

**Gregor Kiedorf**

**Mechanistic and kinetic  
analysis of homogeneously  
and heterogeneously catalyzed  
reactions**



MAX PLANCK INSTITUTE  
FOR DYNAMICS OF COMPLEX  
TECHNICAL SYSTEMS  
MAGDEBURG



OTTO VON GUERICKE  
UNIVERSITÄT  
MAGDEBURG

# **Mechanistic and kinetic analysis of homogeneously and heterogeneously catalyzed reactions**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

## **Doktoringenieur (Dr.-Ing.)**

von Dipl.-Ing. Gregor Kiedorf  
geboren am 11. Februar 1985 in Wolfen

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik  
der Otto-von-Guericke Universität

Promotionskommission: Prof. Dr. rer. nat. Helmut Weiß  
Prof. Dr.-Ing. Andreas Seidel-Morgenstern  
Prof. Dr.-Ing. Ulrich Niekem  
Prof. Dr. rer. nat. Reinhard Schomäcker  
Prof. Dr.-Ing. Christof Hamel

eingereicht am: 06.06.2017  
Promotionskolloquium am: 27.10.2017



Forschungsberichte aus dem Max-Planck-Institut  
für Dynamik komplexer technischer Systeme

Band 49

**Gregor Kiedorf**

**Mechanistic and kinetic analysis of homogeneously  
and heterogeneously catalyzed reactions**

Shaker Verlag  
Aachen 2018

**Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek**

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: Magdeburg, Univ., Diss., 2017

Copyright Shaker Verlag 2018

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-5768-3

ISSN 1439-4804

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen

Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • e-mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

## Vorwort

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer Technischer Systeme in Magdeburg und in Kooperation mit dem Sonderforschungsberich Transregio 63 (SFB-TR 63) der Deutschen Forschungsgemeinschaft. An dieser Stelle möchte ich die Chance nutzen, um mich für die tatkräftige Unterstützung zu bedanken, welche mir hier zu Teil wurde.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Seidel-Morgenstern für die Möglichkeit, mich diesem interessanten und vielfältigen Thema zu widmen, die ideal geschaffenen Rahmenbedingungen und die wissenschaftlichen Freiheiten, welche mir hier gewährt wurden. Für dieses Vertrauen bedanke ich mich ausdrücklich. Im gleichen Atemzug bedanke ich mich bei Herrn Prof. Hamel für die exzellente Betreuung, den zahlreichen Ratschlägen, Anmerkungen und das freundschaftliche Umfeld in „seiner“ Reaktionstechnik.

Herrn Prof. Ulrich Nicken und Herrn Prof. Reinhard Schomäcker danke ich für die eingebrachten Ideen zum Reaktoraufbau bzw. für die tatkräftige Unterstützung bei der Ableitung der Katalysezyklen zur Hydroformylierung. Darüber hinaus danke ich Ihnen für die Begutachtung dieser Arbeit.

Bei den Mitarbeitern der Gebäude übergreifenden Reaktionstechnik möchte ich mich für die hervorragende Zusammenarbeit und das einmalige Arbeitsklima bedanken. Hierbei möchte insbesondere Matthias Felischak, Martin Gerlach, Andreas Jörke, Thomas Munkelt, Henning Haida, Jens Markert, Tino Lehmann, Luise Blach, Jutta Wilke und Dr. Tanya Wolff für die gemeinsame Zeit danken. Darüber hinaus möchte ich meinen direkten Bürokollegen Dr.-Ing. Kamila Gałan, Stephan Münzberg und Susann Triemer für den „interdisziplinären“ Austausch und die nie enden wollenden Diskussionen meinen Dank aussprechen. Für die schnelle und unkomplizierte Hilfe in organisatorischen Angelegenheiten danke ich Sophia Pistorius, Nancy Ziebell, Stephanie Geyer und Marion Hesse.

Für den technischen Support bei Planung und Aufbau diverser Versuchsanlagen sowie für die tatkräftige Unterstützung bei zahlreichen Störfällen möchte ich mich bei Detlef Franz, Stefan Hildebrandt, Steve Haltenhof, Reiner Könning, Klaus-Dieter Stoll, Martin Stengel und Jan Protzmann bedanken.

Zum Schluss gilt mein Dank meiner Familie und insbesondere meiner Frau Marielle für ihre Geduld, Motivation und mentale Unterstützung vor allem in den Phasen der wissenschaftlichen Stagnation.



## Abstract

The experimental study of novel reactor concepts is financially expensive and time consuming. In order to optimize the reactor and process development, model based optimization strategies are becoming more popular. Basic requirement of these strategies are general reaction kinetics in a broad temperature and concentration range. Quite often simple empirical rate expressions, e.g. power laws, are in good agreement with available experimental data. However, there are several limits of such rate equations with respect to extrapolation. For this reason, the present work focuses on mechanistic reaction kinetic analysis and the corresponding parameter estimation in homogeneous and heterogeneous catalysis and their model application in innovative dynamic reactor concepts. The efficient and phase independent "General Catalytic Cycle Kinetics (GCCK)" approach (or *Christiansen* methodology) is used to derive mechanistic kinetic rate approaches based on catalytic cycles. Due to high number of unknown kinetic parameters included in the mechanistically based GCCK approach, suitable model reduction techniques, such as the subset selection method or additional independent specific dynamic experimental data, support parameter estimation. Sensitive parameters can be identified and determined for the reduced kinetic models. In the presented case studies, the GCCK approach is successfully applied for the homogeneously catalyzed hydroformylation and the heterogeneously catalyzed total oxidation.

In a first part, the homogeneously catalyzed hydroformylation of 1-dodecene was studied using a rhodium-biphenos catalyst complex exploiting a thermomorphic multicomponent solvent system. In order to describe the kinetics of the main and the most relevant side reactions the experiments were performed in a batch reactor. The formation of the active catalyst was studied in individual experiments. Based on a postulated catalytic cycle mechanistic kinetic models were developed considering isomerization, hydrogenation and hydroformylation reactions as well as the formation of not catalytically active Rh-species. The complex overall network was decomposed to support parameter estimation. The main and side reactions were investigated as a function of temperature, total pressure and partial pressures of carbon monoxide and hydrogen, respectively. Four sub-networks of increasing size and the total network were analyzed sequentially in order to identify kinetic models and to estimate the corresponding parameters applying the subset selection technique. Based on this quantified reaction model advanced reactor concepts were experimentally validated applying various operation modes, such as batch, semi-batch, perturbed batch and continuous operation. On the extended experimental data basis, the kinetic models were adjusted by an additional carbon monoxide order and the parameters of the reaction kinetics were refined to give reliable model predictions. Finally, a recycling strategy is theoretically studied to maximize the selectivity towards the desired linear aldehyde.

In a second part, the reaction kinetics of the heterogeneously catalyzed partial and total oxidation of  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$  separately and in mixtures and CO on a  $CrO_x/\gamma-Al_2O_3$  catalyst



were studied. Based on well-established reaction simplified mechanisms, mechanistic kinetic models of all reactions were derived. In order to support the parameter estimation and to describe the adsorption behavior of the components involved, *Langmuir* adsorption isotherm models were applied. Using these models, the single component adsorption behavior could be characterized quite well. By means of the *Multi-Langmuir* model, based exclusively on the parameters of the single component isotherms, the competitive adsorption behavior of ethylene and propylene mixtures could be predicted. Using these separately determined adsorption parameters within the kinetic analysis, a more profound description of the reaction rates was feasible by separating kinetic and thermodynamic effects. The subsequent kinetic analysis of the total oxidation reaction network occurred considering three different sub-networks and the total network. The kinetic parameters of each sub-network were transferred to the progressively larger sub-network and finally to the total network. All sub-networks and the total reaction network could be well described by using one set of kinetic parameters.

The determined total oxidation reaction kinetics were validated using the periodic operation of the challenging multi fixed-bed Loop Reactor (LR) concept. As general characterization of the LR concept, a simulation study for single component and multi-component feeds was performed using simplified reaction kinetic models adopted from literature. To understand the reaction and temperature front velocities as well as the maximum temperature within the reactor cascade, the most relevant operating and reactor parameters were varied in a wide range. Based on these theoretical results, an experimental study was performed. Systematic experiments of the LR operation using closed loop control revealed the domain of ignited reactor states as function of the reactant inlet concentrations and the total volumetric fluxes. Additionally, step experiments altering reactant inlet concentrations demonstrated the applicability of the LR concept for the purification of industrial volatile organic compound exhaust streams. Simulation results using an extended reactor model and the mechanistic kinetic models of the total oxidation reactions determined via the GCCK approach gave a relative good qualitative agreement with respect to the temperature profiles.

The methods and tools developed and used in this work for the derivation of mechanistic kinetic rate models are suitable for homogeneous as well as for heterogeneous catalysis and provide the basis for the development of new reactor concepts.

## Kurzfassung

Experimentelle Studien neuartiger innovativer Reaktorkonzepte, welche ein effizientes und ressourcenschonendes Arbeiten ermöglichen, sind finanziell und zeitlich sehr aufwendig. Um diese Reaktor- aber auch Prozessentwicklung zu beschleunigen, existiert eine Reihe von modellbasierten Optimierungsstrategien um oft eingeschränkte Betriebsfenster zu bestimmen. Diese erfordern jedoch eine allgemeingültige Reaktionskinetik für einen großen Anwendungsbereich. Häufig genutzte empirische und semi-empirische Modelle beschreiben aber nur kleine Betriebsfenster. Eine Extrapolation dieser Reaktionskinetiken in Konzentrations- oder Temperaturbereiche außerhalb des Messregimes ist somit nicht möglich. Aus diesem Grund liegt der Fokus dieser Arbeit auf der Ableitung mechanistischer Reaktionsmodelle für die homogene und heterogene Katalyse, der Abschätzung der jeweiligen kinetischen Parameter und der Anwendung der quantifizierten Reaktionsmodelle für die Untersuchung von innovativen Reaktorkonzepten. Eine effiziente und phasenunabhängige Methode zur Ableitung mechanistischer Modelle anhand katalytischer Zyklen ist der „General Catalytic Cycle Kinetics“ Ansatz (auch *Christiansen* Methode genannt). Diese wurde für alle präsentierten Fallbeispiele angewendet. Um die physikalische Bedeutung der kinetischen Parameter zu gewährleisten, müssen diese überparametrierten Reaktionsmodelle für gewöhnlich reduziert werden. Hierfür existierten mathematische Parametersensitivitätsanalysen, mit der Parameterkorrelationen während der Abschätzung identifiziert werden können. Aber auch zusätzliche individuelle Messungen, wie z.B. von thermodynamischen Phasengleichgewichten der Reaktanten oder Produkte konnten in die reaktionskinetischen Analysen integriert werden und somit die Parameterschätzung vereinfachen. Diese beiden Vorgehensweisen sind innerhalb dieser Arbeit erfolgreich zum Einsatz gekommen.

Das erste betrachtete Reaktionssystem ist die homogene Rhodium-biphephos katalysierte Hydroformylierung von 1-Dodecen in einem temperaturgesteuerten Multikomponenten Lösungsmittelsystem. Die reaktionskinetische Netzwerkanalyse zur Beschreibung der wichtigsten Haupt- und Nebenreaktionen erfolgte experimentell in einem Batch-Reaktorsystem. Mechanistische Reaktionsmodelle wurden für die Isomerisierung, Hydrierung und Hydroformylierung von 1-Dodecen anhand des allgemeingültigen *Wilkinson* Katalysezyklus aufgestellt. Die hierfür notwendige aktive Katalysatorspezies wurde durch einen Gleichgewichtsansatz beschrieben, welches auch inaktive Rhodiumdimere berücksichtigt. Die Parameterschätzung erfolgte an vier Subnetzwerken mit steigender Größe und Komplexität sowie am Gesamtreaktionsnetzwerk in einem breiten Temperatur-, Druck- und Konzentrationsbereich. Existierende Parameterkorrelationen wurden mittels Sensitivitätsanalyse identifiziert und durch geschickte Modellreduktion beseitigt. Mit Hilfe des mechanistischen Reaktionsmodells wurden verschiedene Operationsweisen wie Batch, Semi-Batch, Perturbationsexperimente und kontinuierlicher Betrieb eines Rührkessels experimentell validiert. Auf Basis einer sensitiven Versuchsmatrix wurde das kinetische Modell nochmals

verbessert und erweitert, wodurch es nun möglich war, die verschiedenen Operationsweisen in einem großen Temperatur-, Druck-, und Konzentrationsbereich über die experimentell untersuchten Bereiche hinaus zu beschreiben. Zum Abschluss ist eine Modellstudie für eine Recyclingstrategie von 1-Dodecen und dessen Isomere aufgezeigt, womit die Selektivität des gewünschten linearen Aldehyds Tridecanal maximiert werden konnte.

Als zweites Beispiel ist die heterogen katalysierte Totaloxidation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen einzeln und in Mischung sowie von Kohlenstoffmonoxid an einem  $\text{CrO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysator untersucht wurden. Basierend auf einfachen etablierten Reaktionsmechanismen konnten mechanistische reaktionskinetische Modelle für alle betrachteten Reaktionen abgeleitet werden. Zur Vereinfachung der Parameterschätzung kamen zusätzliche individuelle Messungen von Einzelstoff- und Gemischadsorptionsisothermen der verschiedenen Reaktanten und Produkte zur Parametrierung von Adsorptionskonstanten innerhalb der kinetischen Modelle zum Einsatz. Mit der individuellen Beschreibung der Adsorptionskonstanten wurde eine fundierte Beschreibung der Reaktionskinetik durch Trennung kinetischer und thermodynamischer Effekte erst ermöglicht und die Konfidenzintervalle reduziert. Zusätzlich zu dieser Vorgehensweise der Modellreduktion wurde das Reaktionsnetzwerk in drei verschiedene Subnetzwerke zerlegt. Somit konnten die kinetischen Parameter quantifiziert und validiert werden.

Basierend auf der erarbeiteten Reaktionskinetik wurde die Funktionalität des Loop Reaktor Konzepts demonstriert. Hierfür wurde zuerst mit einer Modellkinetik eine Simulationsstudie durchgeführt um die verschiedenen Aspekte des zyklisch stationären Betriebs zu analysieren. Auf Grund der vereinfachten Rechnung konnten sehr schnell die verschiedenen Einflussmöglichkeiten auf die Frontengeschwindigkeiten, die maximal erreichte Temperatur und die Schaltzeit der einzelnen Takte für Gemische mit unterschiedlichen Zündtemperaturen untersucht werden. Die einzelnen Experimente zum Loop Reaktor wurden in einer Versuchsanlage im Pilotmaßstab durchgeführt. Ein stabiler gezündeter Betrieb konnte für ein breites Spektrum an Eintrittskonzentrationen und Volumenströmen gezeigt werden. Zusätzliche Perturbationsexperimente für schrittweise Konzentrations- und Volumenstromänderungen für Ethen und Propen im Reaktionsgemisch konnten die Funktionalität unter Beweis stellen. Modellierungsergebnisse unter Verwendung eines detaillierten Reaktormodells und der abgeleiteten vollständigen Reaktionskinetik für das Totaloxidationsnetzwerk ergaben gute Qualitative Übereinstimmungen von zu erwartenden Temperaturprofilen.

Die in dieser Arbeit entwickelten und genutzten Methoden und Werkzeuge zur Herleitung mechanistischer, extrapolierbarer Kinetikmodelle sind sowohl für die homogene, als auch für die heterogene Katalyse geeignet und bilden somit die Grundlage für die Entwicklung neuer Reaktorkonzepte.

# Table of Contents

<b>I</b>	<b>Challenges in Homogeneous and Heterogeneous Catalysis .....</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Theoretical Basics .....</b>	<b>7</b>
2.1	Mechanistic kinetic rate models .....	8
2.1.1	Application of the GCCK approach in homogeneous catalysis .....	9
2.1.2	Application of the GCCK approach in heterogeneous catalysis .....	10
2.2	Parameter estimation, statistical evaluation and model reduction techniques	13
2.2.1	Objective functions .....	14
2.2.2	Optimization methods and procedure.....	15
2.2.3	Model reduction techniques.....	16
2.2.4	Statistical evaluation of estimated parameters .....	19
2.3	Reactor models.....	19
2.3.1	Stirred tank reactor models .....	20
2.3.2	Model of single tubular reactor .....	21
2.3.3	Models of reactor cascade (Loop Reactor) .....	22
2.4	Conclusions .....	24
<b>II</b>	<b>Analysis of a Homogeneously Catalyzed Reaction .....</b>	<b>25</b>
<b>3</b>	<b>Reaction Network and Kinetics of the Hydroformylation of 1-Dodecene.....</b>	<b>27</b>
3.1	Solvent system, ligand and reaction network.....	29
3.2	Catalytic cycle and mechanistic models .....	30
3.2.1	Catalytic cycle and the resting state of the catalyst species.....	30
3.2.2	Mechanistic approach to describe the rates in a network of reactions ..	34
3.2.3	Reduced models with a single rate determining step .....	34
3.2.4	Reduced empirical models based on formal kinetics .....	34
3.2.5	Summary of considered kinetic models .....	35
3.3	Experimental equipment and procedures .....	36
3.3.1	Reactor type .....	36
3.3.2	Kinetic experiments .....	36
3.3.3	Concentration analysis .....	37
3.4	Results of preliminary experiments.....	38
3.4.1	Initial investigation of gas solubilities .....	38
3.4.2	Formation of active catalyst species.....	39
3.5	Network analysis.....	40
3.5.1	Free parameters and estimation strategy .....	41

3.5.2 Isomerization of 1-dodecene: sub-network I .....	42
3.5.3 Hydrogenation of iso-dodecene: sub-network II.....	46
3.5.4 Hydrogenation of 1-dodecene: sub-network III .....	47
3.5.5 Hydroformylation of iso-dodecene: sub-network IV .....	49
3.5.6 Hydroformylation of 1-dodecene: total network .....	50
3.5.7 Evaluation of the overall approach followed and the kinetic parameters estimated .....	54
3.6 Conclusions.....	55
<b>4 Application of Kinetic Models: Different Reactor Operations .....</b>	<b>57</b>
4.1 Experimental equipment and procedures .....	57
4.2 Preliminary experiments.....	58
4.3 Evaluation of different operation modes.....	60
4.3.1 Batch operation mode.....	62
4.3.2 Semi-batch operation mode.....	62
4.3.3 Dynamic operation mode (perturbation experiments).....	63
4.3.4 Continuous operation mode.....	64
4.4 Parametric study of feed variation.....	66
4.5 Conclusions.....	68
<b>III Analysis of Heterogeneously Catalyzed Reactions .....</b>	<b>71</b>
<b>5 Kinetics of the Total Oxidation of Short-Chain Hydrocarbons .....</b>	<b>73</b>
5.1 Catalyst characterization and reaction network .....	75
5.1.1 Catalyst preparation and characterization .....	75
5.1.2 Reaction network .....	76
5.2 Catalytic cycle and mechanistic models.....	77
5.3 Experimental equipment and procedures .....	78
5.4 Preliminary determination of gas/solid adsorption equilibria .....	80
5.4.1 Determination of single component adsorption isotherms .....	81
5.4.2 Determination of mixture adsorption isotherms .....	83
5.4.3 Experimental equipment and methods for adsorption isotherms.....	84
5.4.4 Single component adsorption measurements.....	85
5.4.5 Prediction and validation of mixture adsorption isotherms.....	90
5.4.6 Conclusions regarding additional adsorption investigation .....	92
5.5 Kinetic investigation and network analysis.....	93
5.5.1 Carbon monoxide oxidation: sub-network I.....	93
5.5.2 Ethylene oxidation: sub-network II .....	96
5.5.3 Propylene oxidation: sub-network III .....	99
5.5.4 Evaluation of the total oxidation reaction network.....	102
5.6 Conclusions.....	104

---

<b>6</b>	<b>Application of Kinetic Models: Multi Fixed-Bed Loop Reactor .....</b>	<b>107</b>
6.1	Principle and history of the Loop Reactor .....	107
6.2	Characterization of the Loop Reactor .....	109
6.2.1	Definition of switching times .....	110
6.2.2	Definition of control concepts .....	111
6.3	Simulation studies using simplified kinetics .....	111
6.3.1	Simplified kinetics and reactor model .....	112
6.3.2	Single reactant simulation study .....	112
6.3.3	Multi reactant simulation study .....	122
6.4	Experimental results of hydrocarbon total oxidation using LR concept .....	125
6.4.1	Experimental Loop Reactor equipment .....	125
6.4.2	Experimental observed periodic operation .....	128
6.4.3	Single component feed gas: ethylene or propylene .....	131
6.4.4	Mixture feed gas: ethylene and propylene.....	133
6.5	Validation of detailed kinetic model using single feed propylene.....	135
6.6	Conclusions .....	137
<b>IV</b>	<b>Summary .....</b>	<b>139</b>
<b>7</b>	<b>Overall Conclusions and Outlook .....</b>	<b>141</b>
7.1	Overall conclusions.....	141
7.2	Suggestions for further activities.....	145
	<b>References .....</b>	<b>147</b>
	<b>Nomenclature.....</b>	<b>163</b>
<b>A</b>	<b>Derivation of Mechanistic Models .....</b>	<b>167</b>
A.1	Homogeneous catalysis.....	167
A.2	Heterogeneous catalysis: <i>Langmuir/Hinshelwood</i> approach .....	169
A.3	Biological catalysis.....	171
A.4	Equilibrium constant.....	173
<b>B</b>	<b>Reactor Models .....</b>	<b>175</b>
B.1	Mass balance.....	175
B.2	Energy balance.....	176
B.3	Two phase mass transfer model.....	177
B.4	Loop reactor model for experimental data prediction.....	178
B.5	Simulation study for improved Loop Reactor operation .....	182
B.6	Estimation of ignition temperature .....	184
B.7	Determination of traveling front velocities .....	184
<b>C</b>	<b>Single Component Adsorption Isotherms .....</b>	<b>187</b>
<b>D</b>	<b>Schematic Illustrations of the Loop Reactor Plant.....</b>	<b>189</b>