopren ist also in großen Mengen vorhanden und somit ein preiswerter Rohstoff.

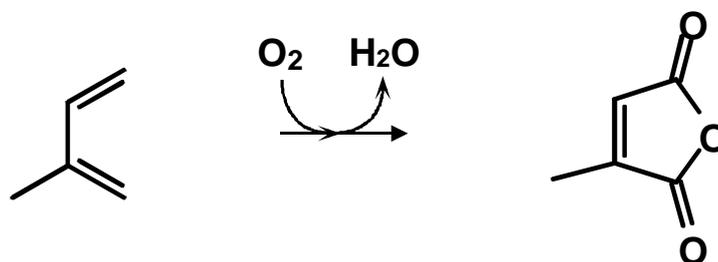


Abb. 2: Oxidation von Isopren zu Citraconsäureanhydrid

## 2 Darstellung von CSA durch Oxidation von Kohlenwasserstoffen

Neben der Oxidation von Isopren sind in der Literatur noch weitere Edukte beschrieben, die sich oxidativ zu CSA umsetzen lassen. Hier ist zum einen Mesityloxid (4-Methyl-3-Penten-2-on) zu nennen, bei dem mögliche Ausbeuten um 40% angegeben wurden [7]. Zum anderen wurden Methylbutanole bzw. -butenole verwendet. Die Ausbeuten lagen jedoch nur bei 26% [8]. Mit Isopren als Edukt hingegen wurde sogar von größeren erreichbaren Ausbeuten berichtet [9].

Als Katalysatoren wurden Mischoxide verwendet, die als Hauptkomponenten die Elemente Vanadium, Molybdän und Antimon und als Träger Titan-, Zirkonium- und Zinnoxid enthielten. Häufiger wurde auch Phosphorsäure als Precursor zugesetzt [9-12]. In einem Fall wurde als Katalysator eine Heteropolysäure ( $P_{1,4}Sb_{11,4}W_{4,8}Mo_{12}O_x$ ) eingesetzt [13]. Bei der bereits intensiver untersuchten selektiven Oxidation von 1,3-Butadien zu Maleinsäureanhydrid, welche eine ähnliche Reaktion darstellt, kommen Katalysatoren ähnlicher Zusammensetzung zum Einsatz [14-17]. Es sind somit einige Anhaltspunkte für ein Katalysatorscreening gegeben. Die Präparation der Katalysatoren, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt werden sollen, wird sowohl im lehrstuhleigenen Katalysatorlabor als auch beim Industriepartner Akzo Nobel vorgenommen.

Eine der Butadienoxidation entsprechende Selektivität kann bei der katalytischen Umsetzung von Isopren zu CSA aber nicht erwartet werden, da sowohl das Isopren- als auch das CSA-Molekül drei aktivierte C-H-Bindungen in der allylständigen Methylgruppe aufweisen. Um dennoch hohe Selektivitäten erreichen zu können, muß der konventionelle Weg der stationären Gasphasenoxidation im Strömungsrohr verlassen werden. Ein Weg ist die getrennte Reaktionsführung. Hier werden der zu oxidierende Kohlenwasserstoff und der Sauerstoff nacheinander über den Katalysator, der als Sauerstoffspeicher fungiert, geleitet. Bei verschiedenen Reaktionen konnten hier gute Ergebnisse erzielt werden [18,19]. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung alternativer Reaktorkonzepte. Ein Beispiel hierfür ist der Membranreaktor, der eine gleichmäßige Aufgabe von Sauerstoff über die gesamte Reaktorlänge erlaubt und somit dessen lokalen Partialdruck in der Reaktionszone erniedrigt.

### 3 Versuchsanlage

Die Anlage, mit der die selektive Oxidation des Isoprens untersucht wird (s. Abb. 3), setzt sich aus folgenden vier apparativen Einheiten zusammen, welche nachfolgend genauer erläutert werden.

- Gas- und Flüssigkeitsdosierung
- Integralreaktor
- Analytik
- Anlagensteuerung und Meßwerterfassung

Die gesamte Verrohrung ist abschnittsweise beheizt und isoliert, so daß in der gesamten Anlage gewährleistet ist, daß kein Edukt oder Reaktionsprodukt auskondensiert.

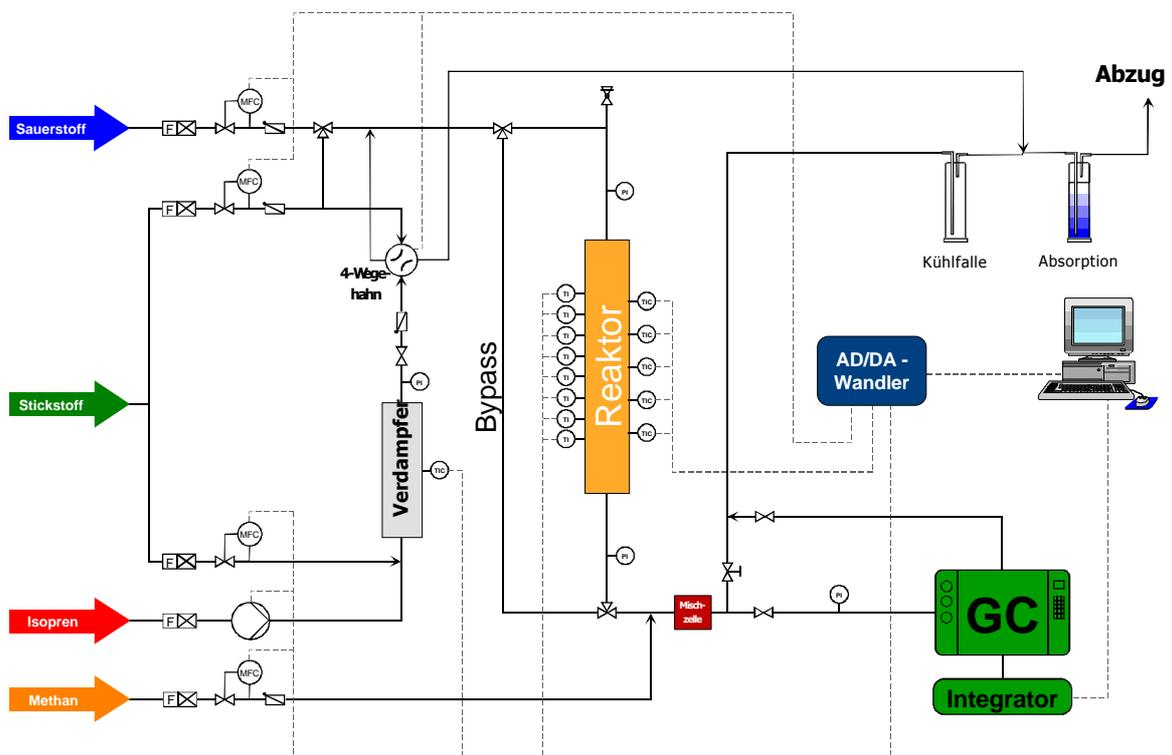


Abb. 3: Schematisches Fließbild der Versuchsanlage

### 3.1 Gas- und Flüssigkeitsdosierung

Die Dosierung der Edukte wurde so ausgelegt, daß die Anlage sowohl stationär als auch instationär betrieben werden kann. Die Dosierung der gasförmigen Komponenten Stickstoff, Sauerstoff sowie des internen Standards Methan erfolgt mittels thermischer Massendurchflußregler. Isopren wird in einem gekühlten Behälter vorgelegt und mit einer Pumpe in einen Glasverdampfer dosiert. Das flüssige Isopren wird hier durch eine Kapillare auf eine Glasfritte geleitet, wo es sich verteilt und mit Hilfe eines Trägergasstroms in die Gasphase gebracht wird. Die Beheizung des Verdampfers geschieht über einen Doppelmantel, der mit thermostatisiertem Wasser gespeist wird. Ein 4-Wege-Ventil am Kopf des Verdampfers ermöglicht während der instationären Betriebsweise einen schnellen Wechsel zwischen isoprenhaltigem Strom und Oxidationsluft, die getrennt voneinander den Reaktor durchlaufen.

### 3.2 Reaktor

Das Kernstück der Anlage ist ein integral betriebener Strömungsrohrreaktor. Dieser besteht aus einem Keramikrohr ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l: 700 mm, d<sub>i</sub>: 10 mm), an dem mittels Verschraubungen an beiden Enden Flansche angebracht sind. Die Reaktionszone befindet sich in der Mitte des Reaktors. Hier sind auf einer Länge von 200 mm fünf unabhängig geregelte Heizelemente angebracht, die eine gleichmäßige Temperaturverteilung gewährleisten sollen. Eine lange isotherme Zone ist gerade bei Oxidationen wichtig, da hier durch die hohe Exothermie der Reaktion leicht ‚Hot-Spots‘ entstehen, welche die unerwünschte Totaloxidation bevorzugt ablaufen lassen. Eine hohe Verdünnung des Katalysators und eine abschnittsweise Beheizung der Reaktionszone wirken hier entgegen. Weiterhin sind der Ein- und der Auslauf des Reaktors beheizt. Als Inertschüttung dienen Keramikugeln ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, d<sub>p</sub>: 0,8-1 mm). Entlang der Reaktorachse ist eine Keramikkapillare (d<sub>a</sub>: 3 mm) angebracht, die vier durchgehende Kanäle besitzt. Mit acht hier eingeführten Thermoelementen kann das axiale Temperaturprofil der Reaktionszone während der Reaktion aufgenommen werden. Dieses ist insbesondere bei der getrennten Reaktionsführung interessant zu beobachten.

### **3.3 Analytik**

Ein Teilstrom des Produktgases wird online einem Gaschromatograph zugeleitet und analysiert. Mit Hilfe einer Verschaltung von drei Säulen und unter Verwendung von zwei Detektoren (Flammenionisationsdetektor, Wärmeleitfähigkeitsdetektor) können sowohl die wichtigen organischen Reaktionsprodukte als auch die Permanentgase quantitativ bestimmt werden. Hierzu wird Methan, welches hinter dem Reaktor zudosiert wird, als interner Standard verwendet.

### **3.4 Anlagensteuerung und Meßwerterfassung**

Die Anlagensteuerung erfolgt automatisch mit Hilfe eines Rechners und AD/DA-Wandlermodulen. Das Steuerprogramm übernimmt dabei folgende Aufgaben:

- Einstellung der Massendurchfluß- und Temperaturregler nach den vorgegebenen Sollwerten
- Erfassung und Speicherung der Istwerte der Regler (Temperatur, Durchfluß) und der axial im Reaktor gemessenen Temperaturen
- Steuerung des Gaschromatographen und Aufnahme des Analysenprotokolls und dessen Ablage in einer Datei
- Online Auswertung des Analysenprotokolls und graphische Darstellung der Analysenergebnisse

## **4 Erste experimentelle Ergebnisse**

Aufgrund der Literaturdaten wurden für Screeningversuche einige Katalysatoren präpariert. Zunächst wurde sich auf die Elemente Vanadium, Molybdän und Antimon konzentriert, die einzeln oder in Kombination auf verschiedene Träger ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ) aufgebracht wurden. Getestet wurden bisher die drei Komponenten (V, Mo, Sb) kombiniert mit Titandioxid (Molverhältnis:  $\text{Komp./Ti} = 1/3$ ). Die Reaktion wurde bei einer modifizierten Verweilzeit von 50 g min/mol und Atmosphärendruck gefahren. Die Isoprenkonzentration

betrug 0,8 Vol.-% (Explosionsgrenze) und zur Oxidation wurde ein Luftgemisch eingestellt. Der antimonhaltige Katalysator zeigte bis zu einer Temperatur von 600°C kaum Aktivität. Mit den anderen beiden Katalysatoren konnten annähernd gleiche Beträge an CSA-Ausbeute von gut 20% erreicht werden. Allerdings ist bei dieser Temperatur auch schon fast vollständiger Umsatz erreicht, so daß die Selektivität gering ist. Das Reaktionsverhalten dieser beiden Katalysatoren ist jedoch unterschiedlich. Der Vanadiumkatalysator erreicht seine maximale Ausbeute an CSA bereits bei einer Temperatur von 340°C und als Nebenprodukte entstehen hauptsächlich die Kohlenstoffoxide. Das Ausbeutemaximum des molybdänhaltigen Katalysators liegt über 100 K höher bei 460°C. Hier entstehen vermehrt auch andere Kohlenwasserstoffe, wobei im Chromatogramm neben dem CSA ein zweiter Peak heraussticht, der jedoch noch nicht identifiziert werden konnte. Am Beispiel des Vanadium-Titan-Oxid-Katalysators wurde die Temperaturabhängigkeit des Eduktumsatzes sowie der Ausbeuten der Hauptprodukte für die Isoprenumsetzung in den folgenden Diagrammen (s. Abb. 4 und Abb. 5) dargestellt. Wie bereits in Kap. 2 beschrieben, erleichtert die allylständige Methylgruppe den Angriff des Sauerstoffs. Dieses ist auch daran zu erkennen, daß Maleinsäureanhydrid (MSA) insbesondere bei höheren Temperaturen als Nebenprodukt auftritt (vgl. Abb. 5), welches offensichtlich ein Zwischenprodukt des oxidativen Abbaus von CSA darstellt.

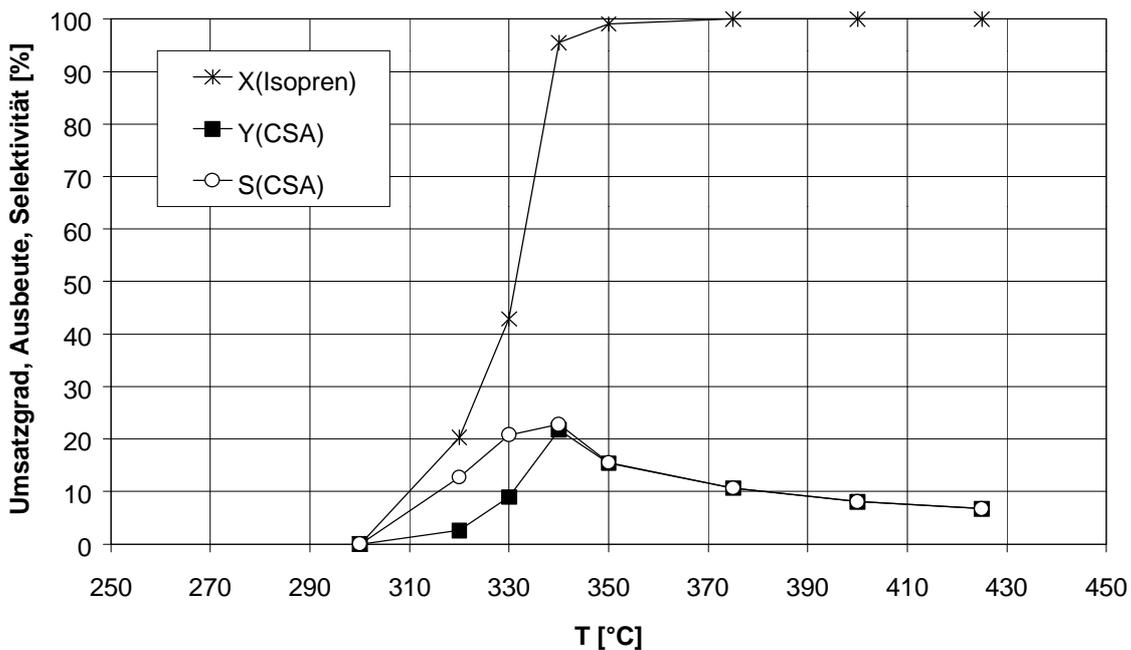


Abb. 4: Temperatur-Ausbeute-Abhängigkeit

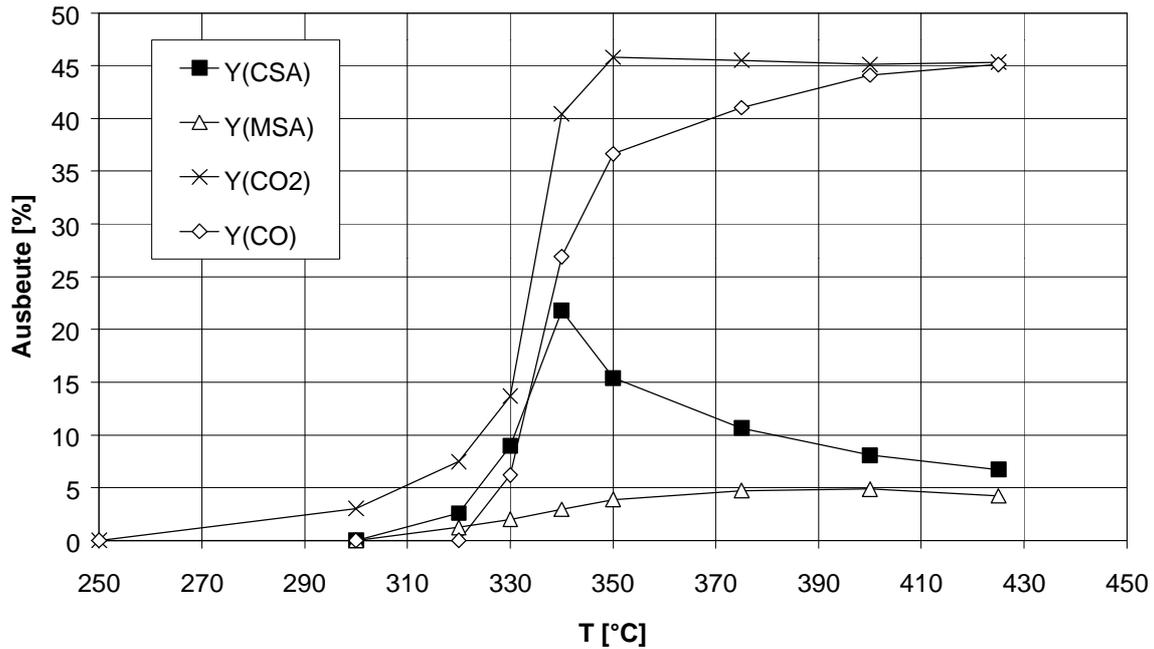


Abb. 5: Hauptprodukte der Isoprenumsetzung

## 5 Zusammenfassung

Das chemische Zwischenprodukt Citraconsäureanhydrid (CSA) hat in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen, da es zur Produktion von Antireversionsmitteln benötigt wird. Gegenwärtig dient Itaconsäure, welche über einen Fermentationsprozeß gewonnen wird, als Ausgangsstoff für die Herstellung von CSA. Hier soll ein billigerer Rohstoff, nämlich Isopren, als Edukt eingesetzt werden, der mittels einer heterogen katalysierten Gasphasenreaktion zu CSA umgesetzt werden kann. In der Literatur sind Mischoxid-Katalysatoren beschrieben, die für diese Reaktion eingesetzt worden sind. Aufgrund der allylischen Methylgruppe sind aber keine hohen Selektivitäten zu erwarten. Daher sollen neben dem konventionellen stationären Strömungsrohr alternative Konzepte zur Anwendung kommen, durch die es möglich ist, den Anteil der Totaloxidation zurückzudrängen.

Es wurde eine Versuchsanlage konzipiert und aufgebaut, mit der es möglich ist, das Festbett im Strömungsrohr taktweise zu betreiben und somit die Fahrweise der getrennten Reaktionsführung zu untersuchen. Weiterhin besitzt die Anlage eine online-Analytik und ist über einen Rechner steuerbar.

Erste Untersuchungen im Rahmen des Katalysatorscreenings zeigten schon eine gute Ausbeute an Wertprodukt, wobei aber die Selektivität gering war. Hier muß das weitere Screening zeigen, welche Ergebnisse noch erreicht werden können und ob alternative Konzepte, die in einer Produktionsanlage auch erhöhten apparativen Aufwand bedeuten, die Ergebnisse noch weiter verbessern können.

*M. Liauw dankt dem BMBF und dem FCI für ein Liebig-Stipendium.*

## 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] W. Woebcken, Kunststofflexikon, 9. Auflage, Carl Hauser Verlag, München, 1998
- [4] US 5 824 820, Process for the preparation of citraconic anhydride, 19.06.1996, Rhone-Poulenc Chimie, (Erf.: M. Alas)
- [5] K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, 5. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1998
- [6] M. Morgan, C<sub>5</sub> hydrocarbons and derivatives: new opportunities, Chemistry & Industry, 2.9.1996, S. 645-648
- [7] US 3 963 759, Oxidation of mesityl oxide to citraconic anhydride, 07.06.1973, The Dow Chemical Company, (Erf.: J.E. Strojny)
- [8] US 3 932 469, Citraconic anhydride process, 03.06.1974, Pfizer Inc., (Erf.: R.G. Berg, B.E. Tate)
- [9] US 3 987 064, Method for producing citraconic anhydride, 03.06.1975, Pfizer Inc., (Erf.: I-D. Huang, M.B. Sherwin, A. Westner)
- [10] M. Kamel, Über die Herstellung von Citraconsäureanhydrid bei der katalytischen Gasphasenoxidation von Isopren, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1973
- [11] US 3 968 127, Hydrocarbon oxidation process, 24.04.1975, Chevron Research Company, (Erf.: J.P. Harrison)

- [12] DE 15 93 252, Verfahren zur Herstellung von Citraconsäureanhydrid durch katalytische Gasphasenoxidation von Isopren, 29.07.1966, BASF AG, (Erf.: H. Pichler, F. Obenaus)
- [13] DE 29 02 987 A1, Verfahren zur Herstellung von Citraconsäureanhydrid, 26.01.1979, Hüls AG, (Erf.: G. Franz, H.-J. Ratajczak, F. Nierlich)
- [14] M. Akimoto, E. Echigoya, Hydrocarbon species selective for maleic anhydride formation in vapor-phase oxidation of butadiene over supported molybdena catalyst, *J. Catal.* **31** (1973) S. 278-286
- [15] M. Ai, The activity of WO<sub>3</sub>-based mixed-oxide catalysts: II. Activity and selectivity in oxidations of butene and butadiene, *J. Catal.* **49** (1977) S. 313-319
- [16] D. Vanhove, S.R. Op, A. Fernandez, M. Blanchard, Catalytic oxidation of 1-butene and butadiene: Study of MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts, *J. Catal.* **57** (1979) S. 253-263
- [17] US 4 155 920, Synthesis of maleic anhydride, 04.04.1977, The Standard Oil Company, (Erf.: E.C. Milberger, E.K.T. Wong)
- [18] H. Hiltner, G. Emig, Oxidative coupling of isobutene in a two step process, 3<sup>rd</sup> World Congress on oxidation catalysis, San Diego, 1997, S. 593-602
- [19] 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