



TU Clausthal
Institut für Chemische Verfahrenstechnik

Abschlussbericht zum Projekt
„Hydrierung von D-Glucose zu D-Sorbitol an Monolithkatalysatoren“
im Rahmen der Max-Buchner-Forschungstiftung, MBFSt.-Kennziffer 2719

Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek
Institut für Chemische Verfahrenstechnik, TU Clausthal,
Leibnizstraße 17, 38678 Clausthal-Zellerfeld

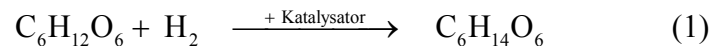
Bearbeiter: Dipl.-Ing. Christian Eisenbeis

Förderzeitraum: 01.07.2007 bis 30.04.2009

Juli 2009

Einleitung

Der Zuckeralkohol Sorbitol wird durch die heterogen katalysierte Hydrierung von Glucose (Gleichung 1) mit einer weltweiten Produktionskapazität von ca. 1 Mt/a erhalten.



Sorbitol wird in Nahrungsmitteln als Zuckeraustauschstoff für kalorienarme Süßstoffe, vor allem in Diabetikerprodukten, sowie in kosmetischen und pharmazeutischen Produkten als Feuchthaltemittel und Weichmachern eingesetzt. Rund ein Viertel der weltweiten Produktionsmenge wird zur Herstellung von L-Ascorbinsäure (Vitamin C) verwendet [1,2]. Die Glucosehydrierung wird überwiegend in diskontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktoren mit suspendierten Pulverkatalysatoren durchgeführt. Die Reaktion findet zwischen 100 °C und 140 °C bei Drücken von 40 bar bis 180 bar statt. Der Einsatz von kontinuierlich betriebenen Rieselbettreaktoren in der Industrie ist weniger verbreitet. Häufig werden Raney-Nickel-Katalysatoren auf Grund des geringen Preises und der hohen Sorbitolselektivität verwendet. Nachteil nickelbasierter Katalysatoren ist ein starkes Leaching und eine damit verbundene Katalysatordeaktivierung. Wegen der Verwendung von Sorbitol in Lebensmitteln, Kosmetika und pharmazeutischen Produkten muss das gelöste Nickel zusätzlich durch einen Ionenaustausch entfernt werden [2].

Neben Nickel zeigen vor allem Rutheniumträgerkatalysatoren gute katalytische Eigenschaften bei der Glucosehydrierung. Obwohl Rutheniumkatalysatoren deutlich teurer als Nickel sind, weisen sie kein Leaching und eine deutlich höhere massenspezifische Aktivität auf [1, 3]. Der Einsatz von Rutheniumkatalysatoren in Suspensionsrührkesselreaktoren könnte sich jedoch schwierig gestalten, da sich auf Grund der verglichen mit Raney-Nickel geringeren Dichte die Absetzzeit des Katalysators erhöht und deshalb höhere Anforderungen an die Filtrationskapazität mit zusätzlichen Kosten auftreten [4]. Ein weiterer Nachteil von suspendierten Pulverkatalysatoren in Rührkesselreaktoren sind Stofftransportwiderstände, die insbesondere bei hohen Temperaturen und hohen Glucosekonzentrationen auftreten [5].

Eine interessante Alternative zu den bisher technisch eingesetzten Reaktorkonzepten sind Reaktoren mit strukturierten Katalysatoren wie zum Beispiel Monolithkatalysatoren. Bei diesen Katalysatoren wird das katalytisch aktive Material in einer dünnen Schicht auf einem wabenförmigen Träger fixiert. Diese Strukturen bieten hohe spezifische Oberflächen und sehr gute Stofftransporteigenschaften, besonders im Strömungsregime der Taylor- oder Kolbenströmung, bei sehr geringen Druckverlusten. Es ist nun vorstellbar, einen bestehenden Rührkesselreaktor mit einem Monolithkatalysator nachzurüsten, indem Wasserstoff und Glucoselösung in einem äußeren Kreislauf durch den Monolithen geführt werden [6].

Ziel des Forschungsvorhabens ist es, die Hydrierung von Glucose an Monolithkatalysatoren in einem Schlaufenreaktor zu untersuchen. In der vorhandenen Versuchsanlage ist es möglich, die Monolithkatalysatoren in einem Rohrreaktor bei Rückführung von Gas und Flüssigkeit einzusetzen. Durch die unabhängige Einstellung von rückgeführter Gas- und Flüssigkeitsmenge kann die bevorzugte Taylorströmung eingestellt werden. Für die experimentellen Untersuchungen sind Ru-Al₂O₃-Katalysatoren hergestellt worden, die einerseits als Pulver und andererseits als dünne Schicht auf einem Wabenträger vorliegen. Für vergleichende Versuche zwischen Pulver- und Monolithkatalysatoren ist bei der Katalysatorpräparation besonders darauf geachtet worden, Katalysatoren mit sehr ähnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften herzustellen.

Katalysatorpräparation

Für die Hydrierung von Glucose zu Sorbitol wurden Katalysatoren mit 8 Gew.% Ruthenium auf Aluminiumoxid hergestellt. In Abbildung 1 ist das Vorgehen bei der Katalysatorherstellung dargestellt, das sich an eine Methode zur Herstellung von Co-Al₂O₃-Katalysatoren anlehnt [7].

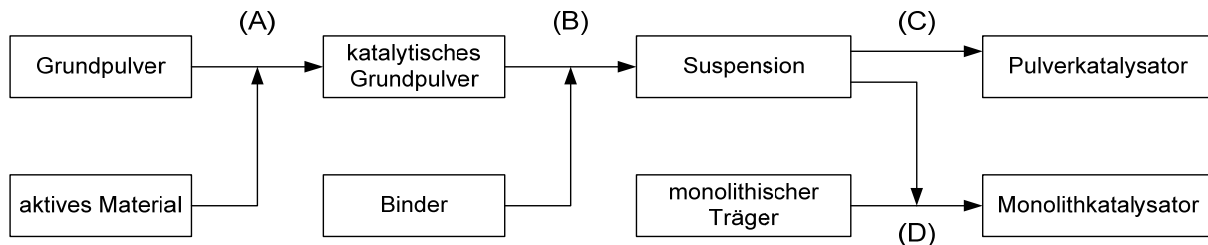


Abbildung 1: Übersicht zur Herstellung von Monolith- und Pulverkatalysatoren

Im ersten Schritt (A) wird ein katalytisches Grundpulver hergestellt, indem Aluminiumoxid (γ -Al₂O₃, 5 μ m, Puralox UF 5/230, Sasol) in einer wässrigen Rutheniumnitrosylnitratlösung suspendiert wird. Diese Suspension wird bei 90 °C getrocknet und anschließend bei 350 °C für 4 h (Heizrate: 2 K/min) unter Luft kalziniert. Aus diesem katalytischen Grundpulver wird unter Zugabe eines kolloidalen Aluminiumoxidbinders und von Wasser wiederum eine Suspension (B) erzeugt, die mit Salpetersäure auf den pH-Wert 5 eingestellt wird. Monolithstücke aus Cordierit mit einer Zelldichte von 400 cpsi dienen als Träger und werden durch Tauchvorgänge beladen (D). Der so beschichtete Monolith wird bei 90 °C getrocknet und mit einer Heizrate von 2 K/min auf 350°C aufgeheizt und für 4 h bei dieser Temperatur kalziniert. Um die gewünschte Beladung zu erreichen, wird dieser Schritt mehrmals wiederholt. Der Pulverkatalysator wird ebenfalls aus der Suspension durch Trocknung bei 90 °C mit anschließender Kalzinierung bei 350 °C für 4 h (Heizrate 2 K/min) gewonnen (C). Um die mechanische Stabilität insbesondere der Pulverkatalysatoren zu verbessern, wurden die Katalysatoren in einem zusätzlichen Schritt für 16 h bei 600 °C nachkalziniert.

Während der Herstellung sind Messungen des Zetapotentials des katalytischen Grundpulvers und des Monolithträgers durchgeführt worden, um einen geeigneten pH-Wert für die Beschichtungsvorgänge zu bestimmen. Bei einem pH Wert von 5 war die Differenz des Zetapotentials zwischen dem Monolithträger und dem katalytischen Grundpulver maximal, so dass bei diesem Wert eine gute Adhäsion zwischen beiden Materialien zu erwarten ist. Die auf den Monolithen aufgebrauchte Katalysatormenge wurde gravimetrisch bestimmt und die daraus resultierende Schichtdicke wurde mit Hilfe von REM-Aufnahmen kontrolliert. Über den Kanalquerschnitt bildet sich eine Katalysatorschicht aus, die in den Ecken etwa dreimal dicker als an den ebenen Wänden ist. Die fertigen Pulver- und Monolithkatalysatoren wurden mit verschiedenen physikalischen und chemischen Methoden charakterisiert.

XRD-Messungen zeigen, dass Rutheniumoxid, γ -Al₂O₃ und der eingesetzte Aluminiumoxidbinder im fertigen Katalysator vorhanden sind. Die Porengrößenverteilung und die BET-Oberfläche sind jeweils mit Hilfe von Stickstoffadsorptionsmessungen bestimmt worden. Da der Washcoat nicht getrennt vom unporösen Grundmaterial vermessen werden kann, müssen die Eigenschaften des Washcoats berechnet werden [7]. In Abbildung 2 (a) ist die Porenradienverteilung dargestellt und in Tabelle 1 sind BET-Oberfläche und Porenvolumen aufgeführt.

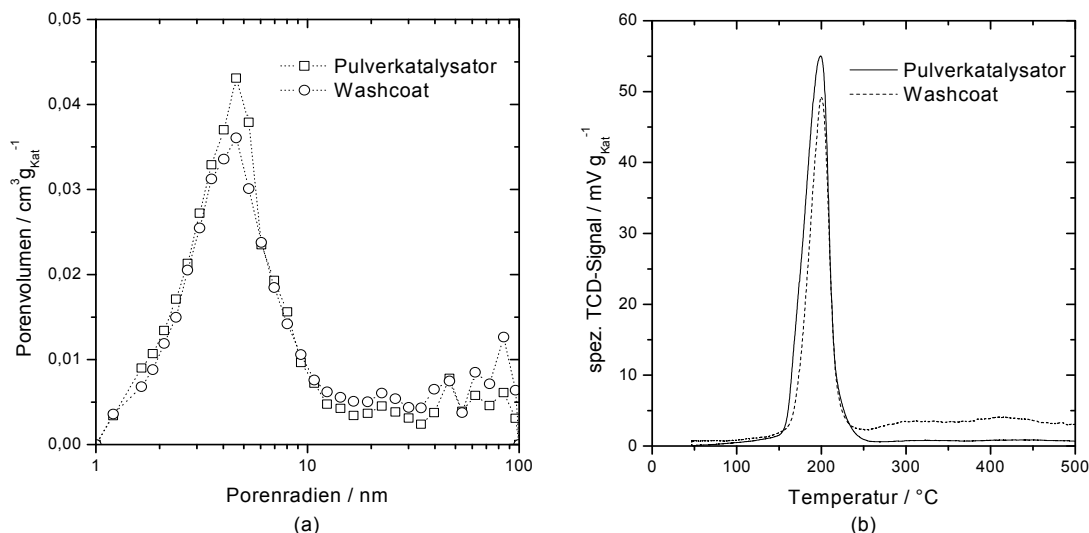


Abbildung 2: Porenradienverteilung und TPR-Verläufe des Pulver- und Monolithkatalysators

Die BET-Oberfläche des Washcoats ist etwas geringer als die Oberfläche des Pulverkatalysators, während das Porenvolumen in beiden Geometrien nahezu übereinstimmt. Die Porenradienverteilung des Washcoats und des Pulverkatalysators in Abbildung 2 (a) sind ebenfalls sehr ähnlich.

Tabelle 1: Eigenschaften des Pulver- und Monolithkatalysators

	BET-Oberfläche / m^2g^{-1}	Porenvolumen / cm^3g^{-1}	Metalloberfläche / $\text{m}_{\text{Ru}}^2\text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$	Dispersion / %	Mittlere Metallpartikelgröße / nm
Pulverkatalysator	181	0.406	3.23 ± 0.11	11.2 ± 0.4	11.9 ± 0.4
Washcoat	169	0.394	3.32 ± 0.07	11.5 ± 0.2	11.5 ± 0.2

TPR-Messungen (Temperatur Programmierete Reduktion) sind zur Identifizierung der verschiedenen möglichen Phasen der aktiven Komponente durchgeführt worden. Dazu wurden Proben nach einer Vorbehandlung unter Helium (20 Nml/min, 30 min bei 120 °C) von 50 °C bis 500 °C mit einer Heizrate von 10 K/min unter 10 % H₂ in Argon aufgeheizt. Abbildung 2 (b) zeigt die TPR-Profile für den Monolith- und Pulverkatalysator, die gut übereinstimmen. Der beobachtete Peak wird durch die Reduktion von RuO₂ zu Ru verursacht. Für die Bestimmung der aktiven Metalloberfläche und der Metalldispersion wurden zusätzlich H₂-Chemisorptionsmessungen durchgeführt. Dabei wurden die Proben mit 10 % H₂ in Argon für 60 min bei 200 °C reduziert und nach Abkühlung auf 50 °C unter Argon mit 10 % H₂ in Argon beladen. Die aktive Metalloberfläche, die Dispersion und die mittlere Metallpartikelgröße sind in Tabelle 1 angegeben. Auch diese Ergebnisse zeigen, dass die Eigenschaften von Monolith- und Pulverkatalysator gut übereinstimmen.

Glucosehydrierung an Monolith- und Pulverkatalysatoren

Versuche zur Hydrierung von Glucose zu Sorbitol wurden an Pulver- und Monolithkatalysatoren durchgeführt. Dazu wurde ein Versuchsaufbau verwendet, der einen Rührkesselreaktor mit einem Rohrreaktor kombiniert. Der Rohrreaktor ist als Schlaufenreaktor angeordnet (Abbildung 3).

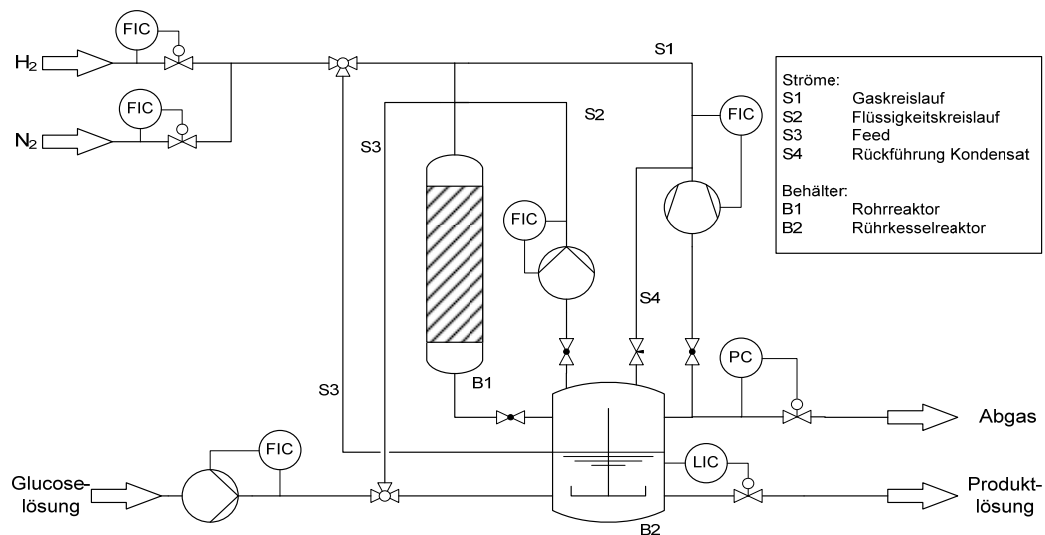


Abbildung 3: Fließbild der Versuchsanlage

Die aus den gemessenen Konzentrations-Zeit-Verläufen berechneten und auf die Katalysatormasse bezogenen Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Ergebnisse für Pulver- und Monolithkatalysator unterscheiden sich deutlich.

Tabelle 2: Ergebnisse der Hydrierversuche bei 80 bar

	Char. Diffusionslänge $l_{\text{char}} / \mu\text{m}$	Anfangsreaktionsgeschwindigkeit $r_{m,0} / \text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{s}^{-1}$		
		100 °C	120 °C	140 °C
Pulverkatalysator	~ 15	0.037	0.106	0.156
Monolithkatalysator	~ 90	0.021	0.045	0.097

Die Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeiten in einem Arrheniusdiagramm (Abbildung 4) für den Pulverkatalysator zeigt, dass die scheinbare Aktivierungsenergie mit steigender Temperatur abnimmt, was auf eine Beeinflussung der Reaktion durch Stofftransportvorgänge hinweist.

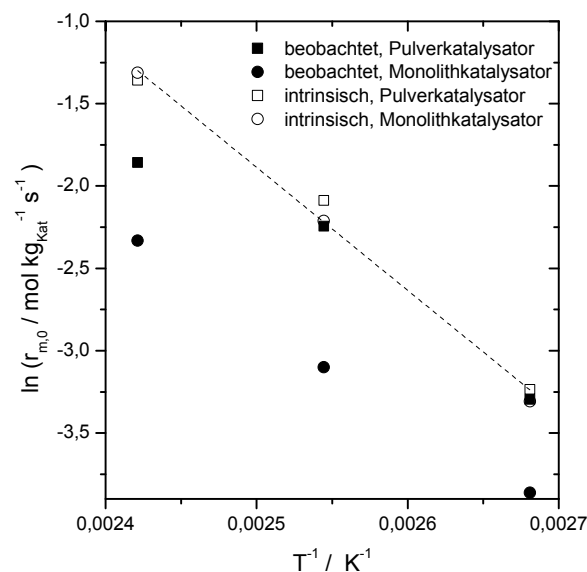


Abbildung 4: Arrheniusdiagramm für beobachtete und intrinsische Reaktionsgeschwindigkeiten

Weiterhin ist zunächst überraschend, dass die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten für den Monolithkatalysator geringer als die am Pulverkatalysator sind. Eine mögliche Erklärung dieses Verhaltens könnte im Auftreten von inneren Stofftransportwiderständen im Monolithkatalysator liegen, die durch die deutlich größere charakteristische Länge von ungefähr 90 μm im Vergleich zu 15 μm im Pulverkatalysator verursacht werden. Zur Überprüfung dieser Annahme sind Zeitkonstanten für den Stofftransport ($k_{st\ddot{o}ff}$) sowie der Katalysatorwirkungsgrad η abgeschätzt worden. Aus diesen Größen und den Zeitkonstanten der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten (k_{beo}) konnten Zeitkonstanten für die intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeiten (k_{int}) berechnet werden (Gleichung 2). Zur Berechnung der Reaktionszeitkonstanten ist dabei vereinfacht eine Reaktion erster Ordnung bezüglich der Wasserstoffkonzentration in der Flüssigkeit angenommen worden.

$$\frac{1}{k_{beo}} = \frac{1}{k_{st\ddot{o}ff}} + \frac{1}{\eta \cdot k_{int}} \quad (2)$$

Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in der Abbildung 5 dargestellt. Man erkennt, dass die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten bei beiden Katalysatorgeometrien durch Stofftransportvorgänge beeinflusst werden. Obwohl es sich nur um eine erste einfache Abschätzung handelt, stimmen die berechneten intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeiten für Pulver- und Monolithkatalysator gut überein. Aus der Auftragung dieser so berechneten intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeiten im Arrheniusdiagramm (Abbildung 4) wird eine Aktivierungsenergie von ca. 62 kJ/mol erhalten, die mit Werten aus der Literatur gut übereinstimmt [5, 8]. Abbildung 5 zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit beim Monolithkatalysator kaum durch den externen Gas-Flüssig-Stoffübergang beeinflusst wird, während dieser Einfluss beim Pulverkatalysator hoch ist.

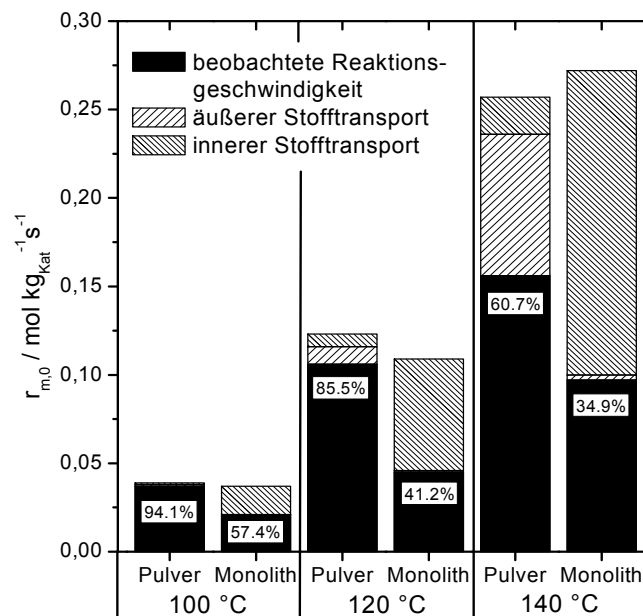


Abbildung 5: Beobachtete Reaktionsgeschwindigkeiten, Katalysatorwirkungsgrade und Einflüsse des inneren und äußeren Stofftransports bei Pulver- und Monolithkatalysatoren

Der bei den bisherigen Messungen beobachtete Einfluss des inneren Stofftransports beim Monolithkatalysator lässt sich aber durch die Verwendung von Monolithen mit geringeren Katalysatorschichtdicken auf einfache Art und Weise reduzieren, während die Verbesserung von äußeren Stofftransportvorgängen in Rührkesselreaktoren schwierig ist. Diese

Überlegungen zeigen, dass mit optimierten Monolithkatalysatoren eine signifikante Verbesserung der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber dem Pulverkatalysator bei hohen Temperaturen erreichbar sein sollte. In weitergehenden Untersuchungen sollen diese Abschätzung experimentell mit dünner beschichteten Monolithen überprüft werden. Weiterhin soll ein instationäres mathematisches Modell zur Beschreibung der Messergebnisse unter Berücksichtigung der Reaktionskinetik und der auftretenden Stofftransportvorgänge (Gas-Flüssigkeit, Flüssigkeit-Katalysator, Porendiffusion im Katalysator) entwickelt werden.

Zusammenfassung

Für die Glucosehydrierung wurden Monolith- und Pulverkatalysatoren mit 8 Gew.% Ruthenium auf γ -Al₂O₃ hergestellt. Die monolithischen Träger sind durch Tauchvorgänge mit dem aktiven Material beladen worden, während der Pulverkatalysator durch Trocknung dieser Suspension erhalten wurde. Beide Katalysatoren weisen sehr ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften auf. Die Monolithkatalysatoren wurden in einem Schlaufenreaktor eingesetzt und mit suspendierten Pulverkatalysatoren verglichen. Es zeigt sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit am Pulverkatalysator durch äußere Stofftransportvorgänge vor allem bei höheren Temperaturen beeinflusst wird. Der Monolithkatalysator mit seinen besseren äußeren Stofftransporteigenschaften im Regime der Taylorströmung wurde wegen einer zu großen Katalysatorschichtdicke durch innere Stofftransportvorgänge negativ beeinflusst. Abschätzungen zeigen, dass ein Monolithkatalysator mit optimierter Schichtdicke die im Rührkessel erreichbare Reaktionsgeschwindigkeit des Pulverkatalysators übertreffen sollte. Angesichts der aufwändigen Katalysatorabtrennung des Pulverkatalysators in Suspensionsrührkesselreaktoren stellt der Monolithkatalysator somit eine interessante Alternative für die Hydrierung von Glucose zu Sorbitol dar.

Literatur

- [1] B. Kusserow, S. Schimpf and P. Claus, *Adv. Synth. Catal.* 345 (2003) 289.
- [2] H. Schiweck, A. Bär, R. Vogel, E. Schwarz and M. Kunz, *Sugar Alcohols*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th ed., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2005.
- [3] J. Wisniak and R. Simon, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 18 (1979) 50.
- [4] R.M. Machado, R.R. Broekhuis, A.F. Nordquist, B.P. Roy and S.R. Carney, *Catal. Today* 105 (2005) 305.
- [5] E. Crezee, B.W. Hoffer, R.J. Berger, M. Makkee, F. Kapteijn and J.A. Moulijn, *Appl. Catal. A* 251 (2003) 1.
- [6] T. Boger, S. Roy, A.K. Heibel and O. Borchers, *Catal. Today* 79-80 (2003) 441.
- [7] R. Guettel, J. Knochen, U. Kunz, M. Kassing and T. Turek, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 6589.
- [8] P.H. Brahme and L.K. Doraiswamy, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 15 (1976) 130.