

Teilprojekt C3.1 Selektive Oxidation von Kohlenwasserstoffen zur Erzeugung chemischer Wertprodukte

Projektleiter

Prof. Dr. G. Emig

Lehrstuhl für Technische Chemie I

Universität Erlangen-Nürnberg

Projektbearbeiter

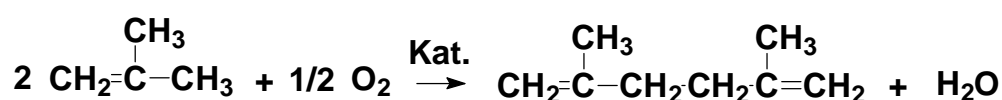
Dipl.-Ing. H. Hiltner

Industriepartner

AKZO Nobel Faser AG, Obernburg/Main

1 Einleitung

Ein Großteil der heute in der Chemischen Industrie erzeugten Produkte wird unter Einsatz von Katalysatoren hergestellt. Heterogen katalysierte Oxidationsreaktionen nehmen hierbei einen besonders wichtigen Platz ein. Sie ermöglichen häufig die Umwandlung von billigen und in großen Mengen verfügbaren Grundstoffen in eine Vielfalt höherwertiger Produkte. Neben den reinen Oxidationsreaktionen rücken in zunehmendem Maß Oxidehydrodimerisierungsreaktionen zur Nutzung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe als Rohstoffbasis in den Blickpunkt des Interesses. Ein typischer Vertreter dieser Klasse wurde in dem vorliegenden FORKAT-Forschungsprojekt untersucht: die Synthese von 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien (DMH) durch oxidative Kopplung von i-Buten.



Für den Industriepartner, die AKZO Nobel Faser AG, Obernburg ist DMH als Rohstoff für Synthesen in den Bereichen Schmiermittel, Peroxide und Polyester von großer Bedeutung. Eine einfache Synthese ausgehend von einem billigen Rohstoff senkt die Herstellungskosten für DMH und erschließt so neue Einsatzmöglichkeiten. Für das Hochschulinstitut ist die Reaktion wissenschaftlich von großem Interesse, weil hier beispielhaft verschiedene Möglichkeiten zur Steigerung der Selektivität bei heterogen katalysierten Oxidationsreaktionen von Kohlenwasserstoffen erforscht werden können. Hierzu muß das Gesamtsystem Katalysator/Reaktor/Verfahren betrachtet werden. Neben der stofflichen Erforschung geeigneter Katalysatoren werden daher im weitesten Sinn reaktionstechnische Methoden angewandt. Das

bedeutet im einzelnen: Entwicklung von Katalysatoren, detaillierte Untersuchung der Reaktion unter technisch relevanten Bedingungen, Ausarbeitung kinetischer Modelle, Anwendung neuartiger Reaktorkonzepte zur Steigerung der Selektivität und Scale-up Rechnungen zur Projektierung eines technischen Verfahrens.

2 Ergebnisse

Zur Durchführung der experimentellen Untersuchungen wurde eine rechnergesteuerte Laboranlage aufgebaut (Abb. 1). Kernstück der Anlage ist ein Strömungsrohrreaktor, der im wesentlichen aus einem 700 mm langen, schlanken Aluminiumoxidrohr ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $d_a/d_i = 15/10$ mm) besteht. Zur Realisierung isothermer Verhältnisse erfolgt die Beheizung des Reaktors mittels fünf getrennt regelbarer Heizelemente. Für die Steuerung der Versuchsanlage und zur Erfassung der Betriebsparameter sowie der Analysenergebnisse wurde ein Softwarepaket entwickelt.

2.1 Katalysatorscreening

Ausgehend von den in der Literatur publizierten Ergebnissen zur oxidativen Koppung von Alkenen [1] wurde eine Reihe von Mischoxid-Katalysatoren auf der Basis von Wismutoxid hergestellt und hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität untersucht. Bei der Präparation der Katalysatoren wurden sowohl die aktiven Kompo-

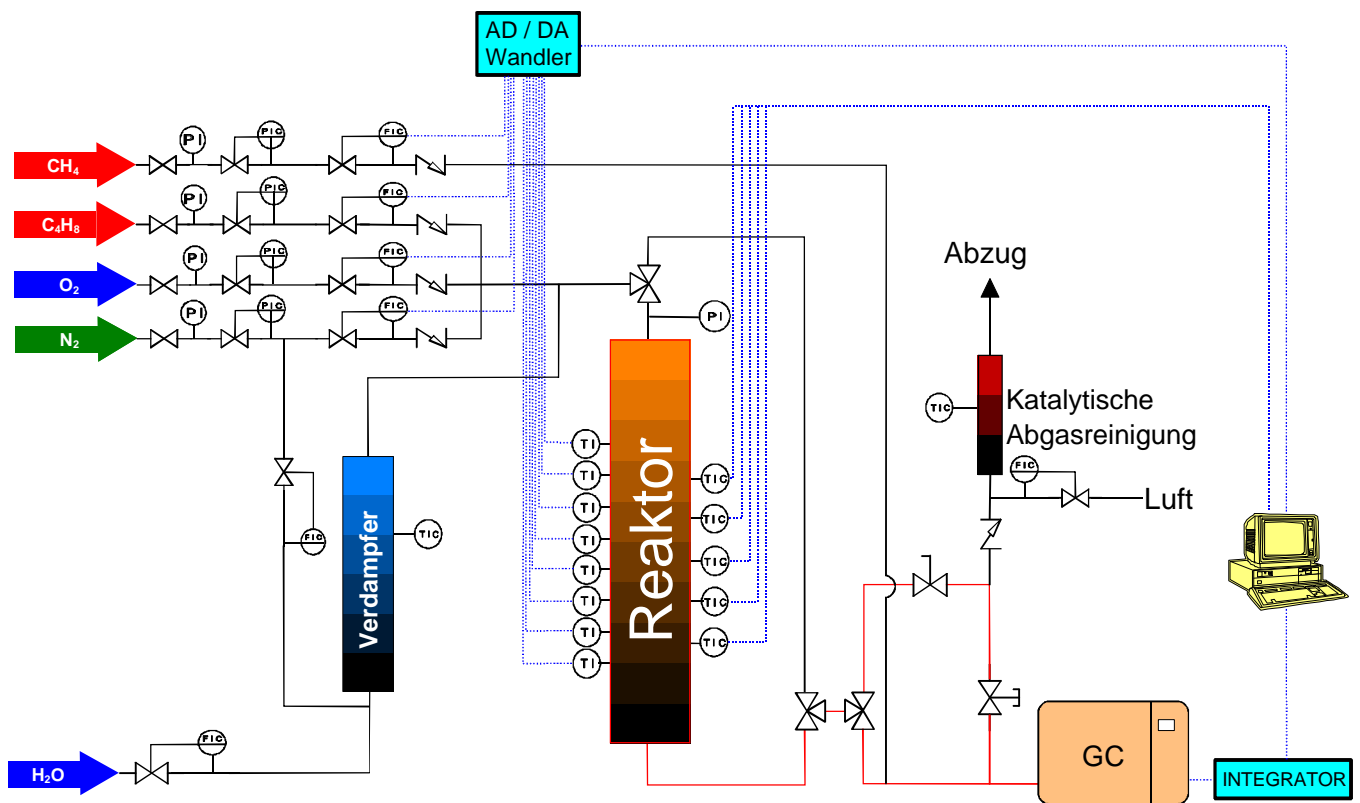


Abb. 1: Schematisches Fließbild der Versuchsanlage

nenen als auch die Herstellungsparameter variiert und optimiert. An Hand ausgewählter Katalysatoren konnte gezeigt werden, daß die Phasenzusammensetzung, die Acidität und die BET-Oberfläche von der Herstellungsmethode beeinflußt werden. Daneben konnte ein Zusammenhang zwischen der Selektivität zu DMH und der Acidität der eingesetzten Katalysatoren herausgearbeitet werden. Die Selektivität zu DMH sinkt mit steigender Acidität des Katalysators.

2.2 Stationär betriebener Festbettreaktor - Experiment

Zur Festlegung der günstigsten Betriebsbedingungen ist es notwendig den Einfluß der wichtigsten Betriebsvariablen auf den Ablauf der Reaktion experimentell zu erfassen. In diesem Zusammenhang wurden Reaktortemperatur, Verweilzeit, Inertgasanteil und Konzentrationen der Edukte in einem weiten Bereich variiert. Ein Maximum an Selektivität zu DMH bei einem angemessenen Umsatz an i-Buten wird bei Temperaturen von 550°C bis 600°C erzielt. Daneben sind kurze Verweilzeiten und ein Zulauf-Verhältnis (i-Buten zu Sauerstoff) von eins günstig.

Im Hinblick auf eine technische Realisierung des Verfahrens ist die Langzeitstabilität des eingesetzten Katalysators von besonderem Interesse. An einem Katalysator vom Typ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2/\text{MgO}/\text{Li}_2\text{O}$ wurden über einem Zeitraum von 42 Tagen Umsatz und Ausbeute bei jeweils gleichen Versuchsbedingungen aber wechselnder Katalysatorbelastung zwischen den Wiederholungsmessungen gemessen (Abb. 2). Im Verlauf der Meßreihe ist keine nennenswerte Desaktivierung zu erkennen.

2.3 Stationärer Prozeß - Kinetische Modellierung

Die Simulation des Umsatz- und Selektivitätsverhaltens eines realen Reaktors erfordert die Kenntnis der Kinetik der ablaufenden Reaktionen, das heißt die Verfügbarkeit eines kinetischen Modells, das die Umsetzungen zumindest der wichtigsten Komponenten in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen sicher beschreibt. In Anlehnung an experimentelle Erkenntnisse wurde ein Reaktionsschema aufgestellt. Als Geschwindigkeitsansätze wurden für die einzelnen Reaktionen jeweils Potenzansätze formuliert.

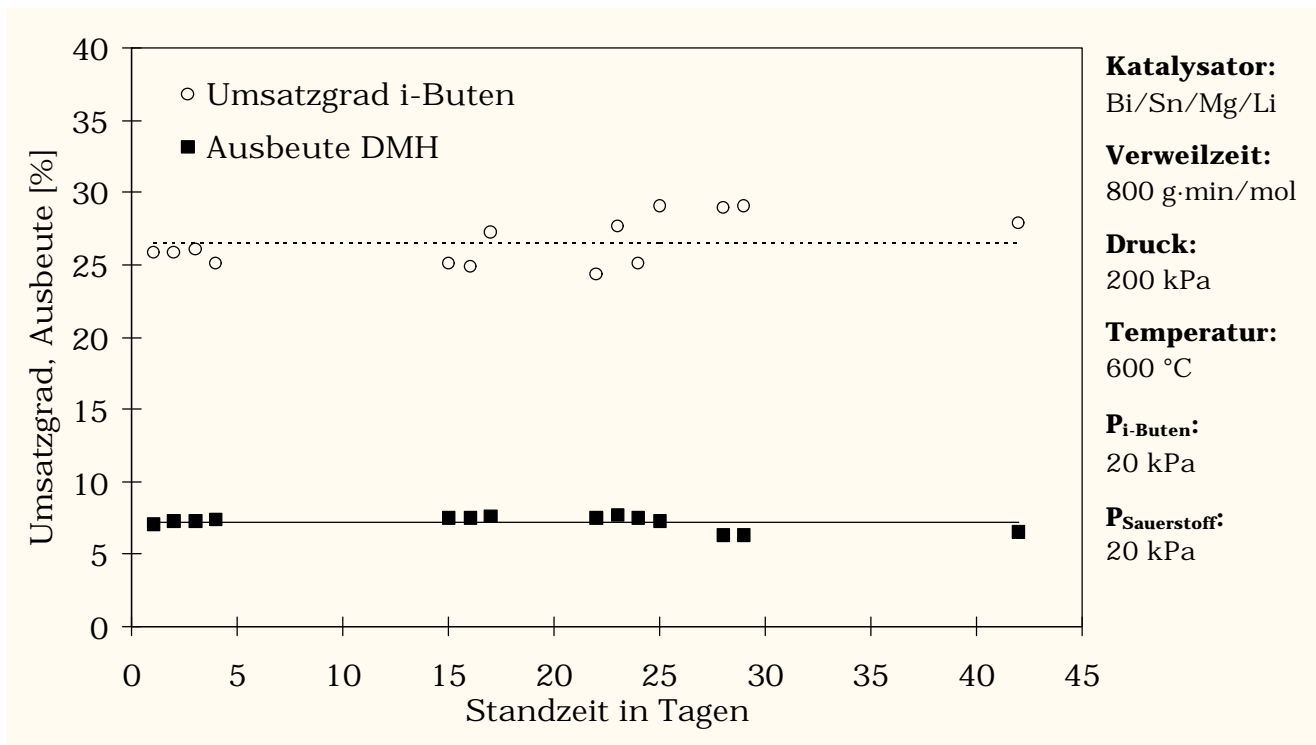
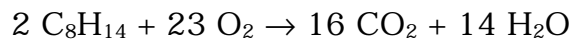
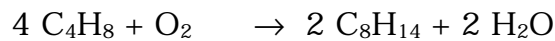
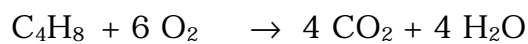


Abb. 2: Langzeitverhalten des Bi/Sn/Mg/Li - Katalysators;

Reaktionsschema:



Geschwindigkeitsansätze:

$$r_1 = k_{1,0} e^{\frac{-E_{a,1}}{RT}} x_{\text{C}_4\text{H}_8}^{m_1} x_{\text{O}_2}^{n_1}$$

$$r_2 = k_{2,0} e^{\frac{-E_{a,2}}{RT}} x_{\text{C}_4\text{H}_8}^{m_2} x_{\text{O}_2}^{n_2}$$

$$r_3 = k_{3,0} e^{\frac{-E_{a,3}}{RT}} x_{\text{C}_8\text{H}_{14}}^{m_3} x_{\text{O}_2}^{n_3}$$

Auf der Basis zahlreicher Experimente wurden Schätzwerte für die kinetischen Parameter bestimmt (Tab. 1).

Tab. 1: Ergebnis der Optimierung - Stationärer Prozeß

Parameter	Wert	Standard-abweichung	Parameter	Wert	Standard-abweichung
k_1^* [mol/(g _{kat} min)]	$1.2 \cdot 10^{-6}$	$0.12 \cdot 10^{-6}$	m_1 [-]	2.1	0.08
k_2^* [mol/(g _{kat} min)]	$1.4 \cdot 10^{-8}$	$0.42 \cdot 10^{-8}$	m_2 [-]	2.4	0.004
k_3^* [mol/(g _{kat} min)]	$9.4 \cdot 10^{-11}$	$2.65 \cdot 10^{-11}$	m_3 [-]	0.8	0.2
$E_{a,1}$ [kJ/mol]	94	3.3	n_1 [-]	0.7	0.03
$E_{a,2}$ [kJ/mol]	98	3.6	n_2 [-]	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$
$E_{a,3}$ [kJ/mol]	95	3.0	n_3 [-]	0.7	0.2

Für die Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien wurde folgende Reparametrisierung angewandt:

$$k = k^* e^{\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)} \quad \text{mit} \quad k^* = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT^*}}$$

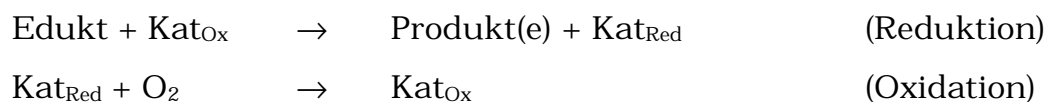
Durch diese Umformung reduziert sich die Korrelation zwischen dem Stoßfaktor k_0 und der Aktivierungsenergie E_a . Als Referenztemperatur T^* wurde 500 K festgelegt.

2.4 TAP-Experimente

Zur Untersuchung der adsorptiven und reaktiven Wechselwirkungen der reagierenden Moleküle mit der Katalysatoroberfläche wurden Messungen in einem neuartigen Reaktor zur Durchführung von Transientenexperimenten, dem sogenannten Temporal-Analysis-of-Products-Reaktor (TAP-Reaktor) durchgeführt [2]. Die Ergebnisse deuten an, daß DMH auf der Katalysatoroberfläche gebildet wird (heterogener Mechanismus) und daß die Kopplungsreaktion unter alleiniger Beteiligung von Gittersauerstoff des Katalysators ablaufen kann. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, daß die Konzentration der auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten Sauerstoffspezies keinen Einfluß auf die Bildung von DMH hat.

2.5 Getrennte Reaktionsführung - Experiment

Heterogen katalysierte Oxidationsreaktionen laufen an oxidischen Katalysatoren im allgemeinen in zwei Teilschritten ab [3]:



Die Produktbildung erfolgt demnach durch Reaktion eines Eduktmoleküls mit einem oxidiertem Katalysatorzentrum unter Ausbau von Sauerstoffatomen aus dem Katalysator. Dabei wird der Katalysator reduziert. Im zweiten Teilschritt wird der reduzierte Katalysator dann mit Sauerstoff aus der Gasphase reoxidiert. Aus diesem Reaktionsschema ergibt sich die verfahrenstechnische Möglichkeit, die beiden Teilschritte zeitlich oder räumlich voneinander zu trennen. Das oxidationsempfindliche Edukt und Produkt kommt dann nur mit dem selektiv wirkenden Gittersauerstoff des Katalysators in Berührung. Dadurch sollte sich die Totaloxidation verringern und eine höhere Selektivität zum Zielprodukt erzielen lassen. In Abb. 3 sind die Ergebnisse der zweistufigen und der konventionellen Reaktionsführung einander gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt deutliche Selektivitätsunterschiede. Für die konventionelle Reaktion liegt die Selektivität bei ca. 40%, bei der getrennt durchgeführten Reaktion bei über 90%. Damit werden die in der Literatur angegebenen

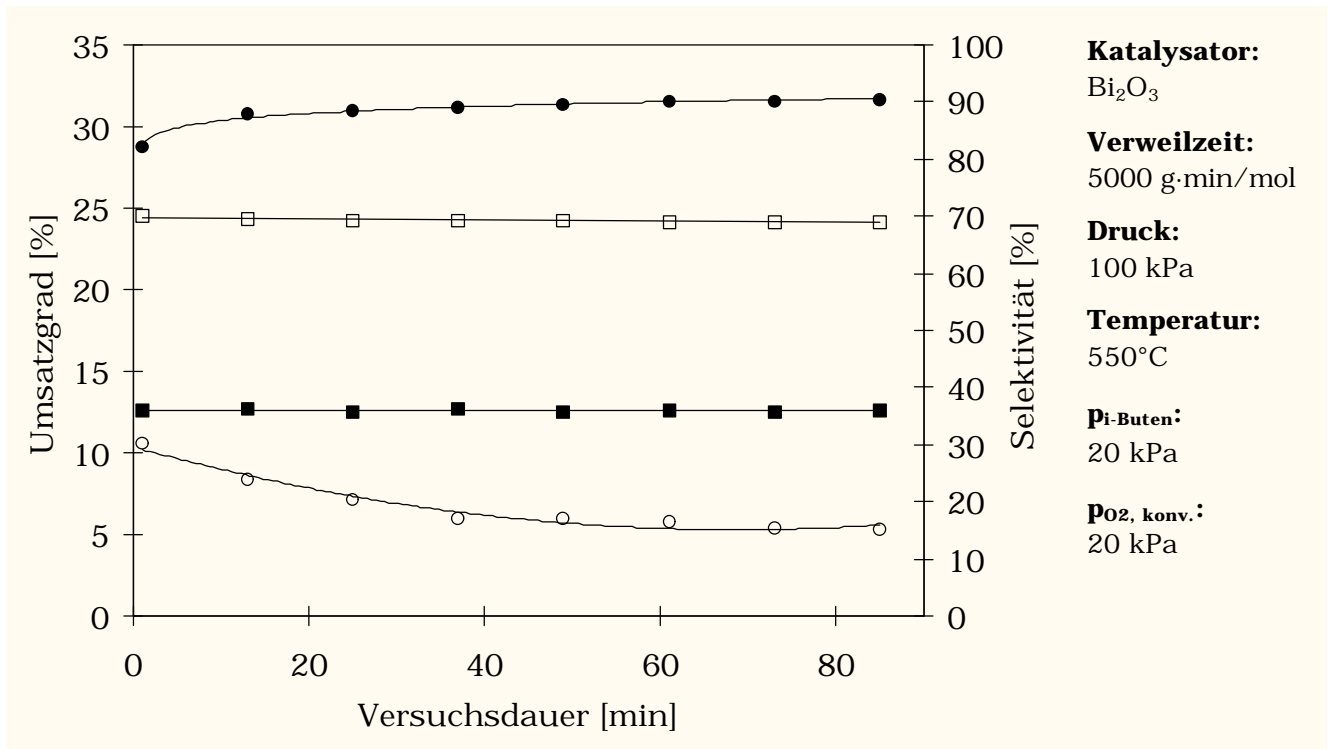


Abb. 3: Umsatzgrad und Selektivität bei der konventionellen (Index: konv) und der getrennten Reaktionsführung (Index: getr); \square Umsatz_{konv.}; \blacksquare Selektivität_{konv.}; \circ Umsatz_{getr.}; \bullet Selektivität_{getr.}

Selektivitätsverbesserungen für andere Stoffsysteme übertroffen [4]. Die Totaloxidation kann durch die Trennung des Reduktions- und Reoxidationsschritts deutlich zurückgedrängt werden. Ein Nachteil der getrennten Reaktionsführung ist der niedrige Umsatzgrad. Hier besteht grundsätzlich die Möglichkeit, das nicht umgesetzte Edukt auf der Produktseite abzutrennen und wieder in den Eduktgasstrom einzuspeisen, um so die Gesamtausbeute zu erhöhen. Die Abtrennung des i-Butens vom Produktstrom ist bei der getrennten Reaktionsführung unproblematisch.

2.6 Getrennte Reaktionsführung - Kinetische Modellierung

Das in der Literatur beschriebene Scale-up und die damit verbundenen Simulationsrechnungen zu *getrennt* durchgeführten Reaktionen wurden bisher nahezu ausnahmslos mit kinetischen Parametern durchgeführt, die unter *stationären* Bedingungen ermittelt wurden [5,6]. Diese Vorgehensweise führt nach Patience und Mills [5] zu Fehlern. Für ein sicheres Scale-up vom Laborreaktor auf einen Reaktor im industriellen oder im Technikumsmaßstab werden daher die instationären kinetischen Daten beider Teilprozesse benötigt [4]. Da sowohl zeitliche, als auch örtliche Veränderungen des Katalysators und der Zusammensetzung der Gasphase auftre-

ten, muß zur Beschreibung des Gesamtprozesses ein heterogenes und instationäres Modell herangezogen werden:

Gasphase

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = \frac{R \cdot T \cdot \rho_s}{p_{\text{tot}}} \cdot \left[-v_{\text{tot}} \cdot \frac{\partial x_i}{\partial m_{\text{Kat}}} + R_i \right]$$

Katalysatorphase

Reduktion:

$$\frac{\partial \theta_{\text{Ox}}}{\partial t} = \frac{m_{\text{Kat}}}{N_{\text{Ox},0}} \cdot R_{\theta_{\text{Ox}}}$$

Reoxidation:

$$\frac{\partial \theta_{\text{Red}}}{\partial t} = \frac{m_{\text{Kat}}}{N_{\text{Ox},0}} \cdot R_{\theta_{\text{Red}}}$$

x_i bezeichnet die Molenbrüche von i-Buten, DMH, Kohlendioxid und Sauerstoff, R_i und R_{θ} stehen für die auf die Katalysatormasse bezogene Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten; θ_{Ox} bzw. θ_{Red} bezeichnen den Anteil an oxidierten bzw. reduzierten Zentren; $N_{\text{Ox},0}$ kennzeichnet die Stoffmenge der zur Verfügung stehenden Sauerstoffatome.

Die Abreaktion von i-Buten und Sauerstoff sowie die Bildung von DMH und Kohlendioxid können über Potenzansätze beschrieben werden:

Reduktion:

$$\begin{aligned} R_{\text{DMH}} &= k_{\text{DMH}} \cdot x_{\text{C}_4\text{H}_8}^{m_i} \cdot \theta_{\text{Ox}}^{m_t} \\ R_{\text{CO}_2} &= k_{\text{CO}_2} \cdot x_{\text{C}_4\text{H}_8}^{n_i} \cdot \theta_{\text{Ox}}^{n_t} \\ R_{\text{C}_4\text{H}_8} &= -0.25 \cdot R_{\text{CO}_2} - 2 \cdot R_{\text{DMH}} \\ R_{\theta_{\text{Ox}}} &= -3 \cdot R_{\text{CO}_2} - R_{\text{DMH}} \end{aligned}$$

Reoxidation:

$$\begin{aligned} R_{\text{O}_2} &= -k_{\text{O}_2} \cdot x_{\text{O}_2}^{o_s} \cdot \theta_{\text{Red}}^{o_t} \\ R_{\theta_{\text{Red}}} &= 2 \cdot R_{\text{O}_2} \end{aligned}$$

Zur Bestimmung der Schätzwerte für die Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien wurde die in Kapitel 2.3 beschriebene Reparametrisierung angewandt. Als Referenztemperatur T^* wurde wiederum 500 K festgelegt. Die Ergebnisse der Parameterschätzung für beide Teilschritte sind in Tab. 2 wiedergegeben. Zur visuellen Beurteilung der Simulationsergebnisse zeigt Abb. 4 exemplarisch den direkten Vergleich berechneter und gemessener Molenbruchverläufe für einige ausgewählte Versuche. Die Grafik läßt erkennen, daß die gemessenen Molenbrüche bzw. deren Änderung in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer für unterschiedliche Eingangskonzentrationen vom Modell gut wiedergegeben werden.

2.7 Distickstoffmonoxid als Oxidationsmittel

Alternativen zu molekularem, oftmals unselektiv angreifenden Sauerstoff als Oxidationsmittel sind in der Technik bisher wenig Beachtung geschenkt worden. Ein attraktiver Ersatz kann Distickstoffmonoxid sein [7]. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß mit Distickstoffmonoxid als Oxidationsmittel eine Verdopplung der Selektivität im Vergleich zu Sauerstoff möglich ist (Abb. 5).

Tab. 2: Kinetische Parameter der instationären kinetischen Modellierung

Parameter	Wert	Standard- abweichung	Parameter	Wert	Standard- abweichung
k_{DMH}^* [mol/(g _{kat} ·s)]	$1.1 \cdot 10^{-9}$	$0.11 \cdot 10^{-9}$	m_i [-]	0.9	0.01
$k_{CO_2}^*$ [mol/(g _{kat} ·s)]	$1.2 \cdot 10^{-12}$	$0.06 \cdot 10^{-12}$	m_t [-]	0.7	0.04
$k_{O_2}^*$ [mol/(g _{kat} ·s)]	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$0.21 \cdot 10^{-2}$	n_i [-]	0.6	0.02
$E_{A,DMH}$ [kJ/mol]	57	1.2	n_t [-]	1.6	0.07
E_{A,CO_2} [kJ/mol]	130	1.2	o_s [-]	1.5	0.04
E_{A,O_2} [kJ/mol]	18	3.9	o_t [-]	1.9	0.07
$N_{Ox,0}/m_{kat}$ [mol/g _{kat}]	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$0.01 \cdot 10^{-4}$			

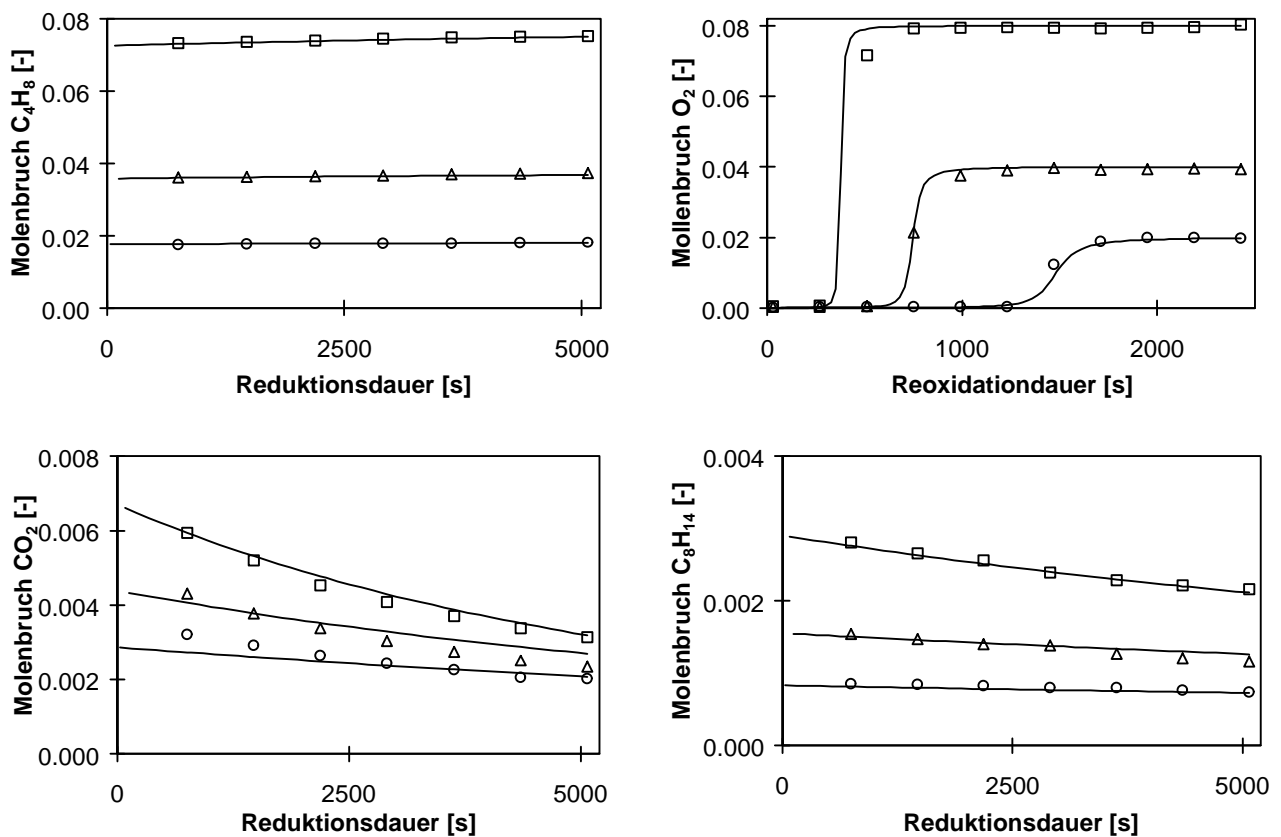


Abb. 4: Molenbruch von i-Buten, Sauerstoff, Kohlendioxid und DMH als Funktion der Zeit ($T = 550^\circ\text{C}$, $W/F = 2000 \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{mol}^{-1}$, $p_{\text{ges}} = 100 \text{ kPa}$, $p_{i\text{-Buten}}$ bzw. $p_{\text{Sauerstoff}} = \circ 2 \text{ kPa}$, $\Delta 4 \text{ kPa}$, $\square 8 \text{ kPa}$, — berechnet)

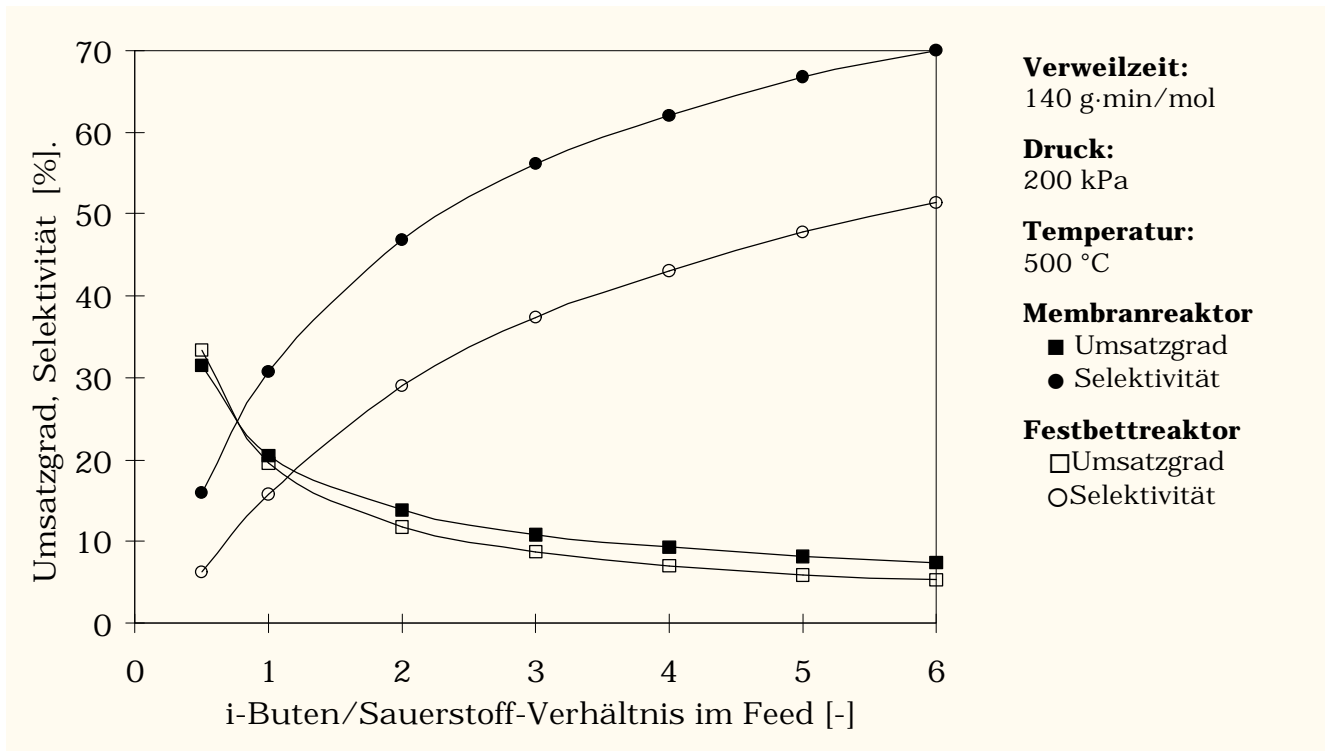


Abb. 6: Vergleich zwischen Festbett- und Membranreaktor für die Oxidation von i-Buten mit Sauerstoff und Druckstoffmonoxid als Oxidationsmittel

2.8 Membranreaktor

Bei Oxidationsreaktionen von Kohlenwasserstoffen wird die Produktverteilung oft entscheidend vom Sauerstoff-Partialdruck beeinflusst. Verteilt man den Sauerstoff mit Hilfe einer porösen Membran gleichmäßig entlang der Reaktorlängsachse, so reduziert sich der lokal vorliegende Sauerstoffpartialdruck. Dadurch sollte die unerwünschte Totaloxidation zurückgedrängt werden können [8].

Auf der Grundlage der in Kapitel 2.3 beschriebenen Kinetik wurden Simulationsrechnungen durchgeführt. Die Simulationsergebnisse (Abb. 6) zeigen für das betrachtete Reaktionssystem, daß der Membranreaktor im Vergleich zum Festbettreaktor zu einer Begünstigung der Kopplungsreaktion gegenüber der Totaloxidation führen sollte.

Erste Versuche im Membranreaktor zeigen, daß sich die aufgrund der Simulation zu erwartenden Ergebnisse experimentell nicht realisieren lassen. Ein Grund kann ein zu geringer Diffusionswiderstand der Membran sein. Rückdiffusion von i-Buten auf die Sauerstoffseite kann dann nicht ausgeschlossen werden. Zur Erhöhung des transmembranen Druckgradienten wurden Porenzahl und -durchmesser der Membran verringert. Durch diese Membranmodifikation konnten Verbesserungen hinsichtlich der DMH-Selektivität erzielt werden.

Literatur

- [1] E.A. Mamedov, V.D. Sokolovskii, *Catal. Today* 14(1992)343
- [2] J.T. Gleaves, J.R. Ebner, T.C. Kuechler, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 30(1988)49
- [3] P. Mars, D.W. van Krevelen, *Spec. Suppl. Chem. Eng. Sci.* 3(1954)41
- [4] L. Weismantel, J. Stöckel, G. Emig, *Appl. Catal. A*, 137(1996)129
- [5] G.S. Patience, P.L. Mills, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 82(1994)1
- [6] R.M. Contractor, D.I. Garnett, H.S. Horowitz, H.E. Bergna, G.S. Patience, J.T. Schwarz, G.M. Sisler, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 82(1994)233
- [7] A. Reitzmann, M. Häfele, G. Emig, *Trends in Chem. Eng.*, 3(1996)63
- [8] A.L.Y. Tonkovich, J.L. Zilka, D.M. Jimenez, G.L. Roberts, J.L. Cox, *Chem. Eng. Sci.*, 49(1994)2005