

3. Grundlagen der heterogenen Katalyse im Dreiphasensystem

Einige Reaktionen, so auch die in dieser Arbeit untersuchte selektive Hydrierung von C₄-Kohlenwasserstoffen, lassen sich technisch und ökonomisch sinnvoll sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase durchführen. Beide Varianten haben Vor- und Nachteile, die jedoch nur im konkreten Fall eine umfassende Bewertung zulassen. Allgemein ist jedoch bekannt, daß katalytische Dreiphasenprozesse bei niedrigeren Temperaturen, oft bei niedrigeren Drücken und höheren Katalysatorbelastungen als in der Gasphase durchgeführt werden. Von größter Bedeutung für die Wahl der Phasenverhältnisse, der Phasenführung und somit des zum Einsatz kommenden Reaktortyps, sind bei praktischen Anwendungen die Aktivität und die Selektivität des Katalysators sowie die Eigenschaften der Edukte. Als Katalysatoren kommen vorzugsweise Pd-Trägerkatalysatoren zum Einsatz, die sich unter anderem hinsichtlich des verwendeten Trägers, ihrer Textur, des Pd-Gehaltes, der Pd-Verteilung und der Pd-Dispersität unterscheiden.

Kennzeichnend für katalytische Reaktionen in Dreiphasensystemen ist, daß in der Regel eine Kopplung der Reaktionskinetik mit Stofftransportprozessen sowohl zwischen den Phasen als auch im Katalysatorkorn vorliegt. Dabei müssen die Gaskomponenten von der Gasphase in die Flüssigkeit sowie Gas- und Flüssigkeitskomponenten von der Flüssigphase zum Reaktionsort im festen Katalysator transportiert werden [6 – 11].

3.1 Wirtschaftliche Bedeutung der heterogenen Katalyse

Der Einsatz von Katalysatoren ist für die industrialisierte Welt am Ende des 20. Jahrhunderts von entscheidender Bedeutung. Etwa 85 bis 90 % aller Chemieprodukte durchlaufen während ihrer Herstellung mindestens eine katalytische Stufe, größtenteils eine heterogen katalysierte. Durch ihre besonderen Eigenschaften beeinflussen Katalysatoren entscheidend die Wirtschaftlichkeit der Verfahren, in denen sie zum Einsatz kommen. Deshalb ist ihre ökonomische Bedeutung wesentlich höher als ihr Handelswert einzuschätzen. [12, 13]

Die chemische Industrie, in der Katalysatoren seit über einhundert Jahren eingesetzt werden, gilt als traditionelles Anwendungsgebiet (z.B. Schwefelsäure-Synthese, Ammoniak-Synthese, Methanol-Synthese, katalytische Hydrierung). Etwa zeitgleich begann die Entwicklung der chemischen Kinetik als Wissenschaft, nachdem der Begriff der „Katalyse“ bereits 1836 von BERZELIUS eingeführt worden war. Seit dieser Zeit wurden grundlegende Theorien entwickelt, welche die rasche Entwicklung der chemischen Kinetik „katalysierten“.

Ab 1920 finden in den USA Katalysatoren für die Erdölverarbeitung Anwendung. In Europa erlangen diese Katalysatoren erst nach dem 2. Weltkrieg Bedeutung. Aufgrund von gesetzlichen Auflagen zur Emissionsbegrenzung wird die Palette der Katalysatoren seit den 70-er Jahren durch Umweltkatalysatoren ergänzt. Zu diesen Umweltkatalysatoren gehören neben den Industriekatalysatoren zur Reinigung von Abgasen von Kraftwerken und Industrieanlagen auch Autoabgas-Katalysatoren. [12]

Eine wichtige Aufgabe von Katalysatoren besteht in der Absenkung des Rohstoff- und Energiebedarfes chemischer Prozesse. Die Anforderungen, die an neue Katalysatoren gestellt werden, sind sehr verschieden. Ziel ist es, hohe Ausbeuten und Umsätze bei gleichzeitig hohen Selektivitäten zu erreichen, da eine Verringerung der Nebenproduktbildung nicht nur Rohstoffe spart, sondern auch zu einer Energieeinsparung führt, wenn der Aufwand für nachfolgende Stofftrennoperationen, wie z. B. Destillation und Extraktion, geringer wird. Weitere wichtige Leistungskriterien der Katalysatoren sind erhöhte Thermo- und Giftresistenz, längere Betriebszyklen und leichte Regenerierbarkeit. [14]

Katalysatoren für die heterogene Katalyse werden auch in der Zukunft Gegenstand der Forschung und Weiterentwicklung sein. Zwei wesentliche Gründe dafür sind, daß

- Details über die Einzelschritte und –mechanismen heterogen katalysierter Reaktionen einerseits für einzelne Prozesse unterschiedlich gut erforscht, andererseits aber eine wichtige Grundlage für die Verbesserung vorhandener und die Entwicklung neuer Katalysatoren und katalytischer Prozesse sind;
- die wirtschaftliche und zugleich umweltverträgliche Herstellung von Chemieprodukten aktueller den je ist.

Die Schwerpunkte künftiger Katalysatorentwicklungen liegen allgemein in der Verbesserung bereits bestehender Verfahren und der Entwicklung von neuen Verfahren, die den Einsatz preiswerter und besser verfügbarer Rohstoffe mit Hilfe von neuen Katalysatoren ermöglichen und somit auch zu neuen Produkten mit verbesserten Produkteigenschaften führen. Die Entwicklung noch effizienterer Prozesse und Katalysatoren betrifft die traditionellen Einsatzgebiete, insbesondere die chemische Grundstoffindustrie, und, wie schon erwähnt, die Entgiftung von Abgasen, aber auch vergleichsweise neue Bereiche wie zum Beispiel die Photo- und Elektrokatalyse (z.B. Anwendung der Brennstoffzelle). [12, 15]

Die historische Entwicklung der Katalyse von einer nur beschreibenden zu einer vorhersagenden Wissenschaft, bedingt durch ständig erweiterte gesellschaftliche Erfordernisse, wurde von VAN SANTEN [16] zusammengefaßt.

3.2 Reaktoren für dreiphasige Reaktionssysteme

Die enge Verknüpfung der Entwicklung der Katalyse mit der Geschichte der industriellen Chemie ist auch an der umfangreichen Zahl von technischen Apparaten für die Durchführung der katalytischen Prozeßstufen ablesbar. Katalysatoren können Gase, Flüssigkeiten oder Feststoffe sein. Die meisten technischen Katalysatoren sind jedoch entweder Flüssigkeiten oder aber Feststoffe.

Bei dreiphasigen Reaktionen, das heißt in Gas-Flüssig-Fest-Prozessen, wirkt der Feststoff als Katalysator. Die Reaktanten können sowohl in der Gas-, als auch in der Flüssigphase enthalten sein. Die fluiden Phasen können auch teilweise Reaktionsprodukt enthalten.

Nach der Anordnung der festen Phase im Reaktionsapparat unterscheidet man prinzipiell zwei Klassen von Reaktoren für heterogen-katalytische Reaktionsprozesse:

- die feste Phase ist unbeweglich im Reaktor angeordnet (Festbettreaktor),
- der Katalysator ist mobil (z. B. Suspensionsreaktor).

Die Produktführung der Gas- bzw. Flüssigphase ist bei Dreiphasenprozessen sehr variabel. In Abb. 1 sind die praktisch wichtigsten Phasenführungen aufgezeigt. Die

Abbildung verdeutlicht, daß neben dem Gegenstrom der einzelnen Phasen auch Gleichstrom in Abwärts- und Aufwärtsrichtung möglich sind. (A) bis (C) stellen dabei Varianten mit fest angeordnetem Katalysator dar. Der Trickle-Phasen-Reaktor (Rieselreaktor) wird in (A) durch eine Gegenstromfahrweise und in (B) durch eine Gleichstromfahrweise gekennzeichnet. (C) symbolisiert den sogenannten Sumpfreaktor. Die Typen (D) und (E) sind durch festen Katalysator in beweglichem Zustand charakterisiert. Sie stellen einen Wirbelschichtreaktor (D) und einen Blasensäulenreaktor (E) schematisch dar.

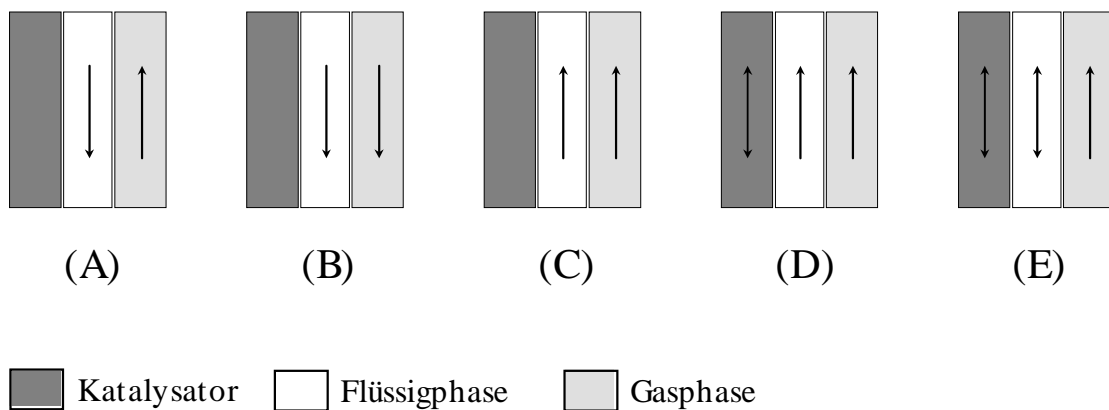


Abb. 1: Wichtige Phasenführungen bei Dreiphasenprozessen [24]

Eine umfangreiche Zusammenfassung zu Eigenschaften, Vor- und Nachteilen der Reaktoren für Gas-Flüssig-Fest-Reaktionen wird in [17] gegeben. Eine Vielzahl von Arbeiten zum Betrieb und zur Auslegung von Trickle-Bed-Reaktoren wurde veröffentlicht: SHAH und SHARMA geben in [18] einen weitreichenden Literaturüberblick. Um die industrielle Bedeutung von Gas-Flüssig-Fest-Reaktoren zu unterstreichen, stellen sie auch eine große Zahl von Beispielreaktionen vor. Eine Übersicht zu den Rieselreaktoren gibt SATTERFIELD in [19]. Diese Veröffentlichung enthält neben wichtigen Anwendungsbeispielen auch Vorschläge zur Berechnung der Reaktoren. Weiterführende Betrachtungen dazu stellt HOFMANN in [9] und [20] an. Eine aktuelle Zusammenfassung von Berechnungsvorschlägen enthält [21]. Die Arbeiten zeigen noch bestehende Lücken auf und leiten daraus notwendige Entwicklungslinien für die Beschreibung von Rieselreaktoren ab. VALERIUS et al.

stellen in [22] ein allgemeines Gleichungssystem zur Berechnung von Trickle-Bed-Reaktoren vor, das auf viele Reaktionen in der Rieselphase anwendbar ist. Eine neue, weiter gefaßte Definition des idealen Rieselreaktors wird gegeben. Es wird eine globale Reaktionsgeschwindigkeit definiert und der Einfluß der äußeren Benetzung auf die Hauptreaktion mit einfachen mathematischen Gleichungen beschrieben.

Der gegenwärtige Kenntnisstand auf dem Gebiet der Reaktorauslegung wird von TOMINAGA und TAMAKI in [23] zusammengefaßt und anhand von technischen Anwendungen erläutert.

3.3 Modellvorstellungen von katalytischen Dreiphasenreaktionen

Bei Gas-Flüssigkeit-Reaktionen an einem festen Katalysator setzt sich der gesamte Reaktionsprozeß aus physikalischen und chemischen Teilschritten zusammen. Vor allem die Reaktionen am und im Katalysatorkorn werden durch Temperatur-, Druck- und Konzentrationsänderungen bestimmt. Der Transport der Reaktanten und der Reaktionsprodukte ist außerdem noch von hydrodynamischen Parametern abhängig. Die gasförmigen Komponenten passieren zusätzlich die Phasengrenze Gas-Flüssigkeit. Alle Reaktanten passieren die Phasengrenze Flüssigkeit-Feststoff. Durch die Porendiffusion werden die Reaktionspartner an den Reaktionsort, an die innere Katalysatoroberfläche, transportiert. Nach erfolgter Oberflächenreaktion diffundieren die Reaktionsprodukte - ausgenommen Ablagerungen, die auf der Katalysatoroberfläche verbleiben - von der inneren Oberfläche zurück an die äußere Oberfläche der Katalysatorformlinge. Dort passieren die Produkte die Phasengrenzfläche Feststoff-Flüssigkeit. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen bezüglich Temperatur und Druck und den sich daraus ergebenden Eigenschaften der Reaktionsprodukte verbleiben diese in der flüssigen Phase oder passieren zusätzlich die Phasengrenze Flüssigkeit-Gas. Jeder der einzelnen Teilschritte kann somit den Gesamtreaktionsverlauf mehr oder weniger stark beeinflussen. Neben dem Massetransport erfolgt zur Abführung der Reaktionswärme ein Wärmeübergang.

Eine ausführliche Darstellung der grundlegenden Modellvorstellung für die Beschreibung von Dreiphasenprozessen wird von TUREK in [10] und [11] gegeben.

Im folgenden werden nur die wesentlichen Grundzüge dieses Modells dargestellt. Zur Beschreibung einer dreiphasigen Reaktion wird folgendes vorausgesetzt [11]:

- Die Reaktion läuft nur an der Katalysatoroberfläche ab.
- Am Katalysator liegen isotherme Verhältnisse vor.
- Die Katalysatorpartikel sind vollständig mit Flüssigkeit benetzt.
- Die Poren des Katalysators sind vollkommen und nur mit Flüssigkeit gefüllt.
- Der Stoffübergang vollzieht sich nur in Richtung der niederen Konzentration.
- An den Phasengrenzen gelten Gleichgewichtsbedingungen und die Stoffübergangsgeschwindigkeiten lassen sich durch ein lineares Triebkraftgesetz beschreiben.

In Abb. 2 ist der Konzentrationsverlauf einer katalytischen Dreiphasenreaktion schematisch dargestellt.

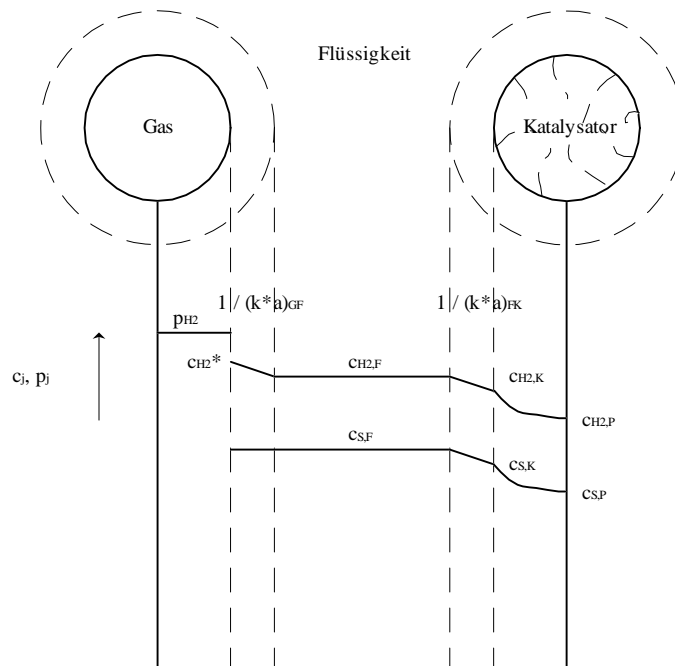


Abb. 2: Konzentrationsverlauf einer Dreiphasenreaktion [10]

Für den in der vorliegenden Arbeit betrachteten Hydrierprozeß sind isotherme Verhältnisse am Katalysator beim Vorliegen stabiler Dreiphasenbedingungen

gewährleistet. Durch das Arbeiten des Prozesses auf der Siedelinie sind die Bedingungen bezüglich Druck und Temperatur festgelegt.

Die Teilschritte des Transportes der Reaktanten zur Katalysatoroberfläche können folgendermaßen beschrieben werden, wenn die vorliegende Sättigung der Gasphase mit Kohlenwasserstoffen zunächst vernachlässigt wird:

1. Transport des Wasserstoffes aus der Gasphase zum Katalysator

- Transport aus der Gasphase an die Austauschfläche gas-flüssig,
- Lösen des Wasserstoffes in der flüssigen Phase,
- Transport in die flüssige Phase (ideal durchmischt):

Existiert kein gaseitiger Widerstand (reiner Wasserstoff), dann gilt für den Übergang von der Gas- in die Flüssigphase:

$$\dot{n}_{H_2,GF} = (ka)_{H_2,GF} * (\alpha_{H_2} * P_{H_2} - c_{H_2,F}) * V_F \quad (1)$$

- Transport der gelösten Gaskomponente von der Flüssigkeit zur Katalysatoroberfläche:

$$\dot{n}_{H_2,FK} = (ka)_{H_2,FK} * c_K * (c_{H_2,F} - c_{H_2,K}) * V_F \quad (2)$$

2. Transport der Flüssigphasenkomponenten zur Katalysatoroberfläche

Für den Transport der Komponenten aus der Flüssigkeit zur festen Oberfläche bzw. auch für den Transport von der Katalysatoroberfläche in die flüssige Phase gilt die Gleichung:

$$\dot{n}_{S,FK} = (ka)_{S,FK} * c_K * (c_{S,F} - c_{S,K}) * V_F \quad (3)$$

Beim Einsatz des Minimalraumreaktors für die Untersuchung von Dreiphasenprozessen muß davon ausgegangen werden, daß der ausgebildete Flüssigkeitsfilm um den Katalysator, bedingt durch die Rotation des Katalysatorkorbes wahrscheinlich

wesentlich dünner ist als bei einem normalen Rieselfilm, der sich bei einem herkömmlichen Rieselfahren ausbilden würde.

3. Transport in den Katalysatorporen

Der Porenradius bestimmt die Geschwindigkeit der Diffusion in den Poren des Katalysators. Dabei werden abhängig vom Verhältnis des Porendurchmesser zur mittleren freien Weglänge der Moleküle drei Bereiche unterschieden. Sind die Durchmesser der Poren größer als die mittlere freie Weglänge der diffundierenden Moleküle, dann liegt normale molekulare Diffusion vor. KNUDSEN-Diffusion tritt dagegen auf, wenn der Porendurchmesser kleiner als die mittlere freie Weglänge ist. In sehr engen Poren kommt es dabei zu Zusammenstößen der Moleküle mit der Porenwand. Als Oberflächendiffusion wird die Diffusion von Molekülen in der Adsorptionsschicht bezeichnet. Die Bewegung der Moleküle im adsorbierten Zustand wird begleitet durch die chemische Reaktion an den aktiven Zentren und ist für den Stofftransport in den Poren nur von untergeordneter Bedeutung. [24 - 26]

4. Sorptionsvorgänge und Oberflächenreaktion

Die chemische Reaktion kann nach den bekannten, klassischen Methoden nach LANGMUIR-HINSHELWOOD, HOUGEN-WATSON oder MARS- VAN KREVELEN modelliert werden [24].

Wird jedoch wie in [11] das Vorliegen eines Zweizentrenmechanismus vorausgesetzt, erhält man für den Wasserstoffverbrauch infolge Reaktion beispielsweise:

$$\dot{n}_{H_2,R} = v_{H_2} * k' * \eta_{P,H_2} * C_K * V_F * \frac{K_{H_2} * C_{H_2,K}}{1 + K_{H_2} * C_{H_2,K}} \quad (4)$$

Unter der Annahme eines konstanten Wasserstoffdruckes wird der Verbrauch an Komponenten aus der Flüssigkeit durch Reaktion wie folgt beschrieben [11]:

$$\dot{n}_{S,R} = v_S * k'' * \eta_{P,S} * c_K * V_F * \frac{K_s * c_{S,K}}{1 + K_s * c_{S,K}} \quad (5)$$

Im stationären Zustand gilt dann für den Wasserstoffstrom

$$\dot{n}_{H_2,R} = \dot{n}_{H_2,FK} = \dot{n}_{H_2,GF} = \dot{n}_{H_2,V} \quad (6)$$

und

$$\dot{n}_{S;R} = \dot{n}_{S;FK} \quad (7)$$

für die Flüssigkeitskomponenten.

3.4 Der Mechanismus der Selektivhydrierung von C₄-Fraktionen

Die selektive Hydrierung von ungesättigten organischen Verbindungen ist seit langem bekannt. Unter technischem Aspekt erlangte sie mit der Entwicklung der Olefinchemie in den 60-er der 70-er Jahre große Bedeutung.

In einer Reihe von Veröffentlichungen [1 – 5, 27 – 34] und Patentschriften [35 - 40] werden technische Anwendungen der selektiven Hydrierung von C₄-Kohlenwasserstoffgemischen in der Flüssigphase vorgestellt. Die konkrete Zielstellung ist dabei sowohl von der Zusammensetzung der Rohstoffe als auch von der Weiterverwertung der Hydrierprodukte abhängig. Typische Prozeßvarianten im Rahmen der C₄-Verwertung sind:

- Die selektive Hydrierung des Butadiens und der Alkine in C₄-Gemischen, wobei der Gehalt an 1.3-Butadien im Rohstoff bis zu 60 % (C₄-Rohfraktion) betragen kann und je nach Weiterverarbeitung des Hydrierproduktes Butadienrestgehalte

zwischen $\leq 1000\text{ppm}$ und $\leq 1\%$ gefordert werden. Die Zielprodukte sind dabei die Butene.

- Die partielle bzw. Vollhydrierung überschüssiger ungesättigter C_4 -Anteile, um anschließend die gesamte C_4 -Fraktion als Pyrolyserohstoff nutzen zu können.
- Die selektive Hydrierung der Alkine in C_4 -Rohfraktionen oder im Seitenstrom von Butex-Anlagen mit dem Ziel der Entfernung der störenden Alkine und der Erhöhung der Butadienausbeute.

In der vorliegenden Arbeit wird die C_4 -Selektivhydrierung, die als eine technisch interessante Beispielreaktion anzusehen ist, für den Test einer neuartigen Versuchsanlage und für die vergleichende Untersuchung von unterschiedlichen Katalysatoreigenschaften herangezogen. Die bei der Selektivhydrierung der technischen C_4 -Fraktion auftretenden Teilreaktionen sind in der Abb. 3 schematisch dargestellt.

Unter einer C_4 -Rohfraktion versteht man ein Gemisch von Butadien (40 - 55 Vol%), Buten (30 - 50 Vol%), Butan (5 - 10 Vol%) und Alkinen (bis zu 1,5 Vol%), das in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen wechselnde Zusammensetzungen aufweisen kann.

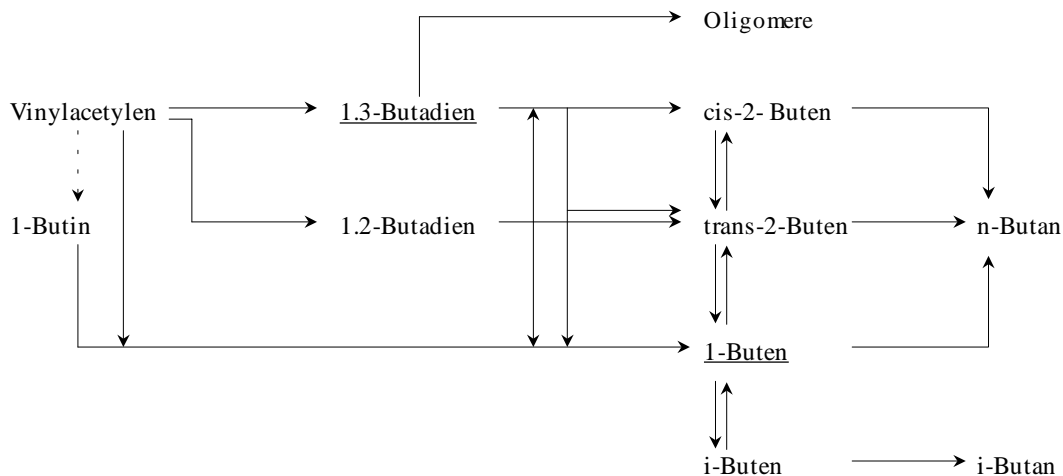


Abb. 3: Reaktionsschema für die Hydrierung von technischer C_4 -Fraktion

Die mögliche Bildung von Oligomeren aus 1.3-Butadien ist, wie in der Literatur [49, 50] dargestellt wurde, in Abb. 3 mit berücksichtigt. Als Hauptreaktion ist die Bildung

des 1-Butens aus dem 1.3-Butadien anzusehen. Die thermodynamisch mögliche Skelettisomerisierung läuft unter den für Rieselpolymerisations-Selektivhydrierungen typischen Prozeßbedingungen nicht in nachweisbarem Umfang ab.

Viele Veröffentlichungen [41 – 54] betreffen Untersuchungen zur Hydrierung von 1.3-Butadien in der Gasphase.

In einer Folge von Berichten [41 – 44] werden die Ergebnisse der Untersuchungen der Gasphasenreaktion an verschiedenen Edelmetallträgerkatalysatoren (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) mit Aluminiumoxid als Träger vorgestellt. Gleichzeitig leiten die Autoren grundlegende Aussagen zum Mechanismus der Hydrierreaktion in Abhängigkeit vom verwendeten Edelmetall ab.

Für die katalytische Hydrierung des 1.3-Butadiens an einem Palladium-Trägerkatalysator zu den Butenen wird der in Abb. 4 dargestellte Mechanismus abgeleitet [45]. Der hier vorgestellte Reaktionsmechanismus wird auch durch experimentelle Untersuchungen von BOITIAUX et. al. [46, 47], SARKANY et. al. [48] und GOETZ et. al. [49] gestützt.

Für die Beschreibung der Reaktionsschritte hat sich, wie in der Literatur [46 – 49] gezeigt wird, die Annahme eines Zweizentrenmechanismus bewährt.

Hinsichtlich der Bildung der Butene wird von zwei unterschiedlichen Reaktionswegen ausgegangen [45]. Durch eine direkte 1:4-Addition von zwei Wasserstoffatomen an das adsorbierte 1.3-Butadien entstehen die 2-Butene (cis-/trans-Buten). Eine 1:2-Addition von zwei Wasserstoffatomen an das adsorbierte Butadien führt zur Bildung von 1-Buten. Bemerkenswert ist, daß unter den Bedingungen der Selektivhydrierung bei einem hinreichend hohen 1.3-Butadienrestgehalt (bei Einsatz der Leuna-Kontakte typisch > ca. 2,5 Ma% 1.3-Butadien) die Bildung des thermodynamisch weniger stabilen 1-Butens begünstigt wird. Unterhalb dieser Konzentration tritt mit sinkendem Restgehalt an 1.3-Butadien die Bildung der 2-Butene zunehmend in Erscheinung. Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß die 1:2-Addition des Wasserstoffes gegenüber der 1:4-Addition dominiert. Mit einer abnehmenden 1.3-Butadienrestkonzentration tritt durch eine zunehmende Verschiebung des Chemisorptionsgleichgewichtes zwischen 1.3-Butadien und den n-Butenen an den aktiven Zentren die Butenisomerisierung verstärkt in Erscheinung.

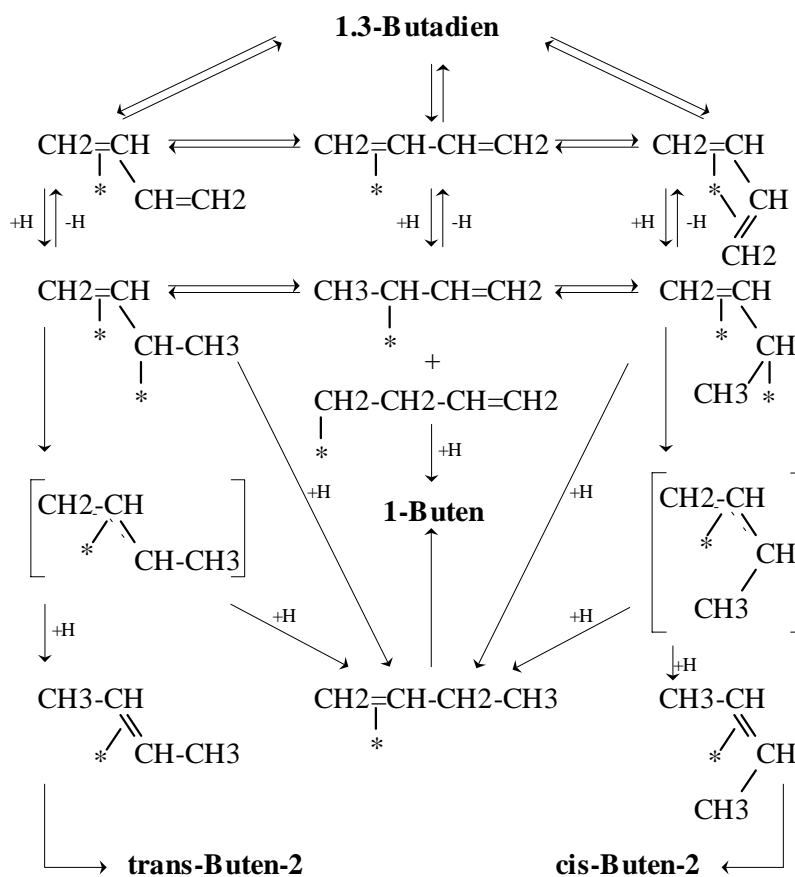


Abb. 4: Mechanismus der 1.3-Butadien-Hydrierung [45]

Die Bildung von Oligomeren erfolgt wahrscheinlich durch Wechselwirkungen zwischen chemisorbierten Species des 1.3-Butadiens und/oder 1-Butens mit nicht adsorbiertem 1.3-Butadien [49, 50].

Für die Erklärung der hohen Selektivität von Pd-Katalysatoren bezüglich der Umsetzung des Butadiens wird die Arbeitshypothese [51] formuliert, daß für die Adsorption von konjugierten Alkadienen an den aktiven Zentren bei ihrer Hydrierung mindestens zwei „freie Koordinationsstellen“ vorhanden sind. Es wird davon ausgegangen, daß im Gegensatz zu Platin Palladium die Eigenschaft besitzt, π -allyl-adsorbierte Zwischenstufen zu stabilisieren [41]. Die Ergebnisse von BOND et al. [41] werden auch von KRIPYLO et al. [52, 53] bei kinetischen Untersuchungen der Hydrierung von Cyclopentadien in Gegenwart von Pd-Trägerkatalysatoren bestätigt. Demnach sind π -allyl-adsorbierte Zwischenstufen stabiler als adsorbierte Monoolefine.

In Abb. 5 sind schematisch Bindungszustände des Olefins am Palladium dargestellt.

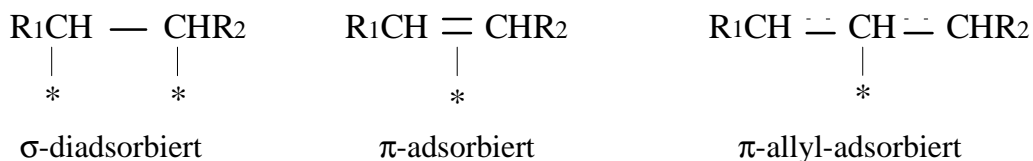


Abb. 5: Bindungszustände des Olefins an der Palladiumoberfläche [54]

Stehen wie beim 1.3-Butadien zwei Doppelbindungen zur Verfügung, so ergeben sich weitere Möglichkeiten zur Anordnung auf der Metalloberfläche. Wie Untersuchungen von BOND [41] gezeigt haben, ist das Dien stärker an das Pd gebunden als das Monoolefin. Das läßt auf eine Bindung schließen, die von beiden enthaltenen Doppelbindungen ausgeht. So können von jedem Zustand (vgl. Abb. 5) entsprechend vier Kohlenstoff-Metall-σ-Bindungen ausgebildet werden. Weiterhin können sich auch zwei von den Doppelbindungen ausgehende π-adsorbierte Zustände ausbilden [54]. Aufgrund des geringeren Energiegehaltes ist die π-adsorbierte Spezies gegenüber der σ-adsorbierten Spezies bevorzugt [41]. Wie Abb. 6 zeigt, können die beiden Doppelbindungen des 1.3-Butadiens auch nur ein Pd-Atom beanspruchen [41].

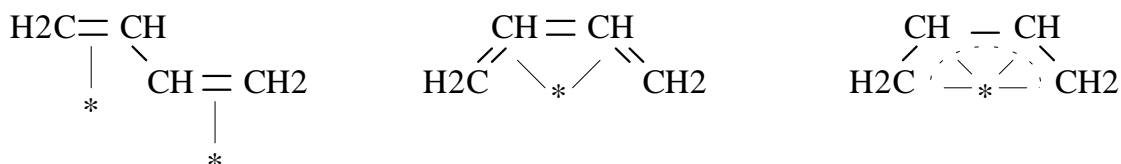


Abb. 6: Geometrische Varianten der Adsorption von 1.3-Butadien auf Palladium [41]

Die von GÖBEL [54] durchgeführten Untersuchungen zur Adsorption von 1.3-Butadien und 1-Buten an Palladiumkatalysatoren betreffen sowohl die reinen Stoffen, als auch die konkurrierende Adsorption beider Kohlenwasserstoffe. Die vom Autor experimentell ermittelten Adsorptionsstöchiometrien für verschiedene Adsorptive sind in Tabelle 1 erfaßt. Die Stöchiometrie gibt die Zahl der pro Metallatom an der Oberfläche chemisorbierten Adsorbatmoleküle an.

Der Platzbedarf von einem Molekül des Adsorptivs wurde von GÖBEL [54] auf der Basis von BET-Messungen berechnet. Danach ergibt sich für 1.3-Butadienmoleküle ein Platzbedarf von vier Oberflächenatomen, was auf eine Adsorption durch zwei π -Bindungen schließen läßt. Im Gegensatz zum 1.3-Butadien ist das 1-Buten mit nur einer π -Bindung adsorbiert und weist deshalb mehr Freiheitsgrade auf. Als Begründung für den höheren Platzbedarf von fünf Oberflächenatomen je Molekül 1-Buten wird die größere Beweglichkeit des 1-Butens auf der Oberfläche und eine daraus resultierende höhere Unordnung des Adsorbates im Vergleich zu einer 1.3-Butadien-Monolage angegeben [54].

N ₂ /Pd	H ₂ /Pd	CO/Pd	O ₂ /Pd	1.3-Butadien/Pd	1-Buten/Pd
1 : 2	1 : 2	2 : 3	1 : 4	1 : 4	1 : 5

Tabelle 1: Adsorptionsstöchiometrien an Palladium-Oberflächenatomen [54]

Weiterhin wird gezeigt, daß bei der Wechselwirkung von Butadien (im Überschuß) mit Wasserstoff, der auf dem Pd-Katalysator voradsorbiert ist, Buten gebildet wird. Die Bildung von Butan während des Versuches konnte nicht nachgewiesen werden. Das stützt die bereits früher formulierte These, siehe z.B. in [55] und [56], daß in Gegenwart von 1.3-Butadien die Weiterhydrierung der Butene zum Butan unterdrückt wird. Die Reaktion zum Butan läuft unter diesen Bedingungen demnach in zwei separaten Reaktionsschritten mit einer zwischenzeitlichen Desorption ab. In Gegenwart von 1.3-Butadien wird die (Re-)Adsorption der gebildeten und vorhandenen Butene weitestgehend verhindert. Die Selektivität der Butenbildung beträgt nahezu 100 %. [54] Die Untersuchungen zur konkurrierenden Adsorption zeigen eine vollständige Verdrängung des 1-Butens durch das 1.3-Butadien von der aktiven Oberfläche. Umgekehrt wird 1-Buten nicht an einer mit 1.3-Butadien voll belegten Oberfläche adsorbiert.

GÖBEL [54] schlußfolgert, daß die Selektivität der Hydrierung des 1.3-Butadiens zu den Butenen zwar auf die gegenüber dem Buten stärkere Adsorption des 1.3-Butadiens zurückzuführen ist, nicht aber auf eine einfache Gleichgewichtseinstellung der Sorption von Di- und Monoolefin, wie sie von BOND [41] beschrieben wird. BOND prägt für

die Vorgänge am Katalysator, die mit der Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes verbunden sind, den Begriff des „thermodynamischen Faktors“.

3.5 Kinetische Gleichungen für die C₄-Selektivhydrierung

In der Literatur [55 – 67] werden experimentelle Untersuchungen zur Ermittlung der chemischen Kinetik der selektiven Hydrierung von Diolefinen und acetylenischen Kohlenwasserstoffen beschrieben. Sie dienen der Erforschung und Interpretation der möglichen Reaktionswege und der umfassenden Beschreibung des Gesamtprozesses der selektiven Hydrierung als eine Zusammenfassung aller ablaufenden Teilprozesse. Dabei kommen neben Integral- auch Differentialreaktoren zum Einsatz. Die Umsetzung des 1.3-Butadiens erfolgt sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase.

Als Grundlage zur Erarbeitung von kinetischen Gleichungen werden zunächst vereinfachte mechanistische Modellvorstellungen formuliert. Anhand der Ergebnisse experimenteller Untersuchungen wird versucht, die getroffenen Annahmen zu bestätigen. Allerdings werden nicht in allen Fällen kinetischen Gleichungen aufgestellt. Eine gute Approximation der real ablaufenden Reaktionsschritte wird in vielen Fällen mit reaktionskinetischen Ansätzen vom LANGMUIR-HINSHELWOOD-Typ erzielt.

Die Ableitung von kinetischen Ansätzen vom LANGMUIR-HINSHELWOOD-Typ für Flüssigphasenhydrierungen basiert auf folgenden Annahmen:

- Der Katalysator besitzt zwei unterschiedliche Arten aktiver Zentren, jeweils für den Wasserstoff und für die zu hydrierenden Komponenten.
- Der Bedeckungsgrad der artspezifischen Zentren mit artfremden Spezies ist vernachlässigbar klein (d. h., Wasserstoff wird praktisch nur an wasserstoffspezifischen und die Substrate nur an substratspezifischen Zentren adsorbiert). Obwohl der Wasserstoff am aktiven Zentrum sowohl in dissoziierter Form als auch als Molekül adsorbiert werden kann, wird für die Ableitung kinetischer Modelle nur die molekulare Sorption berücksichtigt.
- Die Hydrierung erfolgt, abhängig von der entsprechenden Reaktion, über einen oder mehrere Zwischenschritte. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist

dabei die Bildung eines „halbhydrierten“ Zwischenproduktes an den aktiven Zentren.

- Die teilhydrierten Moleküle, im Falle der Butadienhydrierung sind das die Butene, können entsprechend des Sorptionsgleichgewichtes von der Katalysatoroberfläche desorbieren bzw. durch stärker ungesättigte hydrierte Moleküle von den aktiven Zentren verdrängt werden.

Gasphasenhydrierungen sind sehr gut untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse gelten als gesichert. Die ablaufenden Sorptionsprozesse und die Oberflächenreaktionen verlaufen in der Gas- wie in der Flüssigphase nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten. Trotz Änderungen bezüglich der hydrodynamischen Bedingungen und der Stofftransportvorgänge dienen sie als Grundlage für die Ableitung von Modellvorstellungen zur Untersuchung von Hydrierreaktionen in der Flüssigphase. Bei der Untersuchung von katalytischen Hydrierungen kann jedoch nicht formal von der Gasphase auf die Flüssigphase geschlossen werden. Obwohl eine Reihe von Analogien bei der Betrachtung der Vorgänge am Katalysator vorliegen, sind detaillierte und vergleichende Untersuchungen notwendig, um die in Dreiphasensystemen auftretenden Prozesse des Stoff- und Wärmetransportes zu charakterisieren und zu bewerten.

Eine allgemeine Zusammenfassung zu Detailproblemen der Kinetik der katalytischen Hydrierreaktionen ist in [57] enthalten.

Eine oft betrachtete Testreaktion für eine heterogen-katalytische Untersuchung von Hydrierreaktionen ist neben der C_4 - auch die C_2 -Selektivhydrierung. Eine Literaturübersicht zur Kinetik der C_2 -Selektivhydrierung wurde schon in der Diplomarbeit gegeben [58]. WESTERTERP et al. [59] fassen den Wissensstand über den Mechanismus und die chemische Kinetik der selektiven C_2 -Gasphasenhydrierung zusammen, konzipieren ein anwendungsbereites Gleichungssystem zur mathematischen Modellierung der Hydrierkinetik und vergleichen die damit berechneten Werte mit eigenen experimentellen Befunden an einem Pd-Trägerkatalysator [60]. Für die Beschreibung der Kinetik werden bei Zugrundelegen eines Zweizentrenmechanismus folgende Gleichungen empfohlen:

$$r_{C_2H_2} = \frac{795,2 * \exp\left(-\frac{1215}{T}\right) * P_{C_2H_2} * P_{C_2H_4}}{\left[1 + 6,74 * \exp\left(\frac{1732}{T}\right) * P_{C_2H_2} + 14,78 * 10^{-9} * \exp\left(\frac{10151}{T}\right) * P_{CO}\right] * (1 + 3,95 * P_{H_2})} \quad (8)$$

$$r_{C_2H_4} = \frac{532 * \exp\left(-\frac{3235}{T}\right) * P_{C_2H_4} * P_{H_2}}{\left[1 + 1,29 * \exp\left(\frac{962}{T}\right) * P_{C_2H_2} + 29,4 * 10^{-9} * \exp\left(\frac{4378}{T}\right) * P_{C_2H_4} + 300 * \exp\left(\frac{1287}{T}\right) * P_{CO}\right]^3} \quad (9)$$

KRIPYLO et al. [61] vergleichen die Hydrierreaktionen von Cyclopentadien, 1.3-Butadien und Isopren in der Gasphase an einem Pd-Trägerkatalysator. Im Ergebnis der Untersuchungen wird gezeigt, daß die Kinetik der Hydrierungen mit einem einheitlichen Geschwindigkeitsansatz vom LANGMUIR-HINSHELWOOD-Typ wiedergegeben werden kann. Unter der Voraussetzung, daß die Adsorption des Hydriergases und des 1.3-Butadiens an unterschiedlichen aktiven Zentren erfolgt, gilt demnach für die Hydrierung von 1.3-Butadien:

$$r_D = \frac{k_D * K_D * K_{H_2} * P_D * P_{H_2}}{(1 + K_D * P_D + K_{MO} * P_{MO})(1 + K_{H_2} * P_{H_2})} \quad (10)$$

Die Reaktions- und Adsorptionsgleichgewichtskonstanten werden nach den folgenden Beziehungen bestimmt [61]:

$$k_D = 2,29 * 10^{-2} \frac{mol}{g * h} * \exp\left(-\frac{25,978 \frac{kJ}{mol}}{R * T}\right) \quad (11)$$

$$K_D = 4,747 * 10^{-5} bar^{-1} * \exp\left(\frac{38,967 \frac{kJ}{mol}}{R * T}\right) \quad (12)$$

$$K_{MO} = 6,767 * 10^{-3} bar^{-1} * \exp\left(\frac{15,084 \frac{kJ}{mol}}{R * T}\right) \quad (13)$$

und

$$K_{H_2} = 5,959 * 10^{-5} bar^{-1} * \exp\left(\frac{41,9 \frac{kJ}{mol}}{R * T}\right) \quad (14)$$

Neuere Untersuchungen der Gasphasenhydrierung von 1.3-Cyclooctadien (REINIG [62]) und 1.3-Butadien (GÖBEL [54]) in einer Differentialkreislaufreaktoranlage führen zu einem Ansatz folgender Form [56]:

$$r = k * c_{H_2} + h' * r * \frac{c_{H_2}}{h'' + c_D} \quad (15)$$

Der erste Term der Gleichung (15) gibt den Grenzfall der Hydriergeschwindigkeit bei hoher Dien-Konzentration, das heißt dichter Oberflächenbelegung mit Dien an. Aus der Reaktionsordnung 1 bezüglich Wasserstoff kann man auf die Adsorption des Wasserstoffes als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt schließen. Durch den zweiten Term wird ausgedrückt, daß im Verlauf der Reaktion zusätzlich Wasserstoff adsorbiert werden kann. Aktive Zentren, die durch Dien geometrisch abgedeckt waren, werden durch die Reaktion frei und stehen für die Wasserstoffadsorption zur Verfügung [56].

In [63] werden Ergebnisse zur Hydrierung von 1.3-Butadien in der Gasphase an einem Pd/ γ -Al₂O₃-Katalysator diskutiert. Die Versuche werden in einem Festbettreaktor durchgeführt. Der zur Auswertung verwendete Reaktionsmechanismus wird beschrieben, und so Erkenntnisse früherer Arbeiten zu diesem Thema [49, 64] ergänzt und untermauert. Die kinetischen Überlegungen zum Reaktionsverlauf führen zu einem System von 23 Gleichungen (Anhang 1, Tabelle A1), die auf dem Modell für komplexe Reaktionen nach TEMKIN [65] aufbauen. Dabei werden auch die Reaktionen aller „halbhydrierten“ Zwischenprodukte mitbetrachtet. Sie sind jedoch analytisch nicht erfaßbar. Es gilt:

$$-P_{BD}^0 * \frac{dx_{BD}}{d\left(\frac{m_{Kat}}{V}\right)} = r_{BD} = (k_3 + k_6 * K_2) * W * \Theta_H \quad (16)$$

$$P_{BD}^0 * \frac{dx_{B1}}{d\left(\frac{m_{Kat}}{V}\right)} = r_{B1} = \left(\frac{k_3 * k_4}{k_7 + k_8} \Theta_H + \frac{k_6 * k_7 * K_2}{k_7 + k_8} \Theta_H \right) * W -$$

$$- \left(\frac{k_{11} * \Theta_H + k_{13} + k_{12} * \Theta_H + k_{14} + k_{17} * \Theta_H}{K_9} * \frac{P_{B1}}{P_{BD}} \right) * W \quad (17)$$

$$P_{B2cis}^0 * \frac{dx_{B2cis}}{d\left(\frac{m_{Kat}}{V}\right)} = r_{B2cis} = \left(\frac{k_6 * k_8 * K_2}{k_7 + k_8} * \Theta_H + \frac{k_{11} * \Theta_H + k_{13}}{K_9} * \frac{P_{B1}}{P_{BD}} + \frac{k_{-23} * P_{B2trans}}{K_{10} * P_{BD}} \right) * W +$$

$$+ \left(- \frac{k_{19} * P_{B2cis}}{K_{16} * P_{BD}} * \Theta_H - \frac{k_{19} * P_{B2cis}}{K_{16} * P_{BD}} * \Theta_H - \frac{k_{23} * P_{B2cis}}{K_{16} * P_{BD}} \right) * W \quad (18)$$

$$P_{B2trans}^0 * \frac{dx_{B2trans}}{d\left(\frac{m_{Kat}}{V}\right)} = r_{B2trans} = \left(\frac{k_3 * k_5}{k_4 + k_5} * \Theta_H + \frac{k_{12} * \Theta_H + k_{14}}{K_9} * \frac{P_{B1}}{P_{BD}} + \frac{k_{23} * P_{B2cis}}{K_{16} * P_{BD}} \right) * W +$$

$$+ \left(- \frac{k_{-23} * P_{B2trans}}{K_{10} * P_{BD}} - \frac{k_{21} * P_{B2trans}}{K_{10} * P_{BD}} * \Theta_H \right) * W \quad (19)$$

Für die Parameter Θ_H und W gilt:

$$\Theta_H = \frac{(K_1 * P_H)^{0.5}}{(1 + K_1 * P_H)^{0.5}} \quad (20)$$

$$W = \frac{1}{1 + K_2 + \frac{k_3}{k_4 + k_5} + \frac{k_6 * K_2}{k_7 + k_8} + \frac{P_{B1}}{K_9 * P_{BD}} + \frac{P_{B2cis}}{K_{16} * P_{BD}} + \frac{P_{B2trans}}{K_{10} * P_{BD}}} \quad (21)$$

Unter den am Beginn dieses Abschnittes genannten Bedingungen leitet TUREK in [11] reaktionskinetische Ansätze vom LANGMUIR-HINSHELWOOD-Typ für die Modellreaktion in einem Lösungsmittel



und für eine Folgereaktion vom Typ



ab. Unter der Voraussetzung, daß die Bildung der Produkte sehr schnell erfolgt, das Gleichgewicht weit auf der Seite der Produkte liegt und eine quasi vollständige Bedeckung der artspezifischen Zentren vorliegt, gilt für die Reaktionen nach Gleichung (22) und (23) analog:

$$r = r_1 = k_1 * \frac{1}{1 + \frac{K_{P1} * c_{P1}}{K_S * c_S} + \frac{K_L * c_L}{K_S * c_S}} * \frac{K_{H2} * c_{H2}}{1 + K_{H2} * c_{H2}} \quad (25)$$

Für Gleichung (24) gilt:

$$r_2 = k_2 * \frac{\frac{K_{P1} * c_{P1}}{K_S * c_S}}{1 + \frac{K_{P1} * c_{P1}}{K_S * c_S} + \frac{K_L * c_L}{K_S * c_S}} * \frac{K_{H2} * c_{H2}}{1 + K_{H2} * c_{H2}} \quad (26)$$

BOITIAUX et al. [46, 67, 68] beschreiben in einer Folge von Veröffentlichungen ihre Untersuchungen zur Flüssigphasenhydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen an Pd-, Pt- und Rh-Katalysatoren in einem diskontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor. Die Ergebnisse der kinetischen Studie betreffen dabei neben der Hydrierung des 1.3-Butadiens auch die Umsetzung des 1-Butens und des Butins [46, 67, 68]. Das untersuchte Reaktionssystem wird, wie in Abb. 7 gezeigt, einheitlich für alle

drei verwendeten Katalysatoren in einer stark vereinfachten Form dargestellt. Beim Einsatz von Pd-Katalysatoren wurde keine direkte Bildung von Butan (Reaktion 3 in Abb. 7) beobachtet.

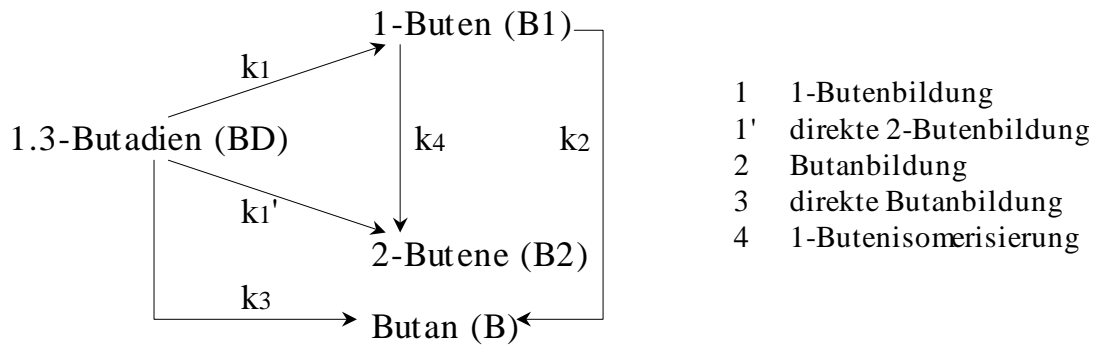


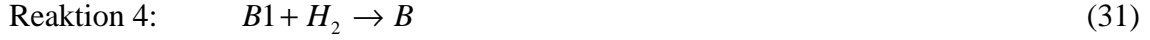
Abb. 7: Vereinfachtes Reaktionsschema für die Hydrierung von 1.3-Butadien [46]

Es wird die folgende Differentialgleichung für die Hydrierung des 1.3-Butadiens zum 1-Buten angegeben:

$$\frac{dc_{B1}}{dc_{BD}} = \frac{k_2 + k_4}{k_1} * \frac{K_{B1}}{K_{BD}} * \frac{1}{1 + \frac{k_1' + k_3}{k_1}} * \frac{c_{B1}}{c_{BD}} - \frac{1}{1 + \frac{k_3 + k_1'}{k_1}} \quad (27)$$

Auch hier wird davon ausgegangen, daß die Kohlenwasserstoffe bei der Adsorption um die gleichen aktiven Zentren konkurrieren. Da der Wasserstoff auf alle Hydrierreaktionen den gleichen Einfluß hat, wurde er in der Gleichung nicht berücksichtigt.

VERGEL et al. [68] beschreibt den Einfluß der Hydrodynamik in Rohrreaktoren auf die Selektivität der Hydrierung einer C₄-Fraktion. Unter der Annahme eines idealen Rieselfilmes wird ein mathematisches Modell für die Reaktion entwickelt. Bei der Ableitung des Modells wurde das schon in Abb. 7 dargestellte vereinfachte Reaktionsschema verwendet, wobei die direkte Bildung von n-Butan aus 1.3-Butadien (Reaktion 3 in Abb. 7) vernachlässigt wird. Die vier ablaufenden Reaktionen werden durch folgende Reaktionsgleichungen wiedergegeben:



Die Autoren formulieren die folgenden Modellgleichungen:

$$\frac{dn_{BD}}{m_{Kat} * dt} = -r_1 - r_2 = -(k_1 + k_2) * \frac{K_{BD} * c_{BD}}{K_{BD} * c_{BD} + K_{B1} * c_{B1}} * c_{H2} \quad (32)$$

$$\frac{dn_{B1}}{m_{Kat} * dt} = r_1 - r_3 - r_4 = \frac{k_1 * K_{BD} * c_{BD} - (k_3 + k_4) * K_{B1} * c_{B1}}{K_{BD} * c_{BD} + K_{B1} * c_{B1}} * c_{H2} \quad (33)$$

$$\frac{dn_{B2}}{m_{Kat} * dt} = r_2 + r_3 = \frac{k_2 * K_{BD} * c_{BD} + k_3 * K_{B1} * c_{B1}}{K_{BD} * c_{BD} + K_{B1} * c_{B1}} * c_{H2} \quad (34)$$

$$\frac{dn_B}{m_{Kat} * dt} = r_4 = \frac{k_4 * K_{B1} * c_{B1}}{K_{BD} * c_{BD} + K_{B1} * c_{B1}} * c_{H2} \quad (35)$$

Nach Kombination der Gleichungen (32) und (33), Einführung von Vereinfachungen und Integration erhält man für die 1-Butenbildung als Funktion des 1.3-Butadienumsatzes die Gleichung:

$$n_{B1} - n_{B1}^0 = n_{B1}^0 * \left((1-U)^{\frac{1}{A}} - 1 \right) - \frac{B}{1 - \frac{1}{A}} * n_{BD}^0 * \left((1-U) - (1-U)^{\frac{1}{A}} \right) \quad (36)$$

$$\text{mit } U = \frac{n_{BD}^0 - n_{BD}}{n_{BD}^0} \quad (37)$$

für den 1.3-Butadienumsatz und den Parametern

$$A = \frac{k_1 * K_{BD} + k_2 * K_{BD}}{k_3 * K_{B1} + k_4 * K_{B1}} \quad (38)$$

$$B = \frac{k_1 * K_{BD}}{k_1 * K_{BD} + k_2 * K_{B1}} \quad (39)$$

Gleichung (36) gilt für Integralreaktoren unter der Voraussetzung, daß Pfropfenströmung vorliegt und keine Stofftransporthemmungen auftreten. Die beste Anpassung an die experimentellen Daten erhalten die Autoren für $A = 97,2$; $B = 0,995$ und $k_3/k_4 = 10$.

Angaben zur Bildung von Oligomeren werden nur in [64] für die Gasphasenhydrierung von C₄-Kohlenwasserstoffen gemacht. Zur Oligomerenbildung für die Hydrierung in der Flüssigphase liegen keine Angaben vor.

3.6 Zielstellung für die Untersuchungen

Die KataLeuna GmbH verfügt in der Form der LEUNA-Catalysts 7751, 7752, 7753 und 7762 über leistungsfähige Katalysatoren zur selektiven Hydrierung technischer C₃- und C₄-Fraktionen in der Rieselphase. Diese Katalysatoren enthalten Palladium als Aktivkomponente auf speziellen Al₂O₃-Trägern.

Die Leistungsanforderungen an derartige Katalysatoren hinsichtlich Aktivität, Selektivität und Flexibilität bezüglich wechselnder Prozeßbedingungen sind hoch. Sie müssen die stark ungesättigten Komponenten, das heißt die Alkine und Alkadiene, in Gegenwart eines großen Alkenüberschusses weitestgehend umsetzen. Typische Anwendungsfälle wurden bereits im Abschnitt 3.4 aufgezeigt.

Versuchsreaktoren, die sowohl für Screening-Tests von verschiedenen Katalysatoren als auch für kinetische Untersuchungen eingesetzt werden können, sind bisher eher selten. Die meisten Experimente zur Untersuchung der Selektivhydrierung von C₄-Kohlenwasserstoffgemischen wurden in der Rieselphase durchgeführt. Rieselreaktoren sind in der Regel durch eine relativ einfache Konstruktion gekennzeichnet. Bei der Rieselfahrweise wird die flüssige Phase von oben auf das Katalysatorbett aufgegeben und rieselt unter dem Einfluß der Schwerkraft als Film über die Katalysatorformlinge. Das Gas strömt durch den freien Raum zwischen den berieselten Katalysatorkörnern, entweder im Gleichstrom von oben nach unten oder im Gegenstrom von unten nach oben. Der Vorteil der Gleichstromfahrweise gegenüber der Gegenstromfahrweise beruht

darauf, daß große Volumina der beiden fluiden Phasen durch das Katalysatorbett durchgesetzt werden können, ohne daß eine Durchsatzbegrenzung durch Fluten des Reaktors auftritt.

Als Nachteil muß die Tatsache bewertet werden, daß eine Intensivierung der äußeren Stoff- und Wärmetransportprozesse durch den im Reaktor fixierten festen Katalysator nur in begrenztem Maße möglich ist. Der Einfluß der axialen Rückvermischung ist nicht immer auszuschließen. Eine enge Verweilzeitverteilung wirkt sich positiv auf die Selektivität des Prozesses aus. [24]

Eine relativ gleichmäßige Verteilung der Flüssigkeit über das Katalysatorbett wird durch eine ausreichend hohe Flüssigkeitsbelastung (gewöhnlich $10 - 30 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ [17]), durch eine gute anfängliche Verteilung und bei manchen Anwendungen gegebenenfalls durch eine Wiederverteilung in Zwischenböden erreicht. Eine ungleichmäßige Flüssigkeitsverteilung innerhalb der Katalysatorschüttung führt zur Ausbildung von Totzonen, zur Bachbildung sowie zu einer schlechteren Benetzung des Katalysators. Diese nachteiligen Erscheinungen spiegeln sich in einer Verminderung der Leistungsfähigkeit des Reaktors wider, denn sie gehen einher mit lokalen Temperaturerhöhungen, der Bildung von Rückständen und Ablagerungen und dem Zusammenbacken der Katalysatorformlinge.

Rieselreaktoren werden adiabatisch betrieben. Bei den meisten exothermen Reaktionen steigt deswegen die Temperatur entlang der Katalysatorschüttung an. Die Temperatur darf am Eintritt in das Katalysatorbett nicht so tief liegen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der gewünschten Hauptreaktion zu gering ist. Am Austritt sollte die Temperatur nur so hoch sein, daß die Bildung von Nebenprodukten und die Katalysatoralterung in einem wirtschaftlich vertretbaren Maße auftritt. Ist die adiabatische Temperaturerhöhung zu groß, dann muß die Reaktionswärme aus der Katalysatorschüttung abgeführt werden, um das Vorliegen von stabilen Dreiphasenbedingungen in der gesamten Katalysatorschicht zu gewährleisten. Das kann technisch durch Rückführung der Gas- und/oder Flüssigphase oder durch den Einbau von Zwischenböden realisiert werden. Ein Problem kann bei der Ableitung der Reaktionswärme aus der Katalysatorschüttung auftreten, wenn das Verhältnis von Flüssigkeit zu Gas zu klein ist. Die damit verbundene Ausbildung von sogenannten „hot spots“ führt zur thermischen Instabilität des Rieselreaktors.

Die Auswertung der Experimente erfolgt unter Annahme einer idealen Arbeitsweise des Reaktors nach dem Modell des Integralreaktors (Integration). Für Reaktoren, die nicht ideal arbeiten, kann die Leistungsfähigkeit des eingesetzten Katalysators falsch eingeschätzt werden.

Der Einsatz eines Differentialkreislaufreaktors bringt eine aufwendigere Konstruktion mit sich. Durch die Rückführung einer im Vergleich zum dosierten Volumenstrom großen Kreislaufmenge wird das reaktionstechnische Verhalten des ideal durchmischten Rührreaktors angenähert. Die Stoffbilanz wird unter stationären Bedingungen durch einfache algebraische Gleichungen beschrieben. Wegen der hohen realisierten Strömungsgeschwindigkeiten werden Transportprozesse an der Katalysatoroberfläche so beschleunigt, daß Temperatur- und Konzentrationsgradienten zwischen dem Fluidstrom und dem Katalysator vernachlässigbar sind [24]. Eine isotherme Arbeitsweise des Reaktors ist zu erwarten.

Im Minimalraumreaktor bildet sich der Flüssigkeitsfilm um die Katalysatorformlinge durch die Wirkung von Zentrifugalkräften aus. Durch die Rotation des Katalysatorkorbes ist dieser Film dünner als beim herkömmlichen Rieselfahren. Deshalb sollten Erscheinungen wie die Bachbildung und die Ausbildung von Totzonen und Flüssigkeitszwickeln durch diese Arbeitsweise weitestgehend unterdrückt werden.

Für Untersuchungen in der Rieselphase kommen die untersuchten Katalysatoren üblicherweise zerkleinert, das heißt in Splittform, zum Einsatz. Die experimentellen Daten, die für einen Katalysator bei Verwendung der Originalformlinge und von Splitt aus dieser Originalform erhalten werden, unterscheiden sich aber in Abhängigkeit vom untersuchten Reaktionssystem mehr oder weniger stark. Bei Verwendung von Katalysatorsplitt ist die frei zugängliche Oberfläche größer als bei Einsatz des Katalysators in seiner Originalform. Der mögliche Einfluß der Stofftransporthemmung durch innere Diffusion (Porendiffusion) auf den erreichbaren Umsatz und die Selektivität kann so vermindert oder ganz ausgeblendet werden. Die aus Splittversuchen erhaltenen Ergebnisse können zu einer Fehlinterpretation der auftretenden Sorptions- und Reaktionsschritte führen.

In der Literatur gibt es bisher nur wenige Hinweise auf den Einsatz von Differentialkreislaufreaktoren zur Untersuchung von Dreiphasensystemen [54 – 56].

Das Ziel dieser Arbeit besteht im Aufbau, der Inbetriebnahme und der umfassenden Erprobung einer neuen Versuchsanlage mit einem Differentialkreislaufreaktor, in diesem Fall einem Minimalraumreaktor. Am Beispiel der selektiven Hydrierung von butadienhaltigen C₄-Kohlenwasserstoffgemischen unter Dreiphasenbedingungen wird eine neuartige Meßmethode zur Charakterisierung der reaktionstechnischen Zusammenhänge und zur Untersuchung von speziellen Palladium-Trägerkatalysatoren in ihrer Originalform erarbeitet. Mit Hilfe von Untersuchungen an Katalysatoren mit verschiedenen Eigenschaften wird das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten analysiert und bewertet. Obwohl der Einsatz von Katalysatorsplitt im Minimalraumreaktor technisch möglich ist, werden vorrangig Versuchskatalysatoren im Originalkorn für die vergleichenden Untersuchungen herangezogen.

Die Erarbeitung eines einfachen kinetischen Modells soll als Grundlage für weitere Untersuchungen auf dem Gebiet der C₄-Selektivhydrierung unter Dreiphasenbedingungen dienen. Die bessere Erforschung der kinetischen Zusammenhänge dient neben der Verbesserung der Auslegung neuer Verfahren auch der Optimierung von bereits bestehenden Produktionsanlagen.

Für diese Arbeit ergeben sich die folgenden Schwerpunkte:

1. Der Aufbau und die Inbetriebnahme einer Differentialkreislaufreaktoranlage zur Untersuchung von heterogen-katalytischen Dreiphasenprozessen.
Die Versuchsanlage soll der Charakterisierung von Katalysatoren und der Ermittlung der Kinetik der Selektivhydrierung von C₄-Kohlenwasserstoffen geeignet sein. Als Versuchsreaktor dient dabei ein Minimalraumreaktor, der durch einen minimierten Fluidraum gekennzeichnet ist, der nur wenig größer als der Katalysatorraum ist.
2. Die umfassende Erprobung der errichteten Versuchsanlage und die Bestimmung von Prüfbedingungen für Palladium-Trägerkatalysatoren am Beispiel der selektiven Hydrierung des 1.3-Butadiens in einer technischen C₄-Rohfraktion.
Zunächst muß der eingesetzte Versuchsreaktor auf eine quasigradientenfreie Arbeitsweise hin überprüft werden. Dazu werden Untersuchungen zum Einfluß der Drehzahl des Antriebsaggregates und zum Auftreten von

Temperaturgradienten durchgeführt. Durch Variation der Reaktionstemperatur und des Druckes werden die Versuchsbedingungen bestimmt, die für die sichere Einstellung von stabilen Dreiphasenbedingungen im Versuchsreaktor notwendig sind. Da alle nachfolgenden Untersuchungen bei technisch relevanten Reaktionsbedingungen durchgeführt werden sollen, werden beim Einsatz des Standardkatalysators außerdem die Katalysatorbelastung und das molare Verhältnis von Wasserstoff zu 1.3-Butadien variiert. Aus den Ergebnissen dieser Versuchsserie sollen die Prüfbedingungen für die Untersuchungen festgelegt werden und damit eine Untersuchungsmethode, die speziell der Untersuchung von Pd-Trägerkatalysatoren (im Originalkorn) für die Selektivhydrierung einer butadienreichen technischen C₄-Rohfraktion dient, entwickelt werden.

3. Die Untersuchung des Einflusses von ausgewählten Katalysatoreigenschaften auf das Hydrierergebnis, das heißt, auf den Umsatz und die Selektivität.

Die Untersuchungen sollen einen Beitrag zur Optimierung der bisher in der KataLeuna GmbH hergestellten Selektivhydrierkatalysatoren leisten. Zur Charakterisierung und Bewertung von Stofftransporteinflüssen und für die Gewinnung von Informationen zur Bildung von Nebenprodukten werden Untersuchungen an Katalysatoren mit unterschiedlichen Eigenschaften bezüglich der Eindringtiefe des Palladiums, der Textur des Katalysators, der Konzentration der Aktivkomponente und der Palladiumdispersität durchgeführt.

4. Die Erarbeitung eines einfachen kinetischen Modells zur mathematischen Beschreibung der Reaktionskinetik der C₄-Selektivhydrierung.

Als Grundlage für weitere Untersuchungen zur selektiven Hydrierung von C₄-Kohlenwasserstoffgemischen mittels Minimalraumreaktor wird, auf der Grundlage der mit dem Standardkatalysator durchgeführten Untersuchungen, ein kinetisches Modell erarbeitet. Dabei soll das Modell auch das mögliche Auftreten der Bildung von Nebenprodukten (Oligomere) berücksichtigen.