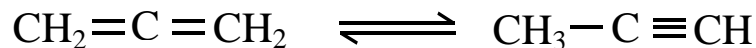


Isomerisierung von Propadien zu Methylacetylen

R. Dotzel, M. Reif und E. Klemm

Lehrstuhl für Technische Chemie I, Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstr. 3, D-91058 Erlangen

1. Abstract



Gleichung 1

Eine Testanlage für ein Katalysatorscreening zur Messung der Isomerisierung von Propadien zu Methylacetylen wurde aufgebaut. Die Anlage soll einen Temperaturbereich von -40°C – 100°C und einen Druckbereich von 1 bar – 20 bar abdecken. Als Feed diente das kommerziell erhältliche Schweißgas Tetren. Ein Katalysatorrest wurde basierend auf dem aus der Literatur bekannten Katalysator K_2CO_3 auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durchgeführt. Dazu wurde der Katalysator nach der Vorschrift [1] durch trockene Imprägnierung von γ -Aluminiumoxid mit verschiedenen Salzen hergestellt. Nach der Imprägnierung wird der Katalysator 16 h bei 130°C getrocknet und vor seiner Verwendung im fließenden N_2 -Strom 24 h bei 575°C aktiviert. Die so hergestellten Katalysatoren wurden in einem isothermen Strömungsrohrreaktor bei folgenden Bedingungen vermessen: $T=20^\circ\text{C}$, $p=6\text{bar}$, $\text{LHSV}=10\text{ l/h}$, $m_{\text{kat}}=1,4\text{g}$.

Die Wirkungsweise des Katalysators K_2CO_3 auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ergibt sich nicht als additives Ergebnis beider Komponenten. Vielmehr muß durch die Imprägnierung/Aktivierung eine Veränderung des Katalysators erfolgen, die die aktiven Zentren für die Isomerisierung entstehen läßt. Dabei ist es unerheblich mit welchem Kalium-Salz der Katalysator hergestellt wurde. Wesentlich ist das Vorhandensein des Kalium-Ions und eines zersetzbaren Anions (z.B. CO_3^{2-} , NO_3^- , OH^-). Der erhaltene Katalysator erleidet bei längeren Standzeiten eine deutliche, durch Ausheizen mit Luft oder N_2 reversible Desaktivierung, deren Ursache noch nicht geklärt ist.

2. Einleitung

Die Olefinanlage, wegen Ihres Hauptproduktes oft auch Ethylenanlage genannt, ist eine Anlage zur Gewinnung von olefinischen (ungesättigten) Kohlenwasserstoffen (vgl. Abb. 1). Sie liefert petrochemische Grundbausteine, die zu Chemieprodukten, wie z.B. Polyethylen oder Polypropylen weiterverarbeitet werden können. In dem durch die Pyrolyse und destillative Trennung erhaltenen C3-Schnitt sind neben Propen auch Propan, Propadien und Methylacetylen (Propin) enthalten. In den Ethylenanlagen wird bisher angestrebt die

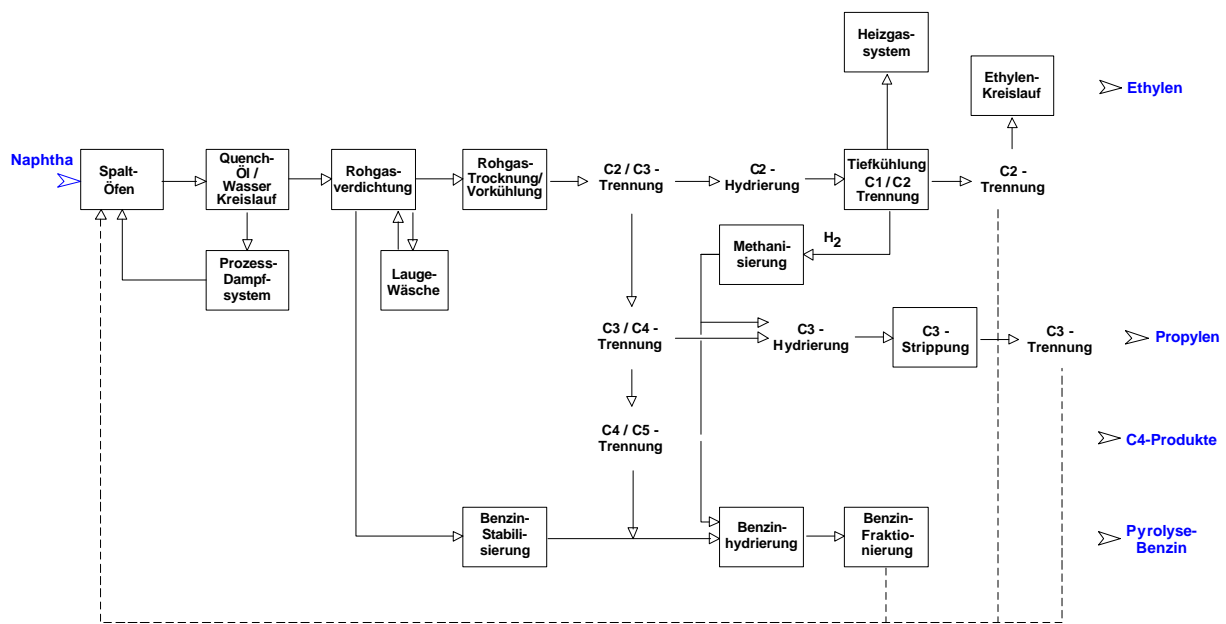


Abbildung 1: Verfahrensschema Ethylenanlage [2]

Ausbeute des Wertproduktes Propen zu erhöhen. Aus diesem Grunde werden die als wirtschaftlich uninteressant angesehenen Propadien und Methylacetylen selektiv zu Propen in einem nachfolgenden Schritt hydriert.

Eine Alternative zur Hydrierung wäre die Verwendung der C3-Acetylene (Propadien und Methylacetylen) als Wertprodukte. Die Firmen Linde AG [3] und Shell AG [4] haben kürzlich ein neues Verfahren zur Herstellung von Methylmethacrylat (MMA) ausgehend von Methylacetylen beschrieben. Hierin wird Methylacetylen mit Methanol und Kohlenmonoxid zu MMA umgesetzt (vgl. Abb. 2).

MMA wird bisher zu etwa 80% über das Acetoncyanhydrin-Verfahren hergestellt, bei dem Aceton mit Blausäure versetzt wird (vgl. Abb. 2). Über ein anschließendes Zusetzen von konzentrierter Schwefelsäure und Methanol wird MMA gewonnen. Dieses Verfahren weist durch hohe Sicherheitsanforderungen hinsichtlich der Lagerung von Blausäureabfällen und der kosten- und energieaufwendigen Rückgewinnung von Säureabfällen große Nachteile auf.

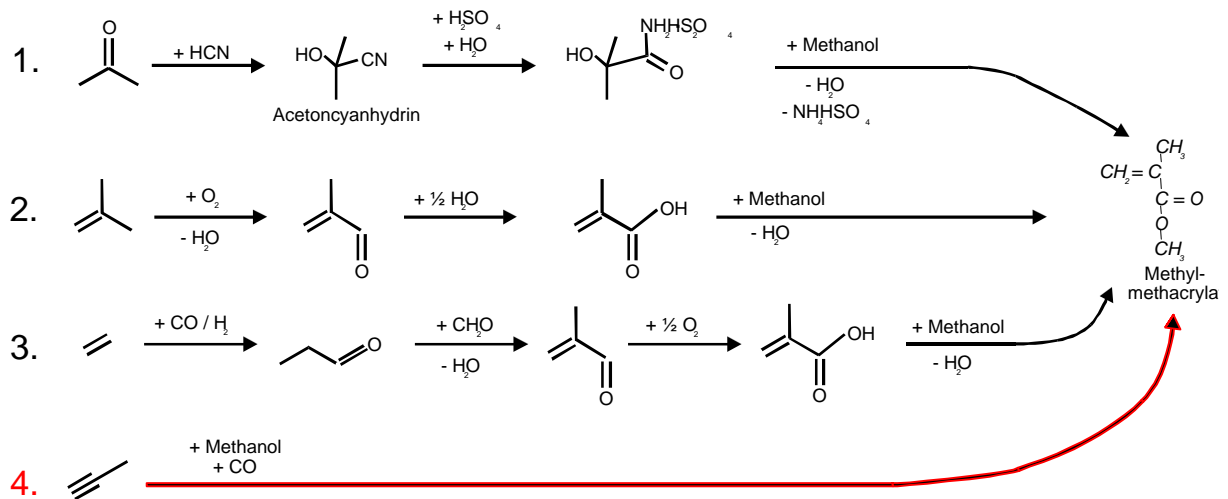


Abbildung 2: Herstellungswege von MMA [4]

Die Vorteile des Shell-Verfahrens liegen in der hohen Selektivität (>99 mol-%), der hohen Aktivität der homogen katalysierten Reaktion und der unbedenklicheren Edukte, weshalb Shell auch von „Green“ MMA spricht. [4]

Würde Methylacetylen und dessen Isomer Propadien zur Herstellung von MMA genutzt werden, hätte man nicht nur die hohe Wertschöpfungsrate vom Abfallprodukt zum MMA, sondern auch die Einsparung der relativ teuren und aufwendigen selektiven Hydrierung der C3-Acetylene zu Propen (vgl. Abb. 3).

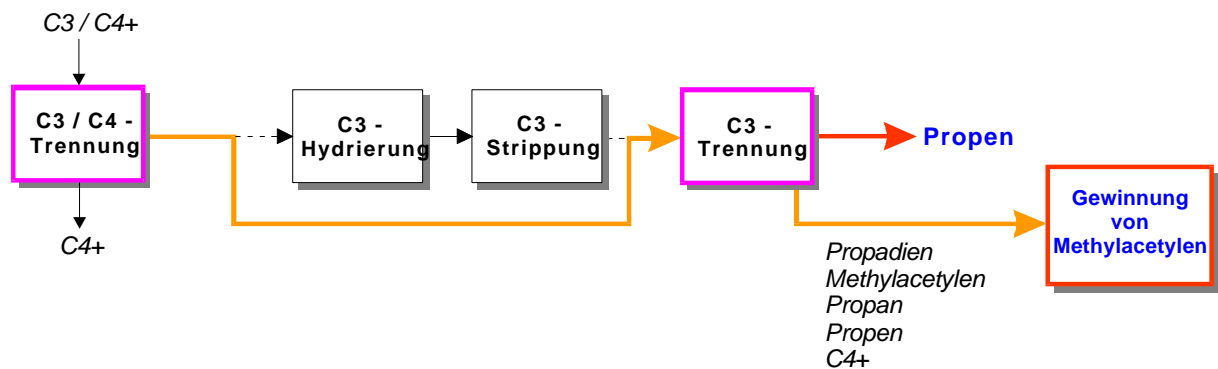


Abbildung 3: Gewinnung der C3-Acetylene durch Umgehung der selektiven Hydrierung

In dem Shell-Verfahren kann MMA nur aus Methylacetylen hergestellt werden und nicht aus dessen Isomer, denn Propadien wirkt bei der homogen katalysierten Methoxycarbonylierung aktivitätshemmend auf den Katalysator [4]. Durch die Isomerisierung von Propadien kann einerseits das störende Propadien entfernt, andererseits die Ausbeute an Methylacetylen erhöht werden.

3. Versuchsanlage

Die Isomerisierung von Propadien zu Methylacetylen läuft thermisch erst bei höheren Temperaturen ab 400 °C ab. Für die Analyse bedeutet dies, daß ein einmal erzeugtes MA/PD-Verhältnis bei niedrigeren Temperaturen ohne Anwesenheit eines Katalysators erhalten bleibt. Ab ca. 400°C beginnt aber auch die Oligomerisierung und die Zersetzung der C3-Acetylene. Katalysatoren die bereits in der Literatur vorgestellt wurden [5 - 9] arbeiten ausschließlich in der Gasphase bei Temperaturen zwischen 100°C und 600°C. Der gesuchte, für die Technik relevante Katalysator soll die Reaktion aus folgenden Gründen bei möglichst niedrigen Temperaturen in der Flüssigphase katalysieren:

- 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
- in der Flüssigphase findet keine Selbstzersetzung der C3-Acetylene statt
- in Flüssigphase sind größere Raum-Zeit-Ausbeuten möglich, d.h. kleinere Apparate können gebaut werden.

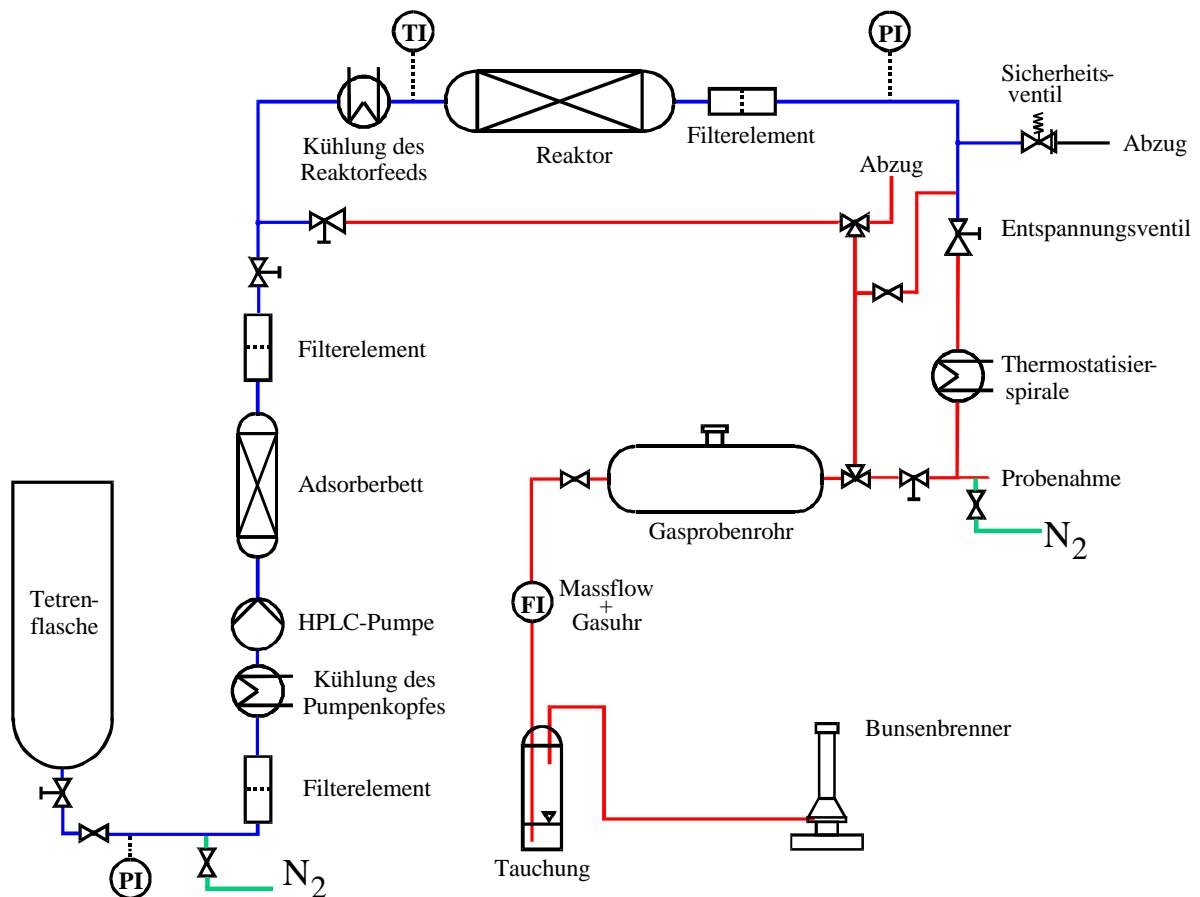


Abbildung 4: Versuchsanlage

Die Versuchsanlage besteht aus dem Aufgabeteil des Feeds, dem isothermen Strömungsrohrreaktor, dem Entspannungsventil/Verdampfer und dem Probenahme- bzw. Abgasteil (vgl. Abb. 4). Sowohl Pumpe, Reaktor als auch das vorhergehende Adsorberbett zur Aufnahme evtl. Verunreinigungen (z.B. Wasser) werden thermostatisiert. Der Reaktor hat einen Durchmesser von 8 mm bei ca. 150 mm Länge. Der pelletisierte Katalysator ($d_p=400\text{-}630\mu\text{m}$) wird hier durch Quarzwolle fixiert. Zur Analyse dient ein GC mit einer $\text{KCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule ($50 \times 0,32 \text{ mm}$) und einem FID-Detektor. Die Proben werden automatisiert entnommen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit über ein Gasprobenrohr manuell Proben zu entnehmen.

4. Ergebnisse

Zunächst wurden die Druck- und Temperaturabhängigkeiten der heterogen katalysierten Isomerisierung untersucht. Dabei ergab sich erwartungsgemäß, daß die Einstellung des Gleichgewichtszustandes allein von der Temperatur abhängig ist (vgl. Abb. 5).

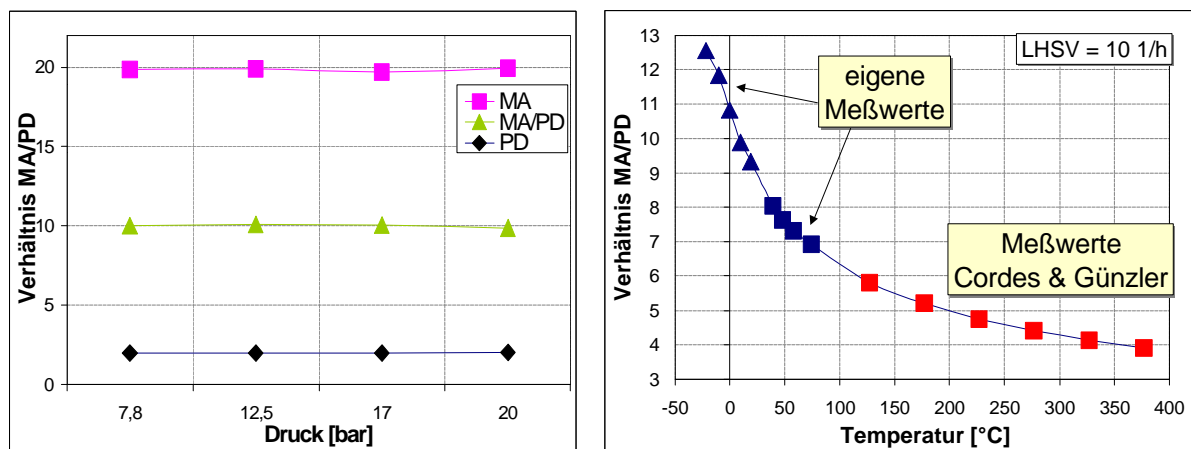


Abbildung 5: Druck- und Temperaturabhängigkeit der heterogen katalysierten Isomerisierung. Das MA/PD-Verhältnis des Feeds liegt bei 1,66.

In das Diagramm wurden zum Vergleich Literaturwerte aus Gasphasenmessungen [9] mit eingetragen. Es ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung, so daß der Schluß zulässig ist, daß einerseits das thermodynamische Gleichgewicht tatsächlich erreicht wurde und andererseits keine Unterschiede zwischen Gasphasen- und Flüssigphasenisomerisierung erkennbar sind.

Versuche mit variabler LHSV ergaben, daß der Katalysator ab einer LHSV von 70 1/h den Gleichgewichtszustand nicht mehr erreicht.

Der Katalysator wird bei Kalzinertemperaturen von 240°C – 700°C aktiviert. Oberhalb erleidet er eine unerwünschte Phasenumwandlung zum δ - Al_2O_3 , die eine Verringerung des Porenvolumens (ca. 0,42 cm^3/g) und der spezifischen Oberfläche mit sich bringt; unterhalb reicht die Temperatur nicht aus, um die in Gleichung 2 beschriebenen Umwandlungen zu ermöglichen.

Thermogravimetrische Analysen an dem mit K_2CO_3 imprägnierten γ - Al_2O_3 , und den reinen Einzelkomponenten zeigten, daß das Zweikomponentensystem sich gänzlich anders als die Summe seiner Einzelkomponenten verhält, daß also beim Kalzinieren eine Reaktion der beiden Einzelkomponenten stattfindet. Testmessungen mit dem nichtkalzinierten Katalysator zeigten keine Aktivität bezüglich der Isomerisierung.

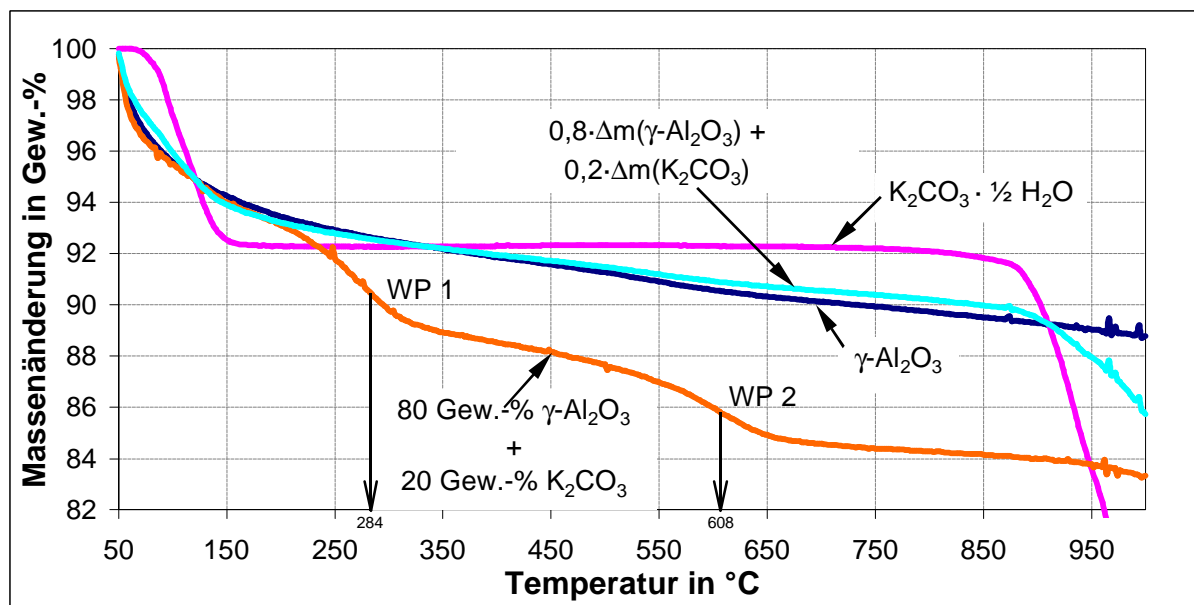
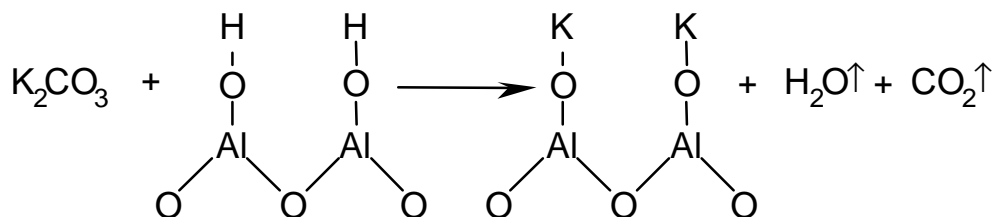


Abbildung 6: TG-Messung der Katalysator-Edukte und des Katalysators K_2CO_3 auf γ - Al_2O_3

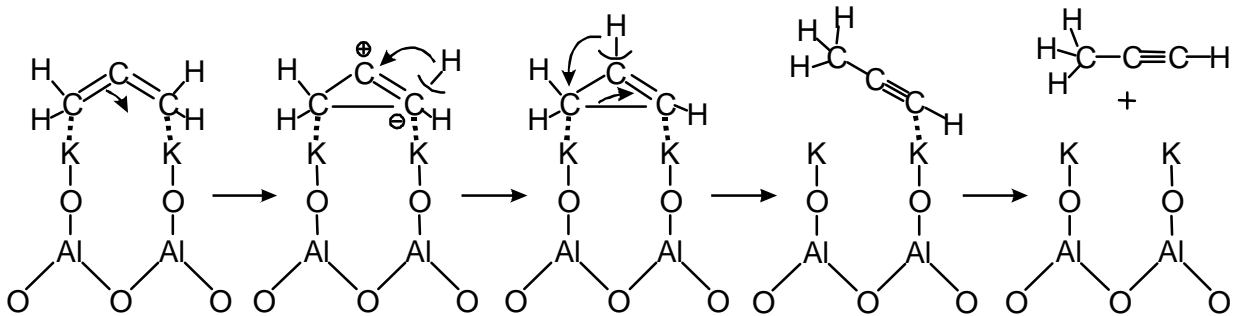
Durch TOC-Messungen wurde der Gewichtsverlust bei 280°C und 600°C als Abgabe von CO_2 nachgewiesen. Daraufhin wurde folgende Reaktionsgleichung für das Entstehen der aktiven Zentren formuliert:



Gleichung: 2

Diese Gleichung läßt sich bei der Verwendung anderer Salze bei der Imprägnierung, deren Anion durch Kalzinieren zersetzt werden kann, z.B. KNO_3 oder KOH ähnlich formulieren. Diese so hergestellten Katalysatoren zeigen die gleiche Aktivität wie der mit K_2CO_3 nach [1] hergestellte Katalysator.

Für die Isomerisierung wurden mehrere Reaktionsmechanismen postuliert. Der favorisierte geht über Cyclopropen als Zwischenzustand:



Gleichung 3

Der Reaktionsmechanismus über Cyclopropen wurde bereits in der Literatur bei der thermischen Isomerisierung als ein sehr schneller und wahrscheinlicher Reaktionspfad erkannt [10].

Folgende Ergebnisse wurden bei dem bisherigen Katalysatorscreening erhalten:

Getestete Katalysatoren:	Aktiv	Nicht aktiv
Auf Basis Al_2O_3	K_2CO_3 auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ KNO_3 auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ KOH auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ K_2CO_3 mechan. auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ K_2CO_3 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ KCl auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ KF auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Auf Basis Aluminium	$\text{KOC}_4\text{H}_9 + \text{Al}(\text{OCH}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (Sol-Gel-Synthese)	NaAlO_2 CaAl_2O_4
Zeolithe		H-Mordenit H-ZSM5 Molsieb 0,5 nm (Merck) K_2CO_3 auf HY-, NaY-Zeolith K/Na-Zeolith (Si/Al=7)
Auf Basis Silizium		KOH auf Silikagel

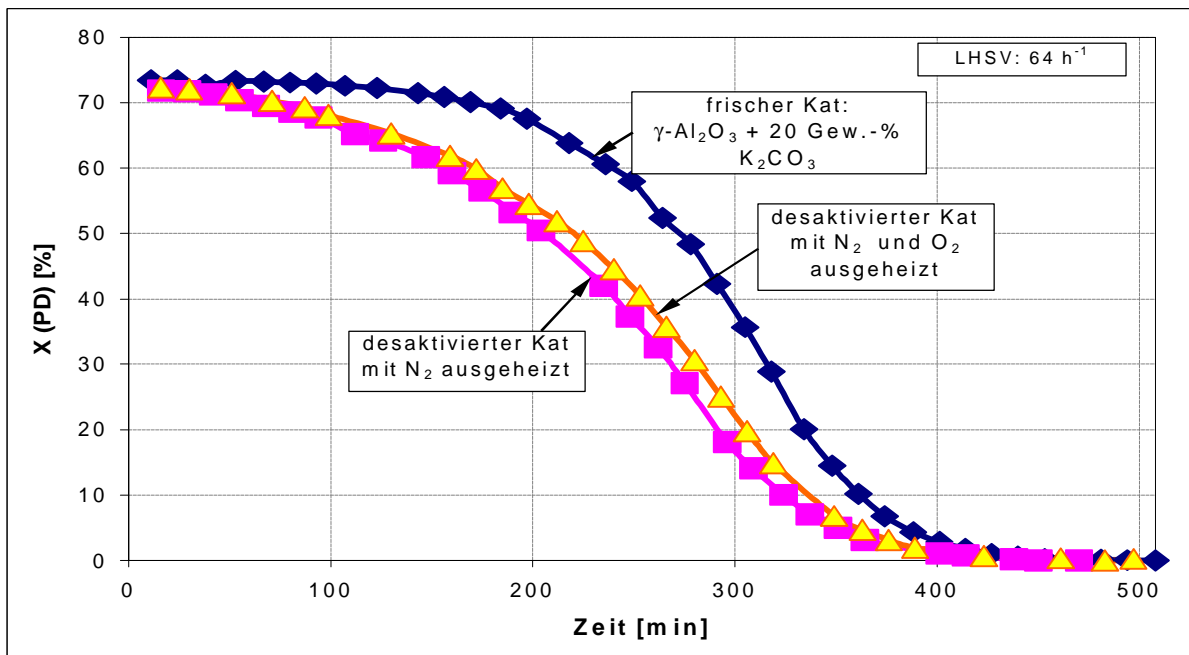


Abbildung 7: Desaktivierung des Katalysators K_2CO_3 auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Bei dem Katalysator K_2CO_3 auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nach [1] ist eine deutliche Desaktivierung zu erkennen, die durch Ausheizen mit Stickstoff oder Luft zum Großteil reversibel ist. Die Ursache der Desaktivierung ist bisher unbekannt. Möglich ist, daß die Desaktivierung durch Verkokung bzw. durch ein Belegen der Oberfläche mit Oligomeren oder durch Verunreinigungen des Feeds erfolgt. Der verwendete Feed, das Schweißgas Tetren, enthält in Spuren sulfidische Verbindungen, was durch eine Extraktionsmessung nachgewiesen werden konnte und ca. 38 Gew-% C4, darunter ca. 9 Gew-% Buten und Butadien. Damit entspricht der Feed nicht der Spezifikation des C3-Schnittes einer Ethylenanlage.

5. Ausblick

Im weiteren Vorgehen steht die Aufklärung der Desaktivierung des Katalysators K_2CO_3 auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ im Vordergrund. Dazu wurde bereits eine destillative Reinigung des Tetrens mit der freundlichen Unterstützung der Fa. Linde AG durchgeführt. Ziel ist es die Desaktivierung des Katalysators zu minimieren. Weiterhin soll durch Verwenden verschiedener Edukte, der Aufklärung von Struktur-Wirkungs-Beziehungen und durch eine Modellierung des postulierten Reaktionsmechanismus der tatsächliche Reaktionsmechanismus am heterogenen Katalysator herausgefunden werden. Das Katalysatorscreening soll ausgeweitet werden, vor allem auf die bereits in der Literatur erwähnten, in der Gasphase aktiven Katalysatoren und Katalysatoren mit schwach basischen aktiven Zentren.

- [1] *Process for the preparation of an alkyl methacrylate*, EP 0392601 A2, Shell Internationale Research Maatschappij B.V. 1990
- [2] *Fackelloses Anfahren von Ethylenanlagen – Ein Beitrag für den Umweltschutz*, Berichte aus Technik und Wissenschaft, Linde AG
- [3] **PC. Haehn, E. Haidegger, N. Schödel**, *Revival of acetylenes within the petrochemical industry*, Hydrocarbon Engineering, 1, (1997), 41-48
- [4] **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
- [5] **R.S. Khulbe, C.P. Mann**, *Allene-Methylacetylene isomerization over silica-supported cobalt and iron catalysts*, Can. Symp. Catal., 5, (1977), 384-399,
- [6] **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
- [7] **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
- [8] **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
- [9] **J.F. Cordes, H. Günzler**, *Das Propin/Propadien-Gleichgewicht*, Chemische Berichte, 92 (1959), 1055-1062
- [10] **H. Hopf, H. Priebe, R. Walsh**, *Concerning the role of Cyclopropene in the allene to propyne isomerization. A study of thermal rearrangements of C₃H₃D isomers*, J. of the Am. Chem. Soc., 102/3 (1980), 1210-1212