

Kennziffer: 2672

Hydroformylierung nach dem RCH/RP-Verfahren im Mikrostrukturreaktor

1. Abstract

Die Hydroformylierung an Rhodiumkatalysatoren nach dem Ruhrchemie/Rhone-Poulenc-Verfahren ist ein Mehrphasenverfahren bestehend aus der organischen Phase (Substrat), der wässrigen Phase (Katalysator) und der Gasphase (CO/H₂). Im Rahmen des Stipendiums wird das Potential der Mikroreaktionstechnik überprüft, den Stofftransport dieser Mehrphasenreaktion zu beschleunigen.

2.1 Hydroformylierung von 1-Octen an Rh-TPPTS (RCH/RP-Verfahren)

2.1.1 Vorversuche zur Mischung

In Vorversuchen wurden verschiedene Mikromischertypen auf ihre Eignung zur Vermischung von zwei flüssigen Phasen, bestehend aus wässriger und organischer Phase (Dispergierverhalten) getestet. Dabei wurden ein Split-Recombine-Mikromischer, ein Steg-Mikromischer und ein Multilaminationsmikromischer, alle aus Glas (Hersteller „Little Things Factory“), untersucht. Mithilfe mikroskopischer Verfahren und mit Extraktionsversuchen konnten spezifischen Phasengrenzflächen und $k_{L}a_V$ -Werte ermittelt werden. Die Ergebnisse zeigen, dass sich sowohl der Steg- als auch der Split-Recombine-Mischer für die Erzeugung einer flüssig/flüssig Emulsion eignen.

2.1.2. Versuche zur Hydroformylierung im Mikroreaktor

Zur Realisierung der Hydroformylierung im Mikrosystem wurden mehrere mikrostrukturierte Komponenten miteinander kombiniert. Ein vorgeschalteter Steg-Mikromischer mit drei Anschlüssen diente der Kontaktierung der zwei flüssigen Phasen (1-Octen und Wasser mit Rh-TPPTS) und der gasförmigen (CO/H₂) Phase. Die entstandene Emulsion wurde anschließend durch eine 10 m lange Teflonkapillare mit einem Durchmesser von 1 mm geleitet, die in ihrer Funktionsweise einer Mikroblasensäule entsprach. Unter den Reaktionsbedingungen von 100 °C, 1,5 bar und einer Verweilzeit von 3 min konnte kein messbarer Umsatzgrad erzielt werden. Höhere Drücke und Verweilzeiten waren in diesem Mikrosystem nicht realisierbar (Glasbauteile nicht

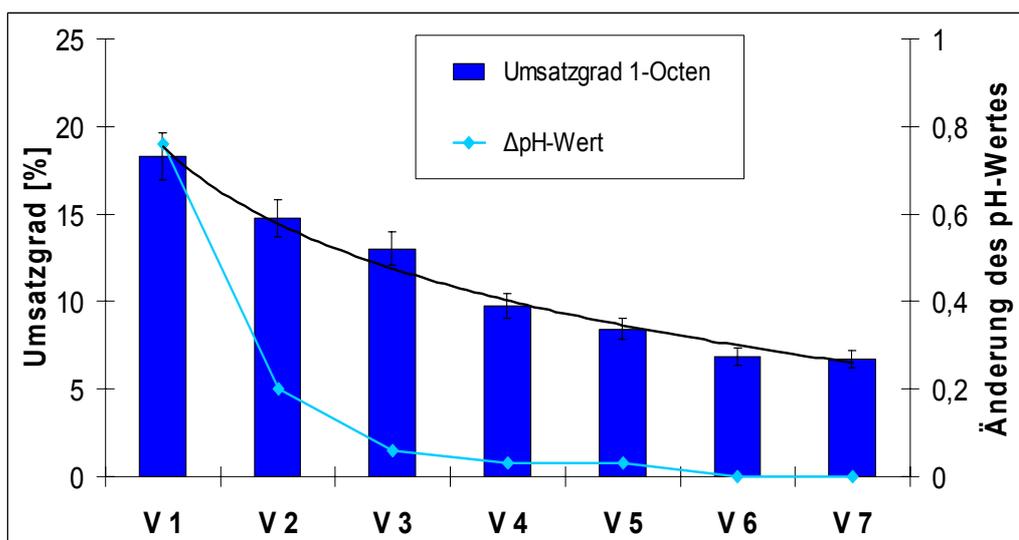
druckfest, Verweilzeit wird durch Stabilität der Emulsion determiniert). Aufgrund dieser unbefriedigenden Ergebnisse war es notwendig, das Reaktionssystem zunächst im Rührkessel genauer zu untersuchen, um geeignete Reaktionsbedingungen für die Hydroformylierung von 1-Octen zu ermitteln und Referenzwerte für die Durchführung der Reaktion in Mikrostrukturen zur Verfügung zu stellen.

2.1.3 Versuche zur Hydroformylierung im diskontinuierlichen Rührautoklaven

Dazu wurden die Umsatzgrade von 1-Octen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, dem Synthesegasdruck, der Rührerdrehzahl, der Katalysatormenge und der Standzeit des Katalysators ermittelt.

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung ist bei ca. 150 °C am höchsten und nimmt proportional mit dem Synthesegasdruck (gemessen bis 50 bar) zu. Bei unter 5 bar ist keine Hydroformylierungsaktivität beobachtbar. Der Umsatzgrad beträgt unter optimalen Bedingungen nach 24 stündiger Reaktion ca. 20 %.

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bzw. der Umsatzgrad zeigt eine starke Abhängigkeit von der Standzeit des Katalysators. Nach ca. 100 Betriebsstunden (5facher Einsatz des Katalysators mit Reaktionszeiten von je ca. 20 h) erreicht die Katalysatoraktivität ein konstantes Niveau, welches ungefähr der Hälfte der Anfangsaktivität entspricht (siehe Abb.1). Das Einlaufverhalten ist mit einer Änderung des pH-Wertes verbunden, der ebenfalls nach 100 h ein konstantes Niveau erreicht (siehe Abb. 1).



120 °C, 1000 U/min, CO/H₂: 1/1, 50 bar, 50 ppm Rh/Wasser, L/Rh = 100, t = 21h

Abb.1: Einlaufverhalten des Katalysators (nach jedem diskontinuierlichen Versuch wird Katalysator abgetrennt und ein neuer Versuch mit frischem Substrat begonnen)

Von besonderer Bedeutung sind die Ergebnisse zur Abhängigkeit des Umsatzgrades von der Katalysatormenge und von der Rührerdrehzahl, siehe Abb. 2 und 3.

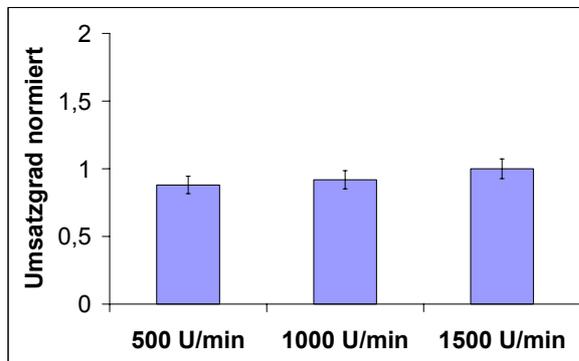


Abb.2: Umsatzgrad in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl.

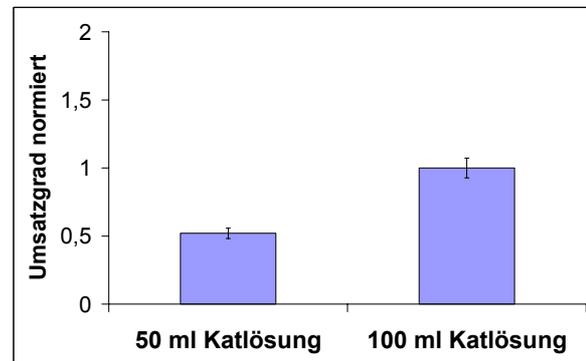


Abb. 3: Umsatzgrad in Abhängigkeit von der Katalysatormenge (hier in ml Katalysatorlösung).

Wie in den Diagrammen zu sehen, führte eine Verdopplung der Katalysatormenge auch zu einer Verdopplung des Umsatzgrades, währenddessen keine Korrelation zwischen Rührerdrehzahl und Umsatzgrad zu erkennen war. Beide Beobachtungen weisen darauf hin, dass die Menge an vorhandenem Katalysator vollständig genutzt wurde und keine Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Stofftransportprozesse von flüssigen oder gasförmigen Reaktionspartnern auftritt. Die beobachtete langsame effektive Reaktionsgeschwindigkeit ist also nur auf die geringe Löslichkeit des Olefins in der wässrigen Phase und auf die intrinsische Kinetik der Hydroformylierung zurückzuführen. Da durch die Reaktionsführung in Mikrostrukturen eine Beschleunigung der Reaktion nur durch den Abbau von Stofftransportlimitierungen bewirkt werden kann, ist in diesem Fall eine Anwendung der Mikroverfahrenstechnik wenig aussichtsreich.

2.1 Hydroformylierung von Propen an Rh-TPPTS (RCH/RP-Verfahren)

In der zweiten Förderperiode des Max-Buchner-Stipendiums wurde auf die mehrphasige Hydroformylierung kurzkettiger Olefine (Propen) nach dem RCH/RP-Verfahren übergegangen, um für diesen Fall eine Intensivierung durch den Einsatz von mikrostrukturierten Komponenten zu überprüfen.

In diesem Fall sind die Aussichten auf eine Beschleunigung des Verfahrens höher, da einerseits die Löslichkeit von Propen in Wasser um mehrere Größenordnungen größer ist als die von 1-Octen (Löslichkeit ist nicht mehr limitierender Schritt) und andererseits der Verbrauch von Propen pro Zeiteinheit aufgrund der höheren effektiven Reaktionsgeschwindigkeit Stofftransportlimitierungen hervorrufen kann.

Weiterhin wurde in der zweiten Förderperiode entschieden, eine kontinuierlich betriebene Versuchsanlage aufzubauen, um das Einlaufverhalten in Abb. 1 sowie das Einregeln des pH-Wertes nicht in mühsamen diskontinuierlichen Versuchen durch Abtrennen und Wiedereinsatz des Katalysators zu bewerkstelligen. Vielmehr soll im kontinuierlichen Prozess die wässrige Katalysatorlösung separiert und im Kreis gefahren werden. Zusätzlich soll eine pH-Wert-Kontrolle und Regelung erfolgen. Eine entsprechende Versuchsanlage wurde aufgebaut (siehe Abb. 4)

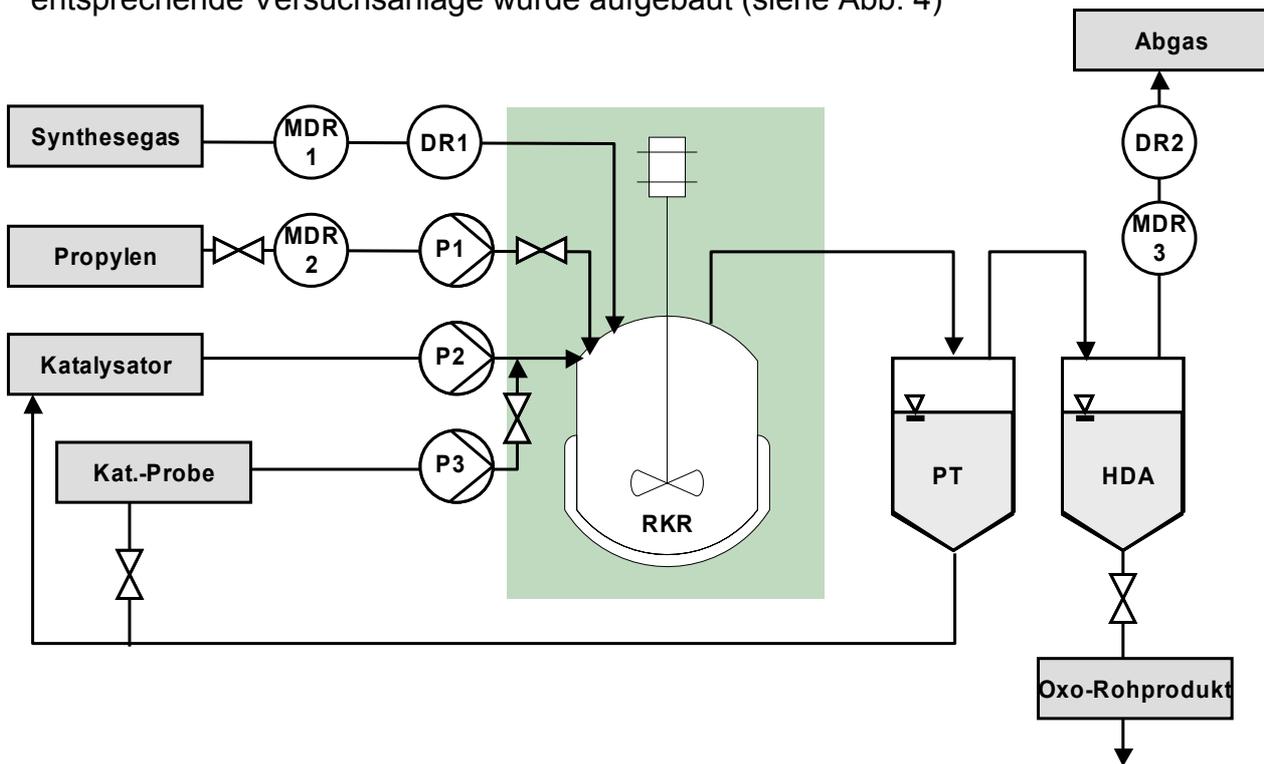


Abb. 4: Kontinuierliche Versuchsanlage für die Mehrphasen-Hydroformylierung

In der in Abb. 4 gezeigten Anlage wurden kontinuierliche Versuche zunächst mit einem Rührautoklaven gestartet. Langfristig sind Versuche im Mikroreaktor geplant, die aber nicht mehr im Rahmen des Max-Buchner-Forschungsstipendiums bearbeitet werden konnten.

Abb. 5 zeigt, dass in der kontinuierlichen Anlage der Ziel-pH-Wert (fette Linie) innerhalb von 100 min erreicht wird. Aus Gründen der Geheimhaltung (Industriekatalysator) kann der pH-Wert nicht angegeben werden.

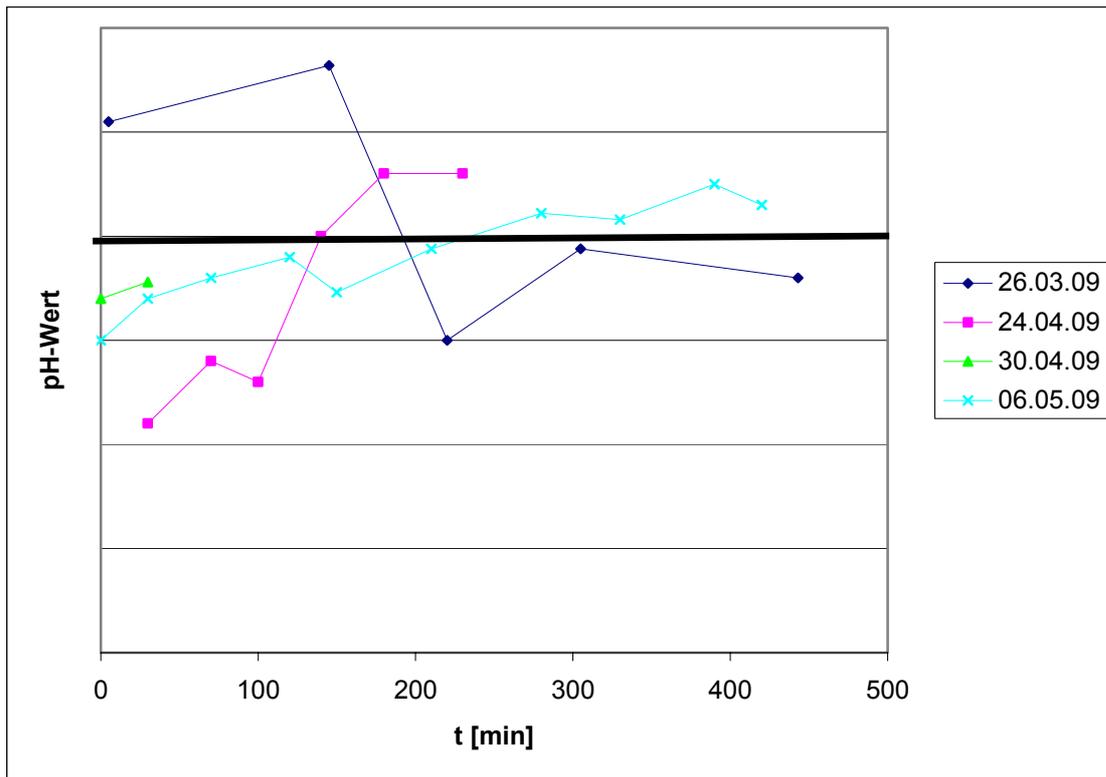


Abb. 5: Einfahrverhalten der kontinuierlichen Versuchsanlage

Stuttgart, den 17.6.09

Prof. E. Klemm