

B-03

Innovative Katalysatorrückführung
mittels überkritischem CO₂Dr. F. Patcas*¹⁾

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

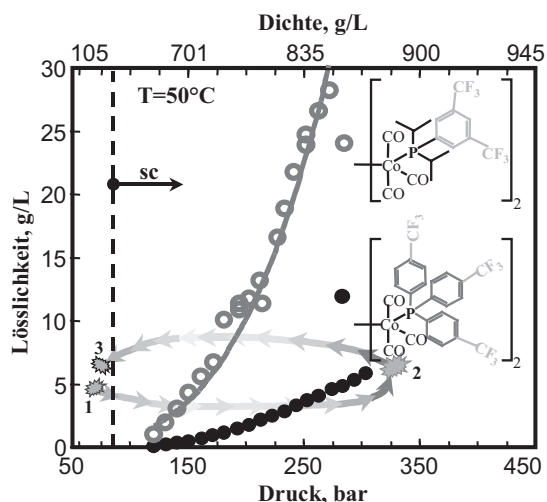
Dipl.-Chem. P. Makarczyk¹⁾Dipl.-Ing. C. Maniut¹⁾Dr. S. Pitter¹⁾Prof. Dr. E. Dinjus¹⁾

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 $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{3,5-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{i-Pr})_2]_2$ (m) und von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{p-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3]_2$ (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 ReaktionsnetzesE. 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 Direkt-epoxidierung 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