

Katalytische oxidative Dehydrierung von 2-Butanol zu 2-Butanon in der Gasphase

Rainer Brüning, Peter Scholz, Ingrid Morgenthal, Frank Hollstein und Bernd Ondruschka*

Vorgestellt wird die oxidative Dehydrierung (ODH) von 2-Butanol zu 2-Butanon mit Hilfe von neuartigen innovativen Selektivoxidationskatalysatoren in der Gasphase. Dabei werden metallische Kurzfasern und beschichtete Eisenhohlkugeln als Katalysatoren eingesetzt. Der am besten geeignete Katalysator setzt 2-Butanol bei 340 °C vollständig um. Dabei wird eine Selektivität zu 2-Butanon von deutlich mehr als 95 % erreicht.

1 Problemstellung

Die selektive Oxidation von 2-Butanol stellt einen interessanten Zugang zu 2-Butanon (Methylethylketon, MEK) dar. 2-Butanon wird z. B. als Lösungsmittel für Lacke und Harze und zur Entparaffinierung von Schmierölen industriell eingesetzt. Es ist mengenmäßig das am zweithäufigsten erzeugte Keton nach Aceton [1].

Die in [2, 3] zur partiellen Oxidation von Propan und 2-Propanol entwickelten Katalysatoren (Eisenhohlkugeln und metallische Kurzfasern) erscheinen auch für die selektive Oxidation von 2-Butanol geeignet. Die Katalysatoren weisen aufgrund der speziellen Bauformen eine gute Durchströmbarkeit und einen geringen Druckverlust über ihre Schüttung auf. Damit lassen sich problemlos kurze Verweilzeiten am Katalysator durch hohe Gasströmungsgeschwindigkeiten im Reaktor einstellen. Durch die Verteilung der aktiven Katalysatorplätze auf kleinen Teilchen wird eine relativ große Oberfläche bei gleichzeitig kurzen Diffusionswegen erreicht. Da die Totaloxidation besonders durch den innigen Kontakt mit dem Katalysator während der Porendiffusion gefördert wird, können mit diesen Katalysatoren hohe Umsätze bei gleichzeitig niedriger Totaloxidationsselektivität erzielt werden.

Die als Katalysatorträger eingesetzten Eisenhohlkugeln zeichnen sich durch eine gute Beschichtbarkeit mit unterschiedlichen Methoden und Materialien aus. Damit können sehr unterschiedliche katalytisch aktive Schichten auf ihnen erzeugt werden.

Die metallischen Kurzfasern, die ebenfalls als Katalysator eingesetzt wurden, lassen sich mit Hilfe eines Schmelzextraktionsprozesses aus nahezu jeder beliebigen Metallmischung

herstellen. Somit sind sie sehr interessant als Vollkatalysatoren. Es konnte in [1] und [2] gezeigt werden, dass beide Katalysatorbauformen unter Reaktionsbedingungen langzeitstabil sind.

2 Experimenteller Teil

Die oxidative Dehydrierung (ODH) von 2-Butanol zu 2-Butanon erfolgte in einem 17-fachen Reaktorsystem mit Online-FT-IR-Detektion der gasförmigen Produktmischung am Reaktorausgang. Die Konzentrationen der einzelnen Produkte und des Eduktes wurden mit Hilfe chemometrischer Methoden (PCR, PLS-1, PLS-2) aus den aufgenommenen FT-IR-Spektren errechnet. Damit wurde die Ermittlung des Umsatzes und der Selektivitäten möglich [4, 5]. Um die katalytischen Aktivitäten der Materialien zu bestimmen, wurde jeweils 1 g Katalysatormaterial je Reaktor eingewogen. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug je Reaktor 5000 cm³/h, was einer Raumgeschwindigkeit von 5000 h⁻¹ entspricht. Die 2-Butanol-Konzentration im Eduktgasstrom betrug genau wie die Sauerstoffkonzentration 1 Vol.-%. Als Trägergas diente Stickstoff (Reinheit: 5.0). Es wurden Temperatur-Umsatz-Selektivitätskurven aufgenommen. Dabei wurden bei jeder angefahrenen Temperatur die Konzentrationen von 2-Butanon, von den einzelnen Butenen (1-Buten, cis- und trans-2-Buten, angegeben als Summe der Butene), von Kohlendioxid und von 2-Butanol am Reaktorausgang bestimmt. Zur Ermittlung der Analysefehler und zur Erhöhung der statistischen Sicherheit wurde jeder Messwert dreimal bestimmt und der Mittelwert verwendet.

Die selektive Oxidation von 2-Butanol stellt einen interessanten Zugang zu 2-Butanon dar.

Die als Katalysatorträger eingesetzten Eisenhohlkugeln zeichnen sich durch eine gute Beschichtbarkeit mit unterschiedlichen Methoden und Materialien aus.

3 Ergebnisse und Diskussion

Zur Umsetzung von 2-Butanol wurden sowohl verschieden beschichtete Eisenhohlkugeln als auch metallische Kurzfasern eingesetzt. Die Herstellung und Charakterisierung der Katalysatoren ist in [2, 3] ausführlich beschrieben worden. Außerdem werden dort die Performance der Katalysatoren bei der Umsetzung von 2-Propanol und Propan sowie die Langzeitstabilität unter Reaktionsbedingungen angegeben. Hier wird nun die Umsetzung von 2-Butanol zu 2-Butanon mit Hilfe der vorgestellten Katalysatorsysteme dargestellt und diskutiert. Außerdem werden Unterschiede zur Umsetzung von 2-Propanol beleuchtet.

In den Abbildungen sind Temperatur-Umsatz-Selektivitätskurven der oxidativen Umsetzung von 2-Butanol mit Hilfe verschiedener Katalysatoren dargestellt. Die Diagramme verdeutlichen die katalytische Aktivität der Materialien.

Abb. 1 stellt die Temperatur-Umsatz-Selektivitätskurve eines Katalysators aus Eisenhohlkugeln mit einem durchschnittlichen Durchmesser (D_{50}) von 1,8 mm dar. Die Kugeln wurden elektrolytisch mit Silber beschichtet [3]. Es ist zu erkennen, dass 2-Butanol bei sehr niedrigen Temperaturen ($< 350\text{ °C}$) vollständig umgesetzt wird. Besonders positiv fällt auf, dass die detektierten Selektivitäten auf eine nahezu ausschließliche Bildung des Zielprodukts 2-Butanon bei vollständigem Umsatz schließen lassen. Die Nebenprodukte Kohlendioxid und die verschiedenen Butene konnten nur in geringem Ausmaß aufgefunden werden.

Abb. 2 präsentiert die Temperatur-Umsatz-Selektivitätskurve von 2-Butanon mit Hilfe von Eisenhohlkugeln, die mit Hilfe der PVD-Technologie mit einer Kupfer-Chrom-Schicht (Masseverhältnis in der Schicht 2:1) überzogen wurden [3]. Man erkennt, dass auch hier ein vollständiger Umsatz bei Temperaturen unter 350 °C möglich ist. Allerdings sind hier die erzielten Selektivitäten nicht ebenso gut wie in Abb. 1 dargestellt. Das Zielprodukt 2-Butanon wird nur mit Selektivitäten unter 90 % gebildet. Es entstehen deutliche Mengen an Kohlendioxid und Butenen. Außerdem findet offensichtlich eine Deaktivierung des Katalysators mit zunehmender Reaktionsdauer statt, so dass die zeitlich später aufgenommenen Werte bei hohen Temperaturen keinen vollständigen Umsatz aufweisen.

Abb. 3 gibt die detektierte Temperatur-Umsatz-Selektivitätskurve von 2-Butanol mit Hilfe von Eisenhohlkugeln ($D_{50} = 1,8\text{ mm}$) wieder. Die Eisenhohlkugeln wurden dabei zur Erhöhung der katalytischen Aktivität mit Hilfe eines Sol-Gel-Prozesses mit Siliciumdioxid be-

schichtet. In letzteres sind Kupfer- und Silberoxid als Aktivkomponenten eingebettet. Mit diesem Beschichtungsprozess ist eine Zunahme der Porendiffusionskontrolle und durch den innigeren Kontakt zum Katalysator eine Zunahme der Totaloxidationsselektivität im Vergleich zu den metallisch beschichteten Eisenhohlkugeln zu erwarten. Wie Abb. 3 zu entnehmen ist, wird mit Hilfe dieses Katalysators vollständiger Umsatz bei 370 °C erreicht. Die 2-Butanonselektivität bei vollständigem Umsatz liegt bei unter 90 % und dabei nicht nennenswert niedriger als bei der PVD-beschichteten Eisenhohlkugel. Auch die Kohlendioxidselektivität ist gegenüber dem Einsatz der PVD-beschichteten Kugeln als Katalysator nicht deutlich erhöht. Offensichtlich spielt auch bei dieser Beschichtungsmethode die

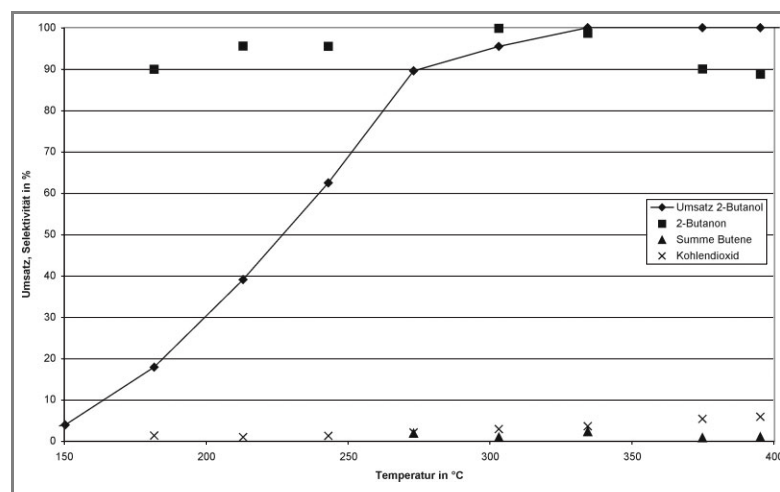


Abbildung 1. Umsatz-Selektivität gegen Temperatur der ODH von 2-Butanol mit elektrolytisch mit Silber beschichteten Eisenhohlkugeln ($D_{50} = 1,8\text{ mm}$) als Katalysator.

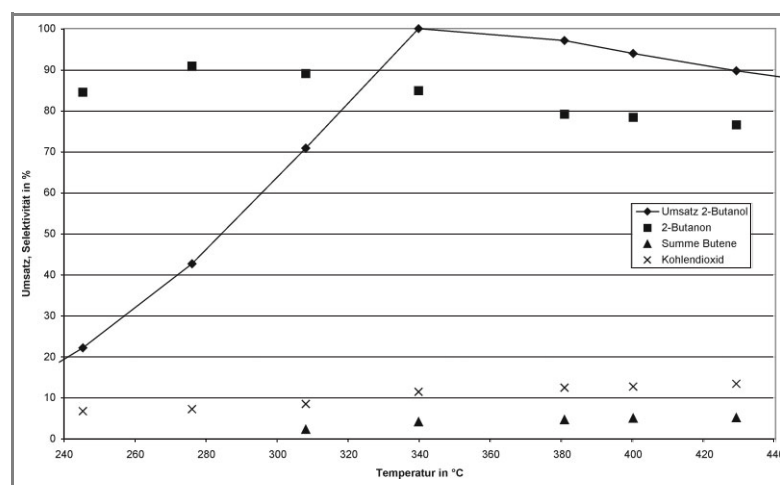


Abbildung 2. Umsatz-Selektivität gegen Temperatur der ODH von 2-Butanol mit Kupfer und Chrom (Verhältnis 2:1) beschichteten Eisenhohlkugeln ($D_{50} = 2,5\text{ mm}$, PVD-Beschichtung) als Katalysator.

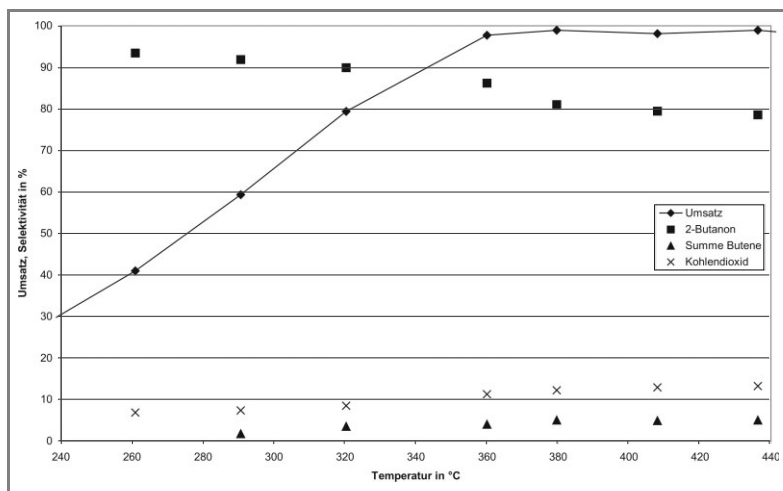


Abbildung 3. Umsatz-Selektivität gegen Temperatur der ODH von 2-Butanol mit mit SiO_2 als Trägeroxid und Kupfer- und Silberoxid als Aktivkomponente beschichteten Eisenhohlkugeln ($D_{50} = 1,8 \text{ mm}$) als Katalysator.

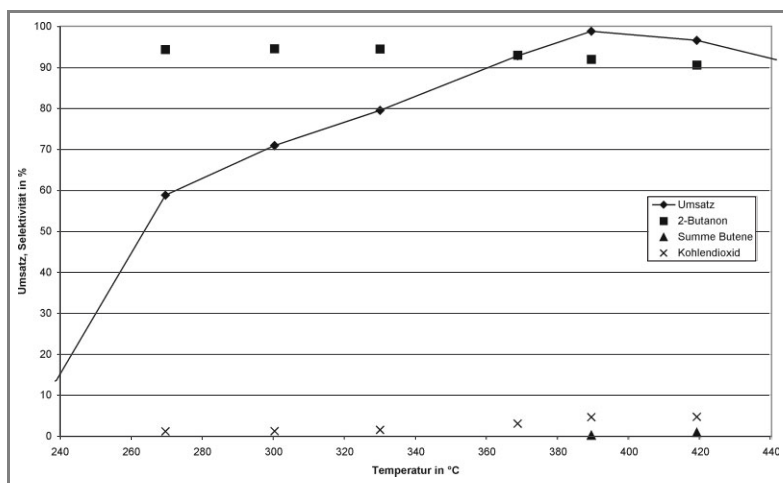


Abbildung 4. Umsatz-Selektivität gegen Temperatur der ODH von 2-Butanol mit metallischen Kurzfasern (Zusammensetzung: Kupfer mit 1 Ma.-% Silicium) als Katalysator.

2-Butanol wird bei niedrigen Temperaturen vollständig umgesetzt, die erzielten Selektivitäten zum Zielprodukt 2-Butanon liegen bei über 90 %.

Porendiffusion während der Reaktion keine übergeordnete Rolle.

Abb. 4 stellt die detektierte Temperatur-Umsatz-Selektivitätskurve der Umsetzung von 2-Butanol mit Kupfer-Silicium-Fasern als Katalysator dar. Erkennbar ist, dass vollständiger Umsatz bei 390 °C erreicht wird. Dabei wird eine 2-Butanonselektivität von mehr als 90 % gefunden. Die Selektivität zum Kohlendioxid und zu den einzelnen Butenen ist sehr niedrig und liegt bei klar unter 10 %.

Vergleicht man die detektierten katalytischen Aktivitäten bei den Umsetzungen von 2-Propanol [2, 3] und 2-Butanol, stellt man fest, dass zum vollständigen Umsatz des Eduktes beim 2-Butanol deutlich höhere Temperaturen (in der Regel um 50 K) erforderlich sind. Außerdem ist bei der Umsetzung von 2-Butanol überraschenderweise eine geringere Ten-

denz zur Dehydratisierung erkennbar, was sich in verminderten Selektivitäten zu den Butenen im Vergleich zum Propen beim 2-Propanol widerspiegelt. Läuft die Reaktion zum Alken über ein an der Oberfläche stabilisiertes Carbeniumion, sollte aufgrund der zusätzlichen Stabilisierung des Ions durch die verlängerte Alkylkette die Bildung der Butene im Vergleich zum Propen begünstigt sein. Diese Annahme konnte durch die experimentellen Ergebnisse nicht bestätigt werden.

Die Tendenz zur Totaloxidation ist in den meisten Fällen bei der Umsetzung von 2-Butanol ebenfalls verringert. Demzufolge lässt sich 2-Butanol unter den betrachteten Reaktionsbedingungen deutlich besser zu 2-Butanon umsetzen als 2-Propanol. Es ist zwar eine höhere Reaktionstemperatur erforderlich, die erzielbaren Selektivitäten zum jeweiligen Wunschprodukt sind aber beim Umsatz von 2-Butanol höher. Für diese Umsetzung ist nach unseren Untersuchungen eine mit Silber elektrolytisch beschichtete Eisenhohlkugel am besten geeignet.

4 Schlussfolgerung

Es konnte gezeigt werden, dass die eingesetzten Katalysatorbauformen, die eine gute Durchströmbarkeit und einen geringen Druckverlust über ihre Schüttung aufweisen, sehr gut als Katalysatoren für die Umsetzung von 2-Butanol geeignet sind. 2-Butanol wird bei niedrigen Temperaturen vollständig umgesetzt, die erzielten Selektivitäten zum Zielprodukt 2-Butanon liegen bei über 90 %. Als ein besonders für diese Umsetzung geeigneter Katalysator stellten sich mit Silber beschichtete Eisenhohlkugeln heraus.

Eingegangen am 1. Juni 2005

Dr. R. Brüning,

Dr. P. Scholz,

Prof. Dr. B. Ondruschka

(bernd.ondruschka@uni-jena.de),
Friedrich-Schiller-Universität Jena,
Institut für Technische Chemie und
Umweltchemie, Lessingstraße 12,
D-07743 Jena, Germany;

Dr.-Ing. I. Morgenthal,

Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik
und Angewandte Materialforschung (IFAM),
Institutsteil Pulvermetallurgie und Verbundwerkstoffe Dresden,
Winterbergstraße 28,
D-01277 Dresden, Germany;

Dr. F. Hollstein,

Techno-Coat Oberflächentechnik GmbH,
Hirschfelder Ring 1, D-02763 Zittau, Germany.

Literatur

- [1] H. Miyata, T. Nakajima, Y. Kubokawa, *J. Catal.* **1981**, *69*, 292.
- [2] R. Brüning, P. Scholz, I. Morgenthal, O. Andersen, B. Ondruschka, *Chem. Ing. Tech.* **2004**, *76* (6), 693. DOI: 10.1002/cite.200406171
- [3] R. Brüning et al., *Chem. Ing. Tech.* **2005**, *77* (1-2), 119. DOI: 10.1002/cite.200407045
- [4] R. Brüning, P. Scholz, B. Ondruschka, Stage-II-screening Device for Testing of Heterogeneous Catalysts in Gas Phase Reactions with FT-IR-analysis, *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, *76*, 074103/1.
- [5] R. Brüning, Entwicklung neuer Katalysatormaterialien zur Selektivoxidation von Kohlenwasserstoffen mittels Methoden der kombinatorischen Chemie, *Dissertation*, Friedrich-Schiller-Universität Jena **2005**.