

**Aufbau und Evaluation eines
Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktors
zur 1,3-Butadiensynthese an
Platin-Zinn basierten Katalysatoren**

Diplomarbeit

von

Julius Marcel Rischard

am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie
der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
Karlsruher Institut für Technologie

Erstgutachter:

Prof. Dr. Olaf Deutschmann

Betreuende Mitarbeiterin:

Dipl. Chem. Claudia Diehm

Bearbeitungszeit: 18.02.2013 - 30.08.2013

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Diplomarbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet, sowie wörtliche und sinngemäße Zitate als solche gekennzeichnet zu haben. Die Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Karlsruhe, den _____

Datum und Unterschrift

Danksagung

In erster Linie gilt mein Dank Prof. Dr. Deutschmann für das entgegengebrachte Vertrauen und die interessante Aufgabenstellung. Insbesondere bedanke ich mich dafür, dass Prof. Dr. Deutschmann mir große Freizügigkeit bei der Bearbeitung der Aufgabe gewährt hat.

Zudem bedanke ich mich herzlich bei Dipl. Chem. Claudia Diehm für die tolle Betreuung und die vielen guten Ratschläge.

Weiterhin gilt mein Dank Hans Weickenmeier für die große Unterstützung beim Aufbau der Anlage.

Im Allgemeinen bedanke ich mich bei dem gesamten Arbeitskreis, in welchem für jede offene Frage ein Ansprechpartner gefunden werden kann. Besonders bedanke ich mich bei Dr. Lubow Maier für die Ratschläge, bei Angela Beilmann für die Durchführung der BET- und AAS-Messungen, bei Andreas Gremminger und Andreas Gänzler für die vielen Diskussionen und bei Jörg Finsterle für die Hilfe bei elektrotechnischen Fragen.

Vielen Dank auch an die Werkstatt für den Bau der vielen Spezialanfertigungen.

Abkürzungsverzeichnis

DH	Dehydrierung
ODH	Oxidative Dehydrierung
TZFBR	Two-Zone-Fluidized-Bed Reactor
Abb.	Abbildung
MFC	Mass Flow Controller
GC	Gas Chromatograph
FID	Flammenionisationsdetektor
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
BET	Brunauer Emmett Teller
XRD	X-Ray Diffraction
AAS	Atomadsorbtionsspektroskopie
ppm	Parts per million
Kat	Katalysator
RT	Raumtemperatur
FBR	Fluidized-Bed Reactor
TEM	Transmission electron microscopy
PTFE	Polytetraflourethylen
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Kurzfassung

1,3-Butadien ist eine sehr bedeutende Basischemikalie für die Polymerchemie, insbesondere da 1,3-Butadien zur Synthese von synthetischem Kautschuk benötigt wird. Der weltweite Bedarf wird hauptsächlich durch das Steamcracken höherer Kohlenwasserstoffe gedeckt. Allerdings wird die Betriebsweise vieler Steamcracker umgestellt, sodass 1,3-Butadien nicht mehr als Nebenprodukt anfällt. Um einen Engpass zu vermeiden, sind alternative Darstellungsmöglichkeiten unumgänglich.

Bisher ist kein einstufiges Verfahren zur 1,3-Butadiensynthese bekannt, bei dem die Ausbeute hoch genug für eine wirtschaftliche Anwendung ist. Aktuell zeigen Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktoren die besten Ausbeuten. Bei diesem Reaktortyp gibt es eine Regenerationszone, in der der Katalysator unter oxidativen Bedingungen regeneriert wird und eine Reaktionszone, in der die Reaktion stattfindet. Somit kann dieser Reaktortyp einen stationären Zustand zur katalytischen Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen erreichen, da die Koksabbrand in der Reaktionszone durch den Koksabbrand in der Regenerationszone kompensiert wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktor zur katalytischen Dehydrierung von n-Butan reaktionstechnisch entwickelt, aufgebaut und getestet. Dabei wurden entscheidende Eigenschaften hinsichtlich eines Wirbelschichtbetriebs wie Temperatur, Verweilzeit und Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor untersucht. Zum Testen des Reaktors wurde mit Platin und Zinn imprägnierter Spinell (MgAl_2O_4) auf geeigneter Partikelgröße für den Wirbelschichtbetrieb dargestellt und charakterisiert. Die ersten Messungen zeigen, dass der Reaktor in einem stationären Zustand mit einem Umsatz von 52 % arbeiten kann. Aufgrund der speziellen Analytik ist es möglich, alle Butenisomere zu trennen und quantitativ zu bestimmen. Somit konnte der Konzentrationsverlauf aller Butenisomere und von 1,3-Butadien zeitlich aufgelöst werden. Insbesondere die hohe iso-Butenausbeuten zu Reaktionsbeginn wurde bisher nicht in der Literatur beschrieben. Die maximale 1,3-Butadienausbeute konnte durch Optimierung der Temperatur auf 7 % gesteigert werden.

Mit der Inbetriebnahme des Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktors wurde ein Referenzsystem zum Vermessen weiterer Dehydrierungskatalysatoren etabliert. Darüber hinaus wurde die Möglichkeit geschaffen, um andere Reaktionen, bei denen zwei Zonen vorteilhaft sein könnten, auf dieses Reaktorsystem zu übertragen und zu testen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Problemstellung und Zielsetzung	6
2	Theoretische Grundlagen.....	7
2.1	Dehydrierung.....	7
2.2	Oxidative Dehydrierung	10
2.3	Wirbelschichten.....	12
2.3.1	Erscheinungsformen	13
2.3.2	Lockerungsgeschwindigkeit (Wirbelpunkt)	14
2.3.3	Einfluss der Feststoffeigenschaften auf das Wirbelbett.....	17
2.3.4	Reh-Diagramm	18
2.3.5	Berechnung von Wirbelschichtreaktoren	21
2.4	Verweilzeit	22
2.5	Ausbeute, Umsatz und Selektivität.....	24
2.6	Zwei-Zonen-Wirbelschicht-Reaktor (TZFBR).....	25
2.7	Charakterisierungsmethoden	26
2.7.1	BET	26
2.7.2	AAS (Atomadsorptionsspektroskopie)	26
2.7.3	XRD (X-Ray Diffraction).....	27
3	Experimentelles	28
3.1	Katalysatorsynthese (Pt-Sn-MgAl ₂ O ₄)	28
3.1.1	Support (MgAl ₂ O ₄ : Spinell)	28
3.1.2	Imprägnierung	29
3.1.3	Charakterisierung	30
3.2	Versuchsanlage.....	33
3.2.1	Reaktor	35
3.2.2	Mass Flow Controller (MFC).....	37
3.2.3	Ofen.....	38

3.2.4	Analytik.....	39
3.2.5	Kühlapparatur.....	42
3.2.6	Sicherheitsabschaltung.....	43
3.3	Durchführung der Messungen.....	44
3.3.1	Verweilzeit.....	44
3.3.2	Temperaturprofil.....	45
3.3.3	Katalysatorvorbereitung.....	45
3.3.4	Messungen im TZFBR-Modus.....	46
3.3.5	Messungen im FBR-Modus.....	46
4	Ergebnisse und Diskussion.....	47
4.1	Wirbelschicht.....	47
4.2	Temperaturprofil.....	48
4.3	Verweilzeit.....	50
4.4	Reaktortest.....	53
4.4.1	Messungen im TZFBR-Modus.....	55
4.4.2	Vergleich eines TZFBR mit einem FBR.....	60
4.5	Abschließende Diskussion.....	61
4.5.1	Katalysator.....	61
4.5.2	Reaktor und Analytik.....	61
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	63
6	Literatur.....	66

1 Einleitung

Styrol-Butadien-Kautschuk ist der mit Abstand am häufigsten verwendete Ausgangsstoff zur Herstellung von synthetischem Gummi. Wie aus dem Namen bereits hervorgeht, ist 1,3-Butadien eines der benötigten Edukte zur Kautschuksynthese. Ungefähr 90 % der jährlich produzierten 9 Millionen Tonnen 1,3-Butadien werden zur Kautschuksynthese verwendet [1]. Insbesondere das aus dem Kautschuk durch Vulkanisation gewonnene Gummi ist für die Reifenproduktion unersetzlich. Da es sich bei Reifen um Verbrauchsmaterial handelt, ist auch in Zukunft eine große Nachfrage nach synthetischem Gummi und folglich auch nach 1,3-Butadien zu erwarten. Insbesondere in den aufstrebenden Ländern des asiatischen und südamerikanischen Raums sind im Bereich der privaten Mobilität und dem Transportwesen noch deutliche Wachstumspotenziale vorhanden. Als Folge hiervon wird erwartet, dass auch die Nachfrage nach synthetischem Gummi steigt. Neben synthetischem Gummi als Hauptvertreter der aus 1,3-Butadien zugänglichen Produkte, wird es aufgrund seiner hervorragenden Polymerisationseigenschaften für viele weitere wichtige Polymere verwendet. Für einen groben Überblick seien deshalb noch Polybutadien, Styrol-Butadien-Latex sowie der Spezialkunststoff ABS (Acetonitril-Butadien-Styrol) als wichtige auf 1,3-Butadien basierte Produkte erwähnt [1]. Problematisch bei der Handhabung von 1,3-Butadien ist, dass es sowohl bei erhöhter Temperatur als auch bei erhöhtem Druck zur Selbstpolymerisation neigt. Durch die Zugabe des Stabilisators TBC (4-tert-Butylbrenzcatechin) kann die Selbstpolymerisation verhindert werden. Darüber hinaus ist 1,3-Butadien stark kanzerogen.

Die weltweit 9 Millionen Tonnen 1,3-Butadien werden fast ausschließlich als Nebenprodukt beim Steamcracken von Naphtha zur Ethylensynthese gewonnen. Nur 10 % werden aus der Dehydrierung von n-Butan, n-Butenen oder der katalytischen Kupplung von Ethanol gewonnen. Die direkte Dehydrierung von n-Butan zu 1,3-Butadien liefert nur sehr geringe Ausbeuten, weshalb man die bei der Dehydrierung als Hauptprodukte entstehenden n-Butene einer erneuten Dehydrierung unterziehen muss, um 1,3-Butadien zu erhalten. Noch machen die alternativen Darstellungsmöglichkeiten neben dem Steamcracken einen relativ geringen Anteil an der weltweiten 1,3-Butadiensynthese aus. Dies wird sich voraussichtlich ändern, da die Betriebsweise von vielen Steamcrackern zur Maximierung der Ethylenausbeute verändert wird [1, 2]. Hierfür wird statt Naphtha ein Gemisch aus leichteren Kohlenwasserstoffen als Edukt verwendet. Dies führt aber zu einer geringeren Ausbeute an dehydrierten C₄ Verbindungen. Um einen Engpass an 1,3-Butadien zu vermeiden, sind somit alternative Darstellungsmöglichkeiten oder die Optimierung bereits etablierter Methoden unumgänglich. Als Rohstoff zur großtechnischen Synthese ungesättigter C₄-

Verbindungen bietet sich Erdgas als günstiger Rohstoff an [3]. Zwar schwankt die Zusammensetzung von Erdgas je nach Förderregion, aber neben Methan, Ethan und Propan beinhaltet es auch immer n-Butan und geringe Mengen höherer Kohlenwasserstoffe [4].

Durch technologische Innovationen konnten in letzter Zeit zusätzliche Varianten zur Erdgasförderung etabliert werden. Bedeutend im Bereich der unkonventionellen Erdgasquellen ist die Erschließung von Schiefergas [3]. Die Vereinigten Staaten sind Vorreiter in der Erschließung und Nutzung ihrer Schiefergasquellen. Abb. 1 zeigt, dass die weltweite Erdgasförderung zwischen 2010 und 2011 um 3 % angestiegen ist. Allein die Vereinigten Staaten verzeichneten ein Plus von 6,5 % und sind somit zum größten Erdgasproduzenten weltweit aufgestiegen. Dabei betrug der Schiefergasanteil an der gesamten Erdgasproduktion der Vereinigten Staaten 30 %. Im Vergleich zur Förderung weist der Verbrauch an Erdgas weltweit ein geringeres Wachstum auf, in Europa fiel er deutlich (8 %). In Deutschland sank der Erdgasverbrauch sogar um 12 %. Gründe hierfür waren die schwächelnde Wirtschaft, der kontinuierliche Ausbau erneuerbarer Energien und vor allem der deutlich geringere Verbrauch zum Heizen, da die Durchschnittstemperatur 2010 hoch war.

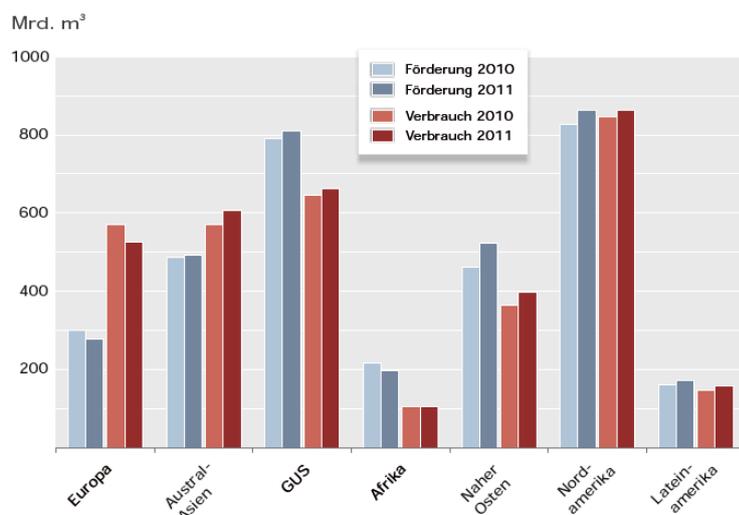


Abbildung 1: Vergleich der Förderung und des Verbrauchs von Erdgas 2010 und 2011 nach Regionen und Ländergruppen [3].

Die weltweiten Erdgasreserven wurden Anfang 2012 auf 195 Billionen m³ geschätzt [3]. Über die mit Abstand größten Erdgasressourcen verfügt die Russische Föderation. Belastbare Schätzungen zu den unkonventionellen Schiefergasreserven sind nur in den USA möglich, da Schiefergas bisher ausschließlich hier kommerziell gefördert wird [3]. Die Schätzungen für Deutschland gehen beispielsweise weit auseinander und liegen zwischen 6,8 und 22,6 Billionen m³. Förderbar wären davon aber lediglich ein Zehntel [3]. Aufgrund der erläuterten verfügbaren Reserven und der steigenden Produktion ist ein Engpass an Erdgas in den nächsten Jahrzehnten sehr unwahrscheinlich. Die hohe Verfügbarkeit und der daraus im Vergleich zum Erdöl geringe Preis machen Erdgas für

die Petrochemie als Rohstoff sehr attraktiv. Allerdings kann Erdgas das für die Petrochemie bedeutende Erdöl als Hauptrohstoff nur bedingt ersetzen. Um höhere Kohlenwasserstoffe aus Erdgas zu gewinnen, ist es notwendig einen Umweg über Synthesegas und anschließender Fischer-Tropsch-Synthese zu gehen (GTL-Verfahren). Auf Grundlage des Erdgasangebots baut die USA zum Beispiel eine wettbewerbsfähige C₁- und C₂-Chemie auf Erdgasbasis auf. Sechs Gascracker sind dort bereits im Bau und zwölf weitere geplant. Die USA wird somit eine wettbewerbsfähige rückwärtsintegrierte Chemiemacht [5].

Um aus n-Butan ungesättigte C₄-Kohlenwasserstoffe zu gewinnen, muss eine Dehydrierung (DH) (Gl. 1.1) oder eine oxidative Dehydrierung (ODH) (Gl. 1.2) durchgeführt werden.



Bei einer ODH wird, unter geeigneten Reaktionsbedingungen, kein Wasserstoff sondern Wasser als Beiprodukt während der Reaktion gebildet, wodurch die Reaktion exotherm wird. Auf die DH und die ODH wird in den Kapiteln 2.1 und 2.2 näher eingegangen. Obwohl die ODH im Gegensatz zur DH exotherm ist und somit theoretisch höhere Ausbeuten bei deutlich niedrigeren Temperaturen möglich sind, basieren die meisten etablierten Prozesse auf Dehydrierungsreaktionen. Ein bedeutender Vorteil der Dehydrierung ist die Produktion von Wasserstoff als wertvolles Nebenprodukt.

Zu den etablierten Prozessen gehören der Snamprogetti-Prozess und der Catofin-Prozess. Beide Prozesse verwenden auf Aluminiumoxid geträgertes Chromoxid oder platinbasierte Katalysatoren [6, 7]. Um der starken Verkokung des Katalysators und der damit verbundenen Deaktivierung entgegenzuwirken, wurden für beide Prozesse unterschiedliche Ansätze gewählt. Im Snamprogetti-Prozess werden zwei miteinander verbundene Wirbelschichtreaktoren verwendet. Während in einem der beiden Reaktoren die Dehydrierungsreaktion stattfindet, wird in dem zweiten der Katalysator unter oxidativen Bedingungen regeneriert. Die benötigte Wärme zur endothermen DH wird durch den regenerierten Katalysator, welcher sowohl von außen als auch durch den Koksabbrand erhitzt wird, mit in den Reaktionsraum eingebracht. Der Catofin-Prozess basiert auf mehreren Festbettreaktoren, typischerweise werden fünf Stück verwendet. Von den fünf Reaktoren sind zwei zur DH in Betrieb, in zwei Reaktoren wird die Regeneration durchgeführt und an dem verbleibenden können andere Arbeiten wie Katalysatortausch oder Reinigung vorgenommen werden. Somit ist gewährleistet, dass immer mindestens zwei Reaktoren zur DH verwendet werden können. Beide Verfahren liefern als Hauptprodukt n-Butene. n-Butene sind aber wirtschaftlich von geringerem Interesse als 1,3-Butadien, weshalb sie größtenteils einer erneuten DH

unterworfen werden. Neben den beiden schon erwähnten Prozessen, welche lediglich zur DH verwendet werden, können n-Butene auch mittels einer ODH umgesetzt werden. Die Anwendung der ODH bei n-Butenen ist deutlich leichter als bei n-Butan, da die bereits vorhandene Doppelbindung die Reaktivität deutlich steigert. Großtechnisch wird die ODH von n-Butenen im Oxo-DTM Prozess angewendet. Bei diesem Prozess wird ein Gemisch aus Wasser, n-Buten und Sauerstoff (10:1:0,55) im kontinuierlichen Betrieb in einem Festbettreaktor umgesetzt. Das hohe Verhältnis von Wasserdampf zu Reaktionsgemisch dient zur Aufnahme der während der exothermen Reaktion freigesetzten Wärme. Da das Verfahren Ausbeuten zwischen 70-90 % liefert, verhindert die Verdünnung gleichzeitig eine Polymerisation des 1,3-Butadiens. Ein wirtschaftlicher Umsatz von n-Butan nach dem Oxo-DTM Prozess ist aufgrund der geringen Ausbeuten bisher nicht möglich [2].

Alternativ kann 1,3-Butadien auch aus Ethanol hergestellt werden [1]. Zwei unterschiedliche Prozesse sind für diese Synthese bekannt. Der Lebedev-Prozess setzt Ethanol bei ca. 420 °C direkt zu 1,3-Butadien, Wasser und Wasserstoff um. Die Reaktion findet in einem Festbettreaktor an Übergangsmetalloxiden, die auf Magnesium-Siliciumoxid geträgert sind, statt. *Makshina et al.* [1] berichtet neuerdings von bis zu 40 % 1,3-Butadien Ausbeute an Kupfer- oder Silberoxid basierten Katalysatoren. Auch der Ostromislensky-Prozess wandelt Ethanol in 1,3-Butadien um. Bei diesem Prozess findet zuerst eine Dehydrierung des Ethanols zu Acetaldehyd statt, welches anschließend mit Ethanol zu 1,3-Butadien und Wasser umgesetzt wird. Beide Prozesse wurden im Zweiten Weltkrieg entwickelt und genutzt. Vereinzelt stehen noch Anlagen des Ostromislensky-Prozesses im südasiatischen Raum. Solange bei den auf Ethanolbasis arbeitenden Prozessen keine deutlich höheren Ausbeuten erzielt werden können, sollte eine neue Verfahrensentwicklung mit n-Butan als Edukt angestrebt werden, da Ethanol deutlich teurer ist.

Die heutigen Prozesse auf n-Butanbasis sind, wie oben erläutert, ausschließlich in einem zweistufigen Verfahren rentabel. Ein mehrstufiger Prozess bedeutet aber im Allgemeinen höhere Anschaffungskosten und höhere Betriebskosten. Aus diesem Grund wird ein einstufiger Prozess zur Herstellung von 1,3-Butadien aus n-Butan angestrebt. Für einen einstufigen Prozess im kontinuierlichen Betrieb ist es notwendig, sowohl die Reaktion als auch die Katalysatorregeneration gleichzeitig stattfinden zu lassen. Eine elegante Lösung wäre die Erforschung eines Katalysators, der nicht zur Verkokung neigt. Beispielsweise verringert eine zusätzliche Zinnimprägnierung bei Platin basierten Katalysatoren die Verkokung [8, 9]. Allerdings lässt sich die Verkokung bei den Temperaturen, bei denen die DH (600-700 °C) und auch die ODH (500-600 °C) stattfinden, nicht vollkommen unterdrücken. Da es ab 450 °C zu Crackreaktionen des n-Butans kommt und die entstehenden leichteren, teilweise ungesättigten Kohlenwasserstoffe Vorläufer für Verkokungsreaktionen sind. Folglich muss das Reaktordesign für einen einstufigen Prozess verändert werden. Wird der Reaktor für eine ODH ausgelegt, kommt als Herausforderung das Vorgehen bei der

Sauerstoffeinspeisung hinzu. Molekularer Sauerstoff führt überwiegend zu Oxidationsprodukten und kann zusätzlich explosive Gemische mit n-Butan bilden. Reaktoren, bei denen kaum molekularer Sauerstoff im Reaktionsbereich existiert, sind zum Beispiel: Katalytische Membranreaktoren, Inerte Katalytische Membranreaktoren oder Two-Zone-Fluidized-Bed Reaktoren (TZFBR) [10, 11].

Als aussichtsreichster Kandidat hat sich der TZFBR herausgestellt. *Lobera, M.P. et al. [8]* haben gezeigt, dass der Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktor mit einem Platin und Zinn imprägniertem Spinell bis zu 60 % n-Butan Umsatz aufweist. Die Ausbeute an 1,3-Butadien betrug ca. 5 %, während die Selektivität an dehydrierten C₄-Verbindungen bei 83 % lag. Vanadiumoxid-Magnesiumoxid Katalysatoren wurden sowohl in Membranreaktoren als auch in TZFBR getestet. Der Umsatz und die Selektivität sprechen auch hier für den TZFBR [10, 11]. Mit diesem System wurden Ausbeuten von bis zu 27 % 1,3 Butadien erzielt. Vergleicht man zusätzlich Anschaffungskosten und die großtechnische Umsetzbarkeit, ist der TZFBR ausdrücklich zu empfehlen. Abbildung 2 zeigt den schematischen Aufbau eines TZFBR.

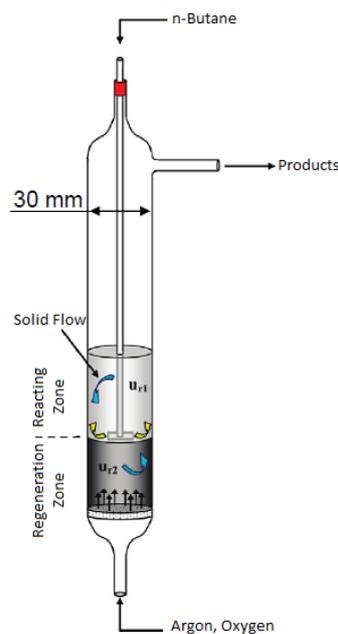


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines TZFBR [6].

Die Innovation dieses Reaktorsystems besteht in der getrennten Einspeisung von Sauerstoff und n-Butan in den Wirbelschichtreaktor. So ist es möglich, zwei Zonen innerhalb des Reaktors auszubilden. Der Sauerstoff zur Katalysatorregeneration wird von unten zugeleitet, weshalb sich in dem unteren Reaktorbereich eine Regenerationszone ausbildet. Sobald n-Butan eingeleitet wird, bildet sich ab dieser Einlasshöhe die Reaktionszone aus. *Soler, J. et al. [10]* konnten über die Untersuchung der Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit der Reaktorhöhe nachweisen, dass sich diese beiden Zonen tatsächlich ausbilden. Die bisherigen Forschungsergebnisse zeigen, dass der

TZFBR mit normalen DH-Katalysatoren zwar höhere Umsätze erzielt als mit ODH-Katalysatoren, allerdings liegen die 1,3-Butadien Ausbeuten bei ODH-Katalysatoren um bis zu einem Vierfachen höher [10, 12]. Scheinbar begünstigt das Reaktorsystem eine ODH. Neben der katalytischen Umsetzung von n-Butan eignet sich der TZFBR neben der DH anderer Kohlenwasserstoffe [13] unter anderem auch für Steamreforming [14-16]. Mit der weiteren Optimierung dieses Reaktordesigns und der Erforschung neuer ODH-Katalysatoren besteht die Möglichkeit 1,3-Butadien aus n-Butan in einem einstufigen Prozess wirtschaftlich zugänglich zu machen.

1.1 Problemstellung und Zielsetzung

Auf Grund des wachsenden Bedarfs an 1,3-Butadien ist das Ziel dieser Arbeit einen Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktors (TZFBR) zur (oxidativen) Dehydrierung von n-Butan im Labormaßstab aufzubauen und zu testen. Besonderes Augenmerk liegt auf der reaktionstechnischen Auslegung des Reaktors, um die getrennte Einspeisung von Sauerstoff und n-Butan ohne Totzonen in der Wirbelschicht und ohne Explosionsgefahr zu gewährleisten. Bei Totzonen handelt es sich um Bereiche in der Wirbelschicht, in denen es nicht zur aktiven Durchmischung kommt. Zudem soll es möglich sein, die Höhe des n-Butan Einlasses innerhalb des Reaktors zu verstellen, ohne dass das Reaktionsgemisch, welches sowohl giftige Butene als auch das stark kanzerogene 1,3 Butadien enthält, austreten kann. Desweiteren soll eine Analytik verwendet werden, mit der alle gesättigten und ungesättigten C₄-Verbindungen getrennt und quantitativ bestimmt werden können. Auch Nebenprodukte aus Oxidationsreaktionen oder Crackreaktionen sowie Wasserstoff und Sauerstoff sollen von der Analytik möglichst quantitativ mindestens aber qualitativ erfasst werden. Um die Höhe der Reaktionszonen zu bestimmen und um einen besseren Einblick in die Reaktion zu gewinnen, soll es möglich sein, mittels einer vertikal beweglichen Sonde Proben aus dem Reaktor zu entnehmen. Neben dem Reaktoraufbau wird der Katalysator Pt-Sn-MgAl₂O₄ mit 0,3-0,4 Gew. % Pt und Sn auf geeigneter Partikelgröße dargestellt und ausführlich charakterisiert. Mit diesem Katalysator werden der Reaktor und die Analytik getestet. Nach Optimierung der Betriebsbedingungen zur maximalen 1,3-Butadienausbeute, dient dieses Katalysatorsystem als Referenzsystem für weitere Katalysatoren.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Dehydrierung

Bei der Dehydrierung wird ein Paraffin in ein Olefin und Wasserstoff gespalten. Ab einer Kettenlänge von drei Kohlenstoffatomen kann das Olefin in einer Folgereaktion erneut dehydriert werden, wodurch Diene entstehen. Bei höheren Kohlenwasserstoffen ist auch eine mehrfache Dehydrierung bis zur Aromatenbildung möglich. Gl. 2.1 illustriert die DH von n-Butan zu n-Buten. Für die DH werden industriell sowohl Platin- als auch Chromoxidkatalysatoren verwendet [17].

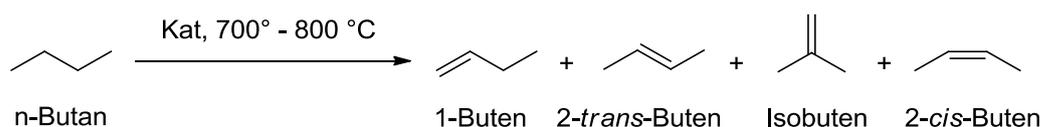


Abbildung 3: Produktgemisch bei der katalytischen DH von n-Butan.

Das in Gleichung 2.1 erhaltene n-Buten kann wie in Gleichung 2.2 gezeigt, erneut dehydriert werden, wodurch 1,3 Butadien entsteht.

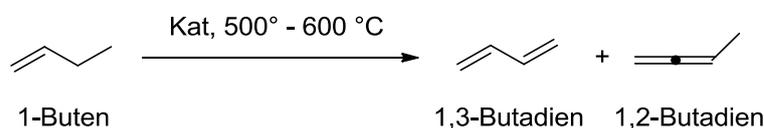


Abbildung 4: Produkte der katalytischen DH von 1-Buten.

Wie in der Einleitung bereits beschrieben, liegt die Reaktionstemperatur für die DH von Butenen deutlich unter derjenigen von n-Butan. Diese Eigenschaft lässt sich mit der bereits vorhandenen Doppelbindung erklären. Die hohe Elektronendichte in der Doppelbindung vereinfacht die Wechselwirkung mit dem katalytisch aktiven Metallzentrum. Zusätzlich bietet die sp_2 -Hybridisierung der an der Doppelbindung beteiligten Kohlenstoffatome eine günstigere Sterik zur Koordination

an ein katalytisch aktives Metallzentrum. Ein genauer Mechanismus ist weder für die Reaktion von Alkanen noch für die Reaktion von Alkenen bekannt. Bei der DH von n-Butan können unterschiedliche Isomere entstehen, welche in Abb. 3 gezeigt werden. Neben den erwarteten Produkten 1-Buten, cis-2-Buten und trans-2-Buten entsteht ebenfalls in geringen Mengen iso-Buten. Dieses entsteht durch Isomerisierungsreaktionen auf den sauren Zentren des Supports. Auch bei der erneuten DH von Butenen entsteht neben 1,3-Butadien in geringen Mengen 1,2-Butadien.

Da die DH eine endotherme Reaktion ist, sind die Dehydrierungsprodukte erst bei hohen Temperaturen thermodynamisch begünstigt. Neben hohen Temperaturen lässt sich das Gleichgewicht auch durch niedrige Drücke oder Produktentzug auf die Seite der Dehydrierungsprodukte verlagern [6]. Für die industriell verwendeten Chrom- oder Platinkatalysatoren wird meistens Al_2O_3 als Support verwendet. *H. Armendariz et al [18]* konnte zeigen, dass saure Stellen auf dem Support in Verbindung mit Platin größeren Einfluss auf den Umsatz des Katalysators haben, als die spezifische Oberfläche [18-20]. Dies ist ein ungewöhnliches Phänomen, da die spezifische Oberfläche eines Katalysators für gewöhnlich sehr bedeutend für die katalytische Aktivität ist. Platin zeigt eine besonders hohe katalytische Aktivität bei der DH, weshalb es nur in geringen Mengen (0,3-1,0 Gew.%) auf dem Support benötigt wird [21]. Die hohe katalytische Aktivität des Platins liegt an seiner Elektronenstruktur als d_8 Metall. Aufgrund der hohen Aktivität und den sauren Zentren des Supports kommt es zu eine Reihe von Nebenreaktionen welche in Abb. 5 dargestellt sind [6].

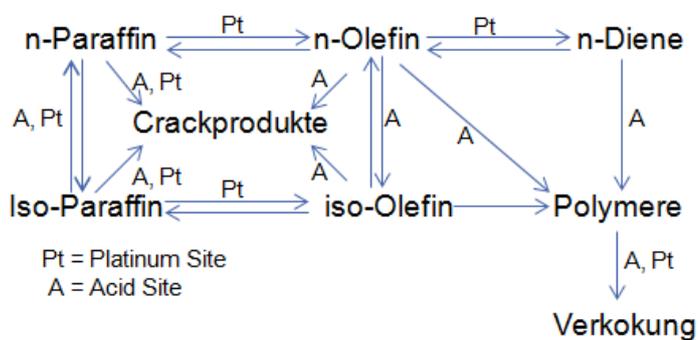


Abbildung 5: Dehydrierung von leichten Kohlenwasserstoffen mit unmodifizierten Pt-Katalysatoren [6].

Um die in Abb. 5 gezeigten Nebenreaktionen einzuschränken, muss der auf Al_2O_3 und Pt basierende Katalysator modifiziert werden. Eine Modifizierung des Katalysators besteht beispielsweise in der Minderung der Acidität des Supports durch zusätzliche Imprägnierung mit Zinn, Germanium oder Arsen [17]. Durch die zusätzliche Imprägnierung mit Zinn kann es zu unterschiedlichen Pt-Sn Interaktionen kommen, welche in Abb. 6 angedeutet werden. Bei hohen spezifischen Oberflächen des Supports wird überwiegend die linke Phase erhalten. Wird der Sn-Anteil oder die gesamte Beladung mit Sn/Pt erhöht, verschiebt sich das Katalysatorsystem auf die rechte Seite und es werden überwiegend Pt-Sn-Mischlegierungen gebildet. Neben reduzierter Acidität ändert das

Zinn zusätzlich die elektronischen Eigenschaften des Platins, wodurch die Reaktivität gegenüber Paraffinen erhalten bleibt, aber gegenüber Olefinen abnimmt. Es wird vermutet, dass die Wechselwirkung zwischen Doppelbindung und Platin durch das Zinn abgeschwächt wird. Da die Ausbeute an Dienen, welche Precursor der Verkokung sind, sinkt, nimmt die Verkokung ebenfalls ab [22].

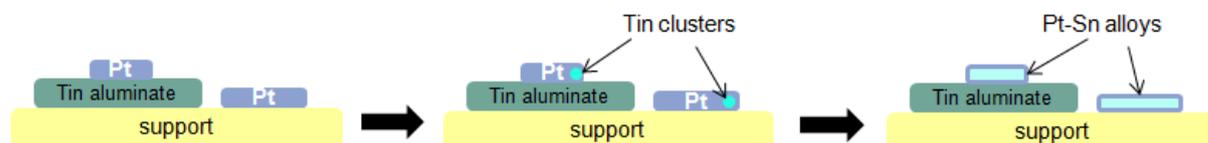


Abbildung 6: Unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen Platin, Zinn und Support [17].

Neben der zusätzlichen Imprägnierung mit Zinn ist es ebenfalls möglich den Support zu verändern. Um die Acidität zu verringern, wird beispielsweise Spinell (MgAl_2O_4) als Support verwendet. Im Gegensatz zu den Al^{3+} Ionen im Al_2O_3 sind die Mg^{2+} Zentren im Spinell, aufgrund der geringeren Ionenladung, deutlich weniger acide [18]. Auf die chrombasierten Katalysatoren wird hier nicht eingegangen, da diese kein Bestandteil dieser Arbeit sind.

Mechanistisch kommt es bei der Reaktion von n-Paraffinen mit dem katalytisch aktiven Metallzentrum wahrscheinlich zuerst zu einer C-H-Bindungsaktivierung. Infolgedessen wird die C-H Bindung gebrochen, wodurch sich ein Metallalkanyl und oberflächenadsorbierter Wasserstoff bildet. Anschließend erfolgt eine β -Eliminierung und das an das Metallzentrum koordinierte Alken desorbiert. Der oberflächenadsorbierte Wasserstoff vereinigt sich zu einem H_2 -Molekül und desorbiert ebenfalls. Für chrombasierte Katalysatoren wird ein ähnlicher Mechanismus angenommen [6].

Da chrombasierte Katalysatoren umweltschädlich und Platin-Katalysatoren sehr teuer sind, wurden auch die anderen Gruppe acht Metalle als DH-Katalysatoren erforscht [23]. Sowohl Palladium als auch Nickel zeigen zwar Aktivität, sind aber den etablierten Pt/Sn- oder Chromoxidkatalysatoren deutlich unterlegen. Zeitweise galt das Interesse dem in der heterogenen Katalyse kaum verwendeten Gallium. Auf TiO_2 oder Al_2O_3 zeigt Gallium hohe Aktivität bei der DH [24]. Zu einer industriellen Anwendung ist es bisher allerdings nicht gekommen.

2.2 Oxidative Dehydrierung

Die ODH ist in Gl. 2.3 und Gl. 2.4 erneut anhand der Reaktion des n-Butans zu 1,3 Butadien veranschaulicht. Im Gegensatz zur normalen Dehydrierung ist diese aufgrund der hohen Bildungsenthalpie von Wasser ($\Delta H_f^0 = -242 \text{ kJ/mol}$) eine exotherme Reaktion. Katalysiert wird die ODH typischerweise von Übergangsmetalloxiden wie V_2O_5 .



Mit molekularem Sauerstoff lässt sich die ODH von n-Butan bisher nicht durchführen. Hierbei kommt es vorzugsweise zur Totaloxidation des n-Butans. Daher sind für eine ODH Katalysatoren notwendig, die Gittersauerstoff enthalten [25-28]. Aber lediglich Sauerstoff im Ionengitter zu besitzen, reicht als Anforderung nicht aus, ansonsten käme eine große Bandbreite an kristallinen Oxiden als Katalysator für die ODH in Frage. Für gewöhnlich handelt es sich bei den geeigneten Katalysatoren um Übergangsmetalloxide. Diese müssen in der Lage sein, ein Gittersauerstoffatom aus dem Ionengitter auf den Kohlenwasserstoff zu übertragen. Folglich muss das Metalloxid sowohl den leeren Gitterplatz als auch die fehlende Ladung kompensieren. Diese beiden notwendigen Eigenschaften erklären auch, warum gerade Übergangsmetalloxide hierfür geeignet sind. Übergangsmetalloxide verfügen, aufgrund der teilweise gefüllten d-Schale, größtenteils über eine große Anzahl von stabilen Oxidationsstufen. Somit fällt es Übergangsmetallen leichter, die fehlende Ladung auszugleichen. Das Übergangsmetall wird während der ODH somit reduziert. Anhand von V_2O_5 kann man dies gut zeigen. Im Vanadiumpentoxid besitzt das Vanadium die Oxidationsstufe +5. Nach der Abgabe eines Sauerstoffs unter gleichzeitiger Reduktion erhält man das ebenfalls stabile Vanadiumdioxid, in dem das Vanadium die Oxidationsstufe +4 besitzt. Das Reduktionsmittel bei der ODH ist der Kohlenwasserstoff.

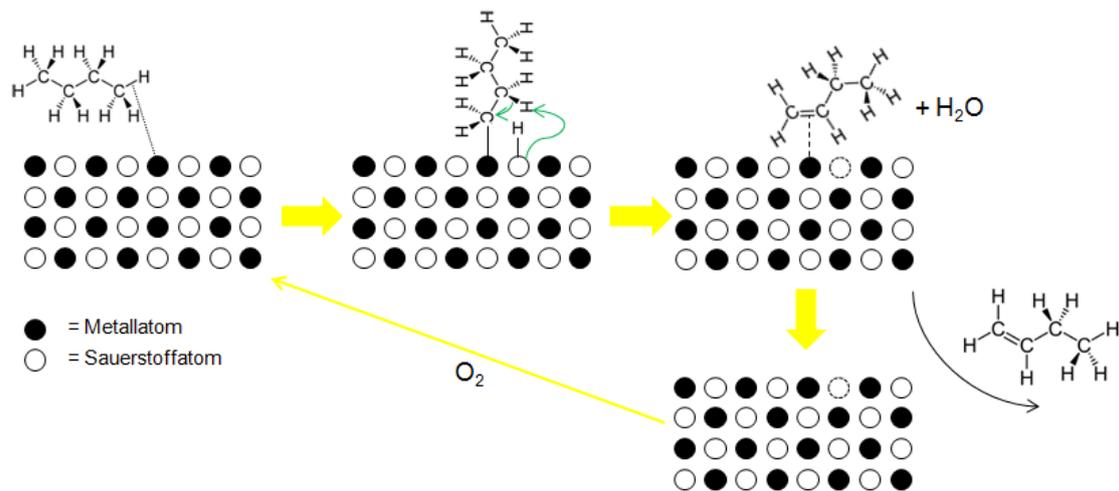


Abbildung 7: Mars-Van-Krevelen Mechanismus für die ODH von *n*-Butan zu 1-Buten.

Mit einem Katalysator, welcher die gerade erläuterten Eigenschaften besitzt, verläuft die ODH über einen Mars-van-Krevelen Mechanismus. Der Mars-Van-Krevelen Mechanismus ist in Abb. 7 anhand der ODH an *n*-Butan veranschaulicht. Als Erstes erfolgt eine Interaktion zwischen dem *n*-Butan und der Katalysatoroberfläche, wodurch eine C-H Bindung aktiviert wird. Anschließend erfolgt ein C-H Bindungsbruch, welcher zu einem auf der Oberfläche adsorbierten Butylfragment führt. Der Wasserstoff ist ebenfalls auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert, auf welchem Atom ist aber nicht bekannt. Vermutlich ist das Wasserstoffatom an ein Sauerstoffatom gebunden. Nun erfolgt eine Reaktion des Butylfragments über eine Eliminierungsreaktion mit einem Gittersauerstoff unter Bildung eines an das Metallzentrum koordinierten Butens und Wasser. Um den Katalysator zu reaktivieren, folgt anschließend eine Oxidation mit molekularem Sauerstoff, wodurch der fehlende Gittersauerstoff ersetzt wird [10, 29]. Für die ODH von Butenen ist kein genauer Mechanismus bekannt. Allerdings ist bekannt, dass je nach Butenisomer eine andere Produktzusammensetzung erhalten wird. Die verschiedenen Butenisomere reagieren somit unterschiedlich. Die größte Tendenz zum Weiterreagieren zeigt 1-Buten [30]. Die katalytisch aktiven Übergangsmetalloxide bilden, mit Aluminium- oder Magnesiumoxid als Support, das vollständige Katalysatorsystem. Als katalytisch aktive Metalle sind Vanadium [10], Chrom [6], Molybdän [12], Cobalt [28] und Nickel [29] bekannt. Darüber hinaus weisen auch Mischoxide der genannten Metalle katalytische Aktivität auf [31, 32].

2.3 Wirbelschichten

Bei ausreichend hohen Strömungsgeschwindigkeiten gelingt es, die Gewichtskraft der Partikel in einer von unten durchströmten Schütttschicht, durch die aufwärts gerichtete Reibungskraft des Gases zu kompensieren, wodurch die Teilchen in einen schwebenden Zustand übergehen [33]. Dieser Zustand wird als Wirbelschicht bezeichnet und besitzt teilweise mit einer Flüssigkeit vergleichbare Eigenschaften. Im Vergleich zu Festbettreaktoren ergeben sich aus dem Strömungsverhalten von Wirbelschichten einige Vor- und Nachteile für heterogen-gaskatalytische Reaktionen. Insbesondere die permanente Durchmischung der Wirbelschicht trägt zu den Vorteilen bei. So ist der intensive Stoff- und Wärmeaustausch zwischen Katalysatoroberfläche und Gasstrom, wie auch die deutlich höheren Wärmeübergangskoeffizienten an heizenden oder kühlenden Oberflächen hierauf zurückzuführen. Daher herrschen auch bei stark exothermen Reaktionen nahezu isotherme Verhältnisse innerhalb der Wirbelschicht. Darüber hinaus kann ständig Katalysator zu- und abgeführt werden, wodurch eine kontinuierliche Katalysatorregeneration, wie bei dem in Kapitel 1 vorgestellten Snamprogetti-Prozess, ermöglicht wird. Wirbelschichtreaktoren sind zudem relativ einfach aufgebaute Reaktoren, da grundsätzlich nur der Katalysator und ein Gefäß mit geeigneten Eigenschaften zu Gasverteilung benötigt wird. Hierdurch verringern sich Anschaffungskosten und große Maßstäbe sind realisierbar [34]. Aus den genannten Vorteilen gehen aber auch ebenso viele Nachteile hervor. Die intensive Vermischung führt zu ungünstigen Verweilzeitverteilungen, woraus ein geringerer Umsatz resultiert. Außerdem sorgt die Reibung des Katalysators für erhöhte Erosion an den Reaktorwänden und durch die permanente Bewegung zerkleinert sich der Katalysator selbst, was letztlich zum Feststoffaustrag führt. Folglich muss eine Gas-Feststoff-Trennung im Produktstrom zur Rückgewinnung des Katalysators erfolgen. Als Katalysator sind zudem nicht alle Stoffe geeignet, da das Material aus eben genannten Gründen weitestgehend abriebfest und wenig kohäsiv sein muss. Zudem ist eine bestimmte Korngröße des Katalysators erforderlich und daher auch eine maximale Strömungsgeschwindigkeit gegeben, da es ansonsten zu starkem Feststoffaustrag kommt. Die Übertragung eines Laborreaktors auf eine großtechnische Anlage gestaltet sich aufgrund der schwierigen Strömungsverhältnisse als sehr anspruchsvoll.

2.3.1 Erscheinungsformen

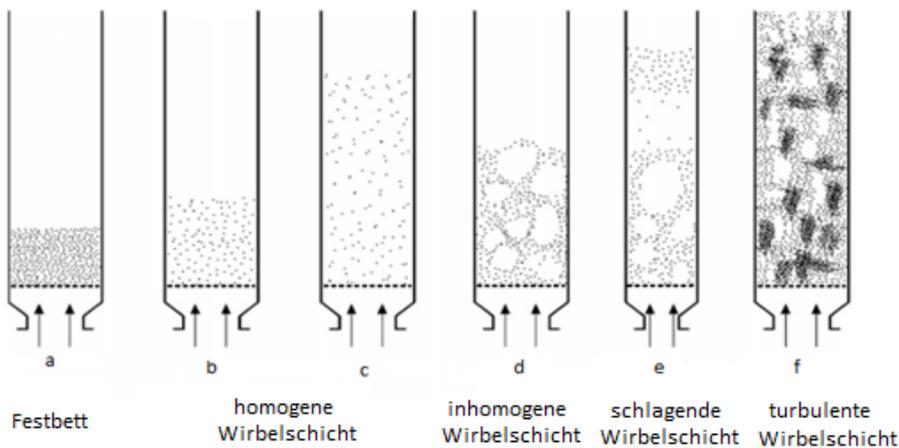


Abbildung 8: Erscheinungsformen von Wirbelschichten [33].

In Abhängigkeit von Partikelart, Partikelgröße sowie Strömungsgeschwindigkeit und strömendem Fluid können Wirbelschichten in unterschiedlichen Formen auftreten. Die unterschiedlichen Erscheinungsformen sind in Abb. 8 illustriert. Bevor es zur Ausbildung einer Wirbelschicht kommt, muss das durchströmende Fluid die sogenannte Lockerungsgeschwindigkeit überschreiten. Erst nachdem die Lockerungsgeschwindigkeit überschritten wird, können Feststoffpartikel aus einer Schüttung aufgewirbelt werden. Bei Strömungsgeschwindigkeiten unterhalb der Lockerungsgeschwindigkeiten liegt wie in Abb. 8 a eine Schüttung vor. Wird als strömendes Fluid eine Flüssigkeit verwendet, so kommt es zur Ausbildung einer homogenen Wirbelschicht Abb. 8 b, c. Das zuvor vorliegende Festbett expandiert gleichmäßig und die durch Flüssigkeiten aufgewirbelten Schüttungen werden auch Fließbetten genannt. Wird anstatt einer Flüssigkeit ein gasförmiges Fluid verwendet, liegen homogene Wirbelschichten nur in den seltensten Fällen vor. Typischerweise treten die Wirbelschichten mit einem gasförmigen Fluid als inhomogene Wirbelschichten auf (Abb. 8 d). In dieser Erscheinungsform wird die Wirbelschicht von nahezu feststofffreien Gasblasen durchströmt. Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit nimmt auch die Menge an Gasblasen zu. Je nach Fluid und Wirbelgut können, besonders in kleinen Laborapparaturen, Blasen entstehen, welche eben so groß wie der Reaktorquerschnitt sind. Wie in Abb. 8 e dargestellt, steigen dann Gaskolben im Reaktor aufwärts und führen zu einem periodischen und stoßartigen Schmelzen des Feststoffes. Bei noch höheren Strömungsgeschwindigkeiten kommt es schließlich zur Ausbildung einer turbulenten Wirbelschicht (Abb. 8 f). Die Trennlinie zwischen Wirbelschicht und freiem Gasraum ist hier verschwunden. Statt der Gasblasen treten nun Feststoffballen auf, zwischen denen sich Hohlräume mit unterschiedlicher Größe und Form befinden.

Die turbulente Wirbelschicht geht bei weiterer Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit in ein pneumatisches System über.

2.3.2 Lockerungsgeschwindigkeit (Wirbelpunkt)

Bei der Lockerungsgeschwindigkeit handelt es sich um die Geschwindigkeit, ab der eine Schüttung in eine Wirbelschicht übergeht. Um diese zu ermitteln, gibt es mehrere Möglichkeiten. Am einfachsten ist dieser Punkt optisch zugänglich, da nach dem Überschreiten der Lockerungsgeschwindigkeit eine Expansion der Schüttung zur nun entstehenden Wirbelschicht mit einher geht. Darüber hinaus kann man sich die flüssigkeitsähnlichen Eigenschaften einer Wirbelschicht zum Bestimmen der Lockerungsgeschwindigkeit zu Nutze machen. Nach Ausbildung der Wirbelschicht lassen sich Gegenstände nahezu widerstandslos in die Wirbelschicht einführen. Durch den schwebenden Zustand der Teilchen können diese dem eindringenden Hindernis mit Leichtigkeit ausweichen. Mit etwas größerem Aufwand gelingt es, die Lockerungsgeschwindigkeit über den Druckverlust sehr präzise zu ermitteln. Sofern die Lockerungsgeschwindigkeit überschritten ist, bleibt der Druckverlust bei weiterem Erhöhen der Strömungsgeschwindigkeit konstant. Abb. 9 zeigt wie anhand des Druckverlustes die Lockerungsgeschwindigkeit ermittelt werden kann.

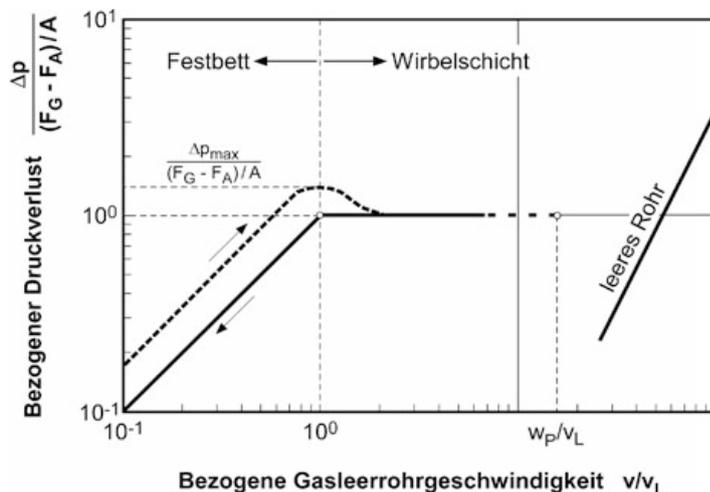


Abbildung 9: Druckverlustverlauf in einer gut fluidisierbaren Gas/Feststoff-Wirbelschicht, bestehend aus nicht zu kleinen, weitestgehend monodispersen Partikeln [33].

Der Druckverlustverlauf in Abb. 9 ist für ein idealisiertes System gezeigt. Bei ausreichend kleinen Partikeln und der dadurch bedingten laminaren Strömungsverhältnisse im Festbett, verhält sich der Druckverlust Δp im Festbettbereich proportional zur Strömungsgeschwindigkeit v . Bevor es zur Ausbildung der Wirbelschicht kommt, durchläuft Δp das Maximum Δp_{max} . Erst danach stellt sich der konstante Strömungsdruckverlust Δp_{WS} ein. Dieses stoffabhängige Maximum wird auf-

grund der Ursprungsverfestigung des Schüttgutes, welche vom Eigengewicht der Partikel oder aktiver Verdichtung verursacht wird, durchlaufen. Beim Verringern der Strömungsgeschwindigkeit tritt dieses Maximum folglich nicht mehr auf (durchgezogene Linie).

Die Grundlage zur Berechnung basiert auf der Annahme, dass der Lockerungspunkt auf der Grenze zwischen ruhender und wirbelnder Partikelschicht liegt. Somit gelten die Gesetze der ruhenden und der wirbelnden Schicht gleichermaßen. Das heißt, die von dem aufwärts strömenden Fluid erbrachten Widerstandskräfte auf die Partikel, müssen gleich der um den Auftrieb verminderten Gewichtskraft sein [33]. Der Druckverlust bei der Durchströmung eines polydispersen Festbetts lässt sich über die Ergun-Gleichung berechnen:

$$\frac{\Delta p}{H} = 4,17 a_p^2 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \eta_g v_L + 0,29 a_p \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \rho_g v_L^2 \quad 2.5$$

v_L	Lockerungsgeschwindigkeit
ε	Porosität der Feststoffschüttung
a_p	Spezifische Partikeloberfläche
ρ_g	Dichte des Gases
η_g	Dynamische Viskosität des Gases
H	Höhe der Feststoffschüttung

Dieser Druckverlust muss gleich dem Druckverlust des um den Auftrieb verringerten Gewichtes sein. Für diesen gilt:

$$\Delta p_{WS} = \frac{F_g - F_A}{A} = \frac{AH(1 - \varepsilon)(\rho_s - \rho_g)g}{A} \quad 2.6$$

ε	Porosität
F_g	Gewichtskraft der Partikel
F_A	Auftriebskraft
ρ_g	Dichte des Gases
ρ_s	Dichte Feststoff
Δp_{WS}	Strömungsdruckverlust
A	Apparatequerschnitt
g	Gravitationskonstante
H	Höhe der Feststoffschüttung

Durch Gleichstellen von Gleichung 2.5 und 2.6 und anschließendem Umformen wird folgender Zusammenhang für die Lockerungsgeschwindigkeit gefunden:

$$v_L = 7,14(1 - \varepsilon_L)v_g a_p \left[\sqrt{1 + 0,067 \frac{\varepsilon_L^3}{(1 - \varepsilon_L)^2}} \sqrt{\frac{(\rho_s - \rho_g)}{\rho_g v_g^2} \frac{1}{a_p^3}} - 1 \right] \quad 2.7$$

v_L	Lockerungsgeschwindigkeit
ε_L	Porosität am Lockerungspunkt
a_p	Spezifische Partikeloberfläche
v_g	Kinematische Viskosität des Gases
ρ_g	Dichte des Gases
ρ_s	Dichte Feststoff

Neben den charakteristischen Stoffwerten des Gases und der Feststoffdichte wird zur Berechnung die Porosität am Lockerungspunkt:

$$\varepsilon_L = \frac{V_{\text{ges}} - V_S}{V_{\text{ges}}} \quad 2.8$$

V_{ges}	Volumen der gesamten Wirbelschicht (abhängig von v)
V_S	Partikelvolumen
ε_L	Porosität am Lockerungspunkt

Und die spezifische Oberfläche der Partikel benötigt:

$$a_p = \frac{\text{Summe aller Partikeloberflächen im Festbett}}{\text{Volumen aller Partikel im Festbett}} \quad 2.9$$

Für die spezifische Oberfläche der Partikel wird nur die äußere Oberfläche der Partikel verwendet. Die innere Oberfläche der Poren kommt nicht zum Tragen. Die spezifische Oberfläche kann nur durch ungenaue Durchschnittswerte bestimmt werden, weshalb von einer rechnerischen Ermittlung der Lockerungsgeschwindigkeit abgesehen werden sollte. Der Wert von Gleichung 2.7 liegt vielmehr darin, dass mit einer im Labor gemessenen Lockerungsgeschwindigkeit die spezifische Oberfläche a_p , nach Umstellen von Gleichung 2.7, sehr genau berechnet werden kann. Anschließend ist es möglich, mit Gleichung 2.7 die Lockerungsgeschwindigkeit für andere Bedingungen (Gase, Druck, Temperatur) zu errechnen. Die Lockerungsgeschwindigkeit ist bei dem Übertrag eines Laborreaktors in einen großtechnischen Maßstab, wie oben geschildert, von großem Nutzen.

2.3.3 Einfluss der Feststoffeigenschaften auf das Wirbelbett

Feststoffeigenschaften beeinflussen das Betriebsverhalten von Wirbelschichten maßgeblich. Geldart hat Feststoffe in vier unterschiedliche Klassen A, B, C und D je nach ihrem Verhalten in der Wirbelschicht unterteilt [35].

A: Zu der Kategorie A gehören Materialien mit kleiner Korngröße ($100\mu\text{m}$) und/oder kleinen Feststoffdichten. Die Wirbelschicht expandiert bei diesen Materialien deutlich, bevor es zur Blasenbildung kommt. Die Blasen haben einen geringen Durchmesser und bewegen sich in der Wirbelschicht schneller als das restliche strömende Gas. Die Blasen überschreiten einen Durchmesser von 10 cm nicht.

B: Diese Gruppe umfasst die meisten Materialien. Zu ihr gehören alle Partikel mit Feststoffdichten ρ_s in dem Bereich: $1400 \text{ kgm}^{-3} < \rho_s < 4000 \text{ kgm}^{-3}$ und mit den Partikelgrößen d_p in dem Bereich: $40 \mu\text{m} < d_p < 500 \mu\text{m}$. Bei dieser Gruppe setzt bereits kurz nach Überschreiten der Lockerungsgeschwindigkeit Blasenbildung ein. Die Expansion der entstehenden Wirbelschicht ist nur gering. Zudem wachsen die Blasen während des Aufsteigens aufgrund von Koaleszenz an. Ein oberes Maximum bei der Blasengröße, abgesehen von der Reaktorgröße, scheint nicht existent. Wie auch in Kategorie A steigen die Blasen schneller als das Gas zwischen den Partikeln.

C: Die Materialien der Gruppe C zeichnen sich durch hohe Kohäsionskräfte aus. Hieraus resultiert eine eingeschränkte Verwendungsmöglichkeit als Wirbelgut. Da die Kohäsionskräfte stärker sind als die Kräfte, die das durchströmende Gas auf die Partikel übertragen kann, kommt es nicht zur Ausbildung einer Wirbelschicht, sondern zur Kanalbildung zwischen der Feststoffschüttung. Verwendung finden solche Partikel in Verbindung mit einem Rührer zur besseren Durchmischung. Außerdem können die Partikel der Gruppe C mit den Partikeln der Gruppe B vermischt werden, wodurch die Kohäsion teilweise aufgebrochen wird und eine Wirbelschicht ausgebildet werden kann.

D: Die letzte Kategorie umfasst große, schwere Partikel ($>500\mu\text{m}$). Solche Systeme sind nur mit großen Strömungsgeschwindigkeiten fluidisierbar. Es kommt hier zu hoher Blasenbildung, wobei im Gegensatz zu den Gruppen A und B, die Gasblasen langsamer aufsteigen als das Gas zwischen den Partikeln. Es besteht also die Möglichkeit, dass Gas von unten in eine Blase eintritt und oben wieder austritt. Der Gasaustausch zwischen Blase und Suspension verhält sich daher anders als in den Gruppen A und B.

Für Wirbelschichten werden fast ausschließlich Materialien der Klassen A und B verwendet.

2.3.4 Reh-Diagramm

Je nach Strömungsgeschwindigkeit, strömendem Fluid und der Beschaffenheit des Wirbelgutes treten in Wirbelschichten unterschiedliche Zustände auf. Mittels eines dimensionslosen Diagramms lassen sich diese Zustände zuordnen. Zwei unterschiedliche Auftragungsmöglichkeiten wurden hierfür entwickelt. Zum einen lässt sich die Reynold-Zahl auf der Abzisse gegen eine modifizierte Froude-Zahl auf der Ordinate auftragen. Zum anderen kann der dimensionslose Partikeldurchmesser gegen eine dimensionslose Geschwindigkeit aufgetragen werden. Beide Auftragsweisen liefern ein dimensionsloses Diagramm. Im Folgenden werden die verwendeten dimensionslosen Größen definiert.

Die Reynold-Zahl gibt das Verhältnis von Trägheitskräften zu Zähigkeitskräften wieder und ist wie folgt definiert:

$$Re = \frac{vd}{\nu} \quad 2.10$$

- v Strömungsgeschwindigkeit
- d Charakteristische Länge (hier Reaktordurchmesser)
- ν Kinematische Viskosität
- Re Reynold-Zahl

Bei der Froude-Zahl handelt es sich ebenfalls um eine dimensionslose Kennzahl. Sie gibt das Verhältnis von Trägheitskraft zu Scherkraft an:

$$Fr = \frac{v}{\sqrt{gL}} \quad 2.11$$

- v Strömungsgeschwindigkeit
- L Charakteristische Länge (durchschnittlicher Partikeldurchmesser)
- g Gravitationskonstante
- Fr Froude-Zahl

Für die Auftragung im Reh-Diagramm wird folgende modifizierte Froude-Zahl verwendet:

$$Fr = \frac{3}{4} \frac{v^2}{gd_p} \frac{\rho_g}{\rho_s - \rho_g} \quad 2.12$$

- v Strömungsgeschwindigkeit

- d_p Durchschnittlicher Partikeldurchmesser
- g Gravitationskonstante
- Fr Froude-Zahl

Neben der Auftragung dieser Kennzahlen ist es ebenso möglich, die dimensionslose Partikelgröße gegen die dimensionslose Geschwindigkeit aufzutragen. Die dimensionslose Partikelgröße ist über Gleichung 2.13 definiert.

$$d_p^* = d_p \sqrt[3]{\frac{\rho_g(\rho_s - \rho_g)g}{\eta_g^2}} = Ar^{\frac{1}{3}} \quad 2.13$$

- d_p^* Dimensionsloser Partikeldurchmesser
- d_p Durchschnittlicher Partikeldurchmesser
- ρ_g Dichte Gas
- ρ_s Dichte Feststoff
- η_g Dynamische Viskosität des Gases
- g Gravitationskonstante
- Ar Archimedes-Zahl

Diese Schreibweise der dimensionslosen Partikelgröße ist gleichzeitig die dritte Wurzel der Archimedes-Zahl. Die Archimedes-Zahl gibt das Verhältnis von Auftriebskraft zu Trägheitskraft an. Für die dimensionslose Geschwindigkeit gilt:

$$v^* = v \sqrt[3]{\frac{\rho_g^2}{\eta_g(\rho_s - \rho_g)g}} = \Omega \quad 2.14$$

- v^* Dimensionslose Geschwindigkeit
- v Strömungsgeschwindigkeit
- ρ_g Dichte Gas
- ρ_s Dichte Feststoff
- η_g Dynamische Viskosität des Gases
- g Gravitationskonstante
- Ω Kenngröße der dimensionslosen Geschwindigkeit

2.3.5 Berechnung von Wirbelschichtreaktoren

Die strömungstechnisch schwierigen Charakteristika von Wirbelschichten ergeben für eine fluid-dynamische Berechnung einige Besonderheiten. Insbesondere die ungleiche Verteilung des Katalysators in der Wirbelschicht und die Verweilzeitverteilung in der Gasphase sind schwer zu integrierende Parameter. Daher gestaltet sich eine verlässliche Vorausberechnung von Wirbelschichten als äußerst schwierig [34]. Eine Nachrechnung experimenteller Ergebnisse gelingt nur mit einer großen Anzahl stoff- und prozessspezifischer Parameter. Einige grundlegende Annahmen, welche für die Berechnung nützlich sind, lassen sich aus den Eigenschaften einer Wirbelschicht ableiten [34]:

- Aufgrund der guten Vermischung im Reaktionsraum erübrigt sich oft das Berechnen von Temperaturfeldern. Im Gegensatz zu Festbettreaktoren kann selbst bei stark exothermen Reaktionen ein isothermes Verhalten angenommen werden. So können die an Reaktorein- und ausgang auftretenden Temperaturunterschiede mithilfe einer Wärmebilanz für durchmischte Systeme berechnet werden.
- Liegt eine weitgehend homogene Wirbelschicht vor, ist es möglich die Austrittskonzentrationen mit Hilfe der Stoffbilanz für einen kontinuierlichen Rührkessels zu überschlagen, sofern die Katalysatormenge bekannt ist. Auf diese Weise setzt man die ungünstigsten Verweilzeitverhältnisse voraus und errechnet den geringsten Umsatz.
- Aufgrund der kleinen Katalysatorpartikel, die verwendet werden, kann die Porendiffusionshemmung vernachlässigt werden. Zudem sollte der äußere Stoff- und Wärmetransport zwischen Katalysatoroberfläche und Gasstrom durch die Turbulenzen in der Wirbelschicht ausreichend schnell stattfinden, sodass ein einfaches quasihomogenes Modell für die stoffliche Bilanzierung verwendet werden kann
- Wird keine Gleichverteilung der Partikel im Wirbelbett angenommen, müssen insbesondere die feststofffreien Gasblasen, die in der Wirbelschicht aufsteigen, berücksichtigt werden. Das Modell muss dann auf ein Zweiphasenmodell erweitert werden. Zum einen gibt es die feststofffreie Gasblase und zum anderen die Suspensionsphase aus Gas und Partikeln, in der die chemische Reaktion aufgrund der Katalysatoranwesenheit lokalisiert ist. Zwischen den beiden Phasen kommt es zu Stofftransportvorgängen, bei denen sowohl Edukte und Produkte zwischen Gasblase und Suspension ausgetauscht werden können. Genaue Koeffizienten für diesen Stoffübergang sind sehr schwer zu ermitteln. Außerdem sind Stoffaustauschfläche, relatives Blasenvolumen als auch die Steiggeschwindigkeit der Blasen nur mit Unsicherheiten behaftet bestimmbar.

2.4 Verweilzeit

Ein in einen Reaktor eintretendes Volumenelement kann auf sehr unterschiedlichen Wegen zum Ausgang des Reaktors gelangen. Verantwortlich hierfür sind sowohl molekulare und turbulente Diffusion als auch Scherkräfte und erzwungene Konvektion. Die Verweilzeit gleichzeitig in den Reaktor gegebener Volumenelemente gleicht also mehr einer für jeden Reaktor charakteristischen Verweilzeitverteilung. Die Verweilzeit beeinflusst, neben dem Umsatz des Reaktors, bei komplexeren Reaktionen auch die Selektivität.

Zur vereinfachten Darstellung der Verweilzeit, werden zwei Annahmen gemacht:

1. Reaktor befindet sich im stationären Zustand.
2. Es läuft eine volumenbeständige Reaktion ab und das Fluid ist inkompressibel.

Zur Untersuchung des Verweilzeitverhaltens wird die Verweilzeitverteilung $P(t)$ verwendet, welche nach Gleichung 2.15 definiert ist.

$$P(t) = \frac{\dot{n}(t)}{n_0} = \frac{\dot{V}c(t)}{n_0} \quad 2.15$$

- $P(t)$ Verweilzeitverteilung
- $\dot{n}(t)$ Stoffmengenanteil der den Reaktor zur Zeit t verlässt
- n_0 Insgesamt zugegebene Stoffmenge
- \dot{V} Durchschnittlicher Volumenstrom
- $c(t)$ Konzentration zur Zeit t

Die Verweilzeitverteilung $P(t)$ gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Anteil der zur Zeit $t = 0$ in den Reaktor gelangten Menge n_0 denselben nach der Zeit t am Ausgang verlässt [4]. Bei der Verweilzeitverteilung handelt es sich um eine normierte Größe, weshalb nach einer unendlich langen Beobachtungsdauer alle zugeführten Volumenelemente den Reaktor wieder verlassen haben:

$$\int_{t=0}^{\infty} P(t)dt = 1 \quad 2.16$$

Um das Verweilzeitverhalten eines Reaktors zu ermitteln, wird diesem ein Tracer am Reaktoreingang injiziert und dieser Tracer am Reaktorausgang detektiert. Der Tracer muss daher sowohl gegenüber allen möglichen Reaktionen, dem Katalysator und auch gegenüber dem Reaktor chemisch inert sein. Zudem sollte er auch im Reaktionsgemisch gut detektierbar sein. Für eine solche

Anwendung sind beispielsweise radioaktive Substanzen oder Stoffe, die sich in ihrem Adsorptionsspektrum deutlich von den Reaktanten und Produkten unterscheiden, geeignet. Zur Injektion des Tracers stehen zwei Verfahren zur Verfügung:

1. Sprungfunktion:

Bei dieser Variante wird die Konzentration eines Tracers sprunghaft am Eingang des zu untersuchenden Reaktors bei $t=0$ auf einen konstanten Wert geändert. Am Reaktorausgang wird die Antwort des Systems gemessen. Die dort erhaltene zeitabhängige Konzentration des Spurstoffs wird auf die konstante Eingangskonzentration bezogen:

$$F(t) = \frac{c(t)}{c_0} \quad 2.17$$

$F(t)$ Summenkurve der Verweilzeitverteilung (F-Kurve)

c_0 Insgesamt zugegebene Stoffmenge

$c(t)$ Konzentration zur Zeit t

Die Verweilzeitverteilung ergibt sich aus $F(t)$ indem nach der Zeit abgeleitet wird:

$$P(t) = \frac{dF}{dt} \quad 2.18$$

2. Pulsfunktion

Bei der Pulsfunktion wird die gesamte Markierungssubstanz innerhalb kurzer Zeit in den Reaktor gegeben. Das Antwortsignal am Ausgang des Reaktors wird auf die Gesamtkonzentration an zugegebenen Tracer bezogen. Somit wird direkt die Verweilzeitverteilung erhalten:

$$P(t) = \frac{c(t)}{\int_{t=0}^{\infty} c(t)} \quad 2.19$$

Es ist unbedingt darauf zu achten, dass die Tracerzugabe innerhalb kürzester Zeit erfolgt, um zu vermeiden, dass größere Verzögerungen im Verweilzeitspektrum fehlinterpretiert werden [4]. Als Faustregel gilt:

$$\Delta t = 0,01\bar{t} \quad 2.20$$

Δt Injektionszeit

\bar{t} Mittlere Verweilzeit

Die mittlere Verweilzeit beschreibt dabei die durchschnittliche Verweilzeit eines Teilchens im Reaktor und kann direkt aus der F-Kurve gewonnen werden. Es gilt:

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} t * E(t) dt = \int_0^1 t dF \quad 2.21$$

Zusätzlich existiert noch die mittlere hydrodynamische Verweilzeit τ , welche allerdings nur bei idealen Strömungsrohren aussagekräftig ist. Sie ist der Quotient aus Volumenfluss und Reaktorvolumen $\frac{\dot{V}}{V_R}$.

2.5 Ausbeute, Umsatz und Selektivität

Für die Auswertung der Messergebnisse wurden die folgenden Zusammenhänge verwendet. Für den Umsatz X_i gilt:

$$X_i = \frac{n_{i,0} - n_i}{n_{i,0}} \quad 2.22$$

- X_i Umsatz der Komponente i
- $n_{i,0}$ Anfangskonzentration der Komponente i
- n_i Umgesetzte Menge der Komponente i

Die Ausbeute Y_k gibt an, wie viel der Ausgangskomponente i zu der Komponente k reagiert hat.

$$Y_{k,i} = \frac{n_{k,0} - n_k}{n_{i,0}} \frac{v_i}{v_k} \quad 2.23$$

- $Y_{k,i}$ Ausbeute der Komponente k
- $n_{i,0}$ Anfangskonzentration der Komponente i
- n_k Entstandene Menge der Komponente k
- v_i, v_k Stöchiometrische Faktoren der jeweiligen Komponente

Aus der Ausbeute und dem Umsatz lässt sich die Selektivität $S_{k,i}$ berechnen.

$$S_{k,i} = \frac{Y_{k,i}}{X_i} \quad 2.24$$

Bei der Selektivitätsangabe aller dehydrierten C₄-Verbindungen, wie sie in Kapitel 4 verwendet wird, wurde zur Selektivitätsberechnung die Summe der Ausbeuten verwendet.

2.6 Zwei-Zonen-Wirbelschicht-Reaktor (TZFBR)

Ein TZFBR ist ein Wirbelschichtreaktor, bei dem die Edukte an unterschiedlichen Punkten in den Reaktor eingeleitet werden. Abb. 2 in Kapitel 1 veranschaulicht das Prinzip eines TZFBR anhand der DH von n-Butan. Bei der Verwendung eines TZFBR zur katalytischen Umsetzung von n-Butan im Labormaßstab wird von unten mit Argon verdünnter Sauerstoff eingeleitet. Ab einer bestimmten Höhe erfolgt dann die Einspeisung des n-Butans. Die geeignete Höhe des n-Butaneinlasses variiert je nach Katalysatorsystem und Strömungsgeschwindigkeit. In den meisten Fällen ist der günstigste Einlasspunkt in der Mitte der Wirbelschicht [8, 10, 12]. Nach einiger Zeit erreicht der Reaktor einen stationären Zustand. Während dem stationären Zustand liegen innerhalb der Wirbelschicht zwei Zonen vor. Im unteren Bereich, in dem hauptsächlich der Sauerstoff vorliegt, wird der Katalysator regeneriert. Dies geschieht zum einen durch Koksabbau und zum anderen durch die Reoxidation des Katalysators, sofern es sich bei der Reaktion um eine ODH nach einem Mars-Van-Krevelen Mechanismus handelt. Die untere Zone wird daher Regenerationszone genannt. Ab dem n-Butan-Einlass erfolgt nun die DH oder ODH des n-Butans am Katalysator. Aus diesem Grund wird die obere Zone Reaktionszone genannt. Das Ausbilden eines stationären Zustands ist nur möglich, da Wirbelschichten wie in Kapitel 2.3 bereits erläutert über einen besonders guten Stoffaustausch verfügen. Es herrscht also ein permanenter Austausch von Katalysatorpartikeln zwischen der oberen Reaktionszone und der unteren Regenerationszone. Somit ist immer ein bestimmtes Maß an regeneriertem Katalysator in der Reaktionszone vorhanden. Bei herkömmlichen Wirbelschichtreaktoren, welche ausschließlich bei der DH Anwendung finden, nimmt die Aktivität des Katalysators aufgrund von Verkokung rapide ab [8]. Der Vorteil der Vermischung in einem TZFBR birgt aber auch den Nachteil, dass keine klare Grenze zwischen den Zonen herrscht und daher Sauerstoff und Kohlenwasserstoff teilweise nebeneinander vorliegen. In diesem Übergangsbereich kommt es auch zu Verbrennungsreaktionen. In Gleichung 2.25 ist die Totaloxidation von n-Butan und in Gleichung 2.26 die partielle Oxidation von n-Butan gezeigt. Natürlich können auch alle Dehydrierungs- und Crackprodukte Verbrennungsreaktionen eingehen, als exemplarisches Beispiel wird aber nur n-Butan gezeigt.



Die geeignete Menge an Sauerstoff muss erst experimentell gefunden werden, bevor in den beiden Zonen hauptsächlich die vorgesehene Reaktion stattfindet. Wird zu viel Sauerstoff einge-

speist, liegt in der Reaktionszone molekularer Sauerstoff vor und es kommt überwiegend zur Verbrennung des Kohlenwasserstoffs. Reicht die Sauerstoffmenge auf der anderen Seite nicht aus, um den gebildeten Koks vollständig zu verbrennen, verlangsamt das lediglich die Katalysatorverkokung und der Katalysator wird nicht vollständig regeneriert.

2.7 Charakterisierungsmethoden

2.7.1 BET

Bei BET-Messungen handelt es sich um eine Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen. Benannt ist die Methode nach den Pionieren des Messprinzips Brunauer, Emmett und Teller. Als Grundlage zur Bestimmung dient die Physisorption. Die Messung erfolgt bei tiefen Temperaturen, meistens wird zur Kühlung flüssiger Stickstoff (-196° C) verwendet. Der gekühlte Feststoff wird einem Gasstrom ausgesetzt, wodurch es zur Adsorption des Gases auf der Oberfläche kommt. Hierfür wird meistens ebenfalls Stickstoff genutzt. Über Variation des Drucks wird eine Adsorptions-Desorptions-Isotherme ermittelt. Bei der Ermittlung der Oberfläche wird davon ausgegangen, dass sich mehrere molekulare Gasschichten auf der Oberfläche bilden können. Da die adsorbierte und desorbierte Gasmenge proportional zur Oberfläche ist, lässt sich diese berechnen. Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich um ein Belsorb-mini 2 der Rubotherm GmbH.

2.7.2 AAS (Atomadsorptionsspektroskopie)

Die Atomadsorptionsspektroskopie wird verwendet, um den Anteil verschiedener Elemente in einer Probe zu bestimmen. Alle Elemente adsorbieren spezifische elektromagnetische Wellen. Durch die Adsorption der Photonen erfolgt eine Anregung von Elektronen in angeregte Zustände. Die benötigte Anregungsenergie hängt dabei von dem jeweiligen Element und dem entsprechenden Energieunterschieden zwischen angeregten Zuständen und dem Grundzustand ab. Die Intensität der Adsorption für eine bestimmte Komponente wird gemessen und daraus die Konzentration der Komponente bestimmt. Zur genauen Konzentrationsbestimmung werden mehrere Maßlösungen des zu bestimmenden Elements benötigt. Insbesondere im erwarteten Konzentrationsbereich sollte die Kalibration sehr genau sein. Um ein AAS durchführen zu können, muss eine Probenlö-

sung vorliegen. Die Messung erfolgt in einer Flamme, durch welche die Komponente in einen gasförmigen Zustand gebracht wird.

2.7.3 XRD (X-Ray Diffraction)

XRD-Messungen werden verwendet, um Kristallstrukturen zu ermitteln. Dem Messprinzip liegt die Beugung von Röntgenstrahlung an Atomkernen zugrunde. Die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung liegt im Bereich weniger Angström (10^{-10} m). Atomabstände in Kristallen besitzen dieselbe Größenordnung. Durch das Beugen eines Röntgenquants an der oberen Atomlage und das Beugen eines weiteren Quants an der darunterliegenden Atomlage besitzen die beiden Quanten beim Austreten aus dem Kristall einen Gangunterschied und es kommt zu Interferenzeffekten. Je nach Abstand der Atome und eingestrahlem Winkel kommt es zu positiver oder negativer Interferenz. Jede geordnete Struktur besitzt daher ein charakteristisches Spektrum. Als Grundlage für die Berechnung der Kristallstruktur dient die Bragg-Gleichung (Gl. 2.27).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad 2.27$$

- λ Wellenlänge
- d Gitterabstand
- θ Einstrahlwinkel zur Kristalloberfläche
- n Grad des untersuchten Interferenzmaximums

Das für die Messungen verwendete Gerät ist von der Firma P-Analytikel. Gemessen wurde mit monochromatischer Kupfer K_{α} -Strahlung.

3 Experimentelles

3.1 Katalysatorsynthese (Pt-Sn-MgAl₂O₄)

Chemikalie	Hersteller
Magnesiumnitrathexahydrat $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 256,4 g/mol	Sigma- Aldrich
Aluminiumnitratnonahydrat $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 375 g/mol	VWR
Zinndichloriddihydrat $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 225,6 g/mol	Sigma- Aldrich
Hexachlordiplatinsäure (8 Gew.% in Wasser) H_2PtCl_6 409,82 g/mol	Sigma- Aldrich

Tabelle 3.1: Verwendete Chemikalien.

3.1.1 Support (MgAl₂O₄ : Spinell)

Der Support wurde, wie in der Literatur beschrieben, nach der Kofällungsmethode dargestellt [16, 18]. Zuerst wurden 144 g (0,5621 Mol) Magnesiumnitrathexahydrat und 421,5 g (1,12 Mol) Aluminiumnitratnonahydrat jeweils in 500 ml dest. Wasser gelöst. Nachdem sich beide Salze vollständig gelöst hatten, wurden beide Lösungen zusammengegeben. Anschließend wurde die Lösung auf insgesamt 2000 ml verdünnt und unter Rühren auf 50 °C erhitzt. Nun wurde die Lösung solange mit 20 %iger Ammoniaklösung versetzt, bis sich ein pH-Wert von ungefähr 9 eingestellt hat. Der erhaltene Niederschlag wurde 1 Stunde weiter bei pH 9 und 50 °C gerührt. Nach einer Stunde wurde die Lösung von dem Heizrührer genommen und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag wurde die gelartige Masse filtriert und mehrfach mit dest. Wasser gewaschen. Die erhaltenen Hydroxide wurden anschließend 24 h bei 120 °C getrocknet. Dabei sind ca. 80 % des Volumens verloren gegangen. Die erhaltenen 158,3 g an hartem weißem Feststoff wurden zuletzt bei 800 °C für 8 h kalziniert. Erhalten wurden 78,9 g körniger weißer Feststoff. Dieser wurde vorsichtig gemörsert und immer wieder gesiebt, um eine maximale Ausbeute an 160-250 µm großen Partikeln zu erhalten. Für das Sieben wurden zwei Analysesiebe mit den Maschenweiten von

160 μm und 250 μm (Fa. Edinger Industrievertretung) übereinander gestapelt. Erhalten wurden 30,8 g 160-250 μm große Partikel.

Die Ausbeute an MgAl_2O_4 nach dem Kalzinieren ist mit 98,6 %, wie aus der Literatur zu erwarten war, hoch. Allerdings konnten trotz sehr behutsamem Mörsern nur ca. 39 % an 160-250 μm großen MgAl_2O_4 -Partikeln gewonnen werden. Es wurde zusätzlich versucht, die kleineren Partikel zu einem Pellet zu pressen, um somit größere Partikel zu erhalten. Allerdings zeigte diese Methode auch bei Drücken von 20 t/cm^2 über eine Dauer von 10 Minuten keinen Erfolg. Die Kohäsionskräfte zwischen den einzelnen Partikeln scheinen klein zu sein, was wiederum für die Ausbildung einer Wirbelschicht positiv ist.

3.1.2 Imprägnierung

Die MgAl_2O_4 -Partikel wurden zuerst mit Zinn und anschließend mit Platin imprägniert. Zur Imprägnierung wurde die Incipient-Wetness-Methode verwendet [20]. Bei dieser Methode wird der Präkursor des aktiven Metalls in einer Flüssigkeit gelöst und anschließend auf den Support gebracht. Aufgrund des Kapillareffektes verteilt sich anschließend die Flüssigkeit mit dem gelösten Präkursor in den Poren des Supports. Das verwendete Lösungsmittelvolumen sollte das maximale Porenvolumen dabei nicht übersteigen. Ein anderer Name für die Methode ist Trockenimprägnierung, da der imprägnierte Support nach dem Versetzen mit der Flüssigkeit trocken wirkt. Zur Bestimmung des Porenvolumens können BET-Messungen oder das Versetzen einer bestimmten Menge des Supports mit Wasser bis zum Sättigungspunkt unter Wiegen der zugegebenen Wassermenge herangezogen werden. Wann der Sättigungspunkt erreicht ist, wird mittels Augenmaß bestimmt. Nachdem das Trägermaterial gesättigt ist, führt eine weitere Zugabe von Wasser zur Aufschlammung. Aufgrund der individuellen Wahrnehmung können sich die Sättigungspunkte geringfügig unterscheiden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl die BET-Variante als auch die optische verwendet. Bei der Bestimmung des Porenvolumens über BET-Messungen wurden deutlich geringere Werte als bei der optischen Variante gemessen. Wurde das über die BET-Messung ermittelte Porenvolumen verwendet, konnte nicht der gesamte Support benetzt werden. Festgestellt werden konnte dies über die gelbe Farbe der Hexachlorodiplatinsäure. Daher wurde für die Imprägnierung die optische Methode verwendet. Die unterschiedlichen Werte für das Porenvolumen können in Tabelle 3.2 eingesehen werden. Auffällig ist, dass der optische Wert immer ungefähr das Doppelte des BET-Wertes beträgt.

Probe	Porenvolumen nach BET (cm ³ /g ⁻¹)	Porenvolumen nach optischer Methode (cm ³ /g ⁻¹)
MgAl ₂ O ₄	0,2591	0,5336
Sn-MgAl ₂ O ₄	0,2538	0,5244
Pt-Sn-MgAl ₂ O ₄	0,2595	0,5291

Tabelle 3.2: Porenvolumen nach unterschiedlichen Varianten bestimmt (Pt-Sn-MgAl₂O₄ vor dem Kalzinieren).

Zur Bestimmung des Porenvolumens wurden jeweils 0,5 g Trägermaterial eingewogen. Anschließend wurde das Trägermaterial tropfenweise mit dest. Wasser benetzt und vermengt. Kurz vor dem Einsetzen von Verschlämung wurde aufgehört und die zugegebene Wassermenge gewogen. Zur Imprägnierung mit Zinn wurden 0,1884 g (0,835 mMol, 0,35 Gew.% Zinn für 30,3 g MgAl₂O₄) eingewogen und in 1 ml verd. HCL (1N) gelöst. Anschließend wurde die Lösung mit dest. Wasser auf insgesamt 16,16 g Lösung aufgefüllt. Danach wurde die Zinnlösung tropfenweise unter mehrmaligem Vermengen auf das MgAl₂O₄ aufgetragen. Anschließend wurde das Sn-MgAl₂O₄ 2 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen und zuletzt 12 h bei 120 °C getrocknet. Es wurden 30,39 g weißer Feststoff erhalten. Die Bestimmung des Porenvolumens von Sn-MgAl₂O₄ wurde wie oben beschrieben durchgeführt. Für die Imprägnierung mit Platin wurden 3,002 g (0,35 Gew.% Pt für 29,88 g Sn-MgAl₂O₄) Hexachlordiplatinsäure (8 Gew.% in Wasser) mit dest. Wasser auf 15,67 g Lösung verdünnt. Nun wurde wie bei der Zinn-Imprägnierung verfahren. Nach dem Trocknen wurde der nun hellgelbe Feststoff 8 Stunden bei 600 °C kalziniert. Dabei wurde mit einer Heizrate von 3 K/min auf 600 °C geheizt. Insgesamt wurden 29,83 g hellgelbes Pt-Sn-MgAl₂O₄ erhalten.

3.1.3 Charakterisierung

Zur Charakterisierung des Katalysators wurden BET-Messungen und XRD (X-Ray Diffraction)-Messungen während den einzelnen Syntheseschritten verwendet. Abschließend wurde zur Kontrolle der Edelmetallbeladung ein Atomadsorptionsspektrum gemessen. Der Aufschluss für die AAS-Messung erfolgte mit 32 %iger Salzsäure unter Verwendung von Mikrowellen.

Material	Spezifische Oberfläche (m ² /g)
MgAl ₂ O ₄	98
Sn-MgAl ₂ O ₄	101
Pt-Sn-MgAl ₂ O ₄ (trocken)	96
Pt-Sn-MgAl ₂ O ₄ (kalziniert)	86

Table 3.3: Spezifische Oberflächen der Feststoffe.

Die Oberflächen bleiben während der Imprägnierung weitestgehend gleich. Erst nach dem Kalzinieren verändert die Oberfläche sich deutlicher und nimmt um 10 m²/g ab. Dieses Verhalten weicht von dem in der Literatur beschriebenen ab. Hier verringert sich die Oberfläche konstant während des Imprägnierens [8]. Die Oberfläche nach dem Kalzinieren liegt allerdings mit 86 m²/g deutlich höher als bei bisher in der Literatur beschriebenen ähnlichen Katalysatoren.

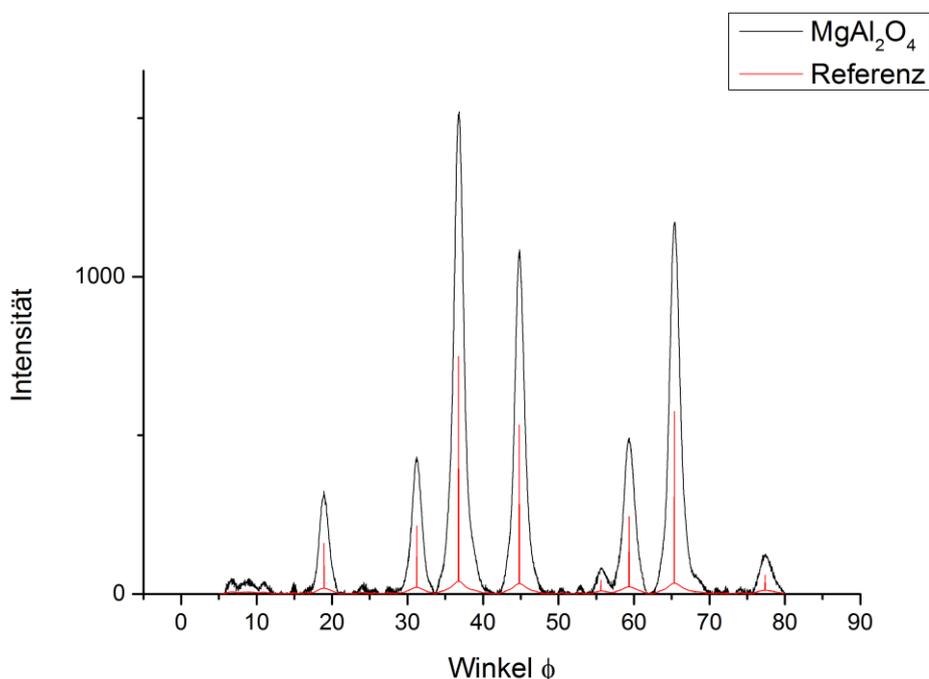


Abbildung 11: XRD-Spektrum des Supports und eines Referenzspektrums.

In Abb. 11 ist das XRD-Spektrum des Supports zu sehen. Die rote Linie zeigt die Reflexe eines Referenzspektrums von MgAl₂O₄. Alle Signale stimmen überein und es ist kein weiteres, nicht zu erklärendes, Signal vorhanden. Somit handelt es sich bei dem dargestellten Support eindeutig um MgAl₂O₄. Vergleicht man die Spektren des reinen Supports mit den Spektren der imprägnierten Spezies stellt man sowohl bei dem nur mit Zinn imprägnierten als auch bei dem fertigen Katalysator keine Veränderung im Spektrum fest (Abb. 12). Die geringe Beladung von jeweils 0,35 Gew.% verhindert, dass Zinn, Platin oder etwaige Mischstrukturen im XRD-Spektrum sichtbar werden.

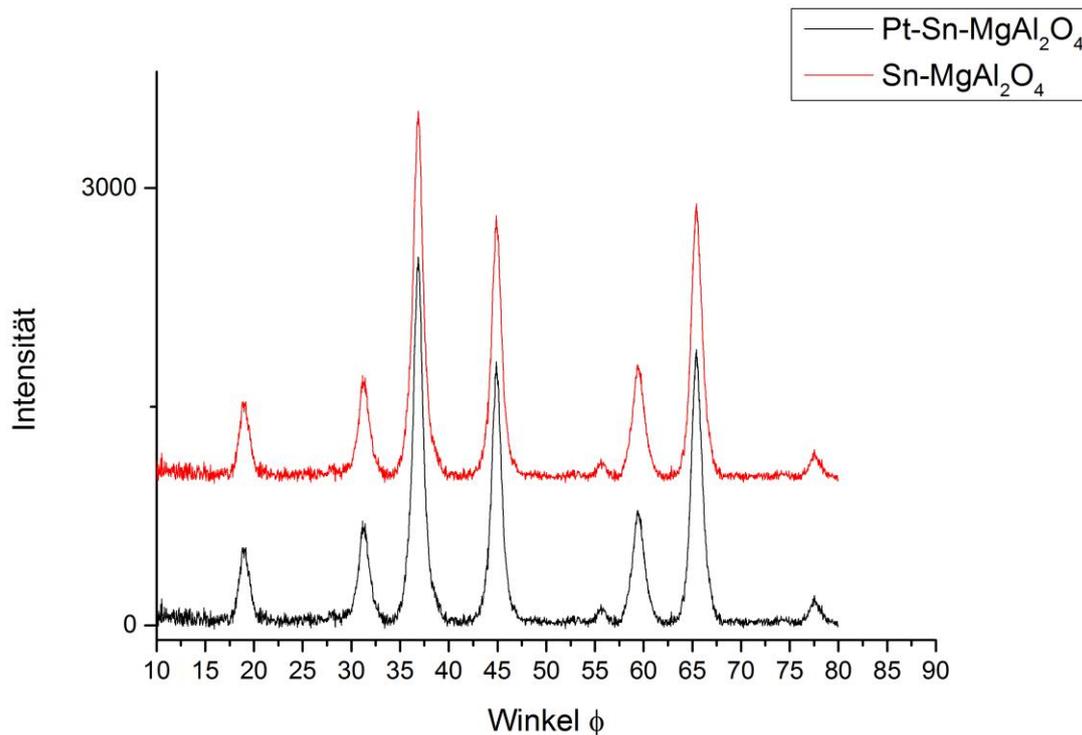


Abbildung 12: XRD-Spektren nach den einzelnen Imprägnierungen. Pt-Sn-MgAl₂O₄ nach dem Kalzinieren. Das Sn-MgAl₂O₄ Spektrum wurde zur besseren Übersicht um eine Intensität von 1000 nach oben verschoben.

Abschließend wurde eine AAS-Messung von Platin und Aluminium durchgeführt. Hierfür wurden 100 mg Katalysator in 2 ml 32 %ige Salzsäure gegeben. Anschließend wurde die Suspension 90 min in einem Multiwave 3000 Gerät bei 800 Watt mit Mikrowellen bestrahlt. Die erhaltene hellgelbe Lösung wurde anschließend mit dem für das jeweilige Element benötigten Puffer versetzt und auf 100 ml aufgefüllt. Aufgrund von Geräteproblemen konnten nur Aluminium und Platin bestimmt werden. Der Magnesiumgehalt wurde mit der Annahme, dass gleichviel Zinn wie Platin auf dem Katalysator ist, errechnet.

Element	Anteil (Gew.%)
Aluminium	37,3
Magnesium	17,1
Zinn	0,3
Platin	0,299

Tabelle 3.4: Mittels AAS ermittelte Probenzusammensetzung. Magnesium wurde mit der Annahme, dass eben so viel Zinn wie Platin auf dem Support verblieben ist, errechnet.

Die Zielbeladung mit Platin von 0,3 Gew.% wurde erreicht. Zudem ergibt sich ein Aluminium zu Magnesiumverhältnis Al:Mg von 1,96. Somit liegt fast ausschließlich MgAl₂O₄ neben MgO und Al₂O₃ in dem Support vor.

3.2 Versuchsanlage

Eines der Hauptziele dieser Arbeit besteht in dem Aufbau und der Auslegung eines TZFBR zur katalytischen DH und ODH. Aufgrund der kanzerogenen Wirkung von 1,3-Butadien und der Explosionsgefahr von Sauerstoff/n-Butan Gemischen, wurden der Reaktor, die Analytik und die Abgasentsorgung in Abzügen aufgebaut. In Abb. 13 ist ein Fließschema der Versuchsanlage gezeigt. Im Anschluss wird das Fließdiagramm erklärt. Detaillierte Informationen zu den einzelnen Teilen der Versuchsanlage werden in den entsprechenden Unterkapiteln vorgestellt.

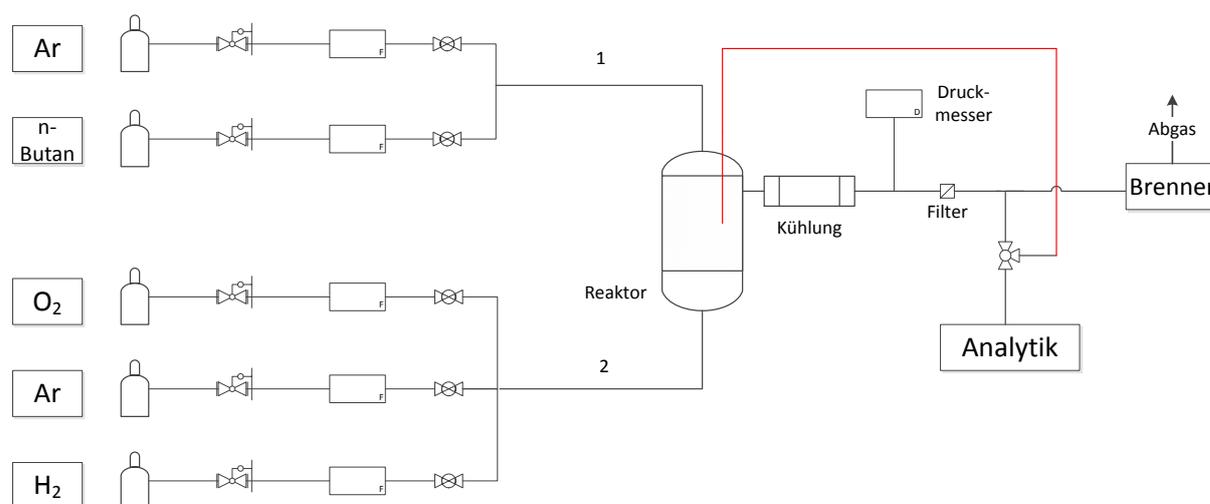


Abbildung 13: Fließschema des TZFBR.

Insgesamt können vier unterschiedliche Gase in den Reaktor geleitet werden. Dabei handelt es sich um n-Butan, Argon, Sauerstoff und Wasserstoff. Argon und Wasserstoff werden über die Zentrale Gasversorgung bezogen. Sauerstoff und n-Butan kommen aus Gasflaschen, welche in einem Gasschrank im Labor untergebracht sind. Auf die verwendeten Gase wird im Experimentaltenteil in Kapitel 4 näher eingegangen. Zur Dosierung werden MFC's (Mass Flow Controller) von Brooks und MKS verwendet. Da n-Butan und Sauerstoff, wie in Kapitel 2.5 erklärt, auf unterschiedlichen Wegen in den Reaktor geleitet werden müssen, gibt es zwei getrennte Leitungen zum Reaktor. Über Leitung 1 können Argon und n-Butan in den Reaktor geleitet werden. Sie gelangen von oben durch den höhenverstellbaren Einlass in den Reaktor. Durch Leitung 2 können Sauerstoff, Argon und Wasserstoff wie bei einem gewöhnlichen Wirbelschichtreaktor von unten in den Reaktor geleitet werden. Mit dem Einbau einer kurzen Rohrleitung ist es zusätzlich möglich, auch n-Butan von unten in den Reaktor zu leiten. Der Reaktor kann also schnell zu einem normalen Wirbelschichtreaktor umfunktioniert werden. Leitung 2 ist mit einem temperaturgeregeltem Heizband umwickelt. Die Reaktionsgase können so auf max. 150 °C vorgeheizt werden. Es ist

nicht notwendig Leitung 1 zu beheizen, da der Volumenstrom hier nur gering ist und das Gas bereits beim Durchlaufen des Reaktors vorgeheizt wird. Zur Erzeugung der für die DH und ODH benötigten Temperaturen befindet sich der Reaktor in einem vertikalen Klapprohfen. Nach der Reaktion erfolgt die Kühlung des Reaktionsgemisches in einer Kühlapparatur, um eine Polymerisation des 1,3 Butadiens auszuschließen. Bei einer ODH muss die Kühlapparatur um einen Wasserabscheider erweitert werden, da ansonsten das entstehende Wasser die Leitungen verstopfen kann. Außerdem ist Wasser schädlich für die Analytik.

Nach der Kühlung ist ein Manometer eingebaut. Dieses Manometer detektiert Überdruck und ist über eine Schaltung mit der Stromversorgung der MFC's verbunden. Bei Überdruck im Reaktor wird automatisch die Stromversorgung der MFC's ausgeschaltet, wodurch diese ohne zeitliche Verzögerung schließen. Der Überdruck, bei dem das Schaltmanometer ausgelöst wird, ist zwischen einem und zwei Bar am Manometer einstellbar.

Bevor das Reaktionsgemisch zur Analytik gelangt, durchläuft es einen Filter, um gegebenenfalls Austrag aus dem Wirbelschichtreaktor aufzufangen. Ein geringer Volumenstrom läuft permanent durch die Analytik, wodurch diese selbstständig Probenmaterial ziehen kann. Zusätzlich können auch Proben aus dem Reaktor entnommen und mit der Analytik analysiert werden. Hierfür kann eine höhenverstellbare Kapillare in den Reaktor eingeführt werden. Um eine Probe aus dem Reaktor zu gewinnen, bestehen zwei Möglichkeiten. Zum einen kann mittels einer Pumpe eine Probe entnommen werden, welche anschließend direkt in die GC geleitet wird. Mit wesentlich geringerem Aufwand kann auch mittels einer Spritze eine Probe entnommen werden, da die GC auch in der Lage ist, Proben mittels einer Spritzinjektion zu analysieren. Hierfür muss oberhalb der in den Reaktor führenden Kapillare eine Vorrichtung zu Probenentnahme mittels Spritze angebracht werden. Als Analytik wird eine Trace GC 1310 verwendet. Nachdem der kleine Teilstrom zur Analytik abgeführt wurde, wird das verbleibende Reaktionsgemisch in einem Bunsenbrenner verbrannt und die Verbrennungsprodukte CO_2 und H_2O gelangen danach direkt in einen Abzug. Um eine möglichst vollständige Verbrennung zu gewährleisten, wurde eine kleine Verbrennungsvorrichtung mit Abgasabführung konstruiert.

3.2.1 Reaktor

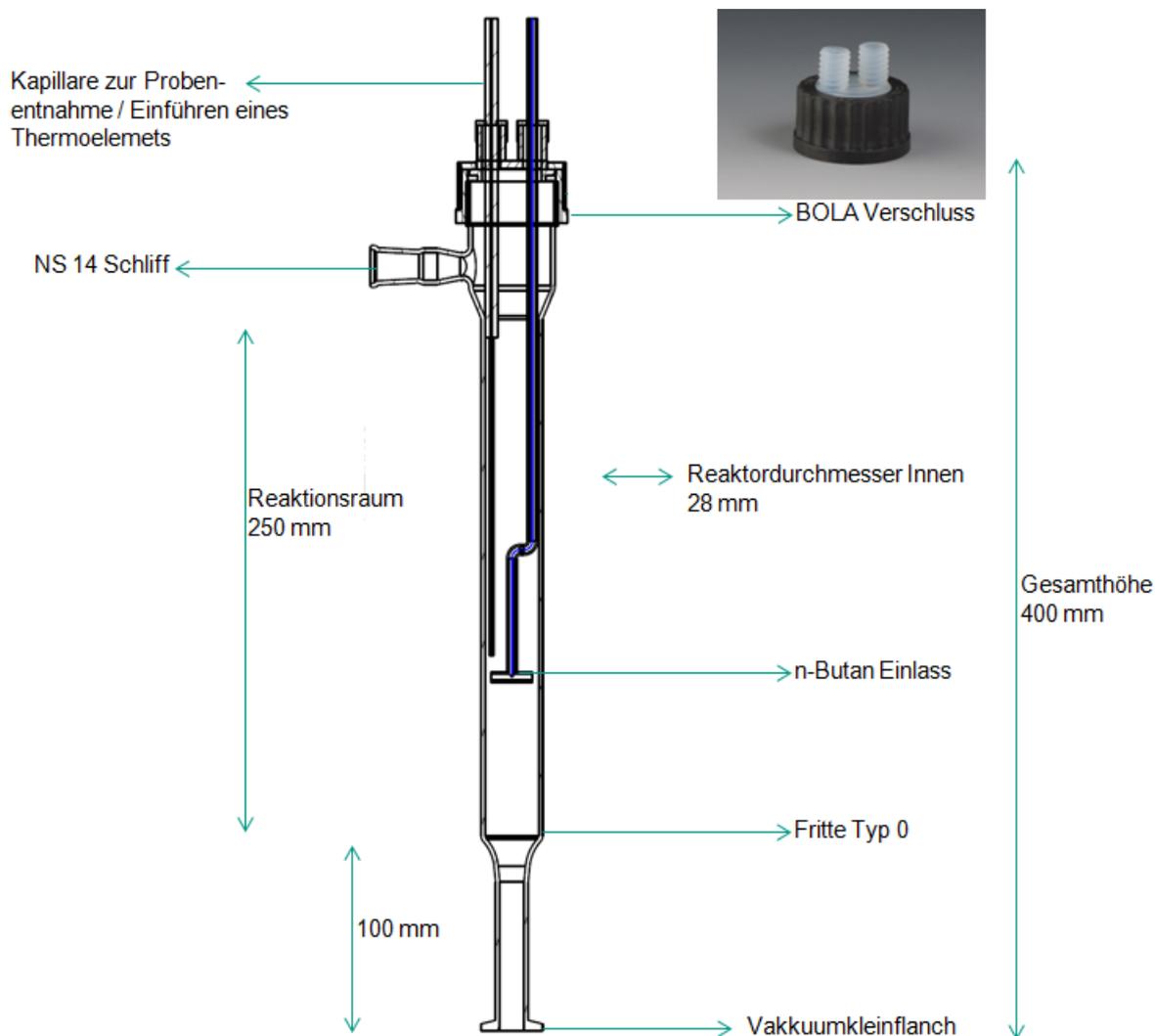


Abbildung 14: Technische Zeichnung des Reaktors mit Beschriftung.

Abb. 14 zeigt den in der Anlage verwendeten TZFBR. Der Reaktor ist eine Maßanfertigung der QCS-Quarzglas GmbH. Als Material wurde ausschließlich Quarzglas verwendet, damit der Reaktor bei den Reaktionstemperaturen (450 °C – 600 °C) nicht beschädigt wird. Insgesamt ist der Reaktor 400 mm hoch. Am unteren Ende befindet sich ein Vakuumkleinflansch. Mit diesem wird der Reaktor mit einem Edelstahlflansch verbunden. Der Edelstahlflansch ist mit Leitung 1 verschraubt. Bei dem Flansch wird eine Gummidichtung verwendet um den Glasreaktor und die Metallleitung dicht zu verbinden. Da die Gummidichtung lediglich bis 150 °C stabil ist, können die durch Leitung 1 zugeführten Gase maximal auf diese Temperatur vorgeheizt werden. Über dem Vakuumkleinflansch kommt ein 100 mm langer Zufluss, bis die Gase auf eine Fritte des Typs 0 treffen (Porengröße: 160-250 µm). Dieser Zufluss dient dazu, die 50 mm dicke Isolierung des Ofens zu passieren. Zudem sind die letzten 20 mm des Zuflusses bereits in dem beheizten Bereich

des Ofens, wodurch eine weitere Aufheizung der Gase erfolgt, bevor diese in den Reaktionsraum über der Fritte eintreten. Die Fritte verfügt über 160-250 μm große Poren. Fritten dieser Porengröße werden standardmäßig zur Gasverteilung genutzt. Die Partikelgröße des Katalysators sollte den Porendurchmesser nicht unterschreiten, da es andernfalls zur Verstopfung kommen kann.

Oberhalb der Fritte beginnt der Reaktionsraum mit einem Innendurchmesser von 28 mm. Die Gesamthöhe des Reaktionsraumes beträgt 250 mm. Tatsächlich werden aber maximal 150 mm genutzt. Der Literatur nach sind bei einer Beladung mit 30 g Katalysator Wirbelschichthöhen von maximal 120 mm zu erwarten [8, 10]. Allerdings sind Voraussagen zu dem Verhalten des Wirbelgutes in der Wirbelschicht nicht möglich [33]. Dieses Verhalten ist von der Art des Wirbelgutes (Kapitel 2.3.3) und der Strömungsgeschwindigkeit (2.3.1) abhängig. Bildet sich eine schlagende Wirbelschicht, wird der Feststoff teilweise auch höher als die durchschnittliche Wirbelschichthöhe geworfen. Um zu verhindern, dass es dadurch zu Feststoffaustrag kommt ist der Reaktionsraum entsprechend hoch konzipiert. Aber die Höhe beinhaltet noch weitere Vorteile. Der Reaktor befindet sich insgesamt 150 mm in dem beheizten Ofeninnenraum. Über dem beheizten Innenraum müssen erneut 50 mm Isolierung passiert werden. Desweiteren musste die Gesamthöhe des Reaktors so beschaffen sein, dass am oberen Ende maximal 150° C erreicht werden. Hierdurch wird verhindert, dass die PTFE (Polytetrafluorethylen)-Verschraubung (Fa. Boländer GmbH, Abb. 14) schmelzen kann. Über dem Reaktionsraum geht das Quarzglasrohr in ein größeres Quarzglasrohr mit einem Innendurchmesser von 40 mm über. Am Ende dieses größeren Glasstückes befindet sich ein Gewinde des Typs GL 45. Zusätzlich ist in diesem ca. 40 mm langen Glasstück ein Schliff NS14/23 horizontal angebracht (Abb. 14). Durch diesen wird der Produktstrom aus dem Reaktor direkt in eine Kühlapparatur geleitet. Das Gewinde am oberen Ende des Reaktors wird für eine spezielle Verschraubung mit Mehrfachverteiltern der Boländer GmbH verwendet. Abb. 14 zeigt einen solchen Verschluss mit zwei Eingängen. Der Verschluss ist aus PTFE und in einem Temperaturbereich von -200° C bis 250° C stabil. Durch die beiden Eingänge passen Glasrohre mit bis zu 8,5 mm Außendurchmesser. Einer der Eingänge wird für den n-Butan-Einlass verwendet, durch den anderen können Thermoelemente oder eine Kapillare zur Probenentnahme in den Reaktor eingeführt werden.

Um zu gewährleisten, dass der Reaktor an den Einlassstellen des BOLA Verschlusses kein Leck besitzt, werden die eingeführten Rohre auf besondere Art verschraubt. In Abb. 15 sind die Einzelteile, die für die Verschraubung verwendet werden, zu sehen. Abb. 16 zeigt einen Querschnitt des Systems nachdem es fest verschraubt wurde.

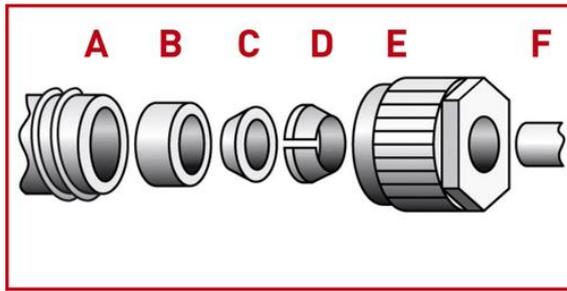


Abbildung 15: Einzelteile für die Verschraubung.

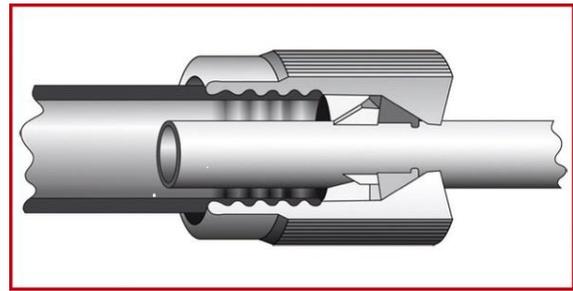


Abbildung 16: Querschnitt der fertigen Verschraubung.

In Abb. 15 ist A der Gewindestutzen, auf welchem die Dichtplatte B aufliegt. Durch die Verschraubung mit der Schraubkonuskappe E verschließt der Dichtkeil C, welcher durch den Druck an das eingeführte Glasrohr F gepresst wird, die Verbindung luftdicht ab. Der Klemmkeil D dient als Abstandshalter und verankert die Verschraubung im Gewinde. Die in den Reaktor gehenden Rohre etc. sind nach einer geringen Lockerung der Verschraubung höhenverstellbar.

3.2.2 Mass Flow Controller (MFC)

Zum Dosieren der Gase werden MFC's von zwei unterschiedlichen Firmen verwendet. Die Gase, welche die im vorigen Kapitel beschriebene Leitung 1 nutzen, werden durch zwei MFC's der Firma MKS dosiert. Für die Dosierung der Gase in Leitung 2 werden drei MFC's der Firma Brooks verwendet. Tabelle 3.5 gibt einen Überblick über die MFC's und ihre Dosierkapazität.

MFC	Firma	Gas	ml/min	Leitung
1	MKS	Argon	0-2000	1
2	MKS	n-Butan	0-500	1
3	Brooks	Sauerstoff	0-2500	2
4	Brooks	Argon	0-5000	2
5	Brooks	Wasserstoff	0-500	2

Tabelle 3.5: Mass Flow Controller. Firma und Volumenbereiche.

3.2.3 Ofen

Eigens für die Anlage wurde der Bau eines Ofens bei der Fa. HTM-Reetz GmbH in Berlin in Auftrag gegeben. Wie in 3.1.2 erwähnt, ist eine Wirbelschicht mit einer Höhe von ungefähr 120 mm zu erwarten [8]. Auf dieser Grundlage wurde der Ofen ausgelegt. Er verfügt über 150 mm beheizte Strecke, sodass auch eine etwas höhere Wirbelschicht ohne Probleme beheizt werden kann. Aufgrund dem in Kapitel 2.3 beschriebenen hohen Stoff- und Wärmeaustausch in Wirbelschichten ist eine längere beheizte Strecke, um das Gas vorzuwärmen, nicht notwendig. Zum Verifizieren dieser Eigenschaften dient das in Kapitel 4.2 beschriebene Temperaturprofil im Reaktor. Die maximale Betriebstemperatur des Ofens liegt bei 1000 °C mit einer maximalen Heizrate von 10 K/min. Gesteuert wird die Temperatur über eine Programmsteuerung mit einem Temperaturregler vom Typ OMRON E5CN-H. Heizprogramme mit bis zu 10 Segmenten können mit diesem programmiert werden. Als Hauptsicherheitselement verfügt der Ofen über ein Lastschütz, der im Alarmfall abfällt und auch nicht wieder selbstständig anzieht. Als Alarmfall gilt zum Beispiel das Öffnen des Ofens. Über einen Kontakt nimmt die Steuereinheit war, ob der Ofen geschlossen oder offen ist. Zudem müssen bei jedem Heizprogramm Alarmtemperaturen eingegeben werden. Überschreitet der Ofen oder das Reaktionsgemisch im Reaktor die gesetzten Alarmtemperaturen, fällt der Lastschütz ab. Damit die Temperaturen sowohl im Ofen als auch im Reaktor überwacht werden können, gibt es in der Steuereinheit einen weiteren Temperaturregler vom Typ OMRON E5GN. Zur Temperaturmessung werden Thermoelemente vom Typ K verwendet. Eines von zwei Thermoelementen befindet sich fest im Inneren des Ofens und ist ca. 2 mm hinter den Heizwendeln in die Isolierung eingearbeitet. Das zweite Thermoelement kann im Reaktor positioniert werden. Wahlweise welches Thermoelement zur Temperaturreglung des Ofens verwendet werden soll, ist dieses mit dem Temperaturregler OMRON E5CN-H zu verbinden.

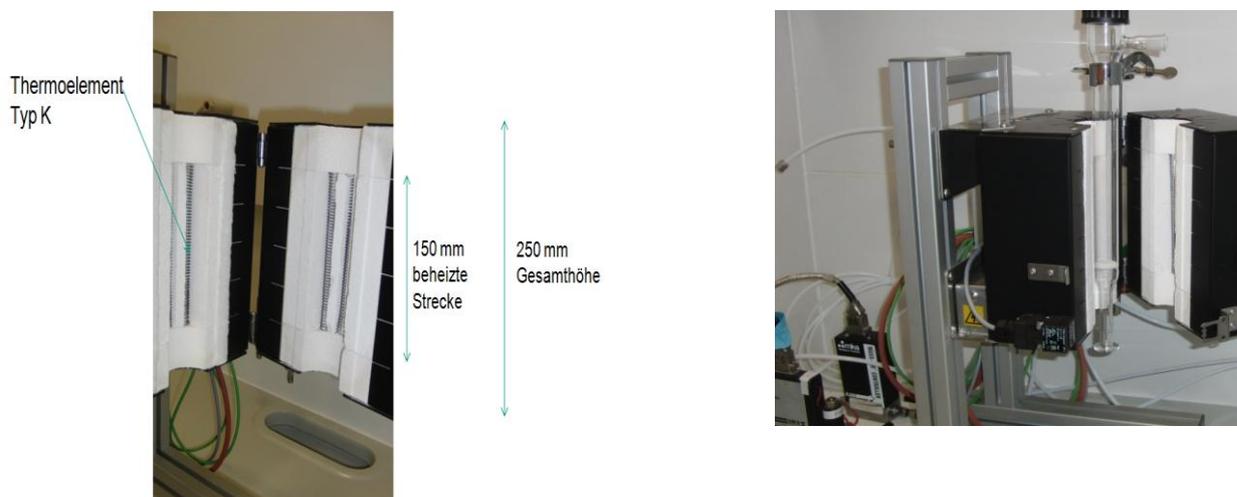


Abbildung 17: Links: Ansicht des Ofens von innen; Rechts: Ofen von innen mit Reaktor.

3.2.4 Analytik

Der Reaktor ist zur DH oder ODH von n-Butan konzipiert, daher liegt die Hauptaufgabe der Analytik in der Auftrennung und quantitativen Detektion von allen aliphatischen, nicht-cyclischen C₄-Kohlenwasserstoffen. Zu diesen gehören n-Butan, cis-2-Buten, trans-2-Buten, 1-Buten, Isobuten, 1,3-Butadien und 1,2-Butadien. Die am besten geeignete Analytik zur Analyse von vielfältigen Gasgemischen ist ein Gaschromatograph (GC). Neben den C₄-Produkten gibt es noch eine Reihe an unvermeidlichen gasförmigen Nebenprodukten. Durch den Koksabbrand im Regenerationsbereich und mögliche Verbrennungsreaktionen, sobald Sauerstoff und Kohlenwasserstoff zusammen im Reaktor vorliegen (Kapitel 2.5), werden auch Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid gebildet. Bei der normalen DH fällt als weiteres interessantes Nebenprodukt Wasserstoff an. Sauerstoff vervollständigt die Liste der von der Analytik zu erfassenden Gase. Im Produktgemisch am Reaktorausgang soll zwar kein Sauerstoff vorhanden sein, aber für Konzentrationsprofile in Abhängigkeit von der Reaktorhöhe ist die Sauerstoffkonzentration gerade im unteren Reaktorbereich ebenfalls von großem Interesse. Die Konzentrationsprofile unterstützen das Auffinden der günstigsten Höhe zum Einlassen des n-Butans.

Zur Erfassung aller oben genannten Analyten wurde eine spezielle Methode für ein zwei-Kanal-GC entworfen und durch die Firma S&H Analytik GmbH aufgebaut. Bei dem GC handelt es sich um einen Trace GC 1310 von Thermo Fischer. Ein Kanal dient zur Auftrennung und Detektion der Kohlenwasserstoffe und der andere zur Auftrennung und Detektion der restlichen Analyte (H₂, CO, CO₂, O₂).

Kanal 1:

In diesem Kanal werden die Analyten H₂, CO, und O₂ mittels einer zwei Meter langen mikrogepackten Molsiebsäule vom Typ 5A aufgetrennt. CO₂ wird in einer Vortrennsäule abgetrennt und anschließend zu Analytik geleitet. Die quantitative Analyse der einzelnen Gase erfolgt mit einem WLD (Wärmeleitfähigkeitsdetektor). Die Detektionsgrenzen der Analyten, bis auf Wasserstoff, liegen bei minimal ca. 1000 ppm (Tabelle 3.1). Der Grund, warum die Detektionsgrenze so hoch ist, besteht in dem geringen Wärmeleitfähigkeitsunterschied der Analyten gegenüber Argon. Als Trägergas muss Argon verwendet werden, da auch das Verdünnungsgas im Reaktor Argon ist. Bei einem anderen Trägergas wäre Sauerstoff nicht mehr messbar, da sich Sauerstoff und Argon nicht mittels einer Säule trennen lassen, sofern Argon deutlicher Hauptbestandteil ist. Methan kann als einziger Kohlenwasserstoff durch die Molsiebsäule vom Gasgemisch abgetrennt werden. Allerdings liegt die Nachweisgrenze deutlich höher, als bei der Trennung über Kanal 2. Sofern auf die Analyse der Sauerstoffkonzentration verzichtet werden kann, kann als Trägergas auch He-

lium verwendet werden. Dadurch sinken die Detektionsgrenzen für CO und CO₂ deutlich bis auf wenige ppm.

Kanal 2:

Alle verbleibenden Analyten werden über den Kanal 2 aufgetrennt und gemessen. Für die Auftrennung der C₄-Kohlenwasserstoffe wird eine spezielle 50 Meter lange, gepackte Aluminiumoxidsäule verwendet. Neben den C₄-Kohlenwasserstoffen ist die Säule in der Lage alle aliphatischen nicht cyclischen Kohlenwasserstoffe im Bereich C₁-C₆ vollständig aufzutrennen. Somit können auch Crackprodukte quantitativ erfasst werden. Gemessen werden die Kohlenwasserstoffe mit einem FID (Flamenionisationsdetektor). Ein FID-Detektor ist gegenüber Kohlenwasserstoffen hoch sensitiv, weshalb auch Konzentrationen im unteren ppm Bereich gemessen werden können. Abb. 18 zeigt die Auftrennung der wichtigsten Kohlenwasserstoffe für die Versuchsanlage.

Refinery Gas

Rt[®]-Alumina BOND (Na₂SO₄)

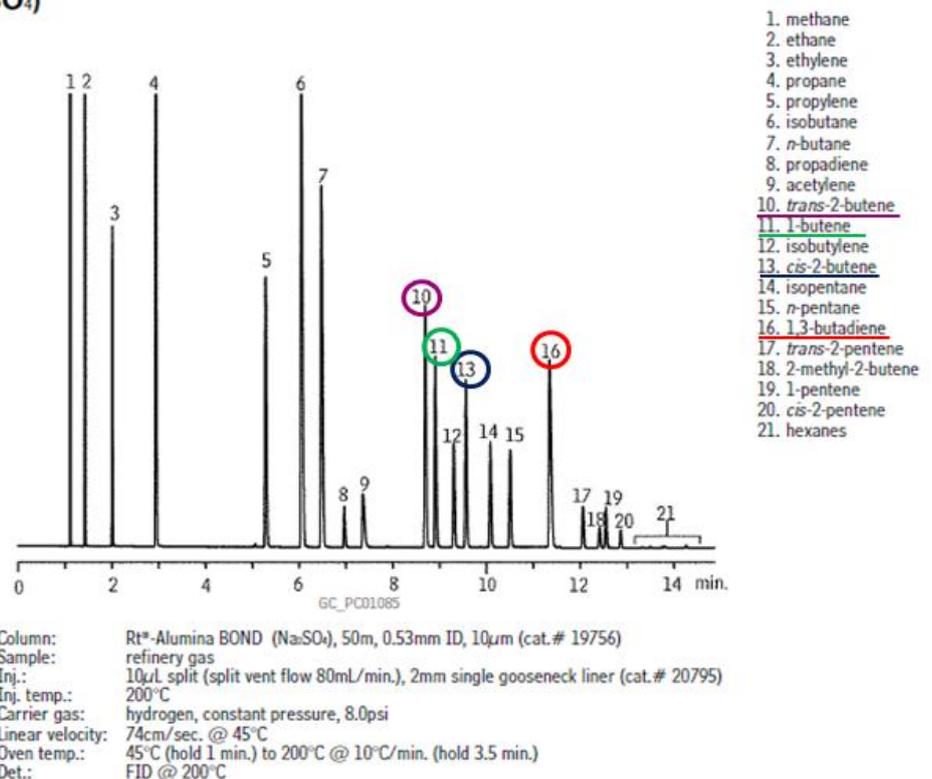


Abbildung 18: Anwendungsbeispiel für eine 50m Aluminiumoxidsäule. Mit freundlicher Genehmigung von S&H Analytik.

Die Qualität der Auftrennung hängt maßgeblich von der Laufzeit eines Analysezyklus ab. Je länger dieser dauert, desto besser ist die Auftrennung. Ein Analysezyklus von ca. 12 Minuten wird benötigt, um alle ungesättigten C₄-Verbindungen aufzutrennen. Zu der gepackten Aluminiumoxidsäule gibt es keine Alternative. Wie aus Abb. 18 hervorgeht, liegen sowohl trans-2-Buten (10) und 1-Buten (11) als auch Isobuten (12) und cis-2-Buten (13) sehr nahe beieinander. Proble-

matischen bei gepackten Säulen ist, dass sich bei höheren Temperaturen kein Gelfilm bildet, in dem die Gase gelöst werden. Dadurch nimmt die Kapazität der Säule stark ab. Liegt eine Komponente in höheren Prozentbereichen (> 30%) vor, nimmt die Trennleistung der Säule aufgrund von Überladung ab. Um die Funktionalität in diesem Fall zu gewährleisten, muss die Probe verdünnt werden. Ein weiteres Problem entsteht, wenn die Probe Wasser enthält. Wasser adsorbiert sehr stark auf Aluminiumoxid, wodurch hohe Temperaturen und mehr Zeit benötigt werden, um dieses wieder zu entfernen. Je nach Wassermenge sind somit längere und nicht stabile Retentionszeiten die Folge. Um diesem Problem vorzubeugen, wurde eine zweite, hochpolare, 1 m lange Säule vom Typ HayesepQ mittels eines Sechsheventils vor die Aluminiumoxidsäule geschaltet. Sobald die Probe in Kanal 2 kommt, durchläuft sie die HayesepQ-Säule. Dabei bleibt das Wasser aufgrund seiner hohen Polarität bereits am Anfang der Säule hängen. Nachdem die Kohlenwasserstoffe die Säule passiert haben, wird direkt auf eine entgegengerichtete Inertgasströmung umgeschaltet, wodurch das Wasser direkt wieder von der Säule runtergespült wird. Gleiches passiert auch mit Ketonen und Aldehyden, welche sich auf der Aluminiumoxidsäule ähnlich wie Wasser verhalten, da sie ebenfalls stark polar sind.

	Detektor	Kanal	Untere Detektionsgrenze (ppm)
H₂	WLD	1	>10
O₂	WLD	1	1000
CO	WLD	1	400
CO₂	WLD	1	400
C₁-C₆	FID	2	>5
CH₄	WLD/FID	1/2	>5

Tabelle 3.6: Bestimmung der verschiedenen Analyten mittels Trace GC 1310.

In Tabelle 3.6 sind die Analyten mit ihren jeweiligen Messvarianten und den unteren Detektionsgrenzen dargestellt. Abbildung 1310 zeigt eine Trace GC 1310. Der Produktstrom des Reaktors ist direkt mit der GC verbunden. Aufgrund des leichten Überdrucks innerhalb des Reaktorsystems fließt permanent Probenmaterial durch den GC, wodurch dieser jederzeit eine Probe ziehen kann. Zusätzlich kann der GC auch eine Probe mittels Spritzeninjektion zur Analyse gegeben werden. Die GC ist modular aufgebaut, das heißt Detektoren und Säulen können ohne großen Aufwand ausgebaut und ersetzt werden. Mit einer neuen Methode kann die GC somit schnell umfunktio- niert werden, um andere Analyten zu untersuchen.



TRACE 1310 GC

Abbildung 19: Trace GC 1310.

3.2.5 Kühlapparatur

Bei der Kühlapparatur handelt es sich ebenfalls um eine Sonderanfertigung der Firma QCS-Quarzglas GmbH. Der Übergang von dem Reaktor erfolgt über einen NS 14/23 Schliff. Der Innendurchmesser beträgt 9,6 mm. Die gekühlte Strecke ist 100 mm lang. Nach der gekühlten Strecke geht das Innenrohr, in dem das Gas strömt, in einen Vakuumkleinflansch über. Von diesem kann ein Übergang auf PTFE- oder Metallschlauch erfolgen. Die Kühlapparatur ist um 10° geneigt, sodass nichts in den Reaktor zurück fließen kann.

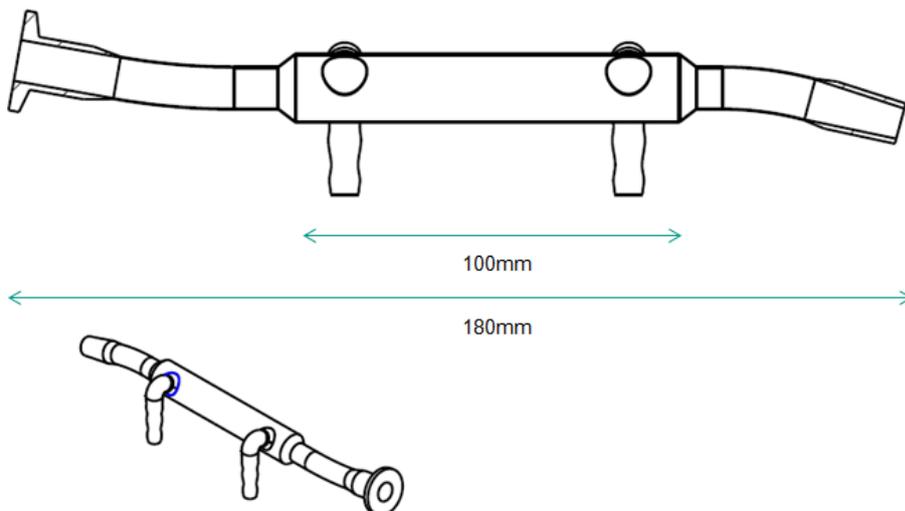


Abbildung 20: Kühlapparatur.

Im Übergangsstück vom Reaktor bis zur umwandeten Kühlung wird für den Reaktorbetrieb Glaswolle eingebracht. Größeren Partikeln wird es somit unmöglich gemacht, den Reaktor zu verlassen und dünnere Leitungen zu verstopfen.

3.2.6 Sicherheitsabschaltung

Aufgrund der erhöhten Explosionsgefahr bei Kohlenwasserstoff-Sauerstoff-Gemischen wurden die MFC's mit einer Sicherheitsabschaltung versehen. So können keine brennbaren Gase mehr austreten, sollte der Reaktor detonieren oder kurz vor der Detonation stehen. Die MFC's funktionieren nur solange, wie sie mit Strom versorgt werden. Setzt die Versorgung aus, schließen sie sofort. Um die Stromversorgung nach einer Detonation oder bei einem Druckanstieg zu stoppen, wurde in den Reaktorkreislauf ein Überdruckmanometer mit Magnetspringkontakt eingebaut. Sobald ein Reaktordruck von 1,5 Bar kurzzeitig überschritten wird, kappt die an das Manometer angebrachte Schaltung den Stromfluss zu den MFC's. Damit ein Druckanstieg möglichst früh festgestellt werden kann, ist das Manometer erst nach dem Reaktor, also hinter der Fritte und vor dem Filter eingebaut. Somit kommt es nicht zu einem Druckverlust durch Strömungswiderstand. Dieses wäre hinter dem Filter oder vor der Fritte der Fall.

3.3 Durchführung der Messungen

3.3.1 Verweilzeit

Zur Bestimmung der Verweilzeitspektren wurde die in Kapitel 2.4 erläuterte Pulsinjektion verwendet. Als Tracer wurden Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid genutzt. Es standen zwei unterschiedliche Gase mit dem Tracer zur Verfügung. Für eine parallele Injektion von Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid wurde ein Gasgemisch mit 2 % der beiden Komponenten in Argon benutzt. Zusätzlich konnte auch reines Kohlenstoffdioxid injiziert werden. Um die Tracerkonzentration zeitabhängig bestimmen zu können, wurde am Rektorausgang ein BINOS (Fa. Rosemount Analytical) installiert. Zur Durchführung der Pulsinjektion musste die Versuchsanlage etwas umgebaut werden. Die Umbauten sind in Abb. 21 anhand des abgeänderten Fließschemas veranschaulicht.

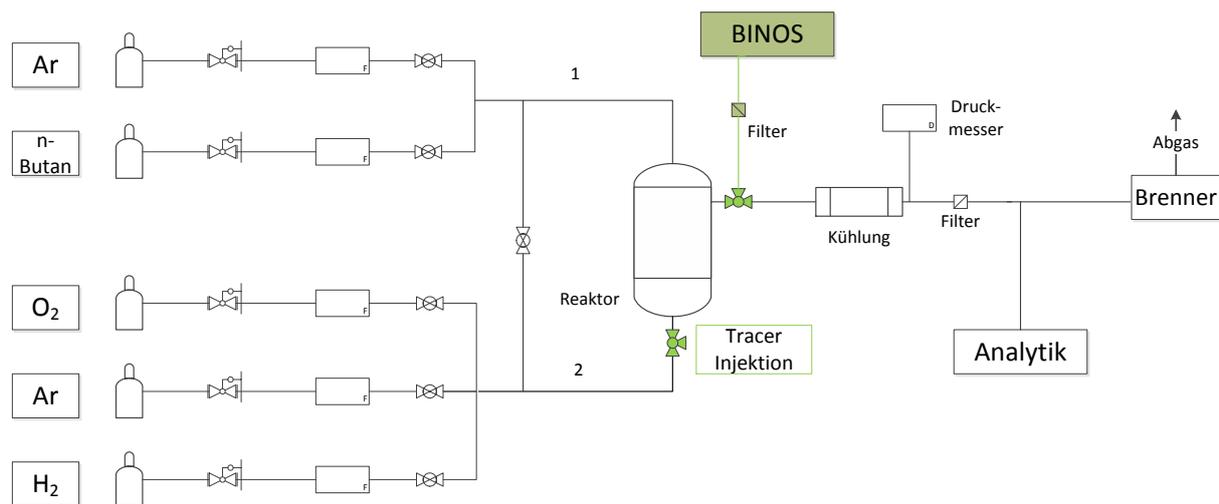


Abbildung 21: Für die Verweilzeitmessung verändertes Fließschema der Versuchsanlage. Durch die grüne Farbe sind die Veränderungen für die Verweilzeitmessung hervorgehoben.

Die Veränderungen sind mit Grün hervorgehoben. Um die Länge der Rohrleitungen möglichst gering zu halten, wurde auch auf die Kühlapparatur verzichtet. Nach dem Reaktor wurde der Produktstrom direkt in das BINOS geleitet und anschließend dem Abgas zugeführt. Eine Verweilzeitmessung während eine Reaktion im Reaktor läuft, wurde nicht durchgeführt. Für eine solche Anwendung fehlen die analytischen Methoden und geeignete Tracer. Bei allen Messungen wurde der Wirbelschichtreaktor ausschließlich mit Argon betrieben. Die Injektion kurz vor dem Reaktor wurde mittels einer Spritze durchgeführt. Hierfür wurde ein T-Stück, bei dem einer der Eingänge mit einer Membran versehen wurde, eingebaut. Durch diese Membran konnte der Tracer injiziert

werden. Um eine kurze Injektionszeit zu gewährleisten, wurden maximal 1,5 ml Tracer zugespritzt. Bei reinem Kohlenstoffdioxid wurden lediglich 0,3 ml injiziert, da das BINOS eine maximale Detektionsgrenze von 1000 ppm besitzt. Eine Kalibrierung des BINOS war nicht notwendig, da die Verweilzeitverteilung $P(t)$ wie in Kapitel 2.4 beschrieben auf die gesamt zugegebene Tracermenge normiert wird.

3.3.2 Temperaturprofil

Zur Messung des Temperaturprofils wurde der Reaktor mit 30 g Katalysator bestückt. Der Durchfluss lag bei 1,961 SL/min mit reinem Argon. Zudem wurden zwei Thermoelemente (Typ K) in den Reaktor eingebracht. Eines der Thermoelemente wurde am oberen Ende der beheizten Ofenstrecke im Reaktor fixiert, das andere konnte vertikal bewegt werden. Das fixierte Thermoelement wurde zur Temperaturreglung mit der Ofensteuerung verbunden. Der Ofen wurde so programmiert, dass bei dem fixierten Thermoelement konstant 530 °C herrschten. Die 530 °C wurden bei einer Ofentemperatur von 627 °C erreicht. Nachdem das fixierte Thermoelement konstant 530 °C anzeigte, wurde das zweite Thermoelement in Zentimeterschritten Richtung Reaktorboden geführt. Mit einem externen Auslesegerät konnte die Temperatur unabhängig von der Ofenheizrate an jedem Punkt vertikal im Reaktor gemessen werden. Dort angekommen, wurde der Einfluss der beheizten Gasleitung 1 auf die Temperatur untersucht. Hierfür wurde die Temperatur der Heizschnur von 0 °C bis auf 150 °C erhöht und der Temperaturverlauf beobachtet. Zur Erstellung des in Kapitel 4.2 gemessenen Temperaturprofils wurden drei Messwerte bei jeder Reaktorhöhe detektiert und anschließend gemittelt. Die Messung erstreckt sich insgesamt über 140 mm bis zur Fritte.

3.3.3 Katalysatorvorbereitung

Um mit einem stabilen Katalysator zu messen, wurden mehrere Alterungszyklen durchgeführt. Hierfür wurde der Reaktor mit dem gesamten Katalysator beladen und die Alterung erfolgte im normalen Wirbelschichtbetrieb. Insgesamt umfasst ein Zyklus drei Schritte. Als Erstes wurde der Katalysator mit Wasserstoff bei 550 °C 30 Minuten reduziert (Ar:H₂ 10:1). Anschließend wurde n-Butan bei 530 °C 30 Minuten im Reaktor umgesetzt (Ar:C₄H₁₀ 10:1). Zuletzt wurde der Katalysator bei 540 °C mit Sauerstoff 30 Minuten reoxidiert (Ar:O₂ 10:1). Der gesamte Reduktions-Reaktion-Reoxidationsprozess wurde insgesamt sechsmal wiederholt. Der Durchfluss wurde mit

0,3 SL/min so gewählt, dass sich keine turbulente Wirbelschicht ausbildet. Einer unnötigen Zerkleinerung des Katalysators wurde somit vorgebeugt. Nach jeder Messung mit dem Katalysator wurde dieser wie oben beschrieben erst oxidiert und anschließend reduziert

3.3.4 Messungen im TZFBR-Modus

Nach dem Konditionieren des Katalysators wurde das Reaktorsystem als TZFBR getestet. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 60 mm/s wurde die Höhe der Wirbelschicht bei 530 °C ermittelt. Diese beträgt ca. 95 mm. Anschließend wurde der n-Butan-Einlass 45 mm über der Fritte positioniert. Auf ähnlicher Höhe wurde die Reaktorinnentemperatur mit einem Thermoelement (Typ K) gemessen. Nachdem in der Wirbelschicht eine Temperatur von konstant 530 °C erreicht wurde, wurden 7,25 % n-Butan und 2,75 % Sauerstoff getrennt voneinander eingespeist. Nach ungefähr drei Minuten wurde das Produktgemisch zum ersten Mal analysiert. Anschließend wurde alle 20 Minuten erneut eine Probe entnommen. Kürzere Zeitintervalle sind aufgrund der Analyse- und Abkühlzeit der GC nicht möglich. Insgesamt wurden 7 Proben entnommen. Die Reaktorlaufzeit betrug daher ca. 120 Minuten. Nach diesen 120 Minuten wurde die Temperatur in 20 °C Schritten bis auf 590 °C erhöht. Nach jeweils 20 °C erhöhter Temperatur wurde 10 Minuten gewartet, um sicherzustellen, dass der Reaktor wieder in einem stationären Zustand ist. Anschließend wurden bei jeder Temperatur 2 Proben entnommen.

3.3.5 Messungen im FBR-Modus

Zum Vergleich wurde die DH von n-Butan auch im normalen Wirbelschichtbetrieb untersucht. Hierfür wurde der n-Butaneinlass auf Frittenhöhe fixiert. Eine Einspeisung des n-Butans vor der Fritte ist nicht möglich. Dies liegt an der Tatsache, dass das n-Butan als Flüssiggas vorliegt. Daher besitzt die Gasflasche lediglich einen geringen Überdruck. Dieser geringe Überdruck ist nicht in der Lage das n-Butan durch einen MFC in die 6mm Leitung vor der Fritte zu pressen. In dem wesentlich größeren Reaktor ist dies kein Problem. Sobald der Reaktor 530 °C erreicht hatte wurden 7,25 % n-Butan eingespeist. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde mit Argon so angepasst, dass die gleichen Bedingungen wie in 3.3.4 herrschen. Die Probenentnahme erfolgte ebenso wie in 3.3.4 beschrieben.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Wirbelschicht

Das hier beschriebene Verhalten der Wirbelschicht basiert auf Untersuchungen mit 30 g Katalysator-Reaktorbeladung und Argon als Fluid. Wird kein Gas durch den Reaktor geleitet, beträgt die Höhe der vorliegenden Schüttschicht 65 mm. Sobald die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit überschritten wird, expandiert die Wirbelschicht um 9 mm auf 74 mm. Die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit wurde, wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, nach dem mechanischen Prinzip bei Raumtemperatur und bei 500 °C bestimmt.

Bei Raumtemperatur setzt die Fluidisierung bei einem Durchfluss von 1,216 SL/min ein. Dies entspricht bei dem Reaktordurchmesser von 28 mm einer Strömungsgeschwindigkeit von 33 mm/s. Für höhere Reaktortemperaturen nimmt der benötigte Durchfluss, der zur Fluidisierung benötigt wird, aufgrund der Expansion des Gases ab. Bei 500 °C wird nur noch ein Durchfluss von 0,425 SL/min zur Fluidisierung benötigt. Dem idealen Gasgesetz nach ist das Gasvolumen bei 500 °C um das ca. 2,7 fache größer als bei Raumtemperatur. Daher beträgt der effiziente Durchfluss im Reaktor 1,144 SL/min. Somit beträgt die Strömungsgeschwindigkeit bei 500 °C 31 mm/s. Damit liegt die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen ca. 6 % unter der, die bei Raumtemperatur benötigt wird. Bei diesen geringen Strömungsgeschwindigkeiten liegt zwar eine Wirbelschicht vor, allerdings herrscht unter diesen Bedingungen noch kein intensiver Stoffaustausch, geschweige denn Partikelaustausch. Sobald allerdings die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit überschritten wird, setzt sofort Blasenbildung ein. Je weiter die Strömungsgeschwindigkeit gesteigert wird, desto größer werden die gebildeten Blasen. Ab Strömungsgeschwindigkeiten von ca. 100-110 mm/s steigt die Größe der Blasen bis auf den Reaktordurchmesser an. Ab diesen Strömungsgeschwindigkeiten liegt eine schlagende Wirbelschicht vor, welche eine Ausdehnung von 115 mm besitzt. Vereinzelt werden Katalysatorpartikel auch deutlich höher ausgeworfen.

Grundsätzlich fällt auf, dass die Wirbelschicht ab einer Höhe von 15 mm über der Fritte besser vermischt wird. Vorher haften die Partikel an der Wand. Festgestellt wurde dies durch die Verwendung weißer und roter Partikel gleichzeitig, wodurch die Vermischung verfolgt werden konnte. Vermutlich ist die Gasverteilung, die durch die Fritte hervorgerufen wird dort noch inhomogen und insbesondere an den Rändern schlecht. Durch das Aufsteigen des Gases durch die Wirbelschicht gleicht sich die Gasverteilung immer mehr an. Außerdem fördern die Blasen die Durchmi-

schung der Wirbelschicht. Je größer die Blasen und je mehr Blasen desto bessere Vermischung. Im unteren Bereich der Wirbelschicht sind die Blasen aber noch sehr klein und werden aufgrund von Koaleszenz erst beim Aufsteigen größer. Auch dies trägt zur besseren Vermischung im oberen Bereich bei. Allerdings sollte nicht versucht werden, die Wirbelschicht durch weitere Blasenbildung besser zu vermischen, da irgendwann der Gas-Feststoffkontakt rapide sinkt und somit auch der Umsatz.

Nach längerem Betrieb des Reaktors bei Temperaturen um 500 °C scheinen sich die Katalysatorpartikel statisch aufzuladen. Dies kann daran erkannt werden, dass die Partikel, sobald sie wieder auf Raumtemperatur abgekühlt sind, dazu neigen, an allen Gegenständen zu haften.

Aufgrund der gerade beschriebenen Eigenschaften, kann das Wirbelgut (Pt-Sn-MgAl₂O₄) zu der Gruppe B, der in Kapitel 2.3.3 erläuterten Gruppen nach Geldard, eingeordnet werden. Es tritt sowohl sofortige Blasenbildung als auch geringe Expansion der Wirbelschicht auf.

4.2 Temperaturprofil

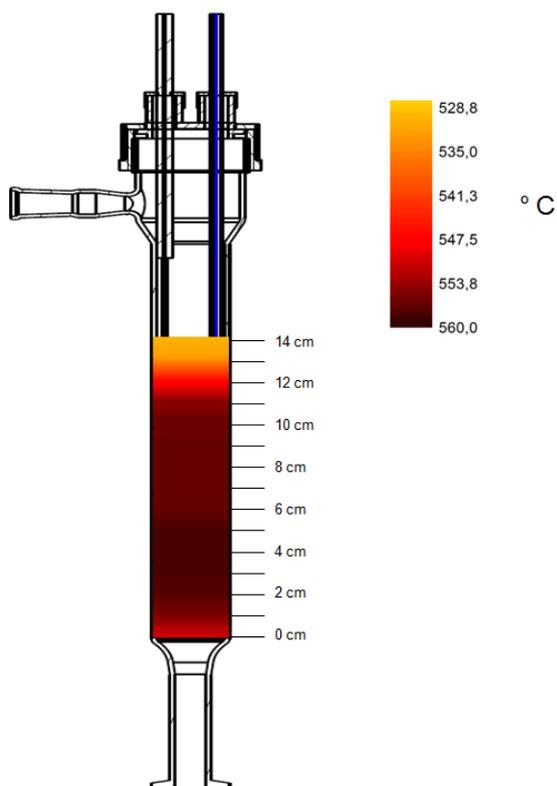


Abbildung 22: Temperaturprofil im Reaktor. Bei 14 cm wurde über die Ofensteuerung eine konstante Temperatur von 530 °C eingestellt.

In Abbildung 22 ist das Temperaturprofil des Reaktors zu sehen. Gemessen wurde das Profil unter den in Kapitel 3.3.2 erläuterten Bedingungen. Zur Wahl der Bedingungen wurde das in Kapitel 2.3.4 erklärte Reh-Diagramm verwendet. Hierfür wurde eine Strömungsgeschwindigkeit nahe der wirtschaftlichen Prozessführung gewählt. Im Folgenden wird das Temperaturprofil von oben nach unten erklärt. Der Messpunkt bei 14 cm befindet sich etwas über dem Ende der beheizten Ofenstrecke (ca. 5mm). Das Gas konnte an dieser Stelle bereits etwas abkühlen, was die geringere Temperatur im Vergleich zur Wirbelschicht erklärt ($\Delta T=26\text{ °C}$). An dieser Position befindet sich auch das fest installierte Thermoelement zur Temperaturregung, daher ist die Ofentemperatur mit 627 °C deutlich höher als die Gastemperatur an diesem Punkt. Die Temperatur nimmt nach unten immer weiter zu, wobei bei 13 cm auf 12 cm ein Temperatursprung von $532,5\text{ °C}$ auf 546 °C beobachtet wird. Die Temperatur bei 12 cm unterliegt auch der größten Schwankung von $\pm 2\text{ °C}$. Erklären lässt sich dies mit den in 4.1 beschriebenen Erkenntnissen. Die Strömungsgeschwindigkeit während dem Versuch lag bei 145 mm/s im Reaktor. Bei dieser Geschwindigkeit liegt eine schlagende Wirbelschicht mit einer ungefähren Höhe von 115 mm vor. Durch den periodischen Feststoffauswurf reicht die Wirbelschicht teilweise bis zu dem Messpunkt bei 120 mm über der Fritte. Hierdurch kommt die schwankende Temperatur zustande, da offenbar in der reinen Gasphase niedrigere Temperaturen als in der Wirbelschicht herrschen. Verantwortlich für dieses Phänomen sind die wesentlich größere Wärmekapazität von Feststoffen und die geringere Wärmeleitfähigkeit von Gasen. Ab einer Höhe von 11 cm liegt die Temperatur nur noch $2,5\text{ °C}$ unter der Durchschnittstemperatur der restlichen Wirbelschicht. Bis zu diesem Bereich reicht zwar die Wirbelschicht, allerdings ist der Feststoffanteil hier aufgrund der am oberen Ende der Wirbelschicht größeren Blasen geringer. Einen Zentimeter tiefer, bis kurz vor der Fritte, beträgt die Temperatur konstant 557 °C mit Schwankung von lediglich $\pm 0,5\text{ °C}$. Wenige Millimeter vor der Fritte sinkt die Temperatur auf $552,3\text{ °C}$. Dies stützt die Ergebnisse aus 4.1. Zum einen ist die Vermischung über der Fritte nicht so groß wie in der restlichen Wirbelschicht und zum anderen befindet sich das Gas hier erst sehr kurze Zeit im Reaktor, weshalb es noch nicht genügend Wärme aufnehmen konnte. Um das Temperaturprofil in der Nähe der Fritte weiter zu optimieren und auf die Temperatur der restlichen Wirbelschicht zu steigern, wurde das Gas bevor es in den Reaktor strömt auf 150 °C vorgeheizt. Hierdurch konnte allerdings keine Verbesserung erzielt werden. Eventuell ist die Vorheizstrecke (ca. 30 cm) zu kurz, um das Gas in dem 6 mm Rohr ausreichend vorzuwärmen. Bei einer Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit wird das Temperaturprofil in seiner Form nicht verändert, lediglich die Gesamttemperatur nimmt geringfügig zu, da die Verweilzeit im Reaktor zunimmt.

Grundsätzlich stützt das homogene Temperaturprofil in der Wirbelschicht, dass hervorragender Wärmeaustausch in dem Reaktionssystem vorhanden ist. Zudem beweist es, dass die Durchmischung in der Wirbelschicht gut ist, wodurch die Ausbildung einer Zwei-Zonen-Wirbelschicht

erst ermöglicht wird. Obwohl das Profil lediglich vertikal gemessen wurde, kann davon ausgegangen werden, dass auch horizontal die gleichen Temperaturen vorliegen. Würde es keinen intensiven Partikelaustausch geben, wäre das Temperaturprofil keinesfalls so homogen. Durch das kalt einströmende Gas würden unten im Reaktor niedrigere Temperaturen als oben herrschen.

4.3 Verweilzeit

Die unterschiedlichen Verweilzeitspektren wurden, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, gemessen. Im Folgenden sind ausschließlich die Spektren von Kohlenstoffdioxid aufgeführt. Die gleichzeitige Injektion von CO und CO₂ wurde bei Raumtemperatur durchgeführt, um zwei Ergebnisse nebeneinander zu erhalten. Bei der Messtemperatur von 500° mit Katalysatorbeladung kann das CO nicht als Tracer genutzt werden, da der Katalysator teilweise oxidiert vorlag und somit durch das CO unter CO₂-Bildung reduziert wird. Ein Verweilzeitspektrum wäre unter solchen Bedingungen nicht aussagekräftig.

Versuch	Volumenstrom [SL/min]	Mittlere Verweilzeit \bar{t} [s]	Hydrodynamische Verweilzeit τ [s]	Reaktorvolumen [L]
Leerrohr (500° C)	2	10,15	6,92	0,2309
Leerrohr (500° C)	1	20,96	13,85	0,2309
Wirbelschicht (500° C)	2	26	6,92	0,2309
Wirbelschicht (500° C)	1	57,4	13,85	0,2309

Tabelle 4.1: Verweilzeiten in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit. Aufgeführt sind hydrodynamische und mittlere Verweilzeit.

In Tabelle 4.1 sind sowohl die hydrodynamische als auch die mittlere Verweilzeit bei Strömungsgeschwindigkeiten von 1 SL/min und 2 SL/min dargestellt. Die Verweilzeitspektren sind in Abb. 23 gezeigt. Die hydrodynamische und mittlere Verweilzeit wurden jeweils markiert.

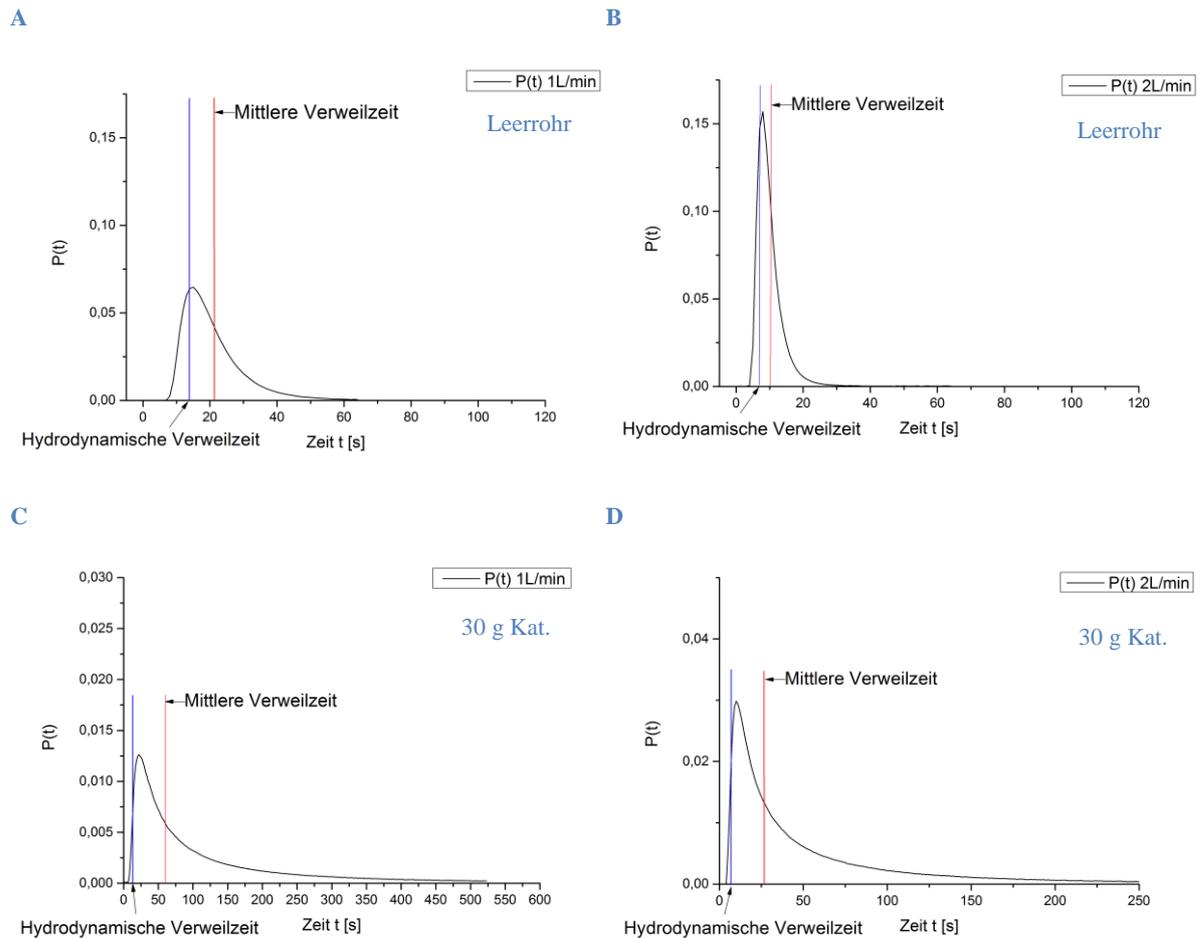


Abbildung 23: Verweilzeitspektren: A: Durchfluss 1 SL/min Leerrohr, B: Durchfluss 2 SL/min Leerrohr, C: Durchfluss 1 SL/min mit 30 g Kat., D: Durchfluss 2 SL/min mit 30g Kat..

Bei einem Fluss von 1 SL/min beträgt die minimale Verweilzeit 7,9 s. Wird der Durchfluss verdoppelt, halbiert sich die minimale Verweilzeit auf 4 s. Gleiches gilt auch für die mittlere Verweilzeit, die von 20,96 s auf 10,15 s sinkt. Die minimalen Verweilzeiten des Reaktors mit Katalysatorbeladung (C, D) entsprechen denjenigen des Leerrohrs bei gleichem Durchfluss. Dies ist nicht verwunderlich, da durch die Blasenbildung teilweise Teilchen ungehindert durch die Wirbelschicht gelangen. Bei den mittleren Verweilzeiten gibt es allerdings deutliche Abweichungen verglichen mit dem Leerrohr. Die mittleren Verweilzeiten des Reaktors im Wirbelschichtbetrieb sind mehr als doppelt so hoch wie im Leerrohr. Aufgrund des Partikelaustauschs insbesondere durch die Blasen, die die restliche Wirbelschicht durchmengen, kommt es zu Rückvermischungen. Hierdurch steigt die mittlere Verweilzeit deutlich an.

Diese Feststellung ist positiv, da hierdurch die gute Vermischung der Wirbelschicht gestützt wird. Negativ ist auf der anderen Seite, dass eine längere Verweilzeit auch geringere Selektivität bedeutet. Sowohl die Verkokung als auch die Bildung unerwünschter kürzerer Kohlenwasserstoffe wird durch die höhere Verweilzeit begünstigt. Für einen Fluss von 1 SL/min (mit Kat.) ist die mittlere Verweilzeit mehr als doppelt so hoch, wie bei einem Fluss von 2 SL/min. Eine Verdopplung des

Wertes wäre zu erwarten gewesen, eine höhere Steigerung ist überraschend, da die Wirbeldiffusion bei höheren Geschwindigkeiten zunimmt. Eine Erklärung ist die geringere Blasenbildung in der Wirbelschicht bei niedrigeren Strömungsgeschwindigkeiten. Wie in 2.3.1 beschrieben steigen die Blasen schneller auf, als das restliche Gas. Somit unterliegt bei einer niedrigeren Strömungsgeschwindigkeit ein größerer Teil des Gases der Wirbeldiffusion, da deutlich weniger Gasblasen gebildet werden.

Was bei der Bewertung der mittleren Verweilzeiten unbedingt beachtet werden muss, ist die Tatsache, dass der Reaktionsraum nicht das gesamte Reaktorvolumen darstellt. Lediglich ca. 30 % des Reaktorvolumens sind, je nach Höhe der Wirbelschicht, auch Reaktionsraum. Die hier dargestellten Verweilzeiten beziehen sich auf den gesamten Reaktor. Die Verweilzeit in der Wirbelschicht kann daher um einiges niedriger angenommen werden. Zumindest gilt dies für heterogen katalysierte Reaktionen. Gasphasenreaktionen können auch nach dem Durchlaufen der Wirbelschicht noch ablaufen. Beispielsweise die Polymerisation von 1,3-Butadien kann bei hohen Temperaturen problemlos in der Gasphase ablaufen. Um Nebenreaktionen nach dem Austreten aus der Wirbelschicht möglichst zu verhindern, wird das Reaktionsgemisch nach dem Verlassen des Reaktors direkt auf RT abgekühlt.

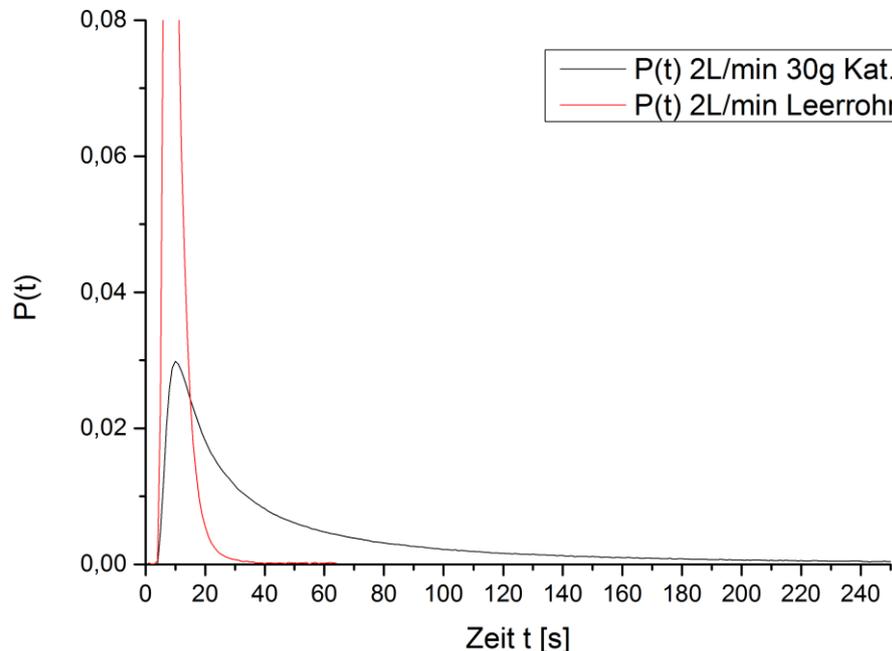


Abbildung 24: Verweilzeiten einer Leerrohrmessung und einer Messungen mit Katalysator (Durchfluss jeweils 2 SL/min).

Bei einem Vergleich der Spektren von Leerrohrmessungen und Wirbelschichtmessungen (Abb. 24), sind die Spektren in den ersten Sekunden ähnlich. Allerdings verbreitert sich das Spektrum

bei der Wirbelschichtmessung mit zunehmender Zeit deutlich und weicht immer stärker von der Leerrohrmessung ab. Nach dem Maximum erinnert das Wirbelschichtspektrum an das Spektrum eines idealen Rührkessels, da es einem exponentiellen Abfall gleicht. In Kapitel 2.3.5 wurde bereits erwähnt, dass sich die Austrittskonzentrationen von Wirbelschichtreaktoren mit der Stoffbilanz eines kontinuierlichen Rührkessels überschlagen lassen. Die Verweilzeitverteilung zeigt, warum diese Annahme berechtigt ist. Im oberen Bereich des Reaktors, bei der BOLA Verschraubung, könnte sich eine Totzone ausbilden, da der Abfluss aus dem Reaktor 40 mm tiefer liegt. Dem Verweilzeitspektrum für das Leerrohr nach ist dies nicht der Fall, da das Spektrum stark an das Spektrum eines gewöhnlichen Strömungsrohres erinnert [4].

4.4 Reaktortest

Der Reaktor wurde sowohl im normalen Wirbelschichtbetrieb als auch in der angestrebten Variante als TZFBR getestet. In der oxidierten Form ist der Katalysator grau-weiß. Nach dem Reduzieren liegt der Katalysator als graues Pulver vor. Wird der Reaktor ohne Regenerationszone betrieben, färbt sich der Katalysator bereits nach wenigen Minuten aufgrund der Verkokung tief schwarz. Im TZFBR schwärzt der Katalysator etwas ein, ist aber bei weitem nicht so dunkel wie im Falle des normalen Wirbelschichtbetriebs. Während der Reaktion kommt es im oberen Bereich des Reaktors und in der Kühlapparatur zu einer gelben Ablagerung, welche nicht erklärt werden kann. Eventuell handelt es sich hier um höhere, teils aromatische Kohlenwasserstoffe. In der Kühlapparatur finden sich indes auch nach mehrstündiger Reaktorlaufzeit keine nennenswerten Flüssigkeitsmengen.

Das in Abb. 25 gezeigte Chromatogramm wurde während eines stationären Zustandes des TZFBR aufgenommen. Es sind alle aliphatischen Reaktionsprodukte gezeigt. Bei Peak 17 handelt es sich um 1,3-Butadien. Neben den gewünschten dehydrierten C₄-Verbindungen sind die Crackprodukte Methan, Ethan und Propan die überwiegenden Nebenprodukte. Darüber hinaus kommt es noch zur Bildung von geringen Mengen Ethylen und größeren Mengen Propylen. Diese konnten erst im Nachhinein identifiziert werden und können aufgrund fehlender Kalibrationsgase noch nicht quantitativ erfasst werden. Sowohl Ethylen als auch Propylen können direkt durch eine Crackreaktion oder durch vorheriges Cracken und anschließender DH entstehen. Der erste Weg ist insbesondere bei den Mengen an gebildetem Propylen wahrscheinlicher, da Propan und Ethan deutlich höhere Temperaturen zur DH auf Platin benötigen als n-Butan [6]. Der kleine Peak vor dem n-Butan ist kein Reaktionsprodukt, sondern konnte auch bei der Vermessung des verwendeten n-Butans nachgewiesen werden. Dabei handelt es sich, unter Berücksichtigung der Retentionszeit,

mit hoher Wahrscheinlichkeit um iso-Butan, das als Verunreinigung in der verwendeten Gasflasche vorliegt. Nicht erfasst werden können alle polaren Nebenprodukte wie Ketone oder Alkohole, da diese in der Kühlapparatur auskondensieren oder von der HaysepQ-Säule, wie in 3.2.4 beschrieben, zurückgehalten werden. Durch die in 4.4.1 erstellte Kohlenstoffbilanz von ca. 95 %, ohne Berücksichtigung von Ethylen und Propylen, können etwaige polare Produkte weitestgehend ausgeschlossen werden.

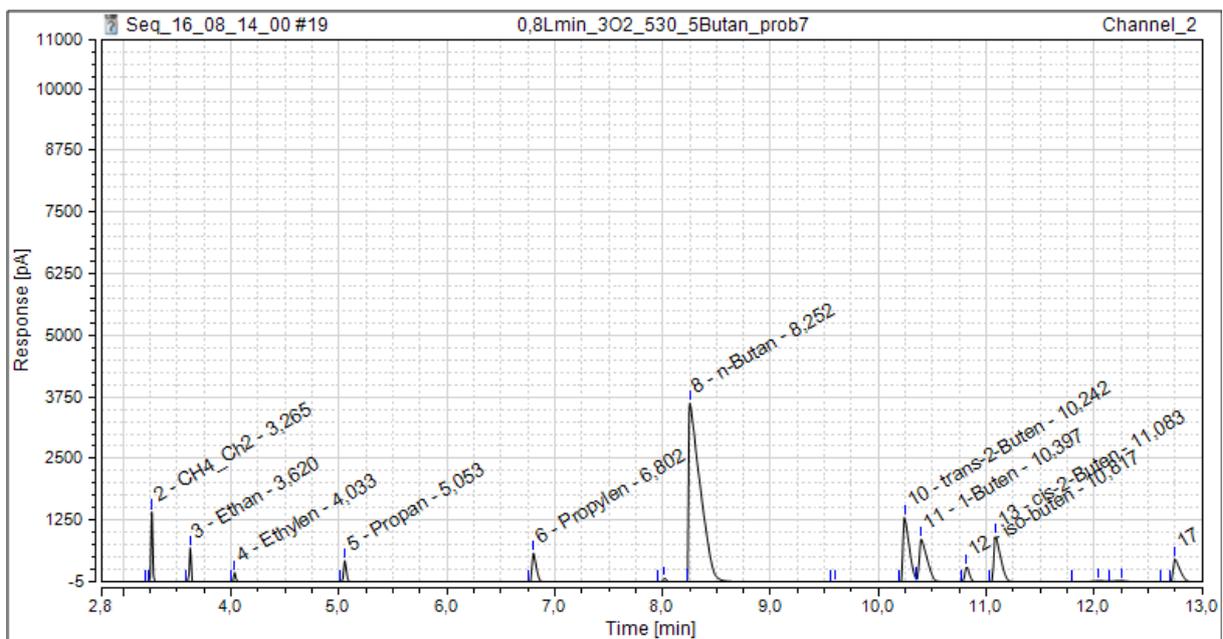


Abbildung 25: Chromatogramm im stationären Zustand (TZFBR) des Reaktors ($u=60$ mm/s, 7,25 % n-Butan, 2,75 % O₂, Höhe Butaneinlass: 45 mm, 530 °C in der Wirbelschicht).

4.4.1 Messungen im TZFBR-Modus

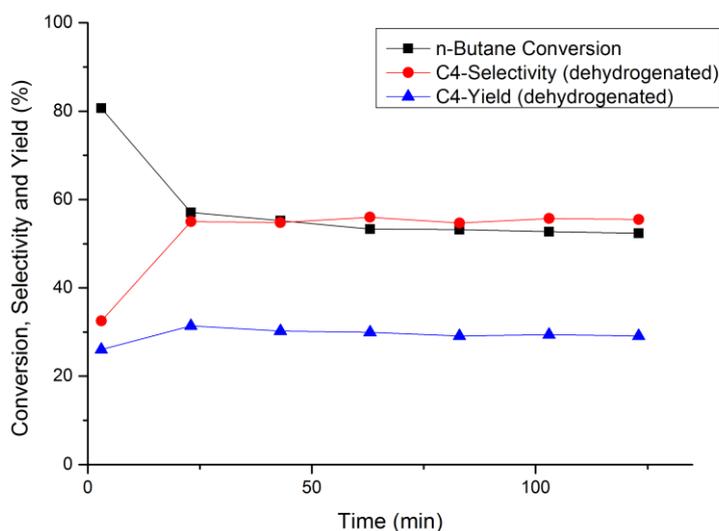


Abbildung 26: Umsatz, Selektivität, sowie Ausbeute an dehydrierten C_4 -Verbindungen in Abhängigkeit der Reaktorlaufzeit ($u=60$ mm/s, 7,25 % n-Butan, 2,75 % O_2 , Höhe Butan-Einlass: 45 mm, 530 °C Wirbelschichttemperatur).

Zum Testen des Reaktors wurde für den n-Butan-Einlass ungefähr die Mitte der Wirbelschicht bei 45 mm ausgewählt. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 60 mm/s und 530 °C Reaktionstemperatur in der Wirbelschicht erreicht der Reaktor bereits nach 60 Minuten einen stationären Zustand. In diesem wird die Koksbildung in der Reaktionszone durch den Koksabbrand in der Regenerationszone kompensiert und der Katalysator zeigt konstante Aktivität. Der n-Butanumsatz sinkt von anfänglich über 80 % auf konstante 52,5 %. Der hohe Umsatz zu Beginn erklärt sich durch die hohe Aktivität des frisch regenerierten Katalysators. Während der ersten Minuten ist die Selektivität an dehydrierten C_4 -Produkten deutlich geringer als im stationären Zustand. In dieser Phase entstehen mehr Crackprodukte als im stationären Zustand. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist durch Abb. 5 in Kapitel 2.1 möglich. Demnach entstehen die Crackprodukte aus den Olefinen an den sauren Zentren, welche zu Beginn noch reichlich vorliegen [6]. Verkoken diese aber im Reaktionsverlauf, können weniger entstandene Olefine gecrackt werden. Nach ca. 20 Minuten hat die Anzahl an aktiven sauren Zentren durch Verkokung wahrscheinlich soweit abgenommen, dass die Ausbeute und Selektivität an Crackprodukten deutlich sinkt. Ein Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur ist hier nicht möglich, da in der Literatur ausschließlich die Produktverteilungen im stationären Zustand diskutiert wird [8, 10]. In Abb. 27 ist die Selektivität und in Abb. 28 die Ausbeute aller Reaktionsprodukte außer Wasserstoff gezeigt.

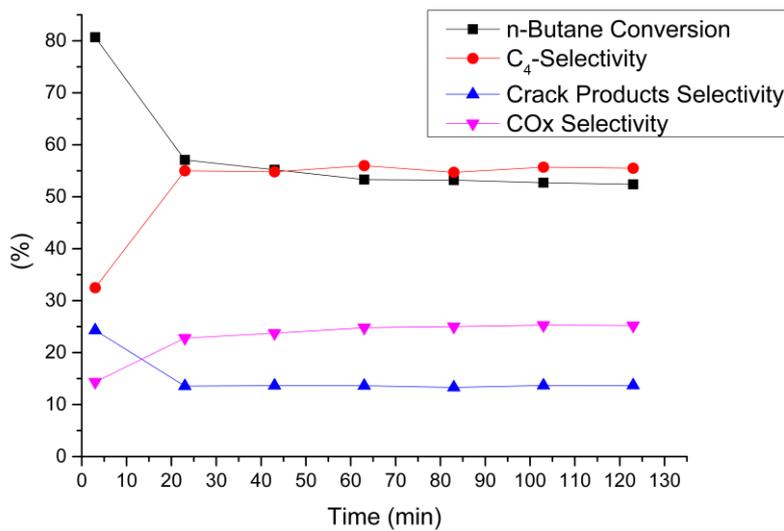


Abbildung 27: Selektivitäten von Crack-, Oxidations- und dehydrierten C₄-Produkten. ($u=60$ mm/s, 7,25 % n-Butan, 2,75 % O₂, Höhe Butan-Einlass: 45 mm, 530 °C Wirbelschichttemperatur).

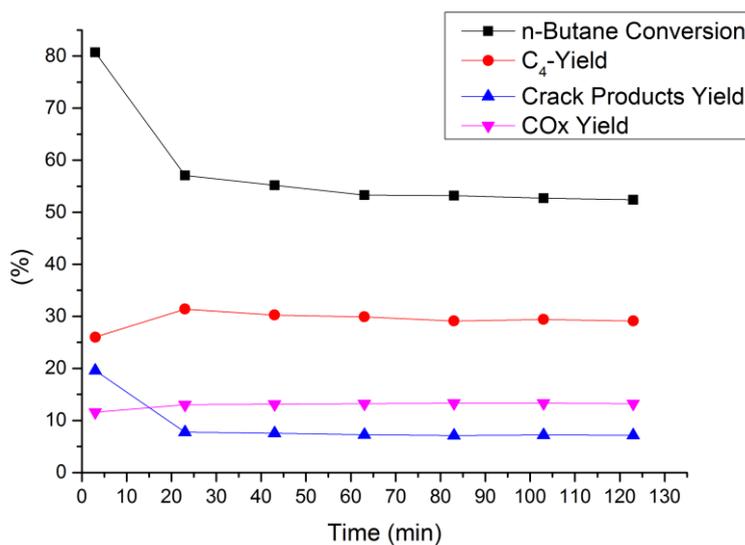


Abbildung 28: Ausbeuten von Crack-, Oxidations- und dehydrierten C₄-Produkten. ($u=60$ mm/s, 7,25 % n-Butan, 2,75 % O₂, Höhe Butan-Einlass: 45 mm, 530 °C Wirbelschichttemperatur).

Die Ausbeute an dehydrierten C₄-Verbindungen lag im stationären Zustand durchgängig bei ca. 29,2 %. Die Analytik ermöglicht die Auflösung aller dehydrierten C₄-Verbindungen, während in der Literatur ausschließlich die Selektivitäten und Ausbeuten aller einfach dehydrierten Butenisomere als Summe angegeben werden [8]. Überwiegend wurde trans-2-Buten (9,2%) gebildet, gefolgt von 1-Buten (7,7%) und cis-2-Buten (7,1%). Deutlich geringer ist die Ausbeute an doppelt dehydriertem 1,3 Butadien (3,6%). iso-Buten bildet das Schlusslicht bei den Ausbeuten an dehydrierten C₄-Verbindungen mit 1,6 %. Das ist nicht überraschend, da das n-Butan zur Bil-

dung von iso-Buten erst isomerisieren und anschließend dehydriert werden muss. Der umgekehrte Weg ist ebenfalls möglich. Auch die geringere Ausbeute an 1,3-Butadien geht darauf zurück, dass die Reaktion über ein Zwischenprodukt verläuft (Kapitel 2.1). Aus Abbildung 29 ist zu erkennen, dass zu Beginn der Reaktion ca. 0,9 % mehr iso-Buten gebildet werden als im stationären Zustand. Hierfür könnte ebenfalls die zu Beginn bereits erläuterte hohe Anzahl an sauren Zentren verantwortlich sein, da die Umlagerung aller Butene zu iso-Buten von sauren Zentren katalysiert wird. Im Gegensatz dazu steigt die Ausbeute aller anderen Dehydrierungsprodukte im selben Zeitintervall an. Da ungesättigte Kohlenwasserstoffe wesentlich mehr zur Verkokung neigen als gesättigte (Kapitel 2.1, 2.2), wird wahrscheinlich die zu Anfang starke Verkokung vorzugsweise von den dehydrierten C₄-Verbindungen verursacht. Das Verhalten der Produktverteilung in den ersten Reaktionsminuten ist bisher nicht in der Literatur beschrieben worden.

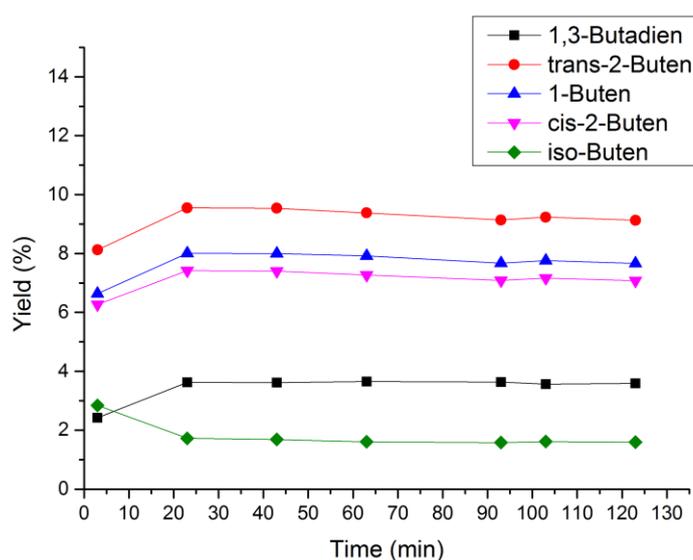


Abbildung 29: Ausbeuten der jeweiligen dehydrierten C₄-Spezies. ($u=60$ mm/s, 7,25 % n-Butan, 2,75 % O₂, Höhe Butan-Einlass: 45 mm, 530 °C Wirbelschichttemperatur).

Trans-2-Buten ist das thermodynamisch günstigste der Butene. Zum einen ist die Doppelbindung an Position 2 und wird somit nach der Saytzeff Regel durch die Methylfragmente stabilisiert und zum anderen kommt es durch die trans-stehenden Methylreste zur geringsten sterischen Hinderung. Diese Hinderung scheint für das cis-Buten bereits so groß zu sein, dass die Bildung des 1-Butens bevorzugt wird. Neben den thermodynamischen Aspekten ist auch der Reaktionsmechanismus für die Isomerenbildung ausschlaggebend. Da dieser nicht genau bekannt ist, kann hier nur auf die Thermodynamik eingegangen werden.

Eine andere Produktverteilung zeigt sich, sobald die Reaktionstemperatur erhöht wird. Das temperaturabhängige Verhalten der Isomerenbildung und von 1,3-Butadien ist in Abb. 30 gezeigt.

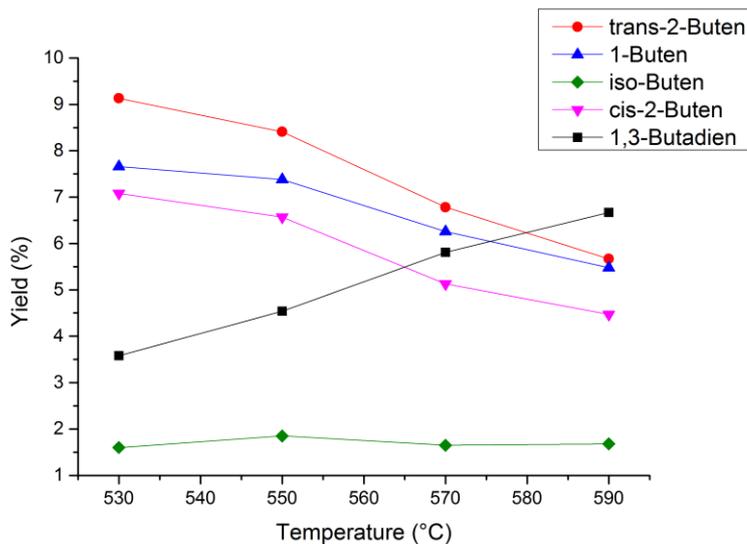


Abbildung 30: Temperaturabhängige Verteilung der dehydrierten C_4 -Produkte ($u=60$ mm/s, 7,25 % *n*-Butan, 2,75 % O_2 , Höhe Butan-Einlass: 45 mm, 530 °C Wirbelschichttemperatur).

Während die Ausbeuten an trans-2-Buten, cis-2-Buten und 1-Buten mit steigender Temperatur abnehmen, zeigt 1,3-Butadien eine nahezu proportionale Zunahme. Die iso-Buten-Ausbeute hingegen stagniert. Ab ca. 580 °C ist 1,3-Butadien das am meisten vertretene Dehydrierungsprodukt. Die Ausbeute an trans-2-Buten hat von 9,2 % bei 530 °C auf 6 % bei 590 °C am deutlichsten abgenommen. Dieses Ergebnis war nicht zu erwarten. Da sowohl die einfache DH zu Butenen als auch die erneute DH zu Dienen endotherm sind, wäre ein Anstieg der Ausbeuten aller Dehydrierungsprodukte zu erwarten gewesen. Der abnehmende *n*-Butanumsatz (Abb. 31) und die sinkende Ausbeute an dehydrierten C_4 -Verbindungen (Abb. 30) im Zuge höherer Temperaturen wurde von *Lobera, M.P. et al.* [8] ebenfalls beobachtet. Allerdings wurde das Verhalten der einzelnen Butenisomere und das Verhalten von 1,3-Butadien in der Literatur nicht in Abhängigkeit der Temperatur beschrieben oder diskutiert. Zudem wurde maximal von 4,5 % 1,3-Butadienausbeute in einem TZFBR mit Platinkatalysatoren berichtet. Bei 590 °C konnten in dieser Arbeit knapp 7 % 1,3-Butadienausbeute erzielt werden.

Die konstante iso-Butenausbeute ist ein Hinweis darauf, dass die Isomerisierungsneigung des *n*-Butans mit steigender Temperatur nicht zunimmt. Im Gegensatz zu den Butenen steigt die Ausbeute an Ethylen und Propylen mit steigender Temperatur ebenfalls an. Dies konnte aus den Flächen der Peaks in den Chromatogrammen abgelesen werden, da die Fläche proportional zur Konzentration ist. Zusätzlich steigt die Methan-Ausbeute, während Ethan und Propan stagnieren. Sowohl die stagnierenden Ethan- und Propan-Ausbeuten als auch die Zunahme an Ethylen und Propylen bei höheren Temperaturen können so gedeutet werden, dass die höheren Temperaturen die Dehydrierung der gebildeten Crackprodukte Ethan und Propan nun ermöglichen. Die erhöhte Methanbildung spricht hingegen für die Zunahme an Crackreaktionen bei höheren Temperaturen.

Nach Abbildung 30 scheint es möglich, die C₄-Selektivität und Ausbeute weiter zu steigern, indem der Reaktor bei niedrigeren Temperaturen als 530 °C betrieben wird. Der größeren Selektivität und Ausbeute an einfach dehydrierten Butenen steht allerdings die Abnahme an produziertem 1,3 Butadien bei geringeren Temperaturen gegenüber. Neben der sinkenden Ausbeute an dehydrierten C₄-Verbindungen bei steigender Temperatur, sinkt ebenfalls der n-Butan Umsatz (Abb. 31).

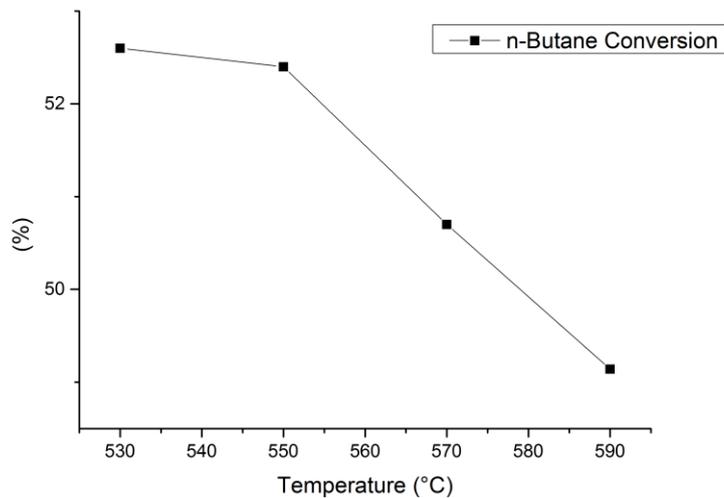


Abbildung 31: n-Butan Umsatz im TZFBR gegen die Temperatur aufgetragen ($u=60$ mm/s, 7,25 % n-Butan, 2,75 % O₂, Höhe Butan-Einlass = 45 mm).

Je nachdem, ob mehr 1,3-Butadien oder mehr dehydrierte C₄-Verbindungen gewonnen werden sollen, kann die Temperatur gesteigert oder gesenkt werden. Insgesamt zeigt der Katalysator ohne Optimierung der Reaktionsbedingungen ca. 10 % geringere Ausbeuten an dehydrierten C₄-Verbindungen als in der Literatur beschrieben [8]. Allerdings bieten die vielfältigen Optimierungsmöglichkeiten wie Strömungsgeschwindigkeit, Höhe des n-Butan-Einlasses, Sauerstoffkonzentration und Temperatur noch Spielraum.

Zur Verifizierung der Daten wurde eine Kohlenstoffbilanz aufgestellt. Im stationären Zustand lag diese bei ca. 95 %. Bevor das Reaktorsystem einen stationären Zustand erreicht hat, ist die Bilanz wesentlich schlechter und liegt zu Messbeginn bei ca. 75%. Erklären lässt sich dies durch die Verkokung, welche nicht vollständig erfasst werden kann. Erst wenn sich Koksabbrand und Koksabbrand im stationären Zustand angleichen, kann sinnvoll bilanziert werden. Zudem fehlen in der Bilanzrechnung noch Ethylen und Propylen, da diese nicht quantitativ bestimmt werden konnten.

4.4.2 Vergleich eines TZFBR mit einem FBR

Unter den gleichen Bedingungen wie in Kapitel 4.4.1 wurde der Reaktor auch als Fluidized-Bed-Reactor (FBR) getestet. Ausschließlich auf die Sauerstoffzugabe wurde aus Sicherheitsgründen verzichtet. Zwar liegt das Reaktionsgemisch von 7,25 % n-Butan und 2,75 % Sauerstoff in Argon nicht in den Explosionsgrenzen, aber im Rahmen der Umwandlung im Reaktor kann dies nicht durchgängig gewährleistet werden. Es ist ohnehin zu erwarten, dass die Oxidation von n-Butan dann Hauptreaktion wäre. In Abbildung 32 ist der n-Butan Umsatz für beide Varianten gezeigt.

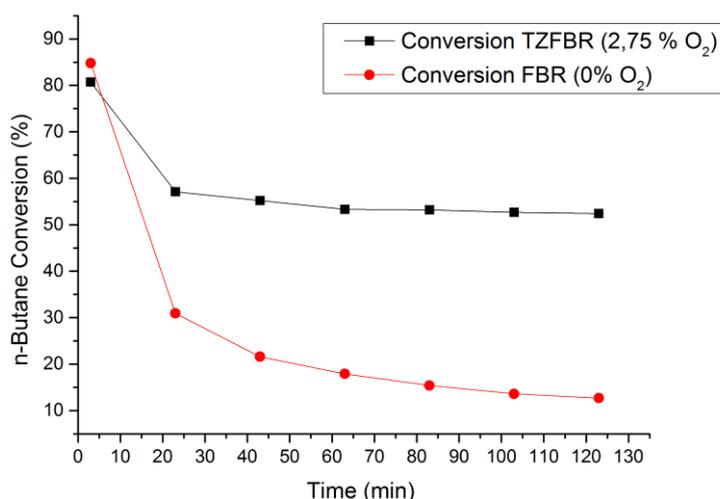


Abbildung 32: n-Butan Umsätze eines TZFBR und eines FBR bei ähnlichen Reaktionsbedingungen ($u=60$ mm/s, 7,25 % n-Butan, 2,75 % O₂, Höhe Butan-Einlass = 45 mm im TZFBR Betrieb, 530 °C Wirbelschichttemperatur), bei dem FBR wurde aus Sicherheitsgründen auf die Sauerstoffzugabe verzichtet.

Die Verkokung des Katalysators führt beim FBR zu einer Abnahme der Aktivität des Katalysators während der gesamten Messzeit. Der n-Butan Umsatz sinkt daher zu Beginn von 90 % rapide und liegt nach 120 Minuten bei unter 15 %. Anders verhält sich der TZFBR. Hier liegt der Umsatz auch nach 120 Minuten konstant bei ca. 52,5 %. Dies entspricht dem mehr als dreifachen des FBR. Im Fall des FBR ist mit einer weiteren Deaktivierung des Katalysators durch Verkokung zu rechnen, je länger der Reaktor betrieben wird. Die Aktivität scheint exponentiell abzunehmen. Im Fall des TZFBR ist mit einer weiteren Deaktivierung des Katalysators nur zu rechnen, sofern es zur Sinterung kommt. In diesem Fall wäre der Katalysator auch nicht regenerierbar. Ein ähnlicher Verlauf des n-Butanumsatzes wurde bei dem Vergleich eines TZFBR und eines FBR auch in der Literatur gefunden [8]. Die Deaktivierung des Katalysators trat dort noch deutlicher zu Tage und der n-Butanumsatz sank nach 120 Minuten auf unter 10 %.

4.5 Abschließende Diskussion

4.5.1 Katalysator

Der Katalysator konnte, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, eindeutig als Pt-Sn-MgAl₂O₄ identifiziert werden. Um Platin einzusparen, sollte der Support erst auf geeignete Partikelgröße gebracht werden, bevor dieser imprägniert wird. Im Rahmen des Reaktortests zeigt der Katalysator im stationären Zustand ohne Optimierung der Reaktionsbedingungen bereits eine gute Selektivität von 55 % und Ausbeuten an dehydrierten C₄-Verbindungen von 29,2 %. In der Literatur wird von maximalen Ausbeuten um 40 % in Wirbelschicht- und Festbettreaktoren berichtet [8, 19]. Bei einer Optimierung der Reaktionsbedingungen, im Besonderen unter Berücksichtigung der in 4.4.1 gefundenen Temperaturabhängigkeit der Ausbeute, scheinen diese Ausbeuten erreichbar. Im stationären Betrieb unterliegt der Katalysator bisher keiner Sinterung, wodurch die Aktivität gesenkt wird. Wobei der Katalysator über wesentlich längere Zeit verwendet werden muss, um hierzu verlässliche Aussagen machen zu können.

4.5.2 Reaktor und Analytik

Der TZFBR zeigt im Vergleich zu einem normalen Wirbelschichtreaktor bereits nach wenigen Minuten deutlich höhere Umsätze und kann im stationären Zustand betrieben werden. Auch Festbettreaktoren zeigen aufgrund von Verkokung nach wenigen Minuten deutlich schlechtere Umsätze, was in Kapitel 1.1 bereits aufgezeigt wurde. Wird mit einem TZFBR gearbeitet, kann somit auf die Regenerationsphasen verzichtet werden, und dieses Reaktorsystem bietet aufgrund des kontinuierlichen Betriebs deutlich höhere Durchsätze als Wirbelschicht- oder Festbettreaktoren. Die Reaktionsbedingungen in dem TZFBR entsprechen denjenigen, die für eine Wirbelschicht zu erwarten waren. Der Stoff-, Wärme- und Partikelaustausch ist wie in Kapitel 4.1, 4.2 und 4.3 gezeigt ausgezeichnet. Hinsichtlich der Reaktionsbedingungen bietet der Reaktor viele Variationsmöglichkeiten. Mittels Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit, n-Butan-Sauerstoff-Verhältnis und Höhe des n-Butan-Einlasses können die Reaktionsbedingungen verändert und optimiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Variationsmöglichkeiten anhand der Temperatur gezeigt. Die hierdurch festgestellte Steigerung der 1,3-Butadien Ausbeute ist hoch interessant. Gemäß Abbildung 30 scheint die 1,3-Butadienausbeute durch höhere Temperaturen noch weiter steigerbar. Es ist ebenfalls unwahrscheinlich, dass bereits die optimale Strömungsgeschwindigkeit, geschweige denn Einlasshöhe, mit den wenigen bisherigen Messungen gefunden wurde. So-

mit stehen noch einige Parameter zur Optimierung aus. Die Verweilzeit des n-Butans innerhalb der Wirbelschicht kann dabei mittels zwei Parameter beeinflusst werden. Zum einen durch die Strömungsgeschwindigkeit und zum anderen über die Höhe des n-Butan-Einlasses.

Durch die Analytik können alle Produkte quantitativ und nach Isomeren getrennt gemessen werden. Insbesondere die vollkommene Trennung aller Butenisomere ermöglicht einen hervorragenden Einblick in die Produktverteilung und ist in der Literatur bisher noch nie beschrieben worden. Zu Lasten dieser hohen Produktauflösung geht die zeitliche Auflösung, da ein Analysezyklus 20 Minuten benötigt. Nachteilig ist dies aber nur in den ersten 40 Minuten, bevor der stationäre Zustand erreicht wird. Die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Koksabbrand und Koksbildung kann somit nur unvollständig verfolgt werden. Die in Kapitel 4.4.1 und 4.4.2 dargestellten Ergebnisse wurden mit Helium als Trägergas in beiden GC-Kanälen gemessen. Eine quantitative Messung der Wasserstoffkonzentration ist mit Helium nicht möglich, da hier der Wärmeleitfähigkeitsunterschied zu gering ist. Helium als Trägergas wurde für die Messungen trotzdem bevorzugt, um CO und CO₂ quantitativ erfassen zu können. Hierdurch konnten die Ergebnisse mittels der Kohlenstoffbilanz verifiziert werden. Wird der Kanal 1 mit Argon als Trägergas betrieben, ist eine quantitative Detektion des Wasserstoffs möglich. Allerdings können dann ebenfalls aufgrund des Wärmeleitfähigkeitsunterschieds weder CO noch CO₂ quantitativ erfasst werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Aufgrund der Umstellung vieler Steamcracker auf kleinere Kohlenwasserstoffe als Edukt, sinkt weltweit das Angebot an 1,3-Butadien, welches bei der Verwendung von Naphtha in Steamcrackern als Nebenprodukt anfällt. Daher wurde im Zuge dieser Arbeit am ITCP des KIT's ein Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktor zur (oxidativen) Dehydrierung von n-Butan reaktionstechnisch ausgelegt, aufgebaut und getestet. Für die neue Anlage wurde ein spezieller Reaktor von der QCS Quarzglas GmbH angefertigt. Dieser Reaktor ermöglicht es sowohl die Höhe des n-Butaneinlasses zu variieren als auch Proben aus dem gesamten Reaktorbereich zu entnehmen. Um die nötigen Temperaturen in dem Reaktor zu erzeugen, wurde ein maßgeschneiderter vertikaler Klapprohfen von der Firma Reetz GmbH angefertigt. Nach der Reaktion wird das Produktgemisch in einer Kühlapparatur, welche ebenfalls von der Firma QCS angefertigt wurde, gekühlt. Anschließend erfolgt die Analyse des Produktstroms mittels einem GC. Der GC und die verwendete Methode wurden in Zusammenarbeit mit der Firma S&H Analytik GmbH speziell für die erwarteten Produkte konzipiert. Der GC ermöglicht die Totalauftrennung und quantitative Bestimmung aller aliphatischen Kohlenwasserstoffe, einschließlich deren Isomere im Bereich C₁ bis C₄. Zusätzlich können O₂, CO₂, CO und H₂ aufgetrennt und quantitativ bestimmt werden. Zur Charakterisierung des Reaktors wurden sowohl Temperaturprofile, Verweilzeitverteilungen als auch die Eigenschaften der Wirbelschicht untersucht. Hierdurch konnte gezeigt werden, dass die Wirbelschicht über hervorragenden Stoff- und Wärmeaustausch verfügt. Ausgebildet wird die Wirbelschicht von dem Katalysator Pt-Sn-MgAl₂O₄. Dieser wurde im Rahmen dieser Arbeit auf einer geeigneten Partikelgröße von 160-250 µm dargestellt und mittels BET, AAS und XRD charakterisiert. Die geplante Beladung mit 0,3 Gew.% Platin konnte dabei ebenso erreicht werden, wie einen Support darzustellen, der nahezu vollständig aus Spinell besteht. Ein erster Test des Reaktors konnte nachweisen, dass dieser in einem stationären Zustand mit einem n-Butan-Umsatz von 52,5 % arbeitet. Die Ausbeute an dehydrierten C₄-Verbindungen lag im stationären Zustand bei 29,2 %. Die 1,3-Butadien-Ausbeute lag bei 530 °C Reaktionstemperatur bei 3,6 %. Durch eine Temperaturerhöhung auf 590 °C wurde eine 1,3-Butadienausbeute von 7 % erzielt. Diese Ausbeute ist mit einem TZFBR oder FBR in Verbindung mit platinbasierten Katalysatoren in der Literatur bisher nicht erreicht worden. Außerdem ist bisher auch die genaue Verteilung der einzelnen Butenisomere, wie sie in dieser Arbeit dargestellt sind, nicht bekannt. Interessant ist die hohe iso-Butenausbeute, bevor der Reaktor einen stationären Zustand erreicht. Abschließend wurde der Reaktor als FBR getestet, wodurch eindeutig gezeigt werden konnte, dass der TZFBR dem FBR aufgrund der Ausbildung eines stationären Zustandes hinsichtlich Umsatz und Ausbeute deutlich überlegen ist.

Mit der Etablierung der Anlage und den ersten Messungen ist der Grundstein für weitere interessante Forschungen gelegt. Als nächstes sollen die Betriebsbedingungen des Reaktors zum einen so optimiert werden, dass die Ausbeute an dehydrierten C₄-Verbindungen maximiert wird. Zum anderen werden die Betriebsbedingungen erforscht, bei denen die 1,3-Butadienausbeute maximal ist. Sind die besten Reaktionsbedingungen gefunden, folgt die Untersuchung der Konzentrationsverteilung innerhalb des Reaktors, um einen detaillierten Einblick in die unterschiedlichen Reaktionszonen zu erhalten. Anschließend wird dieses gut untersuchte Referenzsystem zum Vergleich mit anderen Katalysatoren, welche ebenfalls in dem Reaktor getestet werden, dienen. Das Interesse liegt dabei auf Katalysatoren, die zu einer oxidativen Dehydrierung fähig sind. Durch die beiden Zonen erfüllt der Reaktor die in Kapitel 2.2 geforderten Bedingungen um eine oxidative Dehydrierung durchzuführen. Außerdem ist eine weitere Charakterisierung des Katalysators im Bezug auf Alterungserscheinungen und auf die Menge von gebildetem Koks während der Reaktion interessant. Über in-situ Spektroskopie, beispielsweise mit EXAFS und XANES, wäre es möglich den Reaktionsverlauf an Platin und Zinn genauer zu untersuchen. Zudem lassen sich mit TEM-Messungen die Partikelgröße und Verteilung von Platin und Zinn auf dem Katalysator bestimmen. In Verbindung mit EDX-Messungen kann die genaue Zusammensetzung der einzelnen Metallpartikel auf dem Support bestimmt werden. Durch den Vergleich der Ergebnisse vor der Verwendung des Katalysators und hinterher können somit Sinterung und weitere mögliche Effekte, wie Phasenumwandlung des Supports, verfolgt werden.

Grundsätzlich kann das Reaktorsystem mit einer Regenerations- und einer Reaktionszone für eine große Palette an Reaktionen verwendet werden. So können beispielsweise alle Reaktionen, bei denen der Katalysator zur Verkokung neigt und die bei Temperaturen, bei denen der Koks abgebrannt werden kann, stattfinden, in einem Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktor durchgeführt werden. Typische Reaktionen hierfür sind beispielsweise Crackreaktionen. Aber auch die Dehydrierung anderer Kohlenwasserstoffe kann problemlos in einem TZFBR durchgeführt werden.

Die hochauflösende Analytik, welche alle Butenisomere quantitativ bestimmen kann, kann in Verbindung mit dem Reaktor genutzt werden, um Reaktionsmechanismen der Dehydrierung oder oxidativen Dehydrierung besser zu verstehen. Aufschluss über die Koordination an das katalytische Zentrum kann hier beispielsweise das Verwenden einzelner Butenisomere als Edukt und deren Neigung zur 1,3-Butadienbildung liefern.

Neben der Untersuchung mikrokinetischer Vorgänge, gilt das Hauptaugenmerk einer makrokinetischen Betrachtung des Reaktorsystems. Neu entwickelte Katalysatoren zur oxidativen oder gewöhnlichen Dehydrierung sollen in dem Reaktor getestet und die Betriebsbedingungen zur optimalen 1,3-Butadienausbeute ermittelt werden. Sofern es möglich ist, mit diesen Katalysatoren die Ausbeute an 1,3-Butadien deutlich zu steigern, wird in Erwägung gezogen, den Reaktor in einem

technischen Maßstab zu errichten. In diesem Reaktor werden anschließend die besten Katalysatoren erneut vermessen und die Betriebsbedingungen optimiert. Liefert der Reaktor im technischen Maßstab immer noch hinreichend gute Ausbeuten an 1,3-Butadien und eventuell interessanten Nebenprodukten wie Butenen, kann eine großtechnische Etablierung dieses Reaktorsystems erfolgen. Bis zu diesem Punkt bedarf es aber noch viel Forschungsarbeit. Mit dem Aufbau und dem Test des Reaktorsystems wurde ein erster Schritt in diese Richtung gegangen.

6 Literatur

1. E.V. Makshina, W. Janssens, B.F. Sels and P.A. Jacobs, *Catalytic study of the conversion of ethanol into 1,3-butadiene*. Catalysis Today, 2012. **198**(1): p. 338-344.
2. American Chemistry Council, *Butadiene Product Stewardship Guidance Manual*, 2001
3. D. Rohstoffagentur, *Energiestudie 2012: Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen*. 2012, Bundesamt für Geowissenschaften und Rohstoffe: Hannover.
4. A.B. M. Bearns, A. Brehm, *Technische Chemie*. 2006, Weinheim: Wiley-VCH. 1.
5. W.F. J. Fabri, *Zeit für einen Rohstoffwandel*. Nachrichten aus der Chemie, 2013: p. 19-22.
6. M.M. Bhasin, J.H. McCain, B.V. Vora, T. Imai and P.R. Pujado, *Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins*. Applied Catalysis a-General, 2001. **221**(1-2): p. 397-419.
7. B.M. Weckhuysen and R.A. Schoonheydt, *Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalysts*. Catalysis Today, 1999. **51**(2): p. 223-232.
8. M.P. Lobera, C. Tellez, J. Herguido and M. Menendez, *Pt-Sn/MgAl₂O₄ as n-Butane Dehydrogenation Catalyst in a Two-Zone Fluidized-Bed Reactor*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(14): p. 6573-6578.
9. I. Kikuchi, M.A. Ohshima, H. Kurokawa and H. Miura, *Effect of Sn Addition on n-Butane Dehydrogenation over Alumina-supported Pt Catalysts Prepared by Co-impregnation and Sol-gel Methods*. Journal of the Japan Petroleum Institute, 2012. **55**(3): p. 206-213.
10. J. Soler, J.M.L. Nieto, J. Herguido, M. Menendez and J. Santamaria, *Oxidative dehydrogenation of n-butane in a two-zone fluidized-bed reactor*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1999. **38**(1): p. 90-97.
11. M.J. Alfonso, M. Menendez and J. Santamaria, *Oxidative dehydrogenation of butane on V/MgO catalytic membranes*. Chemical Engineering Journal, 2002. **90**(1-2): p. 131-138.
12. M.L. Pacheco, J. Soler, A. Dejoz, J.M.L. Nieto, J. Herguido, M. Menendez and J. Santamaria, *MoO₃/MgO as a catalyst in the oxidative dehydrogenation of n-butane in a two-zone fluidized bed reactor*. Catalysis Today, 2000. **61**(1-4): p. 101-107.
13. J. Gascon, C. Tellez, J. Herguido and A. Menendez, *A two-zone fluidized bed reactor for catalytic propane dehydrogenation*. Chemical Engineering Journal, 2005. **106**(2): p. 91-96.
14. L. Perez-Moreno, J. Soler, J. Herguido and M. Menendez, *Stable Steam Reforming of Ethanol in a Two-Zone Fluidized-Bed Reactor*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012. **51**(26): p. 8840-8848.
15. M.P. Lobera, C. Tellez, J. Herguido and M. Menendez, *Propane Dehydrogenation over Pt-Sn-K/gamma-Al₂O₃ Catalyst in a Two-Zone Fluidized Bed Reactor*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**(23): p. 9314-9320.
16. J.J. Guo, H. Lou, H. Zhao, D.F. Chai and X.M. Zheng, *Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels*. Applied Catalysis a-General, 2004. **273**(1-2): p. 75-82.
17. D. Sanfilippo and I. Miracca, *Dehydrogenation of paraffins: synergies between catalyst design and reactor engineering*. Catalysis Today, 2006. **111**(1-2): p. 133-139.
18. H. Armendariz, A. Guzman, J.A. Toledo, M.E. Llanos, A. Vazquez and G. Aguilar-Rios, *Isopentane dehydrogenation on Pt-Sn catalysts supported on Al-Mg-O mixed oxides: effect of Al/Mg atomic ratio*. Applied Catalysis a-General, 2001. **211**(1): p. 69-80.
19. I. Kikuchi, Y. Haibara, M. Ohshima, H. Kurokawa and H. Miura, *Dehydrogenation of n-Butane to Butadiene over Pt-Sn/MgO-Al₂O₃*. Journal of the Japan Petroleum Institute, 2012. **55**(1): p. 33-39.
20. S.A. Bocanegra, A. Guerrero-Ruiz, S.R. de Miguel and O.A. Scelza, *Performance of PtSn catalysts supported on MA₂O₄ (M : Mg or Zn) in n-butane dehydrogenation: characterization of the metallic phase*. Applied Catalysis a-General, 2004. **277**(1-2): p. 11-22.

21. J.C. Bricker, *Advanced Catalytic Dehydrogenation Technologies for Production of Olefins*. Topics in Catalysis, 2012. **55**(19-20): p. 1309-1314.
22. F. Zaera and D. Chrysostomou, *Propylene on Pt(111) II. Hydrogenation, dehydrogenation, and H-D exchange*. Surface Science, 2000. **457**(1-2): p. 89-108.
23. L. Luo and D.C. Rosenfeld, *Converting oxygen-free gaseous stream including propane to a product stream including propylene, comprises contacting gaseous feed stream with a dehydrogenation catalyst e.g. nickel in concurrent flow through a dehydrogenation reactor*. Dow Global Technologies Llc (Dowc).
24. K. Nakagawa, C. Kajita, K. Okumura, N. Ikenaga, M. Nishitani-Gamo, T. Ando, T. Kobayashi and T. Suzuki, *Role of carbon dioxide in the dehydrogenation of ethane over gallium-loaded catalysts*. Journal of Catalysis, 2001. **203**(1): p. 87-93.
25. S. Ahmed, F. Rahman and U. Baduruthamal, *Catalyst useful for oxidative dehydrogenation of propane to propylene, comprises mobile crystalline material-41 forming mesoporous support having vanadium and aluminum incorporated into walls of it, and nickel impregnated onto the support*. UNIV DHAHRAN KING FAHD PETROLEUM&MINER (UYDH-Non-standard).
26. S. Al-Ghamdi, M. Volpe, M.M. Hossain and H. de Lasa, *VO_x/c-Al₂O₃ catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: Desorption kinetics and catalytic activity*. Applied Catalysis a-General, 2013. **450**: p. 120-130.
27. J.H. Park, K. Row and C.H. Shin, *Oxidative dehydrogenation of 1-butene to 1,3-butadiene over BiFe_{0.65}Ni_xMo oxide catalysts: Effect of nickel content*. Catalysis Communications, 2013. **31**: p. 76-80.
28. Y.F. Sun, G.C. Li, X.D. Pan, C.J. Huang, W.Z. Weng and H.L. Wan, *Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propylene over Mesoporous Alumina Supported Ni-Co Oxide Catalysts*. Acta Physico-Chimica Sinica, 2012. **28**(9): p. 2135-2140.
29. H.B. Zhu, S. Ould-Chikh, D.H. Anjum, M. Sun, G. Biauxque, J.M. Basset and V. Caps, *Nb effect in the nickel oxide-catalyzed low-temperature oxidative dehydrogenation of ethane*. Journal of Catalysis, 2012. **285**(1): p. 292-303.
30. L.M. Madeira and M.F. Portela, *Mechanistic effects resulting from the cesium-doping of a NiMoO₄ catalyst in n-butane oxidative dehydrogenation*. Applied Catalysis a-General, 2005. **281**(1-2): p. 179-189.
31. N. Haddad, E. Bordes-Richard and A. Barama, *MoO_x-based catalysts for the oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane to ethylene Influence of vanadium and phosphorus on physicochemical and catalytic properties*. Catalysis Today, 2009. **142**(3-4): p. 215-219.
32. A. Siahvashi, D. Chesterfield and A.A. Adesina, *Nonoxidative and Oxidative Propane Dehydrogenation over Bimetallic Mo-Ni/Al₂O₃ Catalyst*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. **52**(11): p. 4017-4026.
33. M. Kraume, *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik*. 2012, Springer: Berlin, Heidelberg. p. 483-512.
34. K. Hertwig, *Berechnung, Auslegung und Betrieb chemischer Reaktoren*. 1 ed. 2012, Oldenburg: Oldenburg Wissenschaftsverlag Verlag.
35. D. Geldard, *Gas fluidization technology*. 1986, Chichester: Wiley.