

Oxidative Dehydrierung von n-Butan in einem Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktor mit einem Sr-Mo-V-MgO Katalysator

Bachelorarbeit

von

Benedikt Fabian Metzger

Matrikel Nummer: 1650406

am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

Karlsruher Institut für Technologie

Erstgutachter:

Prof. Dr. Olaf Deutschmann

Betreuender Mitarbeiter:

Dipl. Chem. Julius Rischard

Bearbeitungszeit: 01.12.2014 – 27.02.2015

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Bachelorarbeit selbständig 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

Abkürzungsverzeichnis

DH	Dehydrierung
ODH	Oxidative Dehydrierung
TZFBR	Two-Zone-Fluidized-Bed-Reactor
Abb.	Abbildung
BET	Brunauer Emmett Teller
XRD	X-Ray Diffraction
MFC	Mass Flow Controller
GC	Gas Chromatograph
FID	Flammenionisationsdetektor
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
ppm	Parts per million

Kurzfassung

Für die Herstellung von synthetischem Kautschuk ist 1,3-Butadien eine unverzichtbare Grundchemikalie. Durch Faktoren wie die hohe Verfügbarkeit von Erdgas oder der zu erwartenden steigenden Nachfrage wird eine Produktion von 1,3-Butadien aus n-Butan wirtschaftlich attraktiv.

Der Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktor ist ein vielversprechendes Reaktorkonzept für die oxidative Dehydrierung von n-Butan. Dieser Reaktor ist in der Lage Reaktion und Katalysatorregeneration simultan in einem Reaktor durchzuführen. Erreicht wird dies durch die Einspeisung der Edukte an unterschiedlichen Stellen in einer Wirbelschicht. Durch den intensiven Partikelaustausch in der Wirbelschicht können sich so eine Regenerationszone und eine Reaktionszone in einem Reaktor bilden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Sr-Mo-V-MgO-Katalysator synthetisiert und unter Variation der Reaktionsbedingungen in einem Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktor getestet. Bei den optimierten Reaktionsbedingungen handelt es sich um Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit, Sauerstoff/n-Butan Verhältnis und die Größen der Reaktions- und Regenerationszone. Es konnte unter Anderem herausgefunden werden, dass die Größe der Reaktions- und Regenerationszone besonders wichtig für den Betrieb eines Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktors mit dem Sr-Mo-V-MgO-Katalysator ist. Unter den optimalen gefundenen Reaktionsbedingungen konnte eine Selektivität zu 1,3-Butadien von 49 % erreicht werden. Die Ausbeute an 1,3-Butadien lag bei fast 32 %.

Mit den hohen Ausbeuten, die im Rahmen dieser Arbeit mit dem Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktor erreicht wurden, konnte nachgewiesen werden, welche Möglichkeiten dieser Reaktortyp für die oxidative Dehydrierung von n-Butan bietet.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Theoretische Grundlagen.....	6
2.1. Wirbelschichten.....	6
2.1.1. Klassifikation des Feststoffverhaltens in einer Wirbelschicht.....	10
2.1.2. Betriebsweise einer Wirbelschicht (Reh-Diagramm)	11
2.1.3. Vor- und Nachteile einer Wirbelschicht	14
2.1.4. Zwei-Zonen-Wirbelschicht-Reaktor	14
2.2. Oxidative Dehydrierung (ODH).....	15
2.3. Umsatz, Ausbeute und Selektivität	17
2.4. Charakterisierungsmethoden.....	18
2.4.1. BET	18
2.4.2. Röntgendiffraktion (XRD).....	18
3. Experimentelles	19
3.1. Katalysatorsynthese.....	19
3.2. Charakterisierung	20
3.3. Experimenteller Aufbau	21
3.4. Durchführung der Messungen.....	23
4. Ergebnisse und Diskussion	26
4.1. Einfluss der Temperatur	26
4.2. Variation der Einlasshöhe für n-Butan.....	27
4.3. Einfluss des Sauerstoffgehalts.....	29
4.4. Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit	31
4.5. Weiterführende Messungen.....	33
4.6. Optimale Betriebsbedingungen	35
5. Zusammenfassung	38
6. Literaturverzeichnis	40

1. Einleitung

1,3-Butadien ist eine bedeutende Grundchemikalie für die chemische Industrie. Aufgrund seiner Struktur wird es hauptsächlich für die Herstellung von Polymeren verwendet [1]. Die wichtigsten Vertreter hierbei sind Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) und Polybutadien-Kautschuk (PB), für deren Herstellung ca. 54 % des produzierten 1,3-Butadienes verwendet werden [2]. Sowohl SBR als auch PB werden für die Reifenherstellung benötigt. Da Reifen beim Fahren ständig abgerieben werden, handelt es sich hierbei um ein Verbrauchsprodukt. Dies legt nahe, dass auch weiterhin eine große Nachfrage an 1,3-Butadien gewährleistet sein wird und in den kommenden Jahren sogar ansteigt. Dies kann unter anderem dadurch begründet werden, dass besonders in Asien und Südamerika der Mobilitätssektor noch stark ausgebaut werden wird. Weiterhin wichtige 1,3-Butadien Produkte sind Styrol-Butadien Latex (SBL) und Acetonitril-Butadien-Styrol (ABS).

Über 95 % des 1,3-Butadienes werden als Nebenprodukt während der Ethylen-Produktion beim Steamcracken von Naphtha produziert [2]. Alternativ kann 1,3-Butadien z.B. per Dehydrierung oder oxidativen Dehydrierung aus n-Butan gewonnen werden, auf welche später genauer eingegangen wird. Vor allem in den USA stellen viele Ethylen-Anlagen, als Folge der vermehrten Schiefergasförderung, auf Erdgas oder leichtere Kohlenwasserstoffe als Feed um, damit die Ethylen-Ausbeute weiter vergrößert werden kann [3]. Hinzukommt, dass Erdgas eine billigere Alternative zu Naphtha darstellt. Problematisch hierbei ist, dass die Ausbeute an 1,3-Butadien sinkt. Während bei der Verwendung von Naphtha ca. 15-20 % 1,3-Butadien Ausbeute anfällt, kann unter Verwendung von Erdgas beim Steamcracken nur 1-5 % 1,3-Butadien Ausbeute erzielt werden [4]. Deshalb müssen Alternativen zur Herstellung von 1,3-Butadien gefunden werden oder vorhandene Methoden optimiert werden, um Engpässe zu vermeiden [3].

Die Verfügbarkeit von Erdgas ist in den letzten Jahren durch die Förderung von Erdgas aus nicht-konventionellen Vorkommen deutlich gestiegen. Dazu zählen das sogenannte Schiefergas, Tight Gas, Kohleflözgas, Aquifergas oder Erdgas aus Gashydraten. Abb. 1 zeigt die nicht-konventionellen sowie konventionellen Ressourcen, die Reserven und die kumulierte Förderung an Erdgas weltweit.

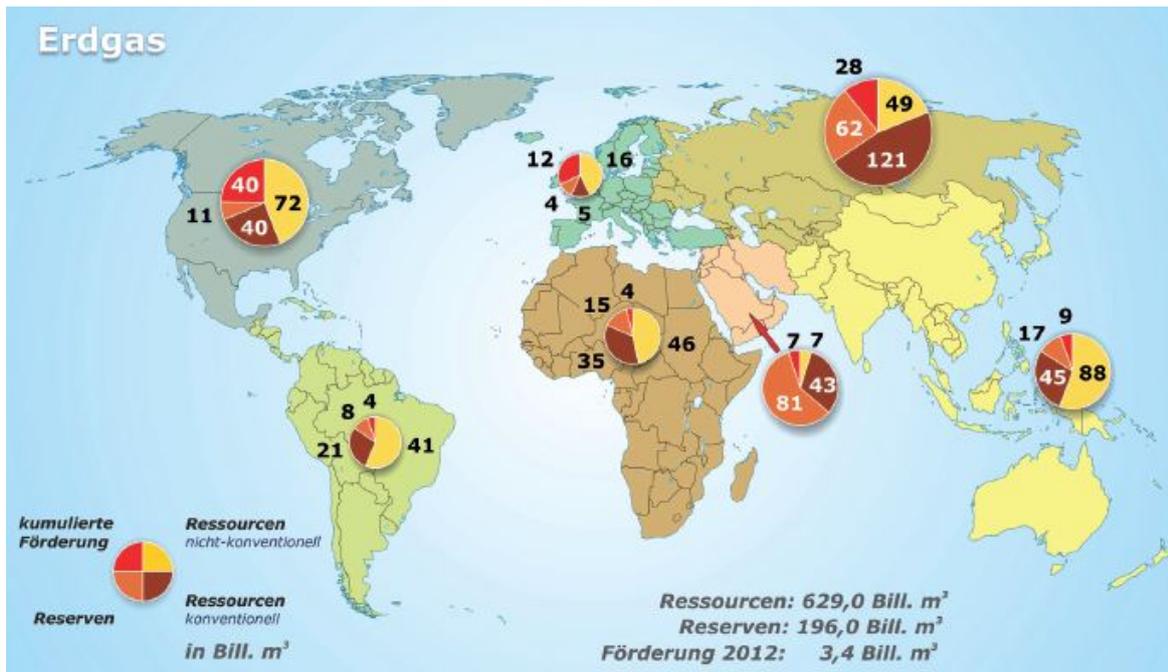


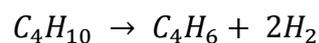
Abbildung 1 Weltweites Erdgaspotenzial [5]

Aufgrund der bereits erwähnten neuen Förderung von nicht-konventionellem Erdgas, vor allem von Schiefergas in Nordamerika, ist die weltweite Fördermenge von 2000 bis 2012 um 36,5 % angestiegen. Im Jahre 2012 verzeichnete die USA einen Anstieg der Erdgasförderung um fast 5 %. In Russland sank die Fördermenge um 3 %. Trotzdem stellen die USA und Russland mit 38 % der weltweiten Fördermenge die größten Erdgasproduzenten dar [5].

Oftmals beinhaltet Erdgas auch geringe Mengen an n-Butan. Die bereits erläuterte steigende Erdgasförderung und der daraus resultierende geringe Preis sind daher starke Argumente für eine direkte Synthese von 1,3-Butadien aus n-Butan.

Die Herstellung von 1,3-Butadien aus n-Butan kann mittels Dehydrierung (DH) oder oxidativen Dehydrierung (ODH) über einem geeigneten Katalysator erfolgen.

Für die DH kann folgende Gesamt-Reaktion geschrieben werden:



Kommerziell kann die katalytische DH entweder über den Houdry-Catadiene-Prozess oder durch das Snamprogetti-Verfahren realisiert werden. Beim Houdry-Catadiene-Prozess wird zunächst n-Butan zu n-Butenen dehydriert. Anschließend erfolgt eine erneute DH der gewonnenen n-Butene zu 1,3-Butadien. Als Katalysator wird ein

Cr/Al-Katalysator oder ein Platin basierter Katalysator verwendet. Da es sich hierbei um eine stark endotherme Reaktion handelt, findet sie unter leichtem Unterdruck und Temperaturen zwischen 600 und 680 °C statt [1]. Aufgrund der Reaktionsbedingungen, die für die chemische Industrie mit hohen Kosten verbunden sind, wird es nur in geringem Maße eingesetzt.

Im Snamprogetti-Verfahren werden zwei Wirbelschichtreaktoren miteinander verbunden. In einem von beiden findet die Reaktion statt, während im anderen die Regeneration des Katalysators erfolgt. Dies ist wichtig, weil der Katalysator bei der DH verkocht und so deaktiviert wird. Die benötigte Reaktionswärme wird durch die Verbrennung des Koks auf dem Katalysator und von außen zugefügt [6]. Hauptprodukt dieses Prozesses sind ebenfalls n-Butene.

Bei der ODH wird n-Butan mit Sauerstoff zu 1,3-Butadien und Wasser umgesetzt. Diese Reaktion ist exotherm.



Die ODH von n-Butan kann im Vergleich zur DH bei tieferen Temperaturen stattfinden und trotzdem höhere Ausbeuten an 1,3-Butadien liefern. Der Nachteil dieser Methode ist, dass neben Wasser auch CO und CO₂ als Hauptnebenprodukte entstehen, welche für die chemische Industrie im Vergleich zum entstehenden Wasserstoff der DH weitestgehend wertlos sind.

Die ODH wird beispielsweise über den Oxo-D Prozess durchgeführt. Hierfür werden n-Butene verwendet, die wegen ihrer Doppelbindung deutlich reaktiver sind als n-Butan. Ein Gemisch aus Sauerstoff, Wasserdampf und n-Butenen reagiert im kontinuierlichen Betrieb an einem Übergangsmetalloxid Katalysator zu 1,3-Butadien. Ein großes Verhältnis von Wasserdampf zu n-Butenen (10:1) sorgt für eine optimale Absorption der Reaktionswärme. Zusätzlich verhindert die hohe Verdünnung weitestgehend die Verbrennung von den n-Butenen. Dieses Verfahren liefert Ausbeuten von 70-90 %, allerdings konnte für die Verwendung von n-Butan mit diesem Prozess noch keine wirtschaftlich relevante Ausbeute erzielt werden [1].

Ein weiteres Edukt für die 1,3-Butadien Synthese ist Ethanol. Zwei Verfahren basieren auf Ethanol als Edukt: der Lebedev- und der Ostromyslensky-Prozess [3]. Beim Lebedev-Prozess wird Ethanol bei 400-450 °C über einem Übergangsmetalloxid-Magnesiumoxid-Siliziumdioxid Katalysator in Wasser, Wasserstoff und 1,3-Butadien umgewandelt. Dabei konnte gezeigt werden, dass Silber oder Kupfer-basierte Katalysatoren Ausbeuten von bis zu 40 % erzielen [3]. Im Ostromyslensky-Prozess hingegen wird ein Siliziumdioxid/Tantaloxid Katalysator verwendet. Die Ausbeute für diesen Prozess liegt nur bei 30-35 % [3]. Gegen dieses Verfahren spricht der verhältnismäßig hohe Ethanolpreis.

1,3-Butadien kann darüber hinaus aus der Fermentation von Glucose mittels Bakterien gewonnen werden [7]. Weitere Aufarbeitungsschritte nach der Fermentation und geringe Ausbeuten sprechen momentan nicht für diese Variante.

Alle bis jetzt beschriebenen Prozesse sind mehrstufige oder bisher kaum rentable Prozesse. Der Nachteil solcher Prozesse ist immer, dass ihre Anschaffung und ihr Betrieb teuer sind. Deshalb ist ein einstufiger Prozess für die Industrie von besonderem Interesse. In der Regel kann die Verkokung bei der ODH vernachlässigt werden [8], dennoch müssen die Katalysatoren regeneriert werden, um verbrauchten Gittersauerstoff wieder aufzufüllen. In einem einstufigen Prozess müssten folglich Regeneration und Reaktion simultan in einem Reaktor stattfinden. Als besonders vielversprechend stellt sich hierbei der Two-Zone Fluidized-Bed Reaktor (TZFBR) heraus [9, 10].

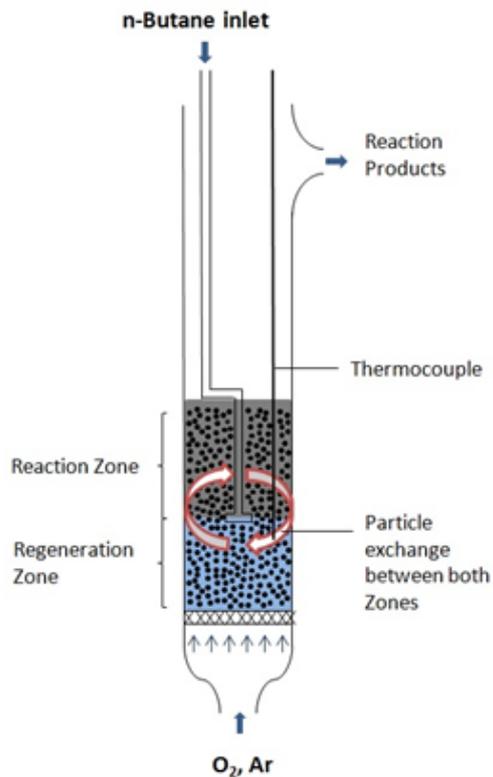


Abbildung 2 Schematische Darstellung eines TZFBR

In diesem Reaktortyp werden Sauerstoff und n-Butan separat eingespeist. Während in der Reaktionszone die ODH von n-Butan mittels Gittersauerstoff stattfindet, wird der Katalysator in der unteren Regenerationszone mit molekularem Sauerstoff regeneriert. Eine schematische Darstellung eines solchen Reaktors ist in Abb. 2 dargestellt. Die Ausbildung der beiden Zonen wurde mit Hilfe der Messung von Konzentrationsprofilen bestätigt [10]. Besonders für die ODH hat sich der TZFBR als besonders effizient erwiesen [11]. Mit einem geeignetem Katalysator und weiterer Optimierung des Reaktordesigns, scheint eine wirtschaftliche Produktion von 1,3-Butadien realisierbar.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Wirbelschichten

In einer Wirbelschicht werden Feststoffpartikel durch ein strömendes Fluid aufgewirbelt. Dabei stellt sich, sobald die Strömungsgeschwindigkeit hoch genug ist, ein Kräftegleichgewicht zwischen der Gewichtskraft der Partikel und der durch das Fluid verursachten Auftriebskraft ein. Hierdurch erlangen die Partikel einen Schwebезustand. In Abb. 3 sind verschiedene Erscheinungsformen von Wirbelschichten dargestellt.

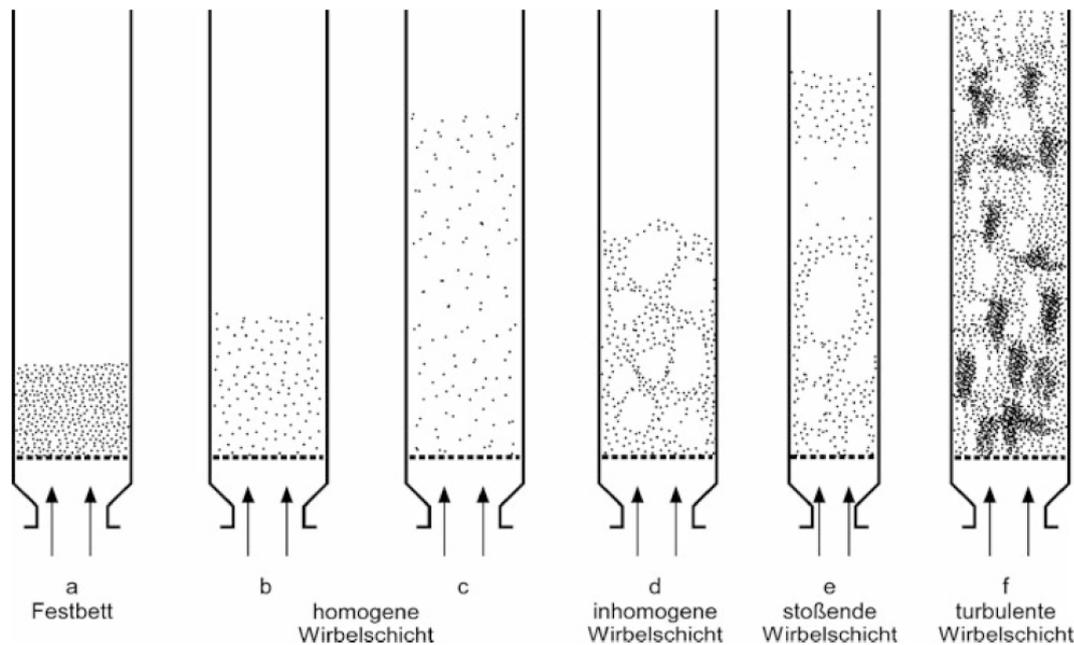


Abbildung 3 Charakteristische Strömungszustände in Wirbelschichten [12]

Liegt kein Fluidstrom vor bzw. liegt dessen Geschwindigkeit unter der sogenannten Lockerungsgeschwindigkeit v_L , so bildet sich keine Wirbelschicht aus und die Feststoffpartikel liegen als Festbett vor (Abb. 3a). Damit sich eine homogene Wirbelschicht ausbilden kann (Abb. 3b, c), muss als Fluid eine Flüssigkeit verwendet werden. Dabei expandiert das Festbett gleichmäßig [12]. Diese Erscheinungsform wird auch als Fließbett bezeichnet. Wird hingegen ein Gas als Fluid verwendet, kommt es zur Ausbildung einer inhomogenen Wirbelschicht (Abb. 3d). In dieser entstehen nahezu feststofffreie Gasblasen, die durch die Wirbelschicht nach oben strömen. Diese Gasblasen werden mit steigender Strömungsgeschwindigkeit größer, sodass die Feststoffpartikel schubweise nach oben getragen werden und danach wieder nach unten abfallen. In diesem Fall handelt es sich um eine stoßende Wirbelschicht (Abb. 3e). Steigt die

Strömungsgeschwindigkeit des Gases weiter an, so bildet sich eine turbulente Wirbelschicht (Abb. 3f). Hierbei entstehen Feststoffballen, die sich turbulent im Strömungsröhre bewegen. Ist der Reaktor zu klein, kommt es vermehrt zum Feststoffaustrag. Um mit dieser Erscheinungsform dennoch einen kontinuierlichen Betrieb zu realisieren, müsste der ausgetragene Feststoff zurückgeführt werden. Dies wird dann als zirkulierende Wirbelschicht bezeichnet [12].

Der Punkt, an dem sich aus dem Festbett eine Wirbelschicht ausbildet, wird als Auflockerungspunkt (Wirbelpunkt) bezeichnet. Dieser kann experimentell bestimmt werden. Dazu wird die Strömungsgeschwindigkeit des Fluids ständig erhöht, bis sich ein Gegenstand, z.B. eine Stange, ähnlich wie bei einer Flüssigkeit nahezu reibungsfrei in die Wirbelschicht einführen lässt. Alternativ kann die Lockerungsgeschwindigkeit über den Druckverlust ermittelt werden (Abb. 4)

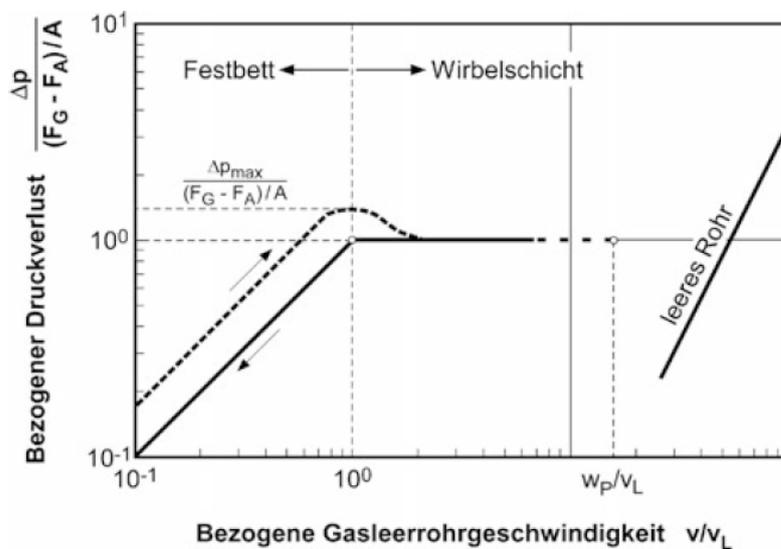


Abbildung 4 Druckverlustverlauf in einer gut fluidisierbaren Gas/Feststoff-Wirbelschicht bestehend aus nicht zu kleinen annähernd monodispersen Partikeln [12]

Hierbei handelt es sich um ein ideales System. Im Festbettbereich ist aufgrund der laminaren Durchströmung bei kleinen Partikeln der Druckverlust Δp proportional zur Strömungsgeschwindigkeit v . Anfangs sind die Partikel des Festbettes wegen ihrer Gewichtskraft und aktiver Verdichtung noch verfestigt. Erst nachdem der Druckverlust einen bestimmten Wert Δp_{max} überschritten hat, löst sich die Anfangsverfestigung und der Druckverlust sinkt wieder auf Δp_{ws} ab. Nun tritt die Fluidisierung ein. Der Druckverlust der Wirbelschicht Δp_{ws} bleibt dann für steigende Strömungsgeschwindigkeiten konstant, sofern keine Partikel ausgetragen werden.

Für die Berechnung der Lockerungsgeschwindigkeit wird davon ausgegangen, dass der Auflockerungspunkt zwischen der ruhenden und der wirbelnden Partikelschicht liegt [12].

Wie bereits erwähnt, müssen dafür die Gewichtskraft der Partikel gleich der von dem Fluid verursachten Auftriebskraft sein. Wird ein polydisperses Festbett mit einer Geschwindigkeit v_L durchströmt, so kann der resultierende Druckverlust über die Ergun-Gleichung berechnet werden:

$$\frac{\Delta p}{H} = 4,17 a_p^2 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \eta_g v_L + 0,29 a_p \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \rho_g v_L^2 \quad 2.1$$

Δp : Druckverlust

H: Höhe des Festbettes

a_p : Spezifische Oberfläche der Partikel

ε : Porosität des Feststoffs

η_g : Dynamische Viskosität des Gases

v_L : Strömungsgeschwindigkeit

ρ_g : Dichte des Gases

Um v_L berechnen zu können, muss der Druckverlust Δp gleich dem Strömungsdruckverlust Δp_{WS} sein. Für Δp_{WS} gilt:

$$\Delta p_{WS} = \frac{AH(1-\varepsilon)(\rho_s - \rho_f) \cdot g}{A} \quad 2.2$$

Δp_{WS} : Strömungsdruckverlust

A: Querschnitt der Apparatur

H: Höhe des Festbettes

ε : Porosität

ρ_s : Dichte des Feststoffes

ρ_f : Dichte des Fluides

g: Gravitationskonstante

Nach Gleichsetzen von Gleichung 2.1 und Gleichung 2.2 ergibt sich für die Lockerungsgeschwindigkeit:

$$v_L = 7,14(1 - \varepsilon_L)v_g a_p \left[\sqrt{1 + 0,067 \frac{\varepsilon_L^3}{(1-\varepsilon_L)^2} \cdot \frac{(\rho_s - \rho_g) \cdot g}{\rho_g v_g^2} \frac{1}{a_p^3}} - 1 \right] \quad 2.3$$

v_L : Lockerungsgeschwindigkeit

ε_L : Porosität am Lockerungspunkt

v_g : Kinematische Viskosität des Gases

a_p : Spezifische Oberfläche der Partikel

ρ_s : Dichte des Feststoffes

ρ_g : Dichte des Gases

g : Gravitationskonstante

Bei der spezifischen Oberfläche der Partikel wird nur die äußere und nicht die innere Oberfläche (Poren) berücksichtigt. Sie kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$a_p = \frac{\text{Summe aller Partikeloberflächen im Festbett}}{\text{Volumen aller Partikel im Festbett}} \quad 2.4$$

Ausgehend von gemessenen Lockerungsgeschwindigkeiten im Labormaßstab kann mit Hilfe von Gleichung 2.3 die Lockerungsgeschwindigkeit für eine großtechnische Anwendung unter den gleichen Bedingungen berechnet werden. Weiterhin dient Gleichung 2.3 dazu, die Lockerungsgeschwindigkeit für unterschiedliche Betriebsbedingungen, wie z.B. Temperatur, Druck oder Gasart, zu berechnen. Die Lockerungsgeschwindigkeit stellt eine wichtige Größe für die Auslegung von Wirbelschichten dar [12].

2.1.1. Klassifikation des Feststoffverhaltens in einer Wirbelschicht

In einer Gas/Feststoff-Wirbelschicht hat der mittlere Partikeldurchmesser d_p und die Dichtedifferenz zwischen Gas und Feststoff einen erheblichen Einfluss auf die Betriebsweise der Wirbelschicht. Deshalb wird eine Unterteilung in vier Klassen nach Geldart [12] vorgenommen.

- **Gruppe A:** Charakteristisch für diese Gruppe ist ein kleiner Partikeldurchmesser von ca. 0,1 mm. Zusätzlich kann der Feststoff über eine niedrige Dichte verfügen. Liegt die Strömungsgeschwindigkeit in solchen Wirbelschichten über der Lockerungsgeschwindigkeit, so expandiert die Wirbelschicht, bevor es zur Blasenbildung kommt. Wird hingegen die Strömung abgestellt, so bricht die Wirbelschicht mit einer Geschwindigkeit von 0,3-0,6 cm/s in sich zusammen. Weiterhin steigt die Gasblasengröße in einer solchen Wirbelschicht nicht über 10 cm hinaus. Diese Gasblasen strömen schneller durch die Wirbelschicht, als das Gas zwischen den Partikeln.
- **Gruppe B:** Die mittlere Partikelgröße liegt bei $40 \mu\text{m} \leq d_p \leq 500 \mu\text{m}$ und die Feststoffdichte bei $1,4 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3 \leq \rho_s \leq 4 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ [12]. In diesen Wirbelschichten bilden sich Blasen, sobald die Strömungsgeschwindigkeit über der Lockerungsgeschwindigkeit liegt. Dabei können die Gasblasen beliebig groß werden. Wird der Gasfluss abgestellt, so bricht die Wirbelschicht schnell zusammen.
- **Gruppe C:** Die Partikel dieser Gruppe sind besonders feinkörnig und kohäsiv. Die Haftkräfte zwischen den Partikeln sind so groß, dass ein durchströmendes Gas lediglich einzelne Kanäle erzeugen kann, jedoch keine Fluidisierung. Diese wäre nur mit Hilfe von mechanischen Rührern möglich.
- **Gruppe D:** In Wirbelschichten aus Partikeln der Gruppe D steigt das Gas zwischen den Partikeln schneller auf, als die Gasblasen. Dies liegt an den großen Partikeldurchmesser und der großen Feststoffdichte. Für eine Fluidisierung ist demnach eine vergleichsweise hohe Strömungsgeschwindigkeit nötig.

2.1.2. Betriebsweise einer Wirbelschicht (Reh-Diagramm)

Für eine optimale technische Betriebsweise einer Wirbelschicht spielen Parameter wie z.B. Partikelgröße d_p , Feststoffdichte ρ_s , Fluiddichte ρ_f oder Leerrohrgeschwindigkeit u_L eine wichtige Rolle. Diese können mit Hilfe des Reh-Diagramms bestimmt werden.

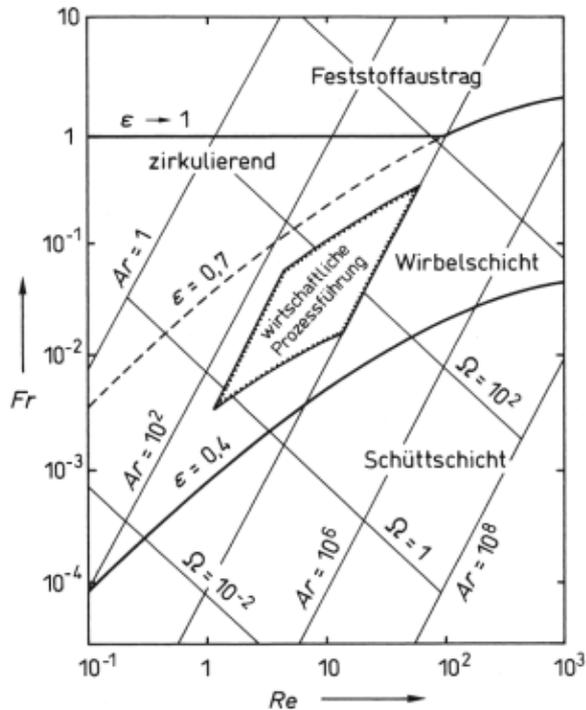


Abbildung 5 „Reh-Diagramm“ zur Ermittlung der Arbeitsbereiche von Wirbelschichten [13]

In Abb. 5 ist eine modifizierte Froude-Zahl Fr' gegen die Reynolds-Zahl Re aufgetragen. Dabei gibt die modifizierte Froude-Zahl das Verhältnis zwischen Trägheitskraft und Schwerkraft an [13].

$$Fr' = \frac{3}{4} \frac{u_L^2}{g d_p} \frac{\rho_f}{\rho_s - \rho_f} \quad 2.5$$

u_L : Leerrohrgeschwindigkeit

g : Gravitationskonstante

d_p : Partikelgröße

ρ_s : Feststoffdichte

ρ_f : Fluiddichte

$$Re = \frac{u \cdot d}{\nu}$$

2.6

u: Strömungsgeschwindigkeit

d: Charakteristische Länge (hier: Partikeldurchmesser)

ν: kinematische Viskosität

Zusätzlich aufgetragen sind die Archimedes-Zahl (Ar) und die dimensionslose Zahl Ω .

Eine andere Auftragungsmöglichkeit ist in Abb. 6 gezeigt. Hierin wird die dimensionslose Geschwindigkeit v^* gegen den dimensionslosen Partikeldurchmesser d_p^* aufgetragen.

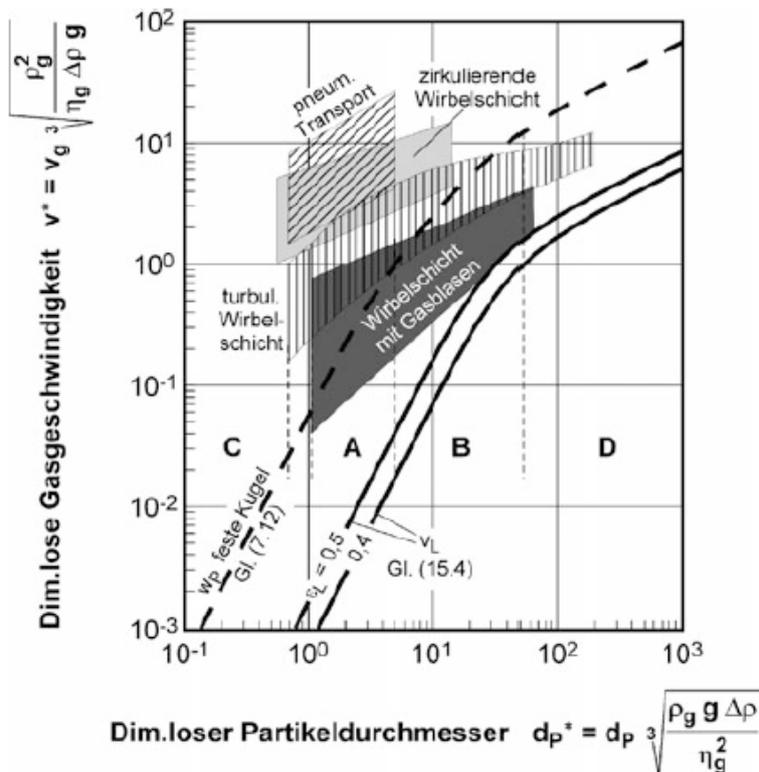


Abbildung 6 Allgemeines Zustandsdiagramm für die Strömungen in einem Gas/Feststoff-System mit zusätzlichen Angaben [12]

$$d_p^* = d_p \cdot \sqrt[3]{\frac{\rho_g(\rho_s - \rho_g) \cdot g}{\eta_g^2}} = Ar^{1/3} \quad 2.7$$

d_p^* : dimensionsloser Partikeldurchmesser

d_p : Partikeldurchmesser

ρ_g : Dichte des Gases

ρ_s : Dichte des Feststoffes

g : Gravitationskonstante

η_g : Dynamische Viskosität des Gases

Ar : Archimedes-Zahl

Die dimensionslose Geschwindigkeit ist die folgt definiert:

$$v^* = v_g \cdot \sqrt[3]{\frac{\rho_g^2}{\eta_g(\rho_s - \rho_g) \cdot g}} = \Omega \quad 2.8$$

v^* : dimensionslose Geschwindigkeit

v_g : Strömungsgeschwindigkeit

ρ_g : Dichte des Gases

η_g : Dynamische Viskosität des Gases

ρ_s : Dichte des Feststoffes

g : Gravitationskonstante

In Gleichung 2.7 und 2.8 sind gleichzeitig auch die Definitionen für die bereits erwähnte Archimedes-Zahl Ar und die dimensionslose Zahl Ω .

Mit Hilfe des Reh-Diagramms oder Abb. 6 können die Betriebsbedingungen einer Wirbelschicht erfasst werden. Allerdings kann es trotz genauer Berechnungen zu Abweichungen in der Betriebsweise einer Wirbelschicht kommen, da vor allem bei kleinen Reaktoren die Reibung an der Wand im Vergleich zur Reibung im Reaktor sehr

groß ist. Weiterhin wird die Kohäsion zwischen den Partikeln in keiner Form berücksichtigt.

2.1.3. Vor- und Nachteile einer Wirbelschicht

Zu den Vorteilen einer Wirbelschicht gehört die starke Durchmischung der Feststoffpartikel. Aufgrund dieser starken Durchmischung kommt es zu einem wichtigen Stoff- und Wärmeaustausch zwischen den Katalysatorpartikeln und dem Gas. Weiterhin sind die Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Katalysator und Reaktorwand bzw. zwischen den Katalysatorpartikeln untereinander im Vergleich zu einer reinen Gasströmung größer [14]. Durch die intensive Vermischung herrschen fast isotherme Bedingungen. Deshalb sind Wirbelschichten auch für Reaktionen mit großer Reaktionsenthalpie geeignet [13]. Im Vergleich zu einem Festbett werden in einer Wirbelschicht deutlich kleinere Partikel eingesetzt, weshalb sich der Einfluss der Porendiffusion und der Wärmeleitung in einem Partikel verringert. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Anschaffungskosten für einen Wirbelschichtreaktor relativ gering sind, da diese sehr einfach aufgebaut sind und so auch im größeren Maßstab realisiert werden können [14].

Direkt mit den Vorteilen verbunden sind aber auch die Nachteile einer Wirbelschicht. Zum einen muss der Katalysator sehr abriebfest sein, da sich sonst während des Betriebes kleinere Partikel bilden, die dann ausgetragen werden können. Zum anderen muss die Reaktorwand sehr erosionsfest sein. Die vorteilhafte starke Durchmischung bringt allerdings eine unvorteilhafte Verweilzeitverteilung mit sich. Weiterhin ist die Strömungsgeschwindigkeit des Gases limitiert, da sonst zu viel Partikel ausgetragen werden können. Die komplizierten Strömungsverhältnisse in einer Wirbelschicht machen eine Übertragung vom Labor- in den Technikmaßstab problematisch [14].

2.1.4. Zwei-Zonen-Wirbelschicht-Reaktor

In einem Zwei-Zonen-Wirbelschicht-Reaktor (engl.: Two-Zone Fluidized-Bed Reactor TZFBR) werden die Edukt-Gasströme an zwei unterschiedlichen Punkten eingeleitet. Eine schematische Abbildung wurde bereits in Kapitel 1 vorgestellt (Abb. 2). In dieser Arbeit wurde von unten ein Sauerstoff/Argon-Gemisch und von oben n-Butan eingeleitet. Wichtige Parameter hierbei sind die Einlasshöhe des n-Butans, die Strömungsgeschwindigkeit, die Temperatur und der Sauerstoffgehalt im Reaktor. Stellt

sich im Reaktor ein stationärer Zustand ein, so liegen zwei unterschiedliche Zonen vor. In der oberen Zone (oberhalb des n-Butan-Einlasses) erfolgt die ODH von n-Butan mittels Gittersauerstoff aus dem Katalysator. Diese Zone wird als Reaktionszone bezeichnet. In der unteren Zone wird der Katalysator mit molekularem Sauerstoff reoxidiert. Dabei wird der verbrauchte Gittersauerstoff wieder aufgefüllt. Diese Zone wird als Regenerationszone bezeichnet. Wenn die Reaktionsbedingungen ungünstig gewählt werden, kann es zu Koksablagerungen auf dem Katalysator kommen, welche in der Regenerationszone abgebrannt werden. Trotz sorgfältig gewählter Reaktionsbedingungen finden immer noch Nebenreaktionen, wie die totale (Gleichung 2.9) oder partielle (Gleichung 2.10) Oxidation von n-Butan statt. Dies liegt vor allem daran, dass Reaktions- und Regenerationszone auf Grund des intensiven Partikelaustausches keinen scharfen Übergang verzeichnen und n-Butan und Sauerstoff nebeneinander vorliegen.



Besonders wichtig ist die Sauerstoffkonzentration. Ist diese zu groß, so gelangt mehr Sauerstoff in die Reaktionszone. Dadurch kommt es zur totalen Oxidation des n-Butans. Ist die Sauerstoffkonzentration zu niedrig, so kann verbrauchter Gittersauerstoff im Katalysator nicht schnell genug aufgefüllt werden, wodurch er an Aktivität verliert.

2.2. Oxidative Dehydrierung (ODH)

Die oxidative Dehydrierung (ODH) von n-Butan zu 1,3-Butadien kann wie folgt geschrieben werden:



Die Reaktionen sind aufgrund der Bildungsenthalpie von Wasser exotherm. Aus diesem Grund kann die ODH bei niedrigeren Temperaturen ablaufen. Zusätzlich liefert sie geringere Ausbeuten an Crackprodukten [8]. Als Katalysator für die ODH dienen Übergangsmetalloxide. Während der Reaktion wird der Kohlenwasserstoff mittels

Gittersauerstoff des Katalysators oxidiert. Dadurch wird das Übergangsmetall selbst reduziert. Das gewählte Metalloxid muss demnach den leeren Gitterplatz und die fehlende Ladung ausgleichen können. Dies ist besonders Übergangsmetalloxiden möglich, da sie über viele stabile Oxidationsstufen verfügen. Die Ursache hierfür liegt in der nicht vollständig gefüllten d-Schale. Nach der Reaktion kann es mit Hilfe von molekularem Sauerstoff wieder reoxidiert werden. Als Support werden Aluminium- oder Magnesiumoxid verwendet. Bekannte Übergangsmetalloxide für die ODH sind u.a. Vanadium [8], Molybdän [11] oder Chrom [6]. Der Mechanismus der ODH ist noch nicht eindeutig geklärt. Viele Forscher sind sich aber einig, dass die ODH nach einem Mars-van-Krevelen Mechanismus abläuft [15]. Demnach interagiert das n-Butan-Molekül im ersten Schritt mit der Oberfläche des Katalysators. Dabei wird die CH-Bindung aktiviert. Daraufhin kommt es zu einem Bindungsbruch der CH-Bindung, wodurch ein Butyl-Molekül und ein Wasserstoffatom auf der Oberfläche adsorbiert werden. In der darauffolgenden Eliminierungsreaktion entstehen ein Buten- und ein Wassermolekül. Dieses Buten kann nun weiter zu 1,3-Butadien reagieren. Die Regeneration des Katalysators erfolgt mit molekularem Sauerstoff [15].

2.3. Umsatz, Ausbeute und Selektivität

Für die Berechnung von Umsatz, Ausbeute und Selektivität wurden folgende Formeln verwendet [13]:

- Umsatz X_i :

$$X_i = \frac{n_{i,0} - n_i}{n_{i,0}} \quad 2.13$$

X_i : Umsatzgrad

$n_{i,0}$: eingesetzte Stoffmenge

n_i : umgesetzte Stoffmenge

- Ausbeute Y_i :

$$Y_{k,i} = \frac{n_{k,0} - n_k}{n_{i,0}} \cdot \frac{\nu_i}{\nu_k} \quad 2.14$$

$Y_{k,i}$: Ausbeute an Komponente k

$n_{k,0}$, $n_{i,0}$: eingesetzte Stoffmenge an k bzw. i

n_k : entstandene Stoffmenge an k

ν_k , ν_i : Stöchiometrische Koeffizienten der Komponenten k und i

- Selektivität $S_{k,i}$:

$$S_{k,i} = \frac{Y_{k,i}}{X_i} \quad 2.15$$

$S_{k,i}$: Selektivität der Komponente k

$Y_{k,i}$: Ausbeute der Komponente k

X_i : Umsatz an Komponente i

2.4. Charakterisierungsmethoden

2.4.1. BET

Bei der BET wird die Menge eines adsorbierten Gases (meist Stickstoff) auf der festen Oberfläche in Abhängigkeit vom Druck gemessen. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die Adsorption in Multilagenn stattfindet. Der Effekt, der hierbei ausgenutzt wird, ist die Physisorption des Stickstoffes auf der zu charakterisierenden Katalysatoroberfläche. Aus den erhaltenen Messdaten kann dann eine Adsorptions-Desorptions-Isotherme bestimmt werden. Die BET-Messung findet unter Stickstoffkühlung bei -196 °C statt. Mit Hilfe des Zusammenhangs, dass die desorbierte Menge an N_2 proportional zur Oberfläche ist, kann so die spezifische Oberfläche berechnet werden.

2.4.2. Röntgendiffraktion (XRD)

Bei dieser Methode werden Röntgenstrahlen an Atomen gebeugt. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung liegt dabei in Größenordnungen der Atomabstände in Kristallen (10^{-10} m). Dabei wird ein Röntgenquant an der obersten Atomlage gebeugt, ein weiteres an der zweiten Atomlage. Beide Röntgenquants besitzen dann beim Austreten einen Gangunterschied. Es kommt zur konstruktiven (Signal) oder destruktiven (kein Signal) Interferenz. Für die Berechnung der Kristallstruktur dient dann die Bragg-Gleichung (Gleichung 2.16) als Grundlage.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad 2.16$$

λ : Wellenlänge des Röntgenstrahls

d : Netzebenenabstand

θ : Beugungswinkel

n : Beugungsordnung (1, 2, 3,...)

3. Experimentelles

3.1. Katalysatorsynthese

Für die Herstellung des Sr-Mo-V-MgO Katalysators wurden folgende Chemikalien verwendet:

Chemikalie
Ammoniumheptamolybdat $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ M = 1235,86 g/mol
Magnesiumoxid MgO M = 40,32 g/mol
Ammoniummetavanadat NH_4VO_3 M = 116,98 g/mol
Strontiumnitrat $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ M = 211,63 g/mol

Tabelle 1 Verwendete Chemikalien

Die Synthese des Katalysators erfolgte mittels Incipient Wetness Impregnation (Trockenimprägnierung). Dabei werden die jeweiligen Metallsalze in einem Lösungsmittel gelöst. Diese Lösung wird dann tropfenweise auf den Support gegeben. Aufgrund von Kapillarkräfte wird die Lösung in die Poren des Supports gezogen. Das Lösungsmittelvolumen sollte hierfür das Porenvolumen nicht überschreiten, da sonst eine Verschlämzung des Katalysators eintritt.

Das Porenvolumen wurde experimentell bestimmt. Dazu wurden 0,5 g Magnesiumoxid eingewogen und danach tropfenweise destilliertes Wasser hinzugegeben, bis das Magnesiumoxid gesättigt war. Die benötigte Wassermenge wurde während der Sättigung gewogen.

Porenvolumen
Magnesiumoxid MgO 0,590 cm³/g

Tabelle 2 Porenvolumen

Als Support wurden 50 g MgO eingewogen. Weiterhin wurden für die Imprägnierung 1,928 g NH_4VO_3 (0,0165 Mol, 3Gew.% V_2O_5), 6,842 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,0055 Mol, Atomverhältnis Mo:Mg 1:32) und 0,604 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (0,0029 Mol, 0,5 Gew.% Strontium) eingewogen. Diese Substanzen wurden in 30 g Wasser, unter

Zugabe von etwas Oxalsäure bei 50 °C, gelöst. Danach erfolgte die Imprägnierung. Dazu wurde die Lösung tropfenweise auf den Support gegeben, sodass die Flüssigkeit gut von den Poren aufgenommen werden konnte. Anschließend wurde der Katalysator über Nacht bei 130 °C getrocknet und bei 720 °C für acht Stunden kalziniert. Zum Schluss wurde der Katalysator zerkleinert und gesiebt, um eine Partikelgröße zwischen 160-250 µm zu erhalten.

3.2. Charakterisierung

Für die Charakterisierung wurde ein XRD-Spektrum (X-Ray Diffraction) aufgenommen und eine BET-Messung durchgeführt. Die spezifischen Oberflächen von gebrauchtem und ungebrauchtem Katalysator sind in Tabelle 3 dargestellt.

Katalysator	Spezifisch Oberfläche [m ² /g]
ungebraucht	13,57
gebraucht	38,65

Tabelle 3 Spezifische Oberfläche des Katalysators

Auffallend ist, dass die spezifische Oberfläche des ungebrauchten Katalysators kleiner ist, als die des gebrauchten. Dies ist zumindest ungewöhnlich. Vermutlich verfügt der gebrauchte Katalysator noch über Koksablagerungen, da er nicht vollständig reoxidiert wurde, sondern unter optimalen Reaktionsbedingungen entnommen wurde.

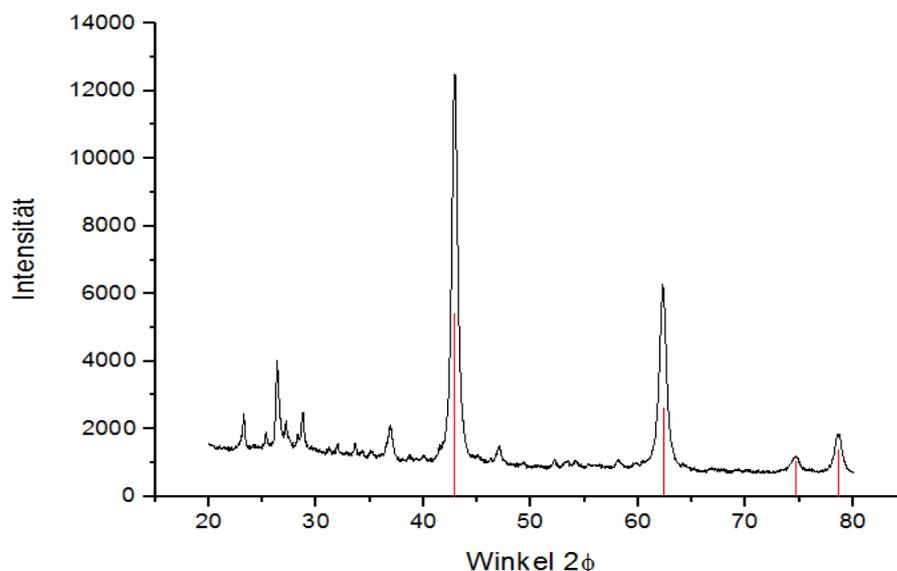


Abbildung 7 XRD-Spektrum des ungebrauchten Katalysators

In Abb. 7 ist das XRD-Spektrum des ungebrauchten Katalysators dargestellt. Die rot markierten Peaks stehen für das Magnesiumoxid. Eine genaue Zuordnung der anderen Peaks ist nicht möglich. Weder Vanadiumoxid noch Molybdänoxid oder Mischspezies konnten zugeordnet werden. Vermutlich handelt es sich um einen Mix aus vielen verschiedenen Oxiden und Mischoxiden der drei enthaltenen Metalle. Strontium ist aufgrund der geringen Beladung von 0,5 Gew.% im Spektrum nicht sichtbar.

3.3. Experimenteller Aufbau

Für die Durchführung der Messungen wurde folgender experimenteller Aufbau verwendet:

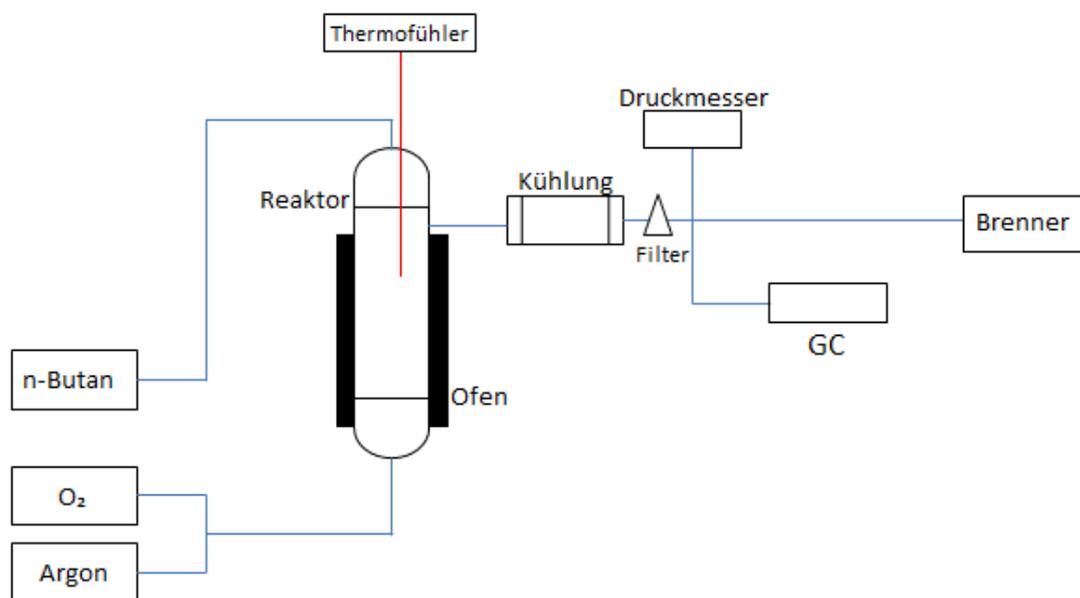


Abbildung 8 Experimenteller Aufbau

Die Dosierung der Reaktionsgase erfolgte über Mass-Flow-Controller (MFC) der Firma Bronkhorst. Wie bereits in Kapitel 2.2 erwähnt, wurden die Gase an unterschiedlichen Stellen im Reaktor eingespeist. Während Sauerstoff und Argon von unten eingeleitet wurden, wurde n-Butan mittels Quarzglasrohr von oben in den Reaktor geleitet. Der Reaktor bestand aus Quarzglas, um bei sehr hohen Temperaturen messen zu können. Er wurde von der Firma QCS-Quarzglas GmbH mit einem Innendurchmesser von 28 mm angefertigt. Am Boden des Reaktors befand sich eine Fritte des Typs 0 (Porendurchmesser 160-250 µm). Insgesamt betrug die Höhe des Reaktors 400 mm mit einem Reaktionsraum von 250 mm. Das Verbindungsstück zur Kühlapparatur bestand

ebenfalls aus Glas (Schliff NS14/23). Eine vergleichbare Darstellung des verwendeten Reaktors ist in Abb. 2 gegeben. Der Reaktor wurde von außen von einem aufklappbaren Heizofen der Firma HTM-Reetz GmbH umschlossen. Für die Temperatursteuerung wurde ein Regler des Typs OMRON E5CN-H verwendet. Zur Überwachung der Temperatur im Reaktor diente ein Thermoelement des Typs K. Ein weiteres Thermoelement des gleichen Typs befand sich im Inneren des Ofens. Nach der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch gekühlt. Die Kühlapparatur stammte ebenfalls von der Firma QCS-Quarzglas GmbH und hatte eine Gesamtlänge von 180 mm sowie eine Neigung von 10°. Auf diese Weise konnte das entstehende Wasser nicht zurück in den Reaktor fließen. Bevor die Gase anschließend analysiert wurden, mussten sie mit Glaswolle gefiltert werden, um zu verhindern, dass kleine Katalysatorpartikel in die Analytik geraten und diese möglicherweise verstopfen. Anschließend wurde der Produktstrom in zwei Teile aufgeteilt. Wie in Abb. 7 gezeigt ist, strömt ein Teil des Produktstroms dauerhaft in die Analytik, der andere Teil des Produktstroms wird mit einer Brennerflamme verbrannt. Für die Analyse der Gase wurde ein Gas Chromatograph (Trace GC 1310) der Firma Thermo Fischer verwendet. Für die Analyse wurden zwei Kanäle verwendet. Kanal 1 dient zur Auftrennung von H₂, CO₂ und CO. Die Gase wurden mit einer zwei Meter langen Molsiebsäule des Typs 5A aufgetrennt und anschließend mit einem WLD (Wärmeleitfähigkeitsdetektor) quantifiziert. Methan ist als einziger Kohlenwasserstoff ebenfalls in der Lage über eine solche Säule abgetrennt zu werden. Die restlichen Produkte wurden in Kanal 2 über einer 50 m Aluminiumoxidsäule und mit einem FID-Detektor (Flammenionisationsdetektor) analysiert.

Der Druckmesser sorgte dafür, dass der Druck in der Analytik nicht zu groß wurde, da dies sonst die Ergebnisse beeinflusst und der GC schadet.

Der komplette Aufbau wurde auf drei Abzüge unterteilt, da 1,3-Butadien kanzerogen wirkt und Sauerstoff/n-Butan-Gemische explodieren können.

3.4. Durchführung der Messungen

Für die Messungen wurden 37,5 g des Katalysators in den Reaktor gegeben. Danach wurde mit Argon der Lockerungspunkt, wie in Kapitel 2.1 beschreiben, experimentell bestimmt. Die minimale Flussgeschwindigkeit betrug dabei bei Raumtemperatur 625 ml/min. Dies entspricht einer Strömungsgeschwindigkeit von 17 mm/s. Die ausgebildete Wirbelschicht hatte eine Höhe von ca. 11 cm.

Zunächst wurde das Temperaturverhalten des Reaktors untersucht. Dazu wurde ein Fluss von 300 ml/min, ein Sauerstoff/n-Butan-Verhältnis von 2:1 (13 Vol.% : 6,5 Vol.%) und eine Einlasshöhe für den n-Butaneinlass von 6 cm über dem Reaktorboden gewählt. Die Temperatur wurde dabei zwischen 480 °C und 600 °C variiert. Anschließend wurden solange Proben mit der GC gezogen, bis der Reaktor im stationären Zustand war. Die erste Probe wurde jeweils nach 5 Minuten Reaktorlaufzeit gezogen.

Die Einlasshöhe für n-Butan wurde zwischen 0 cm und 9 cm über der Fritte variiert. Als weitere Reaktionsparameter wurden eine Temperatur von 570 °C, ein Sauerstoff/n-Butan Verhältnis 2:1 (13 Vol.% : 6,5 Vol.%) und eine Flussgeschwindigkeit von 300 ml/min gewählt. Für jede Einlasshöhe wurden neun Proben bei einer Gesamtlaufzeit von 125 Minuten gezogen. Auch hier wurde die erste Probe nach 5 Minuten Reaktorlaufzeit genommen. Da der Katalysator vor allem bei niedrigen Einlasshöhen stark zur Verkokung neigt, konnte in diesen Fällen kein stationärer Zustand erreicht werden. Aus diesem Grund war es auch nötig nach jedem Versuchsdurchlauf den Katalysator zu reoxidieren und so zu regenerieren.

Die Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration wurde bei 570 °C, einer n-Butan-Einlasshöhe von 6,5 cm über dem Reaktorboden und einer Strömungsgeschwindigkeit von 300 ml/min gemessen. Das Sauerstoff/n-Butan Verhältnis wurde von anfangs 6.5 Vol.% / 6.5 Vol.% (1:1) bis hin zu 17,5 Vol.% / 6.5 Vol.%. (2,69:1) in Schritten von 1 Vol.% variiert. Da der Katalysator für niedrige Sauerstoffkonzentrationen anfang zu verkoken, wurden immer neun Proben gezogen. Für höhere Sauerstoffkonzentrationen konnte im Reaktor ein stationärer Zustand erreicht werden. In diesem Fall wurden nicht alle neun Proben gezogen. Wie schon bei der Messung der Einlasshöhe wurde auch hier der Katalysator nach jeder abgeschlossenen Messung reoxidiert.

Für die Untersuchung der Strömungsgeschwindigkeit wurden die bisher optimierten Parameter verwendet. Dazu zählt eine Temperatur von 570 °C, eine n-Butan-Einlasshöhe von 6.5 cm und eine Sauerstoffkonzentration von 12.5 Vol.%. Der Volumenstrom wurde anschließend von 200 ml/min bis 350 ml/min in Schritten von 50 ml/min verändert.

Um eine weiterführende Optimierung der Versuchsparameter zu untersuchen, wurden zusätzlich vereinzelte Messungen durchgeführt. Dazu zählten ein Volumenstrom von 250 ml/min und eine Temperatur von 580 °C.

Bei einem Volumenstrom von 250 ml/min, einer Temperatur von 570 °C und einem Sauerstoffgehalt von 12.5 Vol.% wurden zwei Einlasshöhen für n-Butan (6.5 cm und 7 cm) verglichen. Dafür befand sich der Reaktor für jeweils 80 Minuten in Betrieb.

Da schon bei den Temperaturmessungen gesehen wurde, dass die optimale Betriebstemperatur zwischen 570 °C und 580 °C liegt, sollten noch einige Messpunkte für 580 °C aufgenommen werden. Dabei wurde bei einem Volumenstrom von 250 ml/min, einem Sauerstoffgehalt von 12.5 Vol.% die Einlasshöhe für n-Butan zwischen 6.75 cm und 7.25 cm variiert. Der Reaktor wurde wieder bis zu einem stationären Zustand betrieben.

Wie bereits erwähnt erfolge die Analyse der Produktzusammensetzung über einen Gas Chromatographen. Ein Beispielhaftes Chromatogramm mit den zugehörigen Peakbezeichnungen ist in Abb. 9 und Abb. 10 gezeigt. Die Reihenfolge der Peaks bleibt durch alle Messungen hinweg gleich. Die Fläche der Peaks ist hierbei proportional zur Konzentration. Da der FID sehr sensitiv ist, konnte für die Kohlenwasserstoffe im ppm Bereich gemessen werden.

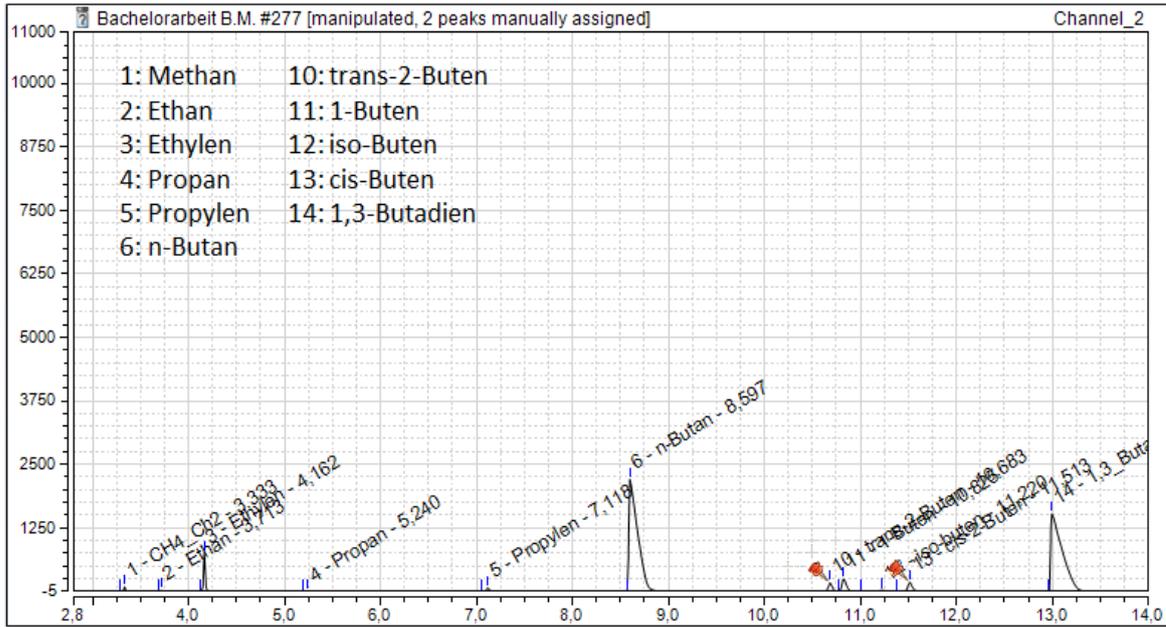


Abbildung 9 Beispielhaftes Chromatogramm einer GC-Probe (Kanal 2)

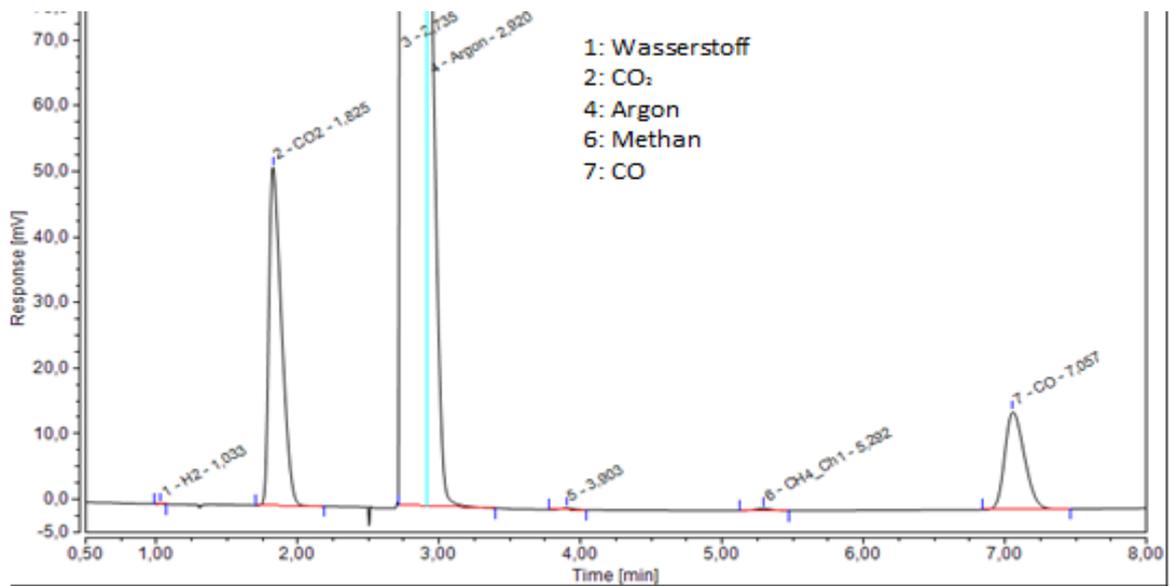


Abbildung 10 Beispielhaftes Chromatogramm einer GC-Probe (Kanal 1)

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Einfluss der Temperatur

In Abb. 11 ist der Einfluss der Temperatur auf den Umsatz an n-Butan, die Ausbeute an 1,3-Butadien und die Selektivität zu 1,3-Butadien dargestellt. Die optimale Betriebstemperatur für diesen Katalysator lag zwischen 570 °C und 580 °C.

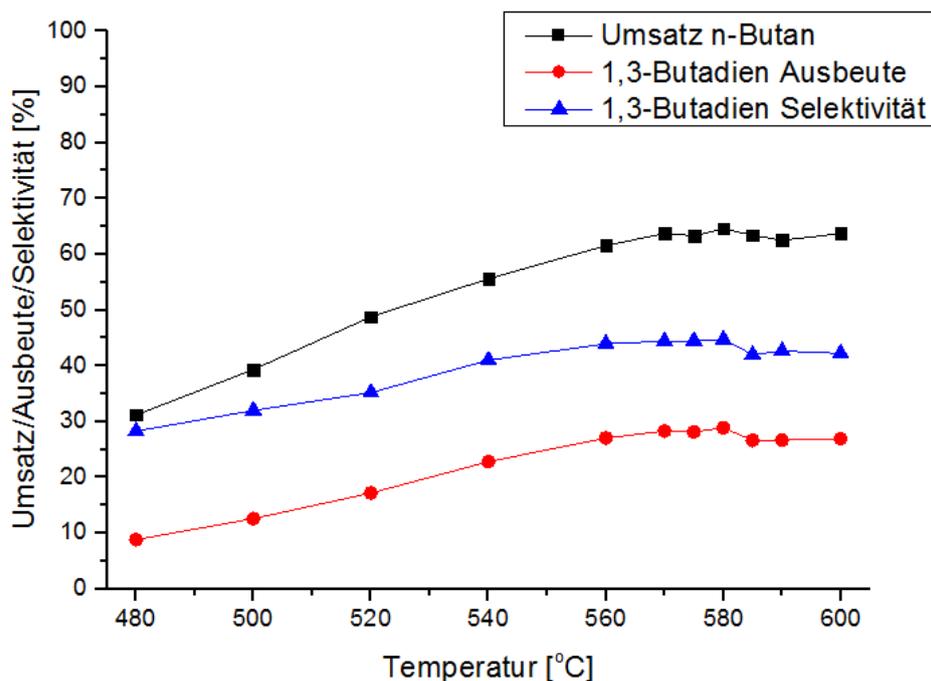


Abbildung 11 Temperatureinfluss auf Umsatz, Ausbeute und Selektivität. Volumenstrom 300 ml/min, Sauerstoff/n-Butan Verhältnis 2:1, Einlasshöhe von n-Butan 6 cm über der Fritte

Deutlich zu erkennen ist, dass der Umsatz, die Ausbeute und die Selektivität zunächst fast linear bis zu einer Temperatur von 570 °C ansteigen. Danach bleiben die jeweiligen Werte bis zu einer Temperatur von 580 °C nahezu konstant. Erfolgt eine weitere Temperaturerhöhung, so sinken Umsatz, Ausbeute und Selektivität wieder. Bei höheren Temperaturen finden vermehrt die Totaloxidation und Partialoxidation von n-Butan statt. Dies ist auch am Anstieg der Selektivität und der Ausbeute von CO_x in Abb. 12 zu erkennen. Die vermehrte Bildung von Crackprodukten bei höheren Temperaturen ist maßgeblich auf die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit bei größeren Temperaturen und die Thermodynamik zurückzuführen. Ohne weitere Optimierung konnte bei 580 °C bereits eine Ausbeute von fast 29 % 1,3-Butadien, ein n-Butan Umsatz von 65 % und eine Selektivität zu 1,3-Butadien von 45 % erzielt werden.

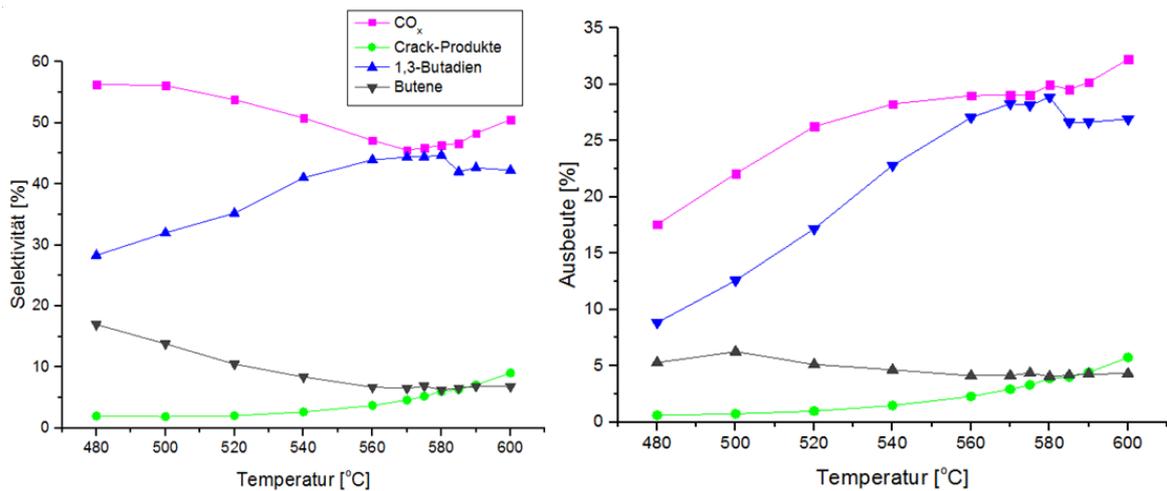


Abbildung 12 Ausbeute/Selektivität an CO_x, Crack-Produkten und Butenen in Abhängigkeit von der Temperatur. Volumenstrom 300 ml/min, Einlasshöhe n-Butan: 6 cm über der Fritte, Sauerstoff/n-Butan Verhältnis 2:1

4.2. Variation der Einlasshöhe für n-Butan

Abb. 13 veranschaulicht die Abhängigkeit des n-Butan Umsatzes, der Ausbeute an 1,3-Butadien und der Selektivität zu 1,3-Butadien von der n-Butan Einlasshöhe.

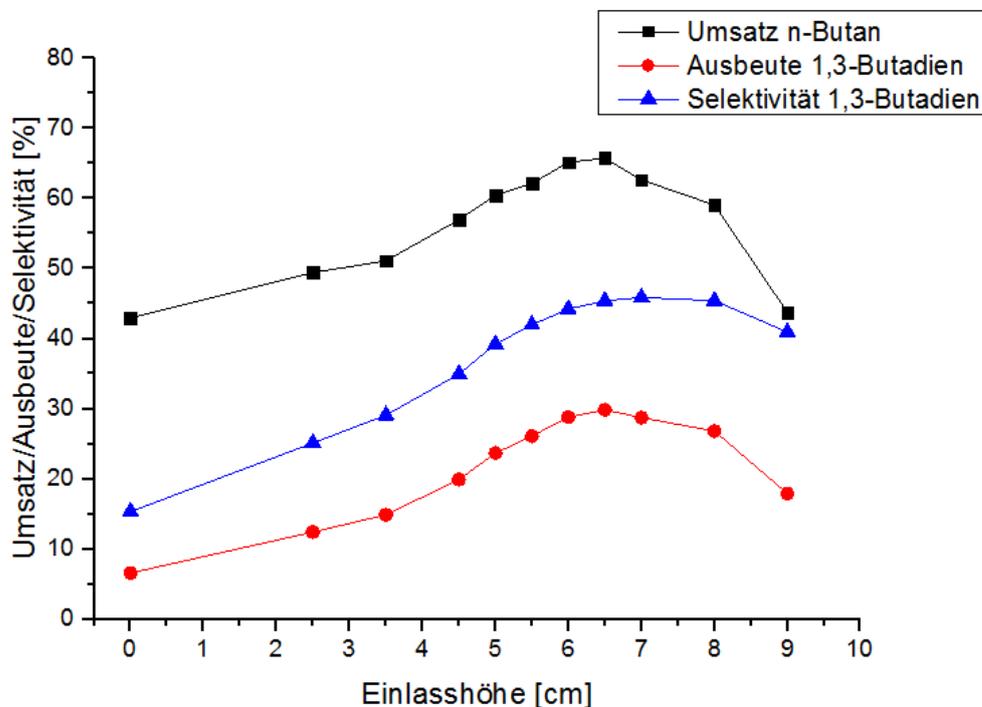


Abbildung 13 Abhängigkeit Umsatz/Ausbeute/Selektivität von der n-Butan Einlasshöhe. Volumenstrom 300 ml/min, Temperatur 570 °C, Sauerstoff/n-Butan Verhältnis 2:1

Am Anfang verkocht der Katalysator sehr stark, da hier die Regenerationszone für den Katalysator noch zu klein ist. Zudem ist die Kontaktzeit mit dem Katalysator sehr lange, wodurch die Verkokung begünstigt wird. Dies hat einen geringeren Umsatz an n-Butan zur Folge und wirkt sich dementsprechend auch auf die Ausbeute und die Selektivität von 1,3-Butadien aus. Mit steigender Einlasshöhe für n-Butan vergrößert sich die Regenerationszone für den Katalysator. Damit kann verbrauchter Gittersauerstoff schneller aufgefüllt und verkockte Partikel durch molekularen Sauerstoff besser freigebrannt werden, wodurch die Aktivität wieder gesteigert wird. Bei einer Einlasshöhe von 6,5 cm ist das Verhältnis von Regenerationszone zu Reaktionszone für die hier verwendete Wirbelschichthöhe optimal und die Selektivität und die Ausbeute von 1,3-Butadien am größten. Wird die Einlasshöhe weiter erhöht, so verringert sich die Reaktionszone. Aufgrund der geringeren Kontaktzeit in dieser Zone gehen Umsatz, Ausbeute und Selektivität wieder zurück.

In Abbildung 14 sind Ausbeute und Selektivität von CO_x , Crackprodukten, Butenen und 1,3-Butadien in Abhängigkeit von der n-Butan Einlasshöhe dargestellt. Die Selektivität zu CO_x ist für niedrige Einlasshöhen besonders hoch. Liegt der n-Butan-Einlass beispielsweise direkt auf der Fritte, verkocht der Katalysator besonders stark. Dadurch kommt es vermehrt zur Total- bzw. Partialoxidation des n-Butans oder der bereits abgeschiedenen Verkokung.

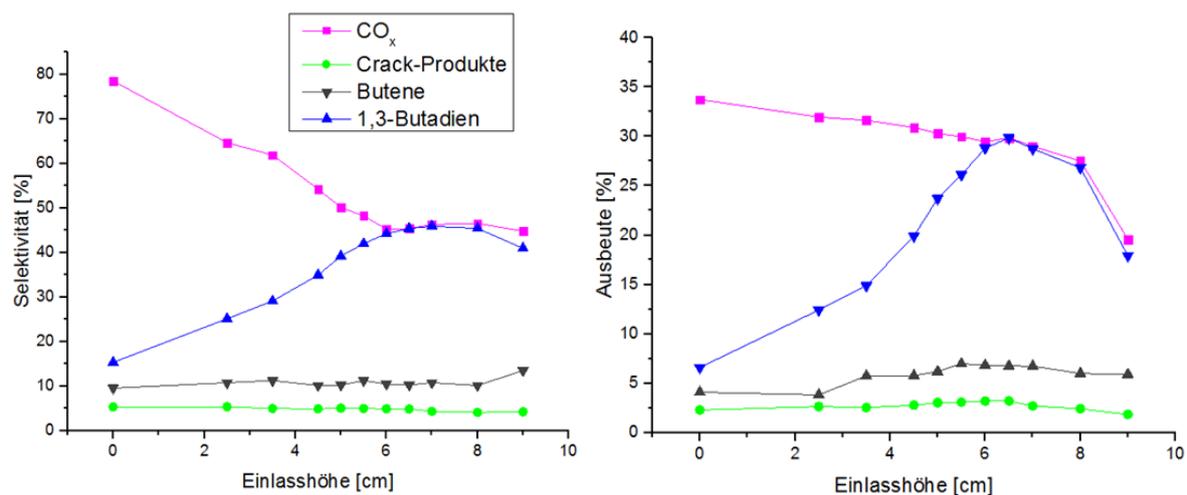


Abbildung 14 Ausbeute/Selektivität CO_x , Crack-Produkte, Butene und 1,3-Butadien in Abhängigkeit von der n-Butan-Einlasshöhe. Temperatur 570 °C, Sauerstoff/n-Butan Verhältnis 2:1, Volumenstrom 300 ml/min

Die Selektivität zu Crackprodukten und Butenen bleibt weitestgehend konstant. Die Ausbeute an Crackprodukten wurde durch die Verkokung des Katalysators nicht

beeinflusst. Vermutlich handelt es sich hierbei um eine Gasphasenreaktion. Ganz anders sieht es bei den Butenen aus. Ihre Ausbeute steigt mit der Einlasshöhe an, bis zu einem Optimum zwischen 5.5 cm und 7 cm über dem Reaktorboden. In diesem Bereich bleibt sie fast konstant. Danach sinkt sie wieder aufgrund der geringeren Kontaktzeit.

Für die gegebenen Betriebsparameter liegt die optimale Einlasshöhe für n-Butan bei 6,5 cm über dem Reaktorboden. Dies entspricht bei einer 11 cm großen Wirbelschicht einer Reaktionszone von 4,5 cm. Es konnte eine 1,3-Butadien Ausbeute von fast 30 % bei einer Selektivität von 45 % erreicht werden.

4.3. Einfluss des Sauerstoffgehalts

Abbildung 15 zeigt die Abhängigkeit des n-Butan Umsatzes, der Ausbeute an 1,3-Butadien und der Selektivität zu 1,3-Butadien von der Sauerstoffkonzentration im Reaktor.

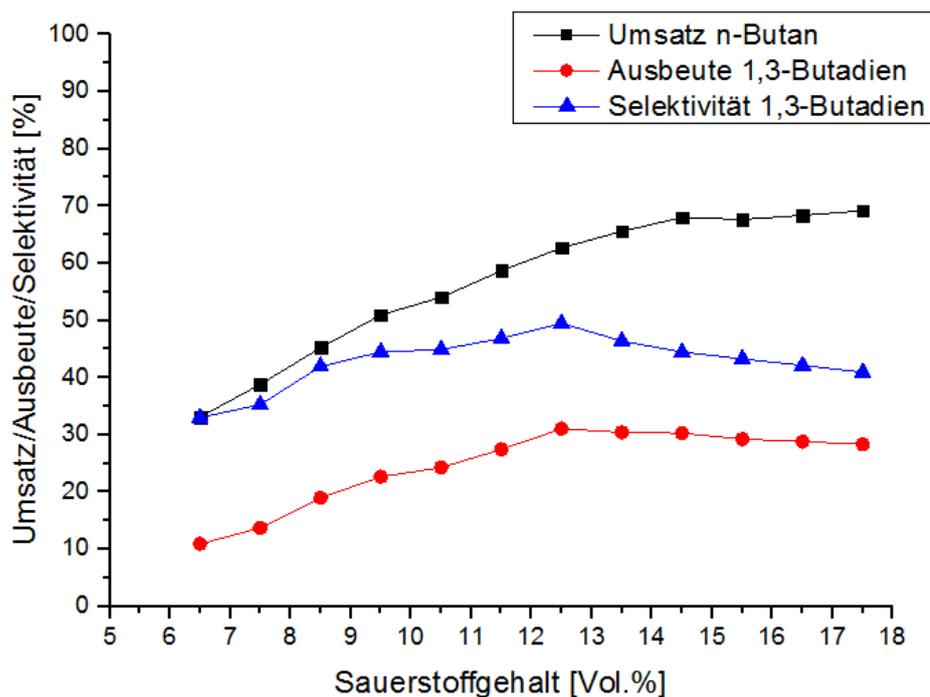


Abbildung 15 Umsatz/Ausbeute/Selektivität in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration. Temperatur 570 °C, Volumenstrom 300 ml/min, Einlasshöhe n-Butan 6,5 cm über der Fritte

Anfänglich reicht die Sauerstoffkonzentration noch nicht aus, um den Katalysator in der Regenerationszone von gebildeten Verkokungen frei zu brennen bzw. den verbrauchten Gittersauerstoff wieder aufzufüllen. Dies gelingt mit steigender Sauerstoffkonzentration

immer besser, wodurch die Ausbeute an 1,3-Butadien und die zugehörige Selektivität steigen. Nach durchschreiten des Optimums bei 12,5 Vol.% Sauerstoff sinken Ausbeute und Selektivität wieder. Zwar kann der Katalysator für hohe Sauerstoffkonzentrationen wie oben beschrieben gut regeneriert werden, die Anteile der Total- und Partialoxidation des n-Butans zu CO_2 und CO nehmen jedoch anhaltend zu. Dies erklärt den stetigen Anstieg des n-Butan Umsatzes und ist auch in Abb. 16 an der Erhöhung der CO_x -Ausbeute zu erkennen.

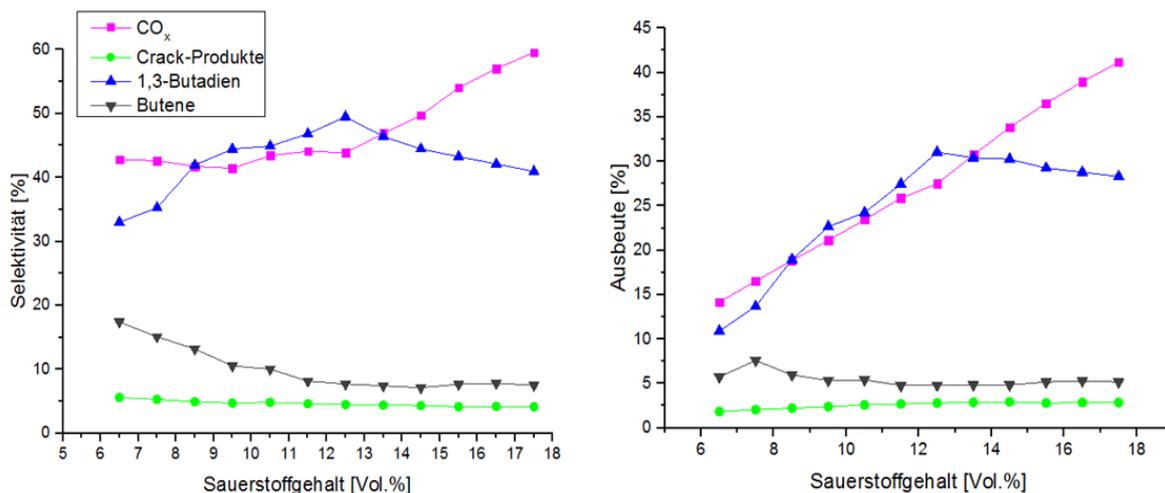


Abbildung 16 Ausbeute/Selektivität von CO_x , Crack-Produkten, Butenen und 1,3-Butadien in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration. Temperatur 570 °C, Volumenstrom 300 ml/min, Einlasshöhe n-Butan 6,5 cm über der Fritte

Während die Selektivität zu Crack-Produkten einen leichten Abfall verzeichnet, nimmt deren Ausbeute etwas zu. Welchen starken Einfluss das Sauerstoff/n-Butan-Verhältnis auf die Produktzusammensetzung hat, kann sehr gut anhand des sprunghaften Anstiegs der Selektivität zu 1,3-Butadien zwischen 7,5 Vol.% und 8,5 Vol.% illustriert werden. Hierbei verzeichnet die Selektivität einen Sprung von 6 %, die Ausbeute von 5 %. Grund hierfür ist die vergrößerte Regeneration des Katalysators durch besseres Auffüllen von verbrauchtem Gittersauerstoff, da die Verkokung durch den nun in ausreichendem Maße vorhandenen Sauerstoff kompensiert wird.

Wie bereits erwähnt beträgt die optimale Sauerstoffkonzentration 12,5 Vol.%. Dies entspricht einem Sauerstoff/n-Butan-Verhältnis von 1,92:1. Mit den bisher optimierten Betriebsparametern Temperatur, n-Butan-Einlasshöhe und Sauerstoffkonzentration konnte ein Umsatz von 64 %, eine 1,3-Butadien Ausbeute von 30 % und eine Selektivität zu 1,3-Butadien von 47 % erzielt werden.

4.4. Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit

Die abgebildeten Messpunkte (Abb. 17) wurden im stationären Zustand des Reaktors gemessen.

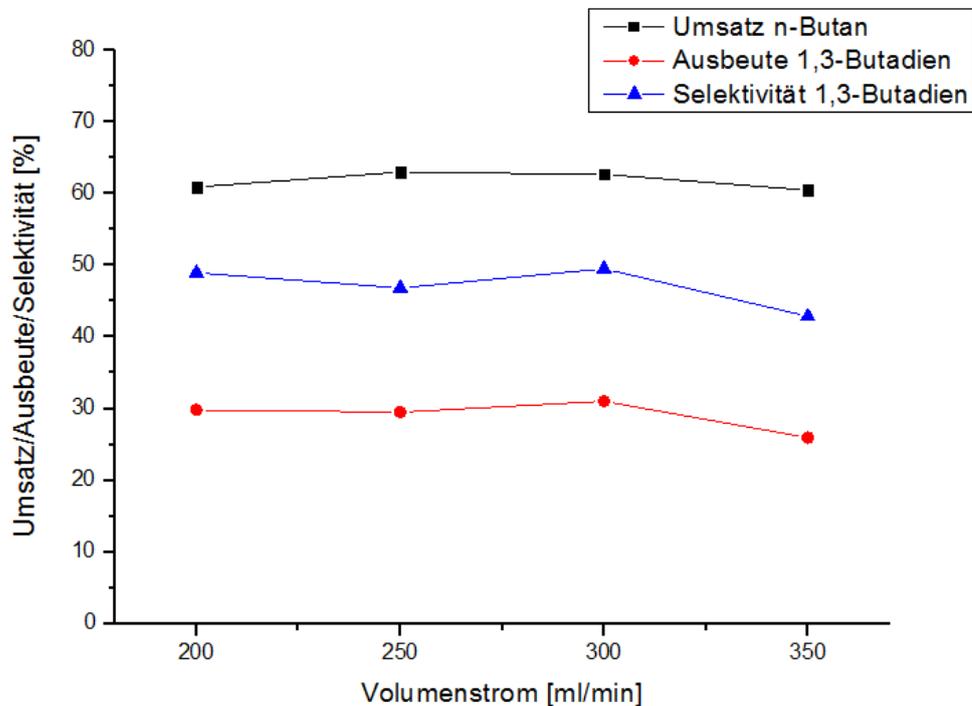


Abbildung 17 Umsatz/ Ausbeute/ Selektivität in Abhängigkeit vom Volumenstrom. Temperatur 570 °C, Sauerstoff/n-Butan Verhältnis 1,92:1, Einlass n-Butan 6,5 cm über der Fritte

In Abbildung 17 sind der Umsatz an n-Butan, die Ausbeute an 1,3-Butadien und die Selektivität zu 1,3-Butadien in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit gezeigt. Hieraus wird deutlich, dass für die gegebenen Versuchsparameter ein Volumenstrom von 300 ml/min die höchsten Werte für Ausbeute und Selektivität von 1,3-Butadien liefert. Für einen Volumenstrom von 200 ml/min kann sich die Wirbelschicht nicht richtig ausbilden. Eine lange Kontaktzeit aufgrund des niedrigen Volumenstroms von 200 ml/min ermöglicht die hohen Werte für Selektivität und Ausbeute. Für einen hohen Volumenstrom sinkt Ausbeute und Selektivität wieder, da die Kontaktzeit abnimmt und so weniger n-Butan dehydriert werden kann. Außerdem spielen hier Veränderungen in der Wirbelschicht eine wichtige Rolle, da die Blasenbildung zunimmt und sich einer stoßenden Wirbelschicht annähert (Vgl. Abb. 3). Bei Raumtemperatur beträgt der Kontaktzeitunterschied bei einem Volumenstromunterschied von 50 ml/min etwa 1 s.

Den größten Einfluss hat die Strömungsgeschwindigkeit auf die Bildung von CO_x und 1,3-Butadien, während Crackprodukte und Butene keine erkennbare Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit zeigen (Abb. 18). Für kleine Volumenströme liegen Ausbeute und Selektivität von 1,3-Butadien immer über den Werten für CO_x . Dieses Verhalten kehrt sich für hohe Strömungsgeschwindigkeiten um. Grund hierfür ist auch die geringere Kontaktzeit und eine vermehrte Blasenbildung innerhalb der Wirbelschicht.

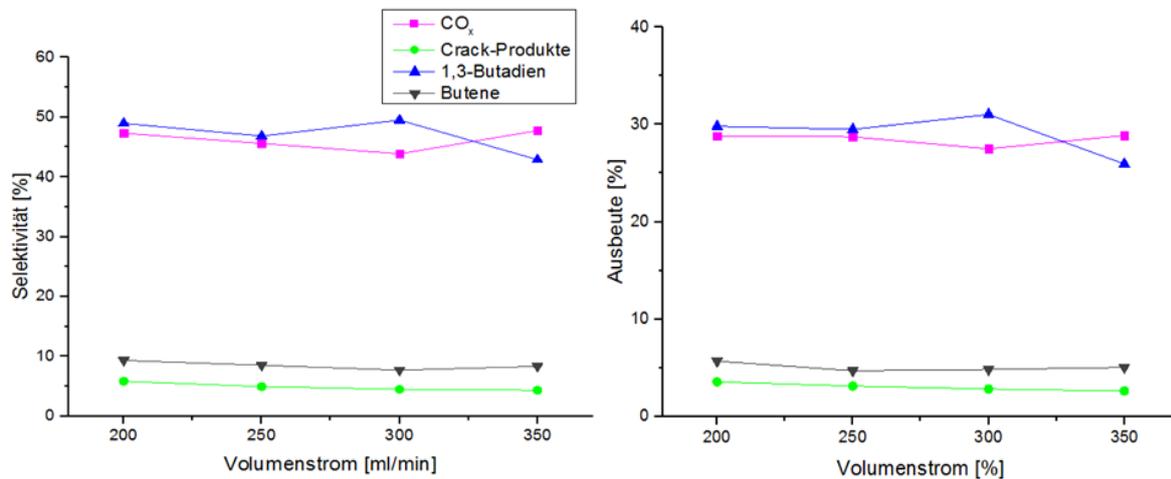


Abbildung 18 Ausbeute/Selektivität von CO_x , Crack-Produkte, 1,3-Butadien und Butene in Abhängigkeit vom Volumenstrom. Temperatur 570 °C, Sauerstoff/n-Butan Verhältnis 1,92:1, Einlasshöhe n-Butan 6,5 cm über der Fritte

Für die gegebenen Betriebsparametern (Temperatur: 570 °C, O_2 /n-Butan-Verhältnis: 1,92:1, Volumenstrom 300 ml/min, Einlasshöhe 6.5 cm) konnte so ein n-Butan Umsatz von 62 %, eine 1,3-Butadien Ausbeute von 31 % und eine Selektivität zu 1,3-Butadien von 49,5 % erzielt werden.

4.5. Weiterführende Messungen

Aus Abb. 19 wird deutlich, dass für die Einlasshöhe von 6.5 cm nach 80 Minuten noch kein stationärer Zustand erreicht wurde, was bei 7 cm n-Butan-Einlass der Fall war. Zusätzlich liegen Ausbeute an 1,3-Butadien und Selektivität zu 1,3-Butadien nach 80 Minuten Reaktion bei 7 cm etwas über den Werten für 6.5 cm (vgl. Tabelle 4)

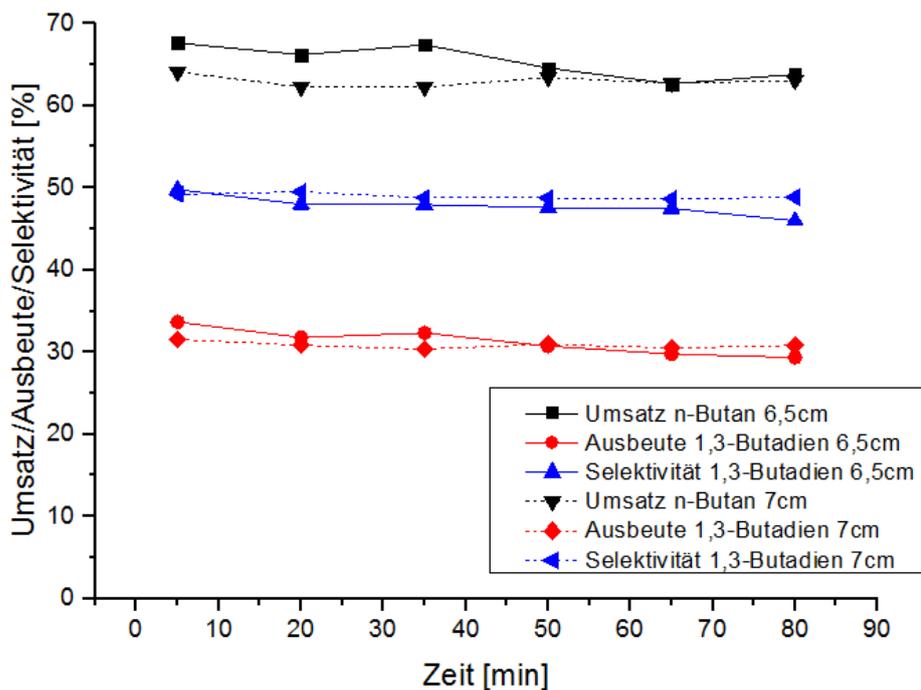


Abbildung 19 Vergleich Umsatz/Ausbeute/Selektivität von 6.5 cm und 7 cm n-Butan-Einlass bei einem Volumenstrom von 250 ml/min, Temperatur 570 °C, 12,5 Vol. % O₂

Einlasshöhe n-Butan	für Umsatz n-Butan [%]	Ausbeute 1,3-Butadien [%]	Selektivität 1,3-Butadien [%]
6.5cm	63,8	29,3	46,0
7cm	63,1	30,8	48,9

Tabelle 4 Vergleich Umsatz/Ausbeute/Selektivität für 6.5 cm und 7 cm n-Butan-Einlass bei einem Volumenstrom von 250 ml/min, Temperatur 570 °C, 12,5 Vol.% O₂

Aufgrund des geringeren Volumenstroms ist der Austausch der Katalysatorpartikel zwischen den beiden Zonen geringer als bei einem Volumenstrom von 300 ml/min. Zusätzlich ändert sich auch die Kontaktzeit in den jeweiligen Zonen. Dadurch verschiebt sich auch das optimale Verhältnis zwischen Regenerations- und Reaktionszone im Reaktor.

Abbildung 20 zeigt den Vergleich zwischen einer Betriebstemperatur von 570 °C und 580 °C. Unverändert bleiben dabei der Volumenstrom von 250 ml/min, der Sauerstoffgehalt von 12.5 Vol.% und die n-Butan-Einlasshöhe von 7 cm. Durch einen Temperaturunterschied von 10 °C bei 7 cm n-Butan-Einlass konnte 1 % mehr Ausbeute an 1,3-Butadien erzielt werden. Gleichzeitig blieb die Selektivität zu 1,3-Butadien fast gleich.

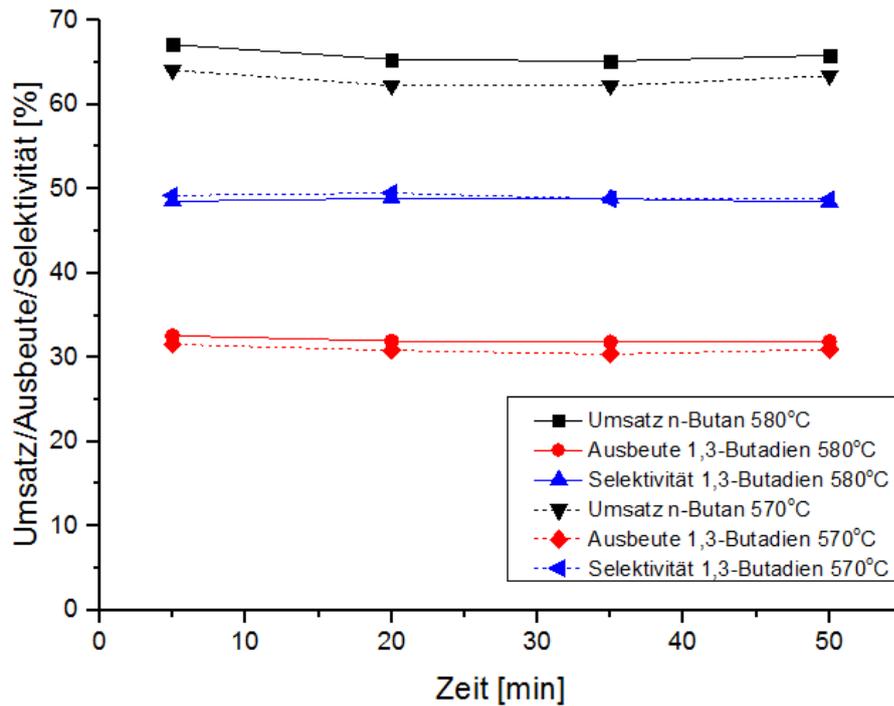


Abbildung 20 Vergleich Umsatz/Ausbeute/Selektivität für 570 °C und 580 °C. Parameter: 12.5 Vol.% O₂, 7 cm n-Butan-Einlasshöhe, Volumenstrom 250 ml/min

4.6. Optimale Betriebsbedingungen

Von allen durchgeführten Messungen zeigte die Messung mit einem Volumenstrom von 250 ml/min, einer Temperatur von 580 °C, einer n-Butaneinlasshöhe von 7 cm über dem Reaktorboden und einem Sauerstoff/n-Butan-Verhältnis von 1,92:1 (12.5 Vol.% / 6.5 Vol.%) im stationären Zustand mit fast 32 % den höchsten Wert für die Ausbeute an 1,3-Butadien. Auch beste Selektivität zu 1,3-Butadien mit 48.5 % und des Umsatzes an n-Butan von 65 % bestätigen die optimalen Betriebsbedingungen. Die Ausbeute an Butenen bleibt mit insgesamt 5 % niedrig. In Abb. 21 sind die Ausbeuten der einzelnen Butene aufgeführt. Die Crackprodukte erzielen eine Ausbeute von 3.6 %. Bei diesen ist das Hauptprodukt Ethylen.

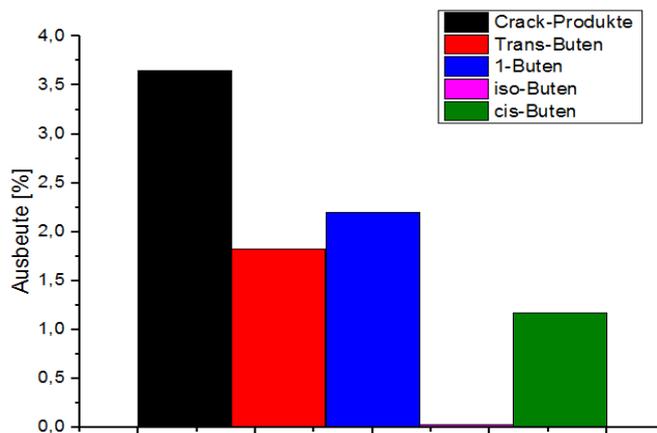


Abbildung 21 Ausbeute an Crack-Produkten und einzelner Butene bei optimalen Betriebsbedingungen. Temperatur 580 °C, Volumenstrom 250 ml/min, Sauerstoff/n-Butan Verhältnis 1,92:1, Einlasshöhe für n-Butan 7 cm über der Fritte

Abbildung 22 zeigt den zeitlichen Verlauf von Umsatz an n-Butan, Ausbeute an 1,3-Butadien und Selektivität zu 1,3-Butadien unter optimalen Betriebsbedingungen. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass der Reaktor schon nach 20 Minuten im stationären Zustand war.

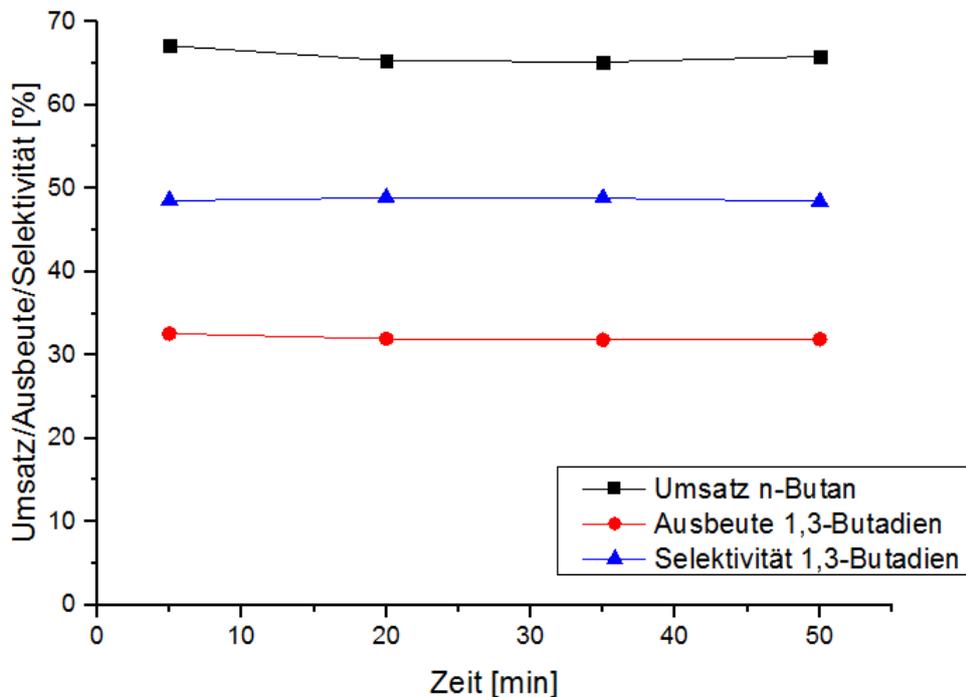


Abbildung 22 Umsatz/Ausbeute/Selektivität unter optimalen Betriebsbedingungen. Temperatur 580 °C, Volumenstrom 250 ml/min, Sauerstoff/n-Butan Verhältnis 1,92:1, Einlasshöhe für n-Butan 7 cm über der Fritte

Unter den optimalen Betriebsbedingungen konnte eine Selektivität zu dehydrierten C₄-Verbindungen von 56 % und eine entsprechende Ausbeute von 37 % erreicht werden. *J. Soler et al.* [10] erreichten eine Selektivität an dehydrierten C₄-Verbindungen von 52,4 % im TZFBR-Modus. Damit zeigt der hier untersuchte Katalysator höhere Werte. Interessanter ist allerdings die Betrachtung der Selektivität und der Ausbeute von 1,3-Butadien. Hier wurde in der uns zugänglichen Literatur nach unserem besten Wissen eine maximale Selektivität zu 1,3-Butadien von 44,4 % im TZFBR-Modus erreicht [10]. Dabei wurde ein V₂O₅/MgO Katalysator verwendet. Ein MoO₃/MgO Katalysator konnte im TZFBR-Modus eine Selektivität zu 1,3-Butadien von 43 % und eine Ausbeute von 29,5 % erreichen [11]. Allerdings ist der Katalysator thermisch gealtert, sodass die Ausbeute von 29,5 % nicht gehalten werden konnte. Auch andere Arbeiten liefern geringere Selektivitäten zu 1,3-Butadien [8, 16]. Damit zeigt der Sr-Mo-V-MgO

Katalysator dieser Arbeit bessere Ergebnisse für die Ausbeute und Selektivität von 1,3-Butadien.

Weiterhin untersuchten *J. Soler et al.* [10] und *M.L. Pacheco et al.* [11] das gemeinsame Einleiten der Reaktionsgase in den Reaktor. Hierbei konnte gezeigt werden, dass Selektivität und Ausbeute der gewünschten Produkte deutlich unter den jeweiligen Werten im TZFBR-Modus lagen. Verbrauchter Gittersauerstoff kann im TZFBR-Reaktor in der Regenerationszone durch molekularen Sauerstoff wieder aufgefüllt werden. Zusätzlich können verkockte Partikel freigebrannt werden. Dadurch ist bei sorgsam gewählten Betriebsbedingungen eine sehr gute Katalysatorregeneration gesichert. Bei einem gemeinsamen Einleiten der Reaktionsgase gelingt dies weniger gut. Dies stellt einen deutlichen Vorteil des Reaktorkonzeptes heraus.

5. Zusammenfassung

Aufgrund des wachsenden Bedarfs an 1,3-Butadien und der Umstellung vieler Steamcracker auf leichte Kohlenwasserstoffe an Stelle von Naphtha werden verstärkt Alternativen zu Herstellung von 1,3-Butadien gesucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde hierfür die oxidative Dehydrierung (ODH) von n-Butan in einem Zwei-Zonen-Wirbelschicht-Reaktor (TZFBR) untersucht. Dafür wurde ein Sr-Mo-V-MgO Katalysator (0,5 Gew% Sr, Atomverhältnis Mo:Mg 1:32, 3 Gew.% V₂O₅) synthetisiert. Anschließend wurde er auf eine Partikelgröße von 160-250 µm gebracht und mit Hilfe von BET und XRD charakterisiert. Durch Veränderung verschiedener Reaktionsparameter wurden die optimalen Betriebsbedingungen erforscht. Dabei wurde der anfallende Produktstrom nach der Reaktion abgekühlt und dessen Zusammensetzung mit Hilfe einer GC analysiert. Es konnte gezeigt werden, dass der verwendete Katalysator durchaus für die Synthese von 1,3-Butadien geeignet ist. Unter optimalen Betriebsbedingungen konnte im stationären Zustand ein n-Butan Umsatz von 65 %, eine Selektivität zu 1,3-Butadien von 48.5 % und eine Ausbeute an 1,3-Butadien von fast 32 % erzielt werden. Damit übersteigen diese Werte die für andere Katalysatoren in der Literatur [8, 10, 11, 16].

Es hat sich gezeigt, dass der TZFBR ein vielversprechendes Reaktorkonzept für die ODH darstellt. Besonders vorteilhaft hierbei sind die vielen optimierbaren Betriebsbedingungen, wie die Temperatur, das Sauerstoff/n-Butan Verhältnis, die Strömungsgeschwindigkeit und die Einlasshöhe für n-Butan. Durch ausreichende Erforschung kann so ein Maximum an Ausbeute und Selektivität von 1,3-Butadien erzielt werden. Außerdem bietet der TZFBR die Möglichkeit Reaktion und Regeneration des Katalysators in einem Reaktor durchführen zu können. Dies steigert die Produktivität des Reaktors und kann die Anschaffungskosten reduzieren. Dennoch gibt es bei diesem Reaktorkonzept immer noch Optimierungsbedarf. Hier spielen vor allem der Abrieb und Austrag der Partikel und das Problem der Korrosion des Reaktors im technischen Maßstab eine Rolle.

Weiterführend könnten nun noch andere Katalysatoren untersucht werden, um die Ausbeute an 1,3-Butadien weiter zu steigern. Interessant wäre auch die Untersuchung des Katalysators in einem größeren Reaktor. Dadurch könnten eventuell wichtige Aussagen über ein scale-up getroffen werden, um eine Realisierung im Großtechnischen Maßstab

zu ermöglichen. Doch bevor es zu einer industriellen Anwendung kommt, müssen in den genannten Bereichen noch einige Untersuchungen und Optimierungen stattfinden. Alles in allem scheint ein wirtschaftliches Verfahren zur ODH von n-Butan in einem TZFBR möglich.

6. Literaturverzeichnis

1. Council, A.C., *Butadiene Product Stewardship Guidance Manual*. 2001.
2. White, W.C., *Butadiene production process overview*. *Chemico-Biological Interactions*, 2007. **166**(1–3): p. 10-14.
3. Makshina, E.V., et al., *Catalytic study of the conversion of ethanol into 1,3-butadiene*. *Catalysis Today*, 2012. **198**(1): p. 338-344.
4. Yan, W., et al., *Catalytic oxidative dehydrogenation of 1-butene to 1,3-butadiene using CO₂*. *Catalysis Communications*, 2014. **46**(0): p. 208-212.
5. Rohstoffagentur, D., *Energiestudie 2013: Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen*. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe: Hannover, 2013.
6. Bhasin, M.M., et al., *Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins*. *Applied Catalysis A: General*, 2001. **221**(1–2): p. 397-419.
7. Baek, J., et al., *Selective production of 1,3-butadiene using glucose fermentation liquor*. *Green Chemistry*, 2014. **16**(7): p. 3501-3507.
8. Téllez, C., et al., *Oxidative Dehydrogenation of Butane over VMgO Catalysts*. *Journal of Catalysis*, 2000. **195**(1): p. 113-124.
9. Lobera, M.P., et al., *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.
10. Soler, J., et al., *Oxidative Dehydrogenation of n-Butane in a Two-Zone Fluidized-Bed Reactor*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998. **38**(1): p. 90-97.
11. Pacheco, M.L., et al., *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.
12. Kraume, M., *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012. **2. Auflage**: p. 483-504.
13. Baerns, M.B., Arno / Brehm, Axel *Technische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 2013. **2. Auflage**.
14. Hertwig, K.M., Lothar, *Chemische Verfahrenstechnik : Berechnung, Auslegung und Betrieb chemischer Reaktoren*. München: Oldenbourg, 2012. **2. Auflage**: p. 329-330.
15. Lee, J.K., et al., *Oxidative dehydrogenation of n-butane over Mg₃(VO₄)₂/MgO–ZrO₂ catalysts: Effect of oxygen capacity and acidity of the catalysts*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012. **18**(5): p. 1758-1763.
16. Dejoz, A., et al., *The role of molybdenum in Mo-doped V–Mg–O catalysts during the oxidative dehydrogenation of n-butane*. *Applied Catalysis A: General*, 1999. **180**(1–2): p. 83-94.