TITLE PAGE

8. Literaturzusammenstellung über die Oxydation von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Katalysatoren.
Survey of the literature on the oxidation of hydrocarbons in the presence of catalysts.

Frame Nos. 553 - 561

(8)

Literaturzusammenstellung über die Oxydation von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Katalysatoren.

Bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen unterscheidet Plissow (Brennstoffchemie 17, 474) als Zwischenprodukte aktive und stabile Peroxyde. Nur erstere lassen sich mit Jodkalium nachweisen. Letztere gehen leicht unter der Wirkung von Wasser und Säuren usw. in die aktiven Peroxyde über, aus denen dann Aldehyde, Säuren usw. entstehen. Es brauchen aber nicht bei allen Kohlenwasserstoff-Oxydationen Peroxyde als Zwischenprodukte zu entstehen (Brennstoffchemie 17, 253). So wurden in den Produkten der Oxydation von Grosny-Paraffin mit Luft bei 120° bezw. 150°C keine Peroxyde nachgewiesen. Die Versuche ergaben mit Katalysatoren (Na- und Ca-Salze von Fettsäuren) keine Erhöhung der Säureausbeute gegenüber denen ohne Katalysatoren.

Bei der Reaktion der Paraffine mit Sauerstoff wird eine grössere Wärmemenge frei als bei den Olefinen, so dass die Olefine sich zwar leichter zersetzen, die Paraffine aber leichter mit Sauerstoff reagieren.

Nach Marek (Ind.Eng.Chem. 24, 1103) können die Kohlenwasserstoffe in Bezug auf Luftoxydation in der Gasphase in zwei Klassen geteilt werden: 1) Aromaten, die relativ stabil sind und grosse Mengen Sauerstoff brauchen, um definierte Produkte zu geben, und 2) Aliphaten, die bei erhöhter Temperatur nicht so stabil sind, leicht mit Sauerstoff reagieren und nur verhältnismässig geringe Mengen Sauerstoff brauchen.

Als ein besonders wirksamer Katalysator für die partielle Oxydation von Kohlenwasserstoffen wurde Vanadinpentoxyd gefunden (Bowen, Nash, J.Inst.Petrol.Techn.14, 106). Die katalytische Wirksamkeit kommt nach Weiss, Downs, Burns (Ind.Eng.Chem.15,965) durch Oscillation des Sauerstoffs zwischen V_2O_5 und V_2O_4 zustande. Ausserdem sind die Aktivität des Sauerstoffs und die Reaktionsfähigkeit des Produktes für die Oxydation von Bedeutung.

Gemischte Oxyde wirken stärker oxydationsfördernd als die reinen Oxyde. Kusama (J.Chem.Soc.Jap. 44, 605) untersuchte die Wirkung von V_2O_5 + Mo_2O_3 auf die Naphthalinoxydation in der Gasphase; Meigs, Ellis (A.P. 1 486 781) die Gasphaseoxydation von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Eisenchromat, Chromvanadat, Eisenmolybdat, Cobaltmolybdat, Cobaltchromat, Nickelvanadat, Nickelchromat, Nickelmolybdat, Cervanadat, Cerchromat, Cermolybdat, Eisen-Vanadinchromat, Eisen-Cerchromat. Parks, Katz (Ind.Eng.Chem.28,319) untersuchten eine Reihe gemischter Katalysatoren auf ihre Wirkung auf die Toluoloxydation in der Gasphase und fanden, dass die beste partielle Oxydation mit Bleimolybdat erzielt wird. Sie stellten dabei fest, dass ein Katalysator, der die partielle Oxydation in der Gasphase begünstigt, dies ohne Abhängigkeit von der Temperatur und der Dampfkonzentration tut. Uran und Molybdän vermitteln die Bildung von Anthrachinon bei der Oxydation von Toluol. Bei Verwendung von Al als Träger wird die totale Oxydation erniedrigt und die partielle erhöht, da Al ein guter Wärmeleiter ist.

Auch die Wirkung von Bleitetraäthyl auf die Oxydation von Kohlenwasserstoffen wurde untersucht. Leyng, Youker (Brennstoffchemie 9,318) stellten fest, dass Bleitetraäthyl und Kaliumäthylat zwar in der Gasphase oxydationshemmend wirken, dagegen in ganz kleinen Mengen in der flüssigen Phase Oxydationsbeschleuniger sind. Aluminiumäthylat wirkt dagegen in der flüssigen Phase nicht beschleunigend auf die Oxydation.

Von Moureu, Dufraisse, Badoche (C.r. 187,917,1092,1266) wurden eine Reihe von Arsen-, Antimon-, Wismut-, Vanadin-, Bor- und Silicium-Verbindungen untersucht. Beschleunigend auf die Oxydation von Styrol wärkten Phenyldichlorarsin, Diphenyl- und Triphenylarsin, Antimontrijodid, Wismutnitrat, Wismuttrijodid, Wismuttribromid, Vanadinsesquioxyd, Vanadinsäureanhydrid, Vanadinsäureoxychlorid, Siliciumoxyd mit Spuren von Halogen, Siliciumtetrachlorid, $SiHCl_3$, Bor, Bortrichlorid. Dagegen wirkten als Oxydationsverzögerer: Phenylarsenimin, Antimontriphenyl, Wismuttriäthyl, Wismuttripropyl, Wismuttriamyl, Siliciumtetraäthyl. Gegen andere Verbindungen als Styrol verhalten sich diese Stoffe jedoch anders, sodass sich keine allgemeinen Schlüsse aus diesen Resultaten ziehen lassen.

Stephens (Am-Soc. 48, 1824) stellte fest, dass Wasser die Oxydation von m-Xylol und Mesitylen verzögert.

Paraffine.

Um aliphatische Kohlenwasserstoffe in definierte Oxydationsprodukte überzuführen, genügt nach Marek (Ind.Eng.Chem. 24, 1103) schon eine unzureichende Menge Sauerstoff.

Paraffine mit gerader Kette bilden bei der Oxydation Aldehyde, die sich bei ungenügender Sauerstoffzufuhr leicht zersetzen.

Paraffine mit verzweigter Kette geben Ketone, die beständiger sind, aber bei weitem nicht die Widerstandsfähigkeit haben, die die Aromaten nach dem Erreichen bestimmter Oxydationsstufen der weiteren Sauerstoffaufnahme entgegensetzen.

Bei Gegenwart von Wolfram oder Molybdän als Katalysatoren werden keine definierten Produkte erhalten, es tritt vollständige Oxydation und Zersetzung ein und erst bei Anwendung von Drucken können die Reaktionen in der gewünschten Weise gelenkt werden.

Nach Wiezevich, Frohlich (Ind.Eng.Chem. 26, 267) reagieren die geradkettigen Paraffine leichter mit Sauerstoff, während z.B. 2,2,4-Trimethylpentan (Isooktan) bei gewöhnlichem Druck stabil gegen Sauerstoff ist und erst bei hoher Temperatur oxydiert wird.

Ausgangsstoff	Katalysator und Versuchsbedingungen	Reaktionsprodukte	Literatur
Methan und Homologe	50°, Gemisch mit Luft, Mo-Oxyd, Oxyde von V, Mn, W, U, Cr, Ti, Zr, Ag.	6,75% Formaldehyd	James, Byrne AP 1588836
Methan, Äthan	400-700°, gew. Druck, Ca, Cr, Ag, Al	Spuren Methanol, Formaldehyd, Ameisensäure	Wiezevich, Frohlich, Ind. Eng. Chem. 26, 267
Methan	500°, 135 atm, Ca, Cr, Ag, Al	Methanol, Formaldehyd, Ameisensäure	dto.
Äthan	370°, 135 atm, Ca, Cr, Ag, Al	dto.	dto.
Propan	130-200 atm, möglichst niedrige Temperatur, Ca, Cr, Ag, Al	Gute Ausbeute an Alkohol oder Säuren; ausserdem Propylalkohol, Aceton, Acetaldehyd, Ameisensäure, Methanol	dto.
Propan	Mo, V, 136 atm, 300-350°C	6% CH_3CHO 22% CH_3OH 37% C_2H_5OH (95%ig) 7% C_3H_7OH (78%ig) 1,5% HCO_2H	Marek, Ind. Eng. Chem. 24, 1103
Butan	410°, 160 atm, Ca, Cr, Ag, Al	Acetaldehyd, Propionaldehyd, Aceton, Essigsäure, Propylacetat, Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, n-Propyl-, Isobutylalkohol	Wiezevich, Frohlich, Ind. Eng. Chem. 26, 267
Pentan	550°, 200 atm, Ca, Cr, Ag, Al	Äthyl-, Propyl-, Amylalkohole, Essigsäure, Ameisensäure	dto.
Isopentan	glühendes Pt; Gemisch mit Luft, Gasphase	Formaldehyd, Äthylen, in geringerer Menge: Propylen, cis- und trans-Butylen, Isobutylen, zwei isomere Isoamylen Butadien	Stepski, Mon. 23, 773
n-Hexan	dto.	Formaldehyd, Äthylen, Propylen, cis- und trans-Butylen, zwei Amylene, drei Hexylene, Butadien.	dto.
Heptan	225°, 135 atm. Ca, Cr, Ag, Al	Hexyl-, Heptylalkohole (140-180° siedend.	Wiezevich, Frohlich

Olefine.

Nach Treibs (Brennstoffchemie 20, 358) verhalten sich Ketten- und Cycloolefine gegenüber der durch Pervanadinsäure katalysierten Wasserstoffsuperoxyd-Oxydation qualitativ gleich. Reaktionsfähige Stellen sind 1) die Doppelbindung, an die sich H_2O_2 anlagert, und 2) die der Doppelbindung benachbarte Methylengruppe, die durch H_2O_2 hydroxyliert wird. Bei den Kettenolefinen überwiegt die erste, bei den Cycloolefinen die zweite Reaktion.

Endständige Doppelbindungen geben α-Glykole, die weiter zu Osonen oxydiert werden; ausserdem α,β-ungesättigte Alkohole, die in Oxalsäure und um 2 C-Atome ärmere Carbonsäuren gespalten werden:

$$CH_2 = CH-CH_2\cdot R \longrightarrow \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2\cdot R \longrightarrow \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}-CO-CH_2\cdot R$$

unbest. α-Glykol — Oson

$$CH_2 = CH-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\cdot R \longrightarrow OCH-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2\cdot R \longrightarrow H_2OC\cdot CO_2H \rightarrow HO_2C\cdot R$$

α,β-unges. Alkohol — Oxalsäure

Mittelständige Doppelbindungen geben beständige Glykole und wenig α,β-ungesättigte Alkohole, die teilweise zu Ketonen oxydiert werden oder durch H_2O_2-Anlagerung an die Doppelbindung in Aldehyde und Säuren zerfallen können:

$$CH_3-CH = CH-CH_2\cdot R \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2\cdot R$$

Seitenketten, die von der Äthylenbindung ausgehen, begünstigen die Entstehung isomerer Oxydationsprodukte und die Spaltung der Moleküle an der Doppelbindung. Sind die C-Atome der Doppelbindung tertiär, so entstehen durch H_2O_2-Anlagerung und H_2O-Abspaltung Oxyde:

$$(CH_3)_2\cdot C = C(CH_3)_2 \longrightarrow (CH_3)_2\cdot\underset{\underset{OH}{|}}{C}-\underset{\underset{OH}{|}}{C}(CH_3)_2 \xrightarrow{+H_2O} (CH_3)_2\cdot C\overset{O}{\diagdown\diagup}C(CH_3)_2$$

Aromaten.

Aromatische Kohlenwasserstoffe mit Seitenketten verhalten sich nach Marek (Ind.Eng.Chem. 24 1103) den Aliphaten ähnlich, solange bis die Seitenkette zerstört ist. Obgleich die Seitenkette im Toluol aliphatisch ist, verhält sie sich doch, wie a.ks, Katz (Ind.Eng.Chem. 28,319) feststellten, beständiger gegen Oxydation als die Paraffine. Stephens (Am.Soc. 48, 1824) fand, dass die Leichtigkeit der Oxydation mit der Zunahme der Anzahl der Seittenketten wächst.

Die Aromaten sind nach Marek (s.o.) dadurch charakterisiert, dass sie der Oxydation verschiedene Widerstandsstufen entgegensetzen. So bereitet z.B. die Oxydation des Naphthalins über das Naphthochinon hinaus Schwierigkeiten. Nach Aufnahme von 9 O_2 bildet das entstandene Phthalsäureanhydrid ein anderes schwer weiter zu oxydierendes Produkt.

Ohne Katalysator verläuft die Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe unterhalb 500° langsam. Benzol wird erst bei 700°, Toluol bei 650°, Xylol bei 575° merklich oxydiert.

In Gegenwart von Vanadinpentoxyd auf katalytisch unwirksamen Trägern, z.B. Al_2 wird Naphthalin mit der 1-3fachen der theoretischen Luftmenge bei 400-450° zu Phthalsäureanhydrid in technischem Maßstab oxydiert.

Niederer Sauerstoffgehalt und hohe Temperatur begünstigen die Benzaldehydbildung aus Toluol; hoher Sauerstoffgehalt und niedere Temperatur die Bildung von Benzoesäure. Dies gilt für Katalysatoren, die beide Reaktionen beschleunigen.

Ausgangs-stoff	Katalysator und Versuchsbedingungen	Reaktionsprodukte	Literatur
Benzol	V, V_2O_5, Mo, W, Au, Ru, Co, Oxyde von Cu, Mn, Co, Pb, Cr, Sb, Cd oder Th; Gasphase	Maleinsäure (über Chinon)	Weiss, Downs, Ind. Eng. Chem. 12, 228; J. Soc Chem. Ind. 45, 188T; A.P. 1 318 631-3
Benzol	70% V-Oxyd, 30% Mo-Oxyd; Gasphase	Maleinsäure	Craven, AP 1636857
Benzol, Toluol	frisch reduzierte Cu-Gaze ; Gasphase	Aldehyde, Carbonsäuren	Orloff, J. Russ Phys. Chem. Soc 40, 652
Toluol	V_2O_5 auf Al, 400°, Gemisch mit Luft	Benzaldehyd, Benzoesäure, Anthrachinon	Bowen, Nash, J. Inst. Petrol. Techn. 14, 106
Toluol	350-450°, V_2O_5 Gemisch mit Luft	Benzaldehyd, wenig Benzoesäure	Gibbs, EP 119 517 EP 119 518
Toluol	200-400°, V_2O_5 auf Bimsstein, Gemisch m. Luft, Gasphase	Benzaldehyd, Benzoesäure	Weiss, Downs, AP 1374 695 AP 1374 720-2 AP 1321 959
Toluol	400-550°, dto.	Maleinsäure	dto.
Toluol	V_2O_5 auf Asbest, Gemisch mit Luft, Gasphase	Benzaldehyd, Benzoesäure	Walton J. ges. 1892 107; Downs, J. Soc. Chem. Ind. 45 188T
Toluol	Colloidale Lösung v. Vanadinoxyd mit dem achtfachen Dampfvol. an Luft, 200-300	Benzaldehyd, Benzoesäure	Caspari EP 263 201
Toluol	350-500°, V_2O_5 und Mo-Oxyde	Benzaldehyd, Benzoesäure, Anthrachinon	Green, J. Soc. Chem. Ind. 11 123
Toluol	V- und Mo-Oxyde	Phthalsäure	Gibbs, Ind. Eng. Chem. 11, 1031
Toluol	basisches Zinkmanganat, V_2O_5 auf Asbest, oder Bimsstein, MoO_3 auf Asbest, Wismitvanadat auf Bimsstein 425°, Gemisch mit Luft	Benzaldehyd	Kusnetzov, Stepanenko, Ref. 1. Ind. Eng. Chem. 28, 319
Toluol	Zinn- und Wismutvanadat, 290°	57% Benzoesäure (bez. a. Toluol)	Maxtet, Journ. Soc. Chem. Ind. 47, 101

Ausgangsstoff	Katalysator und Versuchsbedingungen	Reaktionsprodukt		Literatur
Toluol	Nickeloxyd	18 % Benzaldehyd		Chowdhury, Ref. Ind. Eng. Chem. 28, 319
Toluol	Zinnvanadat, 450° besonders auf Silicagel	14,1% "		
		Sauerstoffverbrauch: Gesamte	Partielle Oxydation:	Parks, Katz, Ind. Eng. Chem. 28, 319
Toluol	$PbCr_2O_7$, 445°	76,3%	16,7%	
	$PbWO_4$, 445°	75,2%	23,8%	
	495°	76,2%	21,9%	
	$Pb(VO_3)_2$ 440°	77 %	22,8%	
	515°	78,2%	21,9%	
	$PbMoO_4$ 445°	7,1%	4,8%	
	585°	69 %	29,5%	
	UO_2WO_4 445°	7,8%	4,8%	
	545°	50,5%	26,2%	
	$UO_2WO_4+Al_2O_3$ 445°	40 %	21,4%	
	545°	62,8%	28,8%	
	$UO_2MoO_4+B_4C$, 445°	61,8%	36 %	
	510°	58 %	38,1%	
	U-Mo-B_4C 455°	28,8%	12,4%	
	(4:1:1) 575°	60 %	35,3%	
	dto(3:2:1) 460°	60 %	25,7%	
	575°	59 %	40 %	
	$U(MoO_4)_2$ 450°	68,6%	29,5%	
	658°	65,7%	35,3%	
Toluol	Weissglühendes Platin und Palladiumdraht; Gemisch mit Luft; Gasphase	Benzaldehyd und Benzoesäure		Coquillion C.r. 77, 444; 80, 1089.
Toluol	175-300°; Eisenoxyd oder 150-250° Nickeloxyd	Benzaldehyd		Woog, C.r. 145, 124
Toluol	200°, Koks	Benzoesäure		dto.
Toluol	Pt oder MnO_2, Gasphase	vollständige Verbrennung		dto.
Toluol	350-700°, Aluminiumoxyd, Gemisch mit Luft	Maleinsäure		Weiss, Downs, AP 1377534

Ausgangsstoffe	Katalysator und Versuchsbedingungen	Reaktionsprodukt	Literatur
Äthylbenzol	260°, Zinn u. Wismutvanadat	18 % Benzoesäure	Maxtet, Journ. Soc. Chem. Ind. 47, 101
	270°, dto.	39,4% "	dto.
	280°, dto.	41,3% "	dto.
	290°, dto.	22,4% "	dto.
Dimethylbenzol	270-300°, dto.	maximal 59% Phthalsäureanhydrid	dto.
Xylol	350-700°, Aluminiumoxyd, Gemisch mit Luft	Maleinsäure	Weiss, Downs, AP 1377 534
Naphthalin	100°, Zinn und Wismutvanadat	Phthalsäureanhydrid	Maxtet, Journ. Soc. Chem. Ind. 47, 101
Tetralin		dto.	dto.
Naphthalin	MoO_3 oder besser V_2O_5. SO_2 und As_2O_3 verringern die Ausbeute nicht, Na-Salze stark	Phthalsäureanhydrid, Benzoesäure, α u. β-Naphthol, Naphthachinon	Conover, Gibbs Ind. Eng. Chem. 14, 120 AP 1284 886 AP 1285 117
Naphthalin	350-450°, V_2O_5, Gemisch mit Luft	Phthalsäure	Gibbs, BP 119517-8
Naphthalin	350-700°, Aluminiumoxyd, Gemisch mit Luft	Maleinsäure	Weiss, Downs, AP 1377534
Methylnaphthalin	dto.	dto.	dto.
Anthracen	V_2O_5 auf Asbest, Gemisch mit Luft, Gasphase	Anthrachinon	Walter, J. pr. 1892, 107 Gibbs, BP 119 517-8 Downs, J. Soc. Chem. Ind. 45, 188T.
Anthracen Fluoren Acenaphthen	350-700°, Aluminiumoxyd, Gemisch mit Luft	Maleinsäure	Weiss, Downs, AP 1 377 534.

gez. Henkels