

B-03

Innovative Katalysatorrückführung mittels überkritischem CO₂

Dr. F. Patcas*¹⁾

E-Mail: Florian.Patcas@itc-cpv.fzk.de

Dipl.-Chem. P. Makarczyk¹⁾Dipl.-Ing. C. Maniut¹⁾Dr. S. Pitter¹⁾Prof. Dr. E. Dinjus¹⁾

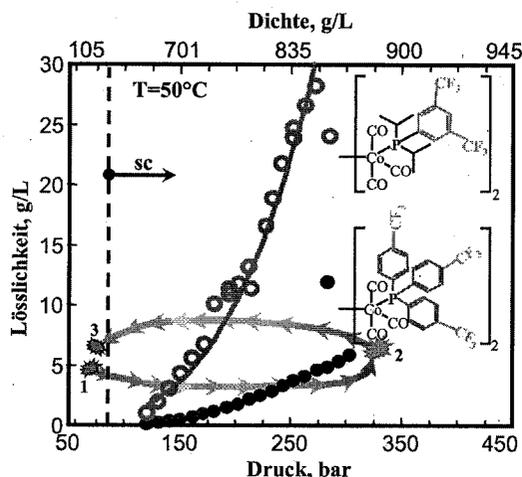
¹⁾ Institut für Technische Chemie (ITC-CPV),
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, PF 3640,
D-76021 Karlsruhe.

Thermische Verfahren zur Produktabtrennung sind wegen ihres höheren Energieverbrauchs ein großer Nachteil vieler homogen katalysierter Prozesse. Besonders schwierig sind dabei die Abtrennung und Rückführung des Katalysators. So werden auch in der Oxo-Synthese die verbrauchten Cobaltkatalysatoren oxidativ über einen Umweg zurückgewonnen, was zu zusätzlichen, die Umwelt belastenden Abfällen führt.

Eine Möglichkeit zur Vereinfachung des Trennverfahrens besteht darin, alternative Reaktionsmedien wie überkritisches CO₂ (scCO₂) einzusetzen und deren besondere Eigenschaften auszunutzen. Durch gezielte Auswahl und Modifizierung der Carbonyl-Liganden lassen sich modifizierte Katalysatoren, deren Löslichkeit sehr stark vom Druck abhängt, synthetisieren (s. Abb.). Während vor der Reaktion (s. Abb., Pos. 1) bei einem niedrigeren Druck (mehrphasiger Zustand) der Katalysator unlöslich ist, wird dieser beim Erhöhen des Druckes (homogener überkritischer Zustand) löslich (s. Abb., Pos. 2), und die Reaktion verläuft in homogener Phase. Wird das System nach der Reaktion entspannt, ist der Katalysator im Idealfall unlöslich (s. Abb., Pos. 3), so dass er abgetrennt werden kann.

Abbildung.

Löslichkeit von [Co(CO)₃P(3,5-(CF₃)₂C₆H₃)(i-Pr)₂]₂ (m) und von [Co(CO)₃P(p-CF₃C₆H₄)₃]₂ (l) in scCO₂ als Funktion des Drucks.



Weitere Möglichkeiten zur Produktabtrennung und Löslichkeitsabhängigkeiten sowie verfahrenstechnische Zusammenhänge mit Bezug auf den hier dargestellten Idealfall werden diskutiert.

B-04

Direktepoxidierung von Propen mit N₂O an alkalipromotierten FeO_x/SiO₂-Trägerkatalysatoren: Untersuchung des Reaktionsnetzes

E. Ananieva¹⁾Dr.-Ing. A. Reitzmann*¹⁾

E-Mail: andreas.reitzmann@ciw.uni-karlsruhe.de

Prof. Dr. B. Kraushaar-Czarnetzki¹⁾

¹⁾ Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität
Karlsruhe (TH), Kaiserstraße 12, D-76128 Karlsruhe

Propylenoxid (PO) zählt zu den wichtigen Zwischenprodukten in der chemischen Industrie. Aufgrund der offensichtlichen Nachteile in den zurzeit laufenden industriellen, mehrstufigen Flüssigphasenprozessen und den hohen Wachstumsraten wird vielfach nach Verfahren zur Direktepoxidierung von Propen gesucht. Dies geht aus der Vielzahl von Patentanmeldungen und Veröffentlichungen, gerade in jüngster Zeit, hervor. In der vorliegenden Arbeit wird die Möglichkeit untersucht, Propylenoxid über eine heterogen katalysierte Epoxidierung von Propen mit Distickstoffmonoxid (N₂O) als Oxidationsmittel in der Gasphase herzustellen. Ziel der Arbeit ist es, zum einen das Reaktionsnetz aus Parallel- und Folgereaktionen durch kinetische Messungen unter verschiedenen Betriebsbedingungen aufzuklären. Zum anderen sollte der Einfluss der Katalysatoreigenschaften auf dieses Netz studiert werden.

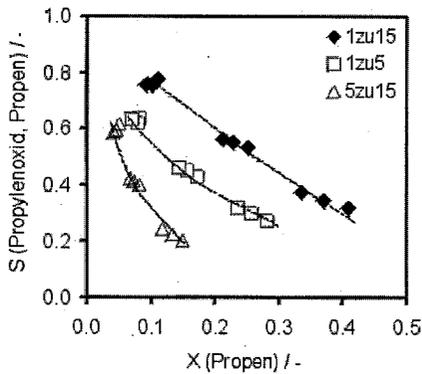
Die experimentellen Untersuchungen wurden in einem Festbettreaktor bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten (GHSV), N₂O- und Propenkonzentrationen und Temperaturen durchgeführt. Alkali-promotierte FeO_x/SiO₂-Trägerkatalysatoren wurden eingesetzt [1], wobei Präparationsbedingungen, Eisenmenge sowie Art und Menge des Alkalipromotors variiert wurden.

Es zeigt sich, dass das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten sehr sensibel auf die Bedingungen der Katalysatorpräparation reagiert. Beispielsweise führen eine Konditionierung des Trägers im Vakuum und die zunehmende Dauer der Imprägnierung mit Fe- und Alkaliionen zu einer Steigerung der PO-Selektivitäten bei gleichem Propenumsatz. Die Promotierung mit unterschiedlichen Alkaliionen/-oxiden zeigt, dass der Säure-Base-Charakter des Katalysators eine wichtige Rolle spielt, weil dadurch die Geschwindigkeit unerwünschter Isomerisierungsreaktionen von PO zu Propanal und Aceton beeinflusst wird. Die höchsten PO-Selektivitäten von ca. 75 % bei einem Propenumsatz von ca. 10 % lassen sich an einem mit Cäsiumionen/-oxiden dotierten FeO_x/SiO₂-Katalysator bei einer GHSV von

10 l(N)(g(Kat.)h)⁻¹ erreichen. Eine Erhöhung der Propenkonzentration bzw. Erniedrigung der N₂O-Konzentration im Reaktorzulauf erniedrigt die PO-Selektivität bei gleichem Propenumsatz (s. Abb.), was auf eine Hemmung der PO Bildung durch Propen schließen lässt [2]. Dennoch verdeutlichen diese Ergebnisse das große Entwicklungspotential, dass die Verwendung von N₂O für partielle Oxidationen bietet.

Abbildung.

Einfluss des Eduktverhältnisses (Propen zu N₂O) auf die PO-Selektivität als Funktion des Propenumsatzes; T = 375 °C, Katalysator: FeO_x-CsO_y/SiO₂ (1072 ppm (mol/mol) Fe, 780 (mol/mol) ppm Cs).



[1] V. Duma, D. Hönicke, *J. Catal.* 2000, 191, 93.

[2] E. Ananieva, A. Reitzmann, *Chem. Eng. Sci.* 2004, zur Publikation akzeptiert.

B-05

Bestimmung des aktiven Zentrums und der Reaktionspfade bei der Dissoziation von N₂O in Fe-ZSM-5

A. Heyden*¹⁾

E-Mail: a.heyden@tuhh.de

B. Peters²⁾

Dr. A. T. Bell¹⁾

Dr. Dr. F. J. Keil²⁾

¹⁾ TU Hamburg-Harburg, Chemische Reaktionstechnik, Eissendorfer Straße 38, D-21073 Hamburg

²⁾ UC Berkeley, Department of Chemical Engineering, Berkeley, CA 94720-1462

Die Reduktion von Distickstoffoxide ist durch den hohen Treibhausgaseneffekt von N₂O ein wichtiges ökologisches Problem. Der Eisenzeolithkatalysator, Fe-ZSM-5, ist ein aktiver Katalysator für die stoichiometrische Zerlegung von N₂O in N₂ und O₂. Darüber hinaus wurde von Panov [1] gezeigt, dass sich während der Zerlegung von N₂O in Fe-ZSM-5 eine sehr aktive Sauerstoffspezies bildet (α -Sauerstoff), mit der organische Verbindungen selektiv direkt oxidiert werden können. Der Zustand von Eisen in der Zeolith-