

# Reaktionskinetische und reaktionstechnische Aspekte der katalytischen Hydrierung in der Raffinerietechnologie und Petrochemie

Andreas Jess, Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Bayreuth

Workshop Wasserstoff, Hanau, 12. Mai 2011

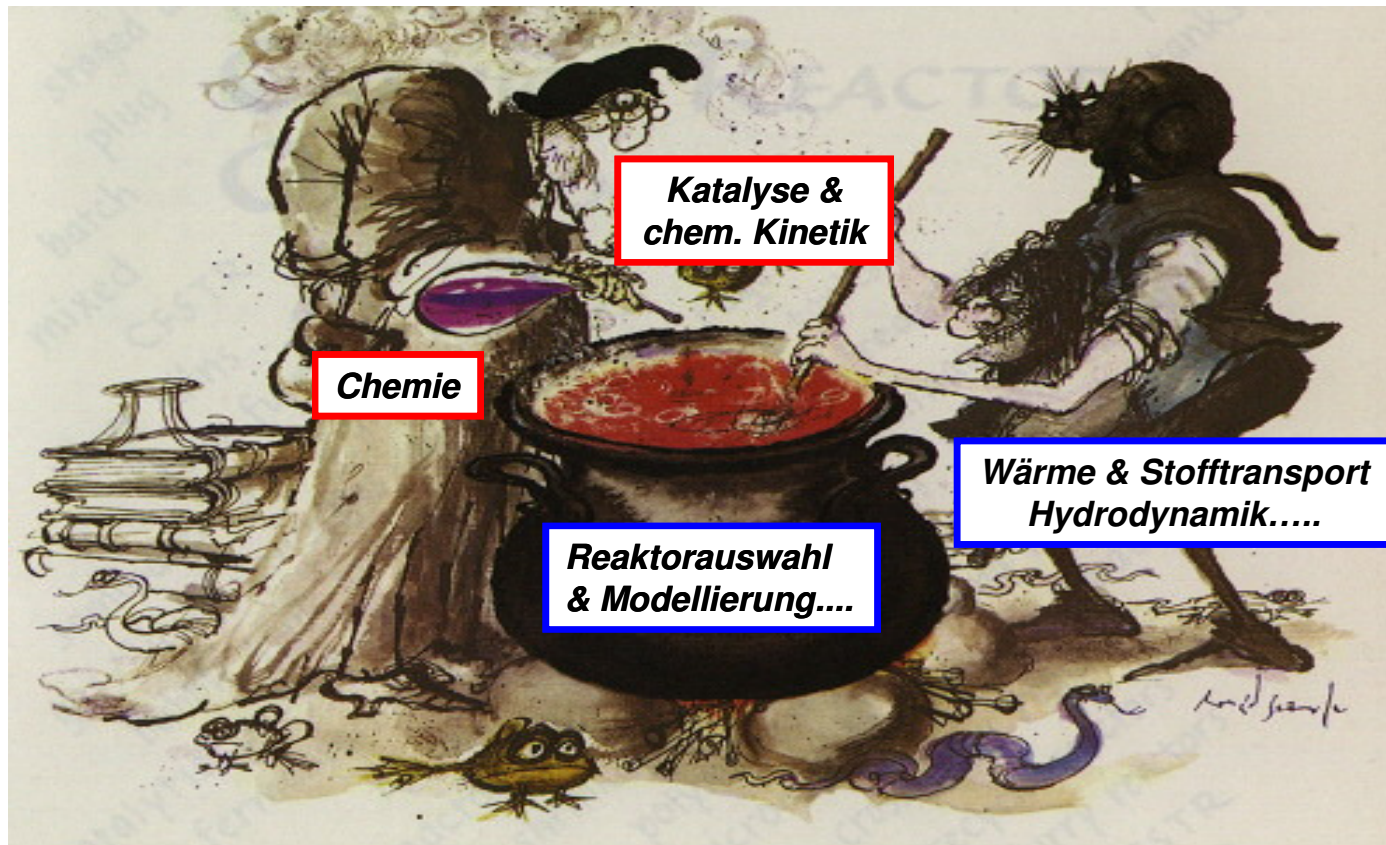


aus: O. Levenspiel: *The Chemical Reactor Omnibook*, 2002

# Reaktionskinetische und reaktionstechnische Aspekte der katalytischen Hydrierung in der Raffinerietechnologie und Petrochemie

Andreas Jess, Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Bayreuth

Workshop Wasserstoff, Hanau, 12. Mai 2011



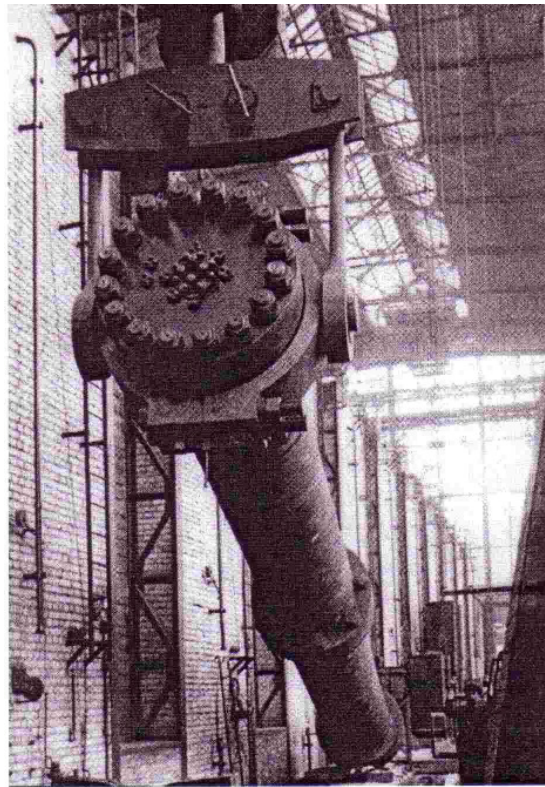
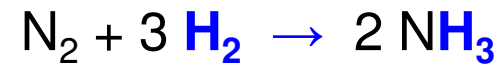
aus: O. Levenspiel: *The Chemical Reactor Omnibook*, 2002

## **Reaktionskinetische und reaktionstechnische Aspekte der katalytischen Hydrierung in der Raffinerietechnologie und Petrochemie**

- Bedeutung von Wasserstoff in der industriellen Chemie, insbesondere in der Raffinerie und Petrochemie**
- Entschwefelung von Mineralölfractionen  
(Beispiel zur Kinetik und Reaktionstechnik der Hydrierung)**
- Verbesserung der Selektivität von Hydrierungen  
(Beispiel aus der Forschung & Entwicklung)**

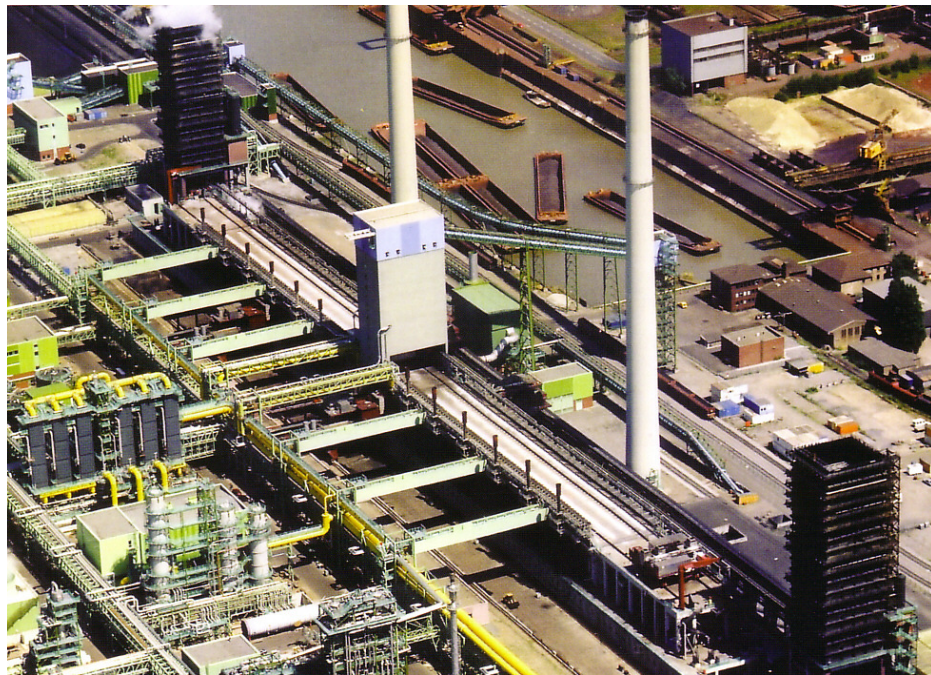
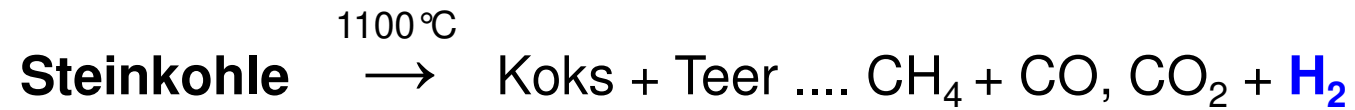
# Weltproduktion von H<sub>2</sub> für **Ammoniak** (vornehmlich aus Erdgas und Kohle)

Nr. 1: **25 Mio. t H<sub>2</sub> pro Jahr**



# Weltproduktion von Wasserstoff in **Kokereien**

Nr. 2: **12 Mio. t H<sub>2</sub> pro Jahr (im Kokereigas)**



*Section of coke oven battery and coking plant (courtesy of Uhde, Germany)*

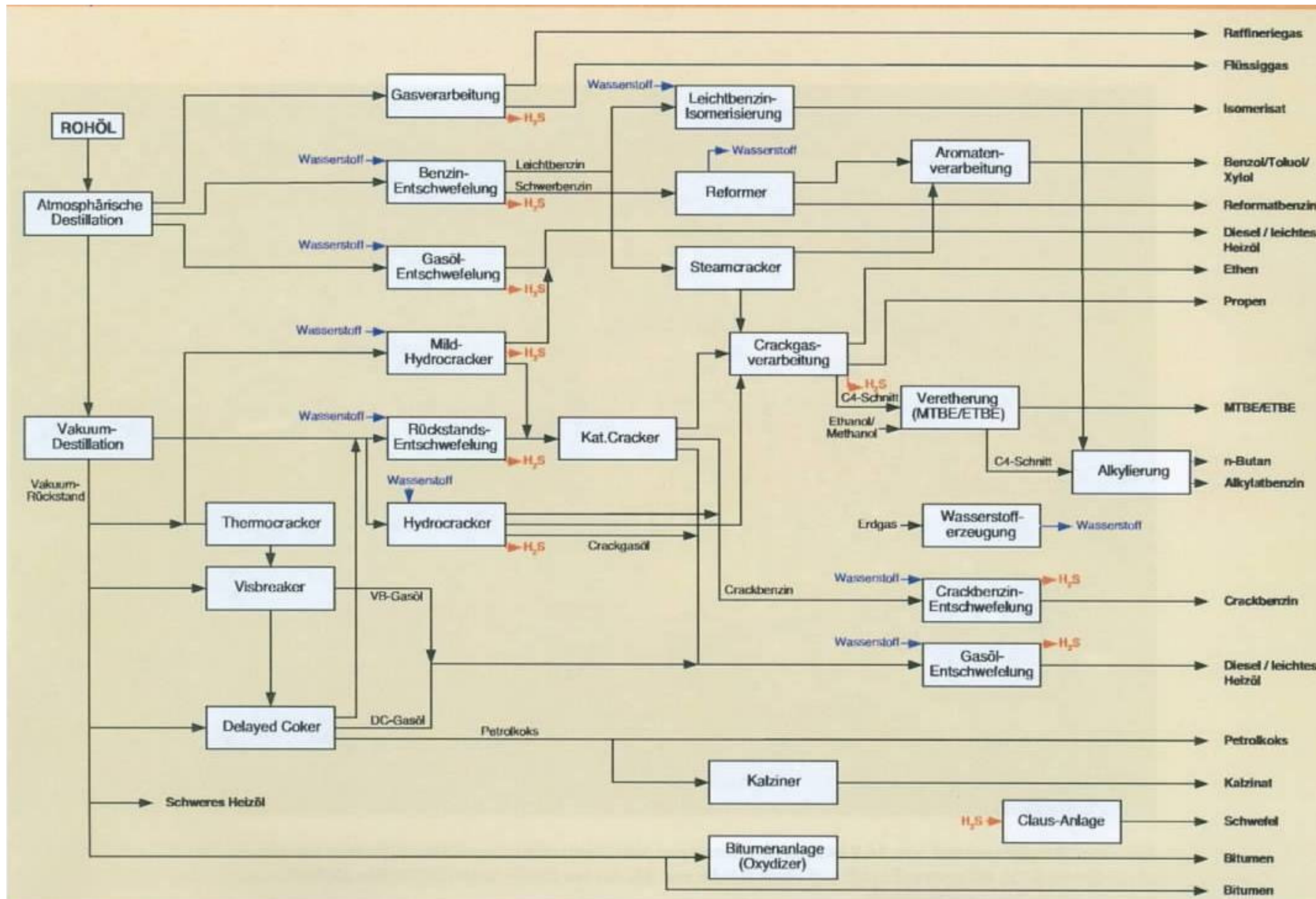


## Weltproduktion von Wasserstoff in **Raffinerien**

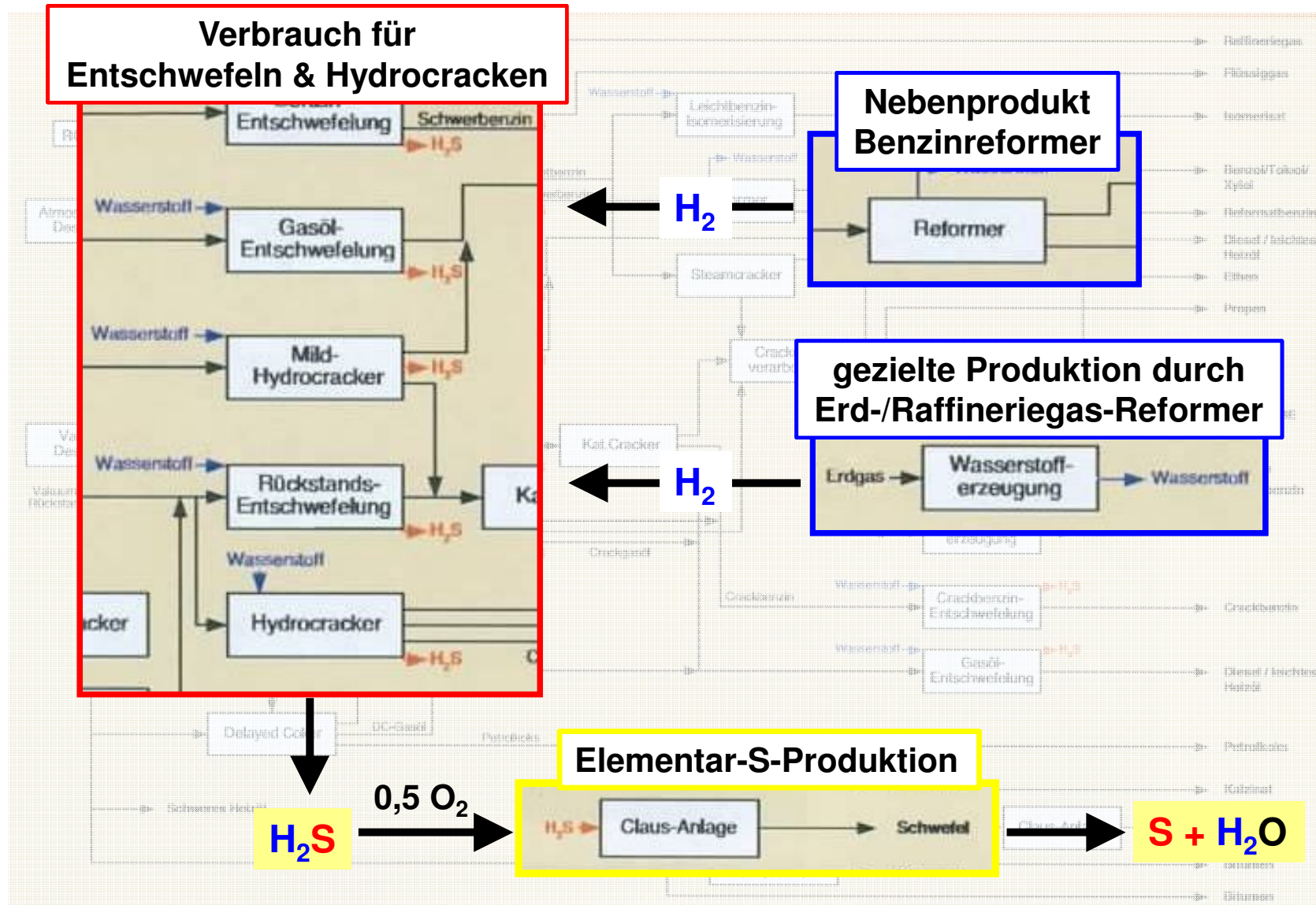


Refinery Burghausen, Germany (courtesy of Linde Eng., Germany)

# Wasserstoff in der Raffinerie



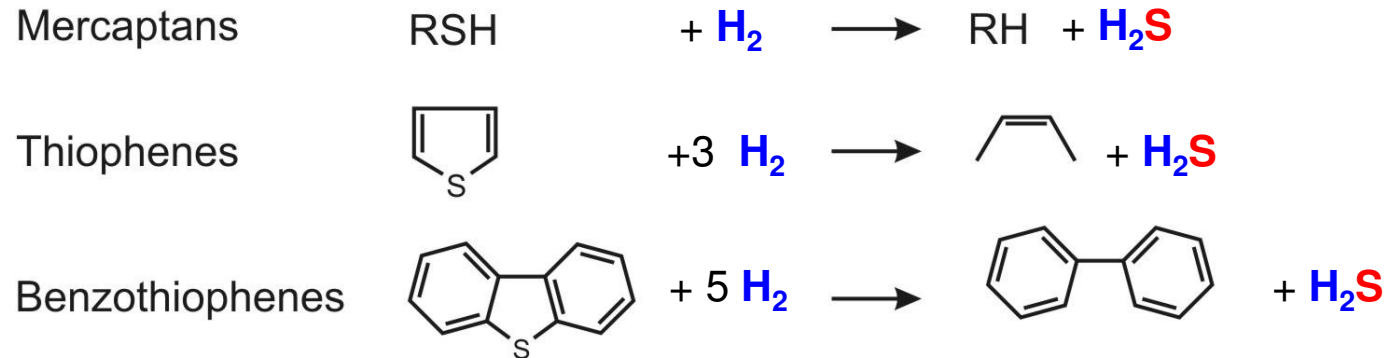
# Wasserstoff in der Raffinerie



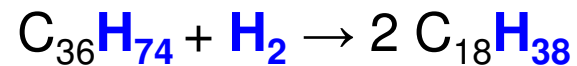


# Wasserstoffverbrauch in der Raffinerie

## Hydrotreating (Entschwefelung)

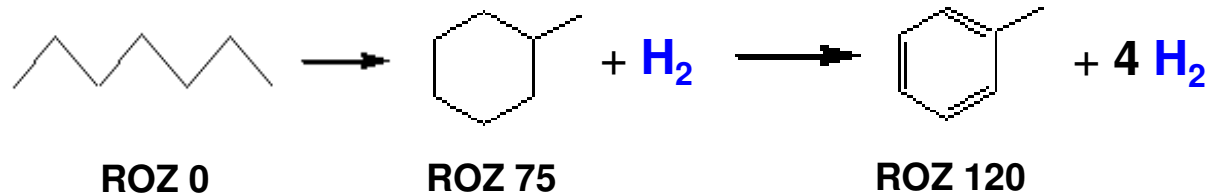


## Hydrocracken von Schweröl (Dieselöl- und Benzinerzeugung)

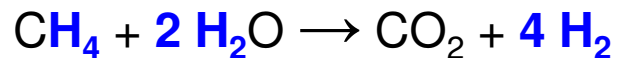
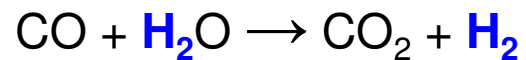
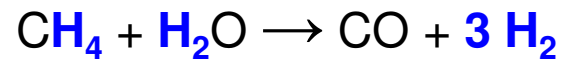


## Wasserstoffherzeugung in der Raffinerie

### Reformieren von Schwerbenzin (Octanzahlerhöhung)

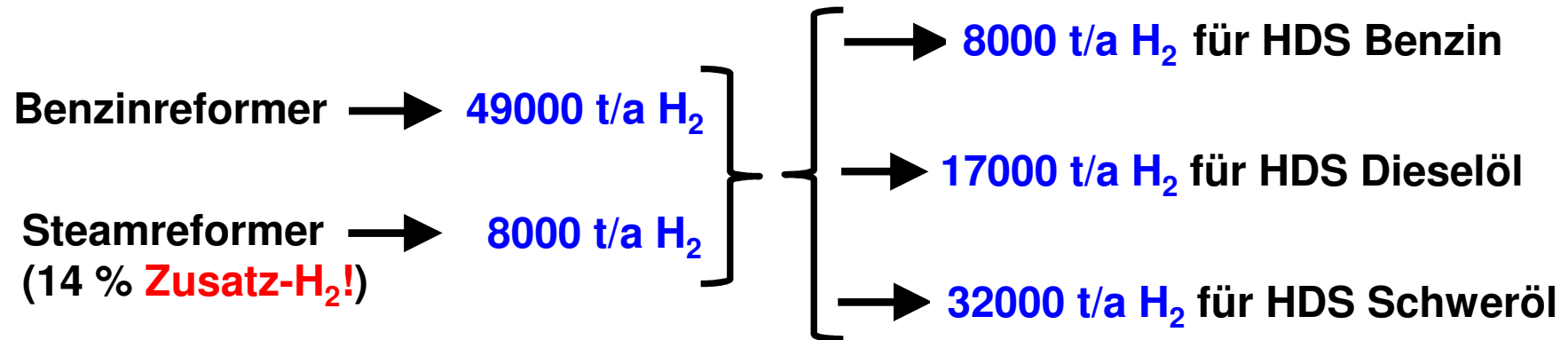


### Steamreforming von Erdgas/Raffineriegas



(ideal: **4 mol H<sub>2</sub> je mol CH<sub>4</sub>**)

## Wasserstoffbilanz einer Raffinerie (Beispiel MiRO, Karlsruhe, 14 Mio. t Erdöl/a)



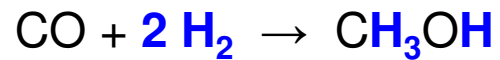
4 kg H<sub>2</sub> je Tonne Erdöl (= 57000 t H<sub>2</sub> / 14 Mio t Erdöl)

= 0,6 mol H<sub>2</sub> je mol Erdöl (gerechnet als C<sub>20</sub>C<sub>42</sub>S<sub>0,1</sub> = 1 Gew.-% S)

= 6 mol H<sub>2</sub> je mol Schwefel

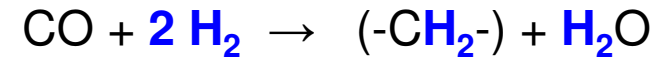
# Weltproduktion von H<sub>2</sub> für Methanol und Fischer-Tropsch-Synthese

Nr. 4: Methanol:  
7 Mio. t H<sub>2</sub> pro Jahr



MegaMethanol plant in Trinidad to (© Lurgi GmbH).

Nr. 5: Benzin & Dieselöl  
3 Mio. t H<sub>2</sub> pro Jahr



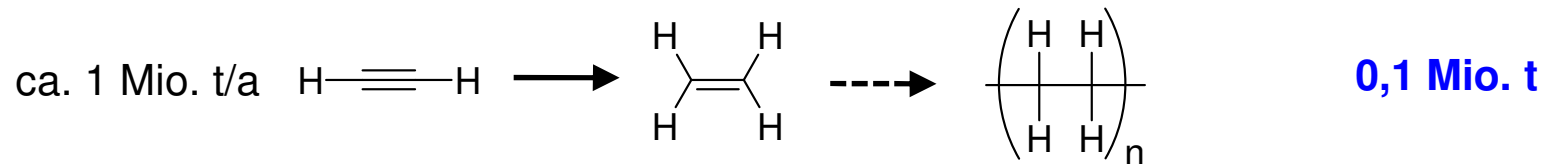
FT plant (6 mio. t fuels/a) based on coal in South Africa (courtesy of Sasol, South Africa)



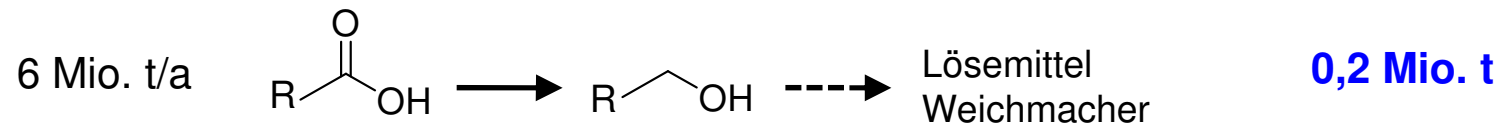
# Wichtige Hydrierprozesse der Petrochemie

## Acetylenhydrierung (**Ethen**aufbereitung)

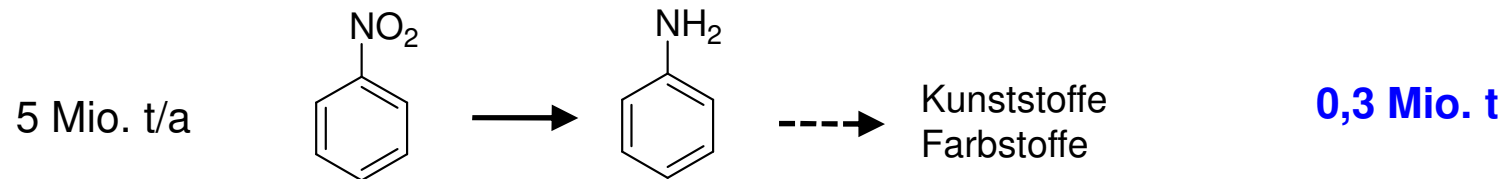
geschätzter Welt-H<sub>2</sub>-Bedarf/a



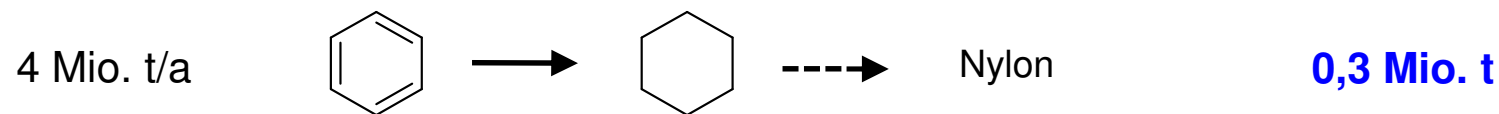
## Herstellung **höherer Alkohole** aus Aldehyden



## **Anilin**herstellung aus Nitrobenzol



## **Cyclohexan**herstellung aus Benzol



Zum Vergleich Raffinerie: 11 Mio. t H<sub>2</sub> pro Jahr

## H<sub>2</sub>-Weltproduktion (v. a. Synthesegas, Kokereigas, wenig Rein-H<sub>2</sub>) in 2009

Verbrauch von H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> -Menge in Mio. t/a
Ammoniak	25
Heizgas (als Kokereigas) <sup>1</sup>	12
Refinerien <sup>2</sup>	11
Methanol	7
Fischer-Tropsch-Synthese	3
Reduktionsprozesse	3
Essigsäure	0,5
Oxoalkohole	0,5
Sonstiges	2,5
Summe	<b>ca. 65 Mio t/a</b> (= Heizwert von ca. 200 Mio. t Erdöl)

<sup>1</sup> 440 Nm<sup>3</sup> of (dry) coke oven gas (with 60 vol-% H<sub>2</sub>) are released per t of coke. In 2009, 520 million tonnes of coke were produced worldwide.

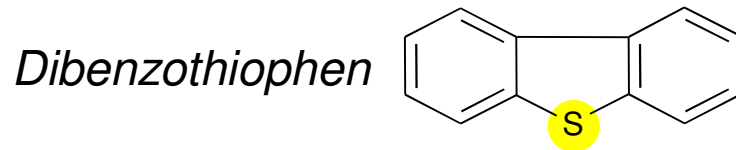
<sup>2</sup> Major consumers are HDS and hydrocracking. Sources are gasoline reforming, steam reforming of gas or partial oxidation of heavy oil

Data: Dueker and Gehrke . DGMK Conference, Berlin, 4. - 6.09.2010 and own estimations.

- Bedeutung von Wasserstoff in der industriellen Chemie, insbesondere in der Raffinerie und Petrochemie
- **Entschwefelung von Mineralölfraktionen  
(Beispiel zur Kinetik und Reaktionstechnik der Hydrierung)**
- Verbesserung der Selektivität von Hydrierungen  
(Beispiel aus der Forschung & Entwicklung)

# Hydrierende Entschwefelung (HDS = Hydrodesulfurization)

rohe Erdölfractionen (Benzin, Diesel- u. Heizöl)  
mit 0,1 - 1 Gew.-% S (1000 - 10000 ppmw S)

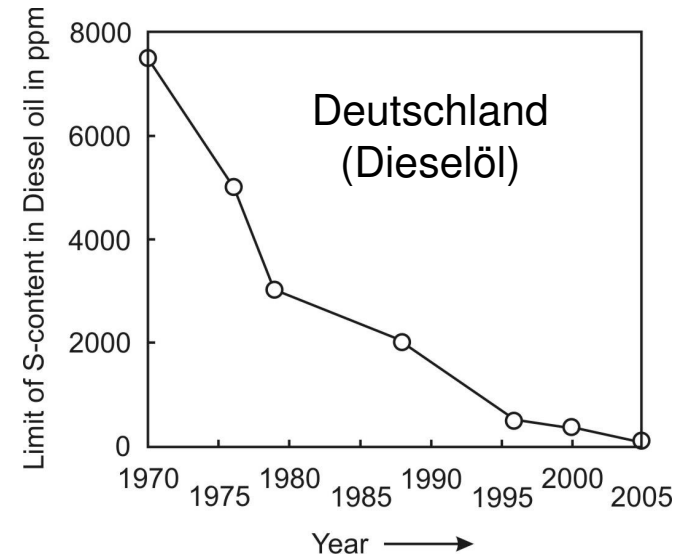


Grobentschwefelung

100 - 500 ppm

Tiefentschwefelung

nur Verbrauch gereinigter Erdölfractionen im  
Energiebereich und in der Chemie, z. B.  
Dieselöl (seit 2010) < 10 ppm S (EU, J, USA)



Umsetzung mit  $H_2$  an CoMo-Kat.

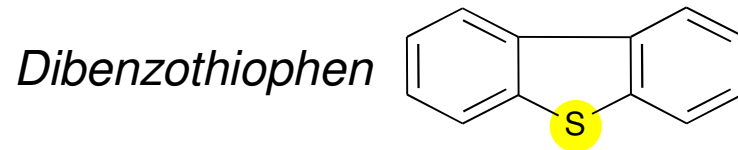


Elementar-S  
(Abtrennung +  
Claus-Prozess)



# Hydrierende Entschwefelung

rohe Erdölfractionen (Benzin, Diesel- u. Heizöl)  
mit 0,1 - 0,5 Gew.-% S (1000 - 5000 ppmw S)

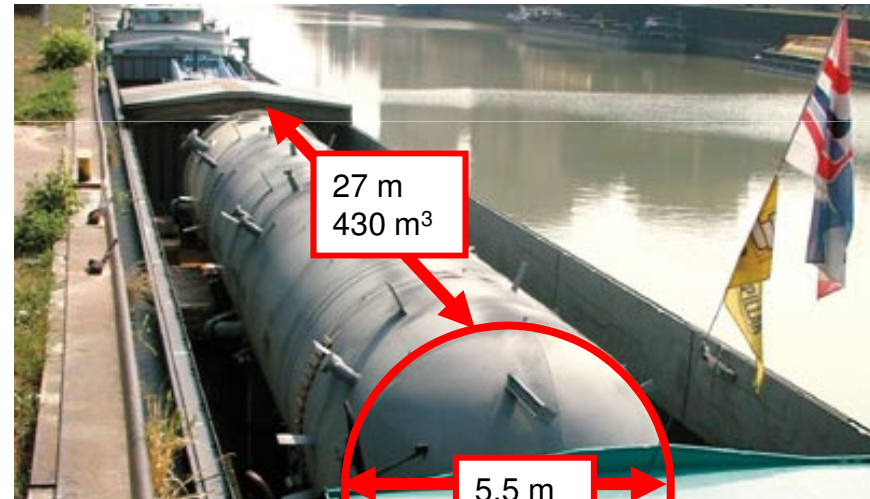


Grobentschwefelung

100 - 500 ppm

Tiefentschwefelung

nur Verbrauch gereinigter Erdölfractionen im  
Energiebereich und in der Chemie, z. B.  
Dieselöl (seit 2010) < 10 ppm S (EU, J, USA)



# Experimentelle Vorgehensweise (Lehrstuhl CVT Bayreuth)



kinetische Untersuchungen  
mit Modellölen

industriennahe Untersuchungen  
mit Diesel- und Heizölen

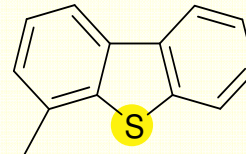
## Modellöle: *n*-Dodekan + org. S-Verbindung



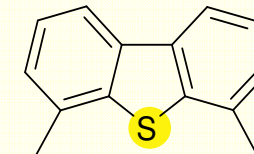
Benzothiophen



Dibenzothiophen



4-Methyldibenzothiophen



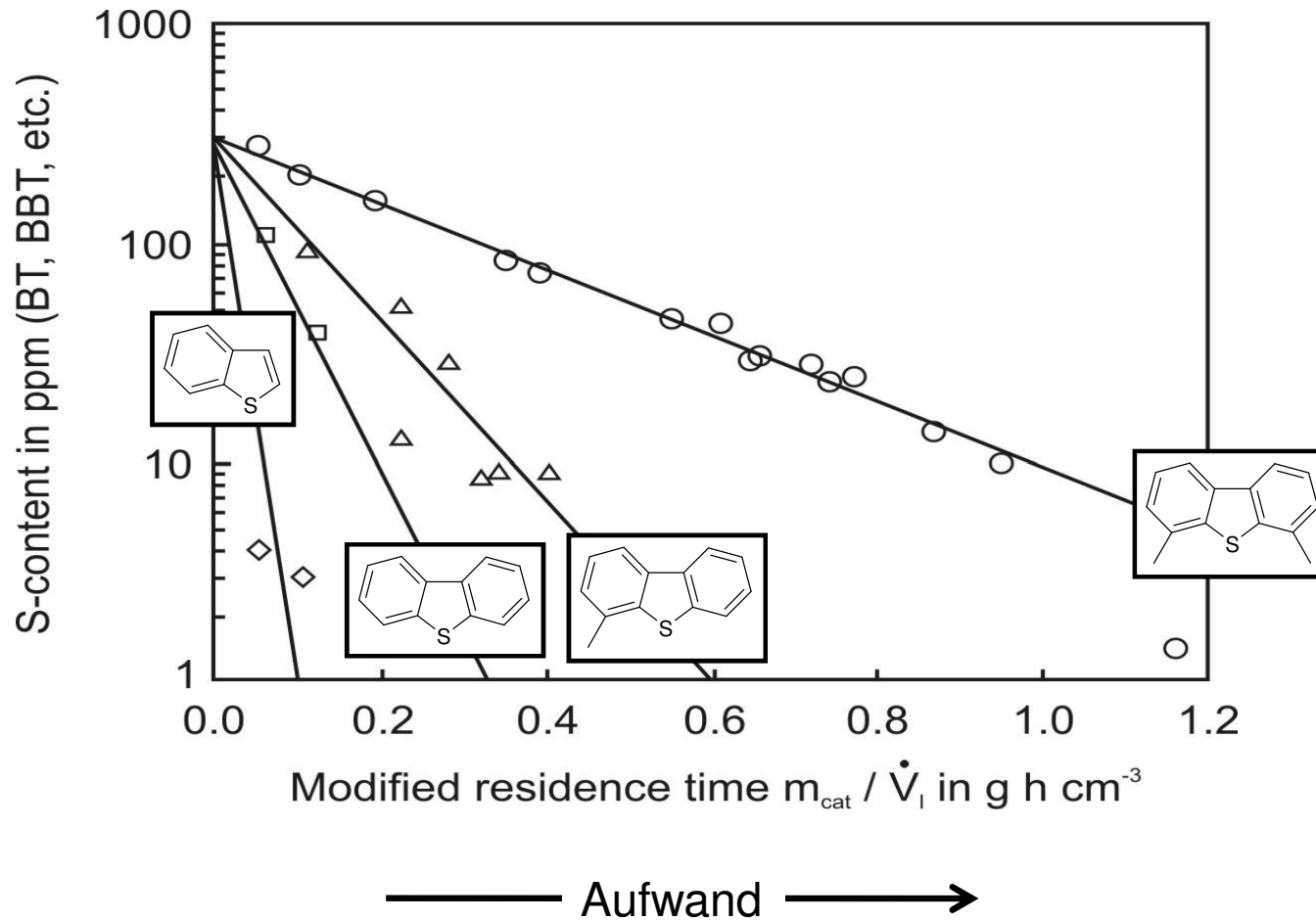
4,6-Dimethyldibenzothiophen



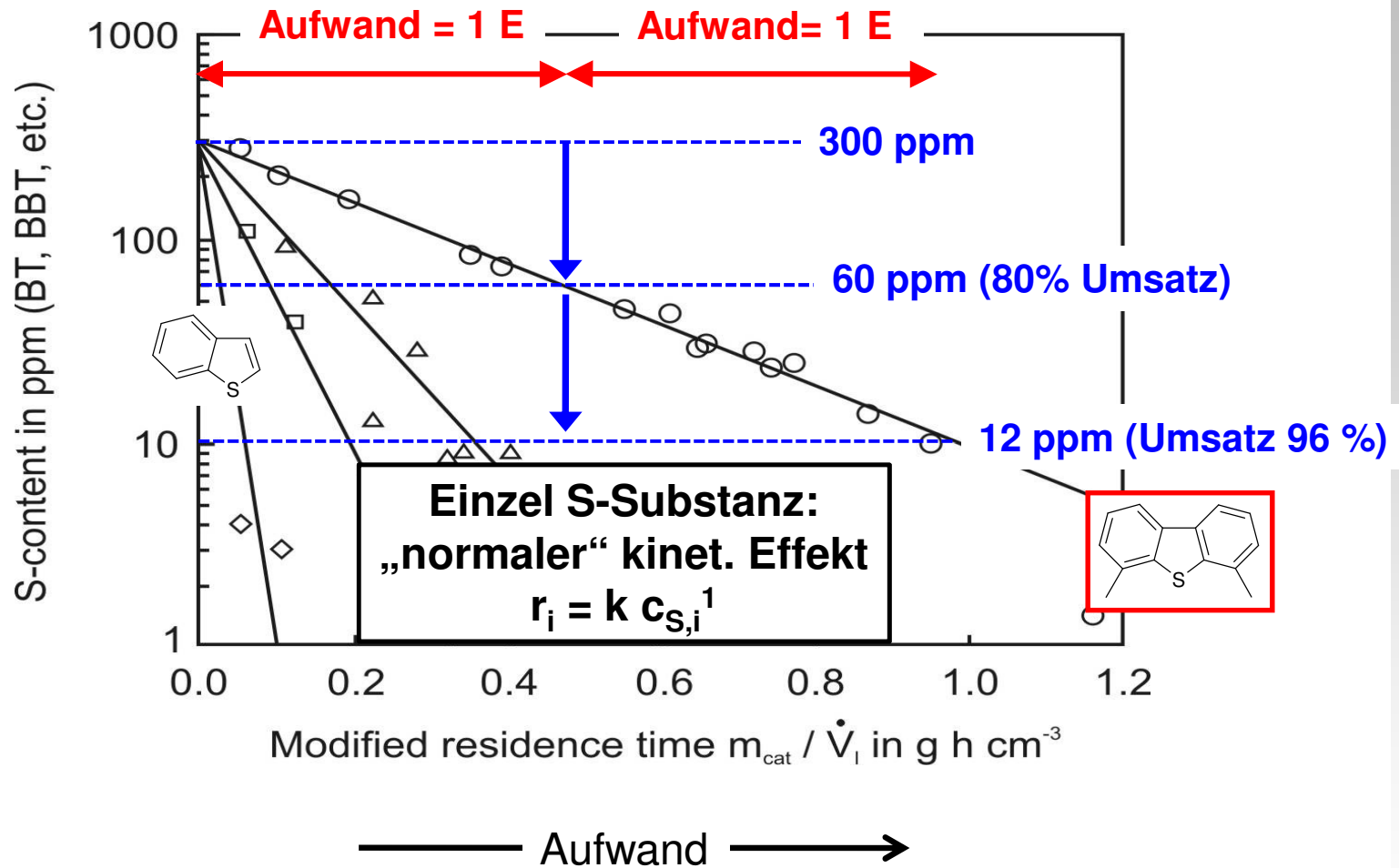
**FZ Jülich**

- Schmitz, C.; Datsevich, L.; Jess, A., Chem. Eng. Sci. 59 (2004), 2821/29.  
Wache, W.; Datsevich, L.; Jess, A.; Neumann, G., Fuel 85 (2006), 1483/93.  
Latz, J., R. Peters, R., Pasel, J., Jess, A., Chem. Eng. Sci. 64 (2008), 288/93.  
Kallinikos, L. E., Jess, A., Papayannakos, N. G., J. Cat. 269 (2010), 169/78.

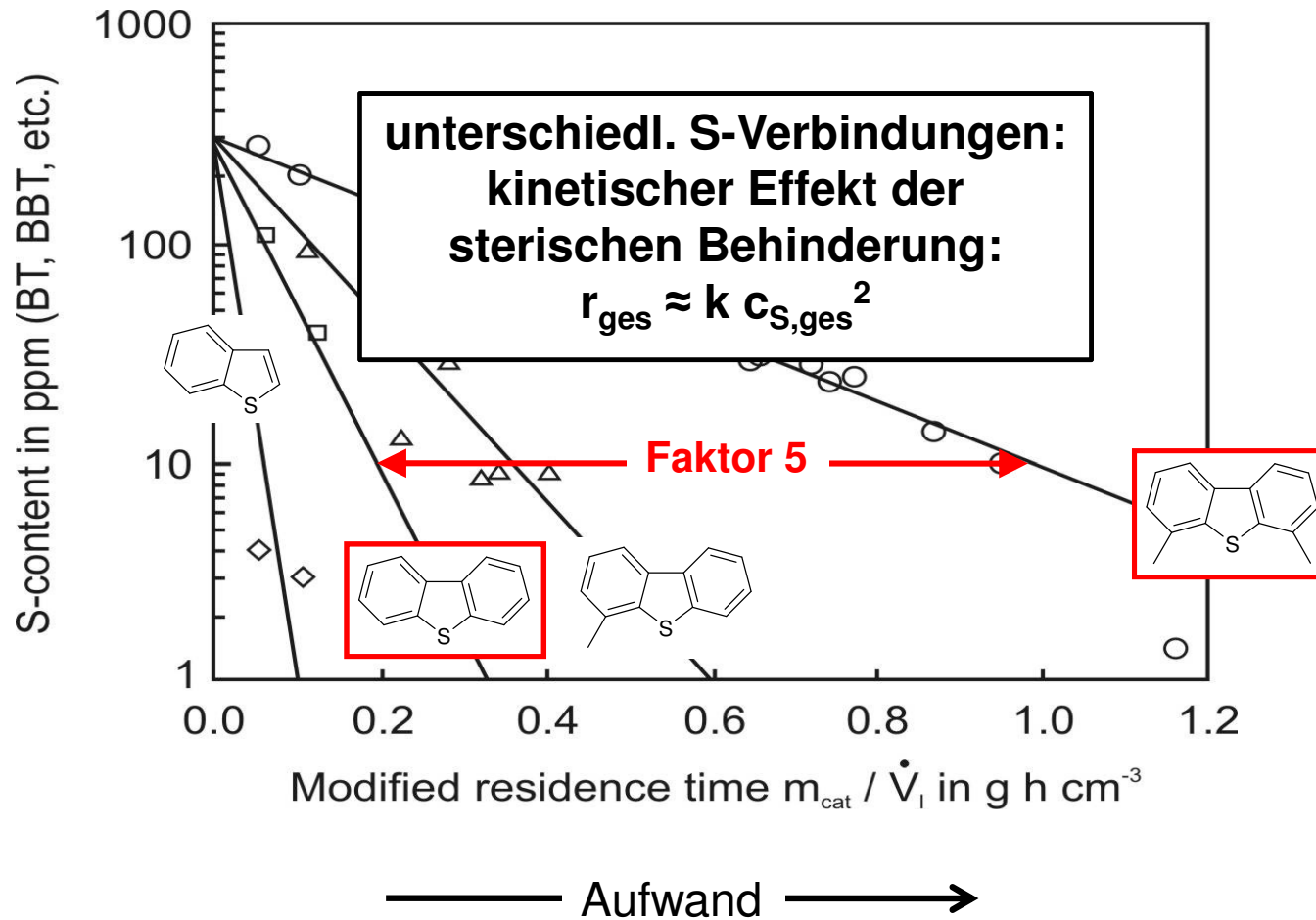
# Chemisches Problem der hydrierenden Tiefentschwefelung (HDS)



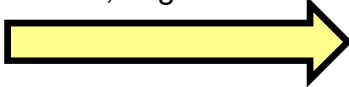
# Chemisches Problem der hydrierenden Tiefentschwefelung (HDS)

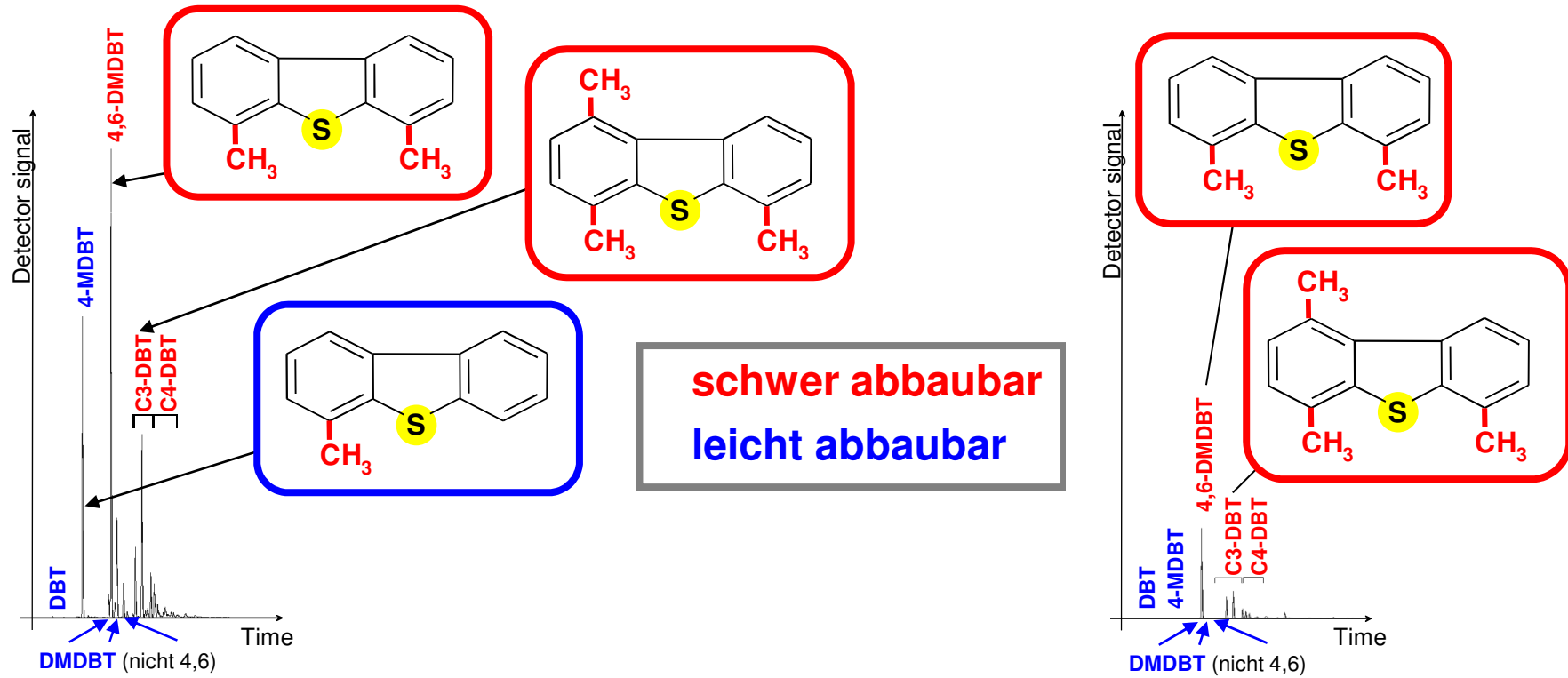


# Chemisches Problem der hydrierenden Tiefentschwefelung (HDS)



# HDS mit vorentschwefeltem Dieselöl (MiRO-Raffinerie)

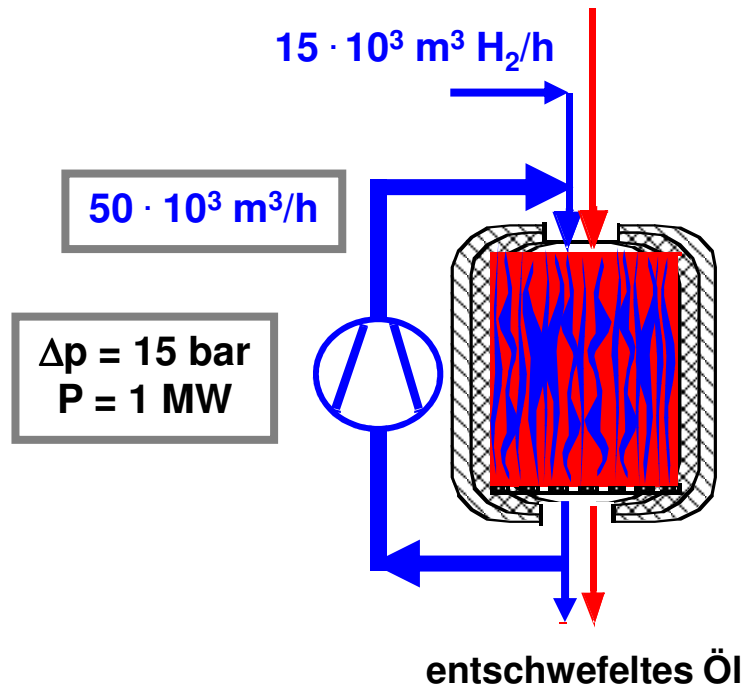
<p><b>vorentschwefeltes Dieselöl (260 ppm S):</b>  <b>DBT, MDBT, DMDBT (nicht 4,6): 111 ppm S</b>  <b>4,6 DMDBT, C3/C4-DBT: 149 ppm S</b></p>	<p>390 °C, 30 bar 0,25 g h/cm<sup>3</sup></p> 	<p><b>tiefentschwefeltes Dieselöl</b>  <b>DBT, MDBT, DMDBT: &lt; 1 ppm S</b>  <b>4,6 DMDBT, C3/C4-DBT: 60 ppm S</b></p>
---	---	---



# Stand der HDS-Reaktionstechnik (u. anderer Hydrierungen): Rieseltbettreaktor

## konventioneller Rieselbettreaktor (3-Phasen-System)

400 m<sup>3</sup> (weitgehend flüssiges) Dieselöl/h

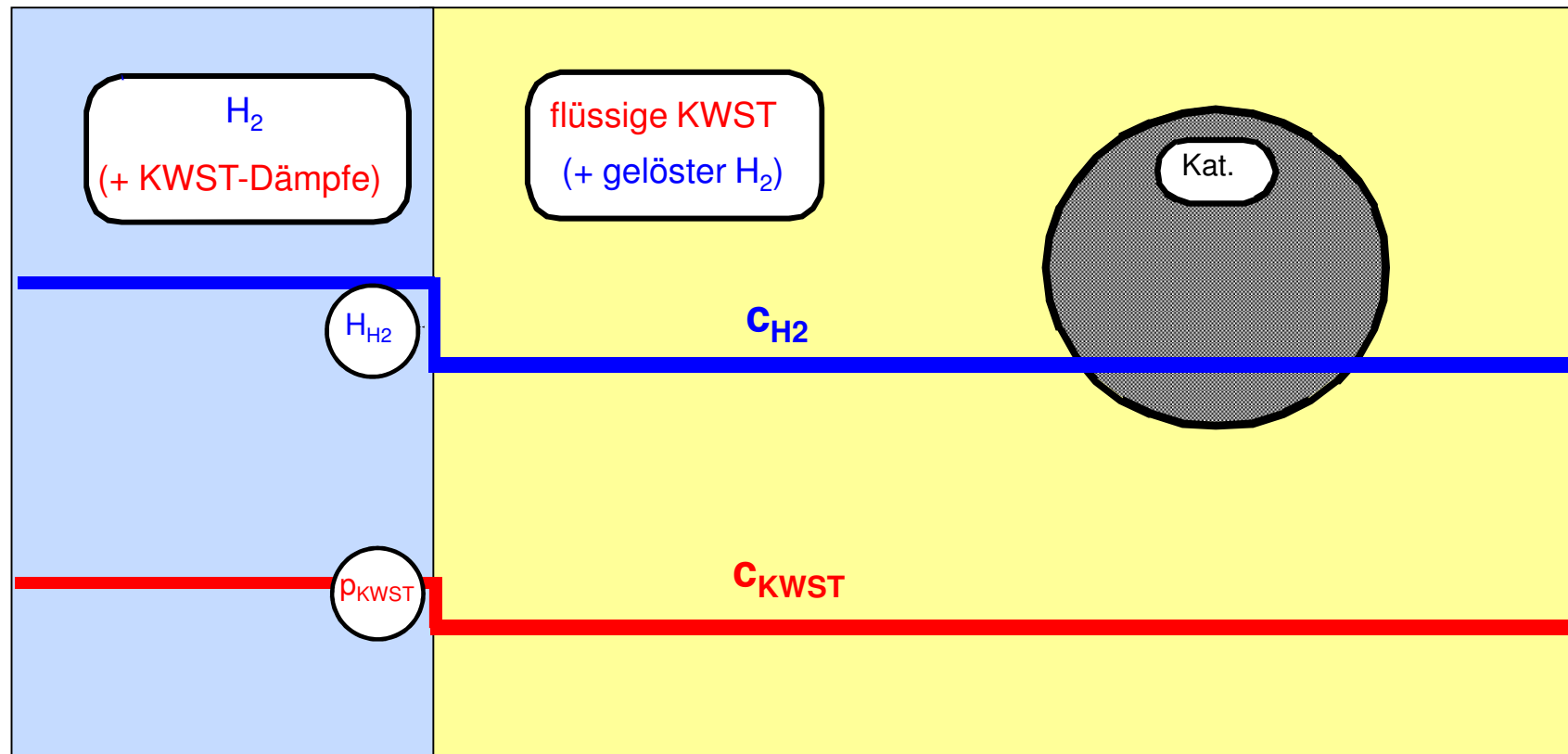


### Probleme:

- Hydrodynamik/Stofftransport
- schwieriges Scale-up
- teurer H<sub>2</sub>-Kreislauf

# Generelles Problem der Hydrierung flüssiger Komponenten: Stofftransport

**Optimalfall** (in techn. Reaktoren unrealistisch!):  
keine c-Gradienten (Stofftransport schnell genug)

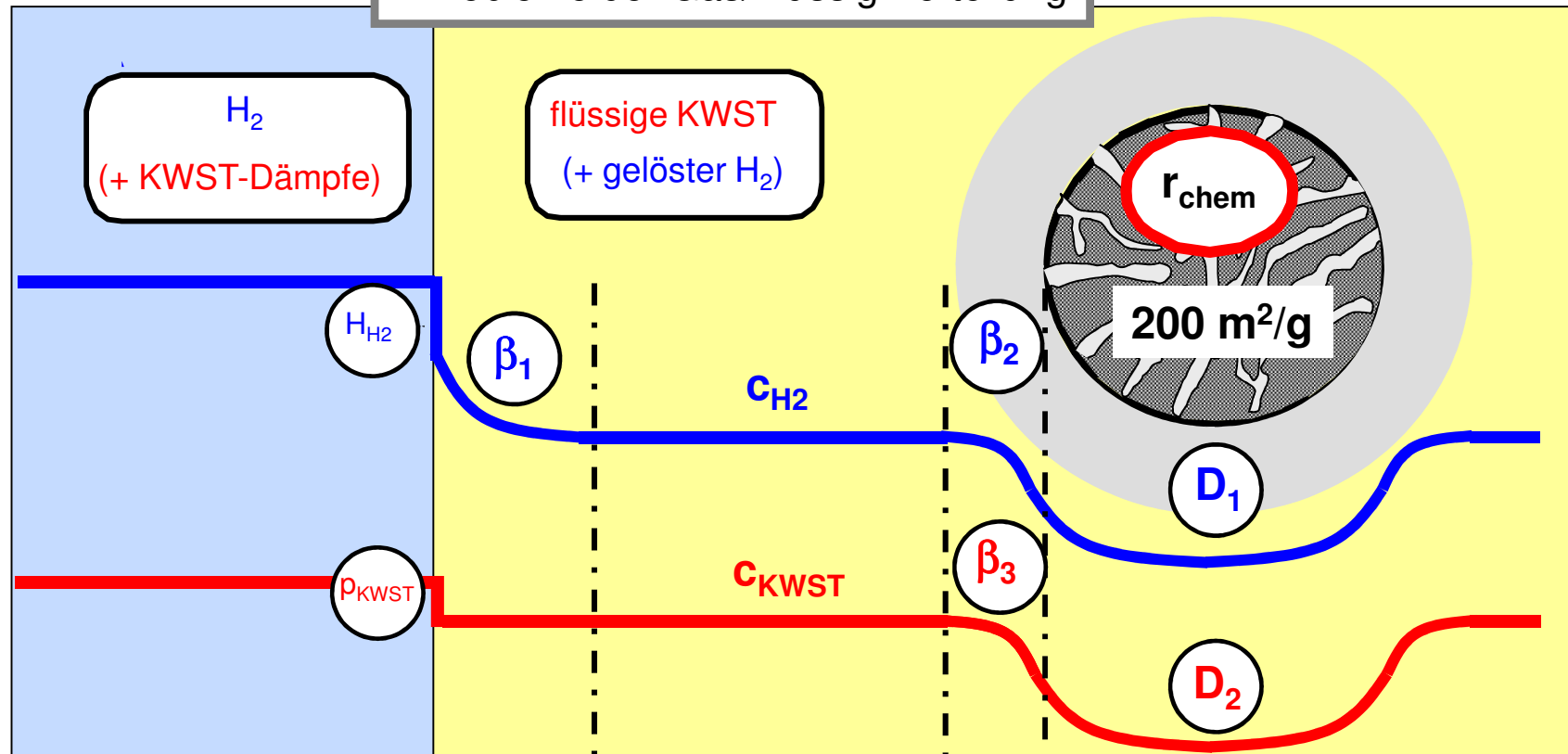




# Generelles Problem der Hydrierung flüssiger Komponenten: Stofftransport

## Techn. Mehrphasensysteme:

- Stofftransportporteinflüsse
- Probleme der Gas/Flüssig-Verteilung



# Stand der HDS-Reaktionstechnik (u. anderer Hydrierungen): Rieselbettreaktor

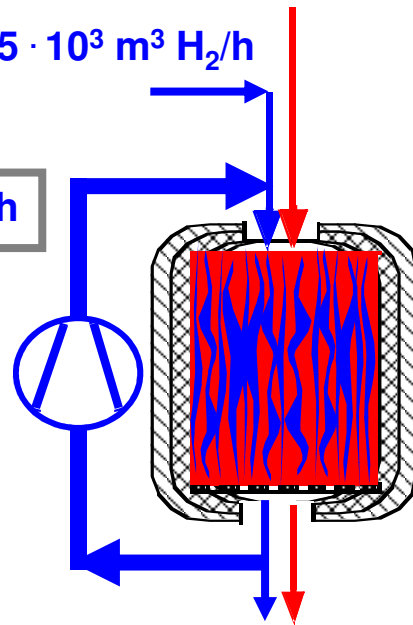
## konventioneller Rieselbettreaktor (3-Phasen-System)

400 m<sup>3</sup> Dieselöl/h

15 · 10<sup>3</sup> m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/h

50 · 10<sup>3</sup> m<sup>3</sup>/h

$\Delta p = 15 \text{ bar}$   
 $P = 1 \text{ MW}$



entschwefeltes Öl

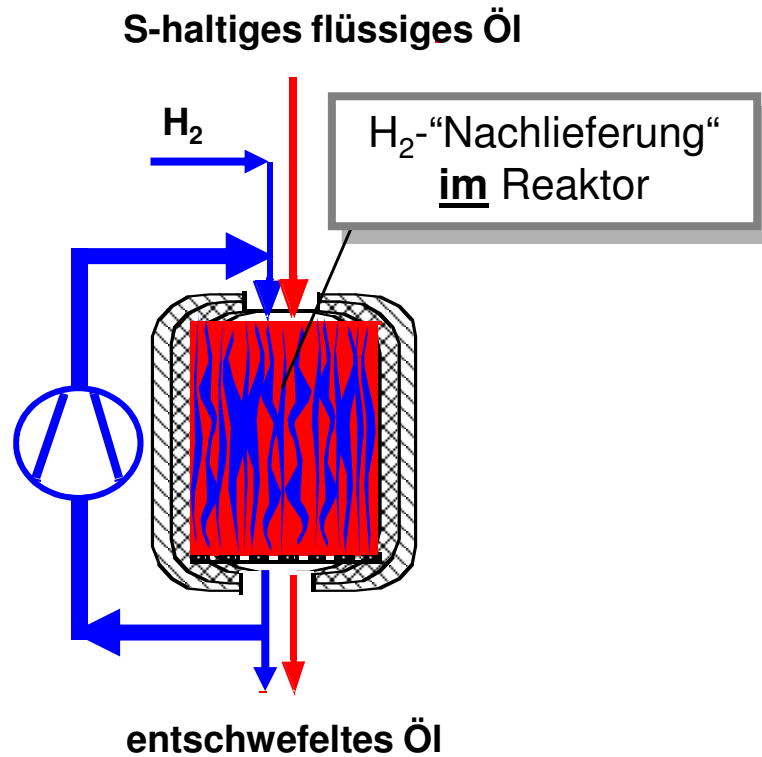
### Herausforderungen:

- bessere Katalysatoren
- **neue Reaktorkonzepte**
- alternative Prozesse: Adsorption, Extraktion

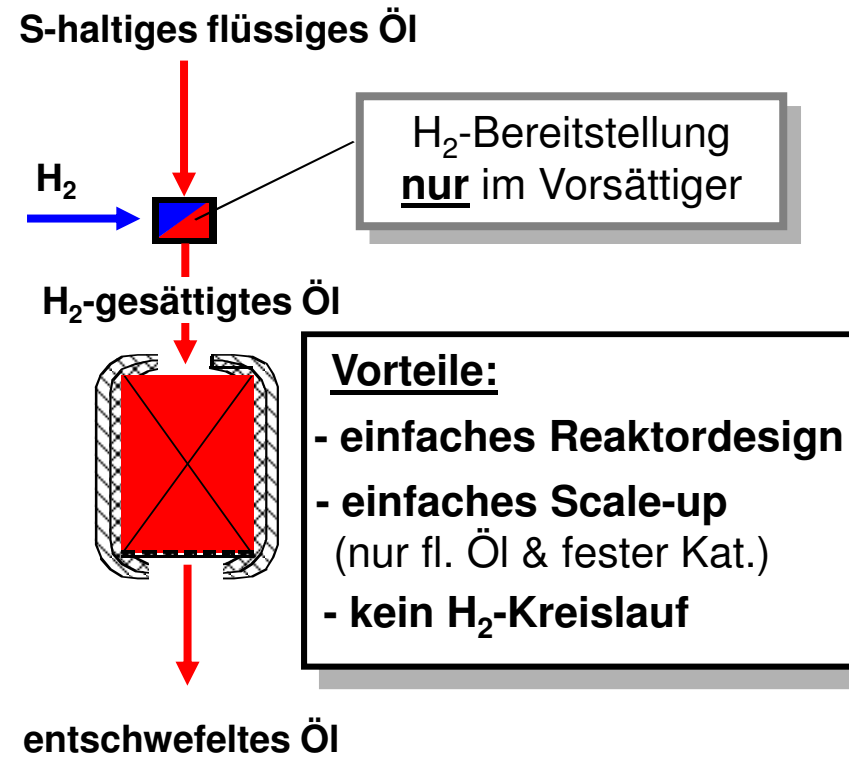


# Tiefentschwefelung: Prozessintensivierung durch Einsatz eines Vorsättigers

## konventioneller Rieselbettreaktor

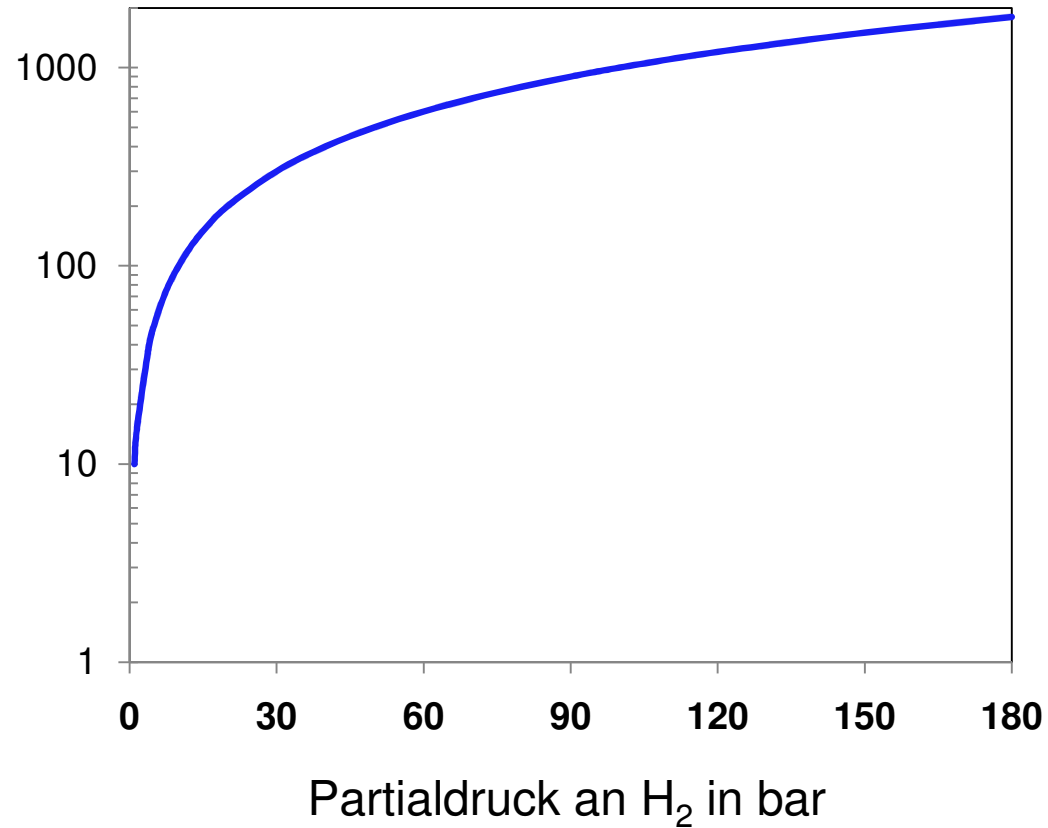


## alternatives Konzept: Prozessintensivierung durch Zweiphasenreaktor mit Vorsättiger



# Tiefentschwefelung: Prozessintensivierung durch Einsatz eines Vorsättigers

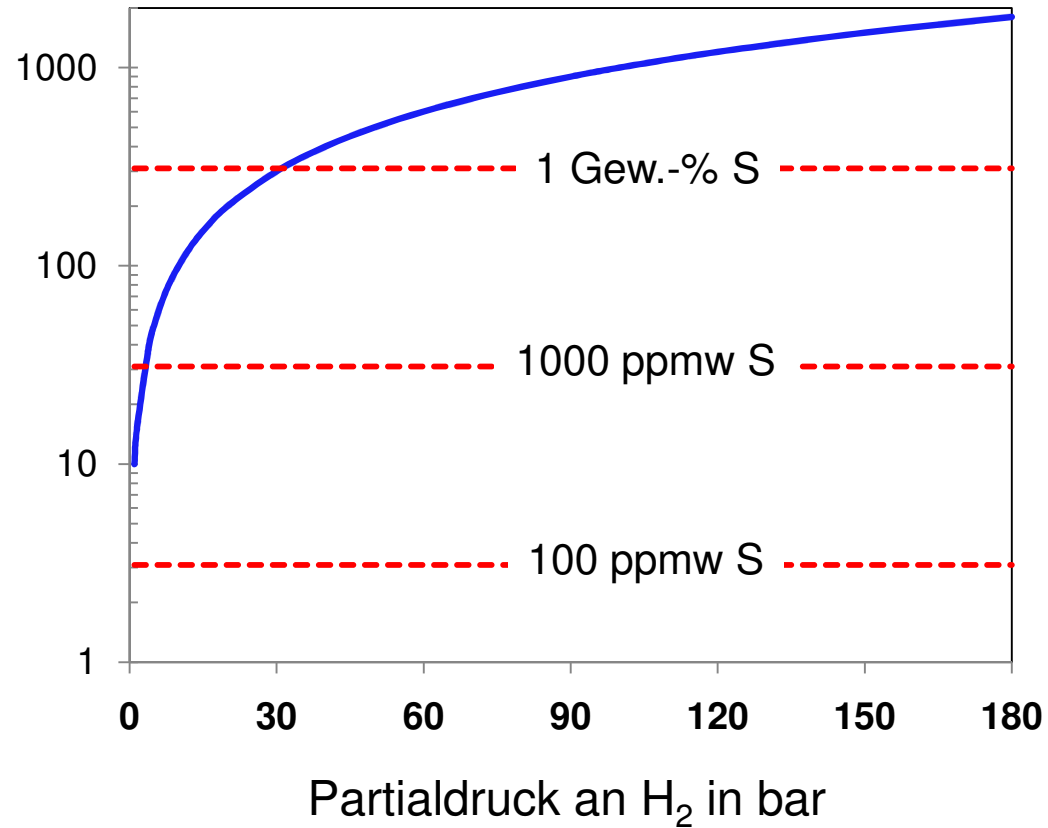
Menge an  $H_2$   
in mol je t Öl



# Tiefentschwefelung: Prozessintensivierung durch Einsatz eines Vorsättigers

Menge an  $H_2$   
in mol je t Öl

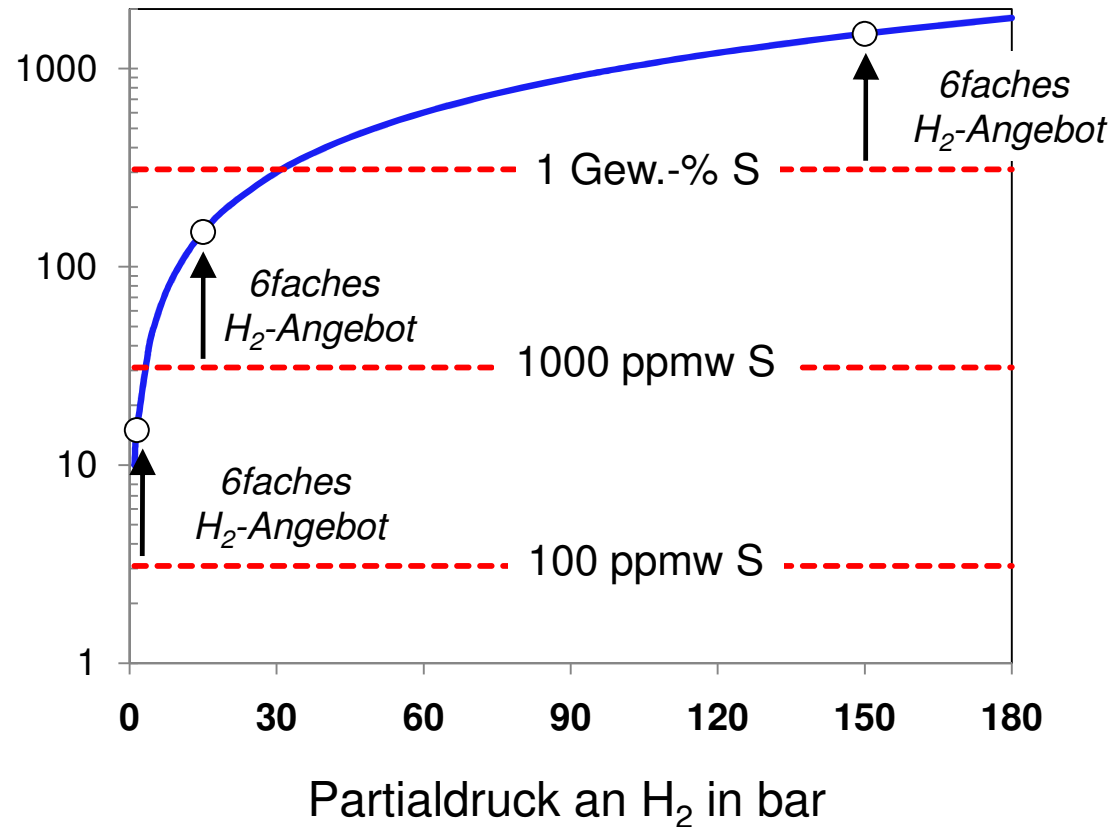
Menge an S  
in mol je t Öl



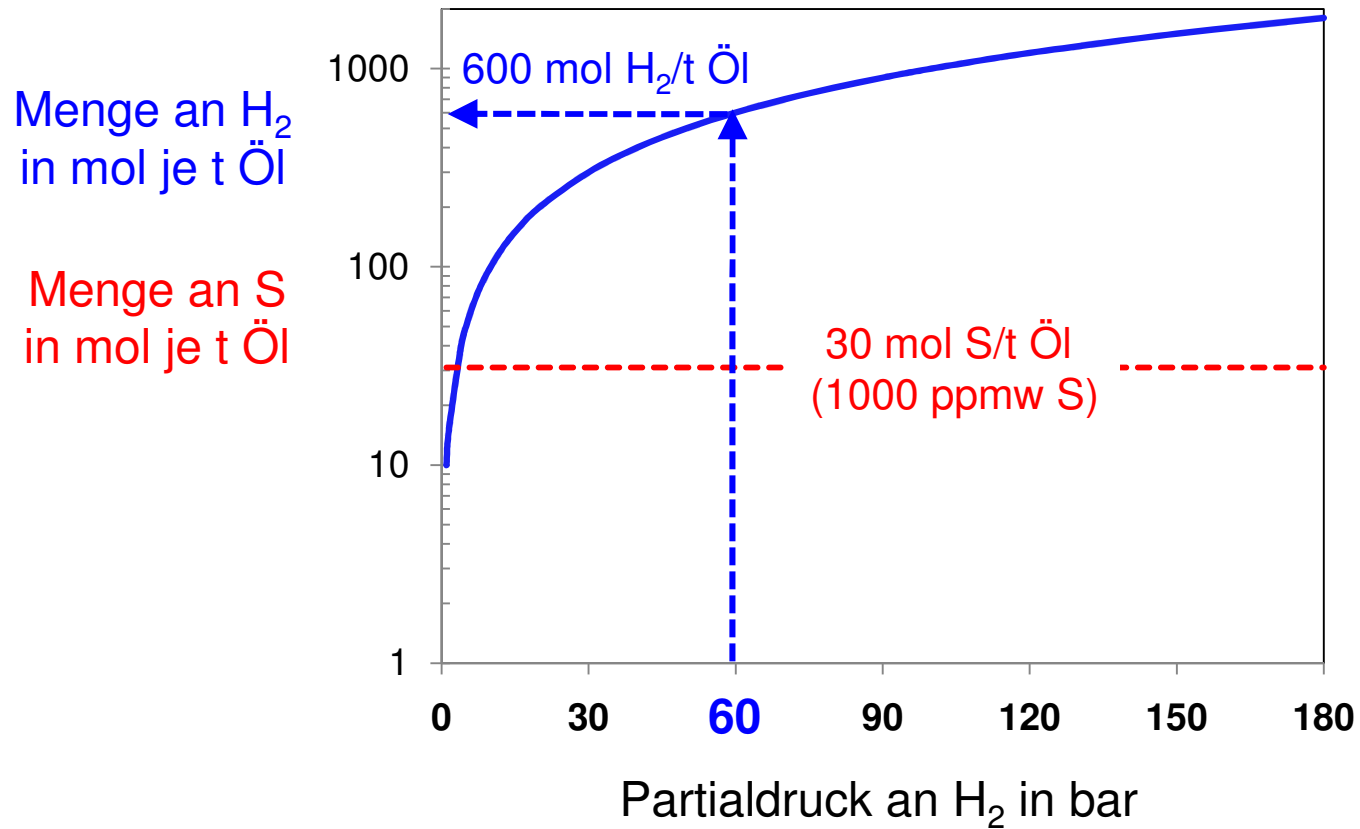
# Tiefentschwefelung: Prozessintensivierung durch Einsatz eines Vorsättigers

Menge an  $H_2$   
in mol je t Öl

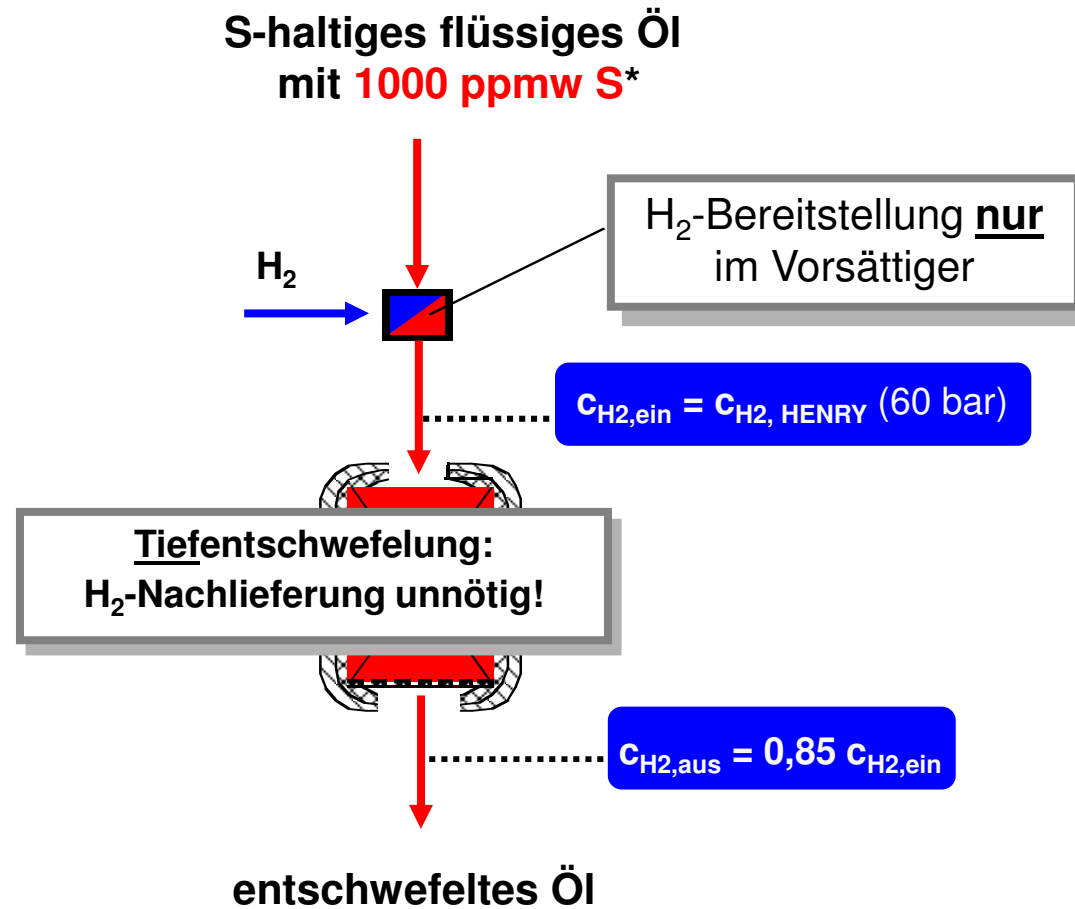
Menge an S  
in mol je t Öl



# Tiefentschwefelung: Prozessintensivierung durch Einsatz eines Vorsättigers



# Tiefentschwefelung: Prozessintensivierung durch Einsatz eines Vorsättigers

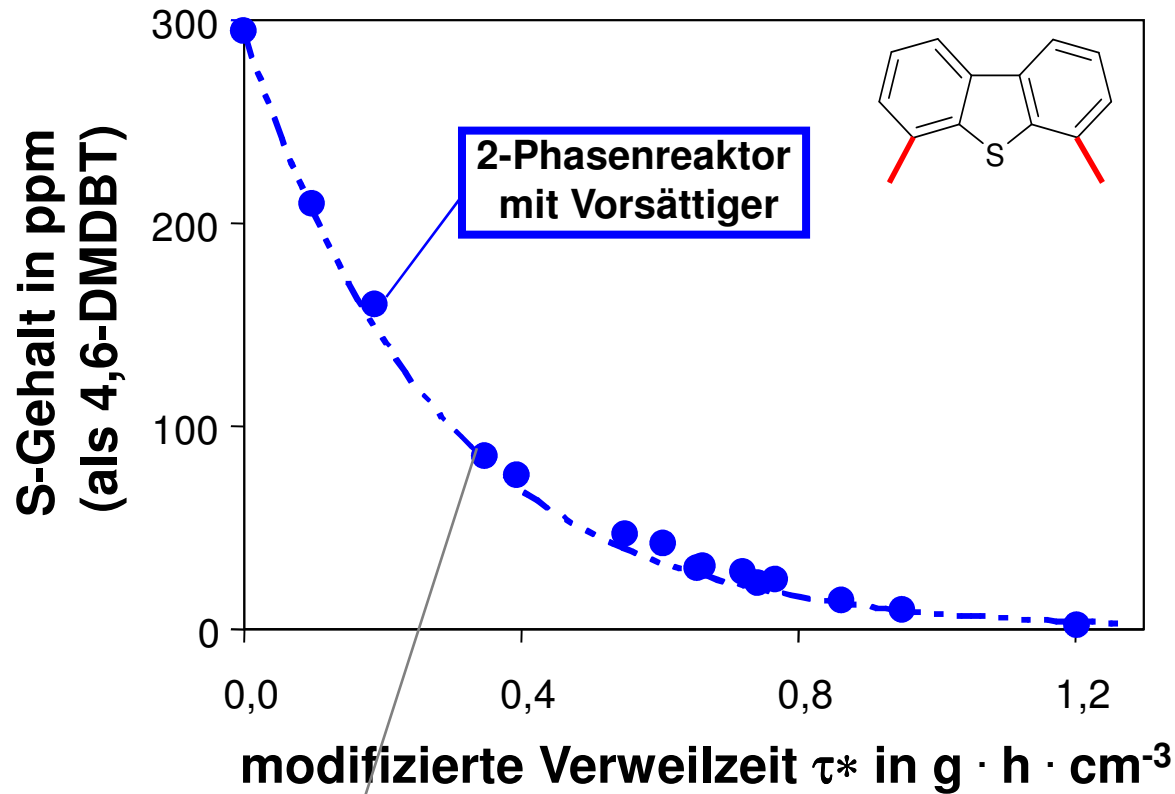


\* oleinfreies vorhydriertes Öl, 3 mol H<sub>2</sub> je mol S





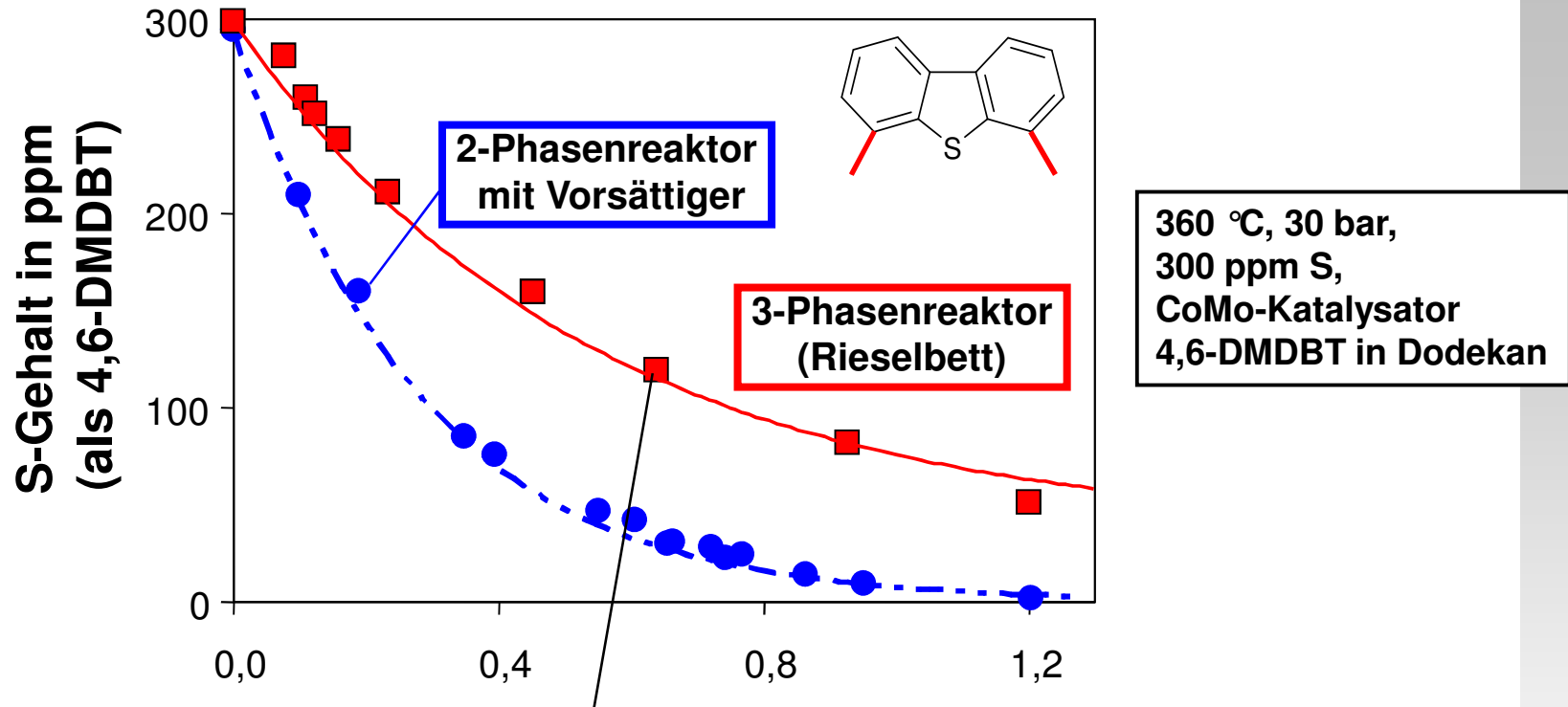
# HDS Modellöl: Vergleich Rieselbettreaktor und Vorsättigerreaktor



keine Stofftransportwiderstände,  
d.h. max. Reaktionsrate wird erreicht.

\*  $m_{\text{Kat}}/\text{Volumenstrom Öl}$

# HDS Modellöl: Vergleich Rieselbettreaktor und Vorsättigerreaktor



Reaktionsrate im **Rieselbett** niedriger (G/Fl.-Verteilung, unvollständ. Benetzung, Totzonen..)

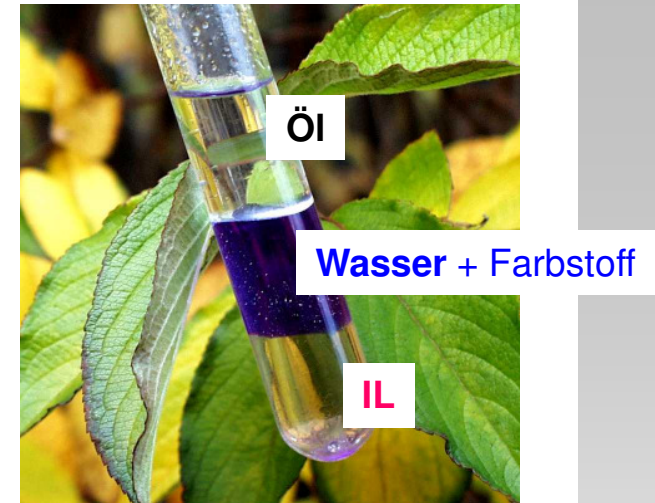
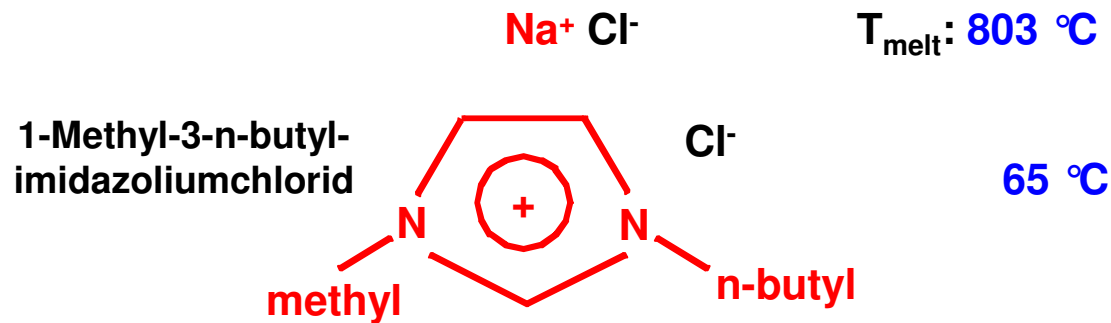
Vergleich zeigt den Vorteil der **Vorsättigertechnik**:

- 1) **maximale Reaktionsrate**
- 2) **einfaches Scale-up** (nur Flüssigkeit im Festbett).

- Bedeutung von Wasserstoff in der industriellen Chemie, insbesondere in der Raffinerie und Petrochemie
- Entschwefelung von Mineralölfractionen (Beispiel zur Kinetik und Reaktionstechnik der Hydrierung)
- **Verbesserung der Selektivität von Hydrierungen (Beispiel aus der Forschung & Entwicklung)**

# Ionische Fluide (Ionic Liquids, ILs)

*ILs sind Salze mit einem Schmelzpunkt < 100 °C.*



## chemisch interessant:

ILs bestehen im Gegensatz zu organischen Lösungsmitteln nur aus Ionen.

## verfahrenstechnisch interessant:

ILs sind flüssig, aber (praktisch) **nicht flüchtig** und (einige) ILs sind unlöslich in Öl und Wasser

## Katalyse

Extraktion

Elektrochemie

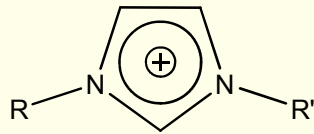
Sensorik

Azeotropdestillation

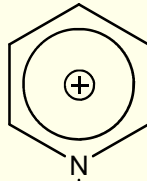
Membrantechnik

# Typische ionische Fluide (in unserem Arbeitskreis)

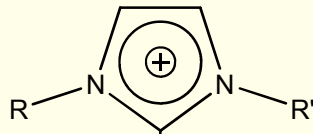
## Kationen



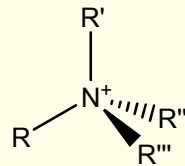
1, 3-Dialkylimidazolium



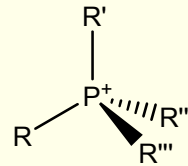
N-alkylpyridinium



1, 2, 3-Trialkylimidazolium

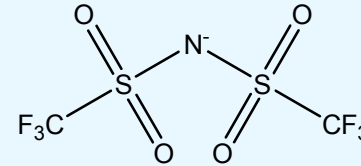


Tetraalkylammonium

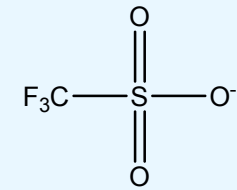


Tetraalkylphosphonium

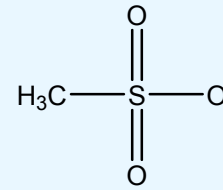
## Anionen



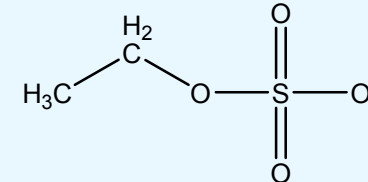
bis(trifluoromethylsulfonyl)imide  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$



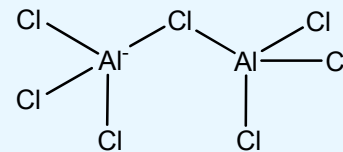
triflate  $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$



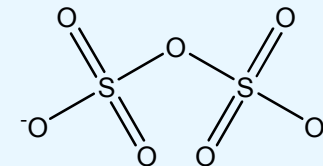
methylsulfonate  $[\text{MeSO}_3]^-$



ethylsulfate  $[\text{EtSO}_4]^-$



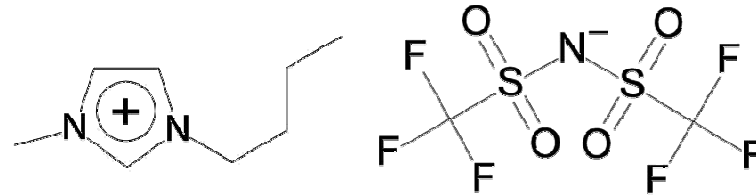
heptachlorodialuminate  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$



disulfate  $[\text{S}_2\text{O}_7]^-$

# Wie lange dauert es, um 1 % Massenverlust an [BMIM][NTF<sub>2</sub>] durch Verdunstung bei 30 °C zu erzielen?

10 cm



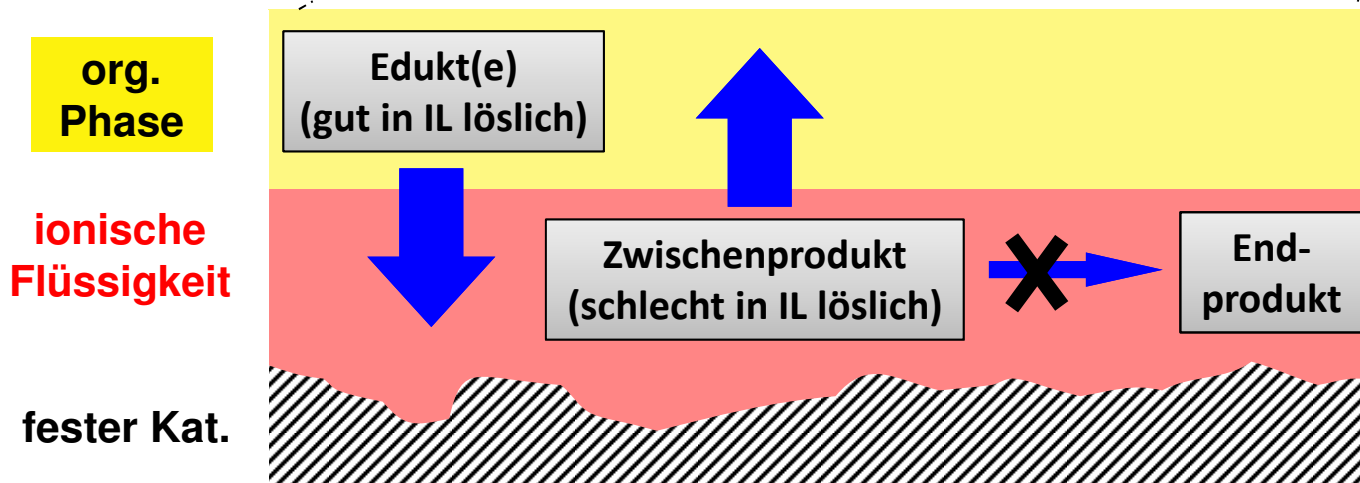
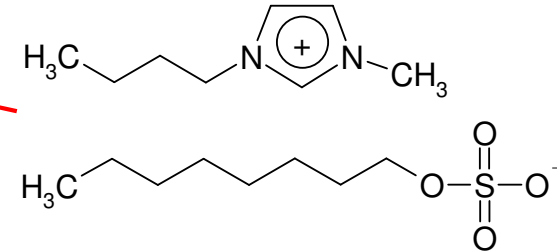
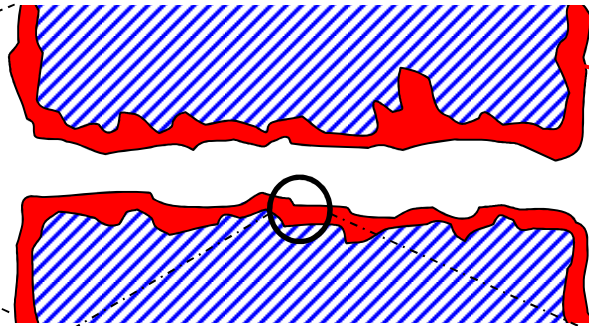
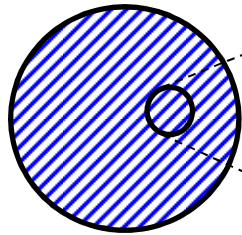
## Hinweise zum besseren „Raten“:

- Nach unseren Messungen ist [BMIM][NTF<sub>2</sub>] die bisher “leichtflüchtigste“ IL.
- Bei **Wasser** (und trockener Luft) würde es etwa einen **halben Tag** dauern.



# SCILL-Konzept: Beschichtung der inneren Katalysatoroberfläche mit ILs

poröses  
Kat.-Partikel



Kernchen, U, Etzold, B., Korth, W., Jess, A., Chem. Eng. Technol. 30 (2007), 985 - 994.  
 Kernchen, U., Dissertation, Uni. Bayreuth, 2008.

# Beschichtung des Ni-Katalysators mit der ion. Flüssigkeit

Ni-Kat. G33 RS  
(Süd-Chemie)

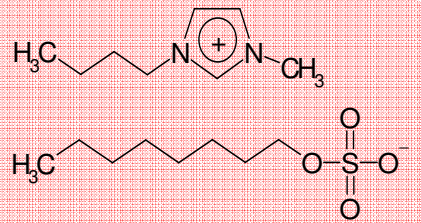


## Beschichtung durch ion. Fluid (IL)

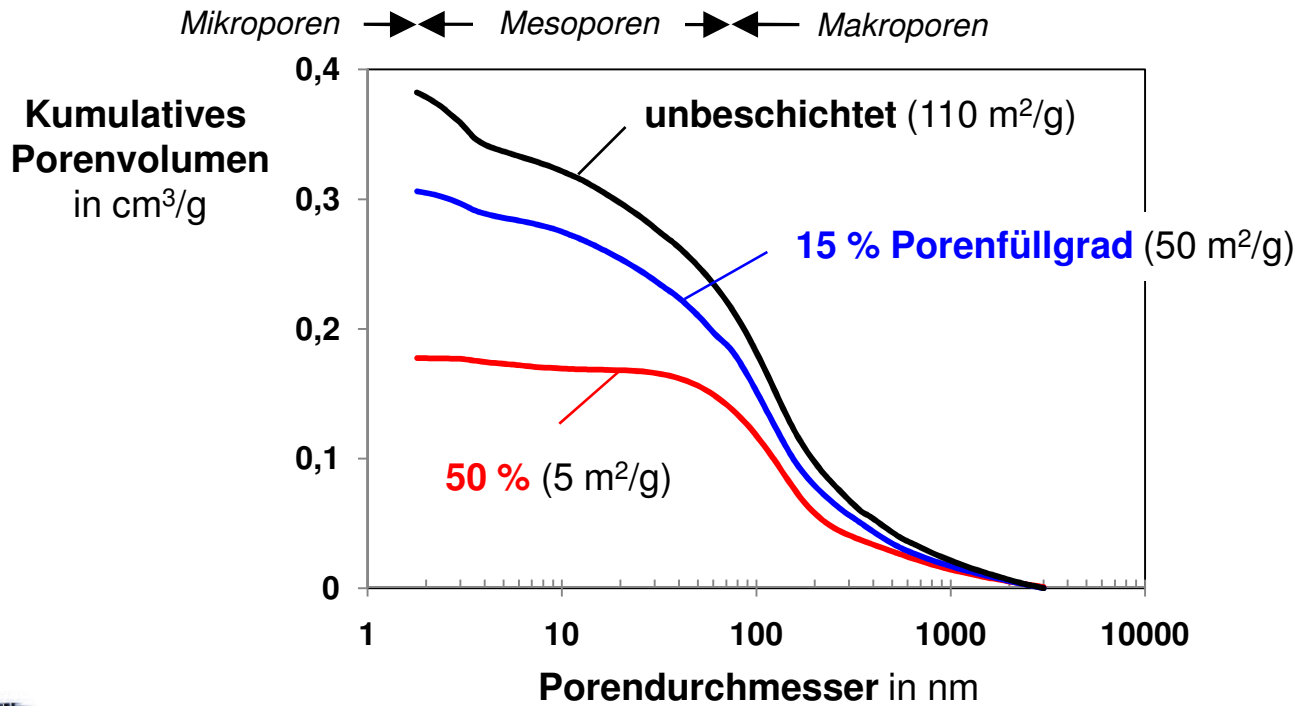
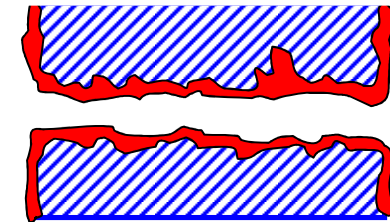
CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + IL, Abdampfen (Unterdruck)

+

1-Butyl-  
3-Methyl-  
imidazolium-  
octylsulfat

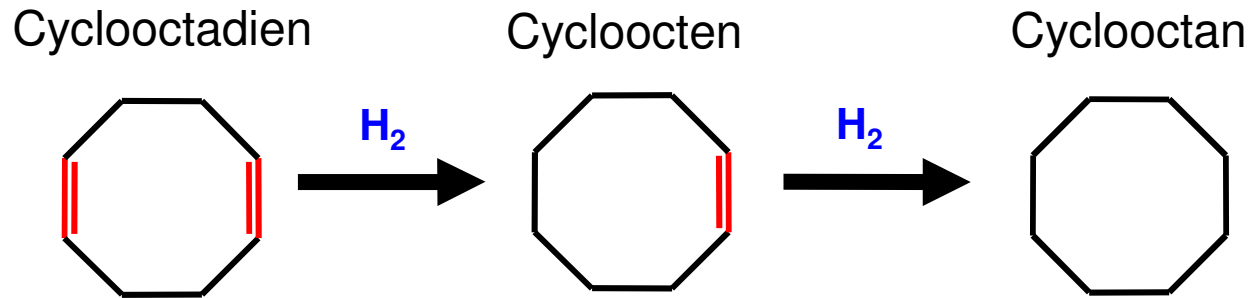


beschichteter  
Katalysator





# Modellreaktion: Hydrierung von Cyclooctadien



sinkende Löslichkeit in  
der IL ([BMIM][OcSO<sub>4</sub>])

$$K_{\text{nernst}} = \frac{C_{i, \text{IL}}}{C_{i, \text{Dodecan}}} = \begin{matrix} 0,4 & & 0,3 & & 0,2 \end{matrix}$$

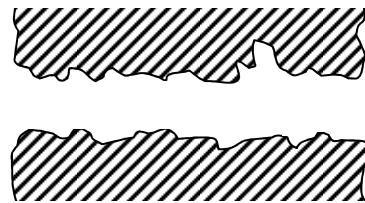
Autoklav  
50 °C, 5 - 50 bar H<sub>2</sub>  
0,2 % COD in Dodekan



Kooperation & Patent mit



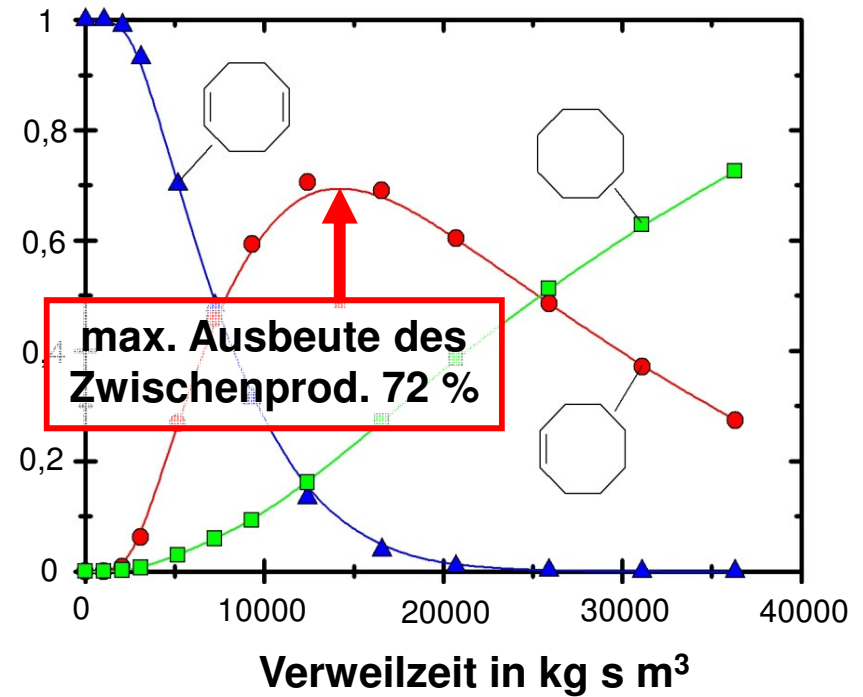
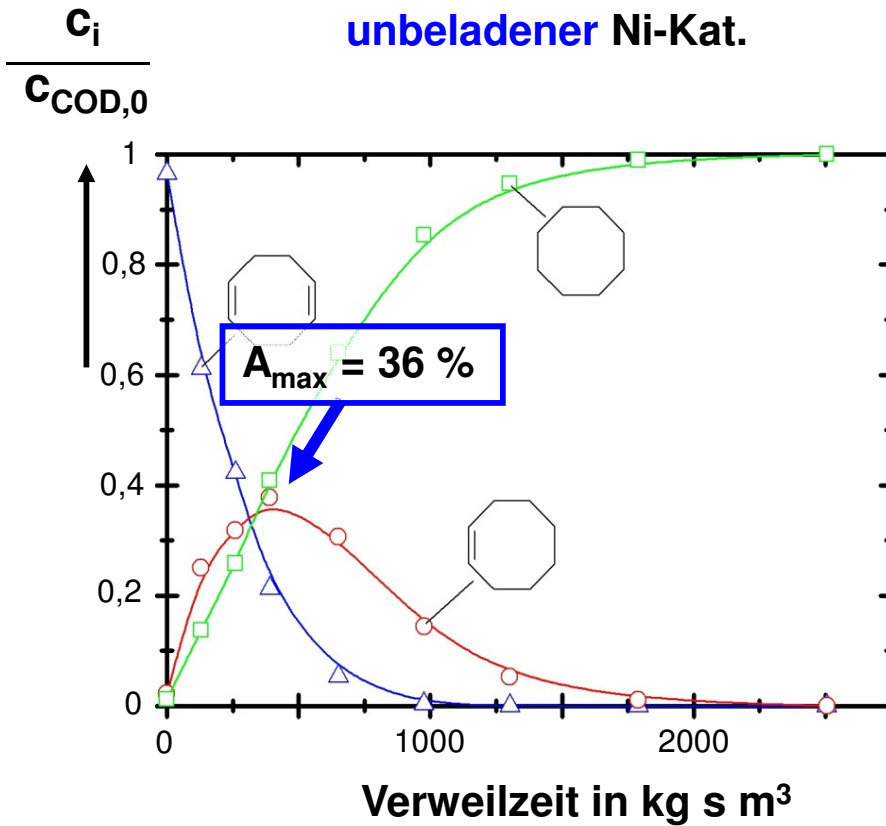
# Einfluss der IL-Beladung ([BMIM][OcSO<sub>4</sub>]) auf die Selektivität



unbeladener Ni-Kat.

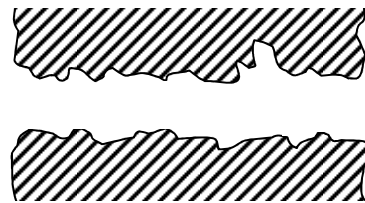


IL-beladener Ni-Kat. (15 % Porenfüllgrad)



35 μm, 50 °C, p(H<sub>2</sub>) = 50 bar

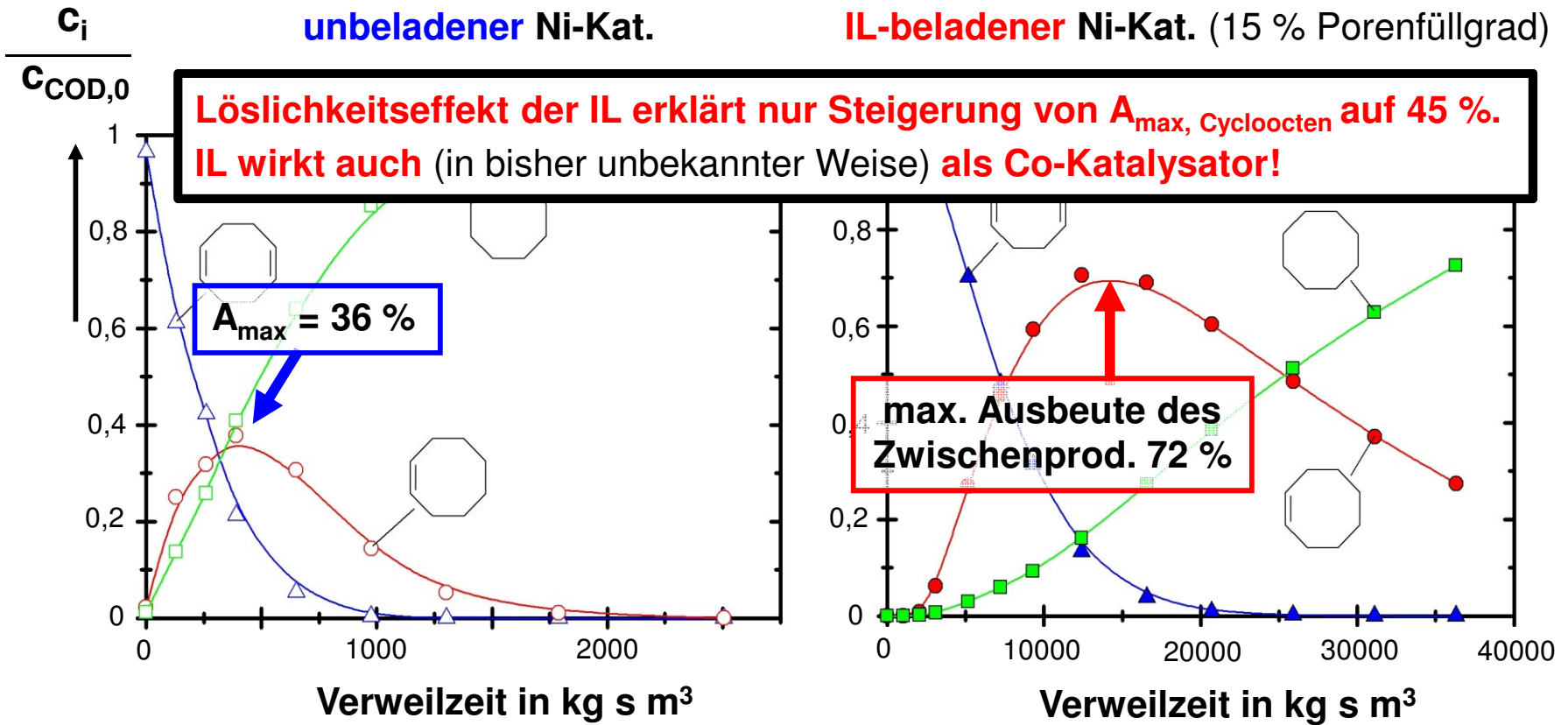
# Einfluss der IL-Beladung ([BMIM][OcSO<sub>4</sub>]) auf die Selektivität



unbeladener Ni-Kat.

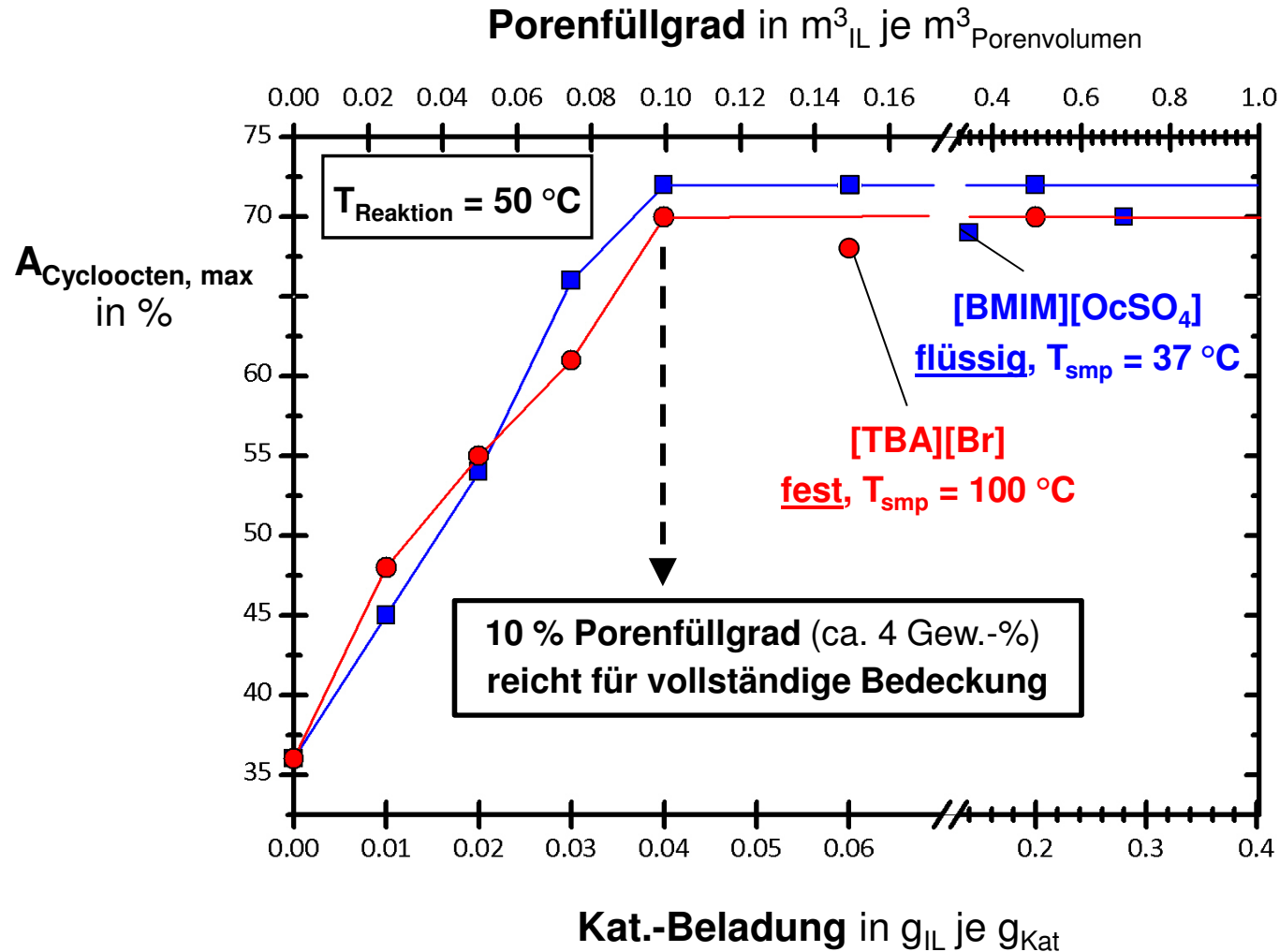


IL-beladener Ni-Kat. (15 % Porenfüllgrad)



35  $\mu m$ , 50 °C,  $p(H_2) = 50\ bar$

# Einfluss des Porenfüllgrades auf die maximale Ausbeute an COE



$d_p = 25 - 45\ \mu m$ ,  $c_{Kat} = 0,9 - 2,6\ kg\ m^{-3}$   
 $c_{COD,0} = 8\ mol\ m^{-3}$ ,  $p(H_2) = 50\ bar$

# Einfluss der IL auf den SCILL-Effekt (50 bar, 50 °C, Füllgrad 15 %, $d_p = 35 \mu\text{m}$ )

Ionische Flüssigkeit	$K_{N,COE}/K_{N,COD}$	$A_{\text{Cycloocten,max}}$ in %	$r_{\text{COD}}/r_{\text{COD, IL-frei}}$ in % ( $U_{\text{COD}} = 0,25$ )	Aggregatzustand der IL bei $T_{\text{Reaktion}} = 50 \text{ °C}$
IL-freier Ni-Kat	-	36	100 % (gesetzt*)	-
[BMIM][OcSO <sub>4</sub> ]	0,84	72	8 %	flüssig ( $T_{\text{Smp}} = 37 \text{ °C}$ )
[BMIM][MeSO <sub>4</sub> ] <sup>1</sup>	0,70	68	16 %	flüssig ( $T_{\text{Smp}} = 13 \text{ °C}$ )
[TBA][Br] <sup>2</sup>	unbekannt	68	2 %	fest ( $T_{\text{Smp}} = 100 \text{ °C}$ )
[TBA][BF <sub>4</sub> ] <sup>3</sup>	unbekannt	58	17 %	fest ( $T_{\text{Smp}} = 160 \text{ °C}$ )

\*  $15 \cdot 10^3 \text{ mol kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$

<sup>1</sup> 1-Butyl-3-Methylimidazoliummethylsulfat; <sup>2</sup> Tetra-n-Butylammoniumbromid; <sup>3</sup> Tetra-n-Butylammoniumtetrafluoroborat

# Weitere Beispiele *SCILL* ([BMIM][O<sub>c</sub>SO<sub>4</sub>]): max. Ausbeuten Zwischenprodukt

Ein kleiner Wert von  $K_{Nernst}$  vom Zwischenprodukt (relativ zum Edukt) bevorzugt die Bildung des Zwischenproduktes!

	max. Ausbeuten Zwischenprodukt*	
	ohne IL	mit IL (15% Füllgrad)
<p>1-Octin (<math>K_{Nernst} = 0,6</math>) <math>\xrightarrow{I_2}</math> 1-Octen (0,4) <math>\xrightarrow{H_2}</math> Octan</p>	50 %	65 %
<p>Naphthalin (0,8) <math>\xrightarrow{H_2}</math> Tetralin (0,4) <math>\xrightarrow{H_2}</math> cis-Decalin trans-Decalin</p>	25 %	40 %
<p>Zimtalkohol (91)</p> <p>Zimtaldehyd (10) <math>\xrightarrow{H_2}</math> Hydrozimtalkohol</p> <p>Hydrozimtaldehyd (5) <math>\xrightarrow{H_2}</math> Hydrozimtalkohol</p>	1,8 %	0,8 %
<p>Citral <math>\xrightarrow{H_2}</math> Citronellal <math>\xrightarrow{H_2}</math> Dihydrocitronellal</p> <p>IL: [BMPL] [DCA] Claus et al. Green Chem. 11 (2009), 716.</p>	36 %	99 %

\* Octin + Zimtaldehyd: NiSAT G33-RS (SüdChemie)  
 Naphthalin: Ru K-0401 (Heraeus)  
 Citral: Pd (in-house)

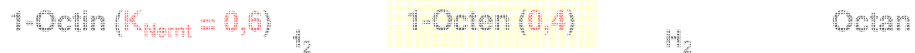
# Weitere Beispiele SCILL ([BMIM][OcSO<sub>4</sub>]): max. Ausbeuten Zwischenprodukt

Ein kleiner Wert von  $K_{Nernst}$  vom Zwischenprodukt (relativ zum Edukt) bevorzugt die Bildung des Zwischenproduktes!

max. Ausbeuten Zwischenprodukt\*

ohne IL

mit IL (15% Füllgrad)



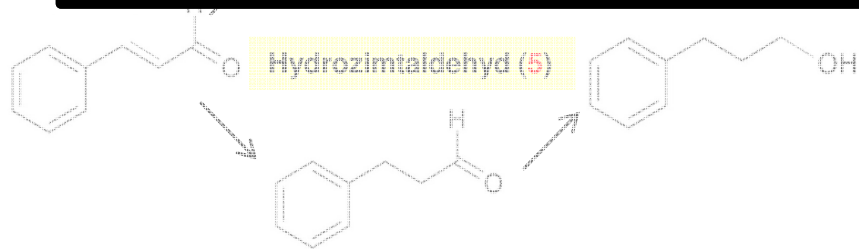
50 %

65 %

**SCILL-Konzept** nutzt den Löslichkeitseffekt der IL und die IL als Co-Kat.

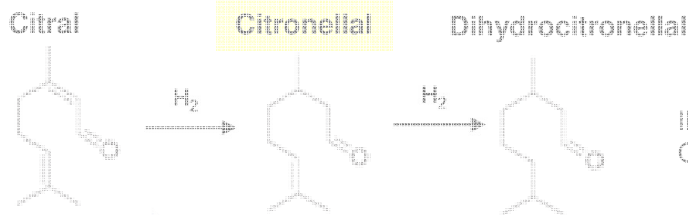
**Ausblick:**

- SCILL-Kat. wird z. Z. in kommerzieller Anlage erfolgreich getestet (Süd-Chemie)
- weitere chem. Untersuchungen und verfahrenstechn. Untersuchungen (*therm. Stabilität, Verdunstung der IL*) werden derzeit durchgeführt!



70 %

76 %



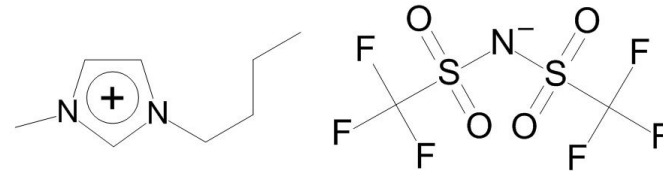
IL: [BMPL] [DCA] Claus et al. Green Chem. 11 (2009), 716.

36 %

99 %

# Wie lange dauert es, um 1 % Massenverlust an [BMIM][NTF<sub>2</sub>] durch Verdunstung bei 30 °C zu erzielen?

10 cm



## Zeit für 1 % Massenverlust:

270 °C: 50 Tage

200 °C: 12 Jahre

100 °C: 100.000 Jahre

**30 °C: 2 Mrd. Jahre (!)**





**Vielen Dank für die Aufmerksamkeit!**

