

Forkat-Teilprojekt C7

Isomerisierung von Propadien zu Methylacetylen

R. Dotzel^{a)}, E. Klemm^{a)}, N. Buckl^{b)}, E. Lassmann^{b)}

^{a)} Lehrstuhl für Technische Chemie I, Universität Erlangen-Nürnberg,
Egerlandstr. 3, D-91058 Erlangen

^{b)} Linde AG, Werksgruppe Verfahrenstechnik und Anlagenbau,
Dr.-Carl-von-Linde-Str. 6-14, D-82049 Höllriegelskreuth

1. Einleitung und Motivation

Der in Olefinanlagen durch Pyrolyse und destillative Trennung erhaltene C3-Schnitt wird bisher zur Gewinnung von Propen genutzt. Um einerseits die Ausbeute des Propens zu erhöhen und andererseits die vor allem für die Herstellung von Propen in „polymer grade“-Acetylene Propadien (PD) und Propin (Methylacetylen, MA) zu entfernen, wird der C3-Strom bisher nach der Abtrennung von Propan selektiv zu Propen hydriert.

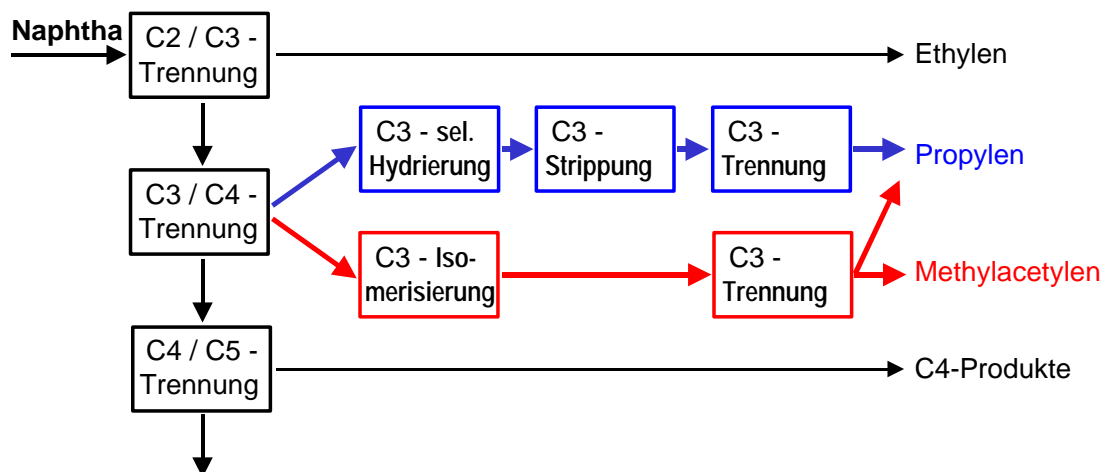


Abbildung 1: Gewinnung der C3-Acetylene als Alternative zur selektiven Hydrierung

Eine Alternative zur Hydrierung der C3-Acetylene wäre die direkte Verwendung eines C3-Acetylen (MA oder PD) (s. Abb. 1) oder eines MAPD-Gemisches als Ausgangsstoff für hochwertige Endprodukte:

1. Die Firmen Linde AG [1] und Shell AG [2] haben, ausgehend von Methylacetylen, unlängst ein neues Verfahren zur Herstellung von Methylmethacrylat (MMA), dem Monomer von PMMA (z.B. Plexiglas[®]), entwickelt. Die Vorteile dieses neuen Verfahrens liegen in der hohen Selektivität (>99 mol-%), der hohen Aktivität der homogen katalysierten Reaktion und der unbedenklischeren Edukte (Methylacetylen, Methanol und CO), weshalb Shell auch von „Green MMA“ spricht [2]. (MMA wird bisher zu etwa 80% cyanhydrin-Verfahren hergestellt, das durch die Verwendung der Edukte Blausäure und konzentrierte Schwefelsäure, deren Abfälle und die nötigen Sicherheitsvorkehrungen große Nachteile aufweist.) In dem neuen Verfahren kann MMA aber nur aus Methylacetylen hergestellt werden und nicht aus dessen Isomer. Zudem wirkt Propadien bei der homogen katalysierten Methoxycarbonylierung aktivitätshemmend auf den Katalysator [2].

Durch die Isomerisierung von Propadien zu Methylacetylen wird einerseits das störende Propadien entfernt, andererseits die Ausbeute an Methylacetylen erhöht.

2. Methylacetylen und Propadien oder deren Gemische können auch als Ausgangsstoff zur Synthese von Feinchemikalien dienen. Z.B. zur Herstellung von Bisphenol A, Poly-Tri-methylsilyl-Propin, Poly-Acetylen, Halo-Propin, Metall-Alkin oder 1,2,4-Trimethylbenzol.

Die Linde AG besitzt in der Gewinnung und Behandlung von C2-Acetylen große Erfahrung. Daher liegt es nahe, dieses Wissen auf die C3-Acetylene auszubauen und anzuwenden. In einigen Anwendungen wird der Einsatz eines reinen Isomers der C3-Acetylene (z.B. bei der MMA-Herstellung) nötig sein, da das andere Isomer zu unerwünschten Nebenprodukten führt oder, wie im Fall der MMA-Herstellung, den Katalysator deaktiviert. Die Isomerisierung muß demnach ebenso entwickelt und beherrscht werden wie die C3-Acetylen-Trennung selbst.

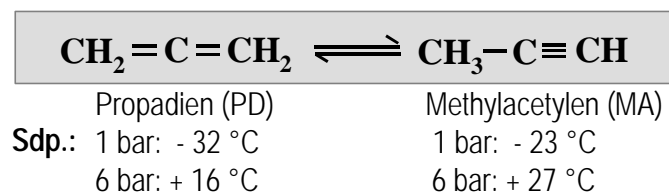


Abbildung 2: Isomerisierung von Propadien zu Methylacetylen

Die meisten bisher bekannten Katalysatoren für die Isomerisierung von Propadien zu Methylacetylen arbeiten ausschließlich in der Gasphase [4-7]. Eine Reaktion in der Flüssigphase bietet aber viele Vorteile:

- in der Ethylenanlage wird ohnehin am Taupunkt der Einsatzstoffe gearbeitet (Tiefemperaturdestillationen)
- das MA/PD-Verhältnis des thermodynamischen Gleichgewichtes verschiebt sich mit niedrigeren Temperaturen zum gewünschten Methylacetylen (s. Abb. 3)
- in der Flüssigphase findet keine Selbstersetzung der C3-Acetylene statt
- flüssig sind größere Raum-Zeit-Ausbeuten möglich, d.h. kleinere Apparate können gebaut werden.
- mit tieferen Temperaturen werden Nebenreaktionen zurückgedrängt.

handelt sich um ein mit der Methode der Trockenimprägnierung aufgebracht K_2CO_3 auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Beschreibung s. Forkat-Statusbericht 1999). Dieser Katalysator zeichnet sich durch eine sehr hohe maximale Belastbarkeit ($\text{LHSV}_{\text{max}} = 70 \text{ h}^{-1}$) und eine 100%-ige Selektivität aus. Allerdings deaktiviert der Katalysator so schnell, dass in den Verfahrensschemata [1,2] bereits getaktete Reaktoren vorgesehen sind. Dadurch wirkt sich die relativ hohe benötigte Regenerationstemperatur ($575 \text{ }^\circ\text{C}$) besonders negativ aus, zudem wegen der starken Wasserempfindlichkeit des Katalysators, die Regeneration in situ erfolgen muß. Damit sind hohe Heizkosten und lange An- und Abfahrzeiten zur Temperierung verbunden.

2. Versuchsanlage und Feed

Für die Messungen wird ein Strömungsrohrreaktor mit einem Durchmesser von 8 mm bei 150 mm Länge verwendet, der, wie die Pumpe und der Voradsorber, thermostatisiert wird. Der pelletisierte Katalysator ($d_p=400\text{-}630\mu\text{m}$) wird durch Quarzwolle fixiert. Die Analyse erfolgt über einen GC mit einer $\text{KCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule ($50 \times 0,32 \text{ mm}$) und einem FID-Detektor. Als Feed dient ein kommerziell als Schweißgas erhältlicher C3-Feed

Spuren		Destillat 2	Tetren 2
S-Gehalt	[mg/Nm ³]	<0,1	2,9
N-Gehalt	[mg/Nm ³]	<1	<1
O-Gehalt	[mg/Nm ³]	12	35
N ₂ -Gehalt	[mg/Nm ³]	ja	ja
O ₂ -Gehalt	[mg/Nm ³]	ja	ja
H ₂ O-Gehalt	[ml/Nm ³]	1,25	1,2
CO-Gehalt	[ml/Nm ³]	<2	<2
CO ₂ -Gehalt	[ml/Nm ³]	<2	<2

Tabelle 1: Spurenanalyse

(“Tetren“). Da dieses die technische Spezifikation von Linde für die MAPD-Isomerisierung nicht erfüllt, wurde es im Hause Linde wiederholt in einer extra dafür erstellten

Destillationsanlage destillativ gereinigt (s. Tab. 2); das letzte Mal im Februar 2000. Eine im Hause Linde kürzlich durchgeführte Spurenanalyse ergab in Tab.1 stehende Ergebnisse für Destillat und Tetren. Die Spurenanalyse wurde notwendig, da sich der Verdacht auf im Feed enthaltene Katalysatorgifte erhärtete. Als solche sind S-Verbindungen, H₂O und evtl. auch O-Verbindungen anzusehen. Auch Butadien könnte als Katalysatorgift wirken, dies soll in den anstehenden Versuchen untersucht werden.

Komponente in [Gew.-%]	Tetren 1	Tetren 2	Spezifikation nach Linde	Destillat 1	Destillat 2
Ethan	0.17	0.09		0.30	0.05
Propan	17.04	15.62	32.38	33.58	31.80
Cyclopropan	0.30	0.25		0.13	0.19
Propylen	22.75	22.24	32.24	49.33	45.88
PD	8.04	8.22	30.60	7.19	9.32
MA	12.97	12.40	4.77	9.39	12.28
iso-Butan	14.02	16.55	0.00	0.09	0.43
n-Butan	13.08	16.27	0.00	0.00	0.04
tr-Buten	1.74	0.78	0.00	0.00	0.00
1-Buten	2.05	1.43	0.00	0.00	0.00
i-Buten	4.02	3.04	0.00	0.00	0.00
cis-Buten	1.21	0.61	0.00	0.00	0.00
1,2-Butadien	0.09	0.16	0.00	0.00	0.00
1,3-Butadien	2.50	2.32	0.00	0.00	0.00
unb.C5+	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
MA/PD	1.61	1.51	0.16	1.31	1.30
S-haltige Verb.	in Spuren vorh.	in Spuren vorh.		0.00	0.00

Tabelle 2: Zusammensetzung Feed. (Mit „Spezifikation nach Linde“ ist die für das MA-Verfahren notwendige Zusammensetzung des C3-Feeds gemeint)

3. Ergebnisse

3.1. Untersuchungen am K₂CO₃/Al₂O₃-Katalysator

Zunächst wurden die Druck- und Temperaturabhängigkeiten der heterogen katalysierten Isomerisierung untersucht. Dabei ergab sich erwartungsgemäß, dass die Einstellung des Gleichgewichtszustandes von der Temperatur, aber nicht vom Druck abhängig ist. Es wurde auch erkannt, dass erstens keine Unterschiede zwischen Gasphasen- und Flüssigphasen-

isomerisierung in den erzielbaren MA/PD-Verhältnissen existieren und zweitens das thermodynamische Gleichgewicht mit Hilfe des Katalysators tatsächlich erreicht wurde (s. Abb. 3). Der Katalysator wird bei Kalzinertemperaturen von 240 °C – 700 °C aktiviert. Oberhalb 700 °C erleidet er eine unerwünschte Phasenumwandlung zum δ -Al₂O₃, die eine Verringerung des Porenvolumens (ca. 0,42 cm³/g) und der spezifischen Oberfläche mit sich bringt, unterhalb von 240 °C reicht die Temperatur nicht aus, um die aktive Phase zu erzeugen. TG-Messungen zeigten bei dieser Temperatur einen starken Gewichtsverlust, der in TOC-Messungen als CO₂ nachgewiesen wurde. In NH₃-TPD

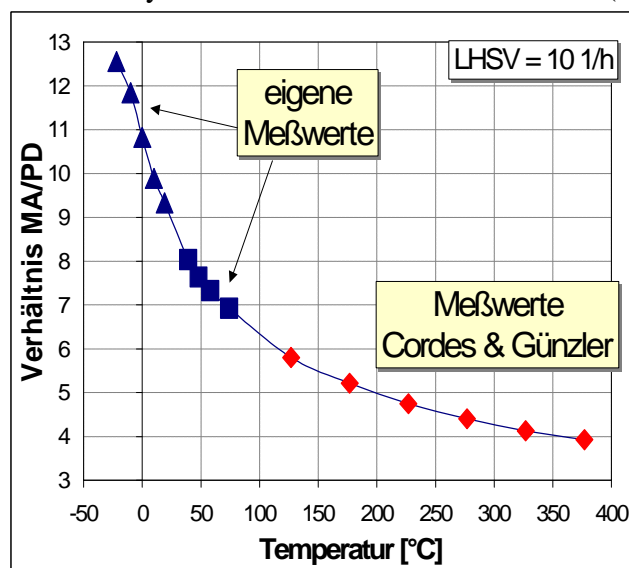


Abbildung 3: Temperaturabhängigkeit der heterogen katalysierten Isomerisierung. Mit Messwerten von Cordes und Günzler [8]

Messungen zeigte sich, dass die OH-Gruppen (saure Zentren) durch die Belegung mit K₂CO₃ und anschließender Calciniierung verschwinden. Als aktive Phase bilden sich also entweder K₂O-Cluster auf dem Al₂O₃, oder ionengetauschte Al-O-K – Brücken (Austausch des aciden H), oder K lagert sich in das Al₂O₃-Gitter ein. In XRD-Untersuchungen wurde weder K₂O noch Kaliumaluminat gefunden, zudem ist der Träger γ -Al₂O₃ röntgenamorph. Dies macht eine abschliessende Beurteilung bisher nicht möglich. Die entstehenden aktiven Zentren erzeugen einen heterogenen basischen Katalysator, wie er in der Literatur bekannt ist [10]. Interessant ist, dass andere Träger, wie Aktivkohle, SiO₂, SiO₂/Al₂O₃-Mischoxide mit ähnlicher Oberfläche, nach Imprägnierung mit K₂CO₃ und anschließender Calciniierung keine ähnlich hohe Aktivität zeigten. Demnach hat auch der Träger einen Einfluß auf die Aktivität oder auf die Bildung der aktiven Zentren.

Langzeitversuche, die mit der maximal möglichen LHSV gefahren wurden, zeigten, dass der Katalysator bei Verwendung des Tetrens als Feed bereits nach 3 Stunden zu desaktivieren anfang und nach 6 Stunden vollkommen inaktiv war. Durch Verwenden des Destillats konnte die stabile Anfangszeit auf fast 5 Stunden ausgedehnt werden, die vollkommene Desaktivierung wurde selbst nach 14 Stunden nicht erreicht (s. Abb. 4). Zum einen sind also die im Tetren enthaltenen Spuren an S- und evtl. O-haltigen Verbindungen für die Desaktivierung verantwortlich, zum anderen scheinen die C₃-Acetylene und Butadien auf dem Katalysator zu oligomerisieren, da in TG/DSC-Messungen des desaktivierten Katalysators sowohl Gewichtsverlust durch Desorption (bis 200°C), wie auch durch

Verbrennung (bis ca. 600 °C) feststellbar war. Im kontinuierlichen Versuch ist jedoch keine Konzentrationsabnahme am Rektorausgang für c_{BD} und c_{MA+CPD} meßbar.

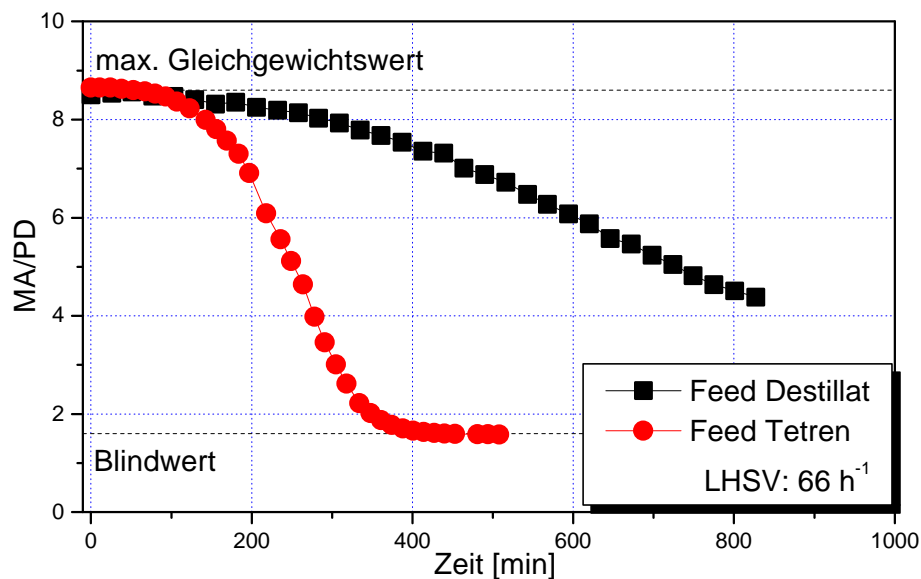


Abbildung 4: Desaktivierungsverläufe

Die Regeneration des Katalysators ist demnach durch Ausheizen und Abbrennen der Oligomeren möglich. Allerdings erreicht der regenerierte Katalysator nicht mehr die volle Standzeit. Die genaue Untersuchung des Einflusses der einzelnen desaktivierenden Komponenten ist Gegenstand der nächsten Messungen, wobei die Herstellung verschiedener Reaktionsmischungen und die Spurenanalyse im Hause Linde erfolgen.

3.2. Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Zur vergleichenden Bewertung von Katalysatoren werden im allgemeinen die Aktivität, die Selektivität und die Standzeit herangezogen. Die Aktivität wird meist durch die Reaktionsgeschwindigkeit ausgedrückt, die wiederum, je nach Modellansatz, von Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und Konzentration der Reaktanden abhängt. Im Falle der Isomerisierung ist das die Reaktionsgeschwindigkeit mit der das ausgelenkte Gleichgewicht wieder eingestellt wird. Setzt man voraus, dass die Reaktion im idealen Strömungsrohr und stationär verläuft, erhält man aus der Massenerhaltung für Propadien:

$$0 = -u \cdot \frac{dc_{PD}}{dz} + R_{PD} \quad \text{Gleichung 1}$$

Geht man weiter davon aus, dass die Reaktion isotherm und reversibel abläuft und die Selektivität $S=1$ ist (was auch real der Fall ist), d. h. es gilt

$$R_{PD} = k_{hin} \cdot c_{PD} + k_{rück} \cdot c_{MA} \quad \text{Gleichung 2}$$

und

$$c_{MA} = c_{MA_0} + (c_{PD_0} - c_{PD}) \quad \text{Gleichung 3}$$

so erhält man zunächst:

$$0 = -\dot{V} \cdot \frac{dc_{PD}}{dV_{Kat}} + k_{hin} \cdot c_{PD} + k_{rück} \cdot c_{MA} \quad \text{Gleichung 4}$$

Nach Trennung der Variablen und Integration ergibt sich mit der Berechnung für die Gleichgewichtskonstante K als Quotient der Gewichtsprozente w_{MA} durch w_{PD} :

$$w_{PD} = \frac{1 - (1 - (K + 1) \cdot w_{PD_0}) \cdot e^{-\frac{k}{LHSV}}}{K + 1} \quad \text{Gleichung 5}$$

Setzt man die Gleichgewichtskonstante $K(20^\circ\text{C}) = 8,6$ und Gewichtsanteil des PD im Feed $P_{w_{PD,0}} = 0,395$ ein, erhält man Gleichung 6, mit der die verschiedenen Verläufe für vorgegebene Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten berechnet werden können (s. Abb. 5).

$$w_{PD} = 0,1042 \cdot (1 + 2,7945 \cdot e^{-\frac{k}{LHSV}}) \quad \text{Gleichung 6}$$

Nun können den verschiedenen Katalysatoren die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zugeordnet werden. In Abbildung 5 sind die Messwerte mit Fehlerbalken für den $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator eingetragen.

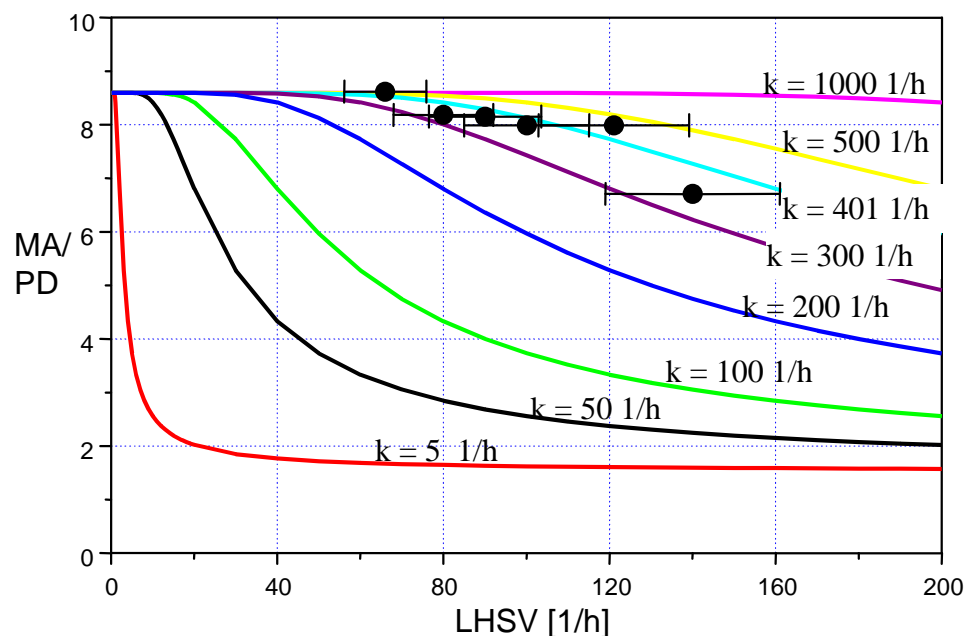
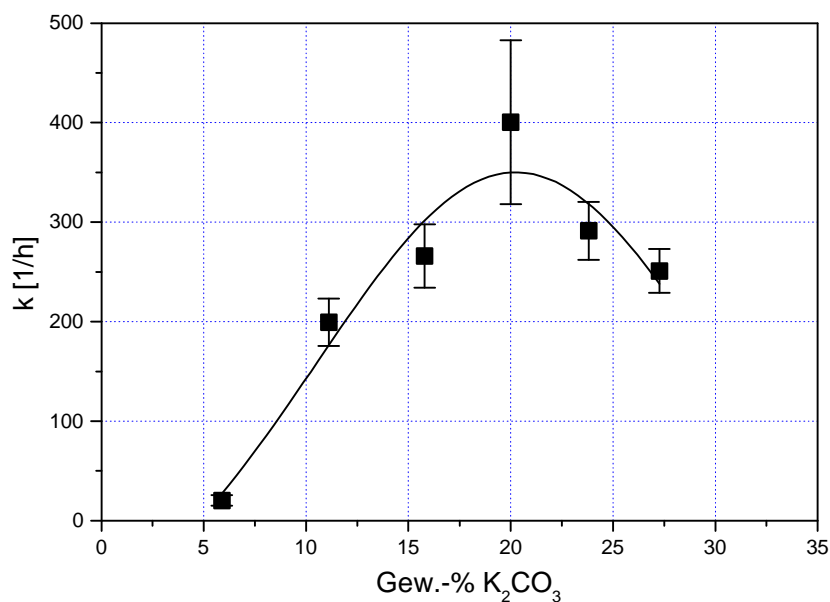


Abbildung 5: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten allgemein und Messungen für 20 % $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Für den $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator wurde die Beladung an K_2CO_3 variiert und anschliessend die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ermittelt (s. Abb. 6 und Tab. 3):

Es ist deutlich zu sehen, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei einer Beladung von



Beladung [Gew.-%]	k [1/h]	STABW [1/h]
5	20	5
10	199	24
15	266	32
20	401	82
25	291	29
30	251	22

Tabelle 3: Fehler für k bei verschiedenen Beladungen von K_2CO_3 auf Al_2O_3

Abbildung 6: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für verschiedene Beladungen von K_2CO_3 auf Al_2O_3

20 Gew.-% K_2CO_3 ein Optimum erreicht. Bei kleineren Beladungen ist die Anzahl der aktiven Zentren kleiner, bei höheren Beladungen kommt es wohl zu einer Überlagerung, die vorhandenen aktiven Zentren werden blockiert, die darüberliegende Schicht ist nicht aktiv. Um die vorhandenen Fehlerbalken zu verkleinern wurde zusammen mit der Fa. Linde das Laboranlagenkonzept überarbeitet. Das Ziel ist einerseits das Einlaufverhalten der Anlage zu verringern um die max. LHSV früher messen zu können und andererseits die Messgenauigkeit der LHSV zu erhöhen. Die dazu nötigen Bauteile werden von Linde gestellt.

3.3. Katalysatorscreening

In einem Katalysatorscreening wurden zunächst verschiedene K-Verbindungen als Dotierungsmittel verwendet und auch andere Träger ausprobiert. Die Ergebnisse sind im Forkat-Statusbericht 1999 zu finden. Später wurden die Kationen variiert und anschliessend komplett neue basische Katalysatoren, auch auf Basis der in der Literatur beschriebenen Katalysatoren für die Gasphase, ausprobiert. Meist konnten die getesteten Katalysatoren jedoch bei der (für techn. Anwendungen bereits sehr hohen) LHSV=10/h die Isomerisierung nicht bis zum Gleichgewicht umsetzen oder sie desaktivierten schneller als der K_2CO_3 auf Al_2O_3 . Für den eventuellen Zusammenhang zwischen Basenstärke und Aktivität/Desaktivierung sollen noch Charakterisierungsmessungen erfolgen. Es wurde ein Katalysator gefunden, der mit abnehmendem Trägeranteil immer aktiver wurde (s. Abb. 7). Als Reinstanz schließlich, mit einer genügend hohen Oberfläche, erreicht er das Gleichgewicht, besitzt eine ähnlich hohe maximale LHSV und desaktiviert ähnlich wie der Katalysator

K_2CO_3 auf Al_2O_3 . Sein Vorteil ist, dass er eine geringere Aktivierungstemperatur benötigt. Versuche zur Regeneration werden folgen. Der Katalysator kann z. Zt. leider nicht genannt werden, da eine Patentierung diskutiert wird.

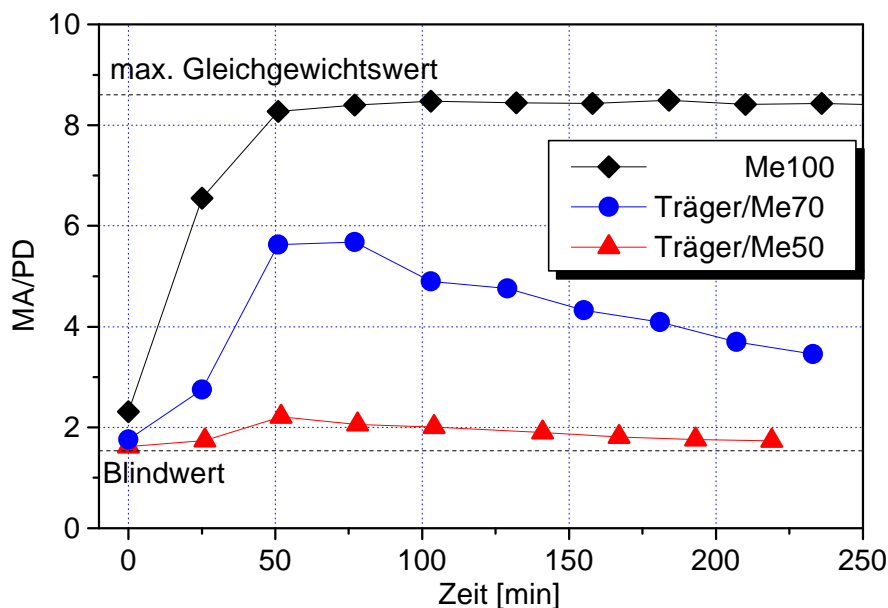


Abbildung 7: Aktivität des alternativen Katalysators bei LHSV=13 1/h

4. Motivation

Für die Verwendung von z.B. in Olefin-Anlagen als Schadstoff anfallenden C3-Acetylenen (MA=Methylacetylen/Propin, PD=Propadien) als Ausgangsstoff zur Synthese von z.B. PMMA (Plexiglas) oder anderer Feinchemikalien ist unter Umständen eine Isomerisierung der C3-Acetylene in das jeweilige Isomer nötig. Die trenntechnische Behandlung der C3-Acetylene ist Linde-Know-How, die Isomerisierung insbesondere in der Flüssigphase soll für den Verkauf einer kompletten MA-Anlage erforscht und verbessert werden. Beim Projektpartner Linde wurde der spezifikationsgerechte Feed für die Isomerisierung in einer Tieftemperatur-Druckdestillation hergestellt, Spurenanalysen durchgeführt, das Laboranlagenkonzept überarbeitet, dazu nötige neue Teile beschafft und verschiedene Reaktionsmischungen zur Ermittlung des Einflusses von Katalysatorgiften hergestellt. Ziel ist es, die Wirkungsweise des bekannten Katalysators zu verstehen und vor allem in Hinblick auf Desaktivierung und Aktivierungs- und Regenerationstemperaturen (evtl. auch durch neuartige Katalysatoren) zu verbessern.

Der einzige für die Flüssigphasenhydrierung bekannte heterogene Katalysator ist K_2CO_3 auf Al_2O_3 . Er ist zu 100% selektiv und mit einer max. LHSV von ca. 70 1/h auch sehr aktiv. Allerdings desaktiviert er sehr schnell, weshalb im technischen Verfahren auch getaktete Reaktoren zum wechselseitigen Einsatz vorgesehen sind. Es ist ein basischer Katalysator und

als solcher sehr empfindlich auf Wasser. Aktivierung und Regeneration müssen bei 575°C erfolgen.

Bisher wurde u.a. erkannt, dass sich K_2CO_3 auf dem Träger beim Calcinieren zersetzt und CO_2 frei wird. In welcher Form sich K auf der Oberfläche befindet ist noch nicht geklärt. Die optimale Beladung liegt bei 20 Gew.-%. Allein eine hohe Oberfläche eines Trägers langt nicht aus um durch Trockenimprägnierung einen aktiven Katalysator zu erzeugen, anscheinend muß auch der Träger über bestimmte Eigenschaften verfügen. Aktive Katalysatoren konnten jedoch durch Trockenimprägnierung anderer Metalle auf dem gleichen Träger gefunden werden, allerdings waren diese in mindestens einer Anforderung (Aktivität, Selektivität, Standzeit) schlechter. Ein Katalysator wurde gefunden, der nicht nur in allen Belangen ähnlich, sondern in puncto Aktivierungstemperatur sogar besser ist. (Eine Patentanmeldung wird derzeit diskutiert.) Das Regenerationsverhalten wird noch untersucht werden.

Die Desaktivierung wird zum einen durch Katalysatorgifte wie Wasser und S-haltige Verbindungen verursacht, vermutlich aber auch durch die Oligomerisierung von Butadien oder der C3-Acetylene selbst. Flüssiggasgemische zur genauen Untersuchung des Einflusses der desaktivierenden Komponenten werden hergestellt, die Versuche folgen.

- [1] **PC. Haehn, E. Haidegger, N. Schödel**, *Revival of acetylenes within the petrochemical industry*, Hydrocarbon Engineering, 1, (1997), 41-48
- [2] **J. Keijsper, P. Arnoldy, M.J. Doyle, E. Drent**, „Green“ MMA, an environmentally benign and economically attractive process for the production of methyl methacrylate; Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 115, (1996), 248-255
- [3] *Process for the preparation of an alkyl methacrylate*, European Patent EP 0392601 A2, Shell Internationale Research Maatschappij B.V. 1990
- [4] **R.S. Khulbe, C.P. Mann**, *Allene-Methylacetylene isomerization over silica-supported cobalt and iron catalysts*, Can. Symp. Catal., 5, (1977), 384-399,
- [5] **P. Kos, I. Kiricsi, K. Varga, P. Fejes**, *On the isomerization of allene to propyne over A-type zeolites*, Acta Phys. Chem., 33(1-4), (1987), 109-118
- [6] **F.-D. Zeiseler, G. Zimmermann**, *Kinetische Untersuchungen über die Isomerisierung von Propin und Allen an einem sauren Molekularsiebkatalysator in der Gasphase*, Journal f. prakt. Chemie, 319/4, (1977), 655-666
- [7] **D.J. Strobe, O. Bartlesville**, *Isomerization of allenes in a hydrocarbon stream using magnesium oxide catalyst*, United States Patent 4,036,904, Phillips Petroleum Company, 1977
- [8] **J.F. Cordes, H. Günzler**, *Das Propin/Propadien-Gleichgewicht*, Chemische Berichte, 92 (1959), 1055-1062
- [9] **H. Hopf, H. Priebe, R. Walsh**, *Concerning the role of Cyclopropene in the allene to propyne isomerization. A study of thermal rearrangements of C_3H_3D isomers*, J. of the Am. Chem. Soc., 102/3 (1980), 1210-1212[9]
- [10] **Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Sixth Edition, 1999 Electronic Release, Catalysis and Catalysts