



### Bildung von Essig- und Ameisensäure bei der Selektivoxidation von 1-Buten und einigen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Zwischenprodukten

J.-H. Eberle<sup>a)</sup>, H. Papp<sup>b)</sup>, C. Rüdinger<sup>a)</sup>, T. Machold<sup>b)</sup>, W. Suprun<sup>b)</sup>, B. Kubias<sup>c)</sup>  
 a) Consortium der Elektrochemischen Industrie GmbH München, 81379 München  
 b) Institut für Technische Chemie, Universität Leipzig, 04103 Leipzig  
 c) Fritz-Haber-Institut, Abt. Anorganische Chemie, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin

#### Einleitung

Die oxyhydratisierende Spaltung von Buten/Butan-Gemischen unter Verwendung von VO<sub>x</sub>-haltigen Katalysatoren ist ein aussichtsreiches Verfahren zur Herstellung von Essig- und Ameisensäure [1]. Nach [2,3] erfolgt die Bildung dieser Carbonsäuren über die Zwischenprodukte (ZP): 2-Butanol (2-BuOH), Methylethylketon (MEK), Acetaldehyd (AcH) und Propionaldehyd (PrA). Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss der Temperatur und der Katalysatorzusammensetzung auf die Oxidation von 1-Buten und den ZP an VO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub>- und VO<sub>x</sub>/SbO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren zu untersuchen. Es wurden mögliche Reaktionswege zur Bildung der beiden Säuren abgeleitet.

#### Experimentelles

**Katalysatorherstellung:** Die Katalysatoren wurden nach einem Sprühtrocknungsverfahren aus einer wässrigen Lösung der entsprechenden Metalloxide hergestellt, in Luft kalziniert, verpresst und in verschiedene Korngrößenfraktionen ausgesiebt. Für die Untersuchungen wurde die Kornfraktion von 0,1 bis 0,3 mm verwendet [1]. Der VO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub>-Katalysator enthielt 6,1 % Vanadium (Gew.-% Metall) und der VO<sub>x</sub>/SbO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub>-Katalysator 4,4 % Vanadium und 6,4 % Antimon.

**Katalysatorcharakterisierung:** BET-Oberfläche, Temperatur-programmierte Reduktion (TPR) mit H<sub>2</sub> und Butan, Temperatur-programmierte Desorption von O<sub>2</sub> (TPD-O<sub>2</sub>), Röntgen-Diffraktometrie (XRD) und Bestimmung der Oxidationszahlen (OZ) von Vanadium mittels Cerimetrie.

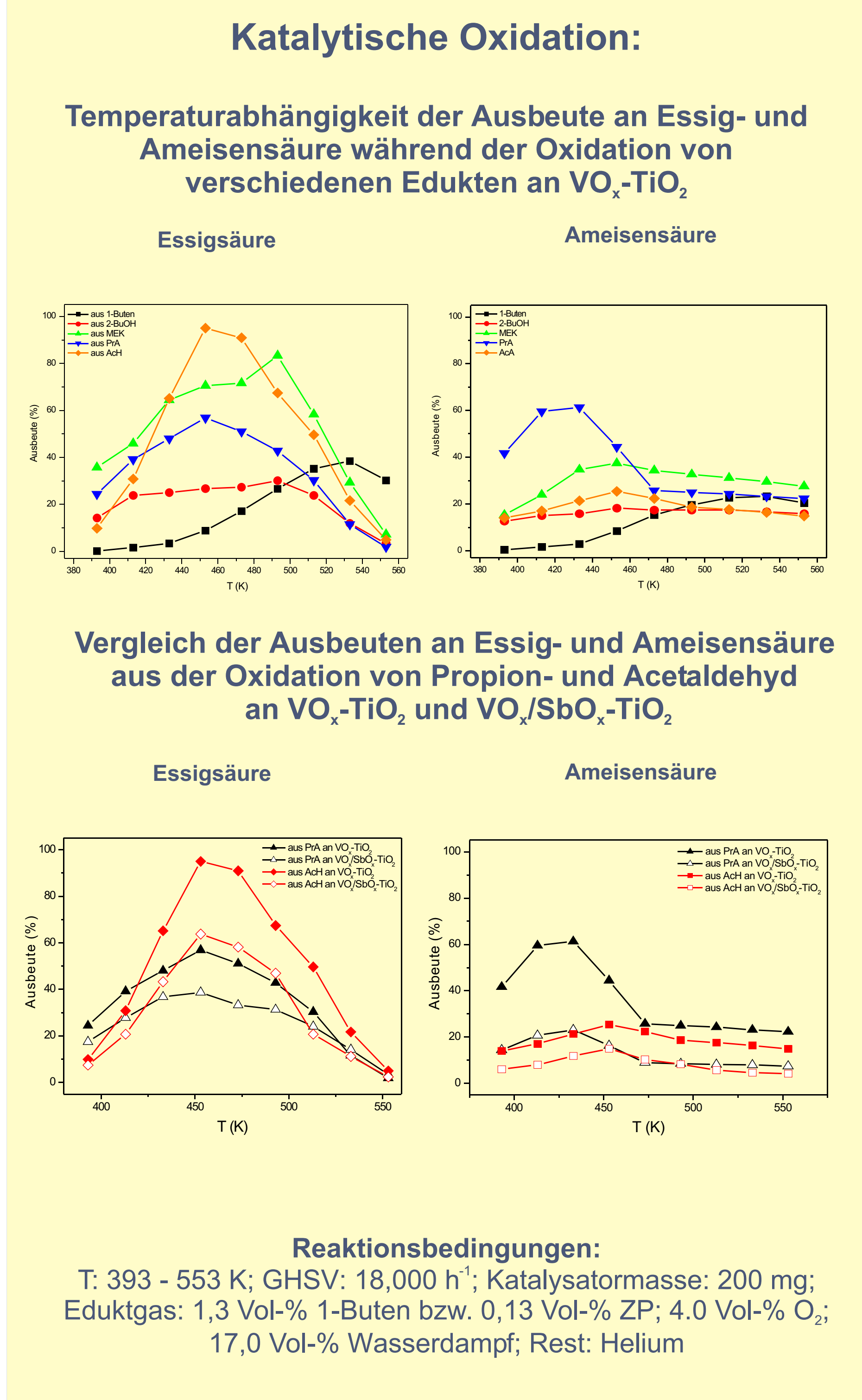
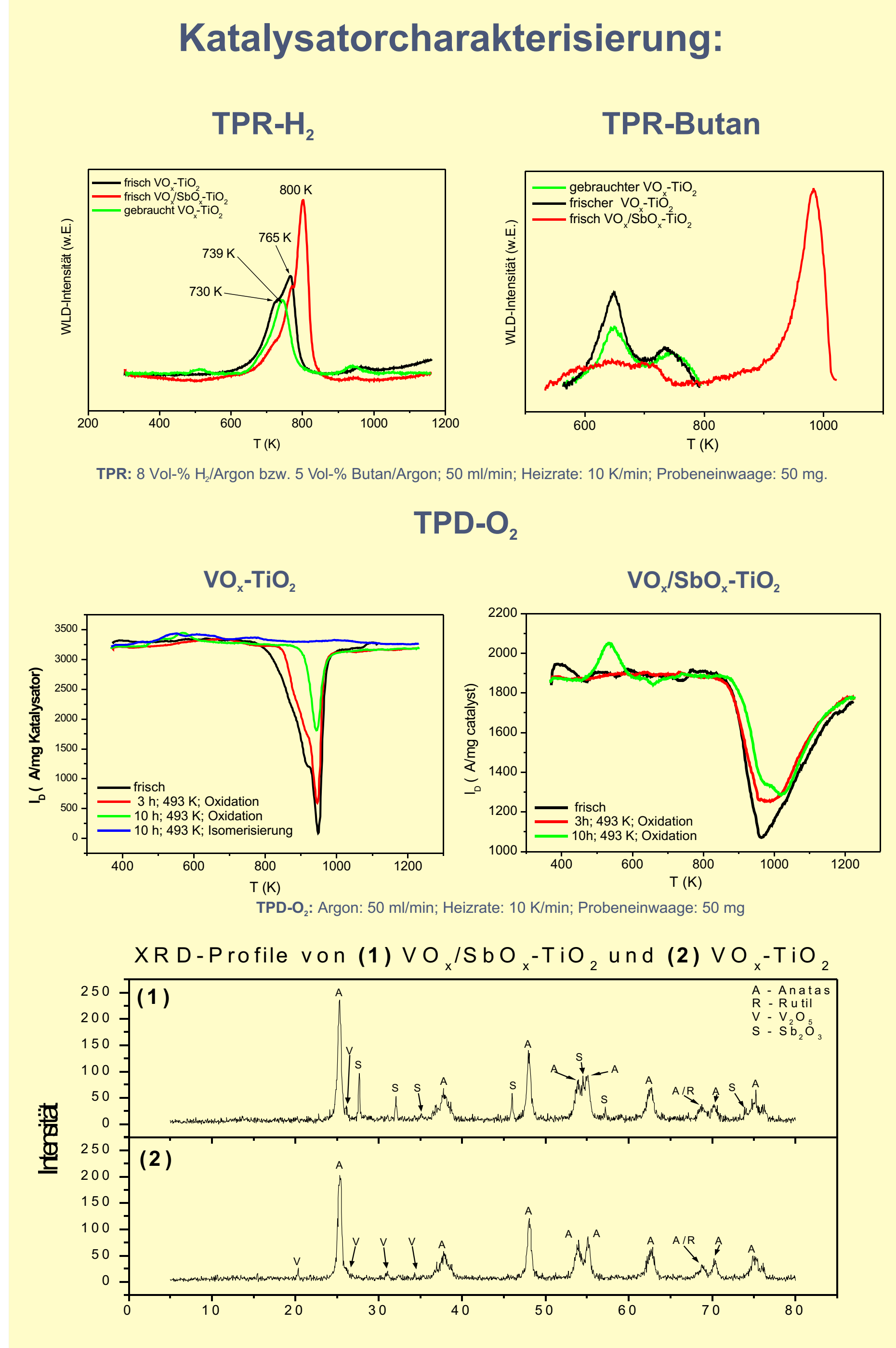
**Katalytische Oxidation:** Quarzreaktor (ID: 0,5 cm; L: 10 cm); Atmosphärendruck; T: 393 - 553 K; GHSV: 18,000 h<sup>-1</sup>; Katalysatormasse: 200 mg; Eduktgaszusammensetzung: 1,3 Vol-% 1-Buten bzw. 0,13 Vol-% Zwischenprodukt (2-BuOH, MEK, AcH oder PrA); 4,0 Vol-% Sauerstoff; 17,0 Vol-% Wasserdampf; Rest: Helium

**Analyse der Oxidationsprodukte:** MS-Online-Analyse (Pfeiffer Vacuum Omni Star GSD 301 C2)

#### Ergebnisse und Diskussion

**Katalysatorcharakterisierung:** Die BET-Oberfläche der Katalysatoren lag zwischen 73 und 79 m<sup>2</sup>/g. TPR-, TPD-O<sub>2</sub> und die OZ von Vanadium zeigten, dass der Gehalt an aktivem Gittersauerstoff bei frischen Katalysatoren höher ist als bei gebrauchten (mehrere Stunden Oxidation von 1-Buten). Die Reduzierbarkeit des Vanadiumoxids in VO<sub>x</sub>/SbO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> ist im Vergleich zu VO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> geringer. In den XRD-Profilen der Katalysatoren konnten TiO<sub>2</sub> Anatas und geringe Spuren von TiO<sub>2</sub>R nachgewiesen werden. Weiterhin konnte in beiden Katalysatoren kristallines V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entdeckt werden. VO<sub>x</sub>/SbO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> enthielt kristallines Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Katalytische Oxidation:** Die Bildung von Essig- und Ameisensäure wird deutlich durch die Temperatur beeinflusst, wobei die maximalen Ausbeuten aus den einzelnen Edukten bei unterschiedlichen Temperaturen liegen. Die Höhe der maximalen Ausbeute an Essigsäure (ES) aus den einzelnen Edukten nahm in der Reihe AcH > MEK > PrA > Buten > 2-BuOH ab. Während der Oxidation von 1-Buten bei einer Temperatur von 413 K entstanden zuerst PrA und MEK, gefolgt von 2-BuOH und zuletzt ES (Abb.1). Während der Oxidation von 2-BuOH entstanden bei 413 K zuerst Buten und PrA, gefolgt MEK und zuletzt ES (Abb.2). Offensichtlich ist bei der Oxidation von 2-BuOH bei niedrigen Temperaturen die Dehydratisierung von 2-BuOH ein bevorzugter Schritt. Essigsäure entstand bei der katalytischen Oxidation von 1-Buten und 2-BuOH mit einiger Verzögerung. Die Ausbeute an Ameisensäure (AmS) war bei der Oxidation von 2-BuOH relativ temperaturunabhängig. Die allgemeine Oxidationsaktivität von VO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> war höher als die von VO<sub>x</sub>/SbO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub>. Mit steigenden Temperaturen nahm die Tendenz zur Totaloxidation bei allen Edukten zu.

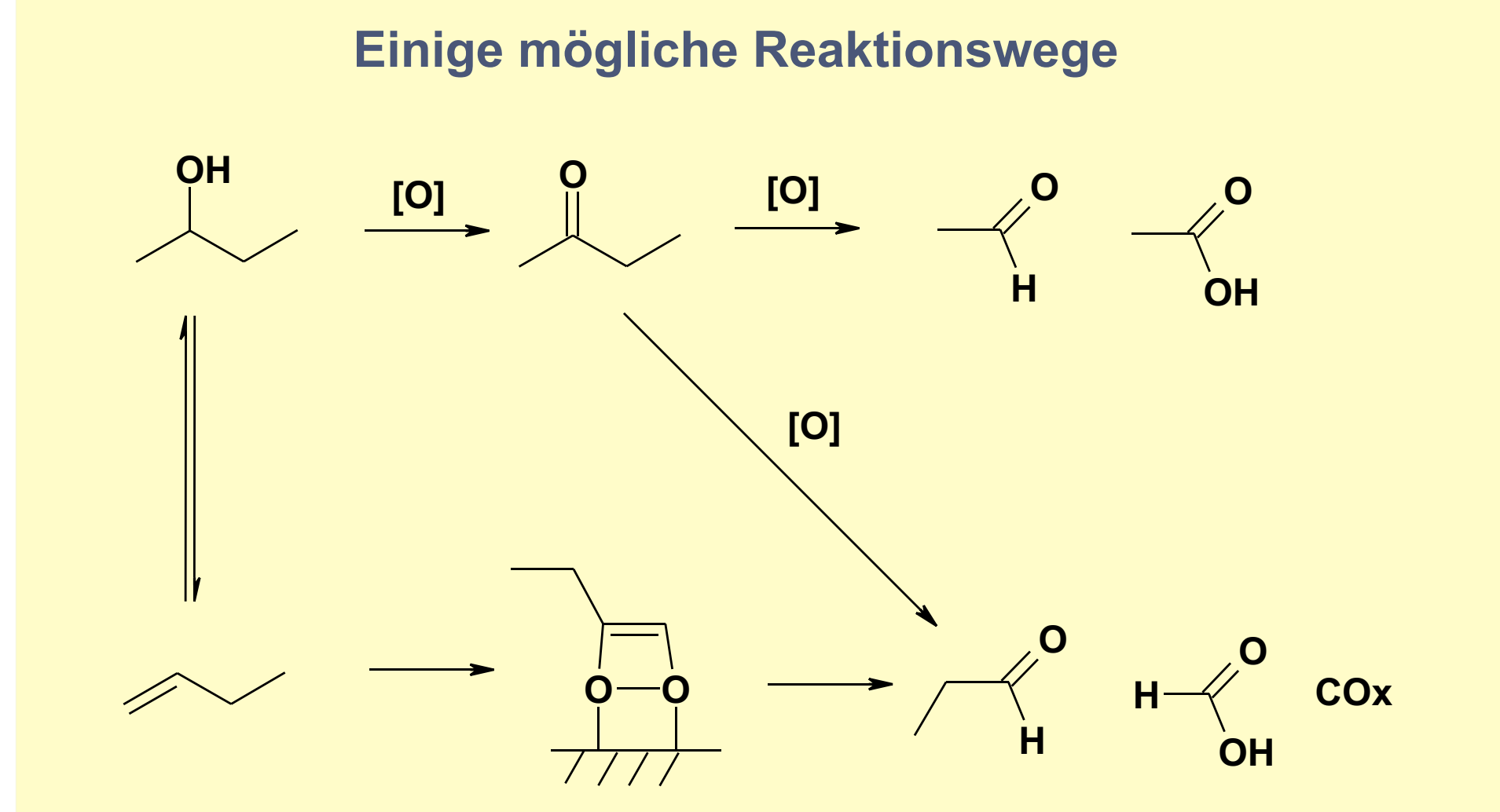
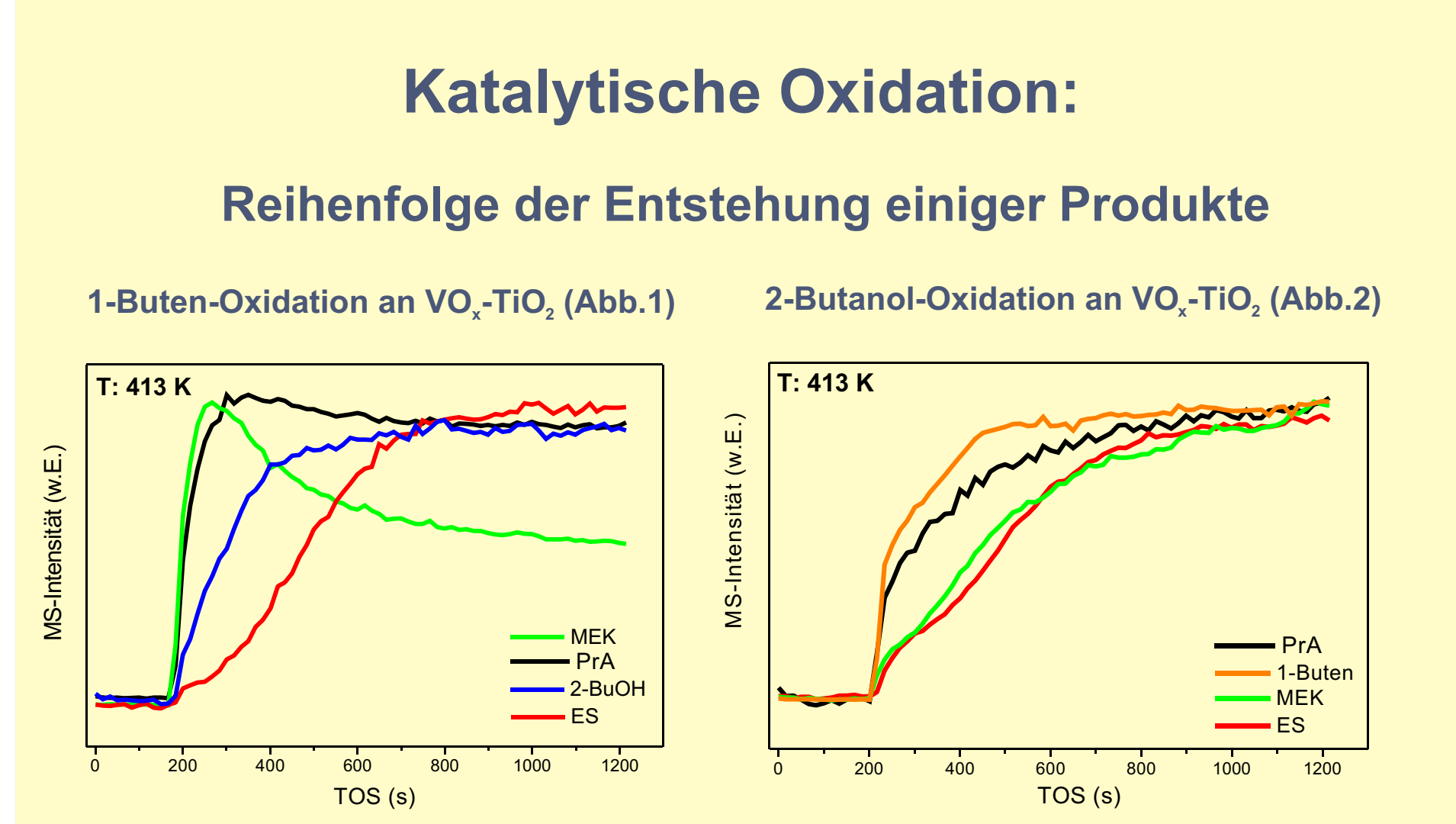


**Katalysatorcharakterisierung:**

**Oxidationszahlen von Vanadium und Gehalt an aktivem Gittersauerstoff (aus TPD-O<sub>2</sub>)**

Katalysator	Form/Reaktionsbedingungen	OZ	O <sub>2</sub> -Gehalt (g O <sub>2</sub> /mg Katalysator)
VO <sub>x</sub> -TiO <sub>2</sub>	frisch kalziniert	4,92	8,5
	3 h; 493 K; Oxidation	-	6,1
	10 h; 493 K; Oxidation	4,66	2,9
	10 h; 493 K; Isomerisierung	4,33	0
VO <sub>x</sub> -SbO <sub>x</sub> -TiO <sub>2</sub>	frisch kalziniert	4,65	7,2
	3 h; 493 K; Oxidation	-	6,2
	10 h; 493 K; Oxidation	4,50	5,7
	10 h; 493 K; Isomerisierung	4,21	0

Isomerisierung: [Buten], 5 %; Oxidation: [Buten], 1,2 Vol-%; [O<sub>2</sub>], 4 Vol-%; Rest Helium



**Zusammenfassung**

Die Bildung von Essig- und Ameisensäure hing von der Temperatur und der Katalysatorzusammensetzung ab. Die Oxidationsaktivität von VO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> war höher als die von VO<sub>x</sub>/SbO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub>. Oberhalb von 543 K unterlagen alle untersuchten Verbindungen der Totaloxidation. Durch die Oxidation von Zwischenprodukten konnten Informationen über mögliche Reaktionswege während der katalytischen Oxidation von 1-Buten erhalten werden.

**Literatur**

- Ch. Rüdinger; H.-J. Eberle: Eur. Pat. Appl. (1999) EP 99-109226-19990521
- T. Seiyama, K. Nita, T. Maehara, N. Yamazoe, Y. Takita, J. Catal. 49 (1997) 164
- K. Kaneko, T. Hoshino, S. Wada, Bull. Jap. Petrol. Inst. 16 (1974) 24

**Danksagung**

Die vorliegende Arbeit wurde durch das BMBF (FKZ: 03C323C) gefördert.