

OXYDATION VON ISOBUTYLEN AN OXIDISCHEM WISMUTPHOSPHORMOLYBDÄNKATALYSATOR

J. TICHÝ^a, P. ZÁVODSKÝ^b, J. JANKO^b und J. SPĚVÁČEK^b

^a *Institut für physikalische Chemie,*

Technische Hochschule für Chemie, Pardubice,

^b *Forschungsinstitut für synthetischen Kaučuk, Kralupy n. / Vlt.*

Eingegangen am 11. Oktober 1971

In einer Durchflußapparatur mit Integralreaktor wurde die Oxydation von Isobutylen mit molekularem Sauerstoff an einem oxidischen Wismutphosphormolybdänkatalysator ausgeführt und der Einfluß der Temperatur, der Zusammensetzung des Gasgemisches und des Zeitfaktors auf den Umsatzgrad des Isobutylens und auf die Selektivität der Reaktion bestimmt. Der Oxydationsverlauf wurde anhand der kinetischen Gleichung erster Ordnung in bezug auf den Isobutylene-Partialdruck beschrieben. Zur genaueren Ausdrückung der Selektivität der Reaktion wurde ferner das Dreiecksreaktionsschema herangezogen, das die Parallel- und Folgereaktion des Kohlendioxids miteinbezieht. Abschließend wurden die Eigenschaften des angewandten Katalysators bei der Oxydation der technischen C₄-Pyrolysefraktion untersucht.

Die selektive Ammoxydation und Oxydation von Propylen in der Gasphase mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart von oxidischen Wismutmolybdänkatalysatoren wurden von Idol¹ und von Veatch und Mitarbeitern² beschrieben. Später wiesen Hearne und Furman³ dieselben hervorragenden Eigenschaften dieser Katalysatoren bei der oxydativen Dehydrierung der Butene zu Butadien nach. Adams, Sachtler und andere Autoren⁴⁻⁹ gewannen Informationen über die Kinetik und den Mechanismus der Olefinoxydation. Durch Anwendung von markiertem Propylen wurde der Allylmechanismus der Reaktionen nachgewiesen. Für die Oxydation der Butene fanden Schuit und Mitarbeiter^{10,11} das optimale Verhältnis der beiden Metalle Bi : Mo im Katalysator in den Grenzen von 2 : 3 bis 2 : 1. Die röntgenographische Phasenanalyse erwies, daß die hohe Aktivität und Selektivität an die Anwesenheit der Koehlinit-Struktur in den Katalysatoren gebunden ist. Aus den Resultaten folgt, daß die Wirkung der oxidischen Wismutmolybdänkatalysatoren ein klassisches Beispiel für den Redoxmechanismus von Mars und van Krevelen¹² ist. Detaillierte Informationen und eine kritische Analyse enthalten die Arbeiten¹³⁻¹⁷.

Den Gegenstand dieser Arbeit bildet das Studium der Oxydation von Isobutylen mit molekularem Sauerstoff an einem oxidischen Wismutphosphormolybdänkatalysator. In einer Durchflußapparatur mit Integralreaktor wurde der Einfluß der einzelnen Parameter auf die Kinetik und Selektivität dieser Reaktion untersucht. Zum Vergleich wurde ergänzend auch die Oxydation der in der chemischen Industrie leicht zugänglichen C₄-Fraktion gemessen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Katalysator. Es wurde ein Katalysator vom atomaren Verhältnis $\text{Bi}/\text{Mo} = 0,76$ und $\text{Mo}/\text{P} = 11$ durch gegenseitiges Füllen zweier Stammlösungen bei pH 5,5 und der Temperatur 60°C bereitet. Die erste Lösung enthielt 556 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 43 ml 65 proz. HNO_3 und 300 ml Wasser und die zweite Lösung 265 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 20 ml 28 proz. NH_4OH und 28 ml 85 proz. H_3PO_4 in 400 ml Wasser. Die gewonnene Fällung des Katalysators wurde gewaschen, bei $100\text{--}200^\circ\text{C}$ getrocknet und bei $340\text{--}360^\circ\text{C}$ calciniert. Nach der Tablettierung folgte sechsstündiges Glühen bei 500°C . Die mittels der BET-Methode aus der Kryptonadsorption bei 76 K bestimmte Katalysatoroberfläche betrug $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$ für die Fläche des Kryptonmoleküls 21 \AA^2 . Der Katalysator wurde auch mittels der Röntgenstrukturanalyse mit dem Diffraktograph URS — 50 IM (UdSSR) untersucht. Für die Messung wurde eine Röntgenröhre mit einer Kupferkathode verwendet, und die β -Strahlung wurde mit einem Ni-Filter entfernt. Das Analysenergebnis erwies die Anwesenheit der sog. β -Phase im Katalysator.

Apparatur. Zur Bestimmung des Umsatzgrades und der Selektivität wurde eine völlig aus Glas bestehende Durchflußapparatur mit einem Integralreaktor konstruiert (Abb. 1). Mit dem Durchflußmengenmesser C_1 wurde Luft und mit dem Durchflußmengenmesser C_4 Stickstoff dosiert, der als Trägergas für den Wasserdampftransport aus den Sättigern S_1 und S_2 diente. Isobutylen von der Reinheit 98,25 Vol.-% wurde über ein Spezialdosierungsgerät eigener Konstruktion und den Durchflußmengenmesser C_2 einer Druckflasche entnommen. Zur Kontrolle des Durchflusses des Stickstoffes, der als Inertgas zur Einstellung der Gesamtdurchflußmenge des gasförmigen Reaktionsgemisches auf 10 l NTP/h benutzt wurde, diente der Durchflußmengenmesser C_3 . Die Kühlschlange des Sättigers S_1 und der gesamte Sättiger S_2 wurden mit einem Thermostaten auf der gewünschten Temperatur gehalten, bei der sich die Sättigung des Stickstoffes mit Wasserdampf vollzog. Das Gefäß des ersten Sättigers wurde auf eine um 5°C

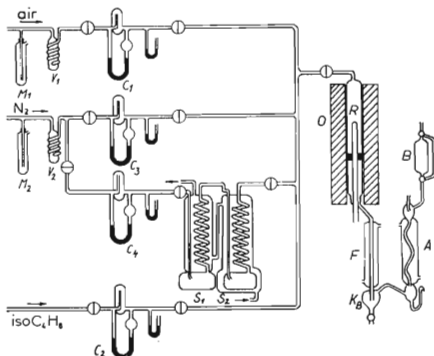


Abb. 1

Schema der Durchflußapparatur
Beschreibung siehe im Text.

höhere Temperatur erhitzt. Der Glasreaktor R vom Innendurchmesser 18 mm wurde mit einem elektrischen Heizofen O auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt. Der Katalysator der Korngröße 0,3–0,5 mm lagerte auf einer Glasfritte im unteren Drittel des Reaktors. Durch die Mitte der Fritte ging ein Glasrohr von 8 mm Durchmesser zur Temperaturmessung im Katalysatorbett mittels eines eingeschobenen Chromel-Alumel-Thermoelements. Das Reaktionsgemisch strömte durch den unteren Teil des Reaktors in einen vertikalen Kühler F und einen Gegenstrom-Wasserabsorber A . Der Kühler wurde mit Wasser gekühlt und das gebildete Kondensat im Kondensationskolben K_B aufgefangen. Der gleichmäßige Wasserdurchfluß durch den Absorber wurde mit einer Mariottschen Flasche reguliert. Zur Entnahme von Proben der die Apparatur verlassenden Gase diente eine hinter dem Absorber angeschlossene Gasbürette B . Der Gasdurchfluß am Ende der Apparatur wurde mit einem Gasmesser registriert.

Analyse der Reaktionsprodukte. Das bei der Isobutylenoxydation anfallende Reaktionsgemisch wurde für die Analyse in drei Formen erhalten, als Kondensat, als Lösung aus dem Absorber und als gasförmiges Produkt. Im Kondensat wurde der Gehalt der organischen Säuren, vor allem der Essig- und Acrylsäure, bestimmt. Die Analyse wurde mit dem Gaschromatographen Fractovap GV (Carlo Erba, Mailand) mit Flammenionisationsdetektion bewerkstelligt. Die 2 m lange Säule vom Innendurchmesser 5 mm war mit 10% Reoplex 400 und 1% H_3PO_4 auf vorher mit saurer Lösung gewaschenem Chromosorb N gefüllt. Die optimale Arbeitstemperatur der Säule betrug 122°C. Die Trennung und Identifizierung der Komponenten in der Lösung nach der Absorption wurde mit dem universalen Gaschromatographen Chrom 2 (Laboratorní přístroje, Prag) bei der Arbeitstemperatur 91°C bewerkstelligt. Als Füllung der 4 m langen Metallsäule bewährte sich am besten silanisieretes Chromosorb W mit 15% flüssiger Phase (30% Polyäthylenglykol 400 und 70% Polyäthylenglykol 3000). Bei der Analyse wurde der Aldehyd- und Acetongehalt bestimmt. Zur Bestimmung von O_2 , CO und CO_2 und des unreaktierten Isobutylen, die im Abgas die Apparatur verlassen, wurde die modifizierte Cvejanovich-Methode¹⁸ herangezogen. Der benutzte Laboratoriumschromatograph vom Baukastentyp mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor arbeitete mit einem System von zwei Säulen. Als Füllung der ersten, 1,5 m langen Säule wurde das Molekularsieb Calsit 5 A verwendet und als Füllung der zweiten, 9 m langen Säule Adiponitril auf Chromosorb P. Die Arbeitstemperatur der beiden Säulen war 45°C; als Trägergas wurde Wasserstoff angewendet. Zur Verarbeitung der Analysenergebnisse dienten die nachstehenden Beziehungen:

$$\text{Umsatz} = 100 \cdot (\text{g-at reagierter C}) / (\text{g-at C im dosierten Gemisch}) , \quad (1)$$

$$\text{Selektivität} = 100 \cdot (\text{g-at C im Produkt}) / (\text{g-at reagierter C}) , \quad (2)$$

$$\text{Ausbeute} = 10 \cdot (\text{g-at C im Produkt}) / (\text{g-at C im dosierten Gemisch}) . \quad (3)$$

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wie aus den Arbeiten^{19,20} hervorgeht, hängt die Selektivität der Isobutylenoxydation nicht nur von den Eigenschaften des Katalysators ab, sondern auch von den Reaktionsbedingungen, u. zw. in erster Linie von der Kontaktzeit, der Zusammensetzung des gasförmigen Reaktionsgemisches und der Oxydationstemperatur. Die Bewertung des Einflusses dieser Parameter auf das Ergebnis der Oxydation und die Bestimmung der Reaktionskinetik am gewählten oxidischen Wismutphosphormolybdänkatalysator bilden den Gegenstand dieser Arbeit. Der unerwünschte Einfluß der äußeren und

inneren Diffusion auf den Oxydationsverlauf wurde durch die Wahl der Durchflußgeschwindigkeit des gasförmigen Reaktionsgemisches auf 10 l NTP/h und durch die Korngröße des Katalysators von 0,3–0,5 mm ausgeschaltet. Das Oxydationsergebnis wurde nach dem Isobutylenumsatz, nach der Selektivität der Reaktion und der Ausbeute der einzelnen Produkte beurteilt. Bei der anhand der chromatographischen Analyse bestimmten Gesamtbilanz der Produkte wurde im Mittel eine Genauigkeit von 93%, berechnet auf das reagierte Isobutylene, erreicht. In Tabelle I sind als Beispiel die Resultate von zwei Versuchen aufgeführt. Der Einfluß der Temperatur wurde im Bereich von 420 bis 510°C an einem Gasgemisch der Zusammensetzung 5 Vol.-% Isobutylene, 10 Vol.-% Sauerstoff und 10 Vol.-% Wasserdampf verfolgt. Beim Zeitfaktor 0,393 s wurden die in Abb. 2 verzeichneten Ergebnisse erzielt. Die Kurve des Isobutylenumsatzes erreicht das Maximum bei 480 bis 490°C. Dies ist gleichfalls die Optimaltemperatur für die maximale Methacroleinausbeute bei einem Durchgang des gasförmigen Reaktionsgemisches durch das Katalysatorbett. An Nebenprodukten entstehen in größter Menge Kohlenoxide, u. zw. $\text{CO}_2 : \text{CO} \approx 3$. Ihre Ausbeute steigt mit der Temperatur und erreicht ein Maximum von 22%. Die Acrolein- und Acetonausbeute und auch die Acetaldehydausbeute übersteigen im untersuchten Temperaturbereich nicht 5%.

Der Einfluß des Mengenverhältnisses des Sauerstoffes zum Isobutylene auf den

TABELLE I

Beispiele der Totalsynthese der Oxydationsprodukte des Isobutylen

°C	450	480
Zeitfaktor, s	0.393	0.393
Dosiertes Gemisch, Vol.-%		
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	5	5
O_2	10	10
H_2O	10	10
Oxydation, %		
Isobutylenumsatz	85	85
Ausbeute:		
Methacrolein	56,5	63
Acrolein und Aceton	2,2	2,8
Acetaldehyd	2,8	4,3
Säuren	0,7	0,9
Kohlenoxide	18,5	21

Oxydationsverlauf wurde im Temperaturbereich 450–490°C, beim Zeitfaktor 0,04 bis 0,655 s und der Konzentration von 5 Vol.-% Isobutylen und 10 Vol.-% Wasserdampf im dosierten Gemisch untersucht. Die gemessene Sauerstoffkonzentration im gasförmigen Ausgangsgemisch betrug 3–15 Vol.-%. Auf Grund der erhaltenen Befunde kann man den Einfluß des Sauerstoffes in zwei Bereiche einteilen. Im ersten Bereich, bei dem unter den gewählten Bedingungen noch ein Teil des Sauerstoffes in den Abgasen aus dem Reaktor verbleibt, behält der Katalysator seine hohe Aktivität und Selektivität. Der Umsatzgrad des Isobutylens ist in diesem Bereich von der Sauerstoffkonzentration im dosierten Gemisch unabhängig. Der Katalysator arbeitet wahrscheinlich im höchsten Oxydationszustand. Im zweiten Bereich, bei dem die Abgase aus dem Reaktor Sauerstoff nicht enthalten, kommt es zu einer steilen Abnahme des Umsatzes und der Selektivität. Die beobachtete Abhängigkeit steht im Einklang mit den von Callahan und Mitarbeitern²¹ bei der Oxydation und Amoxydation von Propylen erhaltenen Resultaten und zeugt von einem Redoxmechanismus. Den gesamten katalytischen Prozeß kann man in zwei Stufen teilen. In der ersten Stufe verläuft die Oxydation des Isobutylens zu Methacrolein unter gleichzeitiger Reduktion des Katalysators, und in der zweiten Stufe wird der Katalysator durch den Sauerstoff aus der Gasphase reoxydiert. Da bereits eine kleine Sauer-

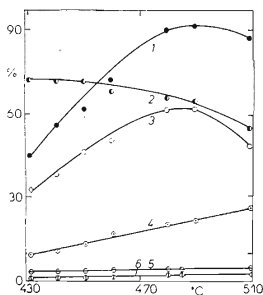


ABB. 2

Einfluß der Reaktionstemperatur auf das Ergebnis der Isobutylenoxydation

Zeitfaktor 0,393 s, Zusammensetzung des dosierten Gemisches: 5 Vol.-% Isobutylen, 10 Vol.-% Sauerstoff, 10 Vol.-% Wasserdampf. 1 Isobutylenumsatz, 2 Selektivität, Ausbeute: 3 Methacrolein, 4 Kohlenoxide, 5 Acetaldehyd, 6 Aceton und Acrolein.

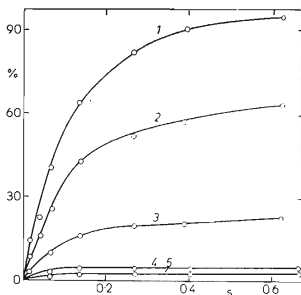


ABB. 3

Einfluß des Zeitfaktors auf das Ergebnis der Isobutylenoxydation

Temperatur 480°C. Zusammensetzung des dosierten Gemisches: 5 Vol.-% Isobutylen, 10 Vol.-% Sauerstoff, 10 Vol.-% Wasserdampf. 1 Isobutylenumsatz; Ausbeute: 2 Methacrolein, 3 Kohlenoxide, 4 Acetaldehyd, 5 Aceton und Acrolein.

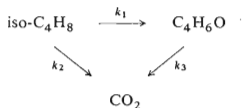
stoffmenge in den Abgasen dazu ausreicht, daß der Katalysator mit hoher Aktivität und Selektivität arbeitet, kann man voraussetzen, daß die zweite Reaktionsstufe, d. i. die Reoxydation des Katalysators viel schneller verläuft als seine Reduktion. Die höchste Methacroleinausbeute bei einem Durchgang durch das Katalysatorbett wurde beim Zeitfaktor 0,655 s, der Temperatur 480°C und 5 volumprozentiger Isobutylen- und 10 volumprozentiger Sauerstoffkonzentration im dosierten Ausgangsgemisch erreicht. Bei 95%igem Isobutylenumsatz wurde eine Methacroleinausbeute um 60% gemessen. Die Ausbeute der Kohlenoxide wächst mit der Sauerstoffkonzentration, und bei 490°C erreicht sie bis 33%. Die Acroleinausbeute erreicht das Maximum von 5% beim Volumverhältnis $O_2 : CH_2=C(CH_3)_2 = 2$.

Zur Bestimmung des Einflusses des Wasserdampfes auf die Selektivität der Oxydation wurde eine Serie von Messungen bei 480°C und dem Zeitfaktor 0,655 s mit einem 5 Vol.-% Isobutylen, 10 Vol.-% Sauerstoff und alternativ 0, 10, 20 und 30 Vol.-% Wasserdampf enthaltenden Gasgemisch ausgeführt. Zu einer unbedeutenden Änderung des Umsatzes und der Selektivität kam es nur bei einem Gehalt bis 10 Vol.-% Wasserdampf. Höhere Verdünnung des eingesetzten Gasgemisches mit Wasserdampf war unter den gewählten Reaktionsbedingungen bereits ohne Einfluß auf das Ergebnis der Isobutylenoxydation.

Die Abhängigkeit des Isobutylenumsatzes und der Methacroleinausbeute vom Zeitfaktor wurde an einem Gasgemisch der Zusammensetzung 5 Vol.-% Isobutylen, 10.-% Sauerstoff und 10 Vol.-% Wasserdampf bei 480°C untersucht. Im untersuchten Bereich des Anstiegs des Isobutylenumsatzes von 10 auf 95% (Abb. 3) wurde bei 480°C eine Abnahme der Reaktionsselektivität in bezug auf Methacrolein von 75 auf 63% festgestellt. An Nebenprodukten entstanden neben Kohlenoxiden in größter Menge Acrolein, Aceton und Acetaldehyd, deren Ausbeute mit steigendem Isobutylenumsatz zunimmt. In den Reaktionsprodukten wurden auch Essigsäure und Acrylsäure in einer Ausbeute bis zu 1% gefunden.

Zur Auswertung der kinetischen Parameter wurde in erster Reihe die kinetische Gleichung erster Ordnung in bezug auf den Isobutylenpartialdruck benutzt. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion wurde bei 480°C zu $8,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/s m}^2$ und die scheinbare Aktivierungsenergie im Temperaturbereich von 420–490°C zu 14 kcal/mol berechnet. Wie bereits publiziert wurde⁹, kann man bei der Interpretation dieser Resultate voraussetzen, daß der langsamste Schritt des katalytischen Prozesses die Reaktion zwischen den adsorbierten Sauerstoffatomen und dem Isobutylen aus der Gasphase oder dem physikalisch adsorbierten Isobutylen ist, dessen Menge in linearer Abhängigkeit vom Partialdruck steht und vom Zustand der Katalysatoroberfläche unabhängig ist. Diese Wechselwirkung führt zur Abtrennung eines Wasserstoffatoms von der Methylgruppe unter Bildung eines Allyl-Intermediärproduktes. Sauerstoff und Isobutylen konkurrieren sich bei der Adsorption nicht, und im Bereich der gewählten Reaktionsbedingungen äußert sich nicht die inhibierende Wirkung des Methacroleins.

Zur genaueren Ausdrückung der Selektivität der Isobutylenoxydation wurde die Kombination der Parallel- und Folgebildung des Kohlendioxids nach folgendem Schema herangezogen:



Unter der Voraussetzung, daß jeder Schritt dieses Reaktionsschemas eine Reaktion erster Ordnung ist, würde eine genauere Auswertung der Daten mit Hilfe der Gleichungen

$$A = \exp [-(k_1 + k_2) t], \quad (4)$$

$$B = [k_1 a / (k_1 + k_2 + k_3)] \{ \exp (-k_3 t) - \exp [-(k_1 + k_2) t] \}, \quad (5)$$

$$C = a - (A + B) \quad (6)$$

möglich sein, in denen a die Isobutylenanfängskonzentration, A die vorhandene Isobutylenkonzentration, B die vorhandene Methacroleinkonzentration und C die vorhandene Kohlendioxidkonzentration bedeutet. Durch Anwendung der bekannten

TABELLE II
Oxydation der C₄-Fraktion

°C	430	450	480
Zeitfaktor, s	0.393	0.393	0.393
Dosiertes Gemisch, Vol.-%			
C ₄ -Fraktion (Isobutylen 0,48; Butene 0,36)	5	5	5
O ₂	10	10	10
H ₂ O	10	10	10
Oxydation, %			
Umsatz:			
Isobutylen	69	82	95
Butene	48	56	75
Ausbeute:			
Methacrolein	42	51	58
Butadien	39	45	60

empirischen Formel $B(t) = w_1 \exp(\alpha t) + w_2 \exp(\beta t)$ bei der Berechnung wurden die Verhältnisse der Konstanten $k_2/k_1 = 0,2$ und $k_3/k_1 = 0,25$ erhalten. Eine günstige Rohstoffquelle des Isobutylens im technischen Maßstab ist die C₄-Pyrolysefraktion, die nach der Isolierung des Butadiens 48 Vol.-% Isobutylene und 36 Vol.-% Buten enthält. Zur Gewinnung grundlegender Kenntnisse über die Anwendungsmöglichkeit des gewählten Katalysators für die direkte Oxydation der C₄-Fraktion ohne vorangehende Isolierung des Isobutylens wurden Messungen ausgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle II aufgeführt sind. Die Analyse der Butene und des Butadiens konnte mittels der chromatographischen Methode nach Cvejanovich¹⁸ durchgeführt werden. Die erhaltenen Ergebnisse sprechen für den sehr gangbaren Weg der industriellen Herstellung von Methacrolein unter Anwendung von Wismutphosphormolybdän-Oxidkatalysatoren.

LITERATUR

1. Idol J. D.: US-Pat. 2 904 580 (1959).
2. Veatch F., Callahan J. L., Milberger E. C., Foreman R. W.: *Actes du 2ème Congrès International de Catalyse, Paris 1960*, S. 2647. Technip, Paris 1961.
3. Hearne G. W., Furman K. E.: US-Pat. 2 991 320 (1961).
4. Adams C. R., Jennings T. L.: *J. Catal.* 2, 63 (1963).
5. Adams C. R., Jennings T. J.: *J. Catal.* 3, 549 (1964).
6. Sachtler W. M. H.: *Rec. Trav. Chim.* 82, 243 (1963).
7. McCain C. C., Gough G., Godin G. W.: *Nature* 198, 58 (1963).
8. Adams C. R., Voge H. M., Morgan C. Z., Armstrong W. E.: *J. Catal.* 3, 379 (1964).
9. Adams C. R.: *Proc. 3d Int. Congr. Catalysis, Amsterdam 1964*, S. 240. North-Holland Publ., Amsterdam 1965.
10. Bleijenberg A. C. A. M., Lippens B. C., Schuit G. C. A.: *J. Catal.* 4, 581 (1965).
11. Batist P. A., Lippens B. C., Schuit G. C. A.: *J. Catal.* 5, 55 (1966).
12. Mars J., van Kreveld D. W.: *Chem. Eng. Sci.* 3, Supplement 1954, 41.
13. Voge H. V., Adams C. R.: *Advan. Catal.* 17, 151 (1967).
14. Sachtler W. M. H.: *Symposium Mechanism and Kinetics of Complex Catalytic Reactions*, Moskau, Juli 1968.
15. Sachtler W. M. H.: *Catal. Rev.* 4, 27 (1970).
16. Schuit G. C. A.: *Chim. Ind. (Milan)* 51, 1307 (1969).
17. Adams C. R.: *Chem. Ind. (London)* 1970, 1944.
18. Cvejanovich G. J.: *Anal. Chem.* 34, 655 (1962).
19. Malinowski G.: *Przemysl Chem.* 48, 152 (1969).
20. Žizněvskij V. M., Klyučkovskij A. I., Tolopko D. K., Fedevič E. V.: *Neftechimija* 11, 2540 (1966).
21. Callahan J. L., Grasselli R. K., Milberger E. C., Strecker M. A.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Develop.* 9, 134 (1970).

Übersetzt von M. Wichsová.