



SSITKA-Untersuchungen zur katalytischen Oxidation von 1-Buten

W. Ya. Suprun^{a)}, B. Kubias^{b)}, H. Papp^{a)}

^{a)} Institut für Technische Chemie Universität Leipzig, Linnestr. 3, 04103 Leipzig

^{b)} Fritz-Haber Institut, Abt. Anorganische Chemie, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin

Einleitung

Die katalytische Oxidation der n-Butene ist von technischem Interesse für die Herstellung von Essig- und Ameisensäure [1]. Für diese Reaktionen werden bevorzugt VO_x-haltige Katalysatoren verwendet, wobei sich Anatas-geträgerte VO_x-Katalysatoren als besonders wirksam erwiesen haben. Mit diesem Beitrag sollen Ergebnisse zur katalytischen 1-Buten-Oxidation unter Anwendung der SSITKA-Methode vorgestellt werden. Ziel dieser Arbeit war die Aufklärung des Reaktionsablaufes der Bildung von Essigsäure vor dem Hintergrund der unterschiedlichen Mechanismen in der Literatur [2-4].

Experimentelles

Katalysator-Herstellung:

Sprüh-Trocknung von V₂O₅ (6 Ma.-% V) und TiO₂;

Kalzinerung bei 400 °C (Luft, 6 h)

Charakterisierung: BET-Oberfläche: 74 m²/g; TPD-NH₃, XPS, TPR (H₂; Butan); TPD-O₂ (Oxylyt).

Oxidations-Reaktionen:

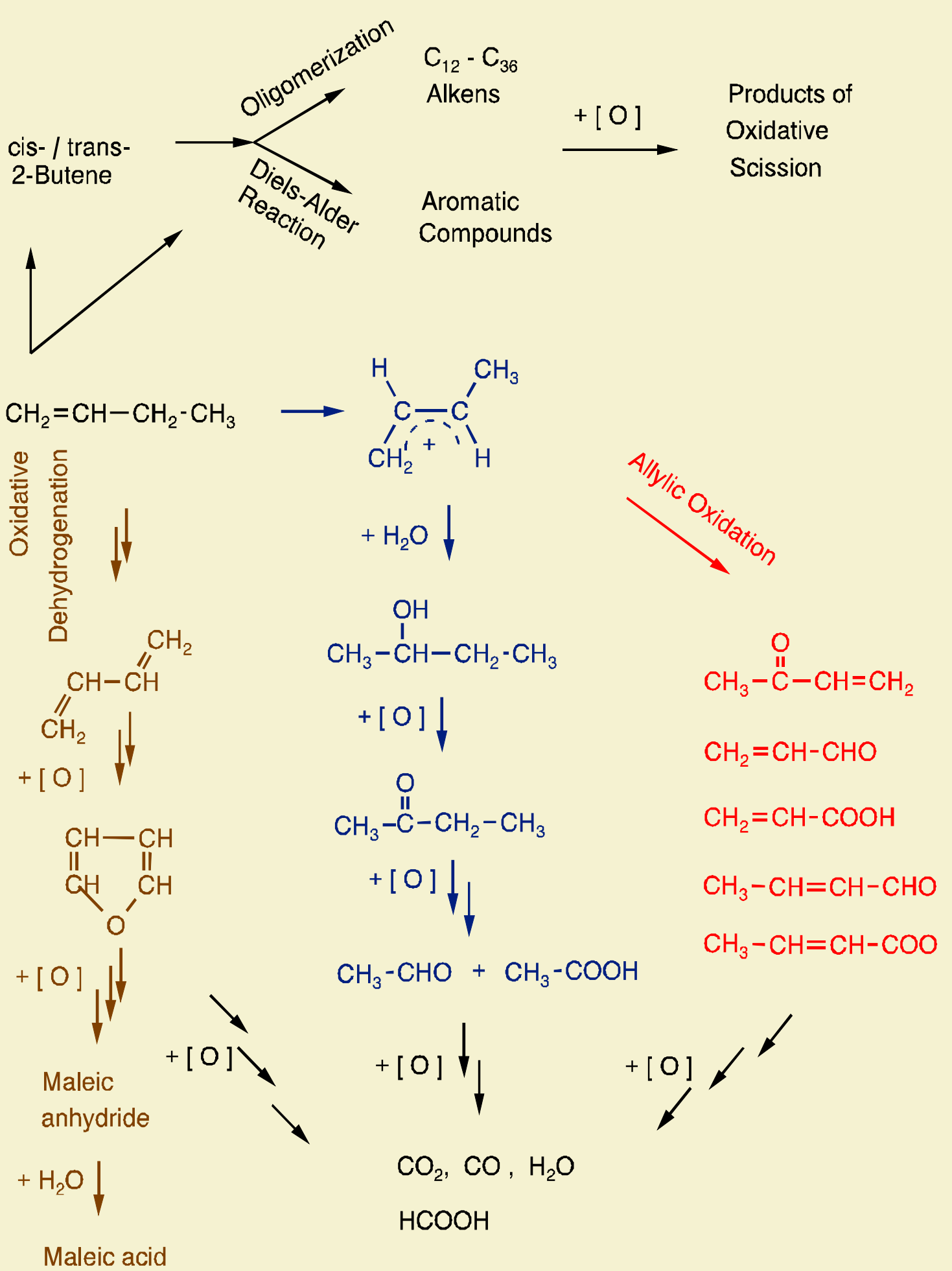
1-Buten + ¹⁶O₂ (im Austausch mit) ¹⁸O₂ + H₂O

1-Buten + ¹⁶O₂ oder ¹⁸O₂; 1-Buten + ¹⁶O₂ mit u. ohne H₂¹⁸O

Reaktionsbedingungen: T: 140-260°C; C₄H₈: 1,7 Vol.-%;

O₂: 4,7 Vol.-%; H₂O: 17 Vol.-%; Rest: He; GHSV: 18.000 h⁻¹

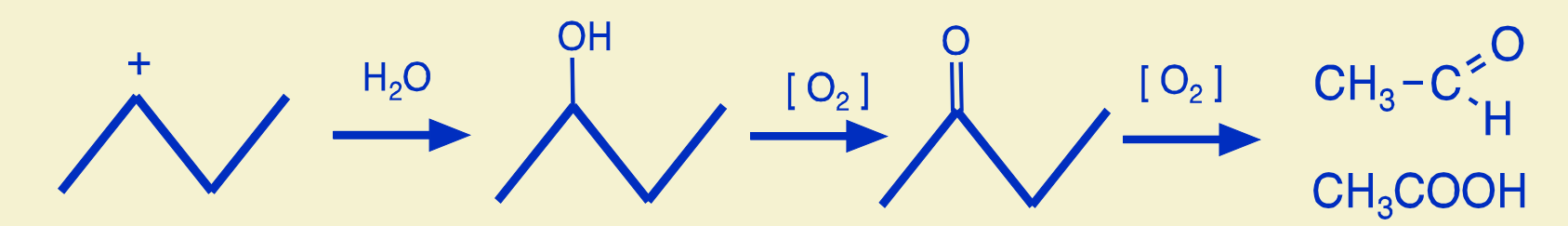
Reaktionsprodukte der katalytischen Oxidation von 1-Buten an V₂O₅-TiO₂



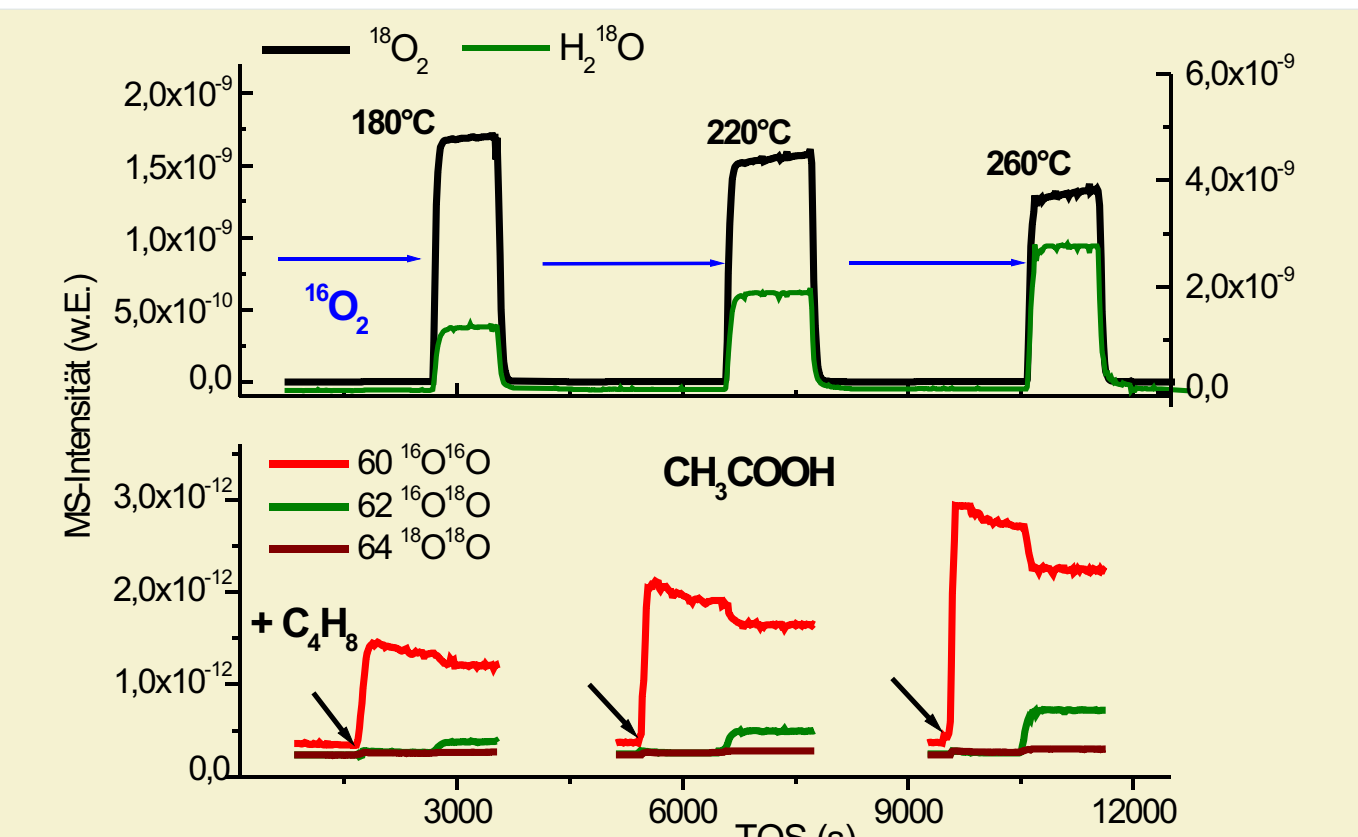
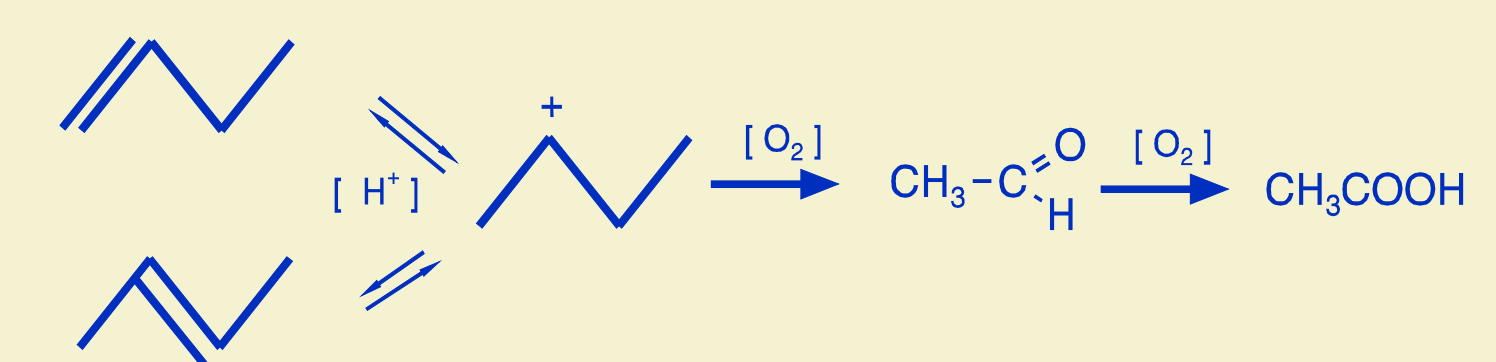
a) Isomerisierung, b) Oligomerisierung
c) Oxyhydratisierende Spaltung; d) Allyloxidation;

Bildung von Essigsäure

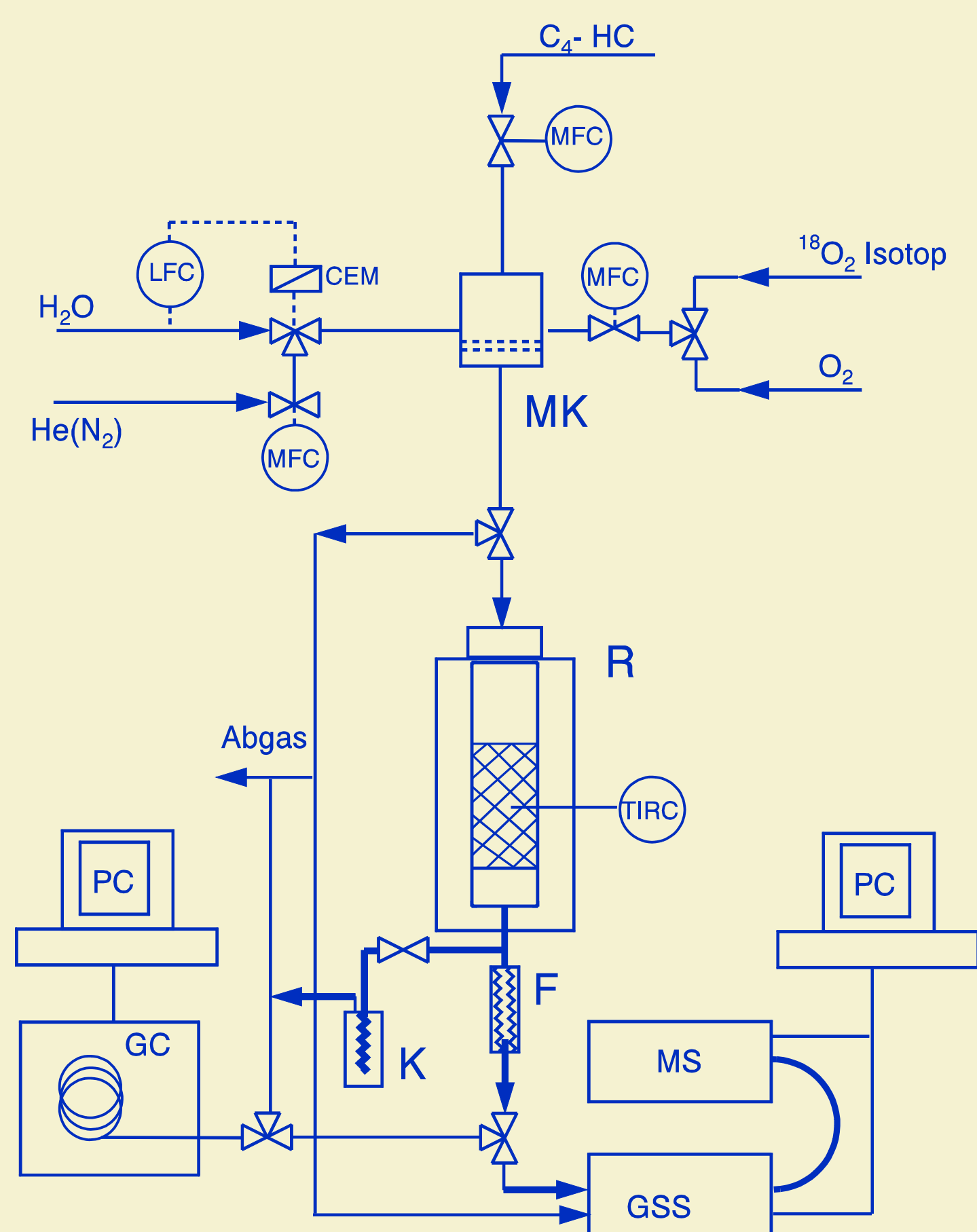
Seiyama-Mechanismus:



Kaneko-Mechanismus:

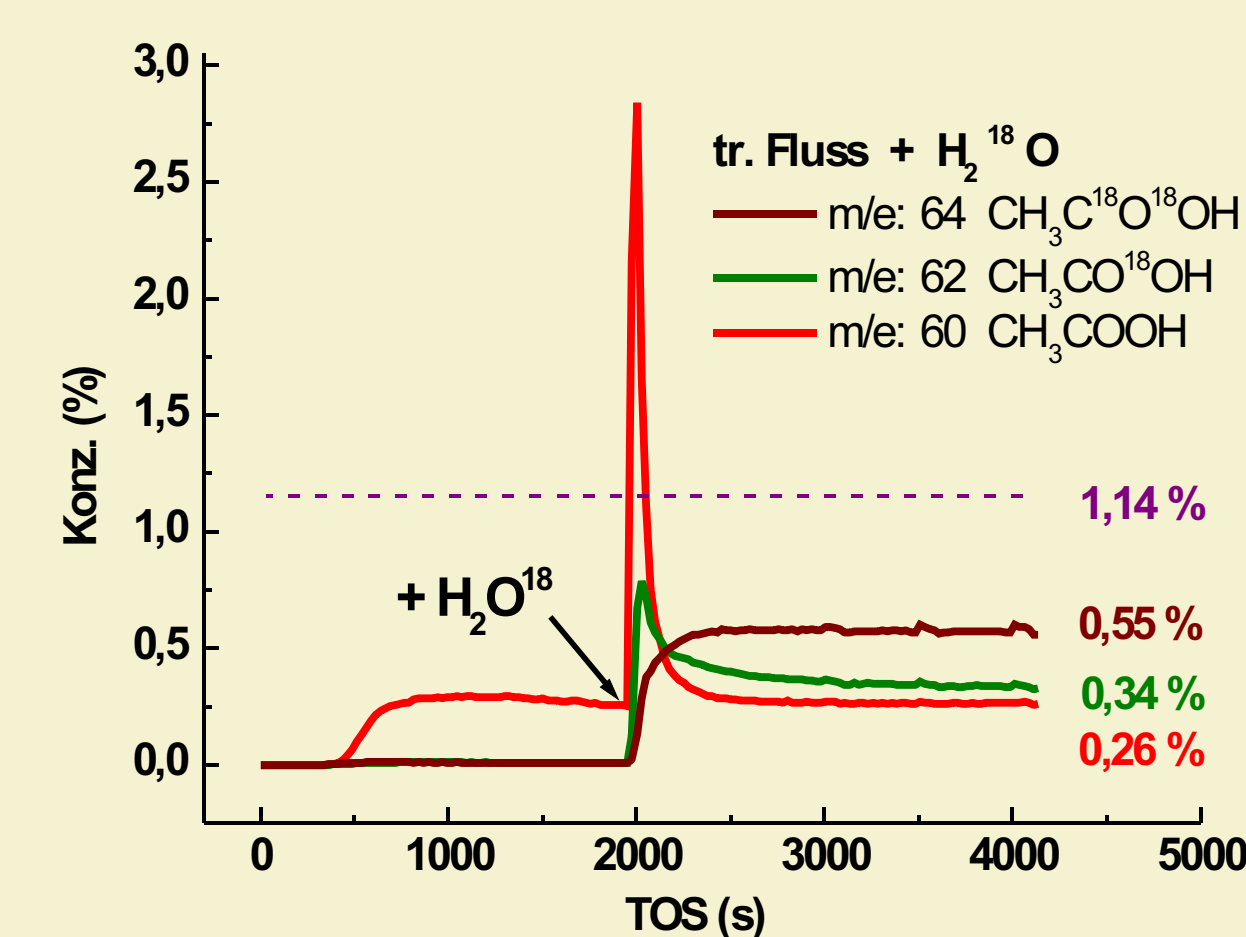
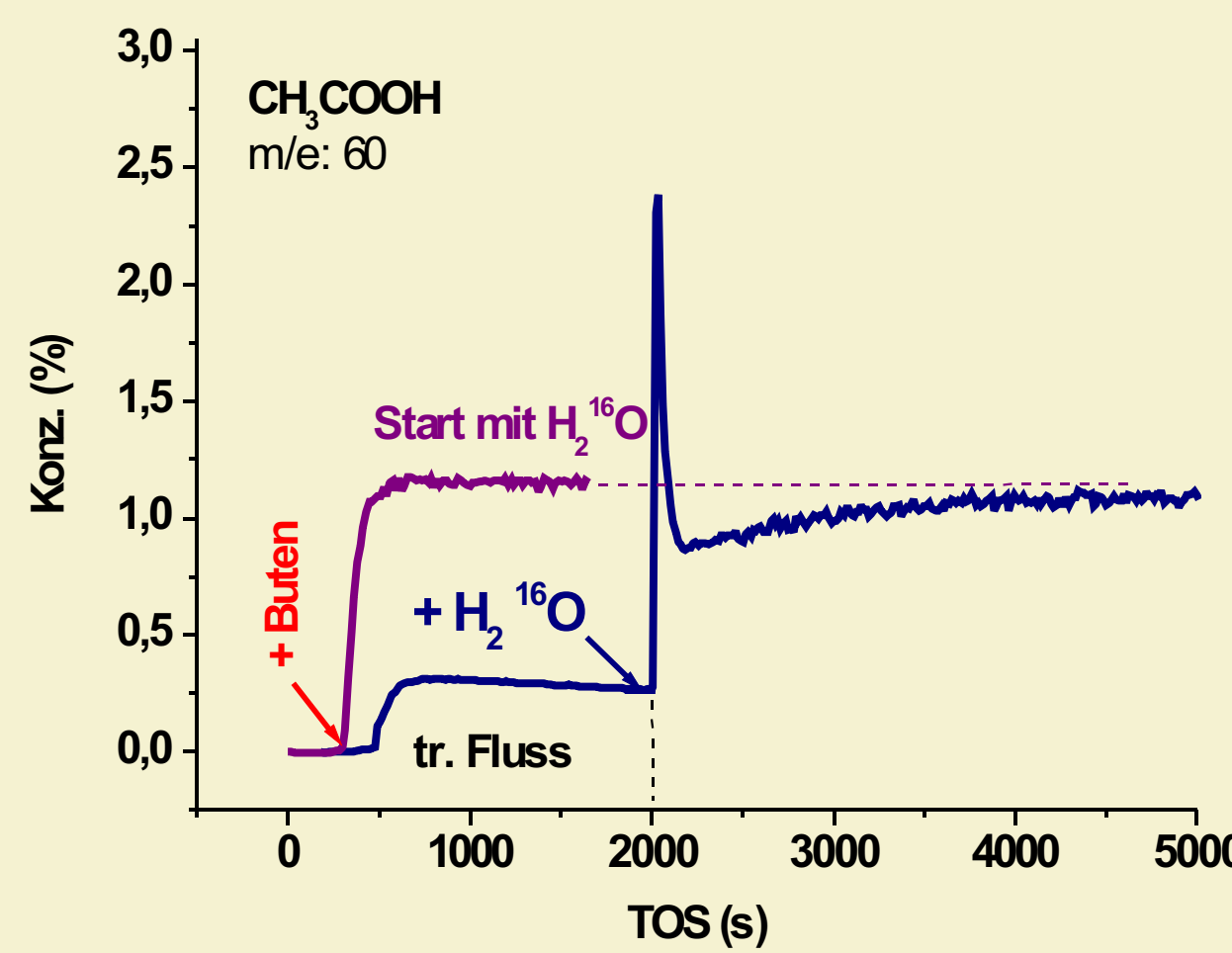


¹⁶O/¹⁸O-Isotopenaustausch in AcOH bei der Oxidation von 1-Buten in Gegenwart von 17 Vol.-% Wasser bei verschiedenen Temperaturen (Kat.: V₂O₅-TiO₂)

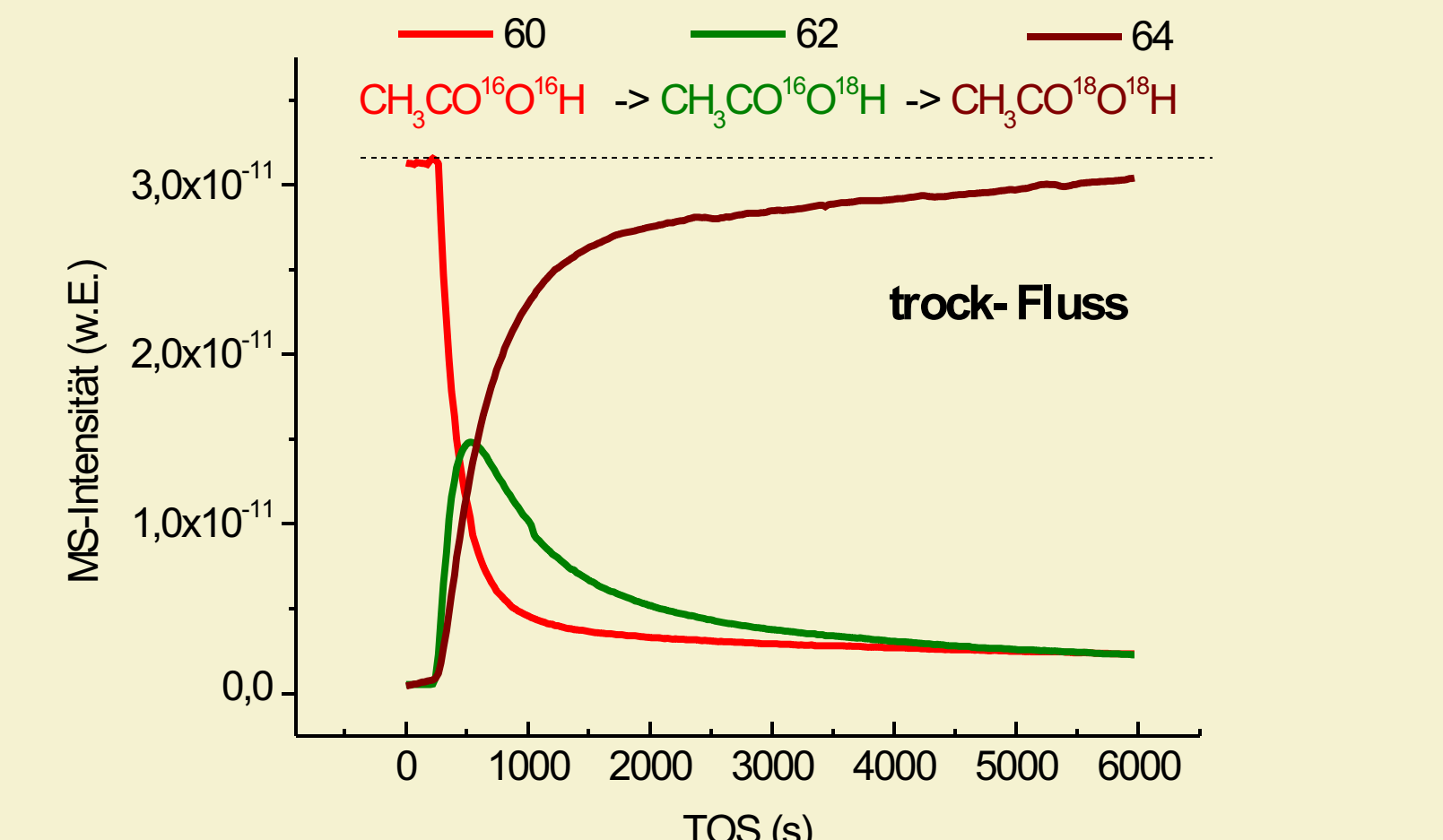
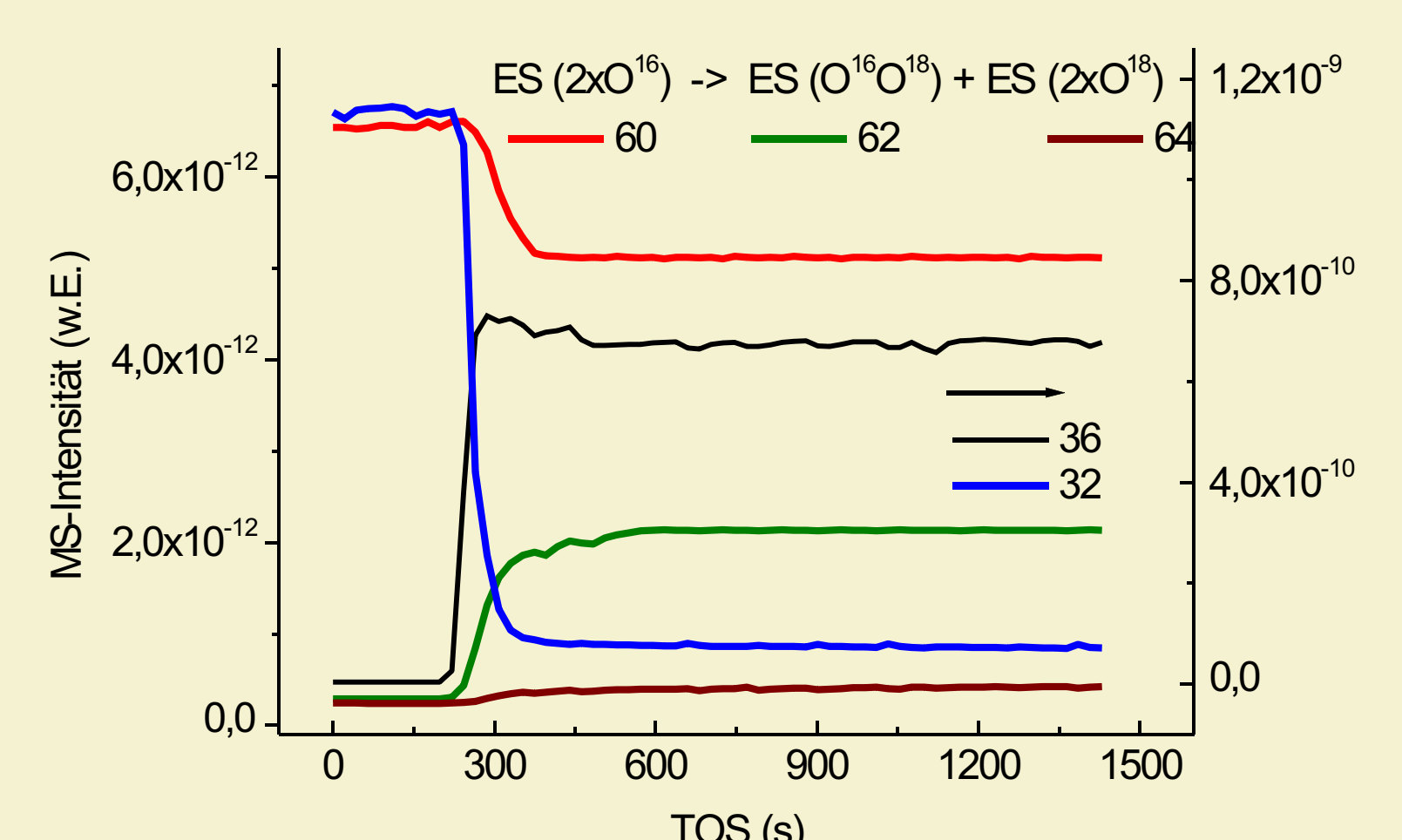


SSITKA-Apparatur

R: Quarz-Reaktor; L: 100 mm; ID: 8 mm; MK: Mischkammer; F: Filter; T: 100-400 °C; Kat. 50-300 mg; GHSV: 500 - 30.000 h⁻¹; MS: GSD 300 C2 (Omni Star); GSS: Gasstromselektor (Pfeiffer-Vacuum); m/e: 28 (CO); 44 (CO₂); 46 (HCOOH); 56 (Buten); 59 (2-BuOH); 58 (Prop. Ald); 60-64 (AcOH) Mess-Intervall: 0,5 s pro m/e.



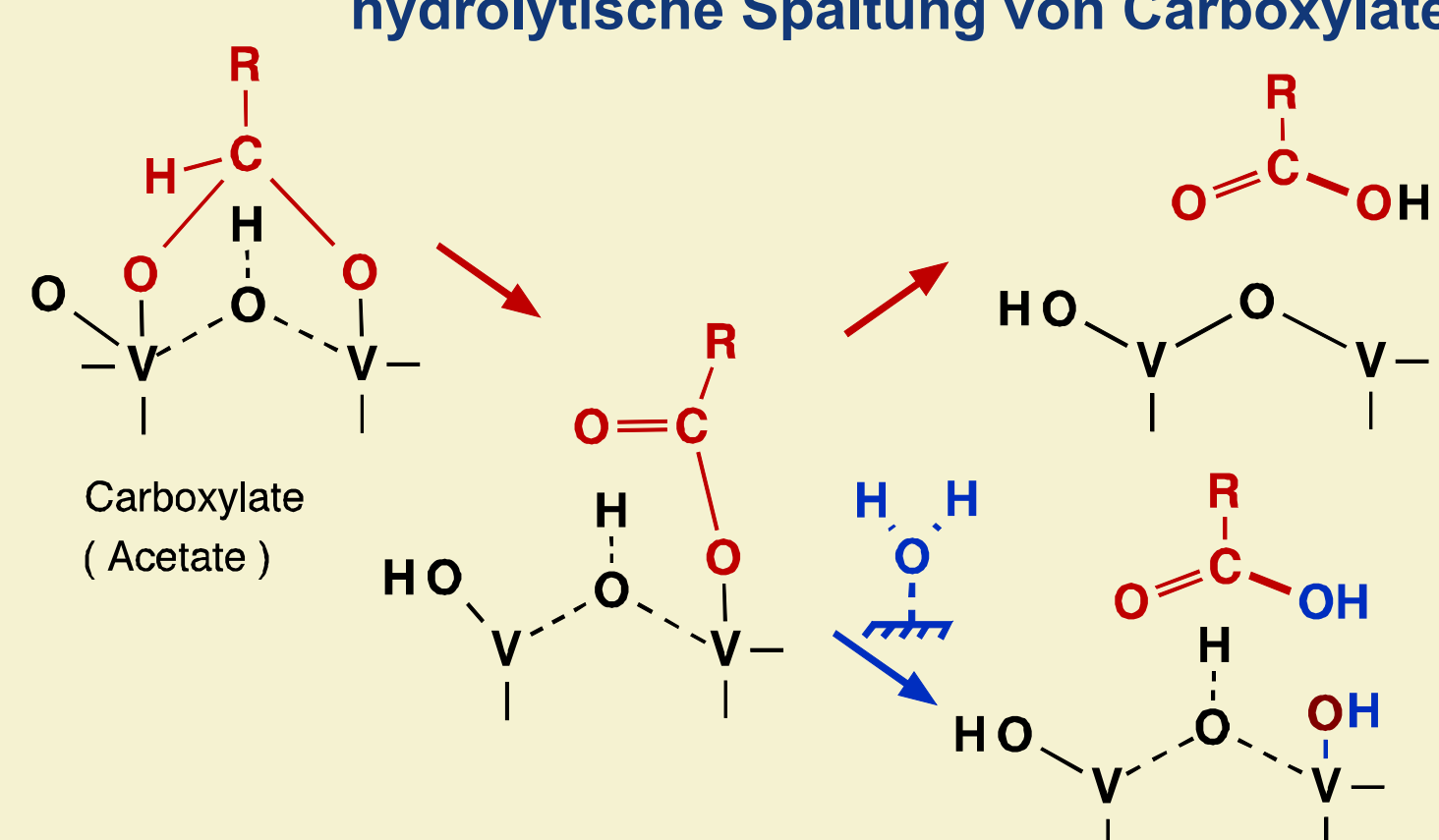
Einfluss von Wasser auf die Bildung von AcOH ; Einbau von ¹⁸O in AcOH nach Zuschaltung von H₂¹⁸O zum trockenen Gasstrom während der 1-Buten-Oxidation
T: 220 °C; Kat: V₂O₅-TiO₂ (200 mg) H₂O bzw. H₂¹⁸O: 17 Vol.-%



¹⁶O/¹⁸O-Isotopenaustausch in AcOH bei der Oxidation von 1-Buten in An- und Abwesenheit von Wasser bei 260 °C; Kat: V₂O₅-TiO₂ (200 mg) O₂: 5- ; H₂O: 17 Vol.-%

Einfluss von Wasser auf die Bildung von Essigsäure

hydrolytische Spaltung von Carboxylaten



Reversible H₂O - Abspaltung:



Reoxidation von VO_x-Spezies:



Ergebnisse und Schlussfolgerungen

- In Gegenwart von H₂O erfolgt ein schneller und begrenzter O-Einbau in alle Oxidationsprodukte
- Bei Abwesenheit von H₂O tritt ein langsamer und vollständiger ¹⁶O-¹⁸O-Austausch auf.
- Die Isotopenaustauschrate ist temperaturabhängig
- Einbau von O in Oxygenate erfolgt über OH-Gruppen
- Auf der Katalysatoroberfläche findet eine reversible Adsorption von Wasser statt.
- Reoxidation von VO_x-Spezies erfolgt über dissoziative Chemisorption von O₂
- Wasser ist als Reaktionspartner an der hydrolytischen Spaltung von Carboxylaten bzw. Acetaten beteiligt.

Literatur

1. Ch. Rüdinger, H-J. Eberle, N. Zeitler, DE 19649426, 1996
2. T. Seiyama, K. Nita, et al., J. Catal. 49(1967) 163
3. K. Kaneko, T. Hoshio, et al., Bull. Jap. Petr. Ins. 16(1974) 24
4. G. Centi, F. Cavani, F. Trifiro, Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis, Kluwer, 2001, 449

Die Autoren danken Dr. H-J. Eberle und Dr. Ch. Rüdinger, Consortium für elektrochemische Industrie GmbH, für die Überlassung der Katalysatoren und dem BMBF für die Förderung dieser Arbeit (FKZ: 030323)