

Julius Rischard

**1,3-Butadien-Synthese aus  
n-Butan und Butenen in einem  
Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktor**



Cuvillier Verlag Göttingen  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



## 1,3-Butadien-Synthese aus n-Butan und Butenen in einem Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktor





# **1,3-Butadien-Synthese aus n-Butan und Butenen in einem Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktor**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften  
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Julius Marcel Rischard

geboren in

Kassel

KIT-Dekan Prof. Dr. Willem Klopper

Referent Prof. Dr. Olaf Deutschmann

Korreferent Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt

Tag der mündlichen Prüfung: 17.10.2016



### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2016

Zugl.: Karlsruhe (KIT), Univ., Diss., 2016

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2016

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2016

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9400-3

eISBN 978-3-7369-8400-4



## Danksagung

Ich bedanke mich herzlich bei Prof. Dr. Deutschmann für das entgegengebrachte Vertrauen und die interessante Aufgabenstellung. Insbesondere möchte ich mich für die große Freiheit bei der Bearbeitung des Themas und die gute Betreuung bedanken.

Für die tolle Betreuung und die vielen, gewinnbringenden wissenschaftlichen Diskussionen möchte ich mich im Besonderen bei Dr. Claudia Antinori bedanken.

Ich bedanke mich auch bei dem gesamten Arbeitskreis Deutschmann für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Für die finanzielle Unterstützung und Ermöglichung der Arbeit gebührt mein Dank der Lanxess AG und dem Fonds der Chemischen Industrie. Auch für das Konferenzstipendium des Deutschen Akademischen Austauschdienstes möchte ich mich bedanken.

Ich bedanke mich bei Benedikt Metzger und Robert Franz für Ihre Beiträge zu dieser Arbeit im Rahmen ihrer Bachelor- bzw. Masterarbeit. Darüber hinaus geht mein Dank an Prof. Dr. Jan Dierk Grunwaldt dafür, dass er die Arbeit als Korreferent begutachtet hat und für die Mitbenutzung der Analytik seiner Arbeitsgruppe. Im Besonderen bedanke ich mich bei Paul Sprenger für die Messung der Ramanspektren und bei der DFG, welche das Ramanspektrometer finanziert hat (INST 121384/73-1).

Für die wunderbare Zeit in Karlsruhe, die Freundschaft und die unzähligen unvergesslichen Momente bedanke ich bei den Mit-Doktoranden: Sebastian Bestgen, Christoph Schoo, Phillip Eisenmann, Andreas Gremminger, Heidi Walter, Andreas Gänzler, Peter Öchsle und Christoph Hussal aus den verschiedenen Fachbereichen. Für das Gleiche bedanke ich mich bei den Mitgliedern der coolsten Hüpf-Gruppe der Welt: Benjamin Bindereif, Kevin Schu, Lisa Weiß, Melissa Stoll und Antje Trabert. Auch den Waldecker Jungs, Andreas Kuhn, Julian Hankel und Eduard Merkel, möchte ich für die lange und tolle Freundschaft danken. Als Letztem in der Reihe möchte ich noch Julian Holland danken.

Zuletzt bedanke ich mich bei meiner wundervollen Familie, meinem Vater: Günther Rischard, meiner Mutter, Irene Rischard und meiner Schwester, Jacqueline Rischard, für ihre bedingungslose Unterstützung und ihren Rückhalt.





# Abkürzungsverzeichnis

DH	Dehydrierung
ODH	Oxidative Dehydrierung
TZFBR	Two-Zone-Fluidized-Bed Reactor
MFC	Mass Flow Controller
GC	Gas Chromatograph
FID	Flammenionisationsdetektor
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
BET	Brunauer Emmett Teller
XRD	X-Ray Diffraction
AAS	Atomadsorbtiionsspektroskopie
ppm	Parts per million
Kat.	Katalysator
RT	Raumtemperatur
FBR	Fluidized-Bed Reactor
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
PTFE	Polytetraflourethylen
TOS	Time on Stream
Lin Fit	Linearer Fit
C <sub>4</sub> -dehydriert	Summe aus 1,3-Butadien, n-Butenen und iso-Buten





## Kurzfassung

1,3-Butadien ist eine bisher unverzichtbare Basischemikalie der Polymerchemie, welche hauptsächlich zur Synthese von synthetischem Kautschuk verwendet wird. Ca. 95 % des weltweit benötigten 1,3-Butadiens wird als Nebenprodukt beim Steamcracken von Naphtha gewonnen. Aufgrund der steigenden Schiefergasproduktion in den Vereinigten Staaten werden die dortigen Steamcracker umgebaut, sodass Ethan als Feed verwendet werden kann. Hierdurch sinkt die Ausbeute an 1,3-Butadien deutlich, wodurch es weltweit zu Engpässen der 1,3-Butadien-Versorgung kommen kann. Um dies zu verhindern, sind alternative Darstellungsmöglichkeiten notwendig.

Aktuell ist kein wirtschaftliches, einstufiges Verfahren bekannt, welches 1,3-Butadien direkt aus n-Butan herstellen kann. Der Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktor kann Katalysatorregeneration und Reaktion simultan in einem Reaktor durchführen und zeigt hohe 1,3-Butadien-Ausbeuten. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktor zur Dehydrierung und oxidativen Dehydrierung von n-Butan reaktionstechnisch ausgelegt, aufgebaut und mit unterschiedlichen Arten von Katalysatoren getestet. Für Katalysatoren, die eine sehr hohe Aktivität aufwiesen, wurden alle Reaktionsparameter (Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit, n-Butan-Einlasshöhe und Sauerstoff/n-Butan-Verhältnis) ausführlich untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Dehydrierung mit Pt-Katalysatoren bei hohem Umsatz und hoher Selektivität im stationären Zustand durchgeführt werden kann. Die aktivsten Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung sind Vanadium- und Molybdän-basierte Katalysatoren mit Magnesiumoxid als Trägeroxid. Durch die Kombination beider Metalle wurden hervorragende Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung von n-Butan in einem Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktor gefunden. Mit dem besten Mo/V/MgO-Katalysator konnte der Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktor im stationären Zustand mit einer 1,3-Butadien-Ausbeute von 32,5 % betrieben werden. Die Selektivität zu 1,3-Butadien lag dabei über 50 %. Durch das Testen einer Vielzahl von Katalysatoren mit Aluminiumoxid als Support wurde festgestellt, dass Aluminiumoxid als Support für die oxidative Dehydrierung aufgrund geringer Aktivität ungeeignet ist. Weiterhin wurde die oxidative Dehydrierung von n-Butenen und eines C4 Raffinat 2, welches Butene und n-Butan nebeneinander enthält, sowohl über Mo-V-basierten Katalysatoren als auch über  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> untersucht. Auch mit n-Butenen und dem C4 Raffinat 2 als Edukt zeigt der Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktor herausragende Performance. Mit dem C4 Raffinat 2 konnten Informationen über die unterschiedliche Reaktivität von n-Butan und Butenen in Bezug auf Katalysatordeaktivierung gewonnen werden.



Um Einblicke in die Vorgänge in der Wirbelschicht zu erhalten, wurde eine Kapillare zur Probenentnahme installiert, um orts aufgelösten Konzentrationsmessungen durchzuführen. Die dadurch zugänglichen vertikalen Konzentrationsprofile der Gasphase bestätigen die Bildung von zwei Zonen innerhalb einer Wirbelschicht und zeigen, dass im Fall von Mo-V-MgO-Katalysatoren die Regenerationszone sowohl zum Auffüllen von Gittersauerstoff als auch zum Abbrennen von Koksablagerungen dient. Zudem wird 1,3-Butadien in der Abwesenheit von molekularem Sauerstoff gebildet, was einen Mars-Van-Krevelen Mechanismus nahe legt.

Die Konzentrationsprofile belegen die Funktionalität der Zwei-Zonen-Wirbelschichttechnologie und die hohen 1,3-Butadienausbeuten unterstreichen, dass dieser Reaktortyp für die oxidative Dehydrierung von n-Butan zur direkten 1,3-Butadiensynthese hervorragend geeignet ist.



## Abstract

1,3-Butadiene is a very important building-block chemical, which is mainly used for the production of synthetic rubber. Nearly 95 % of the global 1,3-butadiene production is produced as by-product of the steam cracking of naphtha. The shale gas boom in the United States led to a retrofitting of many steam crackers in order to use ethane as feedstock. Thus, the ethylene production increases at the expense of the 1,3-butadiene production. Therefore, alternative routes to produce 1,3-butadiene become more and more attractive.

The aim of this study was to design, build, and use a Two-Zone Fluidized Bed Reactor (TZFBR) for the dehydrogenation as well as for the oxidative dehydrogenation of n-butane in order to produce 1,3-butadiene directly from n-butane. For catalysts with very high activity, all important reaction parameters such as temperature, flow velocity, n-butane inlet height, and oxygen/n-butane molar ratio were investigated thoroughly to maximize the 1,3-butadiene yield and selectivity. The results prove that the TZFBR is able to carry out the dehydrogenation of n-butane over Pt-based catalysts with high conversion of n-butane at steady state. In case of the oxidative dehydrogenation, a highly active Mo-V-MgO catalyst was discovered. In combination with the TZFBR, this catalyst reaches a 1,3-butadiene selectivity higher than 50 % and yielded 32.5 % 1,3-butadiene at steady state. The investigation of the oxidative dehydrogenation on transition metals supported on alumina showed that the alumina is not suitable as support for the oxidative dehydrogenation of n-butane. In addition, n-butenes as well as a C4- raffinate-2, consisting of n-butane and butenes, were investigated as feeds using Mo-V-MgO and  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> catalysts in the TZFBR. Detailed investigation of the reaction parameters showed that the TZFBR is a suitable reactor to carry out the oxidative dehydrogenation of butenes, too.

A capillary was installed to take gas-phase samples in vertical direction of the fluidized bed and the spatially-resolved concentration measurements were validated. The measured concentration profiles uncover the processes inside the fluidized bed. In case of the Mo-V-MgO catalyst, two zones were formed inside the fluidized bed. In the lower zone, the lattice oxygen was filled up as well as the coke deposits oxidized. In the reaction zone, 1,3-Butadiene formation occurred in the absence of gas-phase oxygen, which highly supports a Mars-Van-Krevelen mechanism for Mo-V-MgO catalysts.

The high selectivity to 1,3-butadiene as well as the concentration profiles prove, that the two-zone-technology works and the TZFBR is a highly suitable reactor for the direct 1,3-butadiene production via the oxidative dehydrogenation of butenes and n-butane in particular.





# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
1.1	Motivation und Aufgabenstellung .....	1
1.2	Stand der Forschung .....	5
1.2.1	Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktor (TZFBR) .....	5
1.2.2	Oxidative Dehydrierung von n-Butan .....	7
1.2.3	Oxidative Dehydrierung von n-Butenen.....	8
2	Theoretische Grundlagen.....	10
2.1	Dehydrierung .....	10
2.2	Oxidative Dehydrierung .....	12
2.3	Wirbelschichten .....	15
2.3.1	Erscheinungsformen .....	16
2.3.2	Lockerungsgeschwindigkeit (Wirbelpunkt) .....	17
2.3.3	Einfluss der Feststoffeigenschaften auf die Wirbelschicht.....	20
2.3.4	Reh-Diagramm .....	20
2.4	Ausbeute, Umsatz und Selektivität.....	24
2.5	Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktor (TZFBR) .....	24
2.6	Charakterisierungsmethoden .....	26
2.6.1	BET (Brunauer-Emmet-Teller) .....	26
2.6.2	AAS (Atomadsorptionsspektroskopie).....	26
2.6.3	XRD (X-Ray Diffraction).....	26
2.6.4	Raman-Spektroskopie.....	27
3	Experimentelles .....	28
3.1	Katalysatorsynthese .....	28
3.1.1	Synthese: Pt-Sn-MgO .....	28
3.1.2	Synthese: V-MgO .....	29
3.1.3	Synthese: Mo-V-MgO .....	30
3.1.4	Synthese: $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> .....	31



3.1.5	Synthese sonstiger Katalysatoren.....	31
3.2	Die Versuchsanlage.....	32
3.2.1	Aufbau des Reaktors .....	35
3.2.2	Aufbau der Kapillare.....	36
3.2.3	Die verwendete Analytik .....	38
3.3	Durchführung der Messungen.....	39
3.3.1	Katalysatorvorbereitung Pt-Katalysatoren .....	39
3.3.2	Messungen im TZFBR-Modus Pt-Katalysatoren mit n-Butan .....	40
3.3.3	n-Butan mit Übergangsmetalloxiden auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	40
3.3.4	n-Butan mit den Mo-V-MgO Katalysatoren im TZFBR .....	41
3.3.5	Gemisch aus 1-/trans-Buten mit Mo-V-MgO und $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> .....	43
3.3.6	C4-Raffinat 2(C4R2) mit Mo-V-MgO.....	45
4	Dehydrierung von n-Butan mit Pt-basierten Katalysatoren .....	48
4.1	Pt-Sn-MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> als Katalysator: Stationärer Zustand .....	48
4.2	Pt-Sn-MgO als Katalysator .....	49
4.3	Pt-Sn basierte Katalysatoren: Alterungserscheinungen .....	50
4.4	Pt-Sn-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> als Katalysator .....	53
4.5	Zusammenfassung Dehydrierung .....	53
5	Oxidative Dehydrierung von n-Butan.....	55
5.1	V-MgO als Katalysator .....	55
5.2	V-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> als Katalysator .....	59
5.3	Mo-MgO-TiO <sub>2</sub> als Katalysator .....	60
5.4	Katalysatoren von Lanxess .....	61
5.4.1	1 % Mn, 1 % W auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	62
5.4.2	1 % Ni, 1 % Nb auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	62
5.4.3	1 % Ag, 1 % Sr auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	63
5.4.4	1 % Fe, 5% Ni auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	64
5.5	Mo-V-MgO Katalysatoren.....	65
5.5.1	Mo-V-MgO kalziniert bei 640 °C (Katalysator 640).....	65



5.5.2	Mo-V-MgO kalziniert bei 720 °C (Katalysator 720) .....	72
5.5.3	Charakterisierung Mo-V-MgO Katalysatoren.....	77
5.5.4	Vertikale Konzentrationsprofile Mo-V-MgO 720.....	81
6	Oxidative Dehydrierung von Butenen.....	84
6.1	Trans-/1-Buten mit Mo-V-MgO .....	84
6.2	Trans-/1-Buten mit $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> .....	90
6.3	Vergleich von Mo-V-MgO mit $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> .....	97
7	Oxidative Dehydrierung eines C4 Raffinat 2 (C4R2) .....	98
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	107
9	Literatur .....	111
10	Anhang .....	116
10.1	Variablenverzeichnis .....	116
10.2	Lebenslauf .....	117
10.3	Publikationsliste .....	118
10.4	Vorträge.....	118
10.5	Poster .....	118





# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation und Aufgabenstellung

1,3-Butadiene ist eine bedeutende Grundchemikalie der Polymerchemie, da es aufgrund seiner beiden Doppelbindungen herausragende Polymerisationseigenschaften besitzt. Weltweit werden ca. 10 Millionen Tonnen pro Jahr hergestellt [1]. Ungefähr 95 % des weltweit hergestellten 1,3-Butadiens wird zur Synthese von Styrol-Butadien-Kautschuk verwendet. Darüber hinaus wird 1,3-Butadien als Monomer in Spezialkunststoffen wie beispielsweise ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) benötigt. Styrol-Butadien-Kautschuk ist der am häufigsten verwendete Ausgangsstoff zur Darstellung von synthetischem Gummi, welches mittels Vulkanisierung aus Styrol-Butadien-Kautschuk entsteht. Der Bedarf an 1,3-Butadien hängt dementsprechend unmittelbar vom Mobilitätssektor ab. Im Verlauf der fortschreitenden Industrialisierung des südostasiatischen sowie des südamerikanischen Raums, wird sowohl der private Mobilitätssektor als auch der Transportsektor in den nächsten Jahren deutlich wachsen. Dieses Wachstum führt zweifellos zu einem steigenden Bedarf an 1,3-Butadien. Zusätzlich sind Reifen ein Verbrauchsprodukt, wodurch mindestens ein permanenter Bedarf erhalten bleibt. Ein aktueller Schwerpunkt der weltweiten Forschung ist die Frage nach alternativen Kraftstoffen zum Betreiben von Landfahrzeugen. Die Nachfrage an 1,3-Butadien bleibt davon vollkommen unberührt, da auch mit alternativen Kraftstoffen, wie Wasserstoff oder Elektrizität, Reifen zur Fortbewegung benötigt werden [2].

Aktuell wird 1,3-Butadien hauptsächlich als Nebenprodukt beim Steamcracken von Naphtha produziert. Zusammen mit iso-Buten und den n-Butenen bildet 1,3-Butadien den C<sub>4</sub> Schnitt eines Steamcrackers. Nach Auftrennen mittels Extraktivrektifikation wird 1,3-Butadien erhalten. Im Zuge des zunehmenden Abbaus an Schiefergas, insbesondere in Nordamerika, wurden dort nahezu alle Steamcracker für den Betrieb mit leichteren Kohlewasserstoffen umgerüstet. Schiefergas besteht aus C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> Kohlenwasserstoffen, während Naphtha den Bereich zwischen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> abdeckt. Die genaue Zusammensetzung von Schiefergas variiert je nach Förderstätte, bei Naphtha variiert die Zusammensetzung basierend auf der jeweiligen Herkunft des Rohöls, aus der es produziert wird. Durch die Umstellung von Steamcrackern auf leichtere Kohlenwasserstoffe wird zwar die Ethylenausbeute deutlich gesteigert, allerdings zu Lasten der 1,3-Butadienausbeute wie aus Tabelle 1 hervorgeht. Unter Berücksichtigung des steigenden Bedarfs und des Umbaus von Produktionsstätten kann es daher in naher Zukunft zu Engpässen bei der 1,3-Butadien-Versorgung kommen. Folglich sind alternative Darstellungsmethoden sowie die Optimierung bereits vorhandener Prozesse in den Fokus der Industrie als auch der Forschung gerückt.



Produktausbeute	Edukt				
	Ethan	Propan	n-Butan	Naphtha	Schweröl
Ethylen	77 %	44,3 %	44,3 %	30,2 %	20,1 %
Propylen	2,6 %	13,7 %	14,9 %	15,5 %	15,5 %
1,3-Butadien, C4-Olefine	2,6 %	4 %	6,6 %	7,7 %	7,9 %

**Tabelle 1:** Ausbeuten von Ethylen, Propylen und ungesättigten C4-Kohlenwasserstoffen in Abhängigkeit des verwendeten Edukts [2].

Zur 1,3-Butadien-Synthese sind mehrere Verfahren, welche unterschiedliche Edukte verwenden, bekannt. Aus Ethanol kann 1,3-Butadien mittels einer katalytischen Kupplung hergestellt werden. Für diese Reaktion gibt es zwei unterschiedliche Verfahren. Im Lebedev-Prozess wird Ethanol in einem Schritt bei ca. 420 °C an Übergangsmetalloxid-Katalysatoren zu 1,3-Butadien, Wasser und Wasserstoff umgesetzt. Ausbeuten von 40 % 1,3-Butadien an Kupfer- oder Silberoxid-basierten Katalysatoren sind bei diesem Prozess Stand der Technik [3]. Der Ostromislensky-Prozess verwendet ebenfalls Ethanol als Edukt. In einer zweistufigen Reaktion wird zuerst Ethanol zu Acetaldehyd dehydriert, welches anschließend mit einem weiteren Ethanolmolekül zu 1,3-Butadien umgesetzt wird [2]. Beide Prozesse werden mittlerweile kaum noch verwendet, wobei vereinzelt noch alte Anlagen im südasiatischen Raum gefunden werden können. Das Hauptproblem beider Prozesse sind die geringen Ausbeuten bezogen auf den im Vergleich zu n-Butan oder n-Butenen hohen Ethanolpreis.

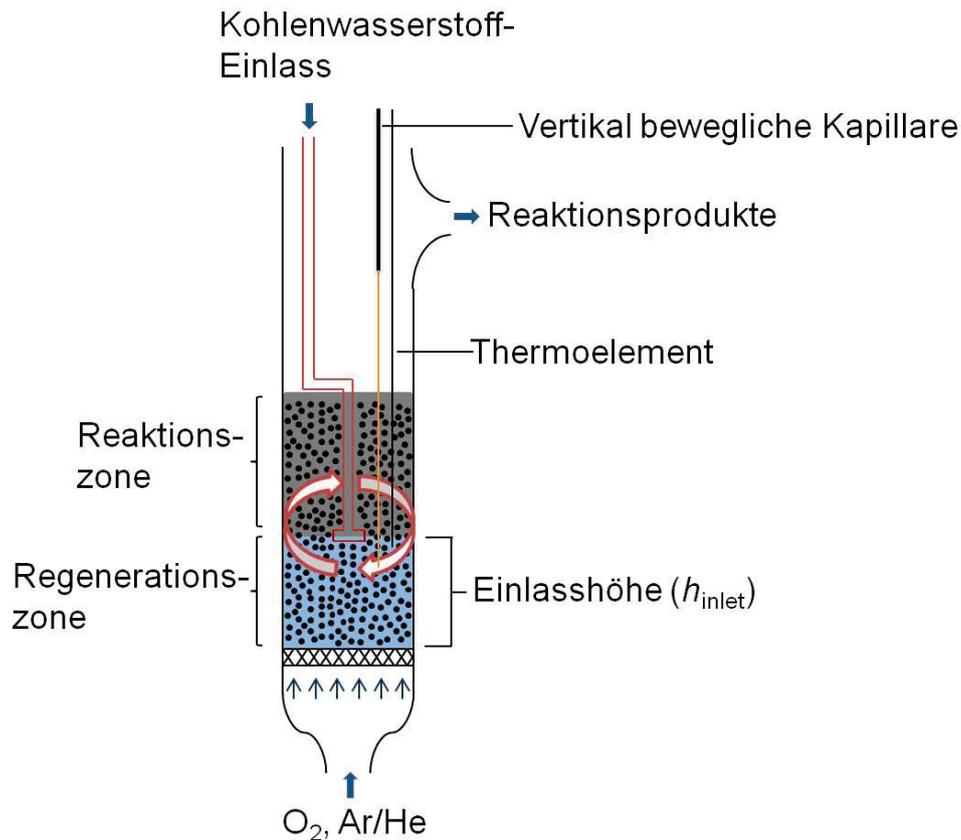
Mittels Dehydrierung oder oxidativer Dehydrierung kann 1,3-Butadien sowohl aus n-Butan als auch aus n-Butenen produziert werden. Bei der Dehydrierung wird über Pt- oder Cr-basierten Katalysatoren Wasserstoff aus dem Kohlenwasserstoff abgespalten [2]. Für n-Butan ist dies in Gleichung 1 illustriert. Obwohl als wertvolles Nebenprodukt Wasserstoff entsteht, besitzt die Dehydrierung wesentliche Nachteile. Die Reaktion ist endotherm, wodurch Energie zugeführt werden muss und es werden im Fall der Dehydrierung hohe Temperaturen (700-800 °C) benötigt, um die Ausbeute an dehydrierten C4-Verbindungen zu steigern. Darüber hinaus sind die Hauptprodukte der Dehydrierung von n-Butan die n-Butene und nicht 1,3-Butadien. Dementsprechend müsste eine zweite Dehydrierung durchgeführt werden, um hohe Ausbeuten an 1,3-Butadien zu gewährleisten. Ein weiterer Nachteil ist die Deaktivierung des Katalysators aufgrund von Koksablagerungen. Komplizierte Mehrreaktorsysteme sind notwendig, um eine konstante Produktion aufrecht zu erhalten, da Katalysatorregeneration und Reaktion getrennt voneinander durchgeführt werden müssen.



Alternativ zu der Dehydrierung können sowohl n-Butan als auch n-Butene mittels oxidativer Dehydrierung zu 1,3-Butadien umgesetzt werden. Für n-Butan ist die Reaktion in Gleichung 2 gezeigt. Bei der oxidativen Dehydrierung handelt es sich um eine exotherme Reaktion, da der Wasserstoff während der Reaktion mit Sauerstoff zu Wasser reagiert. Dementsprechend muss weniger oder gar keine Energie für die Reaktion bereitgestellt werden. Darüber hinaus entfällt die Katalysatorregeneration, da Sauerstoff im System die Koksablagerungen direkt verbrennen kann. Allerdings bringt der Sauerstoff auch den Nachteil mit sich, dass sowohl Edukte als auch Produkte verbrennen können, wodurch Kohlenstoffoxide als unerwünschte Nebenprodukte gebildet werden. Weiterhin birgt die gleichzeitige Einspeisung von Sauerstoff und Kohlenwasserstoff immer die Gefahr, dass sich explosionsfähige Gemische bilden. Um dem vorzubeugen, ist eine geschickte Reaktionsführung unabdingbar. Typische Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung von n-Butan sind Molybdän- und/oder Vanadiumoxid-basierte Katalysatoren [2, 4-8]. Zur oxidativen Dehydrierung von n-Butenen werden hingegen meist Bismut-Molybdän-basierte Katalysatoren verwendet [9, 10]. Beide genannten Katalysatortypen verwenden Gittersauerstoff für die Reaktion und folgen somit einem Mars-Van-Krevelen-Mechanismus. Eine parallele Einspeisung von Sauerstoff und Kohlenwasserstoff ist also nicht zwangsläufig nötig. Aufgrund der vorhandenen Doppelbindung sind n-Butene deutlich reaktiver als n-Butan. Großtechnisch werden n-Butene als Edukt im OXO-D<sup>TM</sup>-Prozess genutzt. Über Chromoxid werden dabei die n-Butene in einer oxidativen Dehydrierung zu 1,3-Butadien umgewandelt [1]. Dieses Verfahren erzielt Ausbeuten an 1,3-Butadien von 70-90 %. Des Weiteren hat die Evonik AG kürzlich eine Pilotanlage zur 1,3-Butadien-Produktion mit n-Butenen als Edukt in Betrieb genommen. Als Katalysator wird ein nicht näher spezifizierter BiMo-Katalysator verwendet [11]. Ein Verfahren zur direkten oder zwei-stufigen 1,3-Butadien Synthese aus n-Butan ist nicht bekannt.

Die oben genannten Probleme, wie Katalysatordeaktivierung oder explosive Gemische, erfordern hohe Ansprüche an den Reaktor und die Reaktionsführung. Als geeignet hat sich der Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktor (Two-Zone Fluidized Bed Reactor, TZFBR) herausgestellt (Abbildung 1) [6-8, 12, 13]. Der Reaktor basiert auf einer gewöhnlichen Wirbelschicht mit dem Unterschied, dass die Reaktanten an unterschiedlichen Positionen in die Wirbelschicht eindosiert werden. Sauerstoff und ein Inertgas werden vom unteren Ende des Reaktors durch eine Fritte eingeleitet und erzeugen die Wirbelschicht. Der Kohlenwasserstoff wird hingegen in einer bestimmten Höhe über

der Fritte in die Wirbelschicht geleitet. Im Fall der oxidativen Dehydrierung reagiert der Kohlenwasserstoff mit dem Gittersauerstoff des Katalysators, wodurch der Katalysator reduziert wird. Aufgrund von permanentem Partikelaustausch, einer grundlegenden Eigenschaft von Wirbelschichten, gelangt der reduzierte Katalysator in den Reaktorteil unterhalb der Kohlenwasserstoffzudosierung, wo dieser mit dem von unten kommenden Sauerstoff reoxidiert wird. Durch den Partikelaustausch gelangt der regenerierte Katalysator wieder in den Teil der Wirbelschicht, in dem der Kohlenwasserstoff vorliegt, und kann erneut an der Reaktion teilnehmen.



**Abbildung 1:** Skizze eines Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktors, adaptiert von Rischard et al. [14].

Es bilden sich somit zwei Zonen in der Wirbelschicht aus. Im unteren Teil wird der Katalysator in der Regenerationszone regeneriert und in der oberen Zone, der Reaktionszone, findet die Reaktion statt. Bei optimaler Reaktionsführung liegen molekularer Sauerstoff und Kohlenwasserstoff nicht nebeneinander vor [6-8]. Ein weiterer Vorteil von Wirbelschichten ist der ausgezeichnete Massen- und Wärmetransport. Hierdurch können eventuelle Temperaturspitzen vermieden werden. Das gleiche Konzept kann auch für die Dehydrierung verwendet werden, mit dem Unterschied, dass die Regenerationszone ausschließlich zum Abbrennen von Koks verwendet wird.

Aufgrund der eventuellen Verschlechterung der 1,3-Butadien-Versorgung, liegt der Fokus dieser Arbeit in der Untersuchung der oxidativen Dehydrierung und der Dehydrierung von n-Butenen



und insbesondere n-Butan zu 1,3-Butadien in einem Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktor (TZFBR). Der hierfür verwendete TZFBR wurde bereits im Rahmen einer Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie aufgebaut und dessen Funktionalität nachgewiesen [13]. Um die Synergien zwischen Katalysator und TZFBR optimal auszureizen ist die Synthese neuer Katalysatoren notwendig. Katalysatoren wurden sowohl am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und hergestellt als auch vom Kooperationspartner Lanxess AG bereitgestellt. Vielversprechende Katalysatoren bezüglich der 1,3-Butadien-Ausbeute wurden mit XRD, BET, AAS und Ramanspektroskopie charakterisiert. Das Zusammenspiel aller Reaktionsparameter wie Strömungsgeschwindigkeit, Sauerstoff/Kohlenwasserstoff-Verhältnis, Einlasshöhe des Kohlenwasserstoffs über der Fritte sowie Reaktionstemperatur ist äußerst komplex. Daher ist eine systematische Untersuchung der optimalen Betriebsbedingungen von besonderer Bedeutung. Um weitere Informationen über die Vorgänge in der Wirbelschicht zu erhalten und somit die ablaufenden Prozesse sowie das Reaktionsnetzwerk zu verstehen, wurden vertikale Konzentrationsprofile gemessen. Hierfür wurde ein geeignetes Kapillarsystem entwickelt und validiert. Problematisch war hierbei, dass das Strömungsprofil in der Wirbelschicht einer permanenten Fluktuation unterliegt. Außerdem erschwert die permanente Partikelbewegung die Gasprobenentnahme.

Bei hinreichend hohen Selektivitäten zu 1,3-Butadien als auch Umsätzen an n-Butan bzw. n-Butenen kann diese Arbeit als Grundlage für die Übertragung des TZFBR vom Laborreaktor auf den technischen Maßstab dienen.

## **1.2 Stand der Forschung**

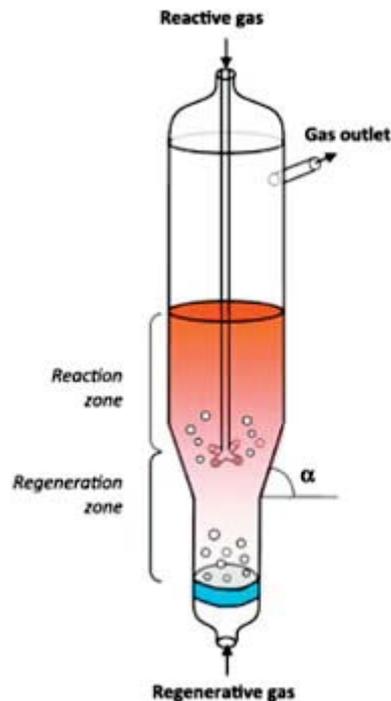
### **1.2.1 Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktor (TZFBR)**

Das Konzept des TZFBR wurde von M. Menendez und Kollegen von der Universität Zaragoza entwickelt. Zu Beginn dieser Arbeit war dies auch die einzige Gruppe, die Veröffentlichungen zu diesem Reaktorkonzept publiziert hatten. Zur oxidativen Dehydrierung von n-Butan in einem TZFBR gibt es zwei Studien [6, 8]. Mit einem Katalysator bestehend aus 20 Gew.%  $V_2O_5$  auf MgO konnten 1,3-Butadien-Ausbeuten von 27 % bei einer Selektivität von 47 % erzielt werden [8]. Neben einer detaillierten Studie der Reaktionsbedingungen konnten Solar et. al bereits einige Informationen über die Vorgänge im Reaktor mittels Entnahme von Gas- und Katalysatorproben in unterschiedlichen Höhen der Wirbelschicht gewinnen [8]. Über die vertikale Sauerstoffverteilung in der Wirbelschicht konnte nachgewiesen werden, dass sich zwei Zonen ausbilden. Gestützt wird dieser Befund durch XPS-Messungen an Katalysatorproben aus unterschiedlichen Höhen in der Wirbelschicht. Hierbei wurde festgestellt, dass die Oxidationsstufe des Vanadiums im unteren Bereich des Reaktors geringer ist als im oberen Bereich. Folglich wird in der Reaktionszone Git-

tersauerstoff des Vanadium-Magnesium-Oxids aufgefüllt und kann, nach dem Transport des Partikels in die Reaktionszone, dort das n-Butan mittels oxidativer Dehydrierung in 1,3-Butadien umwandeln. Geringfügig höhere 1,3-Butadien-Ausbeuten bei vergleichbarer Selektivität konnte Pacheco et al. mit einem Katalysator bestehend aus 17,8 Gew.% Mo auf MgO erzielen [6]. Auch hier konnte über die vertikale Sauerstoffkonzentration in der Wirbelschicht die Ausbildung von zwei Zonen im Reaktor nachgewiesen werden. Allerdings ist der untersuchte Katalysator nicht stabil und verliert mit der Zeit an Aktivität. Eine weitere Studie zur Dehydrierung von n-Butan unter Verwendung von 0,3 Gew.-% Pt und Sn auf  $MgAl_2O_4$  wurde von Lobera et al. publiziert [12]. Die Selektivität zu n-Butenen betrug 80 % bei einem n-Butan-Umsatz von 55 % im stationären Zustand. Festbett- oder herkömmliche Wirbelschichtreaktoren können nicht annähernd vergleichbare Umsätze erzielen, da der Katalysator bereits nach kurzer Zeit durch Koksablagerungen stark deaktiviert wird [2]. Auch bei der Dehydrierung in einem TZFBR konnte mittels vertikaler Sauerstoffkonzentrationsprofile nachgewiesen werden, dass sich zwei Zonen innerhalb der Wirbelschicht ausbilden. Im Fall der Dehydrierung wird der Sauerstoff in der Reaktionszone genutzt, um Verkokungen auf dem Katalysator durch Oxidation zu entfernen. Gleiches wurde ebenfalls von Lobera et al. für die Dehydrierung von Propan über Pt-Sn-K/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  beobachtet [15]. Alle beschriebenen Beispiele wurden in einem Reaktor im Labormaßstab durchgeführt. Im Fall der oxidativen Dehydrierung von n-Butan wurde gezeigt, dass eine Hochskalierung der Reaktorgröße problemlos möglich ist [16]. Der n-Butan-Umsatz und die Selektivität zu 1,3-Butadien waren bei Reaktordurchmessern von 6 cm und 10 cm vergleichbar. Als Katalysator wurde V-MgO verwendet.

Grundsätzlich können viele Reaktionen, bei der der Katalysator deaktiviert wird, in einem TZFBR im stationären Zustand durchgeführt werden. Eine wichtige Voraussetzung ist allerdings, dass der Katalysator regenerierbar ist. Daher wurden auch andere Reaktionen als Dehydrierungsreaktionen in diesem Reaktorkonzept getestet. Über einem Ni/ $Al_2O_3$  Katalysator wurde Methan mit Wasser zu Wasserstoff umgesetzt [17]. Wie auch bei der Dehydrierung, deaktivieren Koksablagerungen bei dieser Wasserdampfreformierung den Katalysator. Es wurden Methan-Umsätze von 84 % und eine Selektivität zu Wasserstoff von 0,52-0,87 erhalten. Ebenfalls zur Reformierung wurde ein TZFBR erfolgreich in eine Kohlevergasungsanlage integriert und getestet [18].

Ein Reaktorkonzept aufbauend auf dem des TZFBR ist der in Abbildung 2 dargestellte ‚Two-Section Two-Zone Fluidized Bed Reactor‘ (TS-TZFBR).



**Abbildung 2:** Skizze eines Two Section-Two Zone Fluidized Bed Reactor. Mit Genehmigung von Elsevier aus Julian et al. übernommen [19].

Im Gegensatz zu einem gewöhnlichen TZFBR besitzen Regenerations- und Reaktionszone unterschiedliche Reaktordurchmesser und gehen konisch ineinander über. Die Reaktorform dient zur besseren Kontrolle der fluiddynamischen Eigenschaften [20], insbesondere wenn das Verhältnis von regenerierender Spezies zu der reagierenden gering ist. Der Überganswinkel muss so gewählt werden, dass keine Totzonen innerhalb der Wirbelschicht entstehen und den Partikelaustausch hemmen [19-22]. Zusätzlich wurde in diesem Reaktorsystem das Verhalten der Blasenbildung mittels optischen Aufnahmen in zwei dimensionaler Richtung untersucht. Wie in den meisten Wirbelschichten nimmt der Gasblasendurchmesser mit steigender Wirbelschichthöhe zu. Zusätzlich steigt die nach oben gerichtete Geschwindigkeit mit steigender Gasblasengröße an [22]. Mit Hilfe von CFD-Simulationen, unter Verwendung des Euler-Euler-Modells, konnten

die hydrodynamischen Vorgänge in einem TZFBR als auch in einem TS-TZFBR bereits beschrieben werden [19].

### 1.2.2 Oxidative Dehydrierung von n-Butan

Zur oxidativen Dehydrierung von n-Butan werden nahezu ausschließlich Übergangsmetalloxide verwendet [4, 23-34]. Besonders hervorzuheben ist das Gruppe-5-Übergangsmetall Vanadium und das Gruppe-6-Übergangsmetall Molybdän. Beide Metalle sind für die oxidative Dehydrierung von n-Butan am besten erforscht, da beide sowohl hohe Selektivitäten zu dehydrierten C<sub>4</sub>-Spezies als auch hohe Umsätze zeigen [4, 5, 24, 26-28, 33, 34]. Nicht nur den Metallen kommt



eine große Bedeutung zu, auch der Support spielt eine wichtige Rolle. Insbesondere unterschiedliche Aciditäten und das Redoxverhalten des Katalysatorsystems beeinflussen die oxidative Dehydrierung von n-Butan maßgeblich wie Nieto et al. anhand von unterschiedlich geträgerten Vanadium-Katalysatoren zeigen konnten [5]. Saure Zentren auf dem Support führen zur Bildung von adsorbierten Alkoxid- und Carbonylspezies, welche zur vermehrten Bildung von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid führen. Da n-Butene besonders anfällig für die Totaloxidation an sauren Zentren sind, sollten bei der direkten Synthese von 1,3-Butadien aus n-Butan nur schwach saure Supportmaterialien verwendet werden. Wie Blasco et al. zeigen konnten, eignet sich Magnesiumoxid in Kombination mit Vanadium hervorragend für die oxidative Dehydrierung von n-Butan [35]. Die Beladung des Katalysators mit  $V_2O_5$  ist dabei von geringer Bedeutung. Bei einem n-Butan-Umsatz von 30 % können Selektivitäten von 60 % zu dehydrierten  $C_4$ -Verbindung erreicht werden. Hervorzuheben ist dabei, dass der 1,3-Butadien-Anteil im Produktstrom bei MgO als Trägermaterial um ein vielfaches höher ist als bei der Verwendung von  $Al_2O_3$  als Trägermaterial. Dejoz et al. zeigten, dass geringe Mengen Molybdän die Selektivität zu 1,3-Butadien von V-MgO-Katalysatoren deutlich steigern kann. Die Reduzierbarkeit der  $V^{5+}$ -Spezies wird durch das Molybdän abgeschwächt, wodurch die Aktivität des Katalysators geringfügig abnimmt [4]. Allerdings werden auch vorher nichtselektive Zentren des Katalysators, wie Vanadium-freies Trägermaterial, zu selektiven Zentren. Hierdurch werden vor allem hoch reaktive n-Butene weiter zu 1,3-Butadien umgewandelt statt vollständig oxidiert zu werden.

Weitere Studien befassen sich mit der Reaktivität von Molybdän [33] und Vanadium [27, 32, 36] auf weiteren Trägermaterialien wie  $CeO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  oder  $ZrO_2$ . Am vielversprechendsten von diesen ist  $SiO_2$  [33]. Allerdings sind die Selektivität zu 1,3-Butadien und die erzielten Umsätze nicht mit MgO-basierten Katalysatoren vergleichbar, weshalb diese nicht weiter beschrieben werden. Ein neues, auf Ni, Bi und  $Al_2O_3$ -basierendes Katalysatorsystem, erreicht Selektivitäten zu dehydrierten  $C_4$ -Spezies von 75 %, während die Selektivität zu 1,3-Butadien fast 50 % ist [37]. Einziger limitierender Faktor dieses Katalysatorsystems ist der geringe n-Butan-Umsatz von knapp über 20 % bei 500 °C. Mo oder V sind in Verbindung mit MgO als Trägermaterial die besten Katalysatoren für die direkte 1,3-Butadien-Produktion aus n-Butan. Der genaue Mechanismus für die oxidative Dehydrierung von n-Butan ist nicht bekannt. Allerdings findet die Reaktion im Fall von Mo oder V zumindest teilweise über die Reduktion des Metalls statt, wie Messungen unter anaeroben Bedingungen zeigen [30, 38], weshalb ein Mars-Van-Krevelen-Mechanismus angenommen wird [6-8, 28-30, 38]

### 1.2.3 Oxidative Dehydrierung von n-Butenen

Butene sind deutlich einfacher zu aktivieren als n-Butan. Daher unterscheiden sich die verwendeten Katalysatoren zur oxidativen Dehydrierung von n-Butenen deutlich von denen für n-Butan.



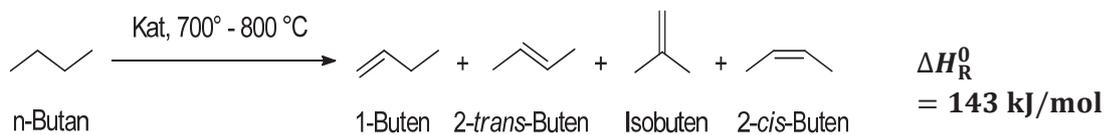
Am verbreitetsten sind BiMo-basierte Katalysatoren [9, 10, 39-56] aufgrund der hohen Umsätze und hoher Selektivität zu 1,3-Butadien. Auch Ferrite sind als Katalysatoren geeignet [57, 58]. Der Mechanismus zur oxidativen Dehydrierung von n-Butenen mit Bismutmolybdaten ist eingehend untersucht worden und es wird ebenfalls ein Mars-Van-Krevelen-Mechanismus angenommen [52, 54, 59-66].

Unter den reinen Bismutmolybdaten ist  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> die aktivste Phase [39, 59]. Mit der  $\gamma$ -Phase sind Selektivitäten zu 1,3-Butadien von 90 % bei Umsätzen der n-Butene um die 80 % möglich [39, 59]. Um die Eigenschaften des Katalysators zu optimieren, werden ein oder mehrere Übergangsmetalle in das Bi-Mo-Gitter eingebaut. Bekannt sind Katalysatoren, die V [10, 55, 67], Fe [48] oder Zr [56] enthalten. Auch unterschiedliche Metallkombinationen wurden bereits synthetisiert und getestet [9, 42, 45, 49, 50, 68]. Die Wahl des Katalysators beeinflusst zusätzlich die Reaktivität der einzelnen Butenisomere. Für Bi-Mo basierte Katalysatoren folgt der n-Buten-Umsatz der Reihe 1-Buten > trans-Buten > cis-Buten [9, 40].

## 2 Theoretische Grundlagen

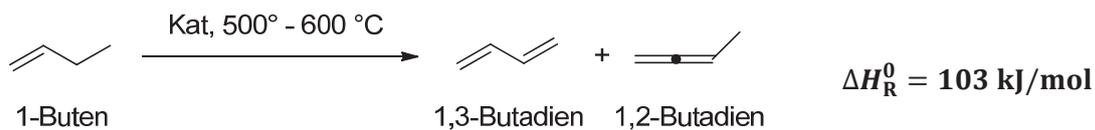
### 2.1 Dehydrierung

Grundsätzlich können Alkane mit Hilfe eines Katalysators zu Olefinen und Wasserstoff dehydriert werden. Sobald das Alkan aus einer Kette mit mehr als drei Kohlenstoffatomen besteht, kann dieses mehrfach zu Dienen dehydriert werden. Bei langkettigen Alkanen ist auch eine vielfach Dehydrierung bis hin zu aromatischen Systemen möglich. Die einfache Dehydrierung für n-Butan ist in Gleichung 4 gezeigt. Das entstehende Produktgemisch enthält neben allen n-Butenen auch kleine Mengen iso-Buten, wie in Abbildung 3 gezeigt. Das iso-Buten entsteht hauptsächlich durch Umlagerung, welche durch saure Zentren des Supports katalysiert wird. Bei den Katalysatoren handelt es sich meistens um Pt- oder Cr-basierte Systeme [2, 69]



**Abbildung 3:** Produkte der Dehydrierung von n-Butan [13].

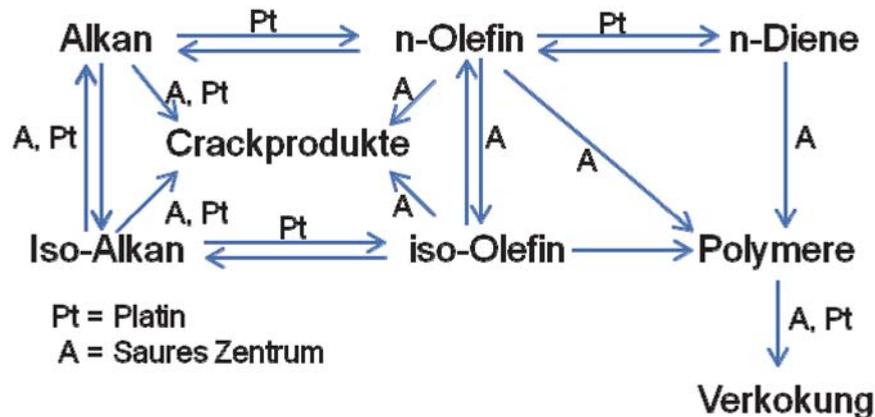
Aus Gleichung 3 geht ebenfalls hervor, dass die Reaktionsenthalpie positiv ist und es sich somit um eine endotherme Reaktion handelt. Eine erneute Dehydrierung der Butene führt zu 1,3-Butadien oder 1,2-Butadien (Abbildung 4).



**Abbildung 4:** Produkte der katalytischen Dehydrierung von 1-Buten [13].

Aufgrund der hohen Reaktivität und thermodynamischen Instabilität von 1,2-Butadien wird als Produkt jedoch ausschließlich 1,3-Butadien erhalten. Auch die Dehydrierung von Butenen ist endotherm. Aufgrund der vorhandenen Doppelbindung wird für die Dehydrierung von Butenen eine niedrigere Temperatur benötigt. Durch die höhere Elektronendichte in der Doppelbindung wird die Interaktion mit den aktiven Metallzentren vereinfacht. Darüber hinaus bedingt die  $sp^2$ -Hybridisierung der an der Doppelbindung beteiligten Kohlenstoffatome eine günstigere Sterik zur Anlagerung an ein aktives Zentrum. Zusätzlich kann die Dehydrierung auch durch niedrige Drücke begünstigt werden.

Weder für die Dehydrierung von n-Butan, noch für die Dehydrierung von n-Butenen oder anderen Alkanen ist ein genauer Mechanismus bekannt. Am wahrscheinlichsten ist eine C-H-Bindungsaktivierung, in Folge derer sich ein Metallalkyl und oberflächenadsorbierter Wasserstoff bildet. Im weiteren Verlauf erfolgt eine  $\beta$ -H-Eliminierung und das Alken als auch der Wasserstoff desorbieren. [2]



**Abbildung 5:** Dehydrierung und Nebenreaktionen kleiner Kohlenwasserstoffe [2, 13].

Typische Supportmaterialien für die Dehydrierung sind  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Am weitesten verbreitet ist Pt als aktives Metall. Aufgrund der herausragenden katalytischen Eigenschaften werden im Fall von Pt nur sehr geringe Mengen benötigt (0,3-1,0 Gew.-%). Dies führt zu einer geringen Oberflächenbeladung, wodurch viele saure Zentren des Supports erhalten bleiben. Die sauren Zentren sind ebenfalls katalytisch aktiv. Ein Überblick darüber, für welche Reaktion das Pt und/oder die sauren Zentren verantwortlich sind, ist in Abbildung 5 skizziert. Die Bedeutung des Zusammenspiels aus sauren Zentren und Pt auf den Umsatz und die Selektivität ist dabei wesentlich höher als beispielsweise die spezifische Oberfläche [70-72]. Aufgrund der Nebenreaktionen, welche durch eine zu hohe Acidität des Katalysators auftreten, sind weitere Modifikationen des Systems notwendig. Durch eine zusätzliche Imprägnierung mit Sn, As oder Ge kann beispielsweise die Acidität des Katalysatorsystems gesenkt werden [69]. Zusätzlich beeinflusst Sn die elektronischen Eigenschaften des Pt. Hierdurch wird die Reaktivität gegenüber Alkanen nicht verändert, allerdings nimmt die Reaktivität gegenüber Olefinen ab. Als Grund wird eine Abschwächung der Wechselwirkung zwischen dem Pt und der Doppelbindung angenommen. Durch die geringere Menge an Dienen, die hierdurch gebildet werden, nimmt die Verkokung ab, da Diene Precusoren für Verkokungen sind [73].

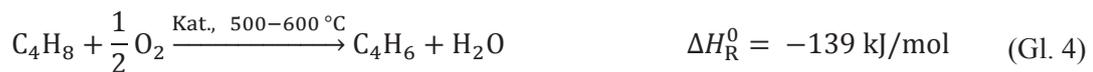
Neben den etablierten Pt-Sn Systemen wurden auch die anderen  $d_8$  Metalle Ni und Pd untersucht [74]. Zwar zeigen beide Metalle Aktivität, allerdings ist diese zu gering, um in einem technischen



Prozess Berücksichtigung zu finden. Des Weiteren zeigt das Metall Gallium sowohl auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als auch auf  $\text{TiO}_2$  hohe Aktivität [75].

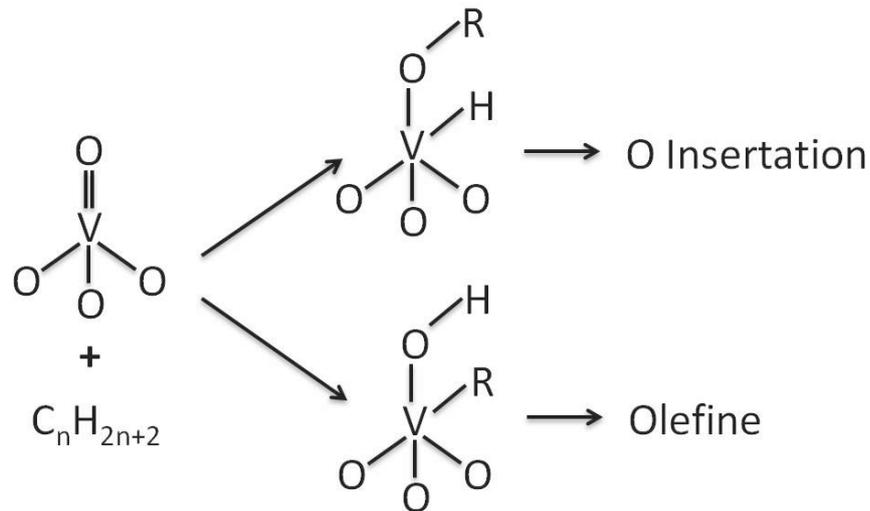
## 2.2 Oxidative Dehydrierung

In Gleichungen 3 und 4 wird die oxidative Dehydrierung von n-Butan über n-Buten zu 1,3-Butadien gezeigt. Im Gegensatz zur Dehydrierung wird der Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser umgesetzt. Aufgrund der hohen Bildungsenthalpie von Wasser ( $\Delta H_f^0 = -242 \text{ kJ/mol}$ ) ist die Reaktion stark exotherm. Die Reaktion funktioniert allerdings nicht mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase, da die Reaktion in dem Fall über radikalische Spezies abläuft und die Totaloxidation bevorzugt wird. Typische Katalysatoren sind Übergangsmetalloxide in hohen Oxidationsstufen, welche Gittersauerstoff übertragen. Die Reaktion läuft über einen Mars-Van-Krevelen-Mechanismus ab.

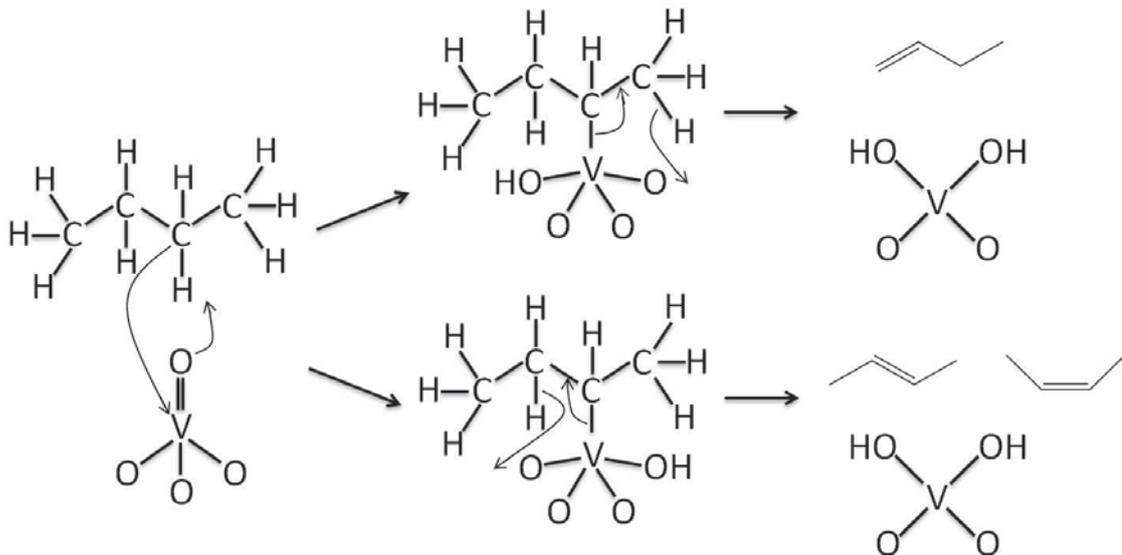


Während der Katalysator Gittersauerstoff zur Oxidation des Wasserstoffs überträgt, wird das Metall reduziert. Daher muss ein geeigneter Katalysator sowohl die Sauerstofflücken im Gitter als auch die veränderte Ladung strukturell auffangen können. Deswegen muss das Übergangsmetalloxid auch in der Lage sein, in vielen Oxidationszuständen vorzukommen. Weiterhin kommt hinzu, dass das aktive Metallzentrum in der Lage sein muss, die C-H-Bindung zu aktivieren und das Redoxpotential zwischen den unterschiedlichen Oxidationszuständen des Metalls muss mit dem des Kohlenwasserstoffs übereinstimmen, um der Totaloxidation vorzubeugen bzw. um die Reaktion überhaupt zu ermöglichen. V und Mo gelten als die Metalle, bei denen alle genannten Punkte im Fall der oxidativen Dehydrierung von n-Butan am besten zutreffen [2, 28, 35].

Vanadiumoxid als Katalysator ist am genauesten untersucht, weshalb mechanistische Aspekte anhand von Vanadium beschrieben werden. Für Molybdän wird ein vergleichbarer Mechanismus angenommen. Abbildung 6 zeigt drei unterschiedliche Möglichkeiten, wie ein Alkan mit isoliertem  $\text{VO}_4$  aktiviert werden kann. Dabei wird der Wasserstoff während der Aktivierung von einem sekundären Kohlenstoffatom abgespalten. Am wahrscheinlichsten ist die oxidative Dehydrierung, wenn der Alkylrest an das Vanadium gebunden ist und der Wasserstoff zu einer Hydroxygruppe reagiert. Eine Sauerstoffinsertion findet bei reinen Vanadiumkatalysatoren so gut wie nicht statt, weshalb fast ausschließlich Kohlenstoffoxide und Olefine in dem Produktgemisch gefunden werden [35].



**Abbildung 6:** Reaktionsmöglichkeiten eines Paraffins mit isoliertem  $\text{VO}_4$  [35].

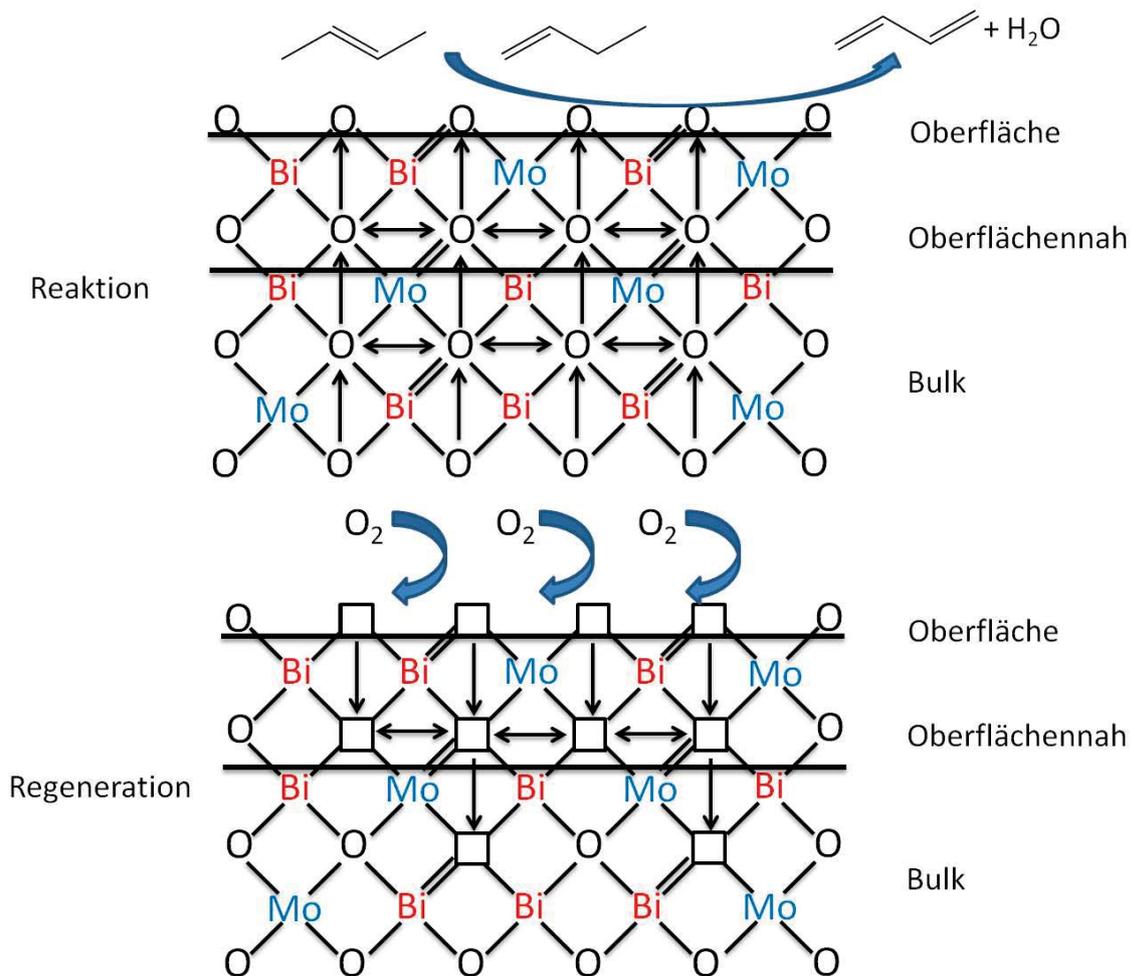


**Abbildung 7:** Angenommener Reaktionsmechanismus von n-Butan mit isolierten  $\text{VO}_4$  Tetraedern [35, 76, 77].

Ist das Alkan durch das  $\text{VO}_4$  aktiviert worden und mit einem sekundären Kohlenstoffatom an das Vanadium gebunden, wird angenommen, dass die oxidative Dehydrierung wie in Abbildung 7 stattfindet. Hierbei kann sowohl der  $\beta$ -Wasserstoff eines primären und eines sekundären Kohlenstoffatoms abgespalten werden. Im Fall des primären bildet sich 1-Buten und im Fall des sekundären 2-Buten. Darüber hinaus kann auch ein allylischer Übergangszustand ausgebildet werden, weshalb die Reaktion von 1-Buten und n-Butan über  $\text{VO}_4$  gleich verläuft [78].

Werden statt n-Butan n-Butene mittels oxidativer Dehydrierung zu 1,3-Butadien umgesetzt, verändern sich, wie bereits erwähnt, die Reaktionsbedingungen. Aufgrund der bereits vorhandenen

Doppelbindung sind n-Butene leichter zu aktivieren, weshalb niedrigere Reaktionstemperaturen notwendig sind. Außerdem wird im Vergleich zu n-Butan ein Äquivalent weniger Sauerstoff benötigt, da die n-Butene nur einfach dehydriert werden müssen. Bismutmolybdate, ob pur oder mit anderen Übergangsmetallen kombiniert, gelten als die besten Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung von n-Butenen. Auch im Fall von Bismutmolybdaten gilt ein Mars-Van-Krevelen-Mechanismus als akzeptiert [52, 59-63, 66, 79-81].



**Abbildung 8:** Oxidative Dehydrierung von n-Butenen mit Bismutmolybdaten. Oben: Reaktion; Unten: Regeneration mit Sauerstoff [55]. Die Abbildung gibt nicht die wahre Struktur einer Bi-Mo-Formation wieder, sondern soll lediglich die Abläufe im Gitter verdeutlichen.

Abbildung 8 zeigt Reaktion und Regeneration eines Bi-Mo-Katalysators. Die Reaktion der n-Butene findet an der Oberfläche des Katalysators mit dem dortigen Gittersauerstoff statt. Drei unterschiedliche Sauerstoffspezies sind dabei an der Reaktion beteiligt. Die erste Spezies ist für die Wasserstoffabstraktion verantwortlich, eine weitere inseriert in allylische Intermediate und bildet partial oxidierte Kohlenwasserstoffe. Diese Spezies ist für die oxidative Dehydrierung von n-Butenen allerdings nicht von Bedeutung. Eine dritte Spezies ist für die dissoziative Chemiesorpti-



on von molekularem Sauerstoff verantwortlich [54, 82]. Eine wichtige Eigenschaft von Bi-Mo-basierten Katalysatoren ist, dass der Sauerstoff in dem Oxidgitter beweglich ist. Wie in Abbildung 8 oben gezeigt, kann Gittersauerstoff, sofern der Sauerstoff an der Katalysatoroberfläche abreagiert ist, nachrücken. Die so genannte Sauerstoffmobilität ist eine Möglichkeit die Aktivität unterschiedlicher Katalysatoren mit einer messbaren Größe zu korrelieren. Die Sauerstoffmobilität wird von der Phase des Bismutmolybdats als auch durch das Einfügen anderer Übergangsmetalle in das Bismutmolybdat beeinflusst. Eine höhere Sauerstoffmobilität steigert meistens die Reaktivität des Bismutmolybdats [41, 48, 53, 55, 82].

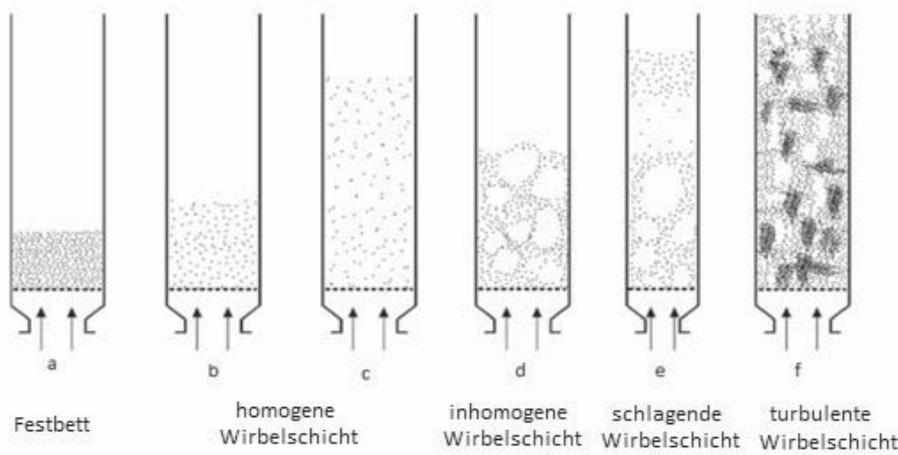
## 2.3 Wirbelschichten

Die Grundlage für eine Wirbelschicht bilden Feststoffpartikel und ein Fluid. Bei dem Fluid kann es sich um eine Flüssigkeit oder ein Gas handeln. Um eine Wirbelschicht zu erzeugen, muss die Festbett von unten von dem Fluid durchströmt werden. Ab einer ausreichend hohen Strömungsgeschwindigkeit wird die nach unten gerichtete Gewichtskraft der Partikel durch die aufwärtsgerichtete Reibungskraft des Fluids aufgehoben und die Partikel gehen in einen Schwebestand über. Der Punkt an dem die Gewichtskraft durch die Reibung ausgeglichen wird, wird als Lockerungspunkt bezeichnet und die dafür notwendige Strömungsgeschwindigkeit wird minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit genannt. Sobald die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit überschritten ist beginnt sich die jetzt entstandene Wirbelschicht mit steigender Strömungsgeschwindigkeit auszudehnen. Wird die Strömungsgeschwindigkeit immer weiter erhöht, geht die Wirbelschicht in pneumatischen Transport über. Die Eigenschaften einer Wirbelschicht können teilweise mit denen einer Flüssigkeit verglichen werden. Das Eintauchen von Gegenständen in die Wirbelschicht ist beispielsweise ohne Kraftaufwand möglich. Ob und was für eine Wirbelschicht ausgebildet wird, hängt von den Eigenschaften des Fluids und der Partikel ab, was in den Kapiteln 2.3.3-2.3.4 erläutert wird.

Aus den Eigenschaften einer Wirbelschicht gehen einige Vor- und Nachteile gegenüber Festbettreaktoren im Bezug auf heterogen katalysierte Reaktionen hervor. Hervorzuheben ist der exzellente Stoff- und Wärmetransport durch die sich permanent bewegenden Partikel. Im Fall von stark exothermen Reaktionen herrschen nahezu isotherme Bedingungen in der gesamten Wirbelschicht. Auch die Anschaffungskosten eines Wirbelschichtreaktors sind verhältnismäßig gering, da lediglich ein Gefäß mit einem Boden, der zur gleichmäßigen Gasverteilung befähigt ist, und der Katalysator benötigt wird. Allerdings müssen auch einige Nachteile in Betracht gezogen werden. Die intensive Partikelbewegung in der Wirbelschicht führt zu Katalysatorabrieb und die Partikel verkleinern sich mit der Zeit. Dementsprechend sind großtechnisch nur abriebfeste Materialien mit geringer Kohäsion geeignet. Zudem wird die Verweilzeitverteilung durch die Wirbelschicht verbreitert, wodurch eine optimale Reaktionsführung erschwert werden kann. Die Art des Katalysa-

tors sowie die Partikelgröße limitieren die maximale Strömungsgeschwindigkeit, da ab einem gewissen Punkt Partikel aus der Wirbelschicht ausgetragen werden. Dies liegt an dem Übergang von einer Wirbelschicht zu pneumatischen Transport, bei welchem die Strömungsgeschwindigkeit des Gases so hoch ist, dass die Partikel durch den Reaktor und das Rohr transportiert werden. Insgesamt ist die Übertragung eines Laborreaktors auf eine großtechnische Anlage aufgrund der komplizierten Strömungsverhältnisse sehr anspruchsvoll.

### 2.3.1 Erscheinungsformen



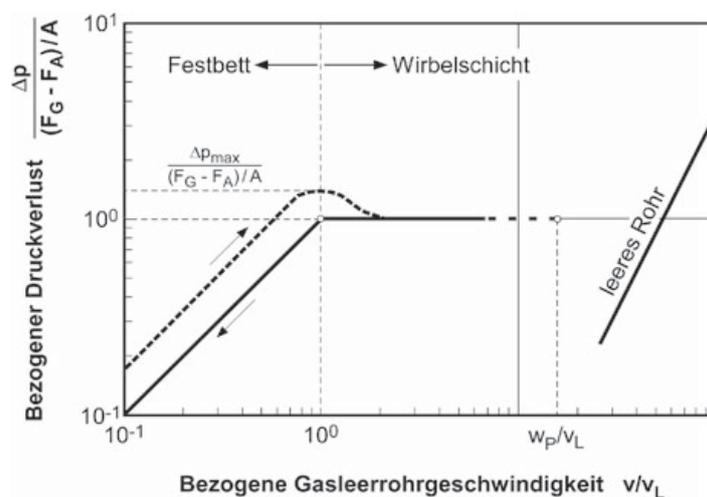
**Abbildung 9:** Erscheinungsformen von Wirbelschichten [83].

Wirbelschichten können in unterschiedlichen Formen auftreten (Abbildung 9). Die Form der Wirbelschicht ist von der Partikelgröße, der Partikelart und der eingestellten Strömungsgeschwindigkeit abhängig. Sofern die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit nicht überschritten wird, liegt ein Festbett vor (Abbildung 9). Nach dem Überschreiten der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit expandiert das Festbett und es kann zur Bildung einer homogene Wirbelschicht (Abbildung 9 b, c) kommen. Mit Gasen als Fluid sind homogene Wirbelschichten nur in Ausnahmefällen zugänglich. Wird hingegen eine Flüssigkeit verwendet, bildet sich immer eine homogene Wirbelschicht aus. Diese Form der Wirbelschicht wird auch Fließbett genannt. Werden Gase als Fluid verwendet, bildet sich normalerweise eine inhomogene Wirbelschicht aus (Abbildung 9 d). Diese Erscheinungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass feststofffreie Gasblasen in der Wirbelschicht aufsteigen. Wird die Strömungsgeschwindigkeit weiter erhöht, nimmt der Durchmesser und die Anzahl der Gasblasen zu. In kleinen Wirbelschichtreaktoren können Gasblasen gebildet werden, die dem Reaktordurchmesser entsprechen. Die Gasblasen in einer solchen Wirbelschicht führen dazu, dass Gaskolben in dem Reaktor aufsteigen und am oberen Ende der Wirbelschicht zu periodischem und stoßartigem Schmeißen des Feststoffs führen. Eine solche Wirbelschicht wird

als schlagend bezeichnet (Abbildung 9 e). Noch höhere Strömungsgeschwindigkeiten führen zu Ausbildung von einer turbulenten Wirbelschicht (Abbildung 9 f). Bei dieser Erscheinungsform ist die Trennungslinie zwischen freiem Gasraum und Wirbelschicht verschwunden. Anstatt feststofffreier Gasblasen werden Feststoffballen gebildet, zwischen denen Hohlräume mit unterschiedlicher Größe und Form sind. Diese Erscheinungsform ist existent bis die Strömungsgeschwindigkeit so hoch ist, dass die Partikel aus der Wirbelschicht ausgetragen werden.

### 2.3.2 Lockerungsgeschwindigkeit (Wirbelpunkt)

Die Lockerungsgeschwindigkeit oder auch minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit genannt, ist die Strömungsgeschwindigkeit, bei der die nach unten wirkende Gewichtskraft der Partikel gerade durch die den Auftrieb bewirkende Reibungskraft ausgeglichen wird. Bei dieser Geschwindigkeit erfolgt der Übergang von einem Festbett in eine Wirbelschicht. Es sind mehrere Verfahren bekannt, um diese Geschwindigkeit zu bestimmen. Am einfachsten, dafür aber auch am unpräzisen, kann die Geschwindigkeit optisch bestimmt werden, da die Festbett beim Übergang in die Wirbelschicht direkt expandiert. Ob eine Wirbelschicht bereits vorliegt, lässt sich durch das Einführen eines Gegenstands einfach ermitteln. Die schwebenden Teilchen können dem Hindernis mühelos ausweichen und das Verhalten der Wirbelschicht erinnert an Wasser. Eine sehr präzise Methode zum Ermitteln des Lockerungspunktes ist über den Druckverlust möglich. Sobald die Wirbelschicht ausgebildet ist, verharrt der Druckverlust bei einem konstanten Wert, da die Gewichtskraft im Gleichgewicht mit der durch den Druckverlust erzeugten Kraft steht.



**Abbildung 10:** Druckverlustverlauf in einer gut fluidisierbaren Gas/Feststoff-Wirbelschicht, bestehend aus nicht zu kleinen, weitestgehend monodispersen Partikeln [83].

In Abbildung 10 ist der Verlauf des Druckverlustes bezogen auf die Strömungsgeschwindigkeit gezeigt. Wird die Strömungsgeschwindigkeit erhöht, steigt der Druckverlust bis zum Maximum  $\Delta p_{\max}$  an. Ungefähr bei dem Maximum geht das Festbett in eine Wirbelschicht über. Anschließend

sinkt der Druckverlust wieder etwas und bleibt im weiteren Verlauf konstant. Wird die Strömungsgeschwindigkeit wieder gesenkt, wird ein solches Maximum beim Übergang der Wirbelschicht in ein Festbett nicht beobachtet. Geht die Festbett in eine Wirbelschicht über, muss zusätzlich die so genannte Anfangsverfestigung des Schüttgutes überwunden werden. Durch das Eigengewicht der Partikel oder durch aktives Zutun, ist die Schüttung verdichtet, was durch das Aufbringen von Arbeit durch den Druckverlust kompensiert wird. Die Anfangsverfestigung ist dabei ein stoffspezifischer Wert. Diese entfällt beim Übergang von der Wirbelschicht in ein Festbett, was das Fehlen des Maximums in der Druckverlustkurve erklärt.

Die notwendige Strömungsgeschwindigkeit für den Lockerungspunkt kann auch rechnerisch ermittelt werden. Ausgangspunkt für den rechnerischen Ansatz ist die Annahme, dass der Lockerungspunkt genau auf der Grenze zwischen ruhender und wirbelnder Schicht liegt. „Es gilt also, dass die von dem aufwärts strömenden Fluid erbrachten Widerstandskräfte auf die Partikel gleich der um den Auftrieb verminderten Gewichtskraft sind.“ [83]. Zur Bestimmung des Druckverlustes der beim Durchströmen eines polydispersen Festbetts auftritt, kann die Ergun-Gleichung verwendet werden:

$$\frac{\Delta p}{H} = 4,17 a_p^2 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \eta_g v_L + 0,29 a_p \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \rho_g v_L^2 \quad (\text{Gl. 5})$$

$v_L$	Lockerungsgeschwindigkeit
$\varepsilon$	Porosität der Feststoffschüttung
$a_p$	Spezifische Partikeloberfläche
$\rho_g$	Dichte des Gases
$\eta_g$	Dynamische Viskosität des Gases
$H$	Höhe der Feststoffschüttung

Der mit der Ergun-Gleichung errechnete Druckverlust ist gleich der um den Auftrieb verringerten Gewichtskraft, welche mit Gleichung 6 berechnet wird.

$$\Delta p_{WS} = \frac{F_g - F_A}{A} = \frac{AH(1 - \varepsilon)(\rho_s - \rho_g)g}{A} \quad (\text{Gl. 6})$$

$F_g$	Gewichtskraft der Partikel
$F_A$	Auftriebskraft
$\rho_s$	Dichte Feststoff
$\Delta p_{WS}$	Strömungsdruckverlust
$A$	Apparatequerschnitt
$g$	Gravitationskonstante



Um einen Ausdruck für die Lockerungsgeschwindigkeit zu erhalten werden Gleichung 5 und Gleichung 6 gleichgesetzt, wodurch nach Umstellen folgender Zusammenhang erhalten wird:

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

$\varepsilon_L$                       Porosität am Lockerungspunkt  
 $v_g$                         Kinematische Viskosität des Gases

Gleichung 7 enthält neben den charakteristischen Stoffwerten des Gases und der partikelabhängigen Feststoffdichte noch die Porosität am Lockerungspunkt  $\varepsilon_L$ . Diese Porosität kann mit Gleichung 10 berechnet werden:

$$\varepsilon_L = \frac{V_{\text{ges}} - V_S}{V_{\text{ges}}} \quad (\text{Gl. 8})$$

$V_{\text{ges}}$                       Volumen der gesamten Wirbelschicht (abhängig von  $v$ )  
 $V_S$                          Partikelvolumen

Zum Lösen von Gleichung 7 fehlt lediglich noch die spezifische Oberfläche der Partikel  $\alpha_p$ . Diese ist der Quotient aus der Summe aller Partikeloberflächen im Festbett und dem Volumen aller Partikel im Festbett:

$$\alpha_p = \frac{\text{Summe aller Partikeloberflächen im Festbett}}{\text{Volumen aller Partikel im Festbett}} \quad (\text{Gl. 9})$$

Die spezifische Oberfläche der Partikel besteht ausschließlich aus der äußeren Oberfläche. Auf die innere Oberfläche der Poren wird verzichtet. Daraus resultiert, dass nur ungenaue Durchschnittswerte für die spezifische Oberfläche verwendet werden können, was zu erheblichen Fehlern beim Lösen von Gleichung 9 führen kann. Allerdings lässt sich die Lockerungsgeschwindigkeit sehr genau über die Messung des Druckverlustes, wie zuvor beschrieben, bestimmen. Dementsprechend dient Gleichung 7 vielmehr dazu  $\alpha_p$  zu bestimmen. Mit dem nun sehr präzisen Wert für  $\alpha_p$  kann Gleichung 7 anschließend verwendet werden, um die Lockerungsgeschwindigkeit für andere Reaktionsbedingungen (Gas, Temperatur, Druck) zu bestimmen. So ist es möglich die Lockerungsgeschwindigkeit von einem Laborreaktor auf einen Reaktor im technischen Maßstab zu übertragen.

### 2.3.3 Einfluss der Feststoffeigenschaften auf die Wirbelschicht

Die Ausbildung einer Wirbelschicht und deren Erscheinungsform wird stark von den Eigenschaften des Feststoffs und insbesondere der Partikelgröße beeinflusst. Geldard hat daher die Feststoffe in vier unterschiedliche Kategorien aufgeteilt, um das Wirbelschichtverhalten vorherzusagen [84].

A: Der Kategorie A gehören Feststoffe mit kleinen Partikeldurchmesser ( $<100 \mu\text{m}$ ) und/oder sehr geringer Dichte an. Nach dem Überschreiten des Lockerungspunkts expandiert die Wirbelschicht stark. Die Gasblasen in der Wirbelschicht haben einen maximalen Durchmesser von 10 cm und bewegen sich schneller als das restliche Gas.

B: Zu Gruppe B gehören die meisten Materialien. Alle Partikel mit einer Dichte  $\rho_p$  im Bereich von  $1400 \text{ kgm}^{-3} < \rho_p < 4000 \text{ kgm}^{-3}$  gehören der Gruppe B an. Zusätzlich umfasst die Partikelgröße  $d_p$  den Bereich:  $40 \mu\text{m} < d_p < 500 \mu\text{m}$ . Die Wirbelschicht expandiert deutlich geringer als Gruppe A Materialien und es setzt direkt nach dem Überschreiten des Lockerungspunkts starke Blasenbildung ein. Im Gegensatz zu A existiert keine obere Grenze für den Gasblasendurchmesser außer der Reaktordurchmesser. Die Größe der Gasblasen steigt aufgrund von Koaleszens beim Aufsteigen in der Wirbelschicht an. Dabei steigen die Gasblasen schneller als das restliche Gas.

C: Diese Materialklasse wird durch starke Kohäsion zwischen den Partikeln charakterisiert. Die Kohäsion ist so stark, dass es dem durströmenden Gas nicht gelingt diese vollständig aufzubrechen. Die Ausbildung einer Wirbelschicht ist nur eingeschränkt möglich und es kommt zur Kanalbildung zwischen dem Festbett. Um eine Wirbelschicht mit Partikeln dieser Klasse zu ermöglichen, kann beispielsweise zusätzlich ein Rührer verwendet werden. Außerdem ist es möglich, diese Gruppe mit Partikeln der Gruppe B zu vermischen, wodurch die Kohäsion teilweise aufgebrochen wird und eine Wirbelschicht entsteht.

D: Gruppe D deckt sehr große und schwere Partickel ab ( $>500\mu\text{m}$ ). Für eine Fluidisierung sind sehr hohe Strömungsgeschwindigkeiten notwendig. Die Blasenbildung ist stark ausgeprägt. Im Gegensatz zu allen anderen Gruppen steigen die Gasblasen in diesem System langsamer auf als das restliche strömende Gas. Hierdurch kann Gas von unten in die Blase eintreten und oben wieder aus. Der Stoffaustausch zwischen Blase und Suspension verhält sich anders als für die Gruppen A und B.

### 2.3.4 Reh-Diagramm

Sowohl die Strömungsgeschwindigkeit als auch die Beschaffenheit und Eigenschaften des Wirbelgutes sind für das Ausbilden und den Zustand der Wirbelschicht verantwortlich. Werden beide Parameter in einem dimensionslosen Diagramm gegeneinander aufgetragen, wird ein Diagramm



erhalten, aus dem die unterschiedlichen Zustände ersichtlich sind. Dafür kann zum einen die Reynolds-Zahl gegen die Froude-Zahl aufgetragen werden und zum anderen die dimensionslose Geschwindigkeit gegen den dimensionslosen Partikeldurchmesser. Beide Varianten führen zu ähnlichen Diagrammen (Abbildung 12). Zur Beschreibung von Strömungen dient die Reynolds-Zahl ( $Re$ ), welche der Quotient aus Trägheitskräften zu Zähigkeitskräften ist:

$$Re = \frac{vd}{\nu} \quad (\text{Gl. 10})$$

- $v$  Strömungsgeschwindigkeit
- $d$  Charakteristische Länge (hier Reaktordurchmesser)
- $\nu$  Kinematische Viskosität

Die Froude-Zahl ( $Fr$ ) ist das Verhältnis von Trägheitskraft zu Scherkraft:

$$Fr = \frac{v}{\sqrt{gL}} \quad (\text{Gl. 11})$$

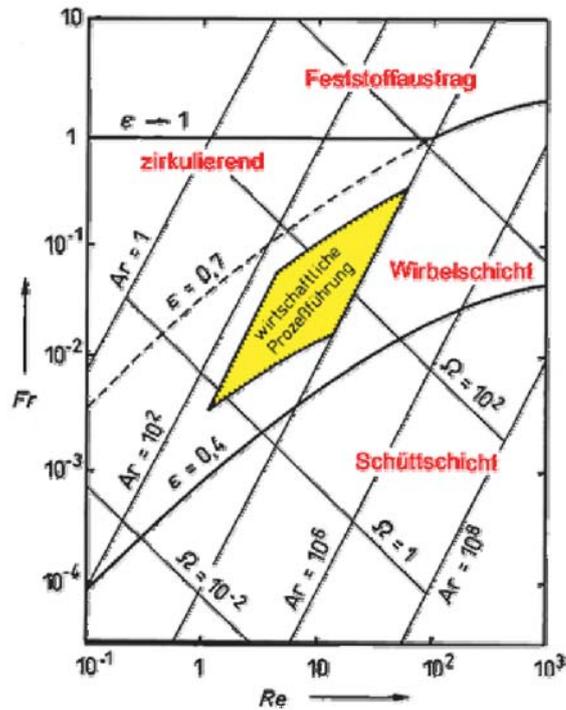
- $L$  Charakteristische Länge

Um den Partikeleigenschaften, wie Durchmesser und Dichte, in der charakteristischen Länge Rechnung zu tragen, wird in dem Reh Diagramm zur Auftragung eine modifizierte Froude-Zahl verwendet:

$$Fr = \frac{3}{4} \frac{v^2}{gd_p} \frac{\rho_g}{\rho_s - \rho_g} \quad (\text{Gl. 12})$$

- $d_p$  Durchschnittlicher Partikeldurchmesser

Wird die Froude-Zahl gegen die Reynold-Zahl aufgetragen wird das Reh-Diagramm erhalten, welches in Abbildung 11 gezeigt ist.



**Abbildung 11:** Reh-Diagramm, in dem die Froude- gegen die Reynolds-Zahl aufgetragen ist aufgetragen [83, 84].

Anstatt der Froud-Zahl und der Reynold-Zahl, kann ebenso der dimensionslose Partikeldurchmesser und die dimensionslose Geschwindigkeit gegeneinander aufgetragen werden. Allerdings ist bei dieser Variante darauf zu achten, dass der dimensionslose Partikeldurchmesser nicht wie die Froude-Zahl die Ordinate, sondern die Abzisse einnimmt. Und das Umgekehrte gilt für die dimensionslose Geschwindigkeit und die Reynold-Zahl. Der dimensionslose Partikeldurchmesser ist durch Gleichung 13 gegeben.

$$d_p^* = d_p \sqrt[3]{\frac{\rho_g(\rho_s - \rho_g)g}{\eta_g^2}} = Ar^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Gl. 13})$$

- $d_p^*$  Dimensionsloser Partikeldurchmesser
- $d_p$  Durchschnittlicher Partikeldurchmesser
- $Ar$  Archimedes-Zahl

Der dimensionslose Partikeldurchmesser ist gleichzeitig die dritte Wurzel der Archimedes-Zahl welche der Quotient aus Auftriebskraft und Reibungskraft ist. Die dimensionslose Geschwindigkeit ist durch Gleichung 16 gegeben.





## 2.4 Ausbeute, Umsatz und Selektivität

In vielen Diagrammen in Kapitel 4 und 5 wird der Umsatz des eingeleiteten Kohlenwasserstoffs sowie die Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten als auch der daraus resultierende Umsatz gezeigt. In diesem Abschnitt wird daher erläutert, mit welchen Gleichungen gerechnet wurde.

Der Umsatz der Komponente  $i$   $X_i$  wurde mittels Gleichung 17 ermittelt:

$$X_i = \frac{n_{i,0} - n_i}{n_{i,0}} \quad (\text{Gl. 15})$$

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

Die Ausbeute der Komponente  $k$  bezogen auf die Komponente  $i$   $Y_{k,i}$  wurde mit Gleichung 18 berechnet:

$$Y_{k,i} = \frac{n_k - n_{k,0}}{n_{i,0}} \frac{v_i}{v_k} \quad (\text{Gl. 16})$$

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

Aus der Ausbeute und dem Umsatz lässt sich die Selektivität der Komponente  $k$  bezogen auf die Komponente  $i$   $S_{k,i}$  berechnen:

$$S_{k,i} = \frac{Y_{k,i}}{X_i} \quad (\text{Gl. 17})$$

## 2.5 Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktor (TZFBR)

Grundsätzlich besteht ein TZFBR aus einem normalen Wirbelschichtreaktor, bei der zusätzlich ein vertikal beweglicher Einlass in der Wirbelschicht ist. Das Prinzip ist in Abbildung 1 skizziert. Die Idee hinter dem zusätzlichen Einlass in der Wirbelschicht besteht darin, dass die Wirbelschicht in zwei Zonen unterteilt wird und somit zwei Reaktionen simultan in einem Reaktor ermöglicht werden. Die permanente und starke Partikeldurchmischung in Wirbelschichten spielt dabei eine elementare Rolle. Es ist angedacht, dass in dem oberen Bereich der Wirbelschicht eine Reaktion stattfindet, bei welcher die Katalysatorpartikel deaktiviert werden. Um die reagierende Spezies ausschließlich im oberen Bereich der Wirbelschicht anzutreffen, ist der bewegliche Edukt-Einlass in der Wirbelschicht gedacht. Die im oberen Bereich durch die Reaktion deakti-

vierten Katalysatorpartikel gelangen aufgrund der Durchmischung in den unteren Bereich der Wirbelschicht. Hier haben die deaktivierten Katalysatorpartikel Kontakt mit dem Inert-/Trägergas und mit der regenerierenden Komponente, welche beide von unten in den Reaktor geleitet werden. Die deaktivierten Katalysatorpartikel werden in dem unteren Bereich mit der regenerierenden Komponente wieder reaktiviert und gelangen durch die Partikelbewegung erneut in den oberen Bereich der Wirbelschicht, wo sie sich wieder an der Reaktion beteiligen können. Dieses Reaktorkonzept ist sinnvoll, sofern die regenerierende Komponente mit dem oberhalb eingeleiteten Stoff unerwünschte Nebenreaktionen eingeht oder sich explosive Gemische der beiden Reaktanten bilden können. Weiterhin ist der TZFBR sinnvoll, sofern Katalysatorregeneration und Reaktion bei gleichzeitigem Einspeisen von Regenerant und Reaktant nicht stattfindet und die Reaktion durch Katalysatordeaktivierung zum Erliegen kommt.

Für letzteres ist die Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen in Festbettreaktoren ein hervorragendes Beispiel. Durch Verkokung des Katalysators wird dieser permanent deaktiviert, wodurch der Umsatz des Kohlenwasserstoffs stark abnimmt. Gleichzeitiges Einleiten von Sauerstoff führt lediglich zur Total- oder Partialoxidation des Kohlenwasserstoffs, ändert aber nichts an der Katalysatordeaktivierung. Wird diese Reaktion in einem TZFBR durchgeführt und der Kohlenwasserstoff im oberen Bereich der Wirbelschicht eingeleitet und Sauerstoff plus Trägergas von unten, kann die Reaktion im stationären Zustand mit hohen Umsätzen durchgeführt werden. Dies gelingt, da die Verkokungen, die im oberen Bereich während der Reaktion des Kohlenwasserstoffs auf dem Katalysator abgelagert werden, im unteren Bereich der Wirbelschicht von dem dort existenten Sauerstoff heruntergebrannt werden. Unter optimaler Reaktionsführung kommen Kohlenwasserstoff und Sauerstoff nicht in Kontakt. Es bilden sich somit zwei Zonen in der Wirbelschicht. Im unteren Bereich bildet sich eine Regenerationszone aus und im oberen Bereich eine Reaktionszone [12, 15, 85].

Das Prinzip kann auch für die oxidative Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen verwendet werden, sofern der verwendete Katalysator die Reaktion mit Gittersauerstoff katalysiert (Kapitel 2.2). In diesem Fall wird die Regenerationszone dazu verwendet, den reduzierten Katalysator zu reoxidieren und verbrauchten Gittersauerstoff aufzufüllen. In der Reaktionszone findet die oxidative Dehydrierung mit dem Gittersauerstoff des Katalysators statt. Würden Kohlenwasserstoff und Sauerstoff nebeneinander vorliegen, würde überwiegend Totaloxidation (Gleichung 18) oder Partialoxidation (Gleichung 19) vorherrschen. Auch bei der oxidativen Dehydrierung werden, unter optimierten Reaktionsbedingungen, zwei unterschiedliche Zonen in der Wirbelschicht gebildet [6-8, 74, 86]. Da bei der oxidativen Dehydrierung deutlich höhere Sauerstoffanteile zur Regeneration des Katalysators benötigt werden als bei der Dehydrierung, dient der TZFBR zusätzlich zur Vermeidung explosionsfähiger Gemische.



## 2.6 Charakterisierungsmethoden

### 2.6.1 BET (Brunauer-Emmet-Teller)

Mittels BET-Messungen lässt sich die spezifische Oberfläche eines Feststoffs ermitteln. Die Methode ist nach den Pionieren Brunauer, Emmet und Teller benannt. Das Messprinzip basiert auf der Physisorption von Gasmolekülen auf Oberflächen. Die zu messende Probe wird unter Vakuum erhitzt, um alle adsorbierten Gasmoleküle auf der Oberfläche zu entfernen. Anschließend wird die Probe mit flüssigem Stickstoff auf  $-196 \text{ °C}$  herunter gekühlt. Als Nächstes wird die gekühlte Probe einem Inertgas, zumeist Stickstoff, ausgesetzt. Nun adsorbiert der Stickstoff auf der Oberfläche der Probe. Über Variation des Drucks wird eine Adsorptions-Desorptions-Isotherme gemessen. Das Messprinzip berücksichtigt, dass mehrere Schichten auf der Oberfläche adsorbieren. Die adsorbierte und desorbierte Gasmenge ist proportional zur spezifischen Oberfläche und kann mittels der Isotherme ermittelt werden. Das verwendete Gerät war ein Belsorb-mini 2 der Rubotherm GmbH.

### 2.6.2 AAS (Atomadsorptionsspektroskopie)

Mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie kann der Massenanteil eines bestimmten Elements in der Probe bestimmt werden. Die Grundlage der AAS ist die Tatsache, dass Elektronen mittels Photonen in höhere Energieniveaus angeregt werden können. Der Energieunterschied zwischen Grundzustand und angeregten Zuständen ist charakteristisch für jedes Element. Durch das Messen der Intensität der Absorption für ein bestimmtes Element kann die Konzentration des Elements bestimmt werden. Zur Kalibrierung werden mehrere Maßlösungen des Elements hergestellt und ebenfalls gemessen. Um eine AAS-Messung durchzuführen, muss die Probe gelöst werden. Die Lösung wird mittels einer Flamme in die Gasphase überführt, in welcher auch die Messung stattfindet.

### 2.6.3 XRD (X-Ray Diffraction)

Bei XRD-Messungen werden Kristallstrukturen ermittelt. Die Messung erfolgt über die Beugung von Röntgenstrahlen an Atomkernen. Die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung entspricht dabei ungefähr den Atomabständen in Festkörpern, welche im Bereich weniger Angström ( $10^{-10} \text{ m}$ ) liegen. Die Röntgenstrahlung wird sowohl an der oberen Atomschicht des Kristalls ge-



beugt als auch an der darunter liegenden. Dadurch entsteht ein Gangunterschied zwischen beiden Wellen, wodurch es zu Interferenzen kommt. In Abhängigkeit des Atomabstands und dem einfallenden Winkel der Röntgenstrahlung kommt es zu positiver oder negativer Interferenz. Eine geordnete Struktur besitzt daher ein charakteristisches Interferenzmuster. Mithilfe der Bragg-Gleichung (Gleichung 20) kann die Kristallstruktur berechnet werden.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Gl. 20})$$

- $\lambda$  Wellenlänge
- $d$  Gitterabstand
- $\theta$  Einstrahlwinkel zur Kristalloberfläche
- $n$  Grad des untersuchten Interferenzmaximums

Für die Röntgendiffraktogramme wurde ein Gerät der Firma PANalytikal verwendet. Gemessen wurde mit monochromatischer Kupfer  $K_{\alpha}$ -Strahlung im Bereich  $2\theta = 20^{\circ} - 80^{\circ}$ .

#### 2.6.4 Raman-Spektroskopie

Die Grundlage der Raman-Spektroskopie ist die inelastische Streuung von Licht an Atomen, Molekülen oder Kristallgittern. Während der Wechselwirkung zwischen einem Photon und einem Kristallgitter kann es mit einer geringen Wahrscheinlichkeit zum Übertragen von Energie kommen, bei der sich die Schwingungsenergie im Kristallgitter ändert. Es ist sowohl möglich, dass das Photon Energie auf das Kristallgitter überträgt, als auch, dass das Photon Energie von dem Kristallgitter aufnimmt. Somit wird die Energie des einfallenden Lichtes verändert. Gibt das Photon Energie ab, wird von Stokes-Streuung gesprochen und im umgekehrten Fall von Anti-Stokes-Streuung. Die Energiedifferenzen zwischen verschiedenen Energieniveaus in der Gitterschwingung sind stoffspezifisch. Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich um ein „Renishaw inVia Reflex“ Spektrometer. Alle Proben wurden mit einem Nd:YAG Laser (100 mW, 532 nm) gemessen. Die Mikroskopaufnahmen erfolgten mit einem „Research Grade Leica DM2500“.

## 3 Experimentelles

In diesem Kapitel werden die experimentellen Methoden beschrieben. Hierzu gehören die Katalysatorsynthesen als auch die verwendete Versuchsanlage mit Analytik. Zudem wird das Vorgehen vor und während der Messungen beschrieben.

### 3.1 Katalysatorsynthese

Mehrere Katalysatoren wurden im Rahmen dieser Arbeit hergestellt. Zur Synthese wurde in fast allen Fällen auf die Trockenimprägnierung zurückgegriffen. Die einzige Ausnahme war der  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -Katalysator, welcher mittels Kofällung dargestellt wurde.

Trocken-Imprägnierung:

Bei dieser Methode wird der Präkursor des aktiven Metalls in einer Flüssigkeit gelöst und anschließend auf den Support aufgebracht. 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.

#### 3.1.1 Synthese: Pt-Sn-MgO

Zur Bestimmung des Porenvolumens wurden jeweils 0,50 g Trägermaterial eingewogen. Anschließend wurde das Trägermaterial tropfenweise mit destilliertem Wasser benetzt und vermengt. Kurz vor dem Einsetzen von Verschlämzung wurde aufgehört und die zugegebene Wassermenge gewogen. Zur Imprägnierung mit Zinn wurden 0,19 g (0,83 mMol, 0,35 Gew.-% Zinn für 30 g MgO) eingewogen und in 1 ml verd. HCL (1N) gelöst. Anschließend wurde die Lösung mit dest. Wasser auf insgesamt 14,50 g Lösung aufgefüllt. Danach wurde die Zinnlösung tropfenweise unter mehrmaligem Vermengen auf das  $\text{MgO}_4$  aufgetragen. Anschließend wurde das Sn-MgO 12 h bei 120 °C getrocknet. Eine erneute Bestimmung des Porenvolumens im Fall von Sn-MgO wurde durchgeführt. Für die Imprägnierung mit Platin wurden 3,00 g (0,35 Gew.-% Pt für 30,00 g Sn-MgO) Hexachlordiplatinsäure (8 Gew.-% in Wasser) mit dest. Wasser auf 14,50 g Lö-

sung verdünnt. Das erhaltene Pt-Sn-MgO wurde anschließend erneut 12 h bei 120 °C getrocknet und schließlich 6 h bei 600 °C kalziniert.

### 3.1.2 Synthese: V-MgO

Chemikalie	Hersteller
Magnesiumnitrat hexahydrat $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 256,43 g/mol	Sigma- Aldrich
Ammoniummethavanadat ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) 116,98 g/mol	Sigma- Aldrich
Oxalsäure Dihydrat ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ )* $2\text{H}_2\text{O}$ 127,07 g/mol	Sigma- Aldrich

**Tabelle 2:** Verwendete Chemikalien für V-MgO Katalysator.

Support:

Der Support wurde ähnlich wie durch Soler et al. [8] beschrieben dargestellt. 350 g (1,36 Mol) Magnesiumnitrat hexahydrat wurden in 1 L destilliertem Wasser gelöst. Anschließend wurde die Lösung auf 50 °C erhitzt. Unter Zugabe von 10 %iger Ammoniaklösung wurde ein pH-Wert von 9 eingestellt. Der erhaltene feine weiße Niederschlag wurde über Nacht stehen gelassen und anschließend abgefiltert. Daraufhin wurde die so erhaltene, farblose Masse 24 h bei 120 °C getrocknet. Im letzten Schritt wurde der nun harte weiße Feststoff bei 700 °C 8 h kalziniert. Nach dem Kalzinieren wurden 39,40 g Feststoff erhalten.

Imprägnierung:

Für die Imprägnierung mit Vanadium wurde ebenfalls die in 3.1.1 beschriebene Incipient Wetness Imprägnierung verwendet. Die benötigte Wassermenge wurde wie in 3.1.1 beschrieben experimentell ermittelt. Zu den für die 39,00 g MgO benötigten 16,40 ml destilliertem Wasser wurden 7,10 g (0,06 Mol) Ammoniummethavanadat gegeben. Die Suspension wurde auf 80 °C erhitzt und solange mit Oxalsäuredihydrat versetzt, bis eine tief blaue Lösung entstanden ist. Anschließend wurde das MgO langsam unter kontinuierlichem Vermengen mit der Vanadium-Lösung versetzt. Daraufhin wurde der Katalysator 24 h bei 120 °C getrocknet. Der so erhaltene harte Feststoff wurde im letzten Schritt bei 700 °C 8 h kalziniert.

Für die gewünschte Partikelgröße von 160-250  $\mu\text{m}$  wurde der Katalysator zerkleinert und gesiebt.

Charakterisierung:

Das Röntgendiffraktogramm des fertigen Katalysators lässt keine Rückschlüsse auf die Vanadiumspezies zu. Lediglich MgO ist deutlich zu erkennen, daher wird das Diffraktogramm hier nicht gezeigt. Der Vanadiumanteil liegt bei 13,80 Gew.-%  $V_2O_5$ . In Tabelle 3 kann die spezifische Oberfläche vor und nach ca. 100 h Reaktion eingesehen werden.

Material	Spezifische Oberfläche ( $m^2/g$ )
V-MgO (unbenutzt)	68,30
V-MgO (nach 100 h)	37,60

**Tabelle 3:** Spezifische Oberflächen des V-MgO Katalysators unbenutzt und nach 100 h Reaktion.

### 3.1.3 Synthese: Mo-V-MgO

Support

Das für die Imprägnierung benötigte MgO wurde von Lanxess bereits auf die benötigte Partikelgröße von 160-250  $\mu m$  gebracht und musste nur imprägniert werden. Zwei verschiedene Muster MgO standen hierfür zu Verfügung. XLAC00264/1, ein weiches MgO und XLAC00264/2 ein hartes MgO. Um die benötigte Partikelgröße zu erhalten wurde das MgO von Lanxess mit 5 Gew.-% Graphit in Pellets gepresst und anschließend zerkleinert und gesiebt.

Imprägnierung

Für die Imprägnierung wurde ebenfalls die Incipient Wetness Imprägnierung, wie in den Kapiteln 3.1.2 bereits ausführlich beschrieben, verwendet. Allerdings wurden sowohl Mo als auch V in einem Schritt auf den Support aufgebracht. Für 50 g MgO wurden 1,928 g  $NH_4VO_3$  (0,0165 Mol, 3Gew.-%  $V_2O_5$ ) und 6,842 g  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  (0,0055 Mol) abgewogen und in 29 ml destilliertes Wasser gegeben. Um das Ammoniummethavanadat vollständig zu lösen, wurde wie in 3.3.2 verfahren. Für beide Magnesiumoxide (XLAC00264/1, XLAC00264/2) wurden zwei Katalysatoren hergestellt. Einer von jedem Oxid wurde jeweils bei 640 °C und der andere bei 720 °C kalziniert. Die Katalysatoren, welche bei 640 °C kalziniert wurden, waren grau und jene, welche bei 720 °C kalziniert wurden, gelb.

Charakterisierung

Im weiteren Verlauf werden lediglich die beiden bei unterschiedlichen Temperaturen kalzinierten Katalysatoren des harten MgO XLAC00264/2 erläutert. Der Austrag aus der Wirbelschicht war im Fall des weichen MgO XLAC00264/1 sehr hoch, weshalb eine Verwendung in einer Wirbelschicht nicht sinnvoll war. Zudem unterscheiden sich die Katalysatoren in ihrer Reaktivität kaum.

In Tabelle 4 können die spezifischen Oberflächen eingesehen werden. Größte Auffälligkeit ist der Unterschied zwischen den Katalysatoren, welche bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert wurden. Niedrigere Temperaturen während des Kalzinierens führen zu deutlich erhöhter spezifischer Oberfläche. Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei 640 °C nicht das gesamte Graphit vom Katalysator gebrannt wurde und die Oberfläche hierdurch vergrößert wird. Dafür spricht auch die graue Farbe.

Material	Spezifische Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)
Mo-V-MgO 640 °C	71,40
Mo-V-MgO 640 °C (nach 100 h)	48,00
Mo-V-MgO 720 °C	39,60
Mo-V-MgO 720 °C (nach 100 h)	35,40

**Tabelle 4:** Spezifische Oberflächen des Mo-V-MgO Katalysators, kalziniert bei zwei unterschiedlichen Temperaturen. Frisch und nach 100 h Reaktion.

Eine AAS-Analyse des Katalysators ergab ein Vanadiumgehalt von 1,70 Gew.% Vanadium und 7,00 Gew.% Mo.

### 3.1.4 Synthese: $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>

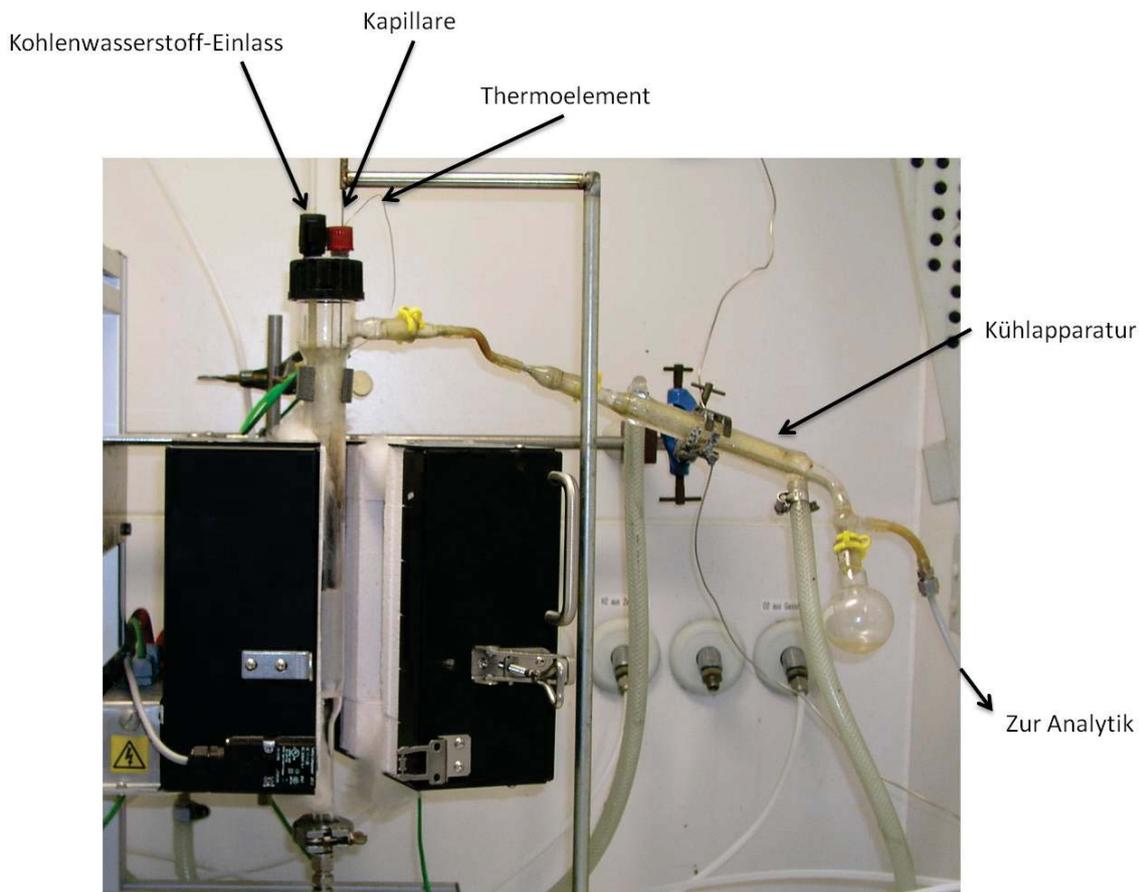
Der  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> Katalysator wurde wie in [40] beschrieben dargestellt. 30 g (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> wurden in 100 ml Wasser gelöst und 164,85 g Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in 200 ml 4 molarer Salpetersäure. Anschließend wurde die Bismutnitratlösung tropfenweise in die Ammoniummolybdatlösung unter permanenten Rühren gegeben. Mit konzentriertem Ammoniak wurde ein pH-Wert von 3 während der gesamten Synthese eingestellt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert und mit 300 ml destilliertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Niederschlag 6 h bei 470 °C kalziniert. Zuletzt wurde das erhaltene  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> mit einer Presse in Pellets gepresst und anschließend zerkleinert und auf eine Partikelgröße von 160-250  $\mu$ m gesiebt.

### 3.1.5 Synthese sonstiger Katalysatoren

Weiterhin wurde eine Vielzahl von Katalysatoren auf Aluminiumbasis von Lanxess hergestellt und im TZFBR getestet. Darüber hinaus wurde noch ein Mo-MgO-TiO<sub>2</sub> Katalysator mit 22 Gew. % Molybdän hergestellt. Der Support wurde von Lanxess gestellt (XLAC00253) und am KIT mit Molybdän imprägniert.

### 3.2 Die Versuchsanlage

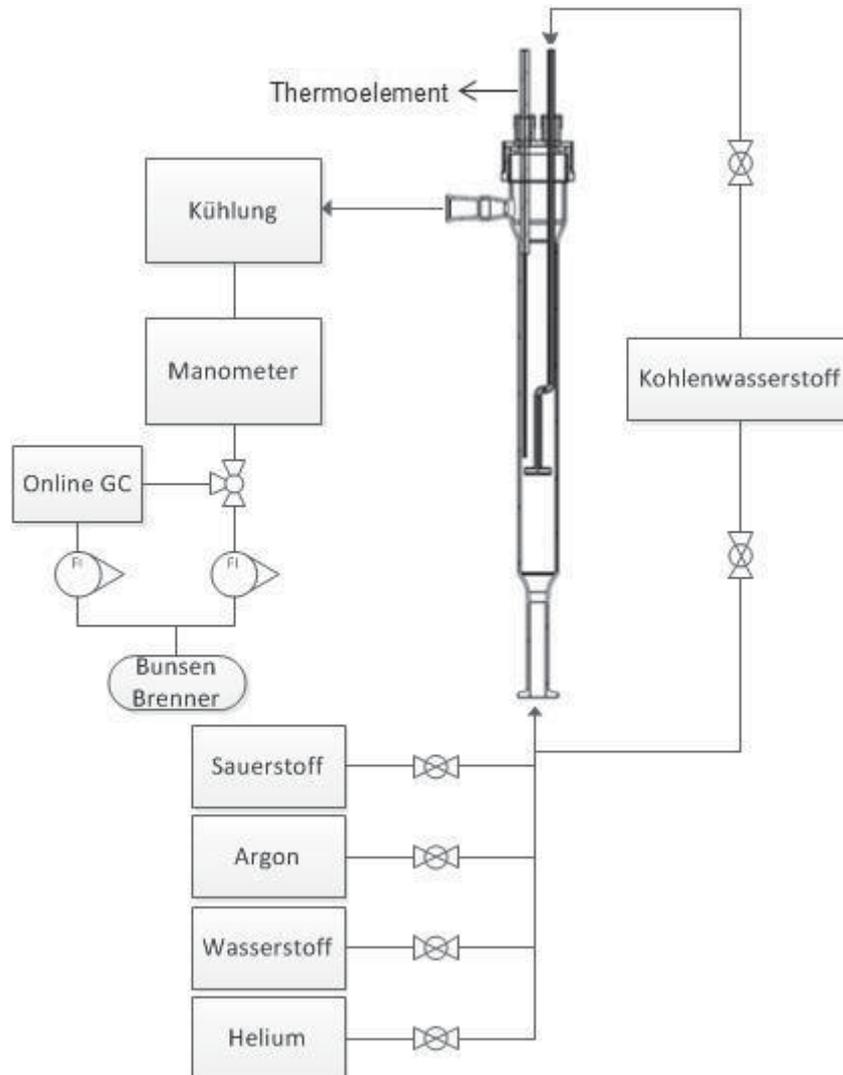
Der Aufbau und die Charakterisierung der Versuchsanlage ist bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit erfolgt [13]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Reaktor etwas modifiziert. Der größte Unterschied im Vergleich zu dem experimentellen Aufbau aus [13] besteht in der Installation eines beweglichen Kapillarsystems zur Probenentnahme in der Wirbelschicht.



**Abbildung 13:** Foto der verwendeten Versuchsanlage.

Abbildung 13 zeigt ein Foto der verwendeten Versuchsanlage. Der Reaktor mit Ofen, Kühlapparatur und Gasversorgung ist in einem Abzug aufgebaut, da 1,3-Butadien und n-Butene krebserregend sind. Die gesamte Anlage erstreckt sich über drei Abzüge. In einem zweiten steht die Analytik und die Reaktionsgase werden in einem dritten Abzug verbrannt. Ein kompaktes Flusschema der Anlage ist in Abbildung 14 gezeigt. Alle Gase können sowohl vom Boden in den Reaktor eingeleitet werden als auch über den vertikal bewegbaren Einlass in dem Reaktor. Die zu Verfügung stehenden Gase sind Sauerstoff, Argon, Wasserstoff, Helium und die Kohlenwasserstoffe. Durch Wechseln der Gasflasche können n-Butan, ein Gemisch aus trans- und 1-Buten und ein C4-Raffinat 2 als Kohlenwasserstoffquelle verwendet werden. Die Dosierung erfolgt dabei durch Mass Flow Controller der Firma MKS. Da alle Rohrleitungen vor dem Reaktor verbunden sind

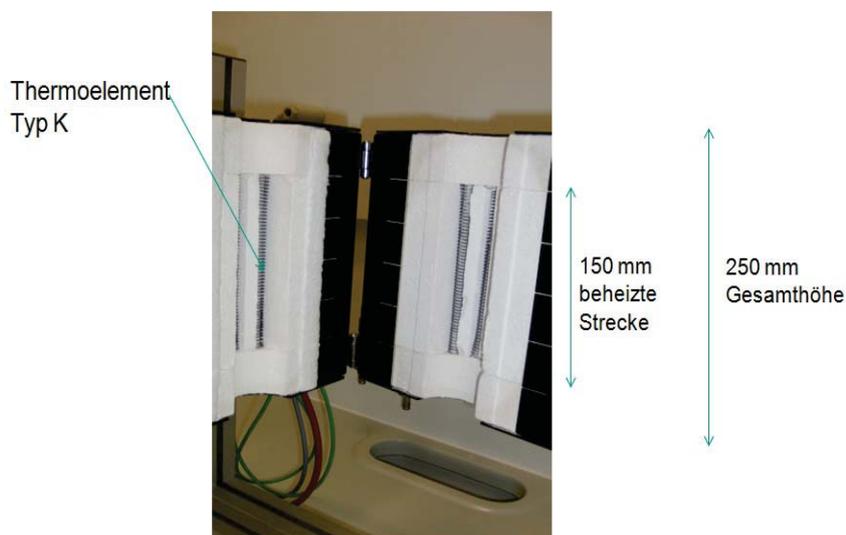
und lediglich durch Ventile getrennt werden, ist es auch möglich, den Reaktor als normalen Wirbelschichtreaktor zu verwenden. Aufgrund des hervorragenden Wärmetransports in einer Wirbelschicht ist das Vorheizen der Gase nicht notwendig.



**Abbildung 14:** Flussschema der verwendeten Anlage.

Zur Erzeugung der benötigten Reaktionstemperatur befindet sich die Wirbelschicht und der in Abbildung 14 gezeigte Bereich des Reaktors in einem elektrischen Ofen der Firma HTM Reetz. Zur Überwachung und Regulierung der Temperatur befindet sich ein Thermoelement, welches direkt mit der Steuereinheit des Ofens verbunden ist, in der Wirbelschicht. Zudem verfügt der Ofen über ein Thermoelement hinter der Heizwendel, was in Abbildung 15 eingezeichnet ist. Mittels einer Steuereinheit des Typs OMRON E5CN-H reguliert der Ofen automatisch die gewünschte Temperatur in der Wirbelschicht. Insgesamt werden 15 cm des Reaktors beheizt.

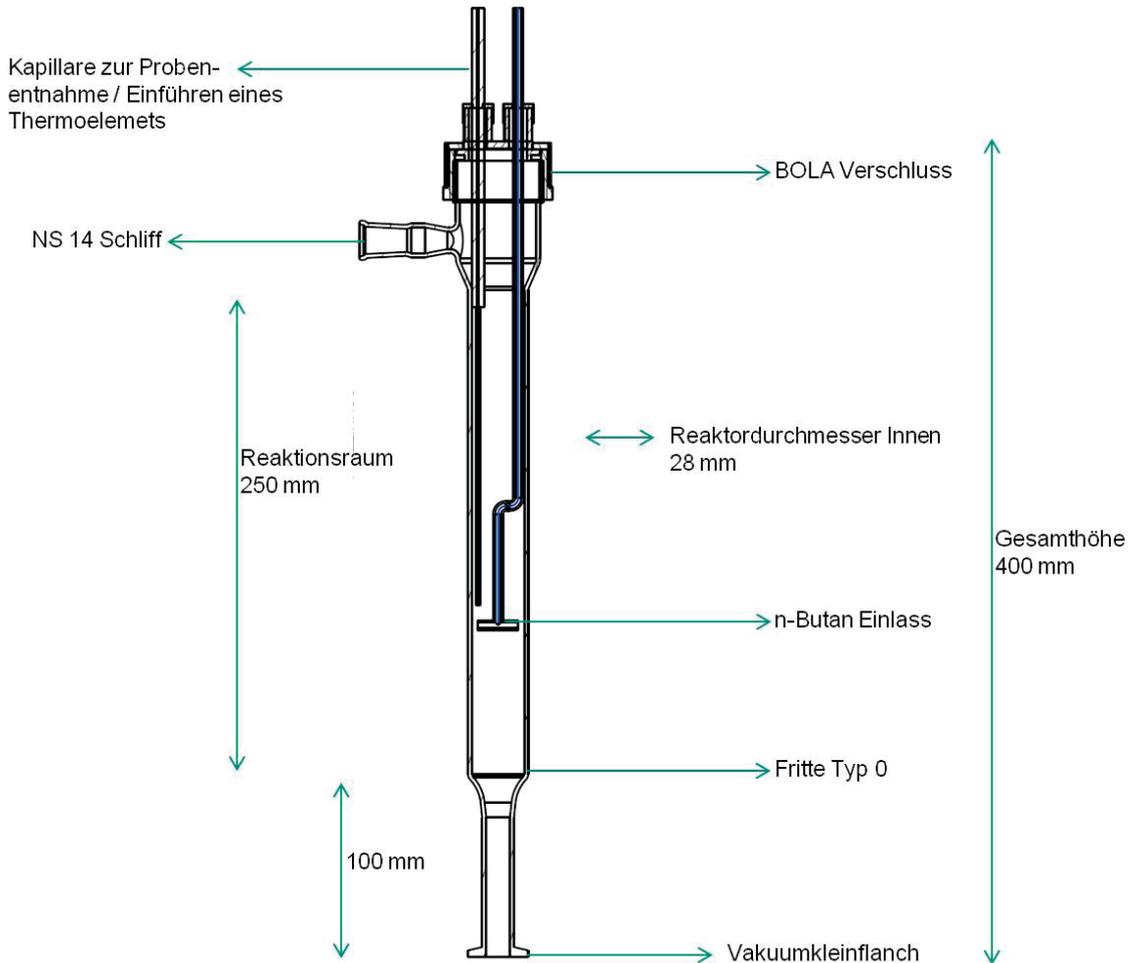
Nachdem Verlassen des Reaktors durchströmt das Gas einen Filter aus Quarzglaswolle und im Anschluss wird das Reaktionsgemisch mit einer Kühlapparatur auf 7 °C abgekühlt um mögliche Polymerisation der Reaktionsprodukte zu vermeiden und um Wasser aus zu kondensieren. Hinter der Kühlapparatur ist ein Manometer installiert, welches mit einer Sicherheitsschaltung versehen ist. Sobald der Druck im Reaktor über 1 Bar Überdruck ansteigt, wird die gesamte Anlage abgeschaltet. Kurz hinter dem Manometer werden ca. 5 ml/min über ein Ventil zu einer online GC geleitet, mit welcher das Reaktionsgemisch analysiert wird (Kapitel 3.2.3). Im Anschluss wird sowohl der Gasfluss durch die Analytik als auch der Gasfluss des Hauptstroms mit zwei Rotametern gemessen. Im letzten Schritt wird das Produktgemisch in eine Bunsenbrennerflamme geleitet und verbrannt.



**Abbildung 15:** Ofen der Firma HTM Reetz GmbH.

### 3.2.1 Aufbau des Reaktors

Eine Skizze des für alle Messungen verwendeten Reaktors ist in Abbildung 16 schematisch abgebildet. Bei dem Reaktor handelt es sich um eine Spezialanfertigung der QCS-Quarzglas GmbH.



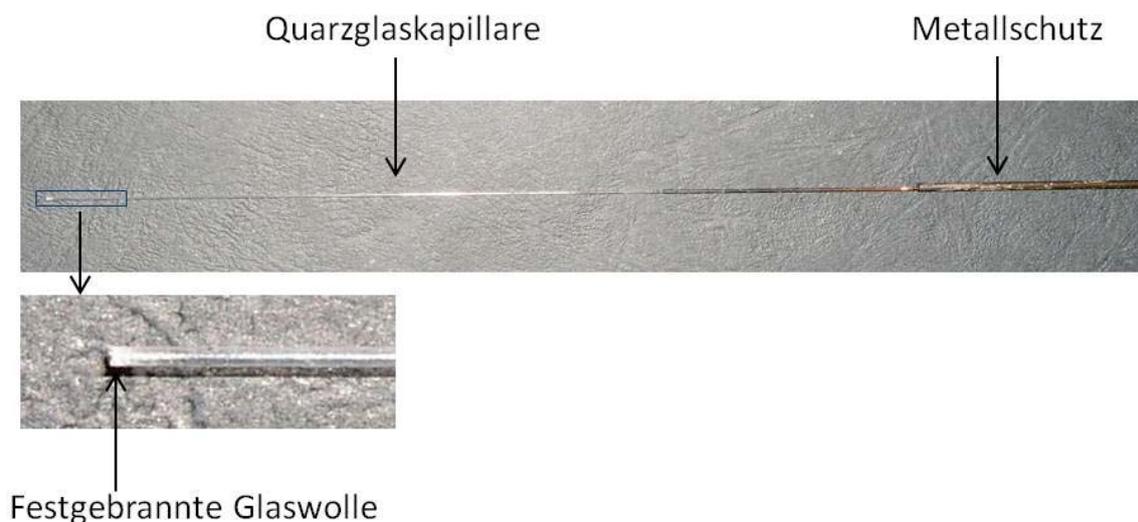
**Abbildung 16:** Technische Zeichnung des Reaktors [13].

Am unteren Ende des Reaktors befindet sich ein Vakuumkleinflansch über welchen der Reaktor an die Gasversorgung angeschlossen wird. 10 cm oberhalb des Flansches befindet sich eine Fritte vom Typ 0 mit einem Porendurchmesser von 160-250  $\mu\text{m}$ . Über der Fritte besitzt der Reaktor einen 25 cm hohen Abschnitt mit einem inneren Durchmesser von 2,8 cm. Der obere Teil des Reaktors wird mit einem Drehverschluss der Firma BOLA aus PTFE verschlossen, welcher über zwei Eingänge verfügt. Einer der Eingänge dient zum Einführen des vertikal beweglichen Kohlenwasserstoffeinlasses. Durch den anderen Eingang können gleichzeitig ein Thermoelement und eine Kapillare zur Probenentnahme eingeführt werden. Alle von oben eingeführten Elemente können von direkt über der Fritte bis 15 cm über der Fritte in vertikaler Richtung bewegt werden. Der

Produktstrom verlässt den Reaktor an einer seitlich angebrachten Öffnung, welche mit einem NS 14 Schliff versehen ist.

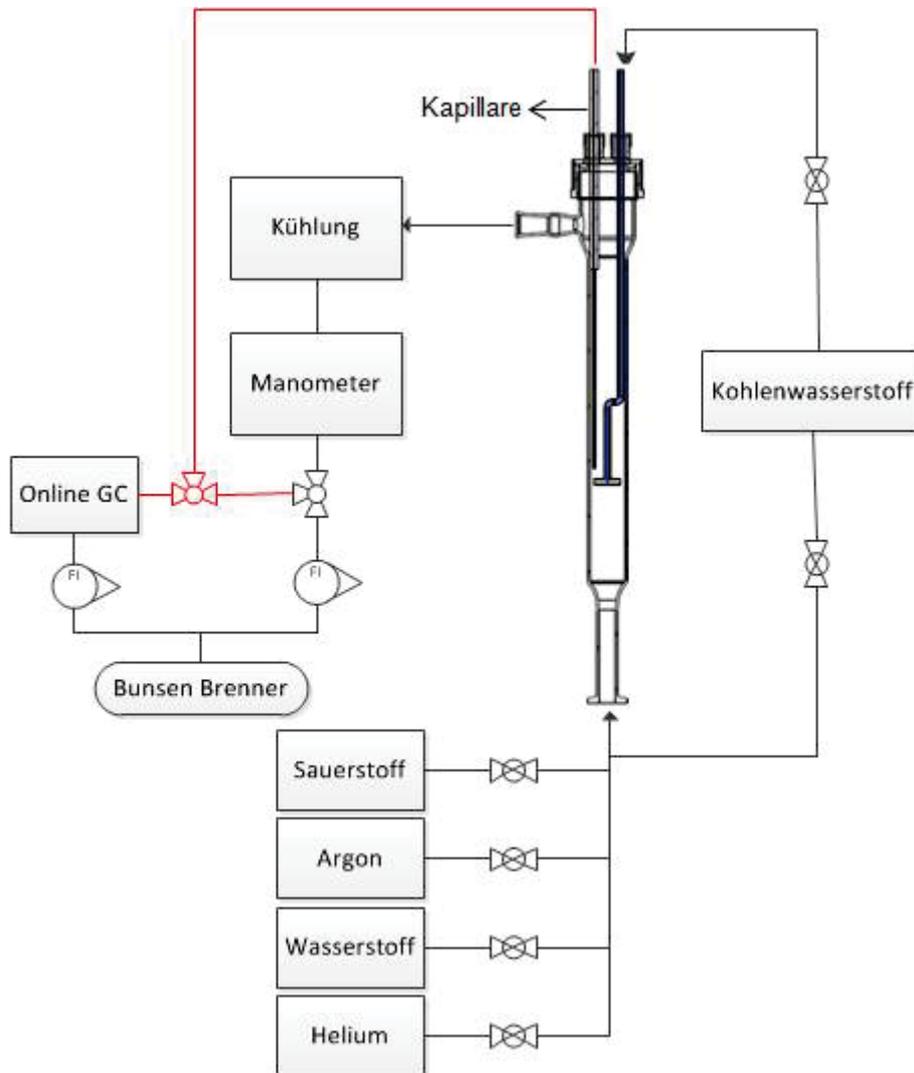
### 3.2.2 Aufbau der Kapillare

Die vertikal bewegliche Kapillare wird ebenso wie das Thermoelement durch eine Membran von oben in den Reaktor eingeführt (Abbildung 16). Somit bleibt die Kapillare beweglich und der Reaktor ist trotzdem luftdicht abgeschlossen. Die vertikale Bewegung erfolgt manuell. Die Kapillare besteht aus Quarzglas und besitzt einen inneren Durchmesser von 531  $\mu\text{m}$ . Der äußere Durchmesser beträgt 666  $\mu\text{m}$ . Die Kapillare ist 40 cm lang, um auch Gasproben auf Frittenhöhe entnehmen zu können. Da die Kapillare im Reaktor frei hängt ist die dünne Quarzglaskapillare alleine zu instabil. Daher befindet sich die Quarzglaskapillare bis 10 cm vor der Öffnung in einem Stahlrohr mit einem inneren Durchmesser von 5 mm, wodurch sie stabilisiert und leichter beweglich wird. Da Wirbelschichthöhen von 9,5 cm nicht überschritten werden, hat das Stahlrohr keinen Kontakt mit dem Wirbelbett und befindet sich außerhalb der Heizzone des Ofens. So wird Korrosion und katalytische Aktivität des Stahls ausgeschlossen. Die Quarzglaskapillare ist mit dem Stahlrohr so verklebt, dass ausschließlich Gas durch die Quarzglaskapillare fließen kann. Aufgrund des Stahlrohres kann die gesamte Kapillarkonstruktion mit einer normalen Swedgelockverschraubung an die Rohrleitung, welche direkt zur GC-Loop führt, angeschlossen werden. Die Öffnung der Kapillare ist mit 531  $\mu\text{m}$  größer als der verwendete Partikeldurchmesser von 160-250  $\mu\text{m}$ . Durch die Bewegung der Partikel verstopft die Kapillare sofort in der Wirbelschicht. Um das Eindringen von Partikeln zu verhindern, sind die ca. ersten 0,3 mm der Kapillare ab der Öffnung mit Quarzglaswolle gefüllt.



**Abbildung 17:** Oben: Unterer Teil der Kapillare. Unten: Mit Glaswolle vor Partikeln geschützter Eingang der Kapillare.

Zur Fixierung der Quarzglaswolle wurde die Öffnung nach dem Einführen der Quarzglaswolle 30 s im Bunsenbrenner erhitzt. Die angeschmolzene Quarzglaswolle fungiert somit wie eine Fritte. Sobald ein geringer Überdruck von 0,1 Bar angelegt wurde, fließen konstant 5 ml/min durch die Kapillare direkt zur GC. Eine Pumpe zur Probenentnahme ist daher nicht notwendig. Das Flussschema im Fall von Kapillarmessungen ist in Abbildung 18 gezeigt.



**Abbildung 18:** Flussschema der Anlage im Fall von Kapillarmessungen. Veränderungen zu Abbildung 14 sind rot markiert.

Durch ein Dreiwegeventil kann gewählt werden, ob der GC von dem Hauptstrom Proben entnimmt oder von der Kapillare. Während der Messung der vertikalen Konzentrationsprofile kann somit überprüft werden, ob der Reaktor noch im stationären Zustand ist.

### 3.2.3 Die verwendete Analytik

Zur Analyse des Produktgemisches wird eine von der S&H Analytik GmbH modifizierte Trace GC 1300 von Thermo Fisher Scientific verwendet. Das Produktspektrum der Dehydrierung als auch der oxidativen Dehydrierung ist, bis auf die Konzentrationen der einzelnen Spezies gleich. Das Reaktionsgas enthält: n-Butan, 1-Buten, cis-Buten, trans-Buten, iso-Buten, 1,3-Butadien, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Methan, Ethan, Ethylen, Propan, Propylen und in vernachlässigbar geringen Mengen partial oxidierte Kohlenwasserstoffe.

Zur Auftrennung und Detektion aller genannten Gase verwendet die GC zwei getrennte Kanäle.

Kanal 1:

Das Kernstück dieses Kanals ist eine 2 m lange Molsiebsäule des Typs A5, welche die Analyten H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> auftrennt. Die Säule ist ebenfalls in der Lage Stickstoff aufzutrennen, wodurch kontrolliert werden konnte, ob die Anlage luftdicht abgeschlossen ist, da kein Stickstoff in dem Reaktionsgas enthalten ist. Zur quantitativen Analyse der einzelnen Gase ist die Säule an einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) angeschlossen. Die Detektionsgrenzen der einzelnen Analyten ist in Tabelle 5 gezeigt. Die Detektierbarkeit basiert auf dem Unterschied der Wärmeleitfähigkeit gegenüber dem Trägergas der Säule. Als Trägergas wird Helium verwendet. Deshalb ist die Detektion von Wasserstoff am unsensibelsten, da sich die Wärmeleitfähigkeit von Helium und Wasserstoff kaum unterscheiden. Eine gleichzeitige Detektion von Argon und Sauerstoff ist mit Helium als Trägergas der Säule bei höheren Konzentrationen nicht möglich, da die Retentionszeiten sehr nahe bei einander liegen. Methan ist der einzige Kohlenwasserstoff, welcher mittels Kanal 1 detektiert werden kann. Die Detektion von Kohlenwasserstoffen ist mit einem WLD deutlich schlechter verglichen mit einem Flammenionisationsdetektor (FID). Deshalb werden die Werte von Kanal 2 verwendet.

Kanal 2:

Dieser Kanal ist für die Auftrennung und quantitativen Bestimmung aller unpolaren Kohlenwasserstoffe bis zu einer Kettenlänge von 6 geeignet. Allerdings enthält das zu analysierende Produktgemisch trotz der Kühlapparatur noch geringe Mengen Wasser und zusätzlich in Spuren stark polare Kohlenwasserstoffe. Diese würden die zur Auftrennung verwendete 50 m lange, gepackte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule durch zu starke Adsorption verschmutzen und würden sich nur bei sehr hohen Temperaturen entfernen lassen. Daher wird die Probe zuerst durch eine 1 m lange, hoch polare Säule des Typs HayesepQ geleitet, mit welcher Wasser und polare Kohlenwasserstoffe abgetrennt werden. Nachdem die Probe die HayesepQ Säule passiert hat, wird diese direkt gespült, um Wasser und/oder polare Kohlenwasserstoffe direkt wieder von der Säule zu entfernen. Im Anschluss er-

folgt die Auftrennung mithilfe der gepackten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule. Zur quantitativen Detektion wird nach der Säule ein Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet. Dieser Detektortyp ist gegenüber Kohlenwasserstoffen sehr sensitiv, weshalb auch wenige ppm detektiert werden können (Tabelle 5). Bei gepackten Säulen muss berücksichtigt werden, dass diese geringere Kapazitäten als andere Säulentypen besitzen. Bei gepackten Säulen bildet sich kein Gelfilm aus, in dem sich die Gase lösen können. Im Fall von Kohlenwasserstoffkonzentrationen  $>30$  Vol-% muss die Probe verdünnt werden, um einer Übersättigung vorzubeugen.

	<b>Detektor</b>	<b>Kanal</b>	<b>Untere Detektionsgrenze (ppm)</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	WLD	1	1000
<b>O<sub>2</sub></b>	WLD	1	20
<b>CO</b>	WLD	1	20
<b>CO<sub>2</sub></b>	WLD	1	20
<b>C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub></b>	FID	2	$>5$
<b>CH<sub>4</sub></b>	WLD/FID	1/2	$>5$

**Tabelle 5:** Übersicht über die Detektionsgrenzen und welcher Analyt mittels welchem Kanal gemessen wird.

Geringe Mengen des Produktstroms durchströmen permanent die Sample Loops der GC, weshalb diese jederzeit ohne weitere Vorbereitungen eine Probe nehmen kann. Ein Analyse-Zyklus dauert mit Abkühlen ca. 17 min.

### 3.3 Durchführung der Messungen

In diesem Kapitel wird das Vorgehen während den Messungen erläutert. Die untersuchten Bereiche jedes Katalysators kann auch in Tabelle 9 am Ende dieses Kapitels eingesehen werden.

#### 3.3.1 Katalysatorvorbereitung Pt-Katalysatoren

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:H<sub>2</sub> 10:1). Anschließend wurde n-Butan bei  $530$  °C 30 Minuten im Reaktor umgesetzt (Ar:C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 10:1). Zuletzt wurde der Katalysator bei  $540$  °C mit Sauerstoff 30 Minuten reoxidiert (Ar:O<sub>2</sub> 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. Die Zyklen wurden durchgeführt, um einen

stabilen und gealterten Katalysator zu gewährleisten [12]. Bei Pt-basierten Katalysatoren kann es zur Sinterung kommen, insbesondere bei sehr kleinen Pt-Partikeln auf der Oberfläche. Die Reaktivität des Pt ist oft von der Partikelgröße abhängig. Um die ersten Messungen nicht durch diesen eventuellen Effekt zu überlagern, waren die Zyklen notwendig. Nach jeder Messung mit dem Katalysator wurde dieser, wie oben beschrieben, erst oxidiert und anschließend reduziert.

### 3.3.2 Messungen im TZFBR-Modus Pt-Katalysatoren mit n-Butan

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 8,25 % (0,0413 SLPM) n-Butan und 2,75 % (0,0125 SLPM) Sauerstoff getrennt voneinander eingespeist. Nach ungefähr drei Minuten wurde das Produktgemisch zum ersten Mal analysiert. Anschließend wurde alle 17 Minuten erneut eine Probe entnommen. Kürzere Zeitintervalle sind aufgrund der Analyse- und Abkühlzeit der GC nicht möglich.

#### Alterung:

Im Fall der Katalysatoralterung für den Pt-Sn-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wurde der Reaktor unter den besten Reaktionsbedingungen 1 h im stationären Zustand betrieben. Anschließend erfolgte binnen 25 min eine Temperaturerhöhung von 490 °C auf 590 °C. Sobald der Reaktor die gewünschte Temperatur von 590 °C erreicht hatte, wurde dieser 1 h bei 590 °C im stationären Zustand betrieben. Nach 1 h wurde die Reaktionstemperatur binnen 25 min wieder auf die ursprünglichen 490 °C gesenkt. Nun folgte erneut 1 h Reaktion im stationären Zustand. Die Messpunkte in Abb. 36 entsprechen dabei jenen Messpunkten, die nach 1 h im stationären Zustand genommen wurden. Das Vorgehen für den Pt-Sn-MgO Katalysator war bis auf die Temperatur identisch. Hier wurde die Temperatur zwischen 450 °C und 550 °C variiert.

### 3.3.3 n-Butan mit Übergangsmetalloxiden auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Bei diesen Katalysatoren handelt es sich um auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder MgO geträgerte Übergangsmetalloxide. Im Gegensatz zu den Pt-basierten Katalysatoren neigen nur wenige dieser Katalysatoren zur Koksbildung. Aufgrund der oxidischen Beschaffenheit und der Synthese ist eine Vorbehandlung dieser Katalysatoren nicht notwendig. Zum Test dieser Katalysatoren wurden stets 30 g Katalysator verwendet. Die Wirbelschichthöhe war mit dieser Katalysatormenge bei allen Katalysatoren ca. 9 cm. Daher wurde als Startbedingung der n-Butan-Einlass 4,5 cm über der Fritte positioniert. Bei einer Temperatur von 550 °C, einer Strömungsgeschwindigkeit von 300 ml/min



(0,300 SLPM) und einem n-Butan/Sauerstoff Verhältnis von 1,5 wurde anschließend die Messung gestartet. Im Fall von vielversprechenden Katalysatoren wurden anschließend die Reaktionsbedingungen optimiert. Zuerst erfolgte die Optimierung des Sauerstoff/n-Butan-Verhältnisses zwischen 1 und 3 in 0,5 Schritten. In dem Bereich mit der besten Performance wurde das Verhältnis daraufhin in 0,2 Schritten untersucht. Danach erfolgte die Optimierung der Reaktionstemperatur in 30 °C Schritten bei 500 °C beginnend. Der so gefundene, optimale Bereich wurde erneut in kleineren Schritten (10 °C) untersucht. Um die günstigste n-Butan-Einlasshöhe zu ermitteln, wurde in 1cm Schritten, über der Fritte beginnend, das Verhalten des Reaktors untersucht. Sofern es nötig war, wurden die der optimale Bereich mit kleineren Schritten (0,5 cm) überprüft. Zuletzt wurde die beste Strömungsgeschwindigkeit zwischen dem 1,2 Fachen und dem 2,5 Fachen der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit in 0,3 Schritten ermittelt. Für jeden Messpunkt wurde über mehrere Proben im stationären Zustand gemittelt.

### **3.3.4 n-Butan mit den Mo-V-MgO Katalysatoren im TZFBR**

Für alle Messungen wurden 6,5 Vol.-% n-Butan verwendet, welches durch den vertikal beweglichen Einlass in den Reaktor geleitet wird. Argon als Trägergas und Sauerstoff wurden am unteren Ende in den Reaktor eingeleitet und bilden die Wirbelschicht aus. Während aller Messungen wurde das Thermoelement 4,5 cm über der Fritte positioniert und der Reaktor arbeitete an während unter isothermen Bedingungen. Untersucht wurden der Einfluss der n-Butan-Einlasshöhe, das Sauerstoff/n-Butan-Verhältnis, die Temperatur sowie die Strömungsgeschwindigkeit.

Sauerstoff/n-Butan-Verhältnis:

Die Sauerstoffkonzentration wurde zwischen 6,5 und 17 Vol.-% (0,0195-0,0510 SLPM) bei 570 °C variiert. Das entspricht molaren Verhältnissen zwischen 1 und 2,6 im Bezug auf die n-Butan Konzentration von 6,5 Vol.-% (0,0195 SLPM). Nicht bei allen molaren Verhältnissen konnte ein stationärer Zustand des Reaktors, aufgrund von Katalysatordeaktivierung, erreicht werden. War dies der Fall, wurde die Produktzusammensetzung nach 110 min. verwendet, sofern die Kohlenstoffbilanz besser als 95 % war. Nach jeder Messung wurde der Katalysator 1 h bei 570 °C in einem Sauerstoff/Argon (1:4) Gemisch mit einem Fluss von 0,300 SLPM reoxidiert. Die Messungen wurden ebenfalls bei einem Volumenstrom von 0,300 SLPM durchgeführt. Sofern keine Katalysatordeaktivierung beobachtet wurde (Reaktor nach 30 min im stationären Zustand), wurde auf die Regeneration des Katalysators vor dem Variieren der Sauerstoffkonzentration verzichtet. Die n-Butan-Einlasshöhe betrug 5,25 cm über der Fritte.

#### n-Butan-Einlasshöhe ( $h_{\text{inlet}}$ ):

Der Einfluss der Einlasshöhe wurde von direkt über der Fritte  $h_{\text{inlet}} = 0$  cm, was einer normalen Wirbelschicht entspricht, und  $h_{\text{inlet}} = 7$  cm untersucht. Das Sauerstoff/n-Butan-Verhältnis betrug im Fall von Katalysator 640 bei allen Messpunkten 2,14 (0,0195 SLPM n-Butan und 0,0417 SLPM Sauerstoff). Für Katalysator 720 wurde das Verhältnis bei 1,9 (0,0195 SLPM n-Butan und 0,0371 SLPM Sauerstoff) fixiert. Sofern Katalysatordeaktivierung beobachtet werden konnte (kein stationärer Zustand nach 30 min), wurde der Katalysator, wie für die Variation der Sauerstoffkonzentration bereits beschrieben, regeneriert. Während der Messungen betrug der Volumenstrom 0,300 SLPM und die Reaktionstemperatur 570 °C. Begonnen wurde bei  $h_{\text{inlet}} = 0$  cm und die Einlasshöhe wurde in 1 cm Schritten bis  $h_{\text{inlet}} = 9$  cm erhöht. Im Bereich von  $h_{\text{inlet}} = 4-6$  cm wurden 0,5 Schritte verwendet.

#### Temperatur:

Die Temperatur wurde zwischen 500 °C und 620 °C untersucht. Im Bereich von 550-590 °C wurde die Temperatur in 10 °C Schritten erhöht. Außerhalb dieses Bereichs wurden 30 °C Schritte verwendet. Während der Messung betrug der Volumenstrom 0,300 SLPM und der n-Butan-Einlass war 5,25 cm über der Fritte. Das Verhältnis von Sauerstoff zu n-Butan wurde wie für die n-Butan-Einlasshöhe gewählt.

#### Relative Strömungsgeschwindigkeit ( $u_r$ ):

Die Strömungsgeschwindigkeit wird durch die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit (0,140 SLPM) geteilt, um die relative Strömungsgeschwindigkeit  $u_r$  zu erhalten. Die relative Strömungsgeschwindigkeit wurde in 0,357 Schritten zwischen 1,071 und 2,50 variiert (0,150 SLPM-0,350 SLPM). Die Reaktionstemperatur betrug 580 °C und der n-Butan-Einlass befand sich 5 cm über der Fritte. Das Sauerstoff/n-Butan-Verhältnis betrug 1,9. Die jeweiligen Volumenströme können in Tabelle 6 eingesehen werden.

Totaler Volumenstrom (SLPM)	Relative Strömungsgeschwindigkeit $u_r$	Fluss n-Butan (SLPM)	Fluss Sauerstoff (SLPM)
0,150	1,071	0,00975	0,0185
0,200	1,434	0,0130	0,0247
0,250	1,785	0,0163	0,0309
0,300	2,142	0,0195	0,0371
0,350	2,500	0,0228	0,0432

**Tabelle 6:** Totaler Volumenfluss und einzelne Flüsse von n-Butan und Sauerstoff für die Variation der Strömungsgeschwindigkeit.



Konzentrationsprofile:

Die Konzentrationsprofile wurden bei den vorher optimierten Bedingungen gemessen. Da im Fall von Ar als Trägergas kein Sauerstoff detektiert werden kann, wurde He für die Konzentrationsprofile verwendet. Ar und O<sub>2</sub> besitzen ähnliche Retentionszeiten. Aufgrund des hohen Argonanteils würde der Sauerstoffpeak von dem Argonpeak überdeckt werden. Wegen der geringeren Dichte des Heliums wurde die Strömungsgeschwindigkeit um 10 % erhöht. Somit kann die geringere Dichte, welche sich auf die Ausbildung der Wirbelschicht auswirkt, kompensiert werden. Die Kapillare ist direkt mit der GC verbunden, weshalb Wasser nicht abgetrennt werden konnte. Allerdings wird dieses von der vorgeschalteten Molsiebsäule vollständig adsorbiert. Jede Messung wurde knapp über der Wirbelschicht begonnen. Von dort wurde die Höhe Kapillare in 1 cm Schritten bis zur Fritte verändert. Da die Höhe der Wirbelschicht aufgrund von Blasenbildung um ca. 0,5 cm variiert, kann nicht genau gesagt werden wo die Wirbelschicht endet. Ungefähr 5 ml/min strömen permanent durch die Kapillare in die Loops der GC. Um den Volumenfluss auch in der Wirbelschicht aufrecht zu erhalten, wurden 0,1 Bar Überdruck in dem Reaktor eingestellt. Dieser geringe Überdruck stellt bereits einen konstanten Gasfluss durch die Kapillare sicher, weshalb keine zusätzliche Pumpe benötigt wurde. Die entnommene Probenmenge betrug ca. 1,5 % des gesamten Volumenstroms. Reaktionsbedingungen während der Kapillarmessung: 0,275 SLPM Gesamtfluss, 6,5 Vol.-% n-Butan (0,0179 SLPM), 12,3 Vol.-% Sauerstoff (0,0340 SLPM), n-Butan-Einlasshöhe: 5 cm, Temperatur: 580 °C.

### 3.3.5 Gemisch aus 1-/trans-Buten mit Mo-V-MgO und $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>

Als Butenquelle dient ein Gemisch aus 1-Buten und trans-Buten (1:1). Als Träger- und Inertgas wird für die Optimierung der Reaktionsbedingungen Argon verwendet. Für alle Messungen wurden 5,5 Vol.-% (0,0165 SLPM für Mo-V-MgO und 0,0303 SLPM für  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>) des Butengemisches in den Reaktor geleitet. 1-Buten und trans-Buten besitzen fast die gleiche Retentionszeit auf der gepackten Aluminiumoxidsäule. Daher ist eine genaue Bestimmung beider Moleküle nur möglich, sofern die gesamte Konzentration beider niedriger als 1 Vol.-% ist. Dadurch bleibt die Umsatzbestimmung allerdings unberührt, da beide Moleküle die gleiche Summenformel besitzen. Im Weiteren werden die Reaktionsbedingungen für den Mo-V-MgO Katalysator beschrieben. In den Klammern stehen die entsprechenden Werte für den  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>-Katalysator.

Temperatur:

Für die Bestimmung der optimalen Reaktionstemperatur wurden alle anderen Reaktionsparameter konstant gehalten. Beginnend bei 450 °C ( $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>: 350 °C) wurde die Temperatur in 30 °C Schritten ( $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>: 25°C) bis auf 600 °C ( $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>: 490 °C) erhöht. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 0,300 SLPM ( $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>: 0,550 SLPM) und das Verhältnis von Sauer-

stoff/Butenen betrug 2,18 (Mo-V-MgO: 0,0179 SLPM Butene und 0,0390 SLPM Sauerstoff;  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>: 0,0303 SLPM Butene und 0,0660 SLPM Sauerstoff). Der Buten-Einlass befand sich 6,5 cm über der Fritte ( $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>: 3,5).

Buten-Einlasshöhe:

Die Buten-Einlasshöhe wurde in 0,5 cm Schritten zwischen Frittenhöhe und 8 cm über der Fritte variiert ( $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>: 6 cm). Die Reaktionstemperatur betrug 550 °C ( $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>: 470 °C) bei einem Volumenstrom von 0,300 SLPM ( $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>: 0,550). Das Sauerstoff/Buten-Verhältnis war 2,18 18 (Mo-V-MgO: 0,0179 SLPM Butene und 0,0390 SLPM Sauerstoff;  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>: 0,0303 SLPM Butene und 0,0660 SLPM Sauerstoff). Im Fall von Katalysatordeaktivierung wurde der Katalysator, wie bereits in 3.3.4 beschrieben, regeneriert.

Sauerstoff/Buten-Verhältnis:

Die Messung zum Sauerstoff/Butenverhältnis wurde bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,300 SLPM ( $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>: 0,550), 550 °C ( $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>: 470 °C) und einer Buten-Einlasshöhe von 7 cm ( $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>: 3,5 cm) durchgeführt. Der Sauerstoffanteil wurde zwischen 6-12 Vol.-% ( $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>: 3-12 Vol.-%) in 1 % Schritten verändert. Sofern der Reaktor bei geringen Verhältnissen keinen stationären Zustand erreichen konnte, wurden die Werte nach 150 min verwendet, sofern die Kohlenstoffbilanz besser als 95 % war. Der Katalysator wurde nach jedem Experiment wie in 3.3.4 regeneriert.

Relative Strömungsgeschwindigkeit  $u_r$ :

Die reaktive Strömungsgeschwindigkeit  $u_r$  wurde zwischen 0,8 und 2,5 ( $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>: 0,9-1,5) in 0,35 Schritten ( $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>: 0,1) untersucht. Während der Variierung der Strömungsgeschwindigkeit wurde der Buten-Einlass so positioniert, dass die Kontaktzeit der Butene mit dem katalytischen Bett gleich geblieben ist. Die Strömungsgeschwindigkeit ist somit hauptsächlich ein Maß für die Partikelvermischung in der Wirbelschicht. Die Reaktionstemperatur betrug 550 °C ( $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>: 470 °C) und das Sauerstoff/Buten-Verhältnis war 2 ( $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>: 0,9). Die absoluten Flüsse können für Mo-V-MgO in Tabelle 7 und für  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> in Tabelle 8 eingesehen werden.



Totaler Volumenstrom (SLPM)	Relative Strömungsgeschwindigkeit $u_r$	Fluss n-Butan (SLPM)	Fluss Sauerstoff (SLPM)
0,120	0,85	0,00660	0,0132
0,150	1,07	0,0825	0,0165
0,200	1,42	0,0110	0,0220
0,250	1,78	0,0138	0,0275
0,300	2,14	0,0165	0,0330

**Tabelle 7:** Totaler Volumenfluss und einzelne Flüsse von n-Butan und Sauerstoff für die Variation der Strömungsgeschwindigkeit des trans-/1-Buten Gemisches für Mo-V-MgO.

Totaler Volumenstrom (SLPM)	Relative Strömungsgeschwindigkeit $u_r$	Fluss n-Butan (SLPM)	Fluss Sauerstoff (SLPM)
0,510	1,00	0,0281	0,0252
0,550	1,07	0,0302	0,0272
0,650	1,42	0,0358	0,0322
0,750	1,78	0,0413	0,0371

**Tabelle 8:** Totaler Volumenfluss und einzelne Flüsse von n-Butan und Sauerstoff für die Variation der Strömungsgeschwindigkeit des trans-/1-Buten Gemisches für  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>.

Konzentrationsprofile:

Die Konzentrationsprofile wurden wie in 3.3.4 beschrieben gemessen.

### 3.3.6 C4-Raffinat 2(C4R2) mit Mo-V-MgO

Als C4 Quelle diente ein Gemisch bestehend aus 25 Vol.-% n-Butan, 15 Vol.-% 1-Buten, 30 Vol.-% trans-Buten und 30 Vol.-% cis-Buten. Die Zusammensetzung ist typisch für einen C4 Schnitt eines Steamcrackers, nachdem iso-Buten und 1,3-Butadien abgetrennt wurden. Aufgrund der unterschiedlichen Dampfdrücke der einzelnen Butenisomere und des n-Butans entspricht die Zusammensetzung, die in den Reaktor gegeben wird, nicht genau der oben angegebenen. Daher muss vor jeder Messung bestimmt werden, aus welchen Anteilen der Feed genau zusammengesetzt ist. Dafür wurde der Durchschnittswert von drei Messungen bei Raumtemperatur mit einem C4R2 Feed von 1 Vol.-% benutzt. Für alle Messungen wurden 5,5 Vol.-% C4R2 verwendet.

Temperatur:

Die Strömungsgeschwindigkeit während der Messung betrug 0,300 SLPM, das Sauerstoff/C4R2 Verhältnis lag bei 2 (0,0165 SLPM n-Butan und 0,0330 SLPM Sauerstoff) und der C4R2 Einlass

war 5,5 cm über der Fritte. Die Temperatur wurde in 20 °C Schritten von 480 °C bis 580 °C verändert.

C4R2-Einlasshöhe:

Die Variierung der Einlasshöhe wurde bei einer Reaktionstemperatur von 540 °C, einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,300 SLPM und einem Sauerstoff/Buten-Verhältnis von 2 (0,0165 SLPM n-Butan und 0,0330 SLPM Sauerstoff) durchgeführt. Die Einlasshöhe wurde von direkt über der Fritte bis 8 cm über der Fritte untersucht. Dabei wurde die Höhe in 1 cm Intervallen verändert. Nach jeder Messung wurde der Katalysator wie in 3.3.4 regeneriert.

Sauerstoff/C4R2 Verhältnis:

Der Sauerstoffanteil wurde zwischen 7 Vol.-% und 12 Vol.-% (0,0210 SLPM bis 0,0330 SLPM) in 1 Vol.-% Schritten untersucht (1,2-2,2). Bei Verhältnissen kleiner als 2 konnte kein stationärer Zustand erreicht werden, weshalb die Werte nach 110 min genommen wurden, sofern die Kohlenstoffbilanz besser als 95 % war. Die Reaktionstemperatur betrug 540 °C, die Strömungsgeschwindigkeit lag bei 0,300 SLPM und die C4R2-Einlasshöhe betrug 6 cm über der Fritte.

Konzentrationsprofil:

Die Konzentrationsprofile wurden wie in 3.3.4 beschrieben gemessen.

In Tabelle 9 sind die Messbedingungen für die jeweiligen Katalysatoren noch einmal zusammengefasst.

Katalysator	Untersuchter Bereich				
	O <sub>2</sub> /n-Butan-Verhältnis	n-Butan-Einlasshöhe [cm]	Temperatur [°C]	Relative Strömungsgeschwindigkeit [ $u_r$ ]	Konzentrationsprofil
Dehydrierung von n-Butan					
Pt-Sn-MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0-0,50	0-9,0	400-620	2,0	-
Pt-Sn-MgO	0-0,50	0-6,0	400-580	2,0	-
Pt-Sn-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25	3-6,0	490	2,0	-

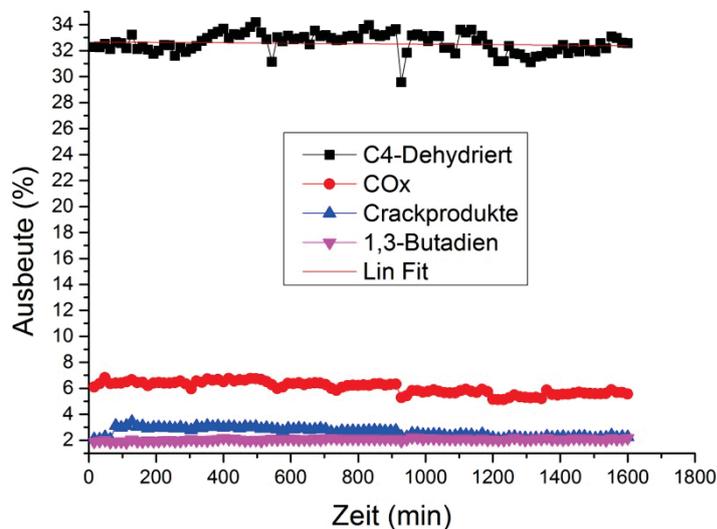
Oxidative Dehydrierung von n-Butan					
V-MgO	0,87-2,50	0-8,5	500-580	2,0	-
V- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,00-2,00	3,0-6,0	500-600	2,0	-
Mo- MgO/Ti	1,00-2,00	2,0-6,0	500-670	2,0	-
Mo-V- MgO (640)	1,0-2,6	0-9,0	500-620	1,1-2,5	Ja
Mo-V- MgO (720)	1-2,6	0-9,0	500-620	1,1-2,5	Ja
Mn-W- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,00	4,0-6,0	500-600	2,1	-
Ni-Nb- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	4,5	350-560	2	-
Ag-Sr- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10-2,00	4,5	500-600	2,2	-
Fe-Ni- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,00-3,5	4,5	500-600	2	-
Oxydative Dehydrierung von trans-/1-Buten					
Mo-V- MgO (720)	1,10-2,20	0-9,0	450-600	0,8-2,5	Ja
γ-Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub>	0,54-2,20	0-6,0	350-490	0,9-1,5	Ja
Oxidative Dehydrierung von C4 Raffinat 2					
Mo-V- MgO	1,27-2,20	0-8,0	480-580	1,8	Ja

**Tabelle 9:** Übersichtstabelle welche Katalysatoren unter Variation welcher Bedingungen untersucht wurden. Grün markierte Katalysatoren wurden sehr ausführlich untersucht.

## 4 Dehydrierung von n-Butan mit Pt-basierten Katalysatoren

Teile dieser Arbeit sind Ergebnisse aus einer Kooperation mit der Lanxess AG und der Universität von Amsterdam. Ziel der Kooperation war es 1,3-Butadien direkt aus n-Butan mittels oxidativer Dehydrierung in einem Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktor herzustellen. Die Entwicklung neuer Katalysatoren erfolgte an der Universität Amsterdam und der Test von vielversprechenden Katalysatoren wurde anschließend in dem TZFBR am KIT durchgeführt. Der Aufbau und die Charakterisierung des Reaktors erfolgte bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit „Aufbau und Evaluation eines Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktor zur 1,3-Butadiensynthese an Platin-Zinn basierten Katalysatoren“ [13]. Die Dehydrierung von n-Butan wurde als Referenzsystem getestet, um die Resultate der neu entwickelten Katalysatoren besser einschätzen zu können. Die Dehydrierung von n-Butan wurde in der Diplomarbeit [13] nicht abschließend untersucht, weshalb die Ergebnisse in dieser Arbeit zu finden sind.

### 4.1 Pt-Sn-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> als Katalysator: Stationärer Zustand



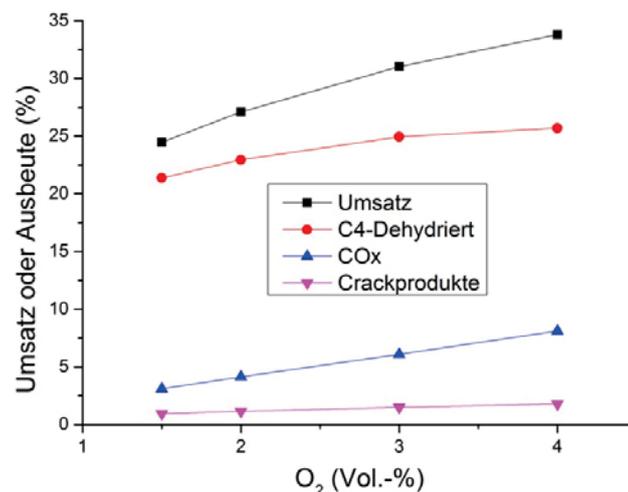
**Abbildung 19:** Langzeitmessung. Reaktionsbedingungen: 8,25 Vol.-% n-Butane, 2,5 Vol.-% O<sub>2</sub>, Fluss: 0,500 SLPM, n-Butan-Einlass 4,5 cm über der Fritte, 490 °C.

Unter den Reaktionsbedingungen mit der höchsten Ausbeute an dehydrierten C4-Verbindungen [13] wurde eine Langzeitmessung durchgeführt, welche in Abbildung 19 gezeigt ist. Die Kombination aus TZFBR und dem Pt-Sn-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Katalysator ermöglicht den Betrieb im stationären Zustand, ohne das Auftreten von Alterungserscheinungen in 30 h TOS. Die Ausbeute an 1,3-Butadien und allen Butenen beträgt im stationären Zustand 32,8 % bei einer Selektivität zu dehyd-

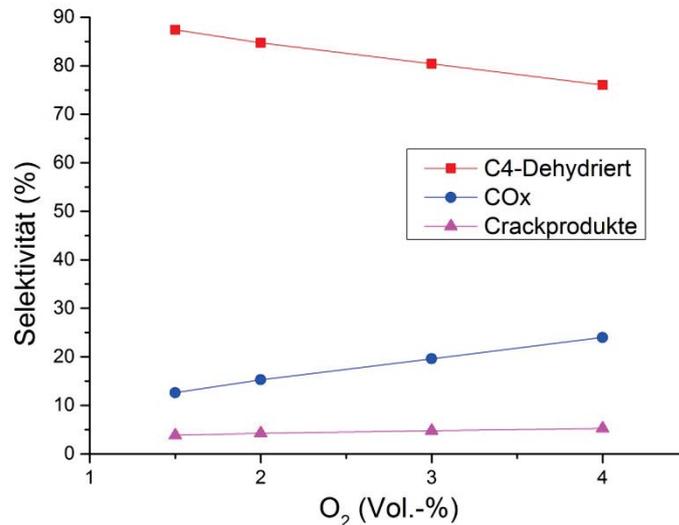
drierten C<sub>4</sub>-Verbindungen von 84 %. Die 1,3-Butadien-Ausbeute ist mit knapp 2 % sehr gering, was an der niedrigen Reaktionstemperatur von 490 °C liegt. Höhere Reaktionstemperaturen steigern die Ausbeute an 1,3-Butadien, senken aber gleichzeitig die Ausbeute an Butenen [13]. Zudem muss berücksichtigt werden, dass Pt-basierte Katalysatoren bei höheren Temperaturen altern können, was in Kapitel 4.3 beschrieben wird. Der TZFBR ist der einzige bekannte Reaktor, der einen kontinuierlichen Betrieb der Dehydrierung von n-Butan ermöglicht. Im Fall der Dehydrierung wird der untere Bereich der Wirbelschicht verwendet, um entstandene Koksablagerungen von den Katalysatorpartikeln herunter zu brennen. Der obere Bereich wird für die Dehydrierung von n-Butan verwendet. Die Wirbelschicht unterteilt sich folglich in eine Regenerationszone im unteren Bereich und in eine Reaktionszone im oberen Bereich.

## 4.2 Pt-Sn-MgO als Katalysator

Für Pt-Sn auf Magnesiumoxid zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie für den Katalysator mit Spinell (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) als Trägermaterial. Allerdings liegt die benötigte Temperatur für die maximale Ausbeute an Butenen mit 450 °C deutlich unter der idealen Temperatur von 490 °C für den Spinell als Trägermaterial. Aufgrund der Partikeleigenschaften ist der ideale Volumenfluss im Fall des Magnesiumoxids mit 350 ml/min deutlich geringer als im Fall des Spinells. Insgesamt ist die Ausbeute an Butenen für MgO als Support allerdings deutlich geringer. Dies war bereits nach den ersten Messungen absehbar, weshalb nicht alle Reaktionsparameter optimiert wurden. Abbildung 20 und Abbildung 21 zeigen den Umsatz von n-Butan und die Selektivitäten sowie Ausbeuten an dehydrierten C<sub>4</sub>-Verbindungen, Kohlenstoffoxiden und Crackprodukten in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration.



**Abbildung 20:** Umsatz an n-Butan und Ausbeute an dehydrierten C<sub>4</sub> Verbindungen, Kohlenstoffoxiden und Crackprodukten als Funktion des Sauerstoffgehalts. Reaktionsbedingungen: 8 Vol.-% n-Butan, Fluss: 0,350 SLPM, n-Butan-Einlass: 3,5 cm über der Fritte, 450 °C.

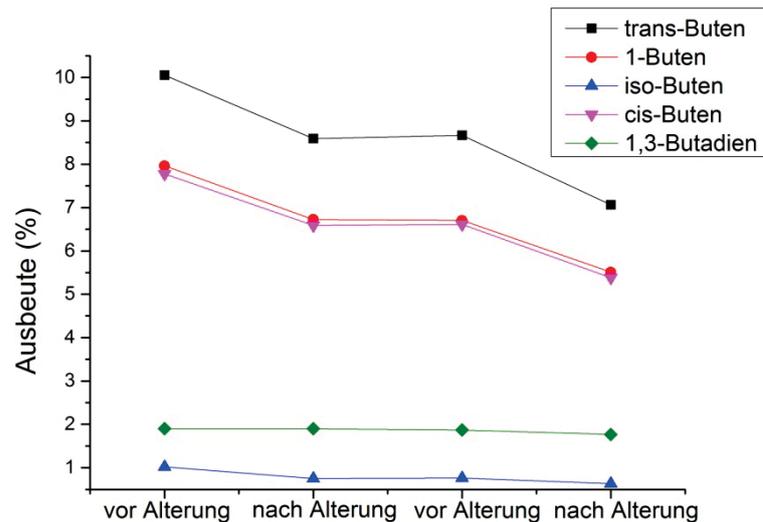


**Abbildung 21:** Selektivität zu dehydrierten C<sub>4</sub> Verbindungen, Kohlenstoffoxiden und Crackprodukten als Funktion des Sauerstoffgehalts. Reaktionsbedingungen: 8 Vol.-% n-Butan, Fluss: 0,350 SLPM, n-Butan-Einlass: 3,5 cm über der Fritte, 450 °C.

Wie erwartet, steigen der Umsatz von n-Butan und die Ausbeute sowie die Selektivität zu den Kohlenstoffoxiden mit zunehmendem Sauerstoffanteil an. Auch die Ausbeute an dehydrierten C<sub>4</sub>-Verbindungen steigt bis 4 Vol.-% Sauerstoffgehalt bis auf knapp 25 % an. Die Selektivität sinkt jedoch fast linear mit steigendem Sauerstoffanteil, sodass der Reaktor bei 3 Vol.-% O<sub>2</sub> das günstigste Ausbeute/Selektivitäts-Verhältnis aufweist. Aufgrund der im Vergleich zum Spinell deutlich geringeren Reaktionstemperatur ist die 1,3-Butadien-Ausbeute mit 1 % nicht erwähnenswert. Im Gegensatz zum MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-geträgerten Katalysator ist die Selektivität zu cis-Buten für MgO als Trägermaterial höher als zu 1-Buten.

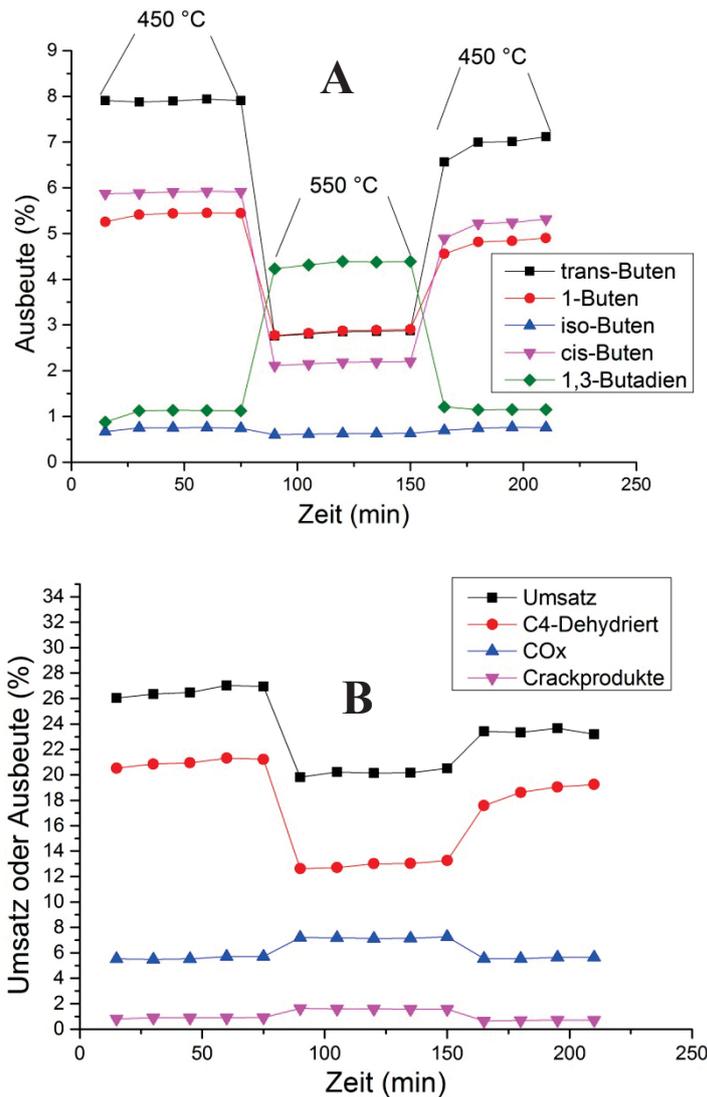
### 4.3 Pt-Sn basierte Katalysatoren: Alterungserscheinungen

Ein stationärer Betrieb, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, ist nur bei konstanter Temperatur möglich. In Abbildung 22 kann die starke Katalysatordeaktivierung des Pt-Sn-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Katalysators anhand der Ausbeute an dehydrierten C<sub>4</sub>-Verbindungen nachvollzogen werden. Alle Werte in Abbildung 22 wurden bei 490 °C gemessen. Zwischen den Punkten „vor Alterung“ und „nach Alterung“ wurde der Reaktor eine Stunde bei 590 °C betrieben und anschließend wieder auf 490 °C gebracht. Es ist deutlich zu erkennen, dass alle Butenisomere starke Ausbeuteeinbußen verzeichnen. 1,3-Butadien hingegen zeigt ein anderes Verhalten. Hier bleibt die Ausbeute fast unverändert. Aufgrund des abnehmenden n-Butan-Umsatzes steigt die Selektivität zu 1,3-Butadien folglich an.



**Abbildung 22:** Alterungsmessung Pt-Sn-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Zwischen den Schritten before aging und aged wurde der Reaktor jeweils 1 h bei 590 °C im stationären Zustand unter sonst unveränderten Bedingungen laufen gelassen. Die Messpunkte „vor Alterung“ sind die Messpunkte, welche vor der Temperaturerhöhung nach 1 h im stationären Zustand bei 490 °C detektiert wurden. Die genaue Messmethode kann in Kapitel 3.7.4 nachgeschlagen werden. Reaktionsbedingungen: 8,25 Vol.-% n-Butan, 2,5 Vol.-% O<sub>2</sub>, Fluss: 0,500 SLPM, n-Butan-Einlass: 4,5 cm über der Fritte.

Der Aktivitätsverlust des Pt-Sn- MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Katalysator ist dabei nicht von der Reaktionszeit, sondern ausschließlich von der Temperaturerhöhung abhängig. Dieses Verhalten wurde auch im Fall des Pt-Sn-MgO Katalysators beobachtet, was in Abbildung 23 A und B in Abhängigkeit der Reaktionszeit gezeigt ist. Wird der Reaktor lediglich 1 h bei 100 °C über der optimalen Reaktionstemperatur betrieben, verliert der Katalysator beim erneuten Einstellen der optimalen Reaktionstemperatur deutlich an Aktivität. Der Umsatz von n-Butan sinkt im Fall des Pt-Sn-MgO-Katalysators von 26,5 % auf 24 %. Normalerweise wird bei Katalysatoren ein Aktivitätsverlust in Abhängigkeit der Zeit beobachtet. Dies trifft hier nicht zu. Zwar ist der Aktivitätsverlust deutlich zu erkennen, allerdings tritt dieser nicht in Abhängigkeit von der Reaktionszeit auf.



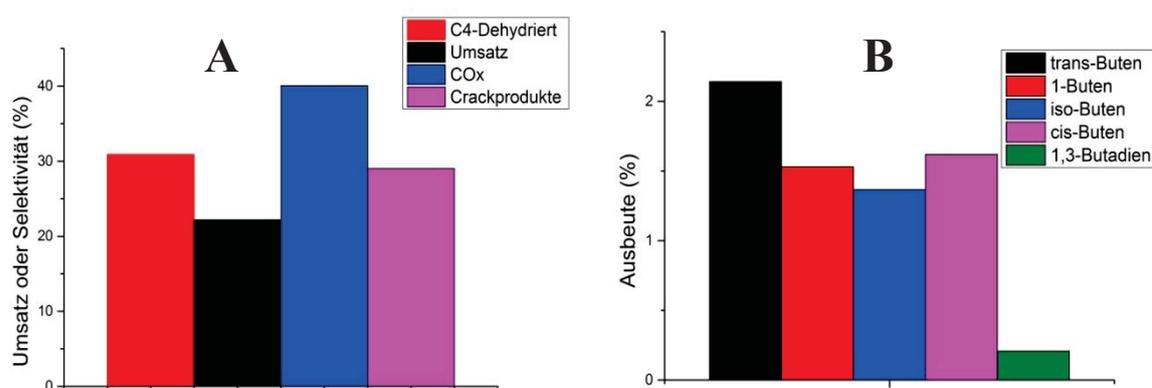
**Abbildung 23:** A: Ausbeute an allen dehydrierten C4-Verbindungen als Funktion der Zeit während Alterungsmessung von Pt-Sn-MgO. Bis Minute 70 Betrieb bei 450 °C im stationären Zustand. Anschließend bis Minute 150 Betrieb bei 550 °C im stationären Zustand. Ab Minute 150 erneut Betrieb bei 450 °C im stationären Zustand. Reaktionsbedingungen: 8 Vol.-% n-Butan, 3 Vol.-% O<sub>2</sub>, Fluss: 0,350 SLPM, n-Butan-Einlass 3,5 cm über der Fritte. B: Umsatz und Ausbeute von allen dehydrierten C4-Verbindungen, CO<sub>x</sub> und Crackprodukten als Funktion der Zeit. Analoges Messablauf wie bei A beschrieben.

Der Reaktor befindet sich über die gesamte Reaktionszeit im stationären Zustand. Ob der Aktivitätsverlust beim Erhöhen der Temperatur oder beim Absenken der Temperatur auf die anfänglich optimale Reaktionstemperatur von 450 °C auftritt, kann nicht aus den Daten abgeleitet werden. Eine langsame Deaktivierung über die Zeit während der erhöhten Reaktionstemperatur wird nicht beobachtet. Es war nicht möglich, den Katalysator mittels Oxidations- und Reduktionszyklen zu reaktivieren. Für den Spinell-basierten Pt-Sn-Katalysator wurde genau das gleiche Verhalten beobachtet. Vor und nach der Alterung wurden die Katalysatoren charakterisiert. TEM-Messungen zeigen keine Unterschiede in der Partikelgröße oder -verteilung. Auch die Metallbeladung ist den

AAS-Ergebnissen nach gleich geblieben. Eine Erklärung für dieses Alterungsverhalten konnte bisher nicht gefunden werden.

#### 4.4 Pt-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Katalysator

Als Ergänzung zum Vergleich der verschiedenen Trägermaterialien wurde auch ein Pt-Sn-Katalysator mit Aluminiumoxid als Trägermaterial dargestellt und im TZFBR getestet. Auch mit diesem Katalysator kann die Dehydrierung im TZFBR im stationären Zustand durchgeführt werden. Aus Abbildung 24 wird aber schnell ersichtlich, dass eine Optimierung der Betriebsbedingungen für diesen Katalysator nicht sinnvoll ist, da die Selektivität zu dehydrierten C<sub>4</sub>-Verbindungen deutlich niedriger war als für den Magnesiumoxid- oder Spinell-geträgerten Katalysator.



**Abbildung 24:** A: Umsatz und Selektivität zu CO<sub>x</sub>, Crackprodukten und allen dehydrierten C<sub>4</sub>-Verbindungen. B: Ausbeute aller Butenisomere und 1,3-Butadien. Reaktionsbedingungen: 10 Vol.-% n-Butan, Vol.-2,5 % O<sub>2</sub>, Fluss: 0,340 SLPM, n-Butan-Einlass 4,5 cm über der Fritte, 490 °C.

Mit Aluminiumoxid als Trägermaterial wird das n-Butan hauptsächlich verbrannt, weshalb die Selektivität zu CO<sub>x</sub> 40 % beträgt. Aufgrund der deutlich stärkeren Acidität des Aluminiumoxids ist die Selektivität zu Crackprodukten, verglichen mit den anderen Pt-basierten Katalysatoren, deutlich höher [2]. Zudem steigt die Ausbeute an iso-Buten im Vergleich zu Spinell- und MgO-geträgerten Katalysatoren signifikant. Für diesen Effekt sind ebenfalls die sauren Stellen verantwortlich, da diese die Isomerisierung katalysieren [2].

#### 4.5 Zusammenfassung Dehydrierung

Die Dehydrierung von n-Butan mit Pt-Sn basierten Katalysatoren kann in einem TZFBR im stationären Zustand durchgeführt werden. Dabei sind hohe Umsätze sowie Selektivitäten unter optimalen Reaktionsbedingungen zugänglich. Die untere Regenerationszone wird zum Abbrennen der

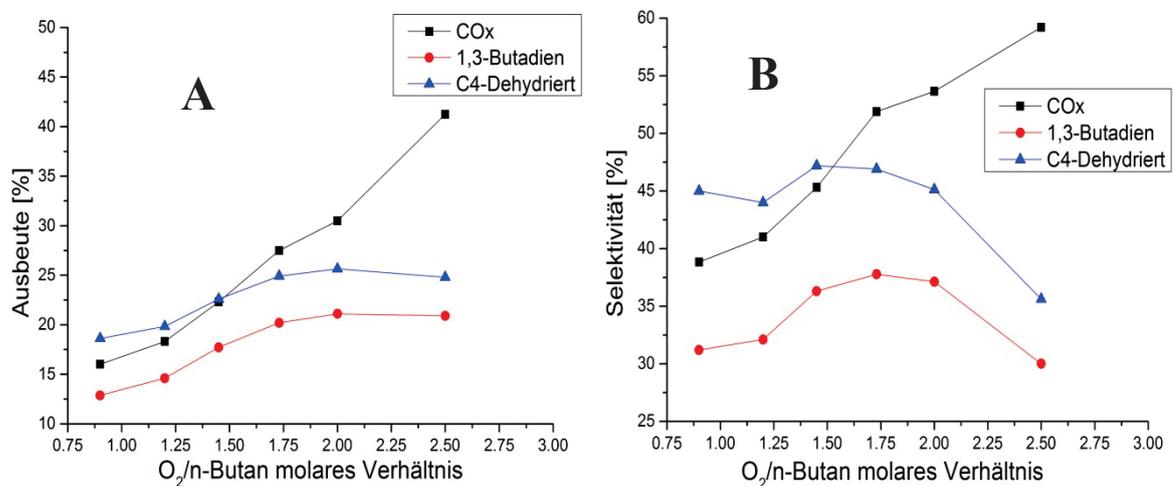


Koksablagerungen auf den Partikeln, die während der Reaktion mit n-Butan entstehen, verwendet. In der oberen Reaktionszone erfolgt die Reaktion in der Abwesenheit von molekularem Sauerstoff. Der im Rahmen dieser Arbeit untersuchte, beste Katalysator ist Pt-Sn mit Spinell als Trägermaterial.  $\gamma$ -Aluminiumoxid ist aufgrund der hohen Acidität nicht als Trägermaterial geeignet und führt zu einem hohen Anteil an Crackprodukten. Magnesiumoxid ist als Trägermaterial zwar deutlich besser geeignet als  $\gamma$ -Aluminiumoxid, allerdings schlechter als Spinell. Bei dem Betrieb des TZFBR mit Pt-Sn basierten Katalysatoren ist darauf zu achten, dass die optimale Reaktionstemperatur nicht überschritten wird. Ansonsten altert der Katalysator und es kommt sowohl zu Umsatz- als auch Selektivitätseinbußen. Der Aktivitätsnachlass des Katalysators ist dabei nicht zeitabhängig, weshalb auch kurze Intervalle mit einer zu hohen Reaktionstemperatur eine Katalysatordeaktivierung bewirken.

## 5 Oxidative Dehydrierung von n-Butan

### 5.1 V-MgO als Katalysator

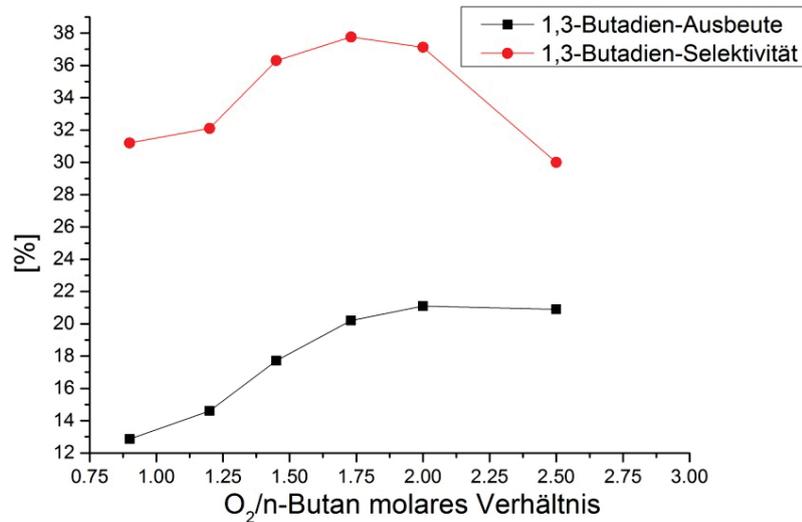
Die ersten Versuche in einem TZFBR mit Katalysatoren die zur ODH fähig sind, wurden mit dem hier vorgestellten V-MgO-Katalysator durchgeführt. Alle gezeigten Diagramme sind bei der 1,9-fachen minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit gemessen worden. Dies entspricht der in der Literatur angegebenen und in mehreren eigenen Versuchen gefundenen idealen Strömungsgeschwindigkeit für den Betrieb des TZFBR im Fall von n-Butan als Edukt [6, 8]. Die Höhe der Wirbelschicht betrug mit 30 g Katalysator ca. 9 cm.



**Abbildung 25:** A: Ausbeute an 1,3-Butadien, allen dehydrierten C4-Verbindungen und Kohlenstoffoxiden in Abhängigkeit vom Sauerstoff/n-Butan-Verhältnis. B: Selektivitäten zu den in A genannten Produkten in Abhängigkeit vom Sauerstoff/n-Butan-Verhältnis. Reaktionsbedingungen: 7,5 Vol.-% n-Butan, Fluss: 0,320 SLPM, n-Butan-Einlass: 5 cm über der Fritte, 550 °C.

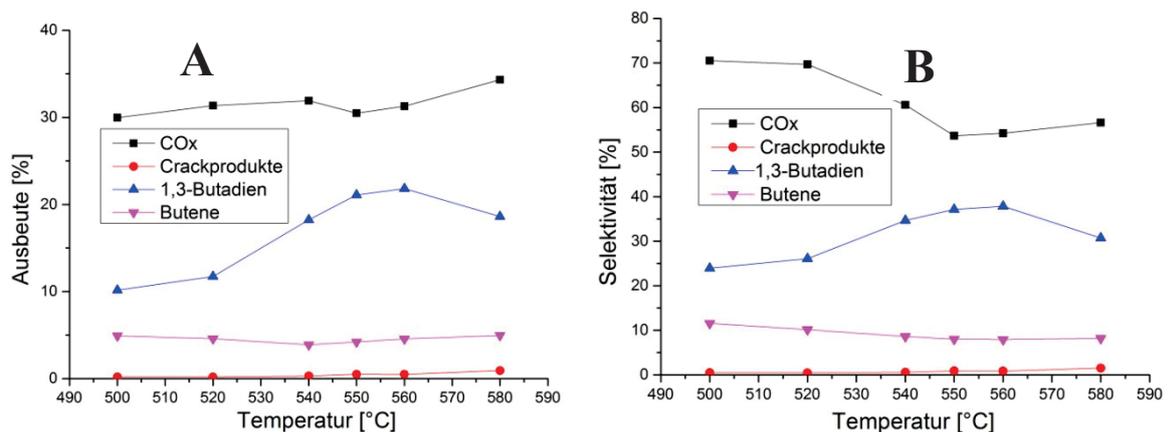
Wie aus Abbildung 25 A und B hervorgeht ist das Sauerstoff/n-Butan-Verhältnis ein wichtiger Parameter für die ODH von n-Butan. Die Ausbeute und Selektivität zu 1,3-Butadien steigt bis zu einem Verhältnis von 1,75 an. Hier erreicht die 1,3-Butadien-Selektivität das Maximum mit knapp 38 %. Bei einem Verhältnis von 2:1 wird jedoch erst die höchste Ausbeute an 1,3-Butadien erzielt, da der Umsatz des n-Butans mit steigendem O<sub>2</sub>/n-Butan-Verhältnis zunimmt. Bei höheren Verhältnissen bleibt zwar die 1,3-Butadien-Ausbeute hoch, allerdings nimmt die Selektivität rapide ab. Über dem optimalen Verhältnis von 2:1 kann der Katalysator aufgrund des hohen Sauerstoff-Anteils zwar vollständig in der Regenerationszone regeneriert werden, jedoch erreicht überschüssiger molekularer Sauerstoff die Reaktionszone und führt zur Partial- und Totaloxidation des n-Butans, weshalb die Selektivität und Ausbeute an CO<sub>x</sub> ansteigt. In Abbildung 26 sind Ausbeute

und Selektivität zu 1,3-Butadien in Abhängigkeit vom Sauerstoff/n-Butan-Verhältnis einander gegenüber gestellt, um diesen Effekt zu verdeutlichen.



**Abbildung 26:** Ausbeute und Selektivität von 1,3-Butadien in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration. Reaktionsbedingungen: 7,5 Vol.-% n-Butan, Fluss: 0,320 SLPM, n-Butan-Einlass: 5 cm über der Fritte, 550 °C.

Die ideale Reaktionstemperatur für den V-MgO-Katalysator wurde, wie in Abbildung 27 A und B gezeigt, bei 560 °C beobachtet. Sowohl die Ausbeute als auch die Selektivität zu 1,3-Butadien waren hier mit 22,5 % und 38 % am höchsten. Die Selektivität zu n-Butenen als Reaktionsprodukt nimmt hingegen mit steigender Temperatur von 11 % bei 500 °C auf 6 % bei 580 °C ab.

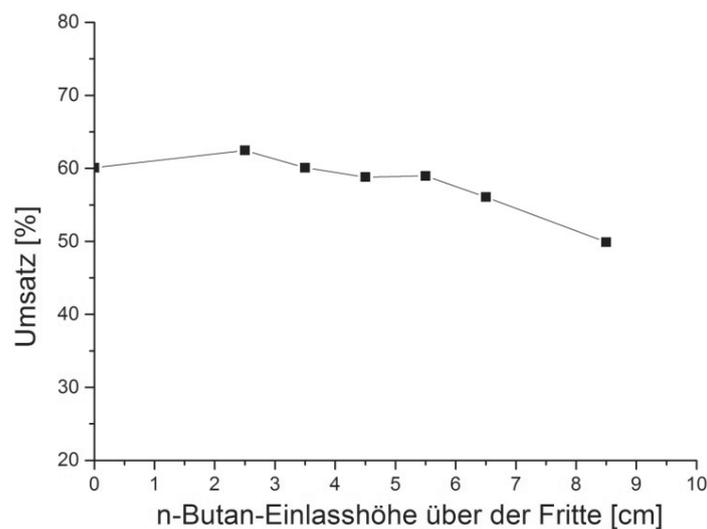


**Abbildung 27:** A: Ausbeute von CO<sub>x</sub>, 1,3-Butadien, Crackprodukten und Butenen in Abhängigkeit der Temperatur. B: Selektivitäten zu den in A genannten Produkten. Reaktionsbedingungen: 7,5 Vol.-% n-Butan, Fluss: 0,320 SLPM, n-Butan-Einlass: 5 cm über der Fritte, O<sub>2</sub>/n-Butan-Verhältnis 2:1.

Entweder reagieren die Butene bei höheren Temperaturen weiter zu 1,3-Butadien, oder das n-Butan wird direkt zu 1,3-Butadien umgewandelt. Über 520 °C steigt die Selektivität zu 1,3-

Butadien mit weiterer Temperaturerhöhung deutlich stärker an als bei niedrigeren Temperaturen. Dies ist auf die Mobilität des Gittersauerstoffs zurückzuführen [35]. Erst über Temperaturen von 520 °C kann dieser das n-Butan oxidativ dehydrieren und folglich leichter aus dem Gitter herausgelöst werden. Gleichzeitig kann der Gittersauerstoff in der Regenerationszone leichter aufgefüllt werden. Der Verlauf der CO<sub>x</sub>-Selektivität bestätigt dies, da der Trend entgegengesetzt verläuft. Sobald die Selektivität zu 1,3-Butadien deutlich zu steigen beginnt, nimmt die zu CO<sub>x</sub> ab.

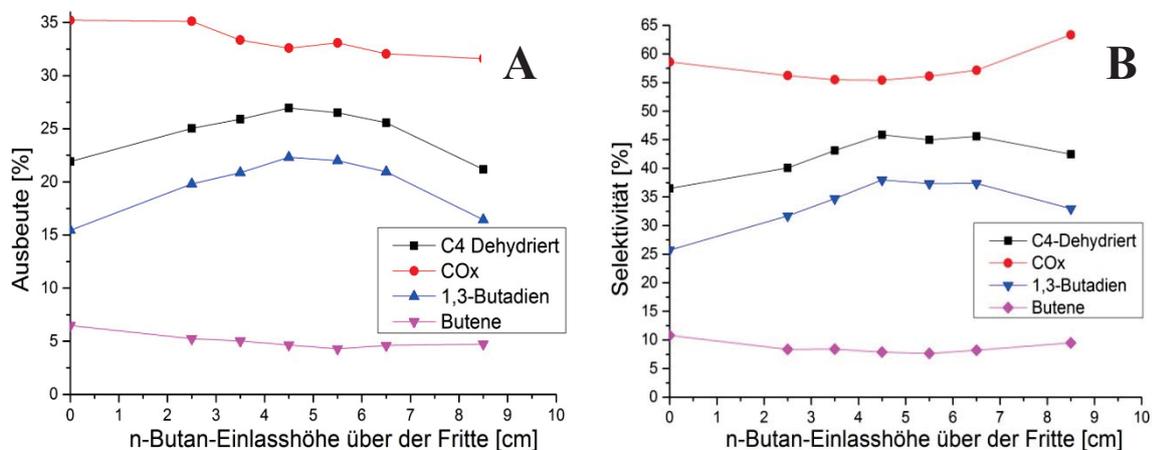
Im Vergleich zu anderen Reaktortypen bietet der TZFBR mit der Höhe des n-Butan-Einlasses eine zusätzliche Variable. Der Einfluss der n-Butan-Einlasshöhe auf den n-Butan-Umsatz kann in Abbildung 28 betrachtet werden.



**Abbildung 28:** n-Butan-Umsatz in Abhängigkeit der n-Butan-Einlasshöhe über der Fritte. Reaktionsbedingungen: 7,5 Vol.-% n-Butan, Fluss: 0,320 SLPM, O<sub>2</sub>/n-Butan-Verhältnis 2:1, 560 °C.

Der Umsatz sinkt mit steigender n-Butan-Einlasshöhe über der Fritte. Verantwortlich hierfür ist die kürzere Kontaktzeit mit dem Katalysator, je höher der n-Butan-Einlass ist. Einzige Ausnahme ist der Messpunkt direkt über der Fritte. In dieser Konfiguration ist der Reaktor eher mit einem gewöhnlichen Wirbelschichtreaktor vergleichbar. Sauerstoff und n-Butan treffen direkt aufeinander und es kommt vermehrt zur Total- oder Partialoxidation des n-Butans mit molekularem Sauerstoff. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass es in dieser Konfiguration auch zu Koksablagerungen kommen kann. Der V-MgO-Katalysator neigt zwar nur zu geringer Verkokung, allerdings können die Verkokungen aufgrund der fehlenden Regenerationszone nicht durch Oxidation entfernt werden. Bei längerer Reaktorlaufzeit führt dies zur langsamen Katalysatordeaktivierung und somit zu geringeren Umsätzen.

Abbildung 29 A und B zeigen Ausbeute und Selektivität der Hauptprodukte in Abhängigkeit der n-Butan-Einlasshöhe. Bei 4,5 cm über der Fritte wurde die maximale 1,3-Butadien-Ausbeute und -Selektivität beobachtet. Zusätzlich ist die Selektivität zu Kohlenstoffoxiden bei dieser Einlasshöhe am geringsten. Sowohl Regenerations- als auch Reaktionszone sind bei dieser Höhe 4,5 cm groß. Katalysatorregeneration und Reaktion sind unter diesen Reaktionsbedingungen im Gleichgewicht. Darüber hinaus ist die Kontaktzeit des n-Butans mit dem Katalysator in der Reaktionszone optimal. Wird die Einlasshöhe über die 4,5 cm erhöht, ist die Regenerationszone überdimensioniert. In dem Fall wird der Katalysator ausreichend regeneriert, allerdings ist die Kontaktzeit des n-Butans in der Reaktionszone zu kurz, um die maximal mögliche 1,3-Butadien-Ausbeute zu erreichen.



**Abbildung 29:** A: Ausbeute von CO<sub>x</sub>, 1,3-Butadien, Crackprodukten, Butenen und allen dehydrierten C<sub>4</sub>-Verbindungen summiert in Abhängigkeit der n-Butan-Einlasshöhe über der Fritte. B: Selektivitäten zu den in A genannten Produkten. Reaktionsbedingungen: 7,5 Vol.-% n-Butan, Fluss: 0,320 SLPM, O<sub>2</sub>/n-Butan-Verhältnis 2:1, 560 °C.

Kurz vor dem oberen Ende der Wirbelschicht nimmt die Selektivität zu Kohlenstoffoxiden deutlich zu. Durch die sehr kleine Reaktionszone fällt nur wenig Katalysator an, der regeneriert werden muss. Somit wird in Reaktionszone weniger Sauerstoff zur Regeneration benötigt. Der überschüssige molekulare Sauerstoff gelangt so in die Reaktionszone und sorgt dort hauptsächlich für die Verbrennung des n-Butans.

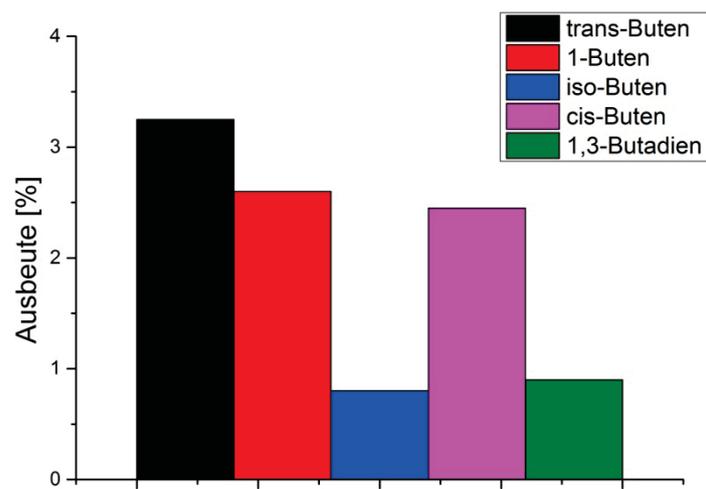
Ein ideales Gleichgewicht zwischen den Höhen der beiden Zonen ist maßgeblich für den optimalen Betrieb des TZFBR. Der Verlauf der Butene in Abhängigkeit der Reaktorhöhe entspricht nicht dem Verlauf von 1,3-Butadien. Bis zu einer Einlasshöhe von 5,5 cm sinkt die Ausbeute an Butenen und bleibt im Anschluss konstant.

Mit dem V-MgO-Katalysator kann der TZFBR unter optimalen Bedingungen 1,3-Butadien-Ausbeuten von 22,4 % mit einer Selektivität von 37 % erzielen. Die Selektivität zu allen dehydrierten C<sub>4</sub>-Verbindungen liegt unter diesen Bedingungen über 45 %. In der Literatur konnten hö-

here Ausbeuten von 28 % mit der Kombination aus V-MgO-Katalysator und dem TZFBR erreicht werden [8]. Wahrscheinlich aufgrund des um 10 % Gew.-% höheren Vanadiumanteils auf dem Katalysator [8].

## 5.2 V-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Katalysator

Das Verhalten von Vanadium als Katalysator für die ODH von n-Butan ist maßgeblich von dem Trägermaterial abhängig [27, 33]. Die Produktzusammensetzung am Rektorausgang eines TZFBR in Kombination mit einem VO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator ist in Abbildung 30 gezeigt.



**Abbildung 30:** Ausbeute an 1,3-Butadien und Butenen. Reaktionsbedingungen: 8 Vol.-% n-Butan, Fluss: 0,310 SLPM, O<sub>2</sub>/n-Butan-Verhältnis 1:1, 550 °C.

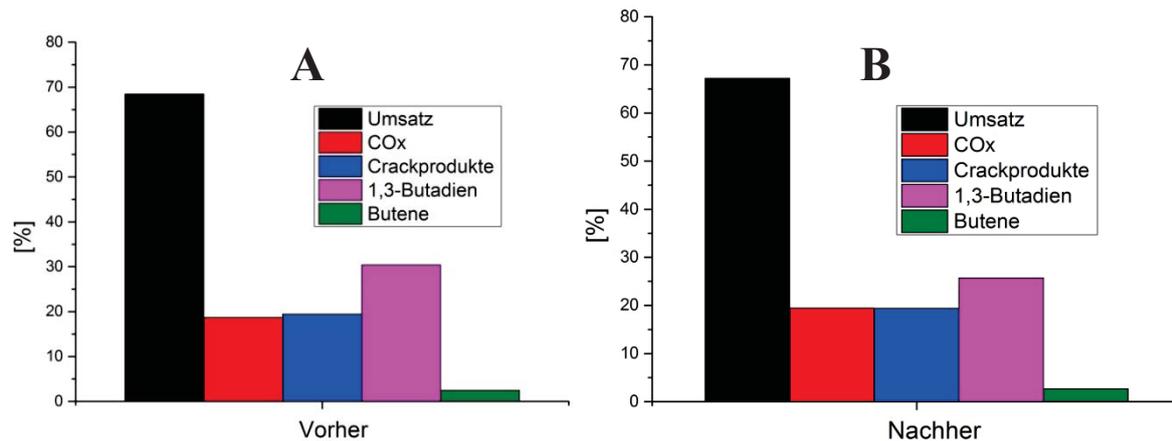
Die Verwendung eines TZFBR bringt für VO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysatoren keine Verbesserung. Zum einen sind die Ausbeuten an dehydrierten C<sub>4</sub>-Verbindungen sehr gering und zum anderen ist 1,3-Butadien kein Hauptprodukt. Offenbar werden mit Aluminiumoxid vornehmlich Butene als Reaktionsprodukt gebildet. Insgesamt war die Leistungsfähigkeit dieses Katalysators zu schlecht um eine weitere Untersuchung der optimalen Reaktionsbedingungen zu rechtfertigen.

Ein von Lanxess bereitgestellter Katalysator mit 1,5 Gew.-% Vanadium und 0,5 Gew.-% Strontium auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigte noch schlechtere Ausbeuten und Selektivitäten (nicht gezeigt) und wird daher nicht näher behandelt. Aluminiumoxid eignet sich weder für die Dehydrierung von n-Butan mit Pt-basierten Katalysatoren noch für die oxidative Dehydrierung mit Übergangsmetallen als aktiver Komponente.

### 5.3 Mo-MgO-TiO<sub>2</sub> als Katalysator

Bei diesem Katalysator handelt es sich um den einzigen Molybdän-basierten Katalysator. Das Trägermaterial (MgO mit 5 Gew.-% TiO<sub>2</sub>) wurde von Lanxess mit einer Partikelgröße von 160-250 µm bereitgestellt. Am KIT erfolgte lediglich die Imprägnierung mit Mo (siehe 3.1.5).

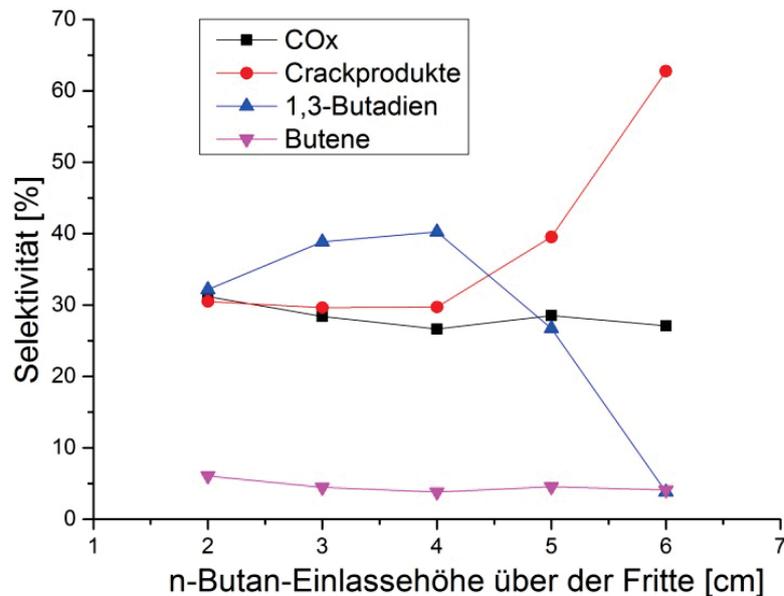
Aufgrund der deutlich höheren Dichte dieses Katalysators war die Wirbelschicht mit 30 g Katalysator lediglich ca. 6,5 cm hoch.



**Abbildung 31:** A: Umsatz von n-Butan und Ausbeute zu allen dehydrierten C<sub>4</sub>-Verbindungen. A: Zu Beginn der Messung. B: Nach 1 h Reaktion. Reaktionsbedingungen: 6,5 Vol.-% n-Butan, 0,500 SLPM, O<sub>2</sub>/n-Butan-Verhältnis 1,4:1, n-Butan-Einlass 4 cm über der Fritte, 670 °C.

Dieser Katalysator verhält sich deutlich anders als alle bisher vorgestellten. Erst bei Reaktionstemperaturen über 650 °C steigt die 1,3-Butadien-Ausbeute merklich an. Zu Beginn lag diese bei über 30 %, allerdings altert der Katalysator rasch und nach 1 h Reaktionszeit fiel die Ausbeute auf 25 % ab (Abbildung 30 A, B). Der Aktivitätsverlust war unumkehrbar und nahm mit weiterer Reaktionszeit zu. Aufgrund der hohen Reaktionstemperatur entstanden größere Mengen Crackprodukte. Hauptcrackprodukt war Ethylen. Bereits vorher wurde in der Literatur von starken Alterungserscheinungen bei Mo-basierten Katalysatoren, auch bei niedrigeren Temperaturen (600 °C), berichtet [6].

Unabhängig von dem Aktivitätsverlust zeigt der Katalysator einen ungewöhnlichen Verlauf bei Änderungen der n-Butan-Einlasshöhe. Abbildung 32 zeigt den Verlauf der Selektivitäten zu 1,3-Butadien, Butenen, CO<sub>x</sub> und Crackprodukten in Abhängigkeit der n-Butan-Einlasshöhe. Der n-Butan-Umsatz blieb mit knapp 65 % konstant. Besondere Aufmerksamkeit zieht der plötzliche Sprung der Selektivitäten ab einer Einlasshöhe von 4 cm auf sich. Während die Selektivitäten zu Butenen und CO<sub>x</sub> nahezu konstant bleiben, nimmt die Selektivität zu 1,3-Butadien stark ab. Genau das gegensätzliche Verhalten wurde für die Selektivität zu den Crackprodukten gefunden.



**Abbildung 32:** Selektivität zu 1,3-Butadien, Crackprodukten, Butenen und Kohlenstoffoxiden in Abhängigkeit der n-Butan-Einlasshöhe. Reaktionsbedingungen: 6,5 Vol.-% n-Butan, 0,300 SLPM, O<sub>2</sub>/n-Butan-Verhältnis 1,4:1, 670 °C.

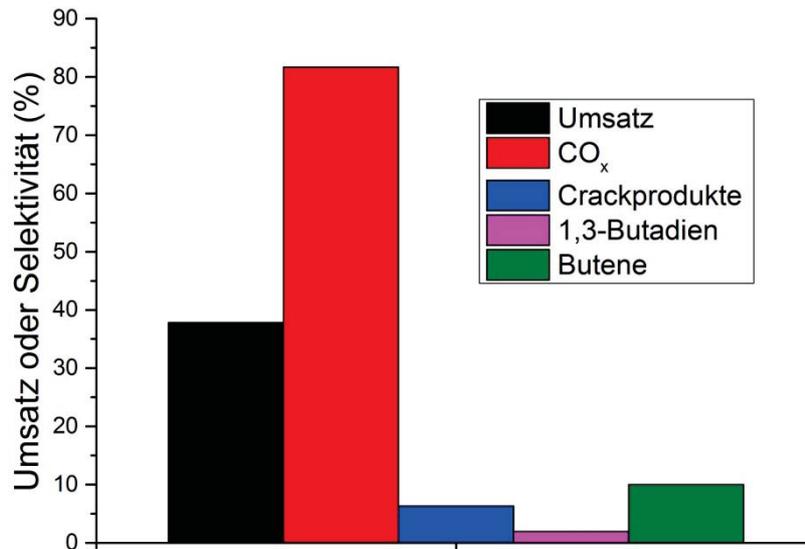
Darüber hinaus ändert sich auch die Zusammensetzung der Crackprodukte. Bis zu einer Einlasshöhe von 4 cm über der Fritte ist Ethylen das Hauptcrackprodukt. Beträgt die Einlasshöhe 6 cm über der Fritte, steigt die Propylen-Ausbeute stark an und ist zusammen mit Ethylen das Hauptcrackprodukt. Maßgeblich sind wahrscheinlich die kürzeren Kontaktzeiten des n-Butans mit dem katalytischen Bett in Verbindung mit der hohen Temperatur von 670 °C. Eventuell katalysiert molekularer Sauerstoff, der die Reaktionszone bei hohen Einlasshöhen erreicht, das Cracken des n-Butans und möglicher Reaktionsprodukte. Auch Gasphasenreaktionen von Sauerstoff und n-Butan könnten eine Erklärung für die Produktverteilung bei hohen Einlasshöhen sein.

Aufgrund der bekannten Alterungserscheinungen bei Mo-basierten Katalysatoren wurde auf die Synthese und den Test weiterer Katalysatoren mit Mo als einziger aktiver Komponente verzichtet.

## 5.4 Katalysatoren von Lanxess

Die in diesem Kapitel vorgestellten Katalysatoren wurden von Lanxess hergestellt und im TZFBR am KIT getestet. Als Grundlage für diese Katalysatoren dienten die Ergebnisse der Universität Amsterdam, welche für Entwicklung von neuartigen Katalysatoren im Rahmen des Projekts zuständig waren (Kapitel 4). Bei den hier beschriebenen Katalysatoren handelt es sich um die aussichtsreichsten bezüglich n-Butan-Umsatz und 1,3-Butadien-Ausbeute. Der Test der Katalysatoren an der Universität von Amsterdam erfolgte in einem Festbettreaktor [27].

#### 5.4.1 1 % Mn, 1 % W auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

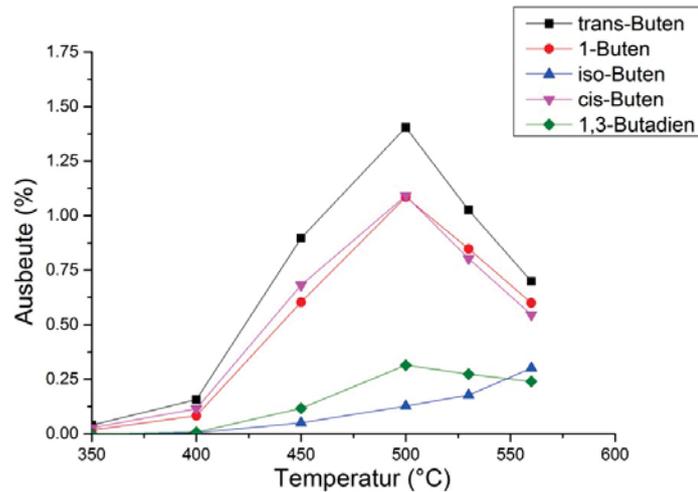


**Abbildung 33:** n-Butan-Umsatz und Selektivitäten zu CO<sub>x</sub>, Crackprodukten, 1,3-Butadien und Butenen. Reaktionsbedingungen: 8 % n-Butan, 16 % O<sub>2</sub>, Fluss: 0.350 SLPM, n-Butan-Einlasshöhe 4,5 cm über der Fritte, 550 °C.

Abbildung 33 zeigt den Umsatz von n-Butan und die Produktverteilung für einen MnW-Katalysator. Mit diesem Katalysator wird das n-Butan hauptsächlich verbrannt, weshalb die Hauptprodukte Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid sind. Die Selektivität zu 1,3-Butadien ist sehr gering (< 5%). Lediglich eine geringe Menge an Butenen wird gebildet. Weitere Untersuchungen wurden aufgrund des geringen Anteils der gewünschten Produkte nicht durchgeführt.

#### 5.4.2 1 % Ni, 1 % Nb auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Abbildung 34 zeigt die Ausbeute von allen Butenisomeren und 1,3-Butadien in Abhängigkeit der Temperatur für einen Ni-Nb-Katalysator auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die optimale Reaktionstemperatur wurde bei 500 °C gefunden. Auch die Kombination Ni-Nb auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigt keine nennenswerten katalytischen Eigenschaften für die ODH von n-Butan.

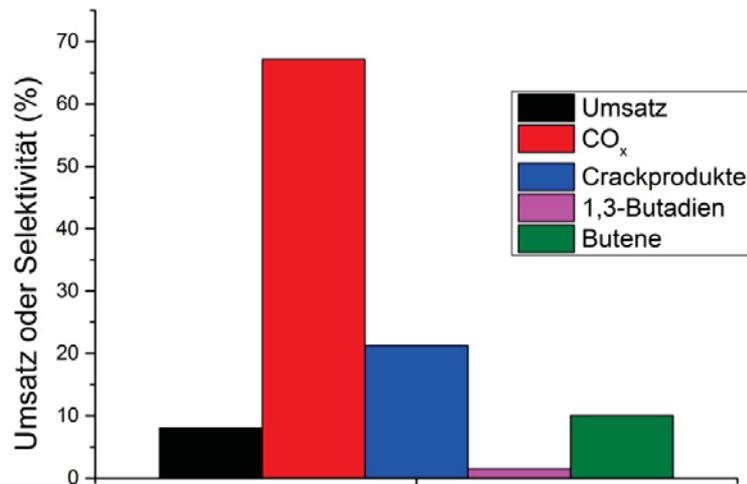


**Abbildung 34:** Temperaturabhängige Ausbeute an allen Butenisomeren und 1,3-Butadien. Reaktionsbedingungen: 8 % n-Butan, 10 % O<sub>2</sub>, Strömungsgeschwindigkeit 0,350 SLPM, n-Butan-Einlasshöhe 4,5 cm über der Fritte.

Daher wurde auf eine Optimierung der Reaktionsbedingungen verzichtet. Wie für den MnW-Katalysator aus dem vorherigen Kapitel wird das n-Butan hauptsächlich verbrannt.

#### 5.4.3 1 % Ag, 1 % Sr auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Silber und Strontium sind weder Elemente mit hohen Oxidationszuständen noch sind sie für die Abgabe von Gittersauerstoff bekannt. Das lässt sich auch an der geringen Ausbeute an Butenen und 1,3-Butadien erkennen, die im TZFBR mit diesem Katalysator erhalten werden. Zwar wurden die optimalen Reaktionsbedingungen nicht vollständig untersucht, allerdings weisen die geringen Sauerstoffmengen, bei denen die beste Ausbeute gefunden wurde, nicht auf eine ODH hin. In Abbildung 35 können Umsatz von n-Butan und Selektivitäten eingesehen werden.



**Abbildung 35:** n-Butan-Umsatz und Selektivitäten zu CO<sub>x</sub>, Crackprodukten, 1,3-Butadien und Butenen. Reaktionsbedingungen: 8 % n-Butan, 3 % O<sub>2</sub>, Fluss: 0.350 SLPM, n-Butan-Einlasshöhe 4,5 cm über der Fritte, 550 °C.

#### 5.4.4 1 % Fe, 5% Ni auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Aufgrund extrem starker Koksbildung war es nicht möglich, diesen Katalysator näher zu untersuchen. Selbst bei sehr hohen Sauerstoffkonzentrationen von 15 % konnte kein stationärer Zustand erreicht werden. Bei einer Reaktionszeit von 1 h lagerte sich, trotz einem Sauerstoff/n-Butan-Verhältnis von 2, eine Menge von 8 g Koks auf dem Katalysator ab.

Keine Übergangsmetallkombination in Verbindung mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Trägermaterial zeigt nennenswerte Aktivität zur oxidativen Dehydrierung von n-Butan. Es ist nicht möglich eine Aussage darüber zu treffen, ob die gewählte Kombination aus Übergangsmetalloxiden kaum katalytische Aktivität im Bezug auf die oxidative Dehydrierung von n-Butan besitzt, oder ob Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Support ungeeignet ist. Auch eine Kombination aus beidem ist möglich. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus den Kapiteln 5.1 und 5.2 ist es eher wahrscheinlich, dass Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Support nicht geeignet ist. Denn Vanadium zeigt sehr hohe Umsätze von n-Butan mit MgO als Trägermaterial im Gegensatz zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Trägermaterial.

## 5.5 Mo-V-MgO Katalysatoren<sup>1</sup>

Da die im Rahmen des Projekts von den Kooperationspartnern bereitgestellten und getesteten Katalysatoren geringe Aktivität zeigen, wurden weitere Katalysatoren im Rahmen der Arbeit hergestellt. In Festbettreaktoren zeigt die Kombination von Mo und V in Verbindung mit MgO als Trägermaterial gute n-Butan-Umsätze und Ausbeuten an dehydrierten C4-Verbindungen [4]. Aufgrund der Beteiligung von Gittersauerstoff bei der oxidativen Dehydrierung von n-Butan im Fall von V [8] als auch Mo, wurde die Kombination der beiden Metalle im TZFBR getestet.

Aufgrund der hohen Selektivität und Ausbeute an 1,3-Butadien, wurden die beiden Katalysatoren, die in diesem Kapitel beschrieben und diskutiert werden, sehr gründlich untersucht. Beide Katalysatoren sind bis auf die Kalzinierungstemperatur identisch. Katalysator 640 ist dabei die Abkürzung für den Mo-V-MgO Katalysator, der bei 640 °C kalziniert wurde und Katalysator 720 für denjenigen, welcher bei 720 °C kalziniert wurde. Darüber hinaus werden im letzten Abschnitt des Kapitels vertikale Konzentrationsprofile gezeigt und die Problematik der Probenentnahme in Wirbelschichten anhand von Katalysator 720 diskutiert. Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Katalysatoren wird nun die relative Strömungsgeschwindigkeit  $u_r$  eingeführt. Bei dieser handelt es sich um den Quotienten aus tatsächlicher Strömungsgeschwindigkeit und minimaler Fluidisierungsgeschwindigkeit. Die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit für den Mo-V-MgO-Katalysator (für beide Kalzinierungstemperaturen) lag bei 0,38 cm/s (140 ml/min bei 570 °C).

### 5.5.1 Mo-V-MgO kalziniert bei 640 °C (Katalysator 640)

#### **Einfluss des Sauerstoff/n-Butan-Verhältnisses:**

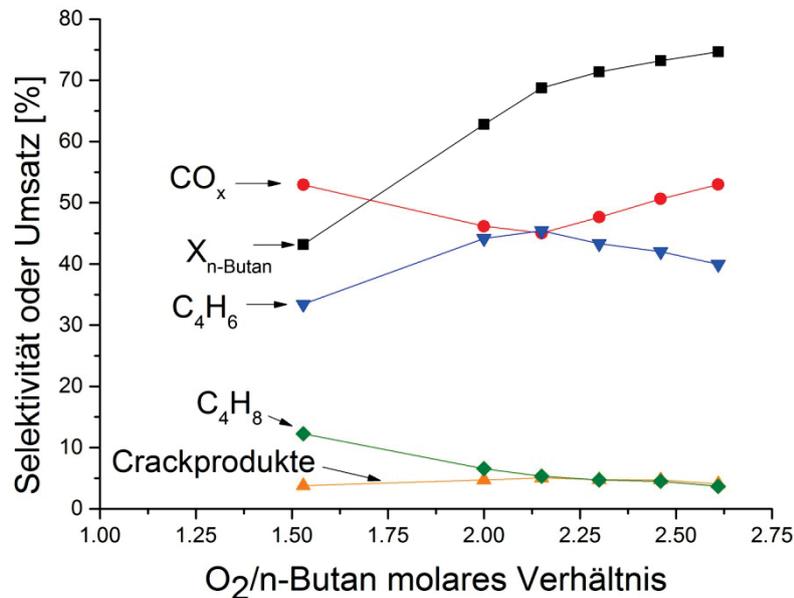
Die Produktzusammensetzung am Rektorausgang des TZFBR unter Nutzung des Mo-V-MgO Katalysator 640 in Abhängigkeit vom Sauerstoff/n-Butan-Verhältnis ist in Abbildung 36 gezeigt.

---

<sup>1</sup> Teile dieses Kapitels sind mit Genehmigung von Elsevier inhaltlich aus:

[7] J. Rischard, C. Antinori, L. Maier, O. Deutschmann, *Oxidative dehydrogenation of n-butane to butadiene with Mo-V-MgO catalysts in a two-zone fluidized bed reactor*, *Applied Catalysis A: General* 511 (2016) 23-30.

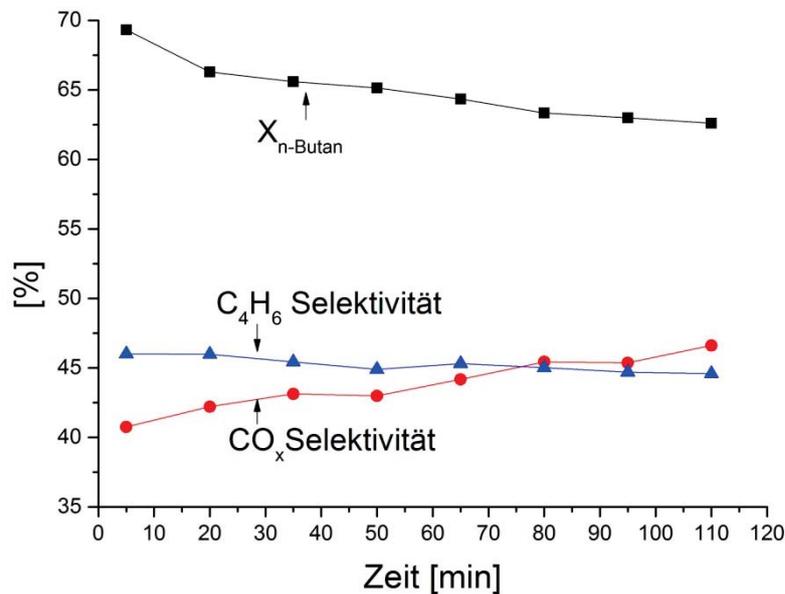
übernommen.



**Abbildung 36:** n-Butan-Umsatz und Selektivitäten von 1,3-Butadien, CO<sub>x</sub>, Crackprodukten und Butenen in Abhängigkeit vom Sauerstoff/n-Butan-Verhältnis. Alle Proben wurden nach 110 min Reaktionszeit genommen. Reaktionsbedingungen: 570 °C, 6,5 Vol.-% n-Butan, Strömungsgeschwindigkeit  $u_r = 2,14$  (0,300 SLPM), n-Butan-Einlasshöhe: 5.25 cm über der Fritte.

Das optimale Verhältnis von O<sub>2</sub> und n-Butan wurde bei 2,13:1 gefunden. Ausschließlich bei diesem Verhältnis ist 1,3-Butadien das Hauptprodukt. Anders als für den Vanadiumkatalysator aus Kapitel 5.1, steigen Selektivität und Ausbeute der Kohlenstoffoxide nicht mit steigendem Sauerstoffgehalt stetig an. Der Verlauf der Kohlenstoffoxid- und der 1,3-Butadien-Selektivität lässt sich durch massive Verkokung des Mo-V-MgO-Katalysators erklären. Bei geringen Sauerstoffkonzentrationen kann der gebildete Koks nicht vollständig heruntergebrannt werden, was mit fortschreitender Reaktionszeit zu immer mehr Koksablagerungen und dementsprechender Katalysatordeaktivierung führt. Der Sauerstoff wird nach längerer Reaktionszeit hauptsächlich verwendet, um Koks auf dem Katalysator zu oxidieren und steht somit nicht zum Auffüllen des Gittersauerstoffs zur Verfügung. Als Folge sind Kohlenstoffoxide mit Abstand das Hauptprodukt. Bei Sauerstoff/n-Butan-Verhältnissen unter 1,5 waren die Verkokungen so extrem, dass der Reaktor auch nach 110 Minuten keinen stationären Zustand erreichen konnte. Das im Vergleich zur Literatur ungewöhnlich hohe optimale O<sub>2</sub>/n-Butan-Verhältnis von 2,13 verglichen mit 2,00 [6, 8] ist ein Hinweis darauf, dass der Katalysator zu starker Verkokung neigt. Erst ab diesem Verhältnis ist genügend Sauerstoff vorhanden, um den gebildeten Koks von dem Katalysator herunterzubrennen und gleichzeitig noch Gittersauerstoff aufzufüllen, sodass der Reaktor in einem stationären Zustand arbeiten kann. Um diesen Effekt zu verdeutlichen, ist in Abbildung 37 der Umsatz und die Selektivitäten zu 1,3-Butadien und CO<sub>x</sub> für ein Sauerstoff/n-Butan-Verhältnis von 2,00 in Abhängigkeit der Reaktionszeit gezeigt. An der steigenden Selektivität zu CO<sub>x</sub> und dem sinkenden n-Butan-Umsatz ist klar zu erkennen, dass der Katalysator bei diesem Verhältnis stetig verkocht und

dementsprechend deaktiviert wird, wodurch die Selektivität zu 1,3-Butadien ebenfalls geringer wird. Auch nach 110 min liegt kein stationärer Zustand vor.

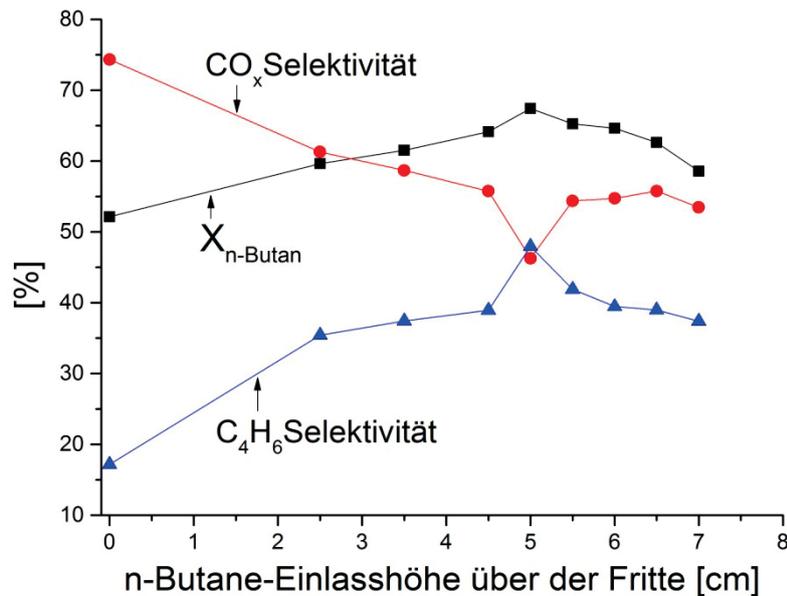


**Abbildung 37:** n-Butan-Umsatz und Selektivitäten von 1,3-Butadien und  $CO_x$  in Abhängigkeit der Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen: 570 °C, 6,5 Vol.-% n-Butan, Strömungsgeschwindigkeit  $u_r = 2,14$  (0,300 SLPM), Sauerstoff/n-Butan-Verhältnis 2.

Bei höheren Verhältnissen als 2,13 ist die optimal benötigte Sauerstoffmenge überschritten. Somit arbeitet der Reaktor zwar im stationären Zustand, allerdings wird mehr Sauerstoff als in der Regenerationszone benötigt, zugeführt. Dieser überschüssige Sauerstoff gelangt in die Reaktionszone, wodurch dort die Totaloxidation aller Kohlenwasserstoffe begünstigt wird. Als Folge steigt die Selektivität zu  $CO_x$ , während die Selektivität zu 1,3-Butadien abnimmt. Bis zu dem optimalen Verhältnis von 2,13 steigt der n-Butan-Umsatz stärker als bei höheren Verhältnissen. Der Grund dafür ist die starke Verkokung und die daraus resultierende Deaktivierung des Katalysators. Die Selektivität zu Crackprodukten wird von unterschiedlichen Sauerstoffverhältnissen nicht beeinflusst. Die Selektivität zu Butenen nimmt mit steigender Sauerstoffkonzentration ab. Sauerstoff/n-Butan-Verhältnisse kleiner als 1,5 wurden ebenfalls getestet. Aufgrund zu starker Koksablagerung ist die Kohlenstoffbilanz schlecht (<95%), weshalb die Messwerte nicht verwendet wurden.

#### **Einfluss der n-Butan-Einlasshöhe:**

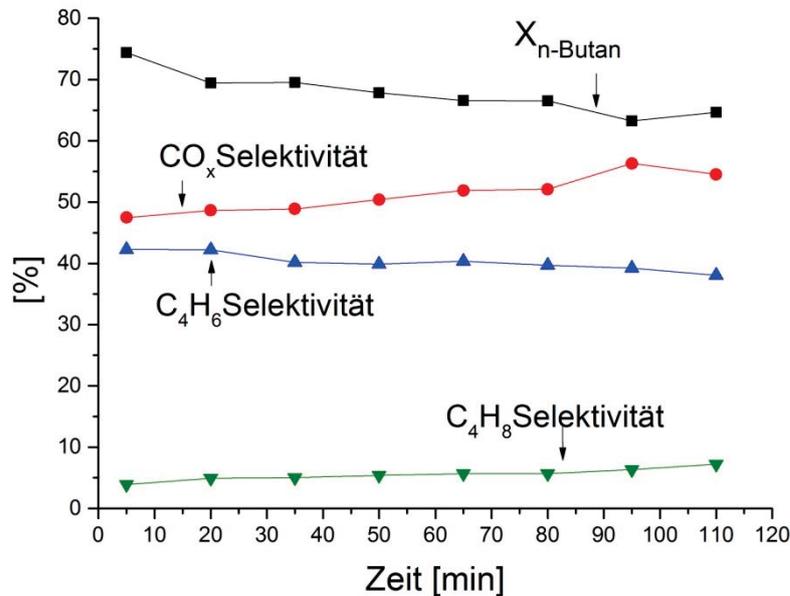
Im Fall des Mo-V-MgO Katalysators, welcher bei 640 °C kalziniert wurde, ist die n-Butan-Einlasshöhe ein außerordentlich interessanter Reaktionsparameter. Abbildung 38 zeigt den Einfluss der Einlasshöhe auf die Selektivität zu  $CO_x$  und 1,3-Butadien sowie den Umsatz von n-Butan.



**Abbildung 38:** Umsatz von n-Butan, Selektivitäten von 1,3-Butadien, CO<sub>x</sub>, Crackprodukten und Butenen in Abhängigkeit der n-Butan-Einlasshöhe. Proben wurden nach 110 min Reaktionszeit genommen. Reaktionsbedingungen: 570 °C, 6,5 Vol.-% n-Butan, Strömungsgeschwindigkeit  $u_r = 2,14$  (0,300 SLPM), Sauerstoff/n-Butan-Verhältnis 2,13.

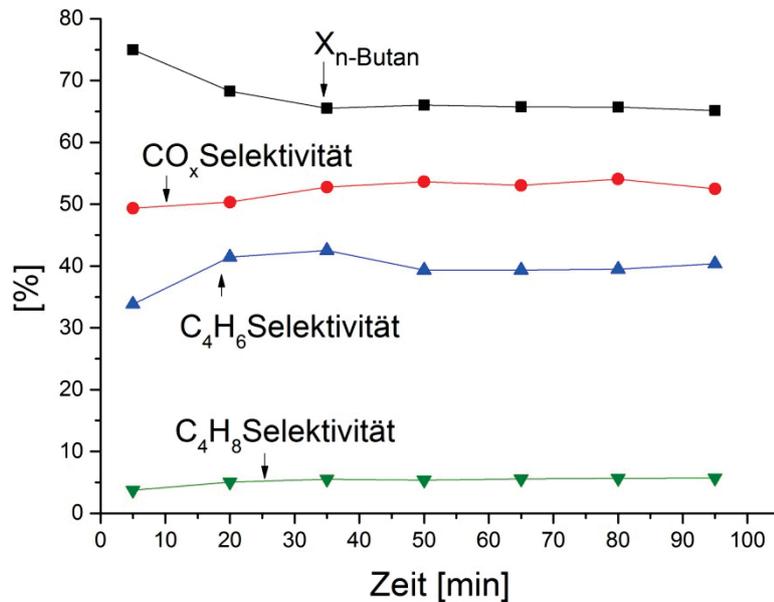
Bis zu einer Einlasshöhe von 4,5 cm über der Fritte nehmen die Selektivität zu 1,3-Butadien und der Umsatz von n-Butan stetig zu, während die Selektivität zu CO<sub>x</sub> deutlich abnimmt. Bei dem Übergang von 4,5 cm auf 5 cm kommt es zu einem starken Anstieg der Selektivität zu 1,3-Butadien von 38,4 % auf 48 %. Im gleichen Intervall verzeichnet die Selektivität zu Kohlenstoffoxiden einen ebenso großen Abfall von 56,3% auf 46,7 %. Der n-Butan-Umsatz erreicht ebenfalls den maximalen Wert von 68 % bei einer Einlasshöhe von 5 cm über der Fritte.

Für Einlasshöhen oberhalb von 5cm zeigt sich ein anderes Bild. Die Selektivität zu 1,3-Butadien nimmt kontinuierlich ab und beträgt bei einer Einlasshöhe von 7 cm 37,6 %. Um dieses ungewöhnliche Verhalten zu erklären, sind zusätzlich Abbildung 39 und Abbildung 40 gezeigt. In Abbildung 39 ist das zeitabhängige Verhalten des TZFBR 0,5 cm unterhalb und in Abbildung 40 0,5 cm oberhalb der idealen Höhe von 5 cm über der Fritte gezeigt.



**Abbildung 39:** n-Butan-Umsatz und Selektivitäten von 1,3-Butadien,  $\text{CO}_x$ , Crackprodukten und Butenen in Abhängigkeit der Zeit. Reaktionsbedingungen: 570 °C, 6,5 Vol.-% n-Butan, Strömungsgeschwindigkeit  $u_r = 2,14$  (0,300 SLPM), n-Butan-Einlasshöhe: 4,5 cm über der Fritte, Sauerstoff/n-Butan-Verhältnis 2,13.

Aus Abbildung 39 geht hervor, dass der Katalysator bei einer Einlasshöhe von 4,5 cm über der Fritte mit fortlaufender Reaktionszeit langsam deaktiviert wird. Zusätzlich steigt die Selektivität zu Kohlenstoffoxiden an, je länger der Reaktor arbeitet, da sowohl der n-Butan-Umsatz als auch die Selektivität zu 1,3-Butadien langsam abnehmen. Zwei Gründe können zur Erklärung herangezogen werden. Zum einen ist die Kontaktzeit in der Regenerationszone zu gering, um die gebildeten Verkokungen zu oxidieren und um gleichzeitig genügend Gittersauerstoff aufzufüllen. Zum anderen ist die Kontaktzeit in der Reaktionszone etwas zu lang, wodurch die Bildung von Verkokungen aus dem n-Butan, dem gebildeten 1,3-Butadien und Butenen begünstigt wird. Der Reaktor erreicht keinen stationären Zustand, da kein Gleichgewicht zwischen Katalysatordeaktivierung und -regeneration erreicht wird. 0,5 cm oberhalb der optimalen Einlasshöhe (Abbildung 40) unterscheidet sich das Verhalten des TZFBR deutlich von demjenigen 0,5 cm unterhalb der optimalen Einlasshöhe. Der TZFBR erreicht nach ca. 50 min einen stationären Zustand mit einem n-Butan-Umsatz von 65,2 %, einer Selektivität zu  $\text{CO}_x$  von 53 % und einer Selektivität zu 1,3-Butadien von 40,1%.



**Abbildung 40:** n-Butan-Umsatz und Selektivitäten von 1,3-Butadien, CO<sub>x</sub>, Crackprodukten und Butenen in Abhängigkeit der Zeit. Reaktionsbedingungen: 570 °C, 6,5 Vol.-% n-Butan, Strömungsgeschwindigkeit  $u_r = 2,14$  (0,300 SLPM), n-Butan-Einlasshöhe: 5,5 cm über der Fritte, Sauerstoff/n-Butan-Verhältnis 2,13.

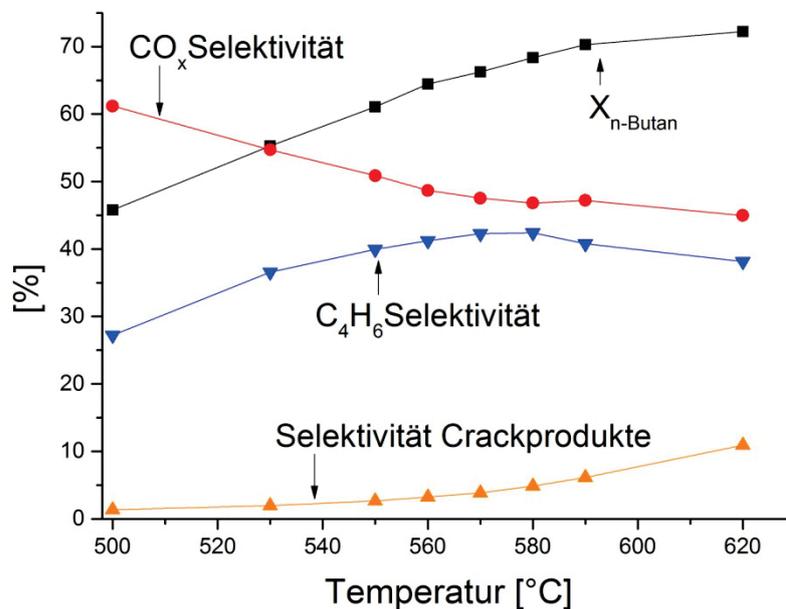
Folglich wird ein Gleichgewicht zwischen Katalysatorregeneration und Katalysator-Verkokung sowie Katalysator-Reduktion im Reaktor erreicht. Die Kontaktzeit des Sauerstoffs in der Regenerationszone ist ausreichend um den Katalysator vollständig zu regenerieren. Die Kontaktzeit des n-Butans und der Reaktionsprodukte in der Reaktionszone ist kurz genug, um keine limitierende Menge an Koksabscheidungen zu bilden. Trotzdem ist die Selektivität zu 1,3-Butadien mit 40,1 % verglichen mit 48% im Fall der optimalen Einlasshöhe 0,5 cm tiefer deutlich schlechter. Die kürzere Kontaktzeit in der Reaktionszone bei einer Einlasshöhe von 5,5 cm im Vergleich zu 5 cm führt, wie bereits erwähnt, zu geringerer Verkokung und gleichzeitig zu einer niedrigeren Reaktionsrate des Gittersauerstoffs, wodurch deutlich weniger Katalysator zu Regeneration anfällt. Dementsprechend wird auch weniger Sauerstoff in der Regenerationszone benötigt, um den Katalysator zu regenerieren. Da das Sauerstoff/n-Butan-Verhältnis mit 2,13 nicht verändert wurde, gelangt nun molekularer Sauerstoff in die Reaktionszone und führt vermehrt zur Totaloxidation des n-Butans oder der gebildeten Kohlenwasserstoffe. Daher ist die Selektivität zu CO<sub>x</sub> hoch.

Optimale Reaktionsbedingungen konnten somit bei einer Einlasshöhe von 5 cm über der Fritte gefunden werden. Unter diesen Bedingungen ist die Reaktionszone ca. 4,5 cm hoch und die Regenerationszone ca. 5 cm. Die Kontaktzeit des Trägergases und des Sauerstoffs mit der gesamten Wirbelschicht war bei einer relativen Strömungsgeschwindigkeit von  $u_r = 2,14$  ca. 11,6 s. Aufgrund von Gasblasenbildung schwankt die Wirbelschichthöhe, weshalb die Kontaktzeit nicht exakt bestimmt werden kann. Es ergibt sich eine ungefähre Kontaktzeit des n-Butans mit dem katalyti-

schen Bett von 5,5 s und eine Kontaktzeit des Gasgemisches in der Regenerationszone von 6,1 s. Eine solch detaillierte Untersuchung der Einlasshöhe kann nicht in der Literatur gefunden werden. Die Einlasshöhe in anderen Studien wurde immer in der Mitte der Wirbelschicht festgelegt [6, 8, 12]. Im Fall von Mo-MgO [6] und V-MgO [8] betrug die Wirbelschichthöhe ca. 12 cm. Nur eine detaillierte Untersuchung der Einlasshöhe ermöglicht im Fall starker Verkokung, wie Sie bei diesem Mo-V-MgO-Katalysator auftritt, die optimale Einlasshöhe zu finden. Wie gezeigt, können bereits 0,5 cm das sensible Gleichgewicht zwischen Regeneration und Reaktion eliminieren.

### Einfluss der Temperatur:

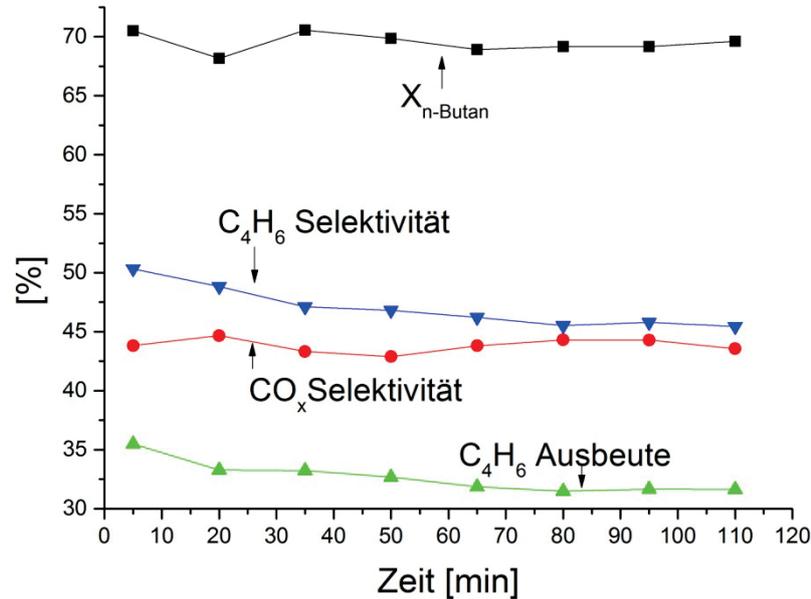
In Abbildung 41 ist der Einfluss der Temperatur auf die Ausbeuten der Haupt- und Nebenprodukte und den Umsatz von n-Butan im TZFBR gezeigt. Die optimale Reaktionstemperatur liegt bei 580 °C. Bis zu dieser Temperatur nimmt die Selektivität zu 1,3-Butadien stetig zu und die Selektivität zu  $\text{CO}_x$  nimmt ab. Zurückzuführen ist dies auf die höher Sauerstoffmobilität bei höheren Temperaturen [28, 87]. Bei Temperaturen über 580 °C nimmt die Selektivität zu 1,3-Butadien wieder ab. Eine mögliche Begründung ist, dass Crackreaktionen an Bedeutung gewinnen und deren Selektivität bei 620 °C bereits 10 % beträgt. Die optimale Reaktionstemperatur von 580 °C ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur, in der Mo- oder V-basierte Katalysatoren die beste Performance zwischen 550 °C und 600 °C zeigen [4-6, 8, 27, 28].



**Abbildung 41:** n-Butan-Umsatz und Selektivitäten von 1,3-Butadien,  $\text{CO}_x$ , Crackprodukten und Butenen in Abhängigkeit der Zeit. Reaktionsbedingungen: 6,5 Vol.-% n-Butan, Sauerstoff/n-Butan-Verhältnis: 2,13, Strömungsgeschwindigkeit  $u_r = 2,14$  (0,300 SLPM), n-Butan-Einlasshöhe: 5,5 cm über der Fritte.

## Optimale Reaktionsbedingungen:

Unter Berücksichtigung aller optimierten Reaktionsbedingungen ergibt sich die in Abbildung 42 gezeigte zeitabhängige Produktzusammensetzung des TZFBR.



**Abbildung 42:** n-Butan-Umsatz, Selektivitäten von 1,3-Butadien und  $CO_x$  und Ausbeute von 1,3-Butadien in Abhängigkeit der Zeit. Reaktionsbedingungen: 580 °C, 6,5 Vol.-% n-Butan, Sauerstoff/n-Butan-Verhältnis: 2,13, Strömungsgeschwindigkeit  $u_r=1,8$  (0,250 SLPM), n-Butan-Einlasshöhe: 5 cm über der Fritte.

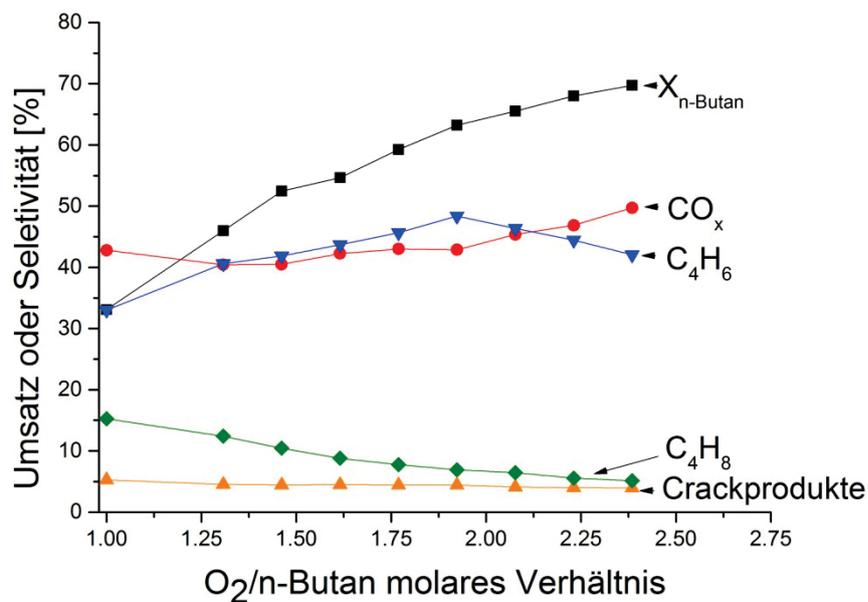
Mit dem bei 640 °C kalzinierten Mo-V-MgO-Katalysator erreicht der TZFBR nach 80 min einen stationären Zustand und erzielt bei einer Selektivität von ca. 46,0 % eine 1,3-Butadien-Ausbeute von über 31,5 %. Dabei ist 1,3-Butadien das Hauptprodukt. Die Selektivität zu n-Butenen liegt bei 5,0 %. Unter den Butenisomeren hat 1-Buten den größten Anteil im Produktstrom. Insgesamt liegt die Selektivität zu dehydrierten C4-Verbindungen somit bei knapp über 50,0 %. Die höchsten Ausbeuten an 1,3-Butadien mit 28,0 % im stationären Zustand wurden mit einem TZFBR von Soler et al. [8] unter Verwendung eines V-MgO-Katalysator beschrieben. Diese Ausbeute wird in der vorliegenden Arbeit um 3,5 % übertroffen. In der Studie von Soler et al. [8] waren die optimalen Reaktionsbedingungen vergleichbar. Lediglich das Sauerstoff/n-Butan-Verhältnis war mit 2,0 0,13 niedriger verglichen mit Katalysator 640.

### 5.5.2 Mo-V-MgO kalziniert bei 720 °C (Katalysator 720)

Das Wirbelschichtverhalten des Mo-V-MgO Katalysators, welcher bei 720 °C kalziniert wurde, unterscheidet sich nicht von dem im vorherigen Kapitel beschriebenen Katalysator. Auch bei der gefundenen optimalen Reaktionstemperatur gibt es keine Unterschiede. Allerdings wurden für andere Parameter signifikante Differenzen festgestellt.

### Einfluss des Sauerstoff/n-Butan-Verhältnisses:

In Abbildung 43 ist die Produktzusammensetzung und der n-Butan-Umsatz des TZFBR in Abhängigkeit des Sauerstoff/n-Butan-Verhältnisses gezeigt. Bei 1,92 wurde das optimale Verhältnis für diesen Katalysator beobachtet. Die Selektivität zu 1,3-Butadien steigt von 34 % bei einem Verhältnis von 1 bis auf 49 % bei einem Verhältnis von 1,92. Danach nimmt die Selektivität zu 1,3-Butadien wieder ab. Gleiches Verhalten wurde auch für Katalysator 640 gefunden. Im Gegensatz zu Verhalten des Katalysators 640 nimmt mit dem Katalysator 720 die Selektivität zu  $\text{CO}_x$  mit steigendem  $\text{O}_2$ /n-Butan-Verhältnis kontinuierlich zu. Die einzige Ausnahme kann bei einem Verhältnis von 1 beobachtet werden. Auch bei sehr niedrigen Verhältnissen wird Katalysator 720 nicht durch Koksablagerungen deaktiviert. Bei jedem Verhältnis erreicht der TZFBR im Gegensatz zu Katalysator 640 einen stationären Zustand. Insgesamt ist das optimale Verhältnis ca. 0,2 unter demjenigen, welches für Katalysator 640 gefunden wurde (Kapitel 5.5.1). Alle anderen Parameter waren identisch mit der Messung für Katalysator 640.



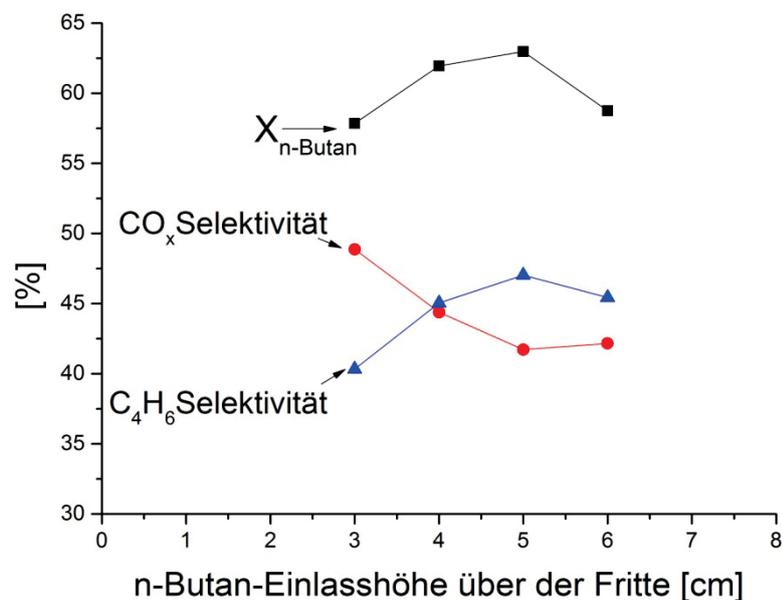
**Abbildung 43:** n-Butan-Umsatz und Selektivitäten von 1,3-Butadien,  $\text{CO}_x$ , Crackprodukten und Butenen in Abhängigkeit des Sauerstoff/n-Butan-Verhältnisses. Alle Proben wurden nach 110 min Reaktionszeit genommen. Reaktionsbedingungen: 570 °C, 6,5 Vol.-% n-Butan, Strömungsgeschwindigkeit  $u_r = 2,14$  (0,300 SLPM), n-Butan-Einlasshöhe: 5 cm über der Fritte.

1,3-Butadien ist bei dem idealen Sauerstoffanteil das Hauptprodukt. Wie bereits mehrfach festgestellt, sinkt die Selektivität zu den Butenen auch hier mit steigendem Sauerstoffgehalt. Die Selektivität zu den Crackprodukten ist, wie auch bei Katalysator 640, unabhängig von der Sauerstoffkonzentration. Ethylen ist mit 75 % (bezogen auf die Gesamtstoffmenge an Crackprodukten) der Hauptbestandteil der Crackprodukte. Das niedrigere optimale Sauerstoff/n-Butan-Verhältnis ist auf die niedrigere Neigung zur Verkokung von Katalysator 720 zurückzuführen. Somit wird deut-

lich weniger Sauerstoff in der Regenerationszone für den Koksabbrand benötigt. Deshalb ist die Selektivität zu Kohlenstoffoxiden im Fall von Katalysator 720 mit 42,5 % deutlich geringer als für Katalysator 640 (46,7%).

### Einfluss der n-Butan-Einlasshöhe:

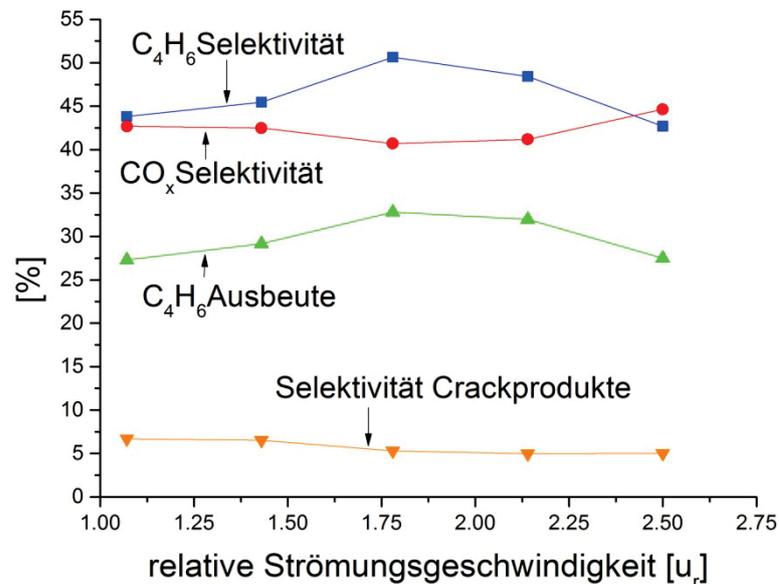
Abbildung 44 zeigt den Einfluss der n-Butan-Einlasshöhe auf die Selektivitäten von 1,3-Butadien und  $\text{CO}_x$  sowie den Umsatz von n-Butan. Es ist zu erkennen, dass die Produktzusammensetzung bei Katalysator 720 deutlich weniger beeinflusst wird durch Variation dieses Parameters im Vergleich zu Katalysator 640.



**Abbildung 44:** n-Butan-Umsatz und Selektivitäten von 1,3-Butadien und  $\text{CO}_x$  in Abhängigkeit der n-Butan-Einlasshöhe. Proben wurden nach 110 min Reaktionszeit genommen. Reaktionsbedingungen: 580 °C, 6,5 Vol.-% n-Butan, Strömungsgeschwindigkeit  $u_T = 2,14$  (0,300 SLPM), Sauerstoff/n-Butan-Verhältnis 1,92.

Zwar wird die gleiche optimale Einlasshöhe von 5 cm wie für Katalysator 640 beobachtet, allerdings sind die Selektivitätsverluste bei Abweichungen der Einlasshöhe nach oben und unten wesentlich geringer. Katalysator 720 erreicht auch bei Einlasshöhen unterhalb der optimalen nach ca. 30 min einen stationären Zustand. Es war zu erwarten, dass für beide Katalysatoren die optimale Kontaktzeit von n-Butan mit dem katalytischen Bett mit 5,1 Sekunden gleich ist. Allerdings dürfte die Regenerationszone im Fall von Katalysator 720 etwas überdimensioniert sein, da weniger Koks abgebrannt werden muss. Eine zu große Regenerationszone hat keinen Einfluss auf die Produktzusammensetzung.

### Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit:

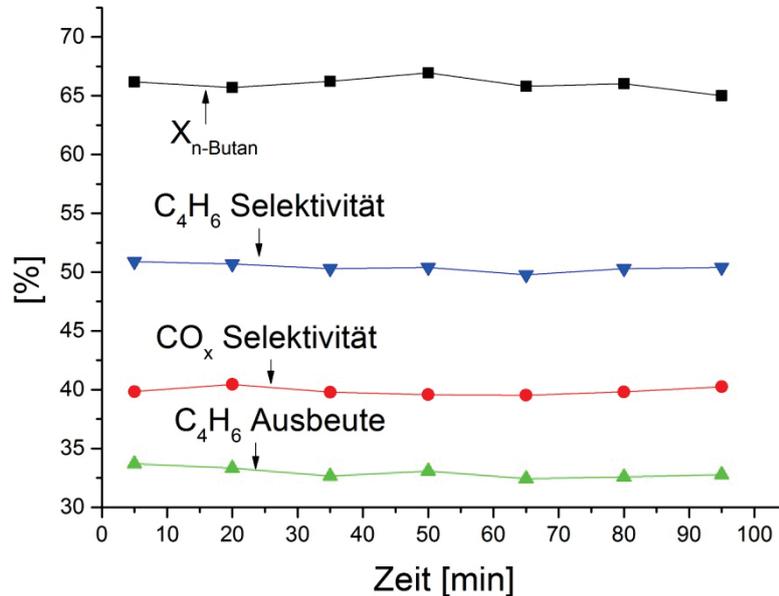


**Abbildung 45:** 1,3-Butadien-Ausbeute und Selektivitäten von 1,3-Butadien,  $CO_x$  und Crackprodukten in Abhängigkeit der relativen Strömungsgeschwindigkeit  $u_r$ . Reaktionsbedingungen: 580 °C, 6,5 Vol.-% n-Butan, n-Butan-Einlasshöhe: 5 cm über der Fritte, Sauerstoff/n-Butan-Verhältnis 1,92.

In Abbildung 45 ist der Einfluss der relativen Strömungsgeschwindigkeit auf die Produktzusammensetzung des TZFBR mit Katalysator 720 gezeigt. Die optimale relative Strömungsgeschwindigkeit ist  $u_r = 1,8$  (250 ml/min bei 580 °C). Bei der Variation der Strömungsgeschwindigkeit wird die Kontaktzeit des n-Butans mit der Reaktionszone konstant gehalten, um ausschließlich den Einfluss des Partikelaustauschs zwischen den beiden Zonen zu untersuchen. Dabei wird der Partikelaustausch mit steigender Strömungsgeschwindigkeit verbessert. Im Fall von kleineren Strömungsgeschwindigkeiten als  $u_r = 1,8$  ist die Durchmischung der Wirbelschicht zu gering, um einen ausreichenden Katalysator-austausch zwischen Regenerations- und Reaktionszone zu gewährleisten, daher ist dort die Selektivität zu 1,3-Butadien geringer und die Selektivität zu  $CO_x$  höher. Ist der Partikelaustausch zu langsam, gelangt mehr molekularer Sauerstoff in die Reaktionszone und kann dort die Kohlenwasserstoffe oxidieren. Im Fall von höheren Strömungsgeschwindigkeiten ist zwar die Durchmischung ausreichend gut, allerdings kommt es zu vermehrter Gasblasenbildung in der Wirbelschicht. Womöglich sorgen die Gasblasen für einen verminderten Gas-Feststoff-Kontakt, wodurch die etwas schlechteren Ausbeuten erklärt werden können. Die in der Literatur beschriebenen idealen Strömungsgeschwindigkeiten stimmen mit der hier gefundenen überein [6, 8, 12].

### Optimale Reaktionsbedingungen:

Unter optimalen Reaktionsbedingungen erreicht der TZFBR mit Katalysator 720 nahezu sofort einen stationären Zustand wie aus Abbildung 46 hervorgeht.



**Abbildung 46:** n-Butan-Umsatz, Selektivität zu 1,3-Butadien und Ausbeute von 1,3-Butadien in Abhängigkeit der Zeit. Reaktionsbedingungen: 580 °C, 6,5 Vol.-% n-Butan, Strömungsgeschwindigkeit  $u_r = 1,8$  (0,250 SLPM), n-Butan-Einlasshöhe: 5 cm über der Fritte.

Während des stationären Zustandes liegt die Selektivität zu 1,3-Butadien bei 51,7 % was bei einem n-Butan-Umsatz von 64 % zu einer Ausbeute von 32,5 % führt.  $CO_2$  hat nach 1,3-Butadien die höchste Selektivität. Wasser wurde, wie in Kap. 3.2 beschrieben, vor der Analyse der Gaszusammensetzung auskondensiert. Die Selektivität zu allen anderen detektierten Produkten ist in Tabelle 10 dargestellt. Insgesamt sind beide Katalysatoren bezüglich der 1,3-Butadien-Ausbeute verglichen mit der Literatur um über 3,5 % höher [6, 8].

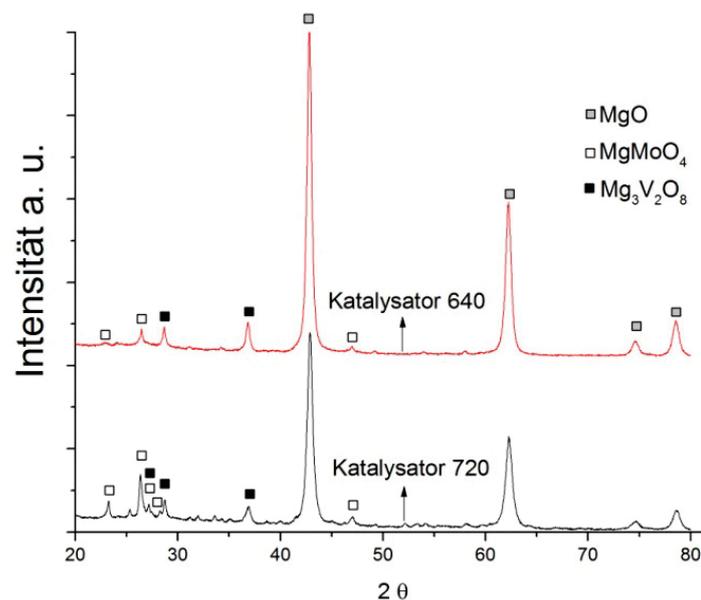
Die optimierten Reaktionsparameter sind für beide Katalysatoren ähnlich. Durch die starke Verkockung von Katalysator 640 ist das Sauerstoff/n-Butan-Verhältnis mit 2,13 etwas höher verglichen mit 2 in [6, 8]. Die hohe Aktivität von Katalysator 720 führt zu einem etwas geringeren optimalem Verhältnis von 1,92. Aufgrund der höheren Selektivität zu 1,3-Butadien und den höheren erzielten Ausbeuten ist Katalysator 720 der bevorzugte Katalysator. Die Gründe für das unterschiedliche Verhalten beider Katalysatoren werden in Kapitel 5.5.3 erläutert.

Spezies	Umsatz oder Selektivität
n-Butan-Umsatz	64,5
1,3-Butadien	50,7
CO <sub>2</sub>	29,43
CO	11,82
1-Buten	1,97
cis-2-Buten	1,27
trans-2-Buten	1,15
Ethylen	3,55
Methan	0,48
Propylen	0,7

**Tabelle 10:** n-Butan-Umsatz und Selektivitäten zu allen detektierten Verbindungen im Fall optimaler Reaktionsbedingungen und im stationären Zustand wie in Abbildung 46 gezeigt.

### 5.5.3 Charakterisierung Mo-V-MgO Katalysatoren

Katalysator 640 und 720 wurden auf identische Weise synthetisiert und enthalten die gleichen Anteile an Mo und V. Der einzige Unterschied besteht in der Kalzinierungstemperatur. Um das unterschiedliche Verhalten der beiden Katalysatoren im TZFBR zu erklären, wurden diese mittels XRD, Raman, und BET charakterisiert.



**Abbildung 47:** Röntgendiffraktogramme von Katalysator 640 (oben) und Katalysator 720 (unten).

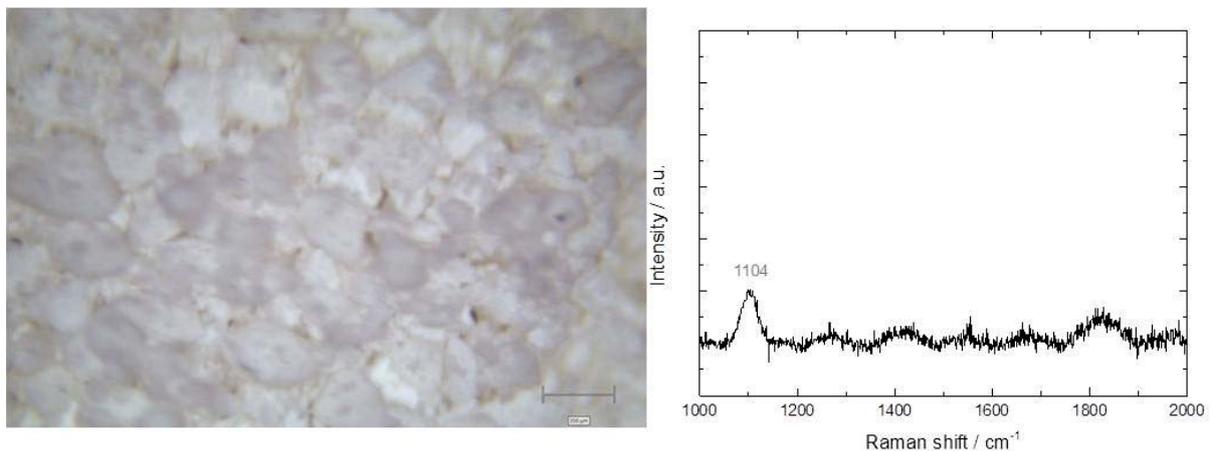
Die Röntgendiffraktogramme der Katalysatoren sind in Abbildung 47 gezeigt. In beiden Fällen kann sowohl MgMoO<sub>4</sub> als auch Mg<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> detektiert werden. Der Anteil der MgMoO<sub>4</sub>-Phase im

Fall von Katalysator 720 ist höher, was durch die höhere Intensität der zugehörigen Peaks zu erkennen ist. Allerdings wurden Katalysatoren, die lediglich eine der beobachteten Phasen beinhalten, in der Literatur bereits getestet und es gibt keine Hinweise auf stärkere Koksbildung bei einer der Phase [2, 4-6, 8, 24, 35]. Auch die spezifische Oberflächen (Tabelle 11) sind nach 95 h Reaktion vergleichbar.

	Unbenutzt ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Benutzt (95h) ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Katalysator 640	71,3	48
Katalysator 720	39,6	35,4

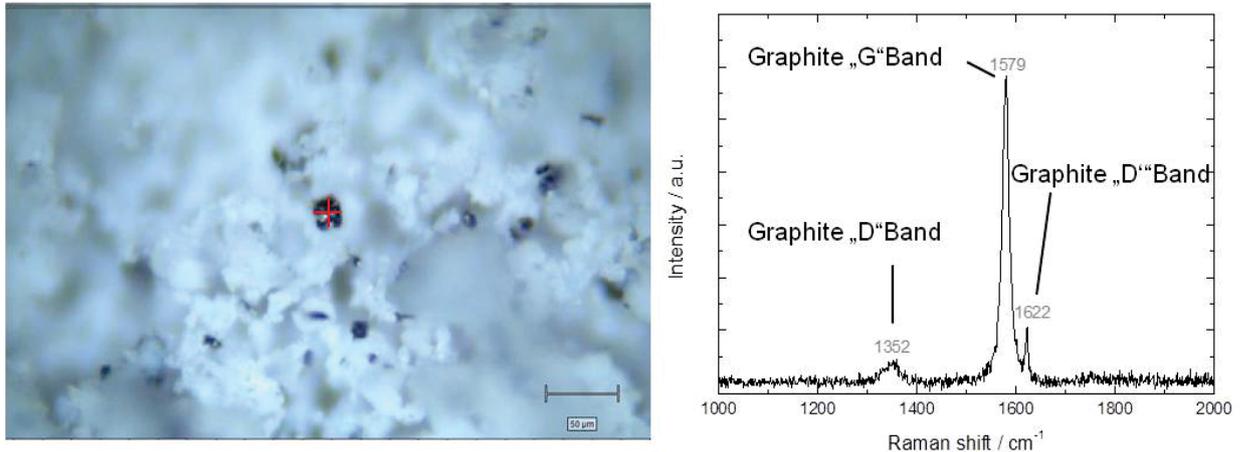
**Tabelle 11:** BET-Oberflächen von Katalysator 640 und 720 frisch und nach 95 h Reaktion.

Obwohl die Spezifische Oberfläche von Katalysator 640 um ein Drittel abnimmt und die von Katalysator 720 nur um 10 %, scheint dies nicht der Grund für die stärkere Verkokungsneigung für Katalysator 640 zu sein.



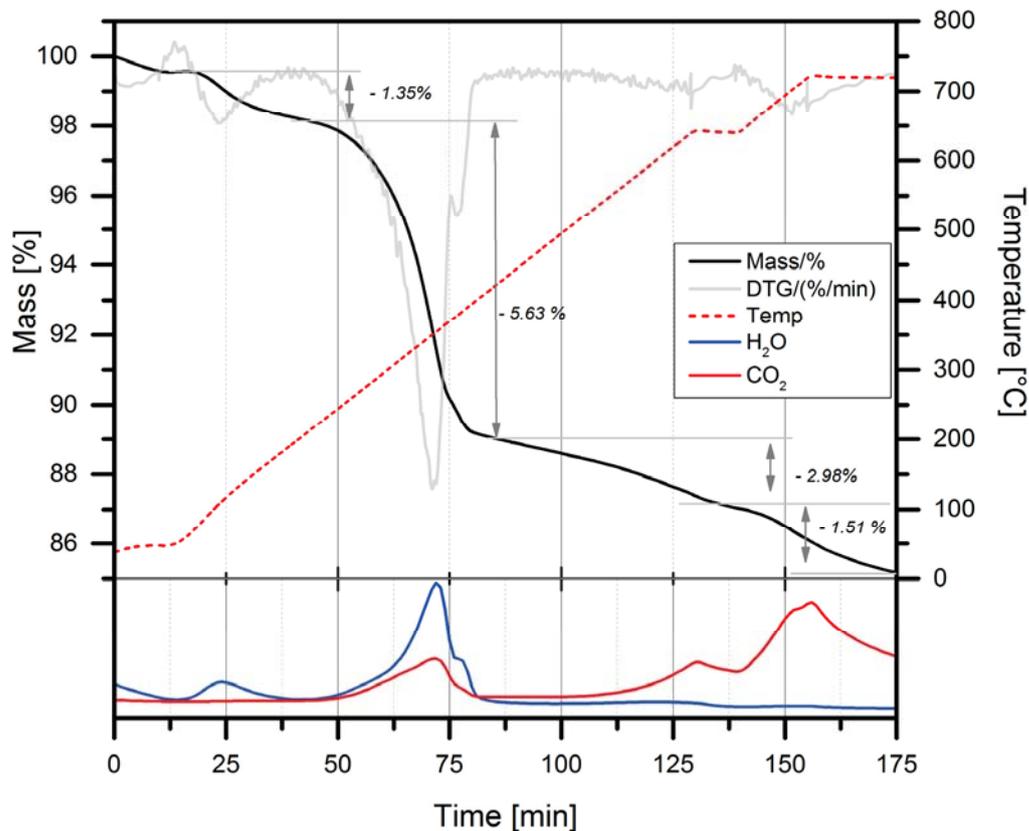
**Abbildung 48:** Ramanspektrum (rechts) und Mikroskopaufnahme (links) von Katalysator 720.

In Abbildung 48 ist ein Ramanspektrum und eine Mikroskopaufnahme von Katalysator 720 gezeigt. Auf der Mikroskopaufnahme (links) ist zu erkennen, dass der Katalysator weitestgehend aus homogenen Partikeln besteht. Weder für MgO noch für Molybdänoxid- oder Vanadiumoxidspezies können in dem Ramanspektrum (rechts) spezifische Signale gefunden werden. Das Ramanspektrum und die Mikroskopaufnahme von Katalysator 640 (Abbildung 49) zeigen im Vergleich zu Katalysator 720 ein anderes Bild.



**Abbildung 49:** Mikroskopaufnahme von Katalysator 640 (links), mit Markierung, der Stelle, an der Ramanspektrum (rechts) aufgenommen wurde.

Kleine schwarze Partikel befinden sich auf der Oberfläche von Katalysator 640. Wird genau von diesen kleinen Partikeln ein Ramanspektrum gemessen, wie in Abbildung 49 rechts gezeigt, können drei charakteristische Banden von Graphit detektiert werden. Das D-Band erscheint bei einer Wellenzahl von  $1352\text{ cm}^{-1}$ , das sehr starke G-Band bei  $1579\text{ cm}^{-1}$  und das D'-Band bei  $1622\text{ cm}^{-1}$  [88]. Um das Trägermaterial MgO auf die gewünschte Partikelgröße von  $160\text{--}250\text{ }\mu\text{m}$  zu bringen, wurde pulverförmiges MgO mit 5 Gew.-% Graphit vermischt und anschließend in Pellets gepresst. Pures MgO ist zu stumpf, um Pellets daraus zu pressen und zerfällt bei geringer Krafteinwirkung wieder in kleinere Partikel. Bei einer Kalzinierungstemperatur von  $640\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Luft wird das Graphit offenbar nicht vollständig von dem Katalysator durch Oxidation entfernt. Eine Thermogravimetrie des gepressten Trägermaterials in Kombination mit FTIR- und Massenspektrometrie der entstehenden Gase, siehe Abbildung 50, wurde durchgeführt, um diese Annahme zu bestätigen.

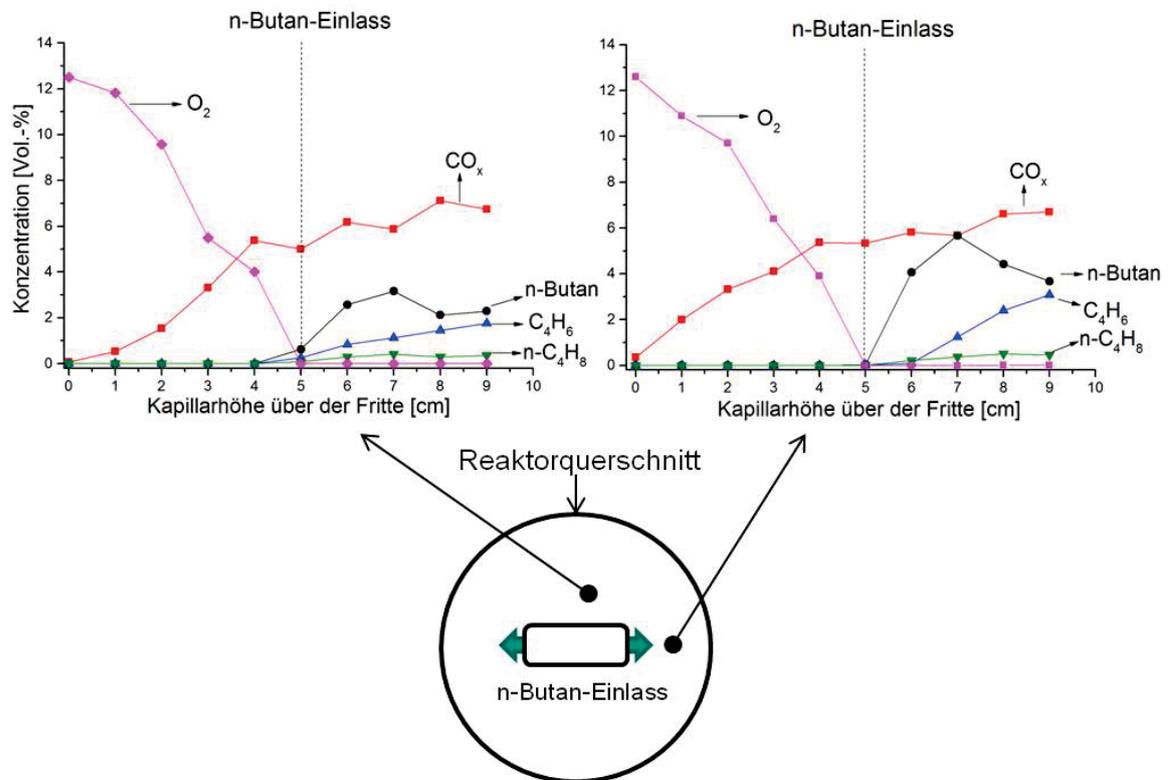


**Abbildung 50:** Thermogravimetriespektrum des Trägermaterials (mit 5 Gew.-% Graphit gepresstes MgO) gekoppelt mit FTIR- und Massenspektrometrie der entstehenden Gase.

Nach 112 Minuten bei 550 °C beginnt die CO<sub>2</sub>-Konzentration deutlich anzusteigen. Das Graphit beginnt dementsprechend ab 550 °C langsam heruntergebrannt zu werden. Nach 130 min wird eine Temperatur von 640 °C für 10 min gehalten. Während dieser 10 min nimmt das CO<sub>2</sub>-Signal wieder ab und auch der Massenverlust des Trägermaterials ist geringer. Erst bei weiterer Temperaturerhöhung nehmen der Massenverlust und das CO<sub>2</sub>-Signal wieder zu.

Die kleinen Graphitpartikel auf der Katalysatoroberfläche von Katalysator 640 scheinen Präkursoren für Kohlenstoffablagerungen zu sein. Es wurden keine anderen signifikanten Unterschiede zwischen Katalysator 720 und Katalysator 640 gefunden.

### 5.5.4 Vertikale Konzentrationsprofile Mo-V-MgO 720

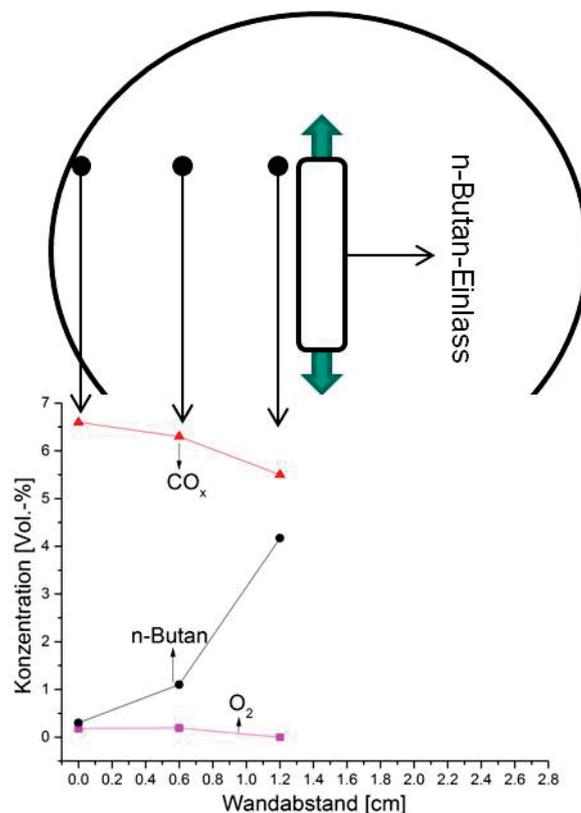


**Abbildung 51:** Vertikale Konzentrationsprofile an unterschiedlichen axialen Positionen in der Wirbelschicht mit Mo-V-MgO-Katalysator 720. Die vertikalen Konzentrationsprofile wurden jeweils an der radialen Position gemessen, an der die Pfeile beginnen.

Um die Vorgänge in der Wirbelschicht aufzuklären und um die Funktionalität des TZFBR nachzuweisen, wurden vertikale Konzentrationsprofile der Gasphase (siehe Kapitel 3.3.4 für das experimentelle Vorgehen) gemessen. Bevor auf die Ergebnisse eingegangen werden, werden einige Herausforderungen bei der Verwendung von Kapillaren in einer Wirbelschicht diskutiert. Aufgrund der komplizierten Strömungsprofile in einer Wirbelschicht, sind viele Probenentnahmen an einer Position notwendig um einen Durchschnittswert zu ermitteln. Grundsätzlich fluktuiert das Strömungsverhalten in der Wirbelschicht mit der Zeit. Zudem müssen Gasblasen berücksichtigt werden. Es kann beispielsweise passieren, dass sich in der Probenschleife des GC gerade Gas befindet, das teilweise aus einer Gasblase stammt. Die Konzentrationen in den Gasblasen können stark von denen in der restlichen Wirbelschicht abweichen. Des Weiteren können die sich bewegenden Partikel der Wirbelschicht die dünne Glaskapillare zu Bewegungen zwingen. Die Öffnung der Kapillare befindet sich somit nicht an einer festen axialen Position in der Wirbelschicht. Die Spitze der Kapillare mit der Öffnung bewegt sich ungefähr in einem Radius von 0,2 cm. Zusätzlich liegen in der Wirbelschicht auf Grund der Form des n-Butan-Einlasses zwangsläufig große

Konzentrationsgradienten vor. Daher sind in den Konzentrationsprofilen ausschließlich Volumenprozent angegeben. Die Kohlenstoffbilanz ist durch die genannten Gründe nicht geschlossen.

In Abbildung 51 sind die vertikalen Konzentrationsprofile an unterschiedlichen horizontalen Positionen gezeigt. Der grundsätzliche Verlauf der Spezies ist gleich, allerdings variieren die Konzentrationen zum Teil stark, insbesondere oberhalb des n-Butan-Einlasses. Die  $\text{CO}_x$ -Konzentration hingegen ist an beiden Positionen vergleichbar. Dies ist schlüssig, wenn die Kohlenstoffoxide hauptsächlich durch die Oxidation von Koksablagerungen in der Regenerationszone gebildet werden. Die deaktivierten Katalysatorpartikel werden, unabhängig von Konzentrationsgradienten in der Reaktionszone, gleichmäßig über die Wirbelschicht, also auch in der Regenerationszone, verteilt. Aus dem gleichen Grund ist auch der Verlauf der Sauerstoffkonzentration an beiden Positionen vergleichbar.



**Abbildung 52:** Radiale Konzentrationsverteilung von  $\text{CO}_x$ , n-Butan und Sauerstoff 2,5 cm über dem n-Butan-Einlass in der Reaktionszone mit Mo-V-MgO-Katalysator 720, Reaktionsbedingungen wie in 5.5.2. Der Anfang der Pfeile ist der horizontale Ort, an dem die Proben zu dem darunter gezeigten Diagramm gemessen wurden.

Abbildung 52 zeigt für eine feste vertikale Position (2,5 cm über dem n-Butan-Einlass) die jeweiligen Konzentrationen von  $\text{CO}_x$ , n-Butan und Sauerstoff an den mit den Pfeilen gezeigten axialen Positionen in der Wirbelschicht. Der molekulare Sauerstoff ist fast vollständig über den gesamten Querschnitt verbraucht. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Kohlenwasserstoff auch 2,5 cm über

dem Einlass schlecht über den Reaktorquerschnitt verteilt ist. Die niedrigeren  $\text{CO}_x$ -Werte in der Mitte des Reaktors lassen sich nicht eindeutig erklären. Am wahrscheinlichsten ist, dass es sich um ein Verdünnungsphänomen handelt, da die Konzentration von n-Butan und somit auch die Konzentration an Reaktionsprodukten in der Reaktormitte am höchsten ist.

Unabhängig von den Konzentrationsgradienten lassen sich mehrere Schlussfolgerungen aus Abbildung 51 schließen. Der molekulare Sauerstoff wird in der Regenerationszone vollständig aufgebraucht. Während der Sauerstoff verbraucht wird, bilden sich Kohlenstoffoxide in der Regenerationszone. Allerdings ist die Konzentration der Kohlenstoffoxide zu gering, um den gesamten Sauerstoffverbrauch zu erklären. Dementsprechend werden in der Reaktionszone sowohl Gittersauerstoff wieder aufgefüllt als auch Koksablagerungen auf dem Katalysator oxidiert. In der Reaktionszone wird 1,3-Butadien in der Abwesenheit von molekularem Sauerstoff gebildet, was einen Mars-Van-Krevelen-Mechanismus ausdrücklich bestätigt. Wie von Soler et al. und Pacheco et al. bereits für pure V-MgO- [8] und Mo-MgO-Katalysatoren [6] beschrieben, zeigt der TZFBR auch für den hier vorgestellten Mo-V-MgO-Katalysator eine deutliche Trennung der Wirbelschicht in zwei Zonen. Darüber hinaus ergänzt diese Studie den Nachweis, dass die Regenerationszone nicht ausschließlich zum Auffüllen von Gittersauerstoff des Katalysators verwendet wird, sondern gleichzeitig zum Oxidieren von Koksablagerungen genutzt wird. Darüber hinaus schwanken die Konzentrationen der einzelnen Spezies aufgrund der Form des n-Butan-Einlasses an unterschiedlichen radialen Positionen in der Wirbelschicht. Besonders groß ist dieser Effekt in der Reaktionszone. Allerdings ist der grundsätzliche vertikale Verlauf an unterschiedlichen radialen Positionen vergleichbar. Insgesamt ergibt sich ein hervorragendes Zusammenspiel aus dem Mo-V-MgO-Katalysator und der TZFBR-Technologie, wodurch exzellente 1,3-Butadien-Selektivitäten bei hohem n-Butan Umsatz erreicht werden.

## 6 Oxidative Dehydrierung von Butenen<sup>2</sup>

Im folgenden Kapitel wird die oxidative Dehydrierung eines Gemisches bestehend aus 50 Vol.-% 1-Buten und 50 Vol.-% trans-Buten beschrieben und diskutiert. Als Katalysator dient im ersten Teil der Mo-V-MgO-Katalysator aus Kapitel 5.5.2. Anschließend wird die oxidative Dehydrierung des gleichen Gemisches mit einem  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>-Katalysator beschrieben

### 6.1 Trans-/1-Buten mit Mo-V-MgO

#### Einfluss der Temperatur:

Aufgrund der hohen Aktivität des Mo-V-MgO-Katalysators bei der oxidativen Dehydrierung von n-Butan [7] wurde dessen Verhalten auch mit den Spezies 1-Buten und trans-Buten als Edukte im TZFBR getestet. Die Wirbelschichteigenschaften sind wie in Kapitel 5.5.2.

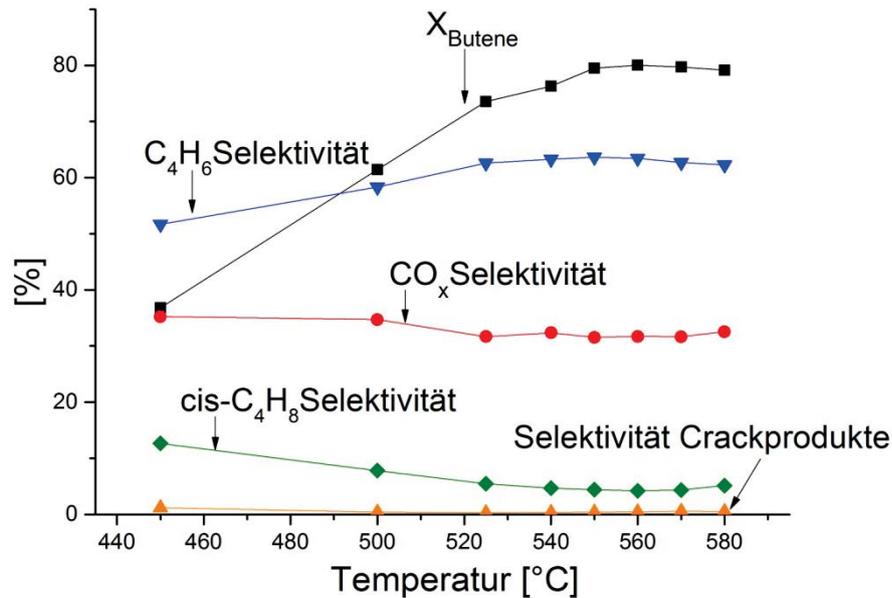
In Abbildung 53 ist der Einfluss der Temperatur auf den Umsatz des Butengemisches, die Selektivität zu 1,3-Butadien, cis-Buten, CO<sub>x</sub> und Crackprodukten dargestellt. Bis 550 °C steigt sowohl der Umsatz der Butene als auch die Selektivität zu 1,3-Butadien an. Über 550 °C bleiben die beiden Werte nahezu konstant. Die Selektivität zu cis-Buten sinkt mit steigender Temperatur. Cis-Buten ist das Produkt einer Umlagerung von trans- oder 1-Buten. Die für die Umlagerung benötigte Temperatur ist deutlich geringer (ca. 350 °C) [89] verglichen mit der für die oxidative Dehydrierung benötigten Temperatur [5] im Fall des Mo-V-MgO-Katalysators.

---

<sup>2</sup> Teile dieses Kapitels sind mit Genehmigung von Wiley-VCH inhaltlich aus:

[14] Rischard, R. Franz, C. Antinori, O. Deutschmann, *Oxidative dehydrogenation of butenes over Bi-Mo and Mo-V based catalysts in a two-zone fluidized bed reactor*, *AIChE Journal* (2016), DOI: 10.1002/aic.15368.

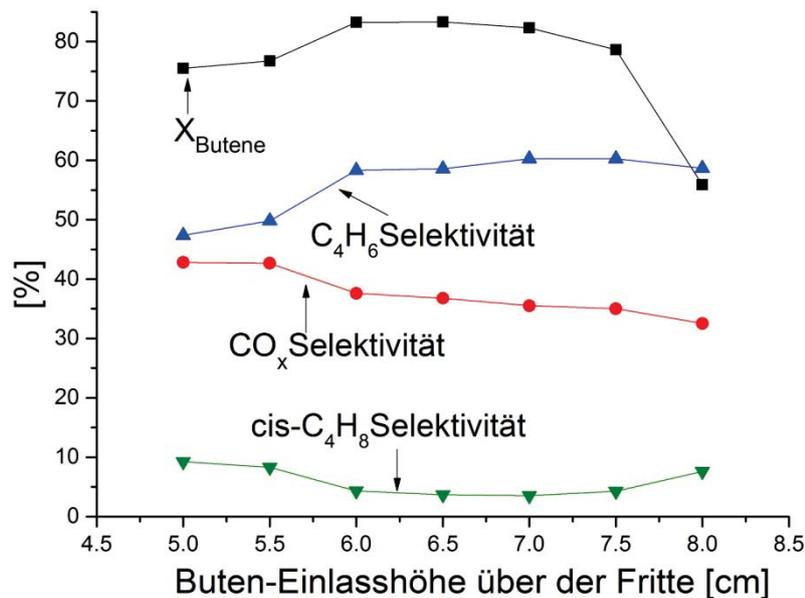
übernommen.



**Abbildung 53:** 1-Buten/trans-Buten-Umsatz und Selektivitäten von 1,3-Butadien, CO<sub>x</sub>, Crackprodukten und cis-Buten in Abhängigkeit von der Temperatur. Reaktionsbedingungen: 5,5 Vol.-% 1-/trans-Buten, Strömungsgeschwindigkeit  $u_r = 2,14$  (0,300 SLPM), Buten-Einlasshöhe: 6,5 cm über der Fritte, Sauerstoff/Buten-Verhältnis: 2,18.

Zwei Erklärungen sind für die sinkende Selektivität zu cis-Buten möglich. Zum einen kann das produzierte cis-Buten aufgrund der höheren Temperatur direkt zu 1,3-Butadien weiter reagieren. Andererseits kann die höhere Temperatur dafür verantwortlich sein, dass 1- und trans-Buten keine Umlagerungsreaktion mehr eingehen und direkt zu 1,3-Butadien reagieren. Wahrscheinlich tragen beide Effekte zur sinkenden cis-Buten-Selektivität bei. Die Selektivität zu CO<sub>x</sub> sinkt von 35 % bei 450 °C auf 31 % bei 550 °C. Die oxidative Dehydrierung der Butene wird bei höheren Temperaturen gegenüber der Totaloxidation bevorzugt. Gleiches wurde für n-Butan mit dem Mo-V-MgO-Katalysator beobachtet (siehe Kap.5.5.2). Die höhere Sauerstoffmobilität bei höheren Temperaturen ist für dieses Verhalten verantwortlich [5, 6, 8, 35]. Die optimale Reaktionstemperatur für die ODH von 1- und trans-Buten liegt bei 550 °C und ist damit 30 K niedriger als für n-Butan unter Verwendung des gleichen Katalysators (siehe Kap. 5.5 und [7]). Die niedrigere optimale Temperatur kann durch die bereits vorhandene Doppelbindung in den Butenen erklärt werden. Hierdurch sind Butene deutlich einfacher zu aktivieren. Der Umsatz an 1- und trans-Buten war bei 550 °C 79 % mit einer Selektivität zu 1,3-Butadien von 64 %. Da die Selektivität zu Crackprodukten nahe null ist, wird diese in den folgenden Diagrammen nicht mehr gezeigt.

### Einfluss der Buten-Einlasshöhe:

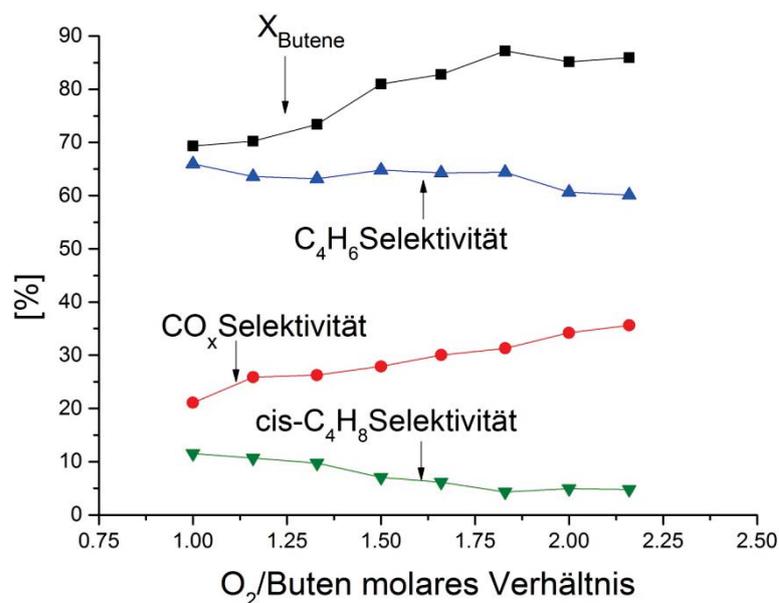


**Abbildung 54:** 1-Buten/trans-Buten-Umsatz und Selektivitäten von 1,3-Butadien, CO<sub>x</sub> und cis-Buten in Abhängigkeit der Buten-Einlasshöhe über der Fritte. Reaktionsbedingungen: 5,5 Vol.-% 1-/trans-Buten, Strömungsgeschwindigkeit  $u_r = 2,14$  (0,300 SLPM), Sauerstoff/Buten-Verhältnis: 2,18.

Abbildung 54 zeigt den Einfluss der Buten-Einlasshöhe ( $h_{inlet}$ ) auf den 1-/trans-Buten-Umsatz, die Selektivität zu 1,3-Butadien, die Selektivität zu CO<sub>x</sub> und die Selektivität zu cis-Buten. Die beste Leistung des Reaktors wurde bei  $h_{inlet} = 7$  cm gefunden. Allerdings ist der Unterschied der Produktzusammensetzung und des Umsatzes im Bereich  $h_{inlet} = 6-7,5$  cm sehr klein und schwankt um maximal 5 %. Für  $h_{inlet} < 6$  cm sinken sowohl 1-/trans-Buten-Umsatz als auch die Selektivität zu 1,3-Butadien. Im gleichen Intervall steigt die Selektivität zu den Kohlenstoffoxiden an. Die langen Kontaktzeiten für  $h_{inlet} < 6$  cm führen zu starker Verkokung des Katalysators, weshalb deutlich mehr Sauerstoff in der Regenerationszone zum Abbrand von Koksablagerungen verwendet wird und somit nicht mehr für die Auffüllung des Gittersauerstoffs verwendet werden kann. Mit dieser Annahme lassen sich die steigende Selektivität zu CO<sub>x</sub> und die sinkende Selektivität zu 1,3-Butadien erklären. Aufgrund der stärkeren Katalysatordeaktivierung durch Reduktion und Verkokungen für  $h_{inlet} < 6$  cm steigt auch die Selektivität zu cis-Buten. Der Katalysator ist zwar noch in der Lage die Umlagerung zu katalysieren, aber nicht mehr die ODH. Für Einlasshöhen  $h_{inlet} < 5$  cm war die Katalysatordeaktivierung durch Verkokung so stark, dass die Verkokungen nicht in der Regenerationszone abgebrannt werden konnten und somit kein stationärer Zustand erreicht werden konnte. Die Kohlenstoffbilanz war  $< 95$  %, weshalb die Werte nicht berücksichtigt wurden. Bei  $h_{inlet} > 7$  cm ist die Kontaktzeit in der Reaktionszone sehr gering, weshalb der Umsatz des 1-/trans-Buten-Gemisches einbricht. Die steigende Selektivität zu cis-Buten in diesem

Bereich kann dadurch erklärt werden, dass die Kontaktzeit lang genug für die Umlagerung ist, allerdings nicht mehr hinreichend lang für die ODH. In der Literatur sind keine Studien bekannt, in welchen Butene als Edukte in einem TZFBR dienen. Im Vergleich zu anderen Studien, in denen n-Butan verwendet wird, ist die optimale Höhe der Reaktionszone deutlich geringer für die Butene. Außerdem wurde bisher nicht beobachtet, dass es einen Bereich für die Höhe der Reaktionszone gibt, in dem sich die Produktgaszusammensetzung kaum unterscheidet, wie in diesem Fall für  $h_{\text{inlet}} = 6-7.5$  cm. Bereits mit einer Höhe der Reaktionszone von 1 cm ( $h_{\text{inlet}} = 7.5$ ) werden hohe Umsätze der Butene und Selektivitäten zu 1,3-Butadien erreicht. Im Vergleich dazu betrug die Höhe der Reaktionszone für n-Butan 4 cm [7] im Fall von Mo-V-MgO, 6 cm für Mo-MgO und V-MgO [6, 8]. Interessant ist der stabile Bereich der Einlasshöhe. Es scheint, als ob die Reaktivität der Butene aufgrund Verkokung des Katalysators weniger abnimmt als die Reaktivität des n-Butans ([7] und Kap. 5.5.1).

#### Einfluss des Sauerstoff/n-Butan-Verhältnisses:

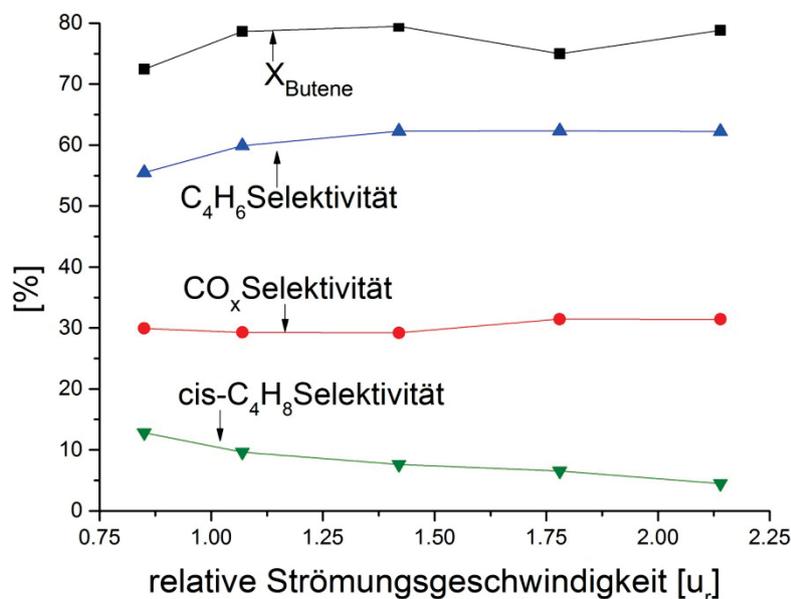


**Abbildung 55:** 1-Buten/trans-Buten-Umsatz und Selektivitäten von 1,3-Butadien, CO<sub>x</sub>, Crackprodukten und cis-Buten in Abhängigkeit des Sauerstoff/Buten-Verhältnisses. Reaktionsbedingungen: 5,5 Vol.-% 1-/trans-Buten, Strömungsgeschwindigkeit  $u_r = 2,14$  (0,300 SLPM), Buten-Einlasshöhe: 7 cm über der Fritte.

Die Produktzusammensetzung und der Umsatz des 1-/trans-Buten-Gemisches ist in Abbildung 55 in Abhängigkeit des Sauerstoff/Buten-Verhältnisses skizziert. Mit steigendem Sauerstoffanteil sinkt die Selektivität zu 1,3-Butadien von 66,5 % bei einem Verhältnis von 1 auf 60 % bei einem Verhältnis von 2,2. Die Selektivität von CO<sub>x</sub> zeigt ein entgegengesetztes Verhalten. Diese steigt kontinuierlich von 20 % auf 35 % im untersuchten Bereich. Die Totaloxidation scheint mit steigendem Sauerstoffanteil bevorzugt zu werden. Bis zu einem Verhältnis von 1,8 wird die Bildung

von 1,3-Butadien nicht signifikant gehemmt. Bei höheren Verhältnissen gelangt molekularer Sauerstoff, der nicht in der Regenerationszone verbraucht wurde, in die Reaktionszone. In der Reaktionszone werden die Kohlenwasserstoffe mit dem molekularen Sauerstoff zu  $\text{CO}_x$  oxidiert. Da 1,3-Butadien aufgrund der beiden Doppelbindungen im Vergleich zu den Butenen deutlich reaktiver, wird es eher oxidiert, was die sinkende Selektivität zu 1,3-Butadien bei Verhältnissen  $>1,8$  erklärt. Die Selektivität zu cis-Buten sinkt von 12 % bei einem Verhältnis von 1 auf 4,5 % bei einem Verhältnis von 1,8. Bei höheren Verhältnissen bleibt sie konstant. Mit steigendem Sauerstoffanteil nimmt auch der Anteil an regeneriertem Katalysator in der Reaktionszone zu, weshalb allgemein der Umsatz der Butene zunimmt. Ob der steigende Sauerstoffanteil direkten Einfluss auf die Umlagerung von 1- oder trans-Buten hat oder ob das gebildete cis-Buten mit dem höheren Anteil an regeneriertem Katalysator weiter zu 1,3-Butadien reagiert, kann nicht aus den Ergebnissen abgeleitet werden. Die höchste Ausbeute an 1,3-Butadien (56 %) wurde bei einem Verhältnis von 1,8 erzielt. Dies ist nur um 0,1 ( Kapitel 5.5.2 und [7]) und um 0,2 [6, 8] geringer als für die ODH von n-Butan. Aufgrund der Tatsache, dass für die ODH von Butenen ein Äquivalent Sauerstoff weniger benötigt wird als für die ODH von n-Butan, ist das beobachtete optimale Sauerstoff/Buten-Verhältnis zu hoch. Bei einem idealen Katalysator sollte das optimale Verhältnis entsprechend der Stöchiometrie um 1 liegen. Verantwortlich für den deutlich höheren Wert von 1,8 im Fall des Mo-V-MgO-Katalysators ist die Verkokung, für die in der Regenerationszone Sauerstoff verbraucht wird.

#### Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit:

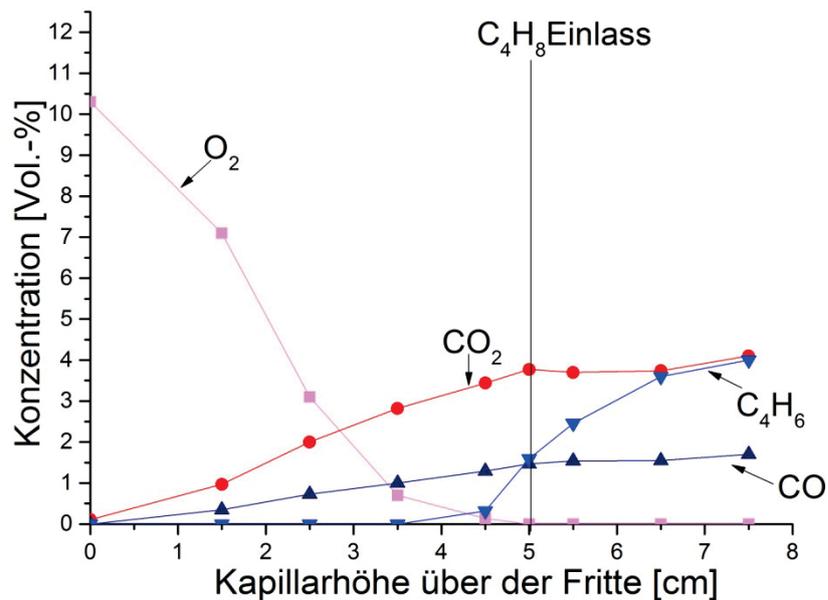


**Abbildung 56:** 1-Buten/trans-Buten Umsatz und Selektivitäten von 1,3-Butadien,  $\text{CO}_x$ , Crackprodukten und cis-Buten in Abhängigkeit der relativen Strömungsgeschwindigkeit. Reaktionsbedingungen: 5,5 Vol.-% 1-/trans-Buten, Buten-Einlasshöhe: 6,5 cm über der Fritte, Sauerstoff/Buten-Verhältnis: 2,18, 550 °C.

Der Einfluss der relativen Strömungsgeschwindigkeit auf die Produktzusammensetzung und den Buten-Umsatz ist in Abbildung 56 gezeigt. Bei einer relativen Strömungsgeschwindigkeit  $u_r < 1$  existiert kein Partikelaustausch zwischen beiden Zonen, da die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit noch nicht überschritten ist und sich somit keine Wirbelschicht ausbildet. Der Umsatz der Butene und die Selektivität zu 1,3-Butadien ist im Fall von  $u_r < 1$  geringer als für  $u_r > 1$ , da sich aufgrund von fehlendem Partikelaustausch keine kontinuierliche Katalysatorregeneration einstellt. Ab  $u_r > 1,3$  bleibt die Selektivität zu 1,3-Butadien konstant, somit ist ab  $u_r = 1,3$  hinreichend guter Partikelaustausch zwischen beiden Zonen erreicht.

### Vertikales Konzentrationsprofil:

Um auch für die ODH von Butenen einen Einblick in die Vorgänge in dem TZFBR zu bekommen, ist in Abbildung 57 ein vertikales Konzentrationsprofil bei optimierten Bedingungen gezeigt.



**Abbildung 57:** Volumenprozent von Sauerstoff, 1,3-Butadien, CO<sub>2</sub> und CO als Funktion der vertikalen Position in der Wirbelschicht bei optimalen Reaktionsbedingungen. Reaktionsbedingungen: 5,5 Vol.-% 1-/trans-Buten, Buten-Einlasshöhe: 5 cm über der Fritte, Sauerstoff/Buten-Verhältnis: 1,8, 550 °C, Strömungsgeschwindigkeit  $u_r = 2,14$  (0,300 SLPM).

Die optimale Einlasshöhe ist mit 5 cm geringer als der optimale beschriebene Bereich aus Abbildung 54. Da im Fall der Konzentrationsprofile He als Trägergas verwendet wurde, musste die Strömungsgeschwindigkeit um 10-20 % erhöht werden, um den Unterschied in der Dichte von He im Vergleich zu Ar auszugleichen. Durch die höhere Strömungsgeschwindigkeit ändern sich die Kontaktzeiten in den jeweiligen Zonen. Daher wurde eine etwas niedrigere Position des Buten-Einlasses gewählt, um die Kontaktzeit in der Reaktionszone im optimalen Bereich zu lassen.



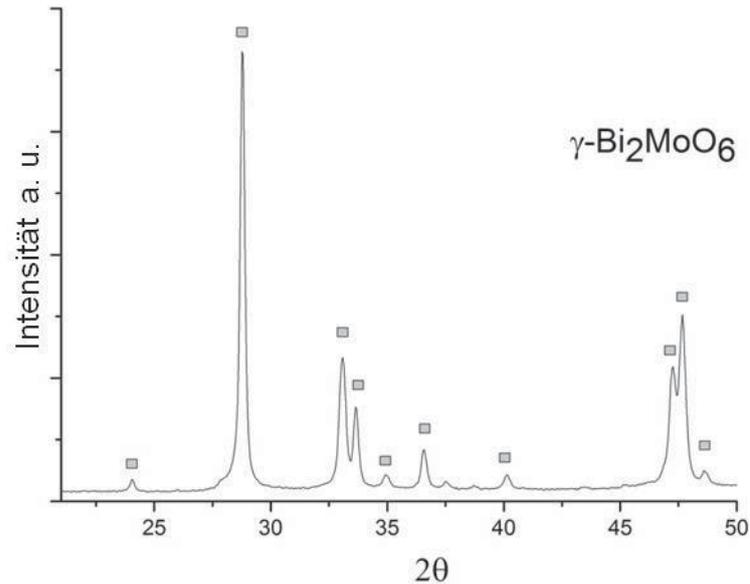
Der molekulare Sauerstoff wird wie im Fall von n-Butan vollständig in der Regenerationszone verbraucht. Während der Sauerstoff verbraucht wird, bilden sich  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  in der Regenerationszone. Dabei entsteht fast dreimal so viel  $\text{CO}_2$  wie  $\text{CO}$ . Die Bildung der Kohlenstoffoxide ist auf das Verbrennen von Koksablagerungen zurück zu führen. Wird der Sauerstoffanteil im  $\text{CO}_2$  als auch im  $\text{CO}$  zusammengerechnet, geht daraus hervor, dass der Sauerstoff nicht ausschließlich zum Koksabbrand verwendet wird. Neben dem Koksabbrand wird auch Gittersauerstoff in der Regenerationszone aufgefüllt. Ohne die Anwesenheit von molekularem Sauerstoff wird in der Reaktionszone 1,3-Butadien produziert. Ein Mars-Van-Krevelen-Mechanismus für die ODH von Butenen über Mo-V-MgO ist dementsprechend sehr wahrscheinlich. Da die Konzentrationen von  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  in der Reaktionszone nahezu konstant bleiben, scheint der Gittersauerstoff hauptsächlich für die ODH der Butene verwendet zu werden.

Mit einer Selektivität von 64,4 % zu 1,3-Butadien und einer Ausbeute von 54 % zeigt der TZFBR in Kombination mit dem Mo-V-MgO-Katalysator und dem Butengemisch eine gute Leistung. Aufgrund der hohen Temperatur von 550 °C tritt starke Koksabbrand auf dem Katalysator auf. Die Ablagerungen müssen in der Regenerationszone oxidiert und so vom Katalysator entfernt werden. Somit ist die Selektivität zu 1,3-Butadien mit 64 % im Vergleich zu beispielsweise Bi-Mo-basierten Katalysatoren deutlich schlechter. Bi-Mo-basierte Katalysatoren sind bereits bei 450 °C hoch aktiv mit Selektivitäten zu 1,3-Butadien < 90 % im Fall der ODH von Butenen [4, 9, 10, 39-45, 48-50, 55, 56, 68]. Nichts desto trotz konnte die Bildung von zwei Zonen in der Wirbelschicht mit dem Mo-V-MgO Katalysator für die ODH von n-Butenen nachgewiesen werden.

## 6.2 Trans-/1-Buten mit $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$

Bi-Mo-basierte Katalysatoren sind hervorragend für die ODH geeignet und die Reaktion folgt laut Literatur ebenfalls einem Mars-Van-Krevelen-Mechanismus [52, 54, 59, 60, 62, 63, 66, 81, 87]. Daher sollten auch diese Katalysatoren hervorragend für den Einsatz in einem TZFBR geeignet sein.

Aufgrund des hohen Metallanteils und der Tatsache, dass  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  ungetragen ist, hat es eine sehr hohe Dichte von  $7400 \text{ kg/m}^3$ . Das entspricht mehr als dem Dreifachen der Dichte des Mo-V-MgO-Katalysators ( $2200 \text{ kg/m}^3$ ). Für die Messungen wurden 74 g  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  eingesetzt, was einer Wirbelschichthöhe von ca. 6 cm entspricht. Die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit betrug  $4,4 \text{ cm/s}$  bei 450 °C (0,51 SLPM).

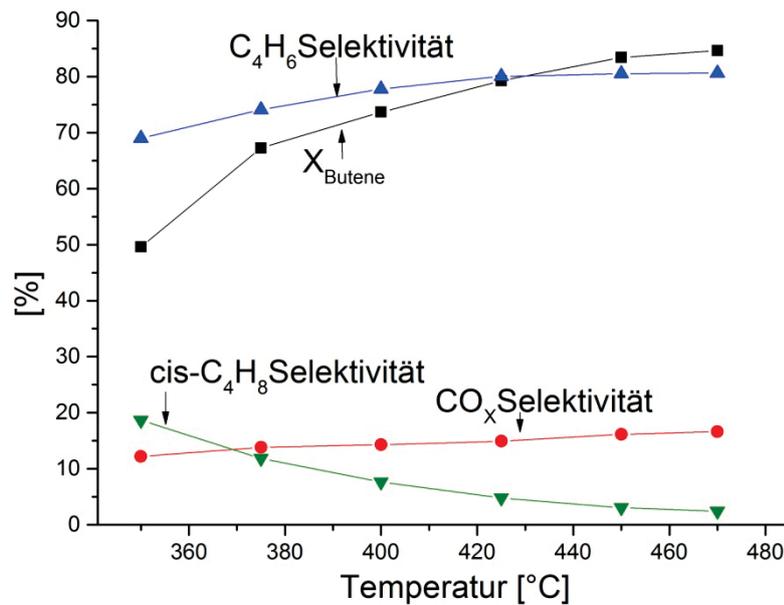


**Abbildung 58:** Röntgendiffraktogramm des  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -Katalysators.

Abbildung 58 zeigt das Röntgendiffraktogramm des  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -Katalysators. In dem Spektrum finden sich ausschließlich Signale der  $\gamma$ -Phase weshalb es sich bei dem Katalysator um reines  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  handelt. Von den reinen Bismutmolybdaten ist die  $\gamma$ -Phase im Fall der ODH deutlich aktiver als die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Phase [39, 44, 60].

#### **Einfluss der Temperatur:**

Die optimale Reaktionstemperatur des  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -Katalysators wird durch die Variation der Temperatur bei ansonsten konstanten Reaktionsbedingungen gemessen. Der Umsatz von 1-/trans-Buten sowie die Selektivität zu 1,3-Butadien, cis-Buten und  $\text{CO}_x$  ist in Abbildung 59 gezeigt.



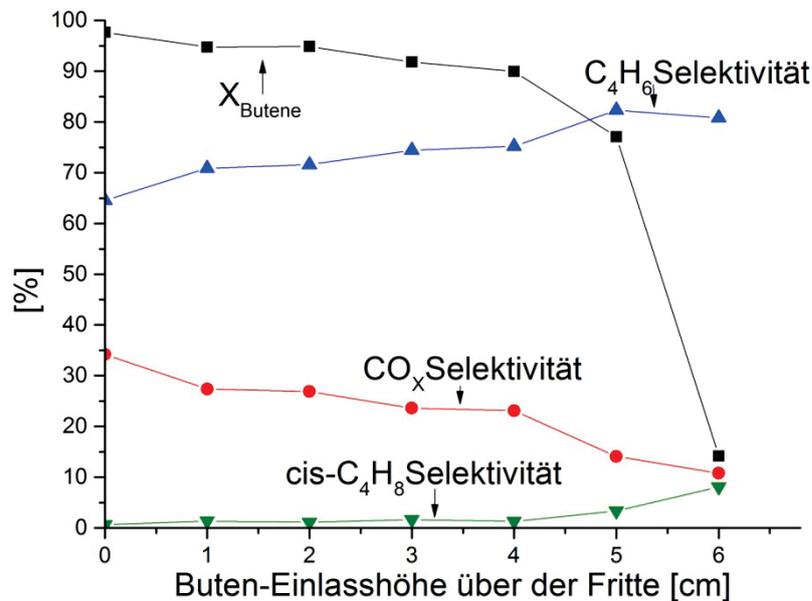
**Abbildung 59:** 1-Buten/trans-Buten-Umsatz und Selektivitäten von 1,3-Butadien, CO<sub>x</sub> und cis-Buten in Abhängigkeit der Temperatur. Reaktionsbedingungen: 5,5 Vol.-% 1-/trans-Buten, Strömungsgeschwindigkeit  $u_r = 1,1$  (0,550 SLPM), Buten-Einlasshöhe: 3,5 cm über der Fritte, Sauerstoff/Buten-Verhältnis: 2,15.

Die Selektivität zu 1,3-Butadien steigt von 69 % bei 350 °C auf 79 % bei 425 °C. Bis zu der maximalen gemessenen Temperatur von 470 °C bleibt die Selektivität zu 1,3-Butadien konstant bei 79 %. Höhere Temperaturen wurden nicht untersucht, da bei höheren Temperaturen Phasentübergänge des  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> zu  $\alpha$  und  $\beta$  eintreten [39, 44, 60]. Mit steigender Temperatur nimmt die Selektivität zu cis-Buten ab und bis sie bei 470 °C lediglich bei 1 % liegt. Hierfür sind zwei Begründungen denkbar. Entweder reagiert das produzierte cis-Buten bei höheren Temperaturen direkt zu 1,3-Butadien weiter oder 1- und trans-Buten reagieren aufgrund der höheren Katalysatoraktivität direkt zu 1,3-Butadien und gehen keine Umlagerungsreaktion mehr ein. Wahrscheinlich tragen beide Möglichkeiten zu der geringen cis-Buten-Selektivität bei. Die Selektivität zu CO<sub>x</sub> steigt von 12% bei 350 °C auf 16,5 % bei 470 °C. Hierfür ist das hohe Sauerstoff/Buten-Verhältnis von 2,15 verantwortlich. Nicht verbrauchter Sauerstoff gelangt in die Reaktionszone und oxidiert die Butene sowie das produzierte 1,3-Butadien dort zu CO<sub>x</sub>. Dieser Effekt wird mit zunehmender Temperatur größer, da die Aktivität des Katalysators in Bezug auf die Totaloxidation ebenfalls zunimmt. Katalysatorverfärbung durch Koksablagerungen konnten nicht beobachtet werden. Auch während der Katalysatorregeneration nach jeder Messung mit einem Ar/O<sub>2</sub>-Gemisch (in Kapitel 3.3 beschrieben) konnten keine Kohlenstoffoxide, die durch Oxidation von Koks entstehen, detektiert werden. Aufgrund eines Buten-Umsatzes von 84,9 % ist 470 °C die optimale Reaktionstemperatur für den  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>-Katalysator im TZFBR. Ein vergleichbarer  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>-Katalysator wurde von Jung et al. zum Umsetzen eines C4-Raffinat-3 aus einem Steamcracker verwendet [40]. Die optimale Reaktionstemperatur lag dabei 30 K tiefer. Die Reaktion wurde al-

lerdings in einem Festbettreaktor durchgeführt und als Verdünnungsgas wurde Dampf verwendet. Darüber hinaus besteht das C4-Raffinat 3 aus einem Gemisch aller n-Butene. Es ist bekannt, dass die n-Butene unterschiedliche Reaktivitäten besitzen [51]. Dadurch kann die niedrigere Temperatur erklärt werden. Zudem ist in der Studie von Jung et al. die Position des Thermoelements nicht beschrieben. Eine Position des Thermoelements vor, nach oder in dem katalytischen Bett bedingt einen großen Unterschied bei einer solch exothermen Reaktion. Allgemein zeigen Bi-Mo-basierte Katalysatoren allerdings optimale Reaktionstemperaturen im Bereich von 400-500 °C [9, 10, 40-42, 44, 48-51, 59, 60, 68, 79, 80]. Crackprodukte entstanden nur in vernachlässigbar kleinem Umfang, weshalb diese nicht berücksichtigt wurden

### Einfluss der Buten-Einlasshöhe:

Der Einfluss der Buten-Einlasshöhe auf den Buten-Umsatz und die Produktzusammensetzung ist in Abbildung 60 gezeigt.

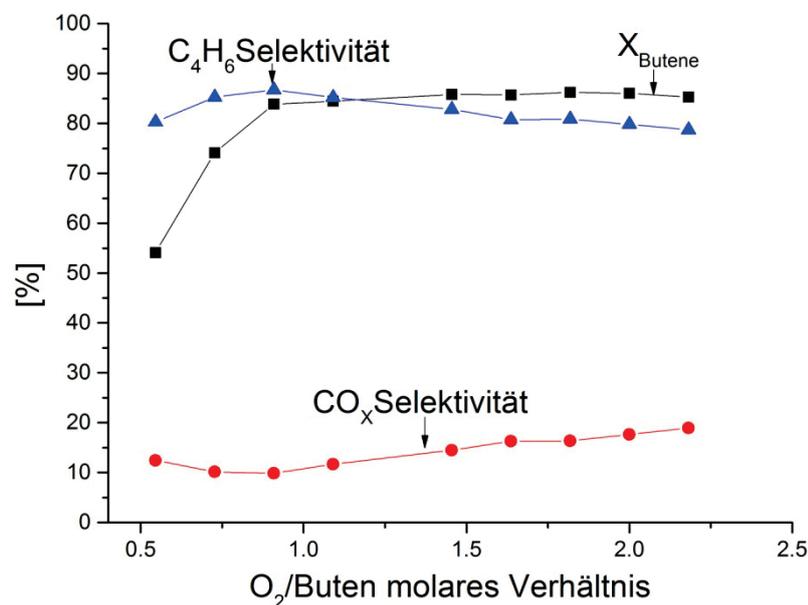


**Abbildung 60:** 1-Buten/trans-Buten-Umsatz und Selektivitäten von 1,3-Butadien, CO<sub>x</sub> und cis-Buten in Abhängigkeit der Temperatur. Reaktionsbedingungen: 5,5 Vol.-% 1-/trans-Buten, Strömungsgeschwindigkeit  $u_r = 1,1$  (0,550 SLPM), Sauerstoff/Buten-Verhältnis: 2,15, 470 °C.

Der Umsatz an Butenen und die Selektivität zu CO<sub>x</sub> steigen, je näher der Einlass an der Fritte ist, was einer immer höheren Reaktionszone entspricht. Die Selektivität zu 1,3-Butadien hingegen sinkt, je größer die Reaktionszone ist. Bei Einlasshöhen von 5 und 6 cm ist zusätzlich cis-Buten detektierbar. Das starke Absinken des Umsatzes der Butene bei  $h_{inlet} = 6$  cm ist auf die sehr kurze Kontaktzeit der Butene mit dem katalytischen Bett zurückzuführen. Im Vergleich zu n-Butan oder n-Butenen unter Verwendung von Mo- oder V-basierten Katalysatoren ist für alle Spezies und den Umsatz ein konstanter Trend beim Variieren der Einlasshöhe im Fall von  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> erkenn-

bar [6-8]. Erklärbar ist dieses Verhalten, wenn durch das Verstellen der Einlasshöhe lediglich die Kontaktzeit mit dem katalytischen Bett verändert wird und keine zwei Zonen ausgebildet werden. Dementsprechend nimmt die Kontaktzeit der Butene mit dem Katalysator mit niedrigerer Einlasshöhe immer weiter zu. Aufgrund des hohen Sauerstoff/Buten-Verhältnisses von 2,15 werden bei längerer Kontaktzeit immer mehr Kohlenwasserstoffe verbrannt. Das erklärt sowohl den steigenden Umsatz und die steigende Selektivität zu  $\text{CO}_x$  als auch die sinkende Selektivität zu 1,3-Butadien. Unterstützt wird die Vermutung dadurch, dass das optimale Sauerstoff/Buten-Verhältnis bei 0,9 liegt, wie in Abbildung 61 gezeigt. Dementsprechend ist viel molekularer Sauerstoff bei einem Verhältnis von 2,15 im System.

### Einfluss des Sauerstoff/Buten-Verhältnisses:

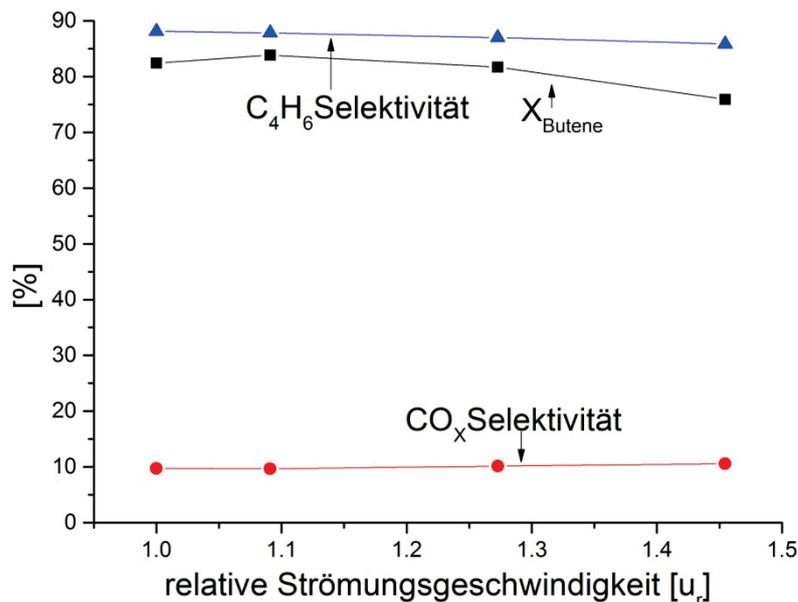


**Abbildung 61:** 1-Buten/trans-Buten-Umsatz und Selektivitäten von 1,3-Butadien,  $\text{CO}_x$  und cis-Buten in Abhängigkeit der des Sauerstoff/Buten-Verhältnisses. Reaktionsbedingungen: 5,5 Vol.-% 1-/trans-Buten, Strömungsgeschwindigkeit  $u_r = 1,1$  (0,550 SLPM), Buten-Einlasshöhe: 4 cm, 470 °C.

Oberhalb des optimalen Verhältnisses von 0,9 bleibt der Umsatz der Butene nahezu konstant (Abbildung 61). Allerdings nimmt die Selektivität zu 1,3-Butadien immer weiter ab, während die Selektivität zu  $\text{CO}_x$  stetig zunimmt. Mit überschüssigem Sauerstoff wird dementsprechend hauptsächlich bereits produziert 1,3-Butadien verbrannt. Dies ist aufgrund des hohen 1,3-Butadienanteils und der erhöhten Reaktivität gegenüber den Butenen nicht verwunderlich. Insgesamt ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Totaloxidation bei 470 °C über dem  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ -Katalysator gering, weshalb der Einfluss nicht sehr ausgeprägt ist und auch bei hohen Verhältnissen nur geringe Mengen  $\text{CO}_x$  gebildet werden. Der Anstieg der Selektivität zu  $\text{CO}_x$  bei einem Verhältnis von 0,5 ist wahrscheinlich auf geringfügige Verkokungen, die bei diesen Reaktionsbe-

dingungen auftreten, zurückzuführen. Die geringe Sauerstoffkonzentration führt zu schwachen Verkokungen, die bei höherem Sauerstoff-Anteil wahrscheinlich direkt wieder vom Katalysator durch Oxidation entfernt werden. So aber gelangt schwach verkokter Katalysator in den unteren Wirbelschichtbereich und wird dort von Koks frei gebrannt. Dies führt zu einer höheren  $\text{CO}_x$ -Selektivität. Der Effekt ist aber sichtlich klein.

### Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit:



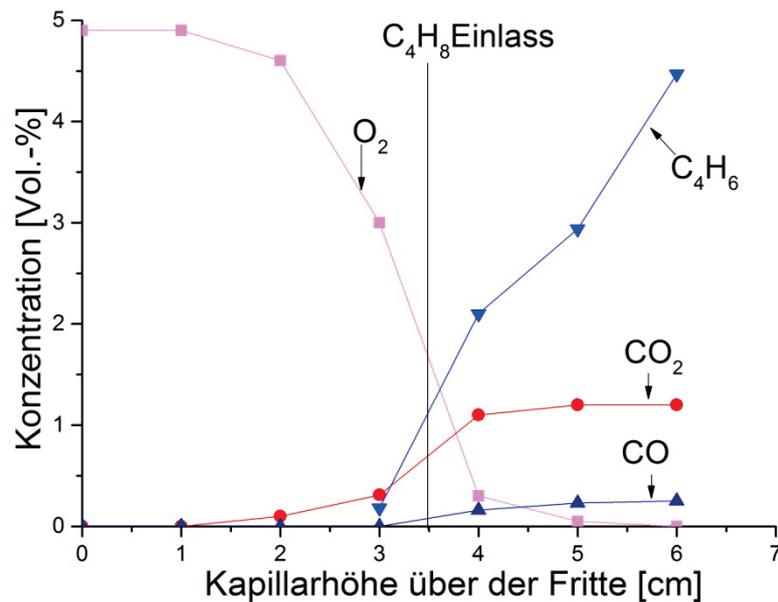
**Abbildung 62:** 1-Buten/trans-Buten-Umsatz und Selektivitäten von 1,3-Butadien,  $\text{CO}_x$  und cis-Buten in Abhängigkeit der relativen Strömungsgeschwindigkeit. Reaktionsbedingungen: 5,5 Vol.-% 1-/trans-Buten, Sauerstoff/Buten-Verhältnis: 0,9, Buten-Einlasshöhe: 4 cm, 470 °C.

Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Produktgaszusammensetzung ist in Abbildung 62 gezeigt. Sowohl die Selektivität zu 1,3-Butadien als auch die Selektivität zu  $\text{CO}_x$  sind weitestgehend unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit. Ausschließlich der Umsatz der Butene nimmt mit höherer Strömungsgeschwindigkeit zu, was auf die kürzere Kontaktzeit zurückzuführen ist. Die Unabhängigkeit der Selektivitäten vom Partikelaustausch ist ein weiterer Hinweis darauf, dass sich keine zwei Zonen bilden.

### Vertikales Konzentrationsprofil:

Zum besseren Verständnis der ODH im TZFBR mit dem  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ -Katalysator ist in Abbildung 63 ein vertikales Konzentrationsprofil bei optimalen Reaktionsbedingungen gezeigt. In der Regenerationszone werden nur geringe Mengen Sauerstoff verbraucht. Erst kurz vor dem Einlass der Butene steigt der Sauerstoffverbrauch stark an. Bereits 0,5 cm über dem Einlass sind nur noch 0,2 Vol.-% Sauerstoff detektierbar. Ein schwaches Signal für  $\text{CO}_2$  konnte erstmals bei 2 cm über der

Fritte gemessen werden. CO ist erst ab 4 cm über der Fritte und somit oberhalb des Buten-Einlasses messbar, was auf die mageren Bedingungen (hohe Sauerstoffkonzentration) vor dem Buten-Einlass zurückzuführen ist. Es ist nicht möglich aus den Daten abzuleiten, ob das CO<sub>2</sub> vor dem Buten-Einlass von abgebrannten Verkokungen herrührt oder durch Rückvermischung und Diffusion dorthin gelangt. Davon unberührt entstehen CO<sub>2</sub> und CO ausschließlich, sofern Kohlenwasserstoff und molekularer Sauerstoff nebeneinander vorliegen, was darauf schließen lässt, dass die Totaloxidation nur mit molekularem Sauerstoff abläuft. Abbildung 61 und Abbildung 60 unterstützen diese These.



**Abbildung 63:** Volumenprozent von 1,3-Butadien, CO<sub>2</sub>, CO und O<sub>2</sub> in Abhängigkeit der Kapillarahöhe über der Fritte. Reaktionsbedingungen: 5,5 Vol.-% 1-/trans-Buten, Strömungsgeschwindigkeit  $u_r = 1,1$  (550 ml /min, bei 23 °C), Buten-Einlasshöhe: 3,5 cm, 470 °C, Sauerstoff/Buten-Verhältnis: 0,9.

Auch wenn eine Aufteilung der Wirbelschicht in zwei Zonen mit dem  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>-Katalysator offenbar nicht möglich ist, legt das Konzentrationsprofil in Abbildung 63 nahe, dass die Reaktion nach einem Mars-Van-Krevelen-Mechanismus verläuft. Ab einer Höhe von 4 cm über der Fritte sind nur noch 4 % der anfänglichen Sauerstoffkonzentration vorhanden, aber 1,3-Butadien wird in großen Mengen erzeugt. Oberhalb von 5 cm ist der Sauerstoff sogar vollständig verbraucht, was keinen Einfluss auf die Bildung von 1,3-Butadien hat. Aufgrund des geringen Sauerstoffverbrauchs in der Regenerationszone ist davon auszugehen, dass die Zwei-Zonen-Wirbelschichttechnologie im Fall des  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> Katalysator nicht funktioniert. Nichtsdestotrotz liegt der n-Buten-Umsatz unter optimalen Reaktionsbedingungen bei 84 % und die Selektivität zu 1,3-Butadien bei 88,2 %, was einer Ausbeute von 74 % entspricht. Verglichen mit Studien in denen ebenfalls  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> als Katalysator verwendet wurde, ist die Ausbeute um 26 % [44] beziehungsweise 11 % [40] höher. In beiden Studien wurde allerdings Wasserdampf als Verdünnungs-

gas im Vergleich zu Argon in dieser Arbeit verwendet. Das durch die Optimierung ermittelte Verhältnis von Butenen:Sauerstoff:Argon von 1:0,9:16,1 ist vergleichbar mit dem Verhältnis von Butenen:Sauerstoff:Dampf 1:0.75:15 gefunden von Jung et al. [44]. Eine weitere Arbeit von Jung et al. [43] behandelt die ODH von einem C4-Raffinat-3 über  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>. Bei 420 °C wurde eine Selektivität zu 1,3-Butadien von 82,8 % mit einer Ausbeute von 67,7 % beobachtet. Beide Studien wurden mit einem Festbettreaktor durchgeführt. Der TZFBR übertrifft diese Ausbeute um 6,3 %. Allerdings besteht das C4-Raffinat3 neben 1- und trans-Buten auch aus cis-Buten. Die Butenisomere haben unterschiedliche Reaktivitäten [9, 48, 50] was bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden muss. Die exzellente Wärme- und Gasverteilung in der Wirbelschicht erklärt eventuell den höheren Umsatz sowie die höhere Ausbeute an 1,3-Butadien. Besonders durch die Wärmeverteilung können Temperaturspitzen bei der stark exothermen ODH vermieden werden.

### 6.3 Vergleich von Mo-V-MgO mit $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>

Im Fall des Mo-V-MgO-Katalysators tritt eine klare Trennung von Reaktionszone und Regenerationszone auf. Der  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>-Katalysator hingegen zeigt keine Aufteilung der Wirbelschicht in zwei Zonen. Trotzdem legt das Konzentrationsprofil in Abbildung 63 nahe, dass die Reaktion auch für  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> über einen Mars-Van-Krevelen-Mechanismus verläuft. Das Auffüllen des Gittersauerstoffs und die ODH der Butene erfolgt so schnell, dass der im Vergleich mit der Reaktionsrate beider Prozesse deutlich langsamere Partikelaustausch zwischen den Zonen keinen Einfluss auf die Reaktion hat. Die Sauerstoffmobilität von Bi-Mo-basierten Katalysatoren korreliert mit der Aktivität des Katalysators [41, 47, 55, 59] und scheint deutlich höher als bei dem Mo-V-MgO-Katalysator zu sein. Mit Mo-V-MgO bilden sich durch die geringere Mobilität des Gittersauerstoffs zwei Zonen aus, da die Geschwindigkeit des Partikelaustauschs höher ist als die des Auffüllens des Gittersauerstoffs und der ODH. Nichtsdestotrotz ist der  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> Katalysator dem Mo-V-MgO Katalysator bezüglich Selektivität (88,2 % verglichen mit 64 %) und Ausbeute an 1,3-Butadien (74 % verglichen mit 56 %) deutlich überlegen. Insbesondere die hohe Reaktionstemperatur von 550 °C gepaart mit der höheren Acidität und der größeren spezifischen Oberfläche des Mo-V-MgO-Katalysator sorgen für starke Verkokung, wodurch die Selektivität zu 1,3-Butadien deutlich gesenkt wird.

## 7 Oxidative Dehydrierung eines C4 Raffinat 2 (C4R2)<sup>3</sup>

In diesem Kapitel wird als Edukt für die ODH ein Gemisch aus 15 Vol.-% 1-Buten, 30 Vol.-% trans-Buten, 30 Vol.-% cis-Buten und 25 Vol.-% n-Butan verwendet, um den C4R2-Schnitt eines Steamcrackers zu simulieren. Nach dem Steamcracken von Naphtha wird ein C4-Schnitt aus dem Produktgemisch abgetrennt. Neben den bereits genannten Komponenten enthält dieser zusätzlich noch 1,3-Butadien und iso-Buten. Nach Abtrennen von 1,3-Butadien und anschließend iso-Buten wird das übrige Gemisch ‚C4 Raffinat 2‘ genannt. Je nach Prozessführung des Steamcrackers und Rohstoffzusammensetzung können die Anteile an n-Butenen und n-Butan variieren. Um das C4 Raffinat 2 durch ODH im TZFBR umzusetzen, wird der Mo-V-MgO-Katalysator verwendet. Wie in den Kapiteln 5.5.2 und 6.1 gezeigt, ist dieser Katalysator in der Lage sowohl n-Butan als auch n-Butene zu aktivieren. Zusätzlich sind die Reaktionsbedingungen für alle Edukte mit diesem Katalysator ähnlich. Bi-Mo-basierte Katalysatoren sind nicht in der Lage n-Butan zu aktivieren.

### **Einfluss der Temperatur:**

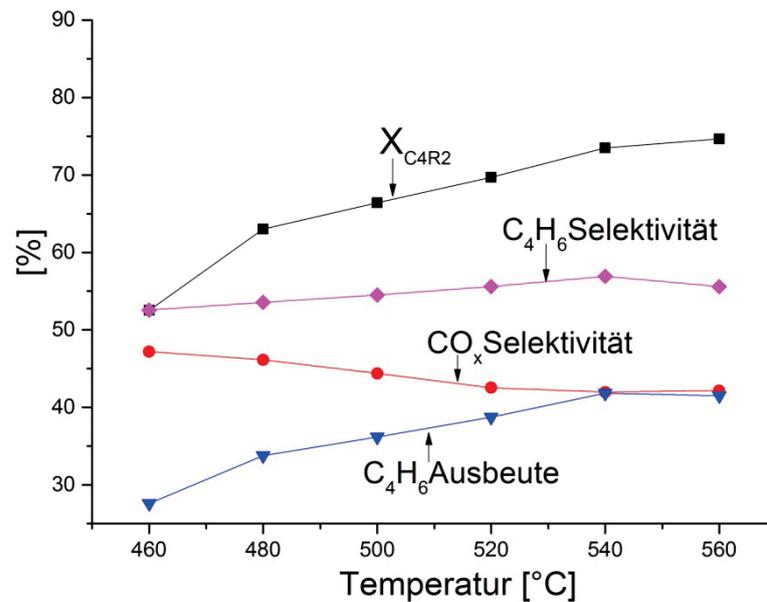
Abbildung 64 zeigt den Umsatz des C4R2 die Selektivität zu 1,3-Butadien und CO<sub>x</sub> sowie die Ausbeute an 1,3-Butadien mit Katalysator 720 (Mo-V-MgO). Der Umsatz des C4R2 nimmt mit steigender Temperatur zu und erreicht bei 560 °C 74,5 %. Die Ausbeute an 1,3-Butadien steigt bis zu einer Temperatur von 540 °C auf 42 % an. Anschließend bleibt die Ausbeute zwar konstant, allerdings nimmt die Selektivität zu 1,3-Butadien bei Temperaturen über 540 °C wieder ab. Zusätzlich ist die Selektivität zu CO<sub>x</sub> bei 540 °C ebenfalls am niedrigsten. Wie bereits in den vorhergehenden Kapiteln für n-Butan als Edukt als auch für n-Butene als Edukte beschrieben, ist die erhöhte Sauerstoffmobilität des Mo-V-MgO Katalysators bei höheren Temperaturen für die steigende Selektivität von 1,3-Butadien wie auch für die sinkende Selektivität zu CO<sub>x</sub> verantwortlich [87]. Somit kann der Gittersauerstoff schneller in der Regenerationszone aufgefüllt werden und anschließend ebenfalls schneller in der Reaktionszone reagieren.

---

<sup>3</sup> Teile dieses Kapitels sind mit Genehmigung von Wiley-VCH inhaltlich aus:

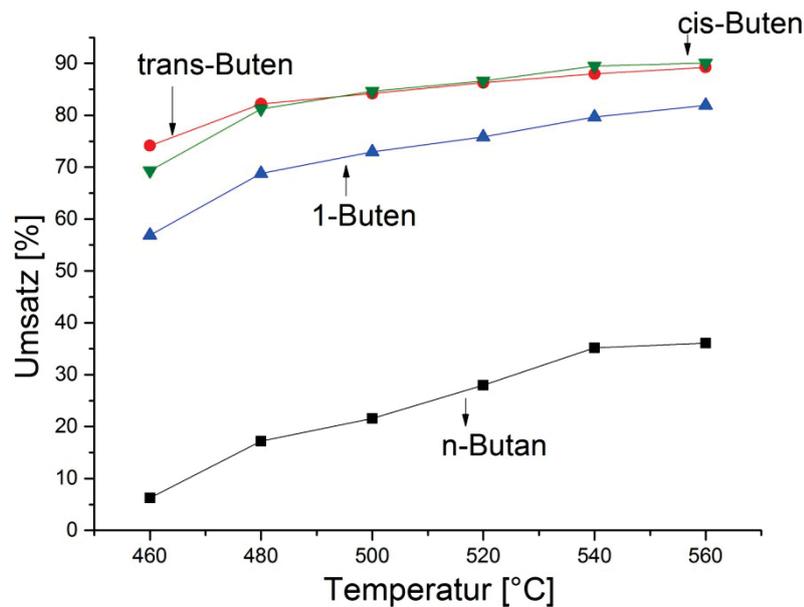
[86] J. Rischard, C. Antinori, O. Deutschmann, *Oxidative Dehydrogenation of a C4 Raffinate-2 towards 1,3-Butadiene in a Two-Zone Fluidized Bed*, *Chemie Ingenieur Technik* 88 (2016) 1723-1729.

übernommen.



**Abbildung 64:** C4R2-Umsatz und Selektivitäten von 1,3-Butadien, CO<sub>x</sub> und Ausbeute von 1,3-Butadien in Abhängigkeit der Temperatur. Reaktionsbedingungen: 5,5 Vol.-% C4R2, Strömungsgeschwindigkeit  $u_r = 2,14$  (0,300 SLPM), C4R2-Einlasshöhe: 5,5 cm, Sauerstoff/C4R2-Verhältnis: 2.

Der Vergleich der optimalen Reaktionstemperatur für die verschiedenen Edukte, die Butene (550 °C, Kap. 6.1 und [14]), n-Butan (550-600 °C) [6-8] und C4R2 (540 °C) zeigt, dass das C4R2-Gemisch die niedrigste Temperatur benötigt, auch wenn der Unterschied zu den Butenen nur sehr gering ist. Es wäre zu erwarten gewesen, dass die Reaktionstemperatur aufgrund des n-Butans etwas über 550 °C liegt.

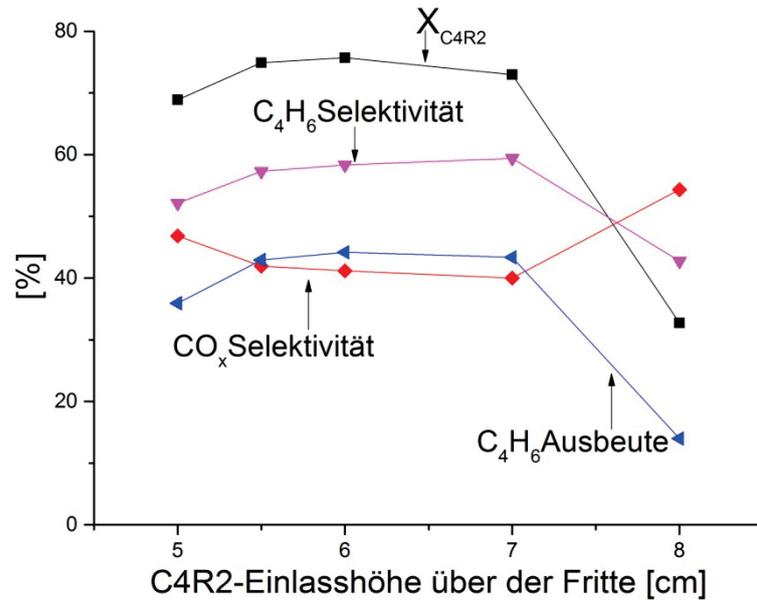


**Abbildung 65:** Umsätze der einzelnen Bestandteile des C4R2 in Abhängigkeit der Temperatur. Reaktionsbedingungen: 5,5 Vol.-% C4R2, Strömungsgeschwindigkeit  $u_r = 2,14$  (300 ml/min, bei 23 °C), C4R2-Einlasshöhe: 5,5 cm, Sauerstoff/C4R2-Verhältnis: 2.

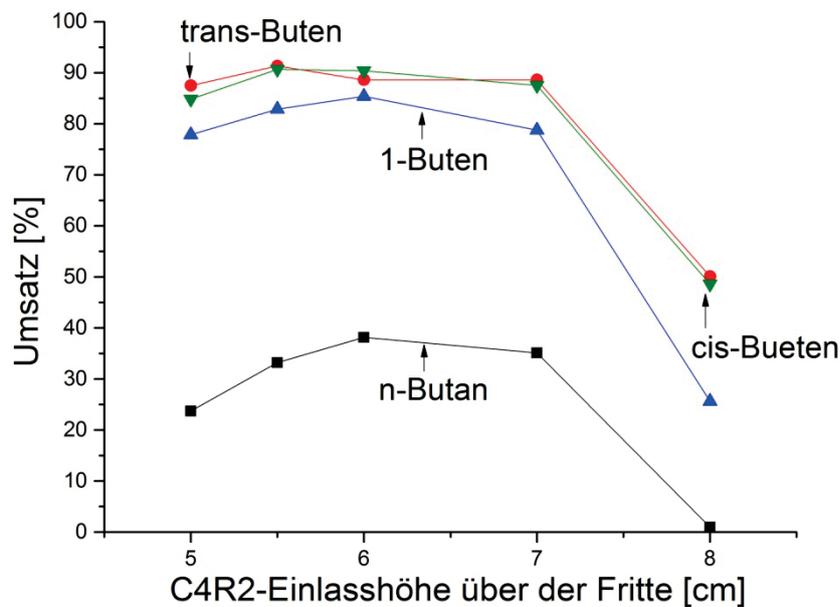
Um diesen Punkt näher zu untersuchen, ist der Umsatz der einzelnen Butenisomere sowie von n-Butan als Funktion der Temperatur in Abbildung 65 dargestellt. Wie zu erwarten, steigt der Umsatz aller Komponenten mit steigender Temperatur. Allerdings nimmt der n-Butan-Umsatz von 5 % bei 460 °C auf 34 % bei 540 °C am stärksten zu. Der Umsatz aller n-Butene zusammen genommen nimmt von 64 % auf 84 % zu. Es ist nicht möglich, den Umsatz der einzelnen Butene zu betrachten, da die Butene ein mögliches Reaktionsprodukt der ODH von n-Butan darstellen. Zudem können Umlagerungsreaktionen der Butene zu falschen Werten für den Umsatz der einzelnen Butene führen. Die höhere Aktivierungsenergie des n-Butans aufgrund der fehlenden Doppelbindung ist verantwortlich für den stärkeren Umsatzanstieg bei höheren Temperaturen. Der Umsatz an n-Butenen beträgt bei 460 °C schließlich bereits 64 %.

#### **Einfluss der C4R2-Einlasshöhe:**

Der Einfluss der C4R2-Einlasshöhe auf die Reaktorperformance ist in Abbildung 66 gezeigt. Wie bereits bei dem Buten-Gemisch (siehe Kap.6.1) wird der Katalysator bei Einlasshöhen  $< 5$  cm durch Verkokung stark deaktiviert. Aufgrund der schlechten Kohlenstoffbilanz ( $< 95$  %) werden die Werte nicht gezeigt. Bereits bei  $h_{\text{inlet}} = 5$  cm traten deutliche Verkokungen auf. Die lange Kontaktzeit mit dem katalytischen Bett ist verantwortlich für die starke Verkokung im Fall von  $h_{\text{inlet}} \leq 5$  cm.



**Abbildung 66:** C4R2-Umsatz und Selektivitäten von 1,3-Butadien,  $CO_x$  und Ausbeute von 1,3-Butadien in Abhängigkeit der C4R2-Einlasshöhe über der Fritte: 5,5 Vol.-% C4R2, Strömungsgeschwindigkeit  $u_r = 2,14$  (0,300 SLPM), Sauerstoff/C4R2-Verhältnis: 2, 540 °C.



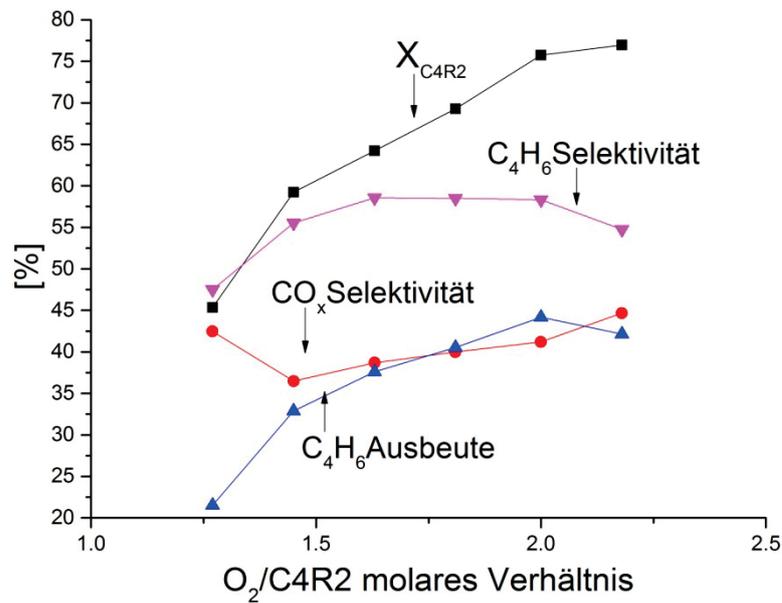
**Abbildung 67:** Umsätze der einzelnen Bestandteile des C4R2 in Abhängigkeit der C4R2-Einlasshöhe über der Fritte. Reaktionsbedingungen: 5,5 Vol.-% C4R2, Strömungsgeschwindigkeit  $u_r = 2,14$  (300 ml/min, bei 23 °C), Sauerstoff/C4R2-Verhältnis: 2, 540 °C.

Längere Kontaktzeiten begünstigen Koksablagerungen. In der Regenerationszone wird viel Sauerstoff zum Abbrennen des Kokes verwendet und steht nicht mehr zum Auffüllen von Gittersauerstoff zur Verfügung. Folglich steigt die Selektivität zu  $CO_x$  und jene zu 1,3-Butadien sinkt. Für die Fälle  $h_{inlet} < 5$  cm kann kein Gleichgewicht zwischen Koksabbrand in der Regenerationszone

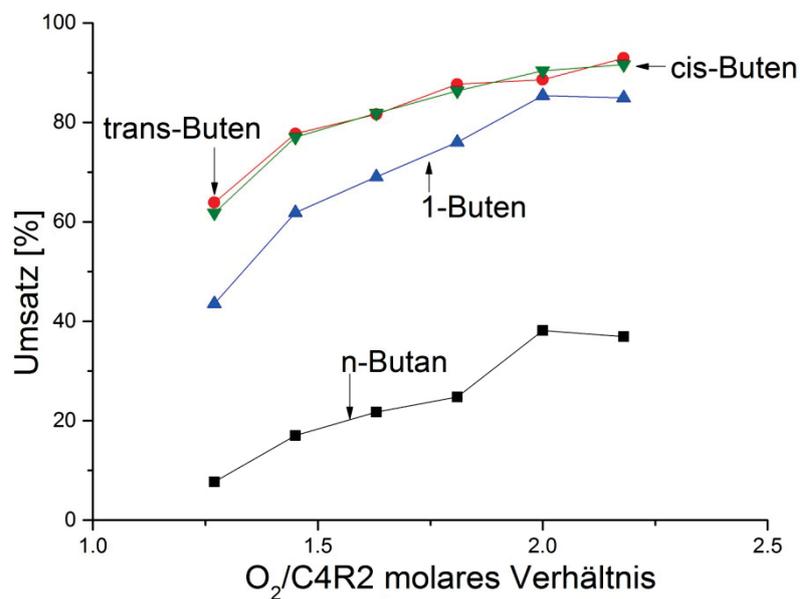
und den neu hinzukommenden Ablagerungen in der Reaktionszone erreicht werden. Verstärkt wird dieser Effekt dadurch, dass auch die Regenerationszone bei niedrigeren Einlasshöhen kleiner wird und somit auch die Kontaktzeit des Sauerstoffs zur Regeneration verringert wird. Daher wird der Katalysator immer weiter deaktiviert. Im Bereich  $h_{\text{inlet}} = 5,5 \text{ cm} - 7 \text{ cm}$  erreicht der TZFBR einen stationären Zustand. Sowohl der Umsatz des C4R2 als auch die Selektivitäten der Reaktionsprodukte variieren in diesem stabilen Bereich lediglich um 3 %. Ein ähnlich stabiler Bereich konnte auch für die Verwendung des Buten-Gemischs mit dem gleichen Katalysator im TZFBR beobachtet werden (siehe Kapitel 6.1 und [14]). Im optimalen Bereich von  $h_{\text{inlet}}$  ist die Kontaktzeit der Kohlenwasserstoffe in der Reaktionszeit lang genug, um hohe Umsätze zu erzielen, aber immer noch gering genug, um eine zu starke Verkokungen auf den Katalysatorpartikeln zu vermeiden. Zusätzlich ist die Kontaktzeit des Sauerstoffs in der Regenerationszone lang genug, um sowohl den Gittersauerstoff aufzufüllen, als auch die Verkokungen auf dem Katalysator zu oxidieren. Im Fall von  $h_{\text{inlet}} = 8 \text{ cm}$  ist die sehr geringe Kontaktzeit der Kohlenwasserstoffe mit dem katalytischen Bett für den Einbruch des C4R2-Umsatzes verantwortlich. Zudem werden nur geringe Mengen des Katalysators reduziert und die Verkokung ist ebenfalls gering, weshalb in der Regenerationszone nur wenig Sauerstoff verbraucht wird. Molekularer Sauerstoff erreicht die Reaktionszone und die Totaloxidation läuft ab, was die hohe Selektivität zu  $\text{CO}_x$  erklärt.

Der Umsatz der einzelnen Kohlenwasserstoffe als Funktion der Einlasshöhe ist in Abbildung 67 gezeigt. Alle Komponenten verhalten sich wie der C4R2-Umsatz in Abbildung 66. Allerdings wird der Umsatz des n-Butans von den Variationen der Einlasshöhe am meisten beeinflusst. Der Umsatz von n-Butan sinkt von  $h_{\text{inlet}} = 5,5 \text{ cm}$  zu  $h_{\text{inlet}} = 5 \text{ cm}$  um 10 %, was mehr als doppelt so hoch wie die Umsatzeinbußen der Butene (4,5 %) ist. Wie bereits erwähnt, verkockt der Katalysator bei  $h_{\text{inlet}} = 5 \text{ cm}$ . Dementsprechend hat die Deaktivierung des Katalysators einen deutlich größeren Einfluss auf den Umsatz des n-Butans als auf den der Butenen. Auch bei  $h_{\text{inlet}} = 8 \text{ cm}$  weicht der Umsatz des n-Butans von denen der n-Butene ab. Während der Umsatz der n-Butene noch ca. 40 % beträgt, bricht der Umsatz des n-Butans auf 0,9 % ein.

### Einfluss des Sauerstoff/C4R2 Verhältnisses:



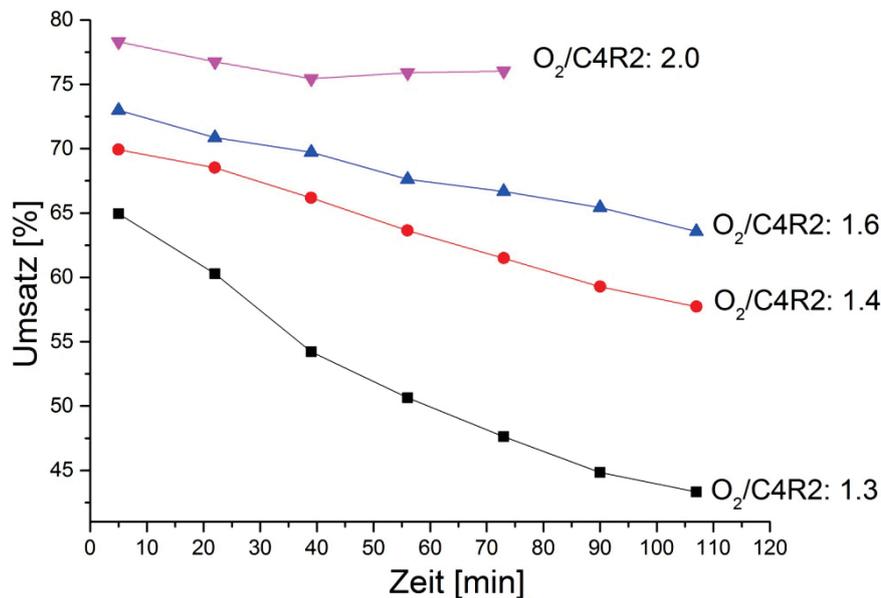
**Abbildung 68:** C<sub>4</sub>R<sub>2</sub>-Umsatz und Selektivitäten von 1,3-Butadien, CO<sub>x</sub> und Ausbeute von 1,3-Butadien als Funktion des Sauerstoff/C<sub>4</sub>R<sub>2</sub>-Verhältnisses. Reaktionsbedingungen: 5,5 Vol.-% C<sub>4</sub>R<sub>2</sub>, Strömungsgeschwindigkeit  $u_r = 2,14$  (0,300 SLPM), C<sub>4</sub>R<sub>2</sub>-Einlasshöhe: 6 cm, 540 °C.



**Abbildung 69:** Umsätze der einzelnen Bestandteile des C<sub>4</sub>R<sub>2</sub> als Funktion des Sauerstoff/C<sub>4</sub>R<sub>2</sub>-Verhältnisses. Reaktionsbedingungen: 5,5 Vol.-% C<sub>4</sub>R<sub>2</sub>, Strömungsgeschwindigkeit  $u_r = 2,14$  (0,300 SLPM), C<sub>4</sub>R<sub>2</sub>-Einlasshöhe: 6 cm, 540 °C.

Die Produktverteilung und der Umsatz des C<sub>4</sub>R<sub>2</sub> als Funktion des Sauerstoff/C<sub>4</sub>R<sub>2</sub>-Verhältnisses ist in Abbildung 68 dargestellt. Der C<sub>4</sub>R<sub>2</sub>-Umsatz steigt mit steigendem Sauerstoffanteil kontinuierlich an, allerdings kann der Graph in zwei Bereiche unterteilt werden. Von einem Verhältnis

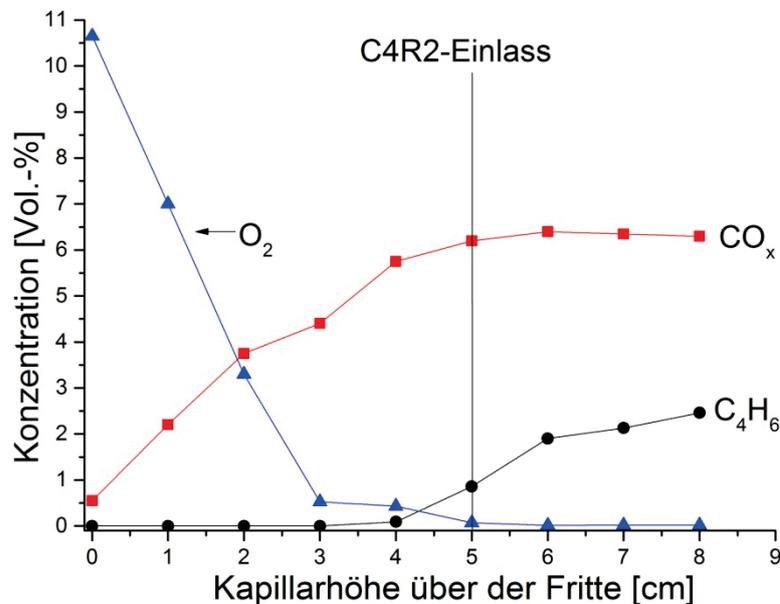
von 1,3 bis zu einem Verhältnis von 2,0 steigt der Umsatz stark um 42,3% an. Bei höheren Verhältnissen als 2,0 nimmt der Umsatz nur noch sehr moderat zu (von 2,0 auf 2,2 um 1,2%). Zur Erläuterung dieses Verhaltens ist in Abbildung 70 der Umsatz des C4R2 bei verschiedenen Sauerstoff/C4R2-Verhältnissen in Abhängigkeit der Zeit gezeigt.



**Abbildung 70:** Umsätze des C4R2 bei unterschiedlichen Sauerstoff/C4R2-Verhältnissen in Abhängigkeit der Zeit. Reaktionsbedingungen: 5,5 Vol.-% C4R2, Strömungsgeschwindigkeit  $u_r = 2,14$  (0,300 SLPM), C4R2-Einlasshöhe: 6 cm, 540 °C.

Für ein Verhältnis von 1,3 nimmt der Umsatz des C4R2 von 65 % nach 5 min auf 43,2 % nach 107 min nahezu exponentiell ab. Im Fall der Verhältnisse 1,4 und 1,6 nimmt der Umsatz langsamer ab und folgt eher linearem Verhalten. Bei einem Verhältnis von 2 erreicht der TZFBR nach ca. 40 min einen stationären Zustand. Ab diesem Verhältnis wird ein Gleichgewicht zwischen Katalysatorregeneration und Reaktion erreicht. Bei einem Sauerstoff/C4R2-Verhältnis  $< 2,0$ , kann der Katalysator nicht ausreichend regeneriert werden. Durch Verkokung und Reduktion wird dieser immer weiter deaktiviert. Wird das optimale Verhältnis von 2 überschritten, gelangt in der Regenerationszone nicht benötigter Sauerstoff in die Reaktionszone. Der molekulare Sauerstoff unterstützt die Totaloxidation in der Reaktionszone, wodurch die Selektivität zu  $CO_x$  stärker ansteigt (Abbildung 68). Der gleiche Grund kann auch für die niedrigeren Umsatzzuwächse bei Verhältnissen über 2 angeführt werden. Durch die höhere Reaktivität des produzierten 1,3-Butadiens, wird dieses vornehmlich von dem überschüssigen molekularen Sauerstoff oxidiert. Hierdurch bleibt der Umsatz des C4R2 unberührt, weshalb dieser über Verhältnissen von 2,0 nur geringfügig steigt. Die geringere Selektivität zu 1,3-Butadien bei einem Verhältnis von 2,0 stützt diese These zusätzlich.

Die Umsätze der einzelnen C4-Spezien in Abhängigkeit des Sauerstoff/C4R2-Verhältnisses ist in Abbildung 69 dargestellt. Sowohl der Umsatz der einzelnen n-Butene als auch der Umsatz des n-Butans steigt bis zu dem optimalen Verhältnis von 2,0 an. Während der Umsatz aller Butene zusammengenommen auch bei höherem Verhältnis weiter ansteigt, sinkt der n-Butan-Umsatz leicht. Besonders hervorzuheben ist der auffällige Anstieg des n-Butan-Umsatzes um 13,7 % von einem Verhältnis von 1,8 auf 2. Wie für Abbildung 70 bereits beschrieben, deaktivieren Koksablagerungen den Katalysator bei Verhältnissen kleiner als 2,0. Offenbar reichen bereits geringe Mengen an Kohlenstoffablagerungen, um die Aktivität des Katalysators gegenüber dem n-Butan deutlich zu senken. Das n-Butan reagiert wesentlich empfindlicher auf Verkokungen als die n-Butene. Das ist wahrscheinlich auch der Grund, warum für n-Butan [6-8] ein optimaler Punkt für  $h_{inlet}$  beobachtet wird, während für n-Butene und für C4R2 ein stabiler Bereich für  $h_{inlet}$  zu erkennen ist. Die Toleranz der n-Butene gegenüber Deaktivierung durch Koksablagerungen ist verhältnismäßig hoch und macht sich erst bei sehr starken Ablagerungen bemerkbar.



**Abbildung 71:** Vertikales Konzentrationsprofil mit Volumenprozentanteil von 1,3-Butadien, CO<sub>x</sub> und O<sub>2</sub> in Abhängigkeit der Kapillarlänge über der Fritte. Reaktionsbedingungen: 5,5 Vol.-% C4R2, Strömungsgeschwindigkeit  $u_r = 2,14$  (0,300 SLPM), Buten-Einlasshöhe: 5 cm, 540 °C, Sauerstoff/C4R2-Verhältnis: 2.

Das vertikale Konzentrationsprofil in Abbildung 71 zeigt, dass der molekulare Sauerstoff auch im Fall des C4R2 vollständig in der Regenerationszone verbraucht wird. Aufgrund von Koksabbrand entstehen in der Regenerationszone Kohlenstoffoxide. In der Reaktionszone wird 1,3-Butadien in der Abwesenheit von molekularem Sauerstoff erzeugt, was einen Mars-Van-Krevelen-Mechanismus nahe legt. In der Reaktionszone bleibt die Konzentration an CO<sub>x</sub> konstant, weshalb der Gittersauerstoff des Katalysators wahrscheinlich hauptsächlich zur ODH von n-Butan oder n-



Butenen verwendet wird. Gleiches wurde sowohl für das Buten-gemisch (Kap. 6.1 und [14]) als auch für n-Butan (Kap. 5.5 und [7]) gefunden.



## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Aufgrund der Umstellung vieler Steamcracker auf kürzere Kohlenwasserstoffe als Edukt, sinkt weltweit das Angebot an 1,3-Butadien, welches bei der Verwendung von Naphtha in Steamcrackern als Nebenprodukt anfällt. Die erwartete, steigende Nachfrage an 1,3-Butadien sowie die hohe Verfügbarkeit von Erdgas und der daraus resultierende geringe Preis, machen eine 1,3-Butadien-Produktion aus n-Butan wirtschaftlich attraktiv. Daher wurde im Zuge dieser Arbeit ein Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktor (TZFBR) zur Dehydrierung und oxidativen Dehydrierung ausgelegt, aufgebaut und mit verschiedenen Katalysatoren als auch unterschiedlichen C4-Kohlenwasserstoffen getestet. Bei einem Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktor (TZFBR) werden der Kohlenwasserstoff und der Sauerstoff an unterschiedlichen Positionen in die Wirbelschicht geleitet. Hierdurch können unterschiedliche Reaktionen in getrennten Bereichen der gleichen Wirbelschicht durchgeführt werden. Aufgrund des Partikelaustauschs in Wirbelschichten können Katalysatorpartikel zwischen den Zonen ausgetauscht werden. Bei den Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung handelt es sich hauptsächlich um mit Übergangsmetallen imprägniertes Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid. Für die Dehydrierung wurde ausschließlich Pt auf unterschiedlichen Trägermaterialien verwendet. Eine Übersicht über die verwendeten Katalysatoren und den Reaktionsbedingungen ist in Tabelle 9 (Kapitel 3.3.6) aufgelistet.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Dehydrierungsreaktionen mit Pt-basierten Katalysatoren und n-Butan im stationären Zustand im TZFBR durchgeführt werden können. Dabei können ein hoher n-Butan-Umsatz und hohe Ausbeuten an 1,3-Butadien erreicht werden. Verantwortlich hierfür ist die Zwei-Zonen-Technologie des Reaktors. Sie ermöglicht simultane Katalysatorregeneration und Reaktion in einem Reaktor. Deaktivierende Koksablagerungen können somit auf ein sehr geringes Niveau begrenzt werden und bilden keinen limitierenden Faktor für den Katalysator. Als vielversprechendster Katalysator für die Dehydrierung konnte ein Pt-Sn-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Katalysator identifiziert werden. Während einer Langzeitmessung konnten im TZFBR mit diesem Katalysator Ausbeuten an dehydrierten C4-Verbindungen von über 32 % mit einer Selektivität zu diesen von 84 % erreicht werden. Andere Trägermaterialienmaterialien als MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, insbesondere Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zeigen deutlich geringere Selektivitäten und Ausbeuten. Allerdings ist die 1,3-Butadien-Ausbeute bei der Dehydrierung sehr gering, weshalb zur 1,3-Butadien-Synthese weitere Reaktionsschritte nötig wären. Gesteigert werden kann die 1,3-Butadien-Ausbeute bei der Dehydrierung durch Erhöhung der Temperatur. Dies hatte allerdings ein mit dem aktuellen Wissensstand nicht erklärbares, stufenweises Altern des Katalysators zur Folge. Nichts desto trotz kann festgehalten werden, dass der TZFBR anderen Reaktortypen, wie Festbett-

oder normalen Wirbelschichtreaktoren, im Fall der Dehydrierung von n-Butan deutlich überlegen ist.

Das Problem der geringen 1,3-Butadien-Ausbeute bei Dehydrierungen kann bei der oxidativen Dehydrierung mit der geeigneten Katalysatorwahl vermieden werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl an Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung synthetisiert und getestet. Als Trägermaterial wurde sowohl Aluminiumoxid als auch Magnesiumoxid verwendet. Im Allgemeinen konnte dabei festgestellt werden, dass Aluminiumoxid als Trägermaterial für die oxidative Dehydrierung von n-Butan ungeeignet ist. Oftmals zeigten die auf Aluminiumoxid aufgetragenen Übergangsmetalloxide keine höhere Aktivität als das Trägermaterial selbst. Gut illustriert werden konnte dies an Vanadium als aktiver Hauptkomponente. Mit Aluminiumoxid als Trägermaterial konnte weder eine nennenswerte Ausbeute an dehydrierten C<sub>4</sub>-Verbindungen noch eine hohe Selektivität zu 1,3-Butadien festgestellt werden. Wurde jedoch als Trägermaterial Magnesiumoxid verwendet, zeigte sich ein gänzlich anderes Verhalten des Vanadiums. Der Umsatz und die Selektivität zu 1,3-Butadien nahmen um ein Vielfaches zu. So lag die Ausbeute an 1,3-Butadien mit Magnesiumoxid als Trägermaterial mit 22,4 % deutlich über der Ausbeute mit Aluminiumoxid als Trägermaterial mit knapp 1 %. Folglich wurde bei den Aluminiumoxid-geträgerten Katalysatoren auf eine weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen verzichtet.

Katalysatoren mit Mo, V oder einer Mischung aus beiden Metallen auf Magnesiumoxid wurden in Parameterstudien untersucht, um optimierte Betriebsbedingungen zu erhalten. Dabei konnte gezeigt werden, dass beide Metalle hohe Aktivität bezüglich der oxidativen Dehydrierung von n-Butan zu 1,3-Butadien besitzen. Im Fall von Molybdän als einziger aktiver Komponente auf dem Katalysator kommt es zu starken Aktivitätsverlusten durch Katalysatoralterung. Vanadium als alleinige Komponente zeigt zwar keine Alterungserscheinungen, allerdings war die Selektivität zu 1,3-Butadien für eine großtechnische Anwendung nicht zufriedenstellend. Die Mischung beider Metalle erzielte die mit Abstand höchsten 1,3-Butadien-Ausbeuten im TZFBR. Der vielversprechendste Katalysator enthielt 7 Gew.-% Molybdän und 1,7 Gew.-% Vanadium. Unter optimalen Reaktionsbedingungen konnte eine Selektivität zu 1,3-Butadien von 50,7 % mit einer Ausbeute von 32,7 % im stationären Zustand erzielt werden. Die Selektivität zu allen dehydrierten C<sub>4</sub>-Verbindungen lag bei 55,4 %. Im Fall der ODH von n-Butan kann die Tatsache, dass der Gittersauerstoff an der Reaktion beteiligt ist, durch den Aufbau des TZFBR genutzt werden. Somit dient die Regenerationszone zum Auffüllen von Gittersauerstoff des Katalysators, welcher anschließend in der Reaktionszone verbraucht wird. Werden in der Reaktionszone Kohlenstoffablagerungen auf dem Katalysator gebildet, kann der TZFBR den Vorteil von zwei Zonen im besonderen Maße ausspielen, da in der Regenerationszone neben der Auffüllung des Gittersauerstoffs auch die Koksablagerungen durch Oxidation entfernt werden.

Neben n-Butan wurden als Feed auch n-Butene und ein C4-Raffinat-2, welches Butene und n-Butan nebeneinander enthält, verwendet. Mit dem bereits erwähnten Mo-V-MgO-Katalysator wurden im Fall von reinen n-Butenen als Kohlenwasserstoff 1,3-Butadien-Ausbeuten von 54 % erreicht. Der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf den Umsatz der n-Butene unterscheidet sich von denen des n-Butans. Im Fall der Butene ist die optimale Höhe der Reaktionszone und der Regenerationszone nicht genau definierbar, sondern erstreckt sich über einen größeren Bereich. Verantwortlich hierfür ist der geringere Einfluss der Koksablagerungen auf dem Katalysator auf die Reaktivität der n-Butene verglichen mit dem n-Butan. Die Verwendung des C4-Raffinat-2 bestätigt dies. Da Butene und n-Butan gleichzeitig in den Reaktor eingespeist wurden, konnten durch das unterschiedliche Verhalten des Umsatzes Informationen über die unterschiedliche Reaktivität beider Komponenten in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen gewonnen werden. Sofern V-Mo-MgO-Katalysatoren verwendet wurden, werden zwei Zonen innerhalb der Wirbelschicht ausgebildet. Die Regenerationszone wird zum Auffüllen von Gittersauerstoff des Katalysators als auch zur Oxidation von Koksablagerungen genutzt. Im Fall von  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  als Katalysator für die oxidativen Dehydrierung von n-Butenen in dem TZFBR, wird 1,3-Butadien mit einer Selektivität von 90 % bei einem Umsatz von 80 % erzielt.

Zur Aufklärung der Abläufe im TZFBR wurde in dieser Arbeit eine Sondenmesstechnik zur Detektion orts aufgelöster Konzentrationsprofile im TZFBR entwickelt. Die vertikalen Konzentrationsprofile der Gasphasenspezies konnten sowohl für n-Butene als auch für n-Butan die Aufteilung der Wirbelschicht, im Fall des Mo-V-MgO Katalysators, in eine Regenerations- und eine Reaktionszone belegen. Während in der Regenerationszone der molekulare Sauerstoff vollständig verbraucht wurde, konnte die Bildung von Kohlenstoffoxiden beobachtet werden, was ein Indiz für den Abbrand von Verkokungen in der Regenerationszone ist. In der Reaktionszone wurde 1,3-Butadien in der Abwesenheit von molekularem Sauerstoff gebildet, was die Annahme eines Mars-Van-Krevelen-Mechanismus stützt. Wird  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  als Katalysator für die ODH von Butenen verwendet, ist der Partikelaustausch im Vergleich zur Reaktionsgeschwindigkeit zu langsam, um zwei Zonen innerhalb der Wirbelschicht auszubilden, obwohl die Reaktion ebenfalls einem Mars-Van-Krevelen Mechanismus folgt. Aufgrund des hervorragenden Wärme- und Stofftransports in Wirbelschichten, werden trotzdem hohe Ausbeuten an 1,3-Butadien erhalten.

Es konnte nachgewiesen werden, dass der TZFBR in Kombination mit hochaktiven Katalysatoren, welche Gittersauerstoff zur ODH von C4-Kohlenwasserstoffen verwenden, ein ausgezeichnetes Reaktionssystem zur 1,3-Butadien-Synthese ist. Insbesondere die Ergebnisse zur direkten Synthese von 1,3-Butadien aus n-Butan würden den Bau einer Anlage im Technikumsmaßstab rechtfertigen, um den Einfluss der Reaktorgröße auf das Reaktorverhalten zu untersuchen. Auch die Katalysatoren können durch weitere Additive, wie Promotoren, verbessert werden und anhand des TZFBR in Kombination mit der Kapillartechnik deren Verhalten im TZFBR eingehend untersucht



werden. Des Weiteren können zusätzliche Konzentrationsprofile und Untersuchungen zum Partikelaustausch die Grundlage für die Modellierung des Systems bilden. Durch die Modellierung ist es möglich Rückschlüsse auf eine Anlage im industriellen Maßstab zu erhalten, in der Wärme und Stofftransport aufgrund der Größe nicht mit denen im Labormaßstab übereinstimmen müssen. Außerdem kann die Modellierung Hinweise zur weiteren Optimierung der Reaktorform und insbesondere der Form des Kohlenwasserstoff-Einlasses liefern, wodurch die Konzentrationsgradienten in der Wirbelschicht verringert werden können. Auch die mittlere Aufenthaltsdauer der Partikel in der jeweiligen Zone unter definierten Reaktionsbedingungen ist durch eine Modellierung zugänglich. Bei bekannter Kinetik können die optimalen Reaktionsbedingungen für andere Reaktionen im TZFBR somit teilweise vorhergesagt werden. Die Feinabstimmung der unterschiedlichen Reaktionsparameter kann dadurch deutlich verkürzt werden.



## 9 Literatur

- [1] American Chemical Council, Butadiene Product Stewardship Guidance Manual, <https://www.americanchemistry.com/productstechnology/olefins/butadiene-product-stewardship-guidance-manual.pdf>, (2010), abgerufen 01.09.2016.
- [2] M.M. Bhasin, J.H. McCain, B.V. Vora, T. Imai, P.R. Pujado, Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins, *Applied Catalysis kGeneral* 221 (2001) 397-419.
- [3] E.V. Makshina, W. Janssens, B.F. Sels, P.A. Jacobs, Catalytic study of the conversion of ethanol into 1,3-butadiene, *Catalysis Today* 198 (2012) 338-344.
- [4] A. Dejoz, J.M.L. Nieto, F. Marquez, M.I. Vazquez, The role of molybdenum in Mo-doped V-Mg-O catalysts during the oxidative dehydrogenation of n-butane, *Applied Catalysis A-General* 180 (1999) 83-94.
- [5] J.M.L. Nieto, P. Concepcion, A. Dejoz, H. Knozinger, F. Melo, M.I. Vazquez, Selective oxidation of n-butane and butenes over vanadium-containing catalysts, *Journal of Catalysis* 189 (2000) 147-157.
- [6] M.L. Pacheco, J. Soler, A. Dejoz, J.M.L. Nieto, J. Herguido, M. Menendez, J. Santamaria, MoO<sub>3</sub>/MgO as a catalyst in the oxidative dehydrogenation of n-butane in a two-zone fluidized bed reactor, *Catalysis Today* 61 (2000) 101-107.
- [7] J. Rischard, C. Antinori, L. Maier, O. Deutschmann, Oxidative dehydrogenation of n-butane to butadiene with Mo-V-MgO catalysts in a two-zone fluidized bed reactor, *Applied Catalysis A: General* 511 (2016) 23-30.
- [8] J. Soler, J.M.L. Nieto, J. Herguido, M. Menendez, J. Santamaria, Oxidative dehydrogenation of n-butane in a two-zone fluidized-bed reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38 (1999) 90-97.
- [9] J.C. Jung, H. Lee, H. Kim, Y.M. Chung, T.J. Kim, S.J. Lee, S.H. Oh, Y.S. Kimb, I.K. Song, Reactivity of n-butene isomers over a multicomponent bismuth molybdate (Co<sub>9</sub>Fe<sub>3</sub>Bi<sub>1</sub>Mo<sub>12</sub>O<sub>51</sub>) catalyst in the oxidative dehydrogenation of n-butene, *Catalysis Communications* 9 (2008) 1676-1680.
- [10] J.H. Park, C.H. Shin, Influence of the catalyst composition in the oxidative dehydrogenation of 1-butene over BiV<sub>x</sub>Mo<sub>1-x</sub> oxide catalysts, *Applied Catalysis A-General* 495 (2015) 1-7.
- [11] F. Gärtner, Alternative butadiene production by oxidative dehydrogenation of butene feedstocks, European Symposium on Chemical Reaction Engineering, Fürstfeldbruck, Munich, Germany, 30.10.2015.
- [12] M.P. Lobera, C. Tellez, J. Herguido, M. Menendez, Pt-Sn/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as n-Butane Dehydrogenation Catalyst in a Two-Zone Fluidized-Bed Reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 6573-6578.
- [13] J. Rischard, Aufbau und Evaluation eines Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktors zur 1,3-Butadiensynthese an Platin-Zinn basierten Katalysatoren, Diplomarbeit Karlsruher Institut für Technologie (2013).
- [14] J. Rischard, R. Franz, C. Antinori, O. Deutschmann, Oxidative dehydrogenation of butenes over Bi-Mo and Mo-V based catalysts in a two-zone fluidized bed reactor, *AIChE Journal* (2016), DOI: 10.1002/aic.15368.
- [15] M.P. Lobera, C. Tellez, J. Herguido, M. Menendez, Propane Dehydrogenation over Pt-Sn-K/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst in a Two-Zone Fluidized Bed Reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (2008) 9314-9320.
- [16] O. Rubio, J. Herguido, A. Menendez, Two-zone fluidized bed reactor for simultaneous reaction and catalyst reoxidation: influence of reactor size, *Applied Catalysis A-General* 272 (2004) 321-327.
- [17] L. Perez-Moreno, J. Soler, J. Herguido, M. Menendez, Stable Steam Reforming of Ethanol in a Two-Zone Fluidized-Bed Reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 8840-8848.



- [18] G. Garcia, E. Campos, I. Fonts, J.L. Sanchez, J. Herguido, Gas Catalytic Upgrading in a Two-Zone Fluidized Bed Reactor Coupled to a Cogasification Plant, *Energy & Fuels* 27 (2013) 2835-2845.
- [19] I. Julian, J. Herguido, M. Menendez, CFD model prediction of the Two-Section Two-Zone Fluidized Bed Reactor (TS-TZFBR) hydrodynamics, *Chemical Engineering Journal* 248 (2014) 352-362.
- [20] I. Julian, J. Herguido, M. Menendez, Particle Mixing in a Two-Section Two-Zone Fluidized Bed Reactor. Experimental Technique and Counter-Current Back-Mixing Model Validation, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (2013) 13587-13596.
- [21] I. Julian, F. Gallucci, M.V. Annaland, J. Herguido, M. Menendez, Hydrodynamic study of a Two-Section Two-Zone Fluidized Bed Reactor with an immersed tube bank via PIV/DIA, *Chemical Engineering Science* 134 (2015) 238-250.
- [22] I. Julian, J. Herguido, M. Menendez, A non-parametric bubble size correlation for a Two-Section Two-Zone Fluidized Bed Reactor (TS-TZFBR), *Powder Technology* 256 (2014) 146-157.
- [23] M.J. Alfonso, M. Menendez, J. Santamaria, Oxidative dehydrogenation of butane on V/MgO catalytic membranes, *Chemical Engineering Journal* 90 (2002) 131-138.
- [24] M.A. Char, D. Patel, M.C. Kung, H.H. Kung, Selective oxidative dehydrogenation of butane over v-mg-o catalysts, *Journal of Catalysis* 105 (1987) 483-498.
- [25] A.A. Lemonidou, A.E. Stambouli, Catalytic and non-catalytic oxidative dehydrogenation of n-butane, *Applied Catalysis A-General* 171 (1998) 325-332.
- [26] W. Liu, S.Y. Lai, H.X. Dai, S.J. Wang, H.Z. Sun, C.T. Au, MgO-modified VOx/SBA-15 as catalysts for the oxidative dehydrogenation of n-butane, *Catalysis Today* 131 (2008) 450-456.
- [27] N. Madaan, R. Haufe, N.R. Shiju, G. Rothenberg, Oxidative Dehydrogenation of n-Butane: Activity and Kinetics Over VOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts, *Topics in Catalysis* 57 (2014) 1400-1406.
- [28] L.M. Madeira, M.F. Portela, Catalytic oxidative dehydrogenation of n-butane, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 44 (2002) 247-286.
- [29] L.M. Madeira, M.F. Portela, Mechanistic effects resulting from the cesium-doping of a NiMoO<sub>4</sub> catalyst in n-butane oxidative dehydrogenation, *Applied Catalysis A-General* 281 (2005) 179-189.
- [30] O. Rubio, J. Herguido, M. Menendez, Oxidative dehydrogenation of n-butane on V/MgO catalysts – kinetic study in anaerobic conditions, *Chemical Engineering Science* 58 (2003) 4619-4627.
- [31] E. Santacesaria, M. Cozzolino, M. Di Serio, A.M. Venezia, R. Tesser, Vanadium based catalysts prepared by grafting: preparation, properties and performances in the ODH of butane, *Applied Catalysis A-General* 270 (2004) 177-192.
- [32] M. Setnička, P. Čičmanec, R. Bulánek, A. Zukal, J. Pastva, Vanadium Mesoporous Silica Catalyst Prepared by Direct Synthesis as High Performing Catalyst in Oxidative Dehydrogenation of n-Butane, *Catalysis Letters* 144 (2014) 50-55.
- [33] M. Setnicka, Z. Tisler, D. Kubicka, R. Bulanek, Activity of Molybdenum Oxide Catalyst Supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, and SiO<sub>2</sub> Matrix in the Oxidative Dehydrogenation of n-Butane, *Topics in Catalysis* 58 (2015) 866-876.
- [34] C. Wang, J.G. Chen, T. Xing, Z.T. Liu, Z.W. Liu, J.Q. Jiang, J. Lu, Vanadium Oxide Supported on Titanosilicates for the Oxidative Dehydrogenation of n-Butane, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54 (2015) 3602-3610.
- [35] T. Blasco, J.M.L. Nieto, Vanadia catalysts for selective oxidation of hydrocarbons and their derivatives Oxidative dehydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts, *Applied Catalysis A: General* 157 (1997) 117-142.
- [36] M. Setnicka, P. Cicmanec, R. Bulanek, A. Zukal, J. Pastva, Hexagonal mesoporous titanosilicates as support for vanadium oxide-Promising catalysts for the oxidative dehydrogenation of n-butane, *Catalysis Today* 204 (2013) 132-139.
- [37] B.R. Jermy, B.P. Ajayi, B.A. Abussaud, S. Asaoka, S. Al-Khattaf, Oxidative dehydrogenation of n-butane to butadiene over Bi-Ni-O/ $\gamma$ -alumina catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 400 (2015) 121-131.



- [38] G.E. Vrieland, C.B. Murchison, Anaerobic oxidation of butane to butadiene over magnesium molybdate catalysts and Magnesia supported catalysts, *Applied Catalysis A-General* 134 (1996) 101-121.
- [39] J.C. Jung, K.A. Heesoo, A.S. Choi, Y.M. Chung, T.J. Kim, S.J. Lee, S.H. Oh, I.K. Song, Preparation, characterization, and catalytic activity of bismuth molybdate catalysts for the oxidative dehydrogenation of n-butene into 1,3-butadiene, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* 259 (2006) 166-170.
- [40] J.C. Jung, H. Kim, Y.S. Kim, Y.-M. Chung, T.J. Kim, S.J. Lee, S.-H. Oh, I.K. Song, Catalytic performance of bismuth molybdate catalysts in the oxidative dehydrogenation of C4 raffinate-3 to 1,3-butadiene, *Applied Catalysis A: General* 317 (2007) 244-249.
- [41] J.C. Jung, H. Lee, H. Kim, Y.M. Chung, T.J. Kim, S.J. Lee, S.H. Oh, Y.S. Kim, I.K. Song, Effect of oxygen capacity and oxygen mobility of pure bismuth molybdate and multicomponent bismuth molybdate on their catalytic performance in the oxidative dehydrogenation of n-butene to 1,3-butadiene, *Catalysis Letters* 124 (2008) 262-267.
- [42] J.C. Jung, H. Lee, H. Kim, Y.M. Chung, T.J. Kim, S.J. Lee, S.H. Oh, Y.S. Kim, I.K. Song, Catalytic performance of multicomponent bismuth molybdates (NiXFe3Bi1Mo12O42+X) in the oxidative dehydrogenation of C4 raffinate-3 to 1,3-butadiene: Effect of nickel content and acid property, *Catalysis Communications* 9 (2008) 447-452.
- [43] J.C. Jung, H. Lee, H. Kim, Y.M. Chung, T.J. Kim, S.J. Lee, S.H. Oh, Y.S. Kim, I.K. Song, Preparation, characterization and catalytic activity of Bi-Mo-based catalysts for the oxidative dehydrogenation of n-butene to 1,3-butadiene, *Research on Chemical Intermediates* 34 (2008) 827-833.
- [44] J.C. Jung, H. Lee, D.R. Park, J.G. Seo, I.K. Song, Effect of Calcination Temperature on the Catalytic Performance of gamma-Bi2MoO6 in the Oxidative Dehydrogenation of n-Butene to 1,3-Butadiene, *Catalysis Letters* 131 (2009) 401-405.
- [45] J.C. Jung, H. Lee, J.G. Seo, S. Park, Y.M. Chung, T.J. Kim, S.J. Lee, S.H. Oh, Y.S. Kim, I.K. Song, Oxidative dehydrogenation of n-butene to 1,3-butadiene over multicomponent bismuth molybdate ((M9Fe3Bi1Mo12O51)-Fe-II) catalysts: Effect of divalent metal (M-II), *Catalysis Today* 141 (2009) 325-329.
- [46] J.C. Jung, H. Lee, I.K. Song, Production of 1,3-Butadiene From C-4 Raffinate-3 Through Oxidative Dehydrogenation of n-Butene Over Bismuth Molybdate Catalysts, *Catalysis Surveys from Asia* 13 (2009) 78-93.
- [47] Y. MoroOka, W. Ueda, Multicomponent bismuth molybdate catalyst: A highly functionalized catalyst system for the selective oxidation of olefin, *Advances in Catalysis, Vol 40* 40 (1994) 233-273.
- [48] J.H. Park, H. Noh, J.W. Park, K. Row, K.D. Jung, C.H. Shin, Effects of iron content on bismuth molybdate for the oxidative dehydrogenation of n-butenes to 1,3-butadiene, *Applied Catalysis A-General* 431 (2012) 137-143.
- [49] J.H. Park, K. Row, C.H. Shin, Oxidative dehydrogenation of 1-butene to 1,3-butadiene over BiFe0.65NiXMo oxide catalysts: Effect of nickel content, *Catalysis Communications* 31 (2013) 76-80.
- [50] J.H. Park, C.H. Shin, Oxidative dehydrogenation of butenes to butadiene over Bi-Fe-Me(Me = Ni, Co, Zn, Mn and Cu)-Mo oxide catalysts, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21 (2015) 683-688.
- [51] M.F. Portela, Effects of site isolation on n-butenes catalytic oxidation and isomerization over bismuth molybdates, *Topics in Catalysis* 15 (2001) 241-245.
- [52] G.C.A. Schuit, Bismuth molybdates as oxidation catalysts, *Journal of the Less-Common Metals* 36 (1974) 329-338.
- [53] A.P.V. Soares, L.D. Dimitrov, M. de Oliveira, L. Hilaire, M.F. Portela, R.K. Grasselli, Synergy effects between beta and gamma phases of bismuth molybdates in the selective catalytic oxidation of 1-butene, *Applied Catalysis A-General* 253 (2003) 191-200.
- [54] W. Ueda, Y. Moro-Oka, T. Ikawa, 18O tracer study of the active species of oxygen on Bi2MoO6 catalyst, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 78 (1982) 495-500.



- [55] C. Wan, D.G. Cheng, F.Q. Chen, X.L. Zhan, Oxidative dehydrogenation of 1-butene over vanadium modified bismuth molybdate catalyst: an insight into mechanism, *Rsc Advances* 5 (2015) 42609-42615.
- [56] C. Wan, D.G. Cheng, F.Q. Chen, X.L. Zhan, Effects of zirconium content on the catalytic performance of BiMoZrx in the oxidative dehydrogenation of 1-butene to 1,3-butadiene, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 91 (2016) 353-358.
- [57] Y.M. Chung, Y.T. Kwon, T.J. Kim, S.J. Lee, S.H. Oh, Prevention of Catalyst Deactivation in the Oxidative Dehydrogenation of n-Butene to 1,3-Butadiene over Zn-Ferrite Catalysts, *Catalysis Letters* 131 (2009) 579-586.
- [58] J.A. Toledo-Antonio, N. Nava, M. Martinez, X. Bokhimi, Correlation between the magnetism of non-stoichiometric zinc ferrites and their catalytic activity for oxidative dehydrogenation of 1-butene, *Applied Catalysis A-General* 234 (2002) 137-144.
- [59] P.A. Batist, J.F.H. Bouwens, G.C.A. Schuit, Bismuth molybdate catalysts – preparation, characterization and activity of different compounds in bi-mo-o system, *Journal of Catalysis* 25 (1972) 1-&.
- [60] P.A. Batist, Derkinde.Ah, Leeuwenb.Y, F.A.M. Metz, G.C.A. Schuit, Catalytic oxidation of 1-butene over bismuth molybdate catalysts .4. Dependence of activity on structures of catalysts, *Journal of Catalysis* 12 (1968) 45-53.
- [61] D. Carson, G. Coudurier, M. Forissier, J.C. Vedrine, A. Laarif, F. Theobald, Synergy effects in the catalytic properties of bismuth molybdates, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* 79 (1983) 1921-1929.
- [62] R.K. Grasselli, J.D. Burrington, Selective oxidation and ammoxidation of propylene by heterogeneous catalysis, *Advances in Catalysis* 30 (1981) 133-163.
- [63] R.K. Grasselli, J.D. Burrington, J.F. Brazdil, Mechanistic features of selective oxidation and ammoxidation catalysis, *Faraday Discussions* 72 (1981) 203-223.
- [64] Grzybowski.B, J. Haber, J. Komorek, Chemistry of bi-mo oxide catalysts .1. Phase composition of catalysts and its relation to structure of precursors, *Journal of Catalysis* 25 (1972) 25-34.
- [65] W.J. Linn, A.W. Sleight, Oxidation of 1-butene over bismuth molybdates and bismuth iron molybdate, *Journal of Catalysis* 41 (1976) 134-139.
- [66] T. Otsubo, H. Miura, Y. Morikawa, T. Shirasaki, Tracer studies of catalytic-oxidation by bismuth molybdate .1. Hydrogen reduction of labeled catalysts, *Journal of Catalysis* 36 (1975) 240-243.
- [67] Z. Zhai, X. Wang, R. Licht, A.T. Bell, Selective oxidation and oxidative dehydrogenation of hydrocarbons on bismuth vanadium molybdenum oxide, *Journal of Catalysis* 325 (2015) 87-100.
- [68] J.C. Jung, H. Lee, S. Park, Y.M. Chung, T.J. Kim, S.J. Lee, S.H. Oh, Y.S. Kim, I.K. Song, Effect of reaction conditions on the catalytic performance of Co<sub>9</sub>Fe<sub>3</sub>Bi<sub>1</sub>Mo<sub>12</sub>O<sub>51</sub> in the oxidative dehydrogenation of n-butene to 1,3-butadiene, *Korean Journal of Chemical Engineering* 25 (2008) 1316-1321.
- [69] D. Sanfilippo, I. Miracca, Dehydrogenation of paraffins: synergies between catalyst design and reactor engineering, *Catalysis Today* 111 (2006) 133-139.
- [70] H. Armendariz, A. Guzman, J.A. Toledo, M.E. Llanos, A. Vazquez, 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* 211 (2001) 69-80.
- [71] S.A. Bocanegra, A. Guerrero-Ruiz, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, Performance of PtSn catalysts supported on MAI<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M : Mg or Zn) in n-butane dehydrogenation: characterization of the metallic phase, *Applied Catalysis A-General* 277 (2004) 11-22.
- [72] I. Kikuchi, Y. Haibara, M. Ohshima, H. Kurokawa, H. Miura, Dehydrogenation of n-Butane to Butadiene over Pt-Sn/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of the Japan Petroleum Institute* 55 (2012) 33-39.
- [73] F. Zaera, D. Chrysostomou, Propylene on Pt(111) II. Hydrogenation, dehydrogenation, and H-D exchange, *Surface Science* 457 (2000) 89-108.
- [74] L. Luo, 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), WO2012044415-A1 05 Apr 2012.

[75] K. Nakagawa, C. Kajita, K. Okumura, N. Ikenaga, M. Nishitani-Gamo, T. Ando, T. Kobayashi, T. Suzuki, Role of carbon dioxide in the dehydrogenation of ethane over gallium-loaded catalysts, *Journal of Catalysis* 203 (2001) 87-93.

[76] G. Busca, Infrared studies of the reactive adsorption of organic molecules over metal oxides and of the mechanisms of their heterogeneously-catalyzed oxidation, *Catalysis Today* 27 (1996) 457-496.

[77] H.H. Kung, in: D.D. Eley, H. Pines, W.O. Haag (Eds.), *Advances in Catalysis*, Vol 40, Elsevier Academic Press Inc, San Diego, 1994, pp. 1-38.

[78] K. Mori, M. Inomata, A. Miyamoto, Y. Murakami, Selectivity and activity in the oxidation of benzene, 1-butene, and 1,3-butadiene on supported vanadium-oxide catalysts, *Journal of Physical Chemistry* 87 (1983) 4560-4561.

[79] F. Benyahia, A.M. Mearns, Selective oxidation of isobutene over multicomponent molybdate catalyst, *Applied Catalysis* 70 (1991) 149-159.

[80] P.M. Burban, G.C.A. Schuit, T.A. Koch, K.B. Bischoff, Kinetics and characterization of bismuth molybdate catalysts .2. Reaction studies over various bimolybdates, *Journal of Catalysis* 126 (1990) 326-338.

[81] T.P. Snyder, C.G. Hill, The mechanism for the partial oxidation of propylene over bismuth molybdate catalysts, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 31 (1989) 43-95.

[82] L.C. Glaeser, J.F. Brazdil, M.A. Hazle, M. Mehicic, R.K. Grasselli, Identification of active oxide ions in a bismuth molybdate selective oxidation catalyst, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* 81 (1985) 2903-2912.

[83] M. Kraume, *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2012, pp. 483-512.

[84] D. Geldard, *Gas fluidization technology*, Wiley, Chichester, 1986.

[85] R. Horn, K.A. Williams, N.J. Degenstein, L.D. Schmidt, Syngas by catalytic partial oxidation of methane on rhodium: Mechanistic conclusions from spatially resolved measurements and numerical simulations, *Journal of Catalysis* 242 (2006) 92-102.

[86] J. Rischard, C. Antinori, O. Deutschmann, Oxidative Dehydrogenation of a C4 Raffinate-2 towards 1,3-Butadiene in a Two-Zone Fluidized Bed, *Chemie Ingenieur Technik* 88 (2016) 1723-1729.

[87] T. Ono, T. Nakajo, T. Hironaka, Kinetic features and lattice-oxygen participation in propene oxidation over bi-mo oxide and some mo oxide catalysts, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* 86 (1990) 4077-4081.

[88] R. Escribano, J.J. Sloan, N. Siddique, N. Sze, T. Dudev, Raman spectroscopy of carbon-containing particles, *Vibrational Spectroscopy* 26 (2001) 179-186.

[89] Y.-K. Park, S.J. Kim, N. You, J. Cho, S.J. Lee, J.H. Lee, J.-K. Jeon, MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts for double bond migration of 2-butene, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 17 (2011) 186-190.



## 10 Anhang

### 10.1 Variablenverzeichnis

$v_L$	Lockerungsgeschwindigkeit
$\varepsilon$	Porosität der Feststoffschüttung
$a_p$	Spezifische Partikeloberfläche
$\rho_g$	Dichte des Gases
$\eta_g$	Dynamische Viskosität des Gases
$H$	Höhe der Feststoffschüttung
$F_g$	Gewichtskraft der Partikel
$F_A$	Auftriebskraft
$\rho_s$	Dichte Feststoff
$\Delta p_{WS}$	Strömungsdruckverlust
$A$	Apparatequerschnitt
$g$	Gravitationskonstante
$\varepsilon_L$	Porosität am Lockerungspunkt
$v_g$	Kinematische Viskosität des Gases
$V_{ges}$	Volumen der gesamten Wirbelschicht (abhängig von $v$ )
$V_S$	Partikelvolumen
$v$	Strömungsgeschwindigkeit
$d$	Charakteristische Länge
$\nu$	Kinematische Viskosität
$d_p$	Durchschnittlicher Partikeldurchmesser
$d_p^*$	Dimensionsloser Partikeldurchmesser
$d_p$	Durchschnittlicher Partikeldurchmesser
$Ar$	Archimedes-Zahl
$v^*$	Dimensionslose Geschwindigkeit
$\Omega$	Kenngröße der dimensionslosen Geschwindigkeit



## 10.2 Lebenslauf

Name: Julius Marcel Rischard  
Anschrift: Georg-Friedrich-Straße 34  
76131 Karlsruhe  
Email: julius.rischard@kit.edu  
Telefon: 0177-5619887

Geburtsdatum und -ort: 17.06.1988 Kassel  
Familienstand: Ledig

### Schulische Ausbildung

1994-1998 Grundschule Waldeck  
1998-2007 Schule: Gustav Stresemann Gymnasium, Bad Wildungen  
Abschluss: Abitur (1,8)

### Wehrdienst

1.7.2007-30.6.2008 Dienststelle: Jagdbomber Geschwader 33, Büchel  
Aufgabe: Infanteristischer Objektschutz zur Sicherung von Sonderwaffen

### Studium

1.10.2008-30.8.2013 Hochschule: Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Fach: Chemie, Hauptfach: Technische Chemie  
Abschluss: Diplom (1,0 mit Auszeichnung)  
Thema der Diplomarbeit:  
„Aufbau und Evaluation eines Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktors zur 1,3-Butadiensynthese an Platin-Zinn basierten Katalysatoren“  
1.09.2013- Promotionsstudent in der Technischen Chemie am Karlsruher Institut für Technologie  
Arbeitskreis: Prof. Dr. Olaf Deutschmann

### Bisherige Arbeitsstellen

1.03.2010-30.8.2013 Unternehmen: Städtisches Klinikum Karlsruhe  
Bereich: Zentralinstitut für Laboratoriums-medicin, Mikrobiologie und Transfusionsmedizin (ZLMT)  
Aufgabe: Blutanalysen und Validation  
1.09.2013- Unternehmen: Karlsruher Institut für Technologie  
Bereich: Technische Chemie  
Aufgabe: Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Projektbetreuung, Praktikumsleitung

### Sonstiges

Sprachkenntnisse Deutsch, Englisch  
Ehrenamtliche Tätigkeit 1.3.2013-1.3.2016 Sprecher des Jungchemiker-Forums Karlsruhe  
Auszeichnungen Promotionsstipendium vom Fonds der Chemischen Industrie  
DAAD Kongressstipendium



### 10.3 Publikationsliste

- [1] J. Rischard, C. Antinori, L. Maier, O. Deutschmann, *Oxidative dehydrogenation of n-butane to butadiene with Mo-V-MgO catalysts in a two-zone fluidized bed reactor*, Applied Catalysis A: General 511 (2016) 23-30.
- [2] J. Rischard, R. Franz, C. Antinori, O. Deutschmann, *Oxidative dehydrogenation of butenes over Bi-Mo and Mo-V based catalysts in a two-zone fluidized bed reactor*, AIChE Journal (2016), DOI: 10.1002/aic.15368.
- [3] J. Rischard, C. Antinori, O. Deutschmann, *Oxidative Dehydrogenation of a C4 Raffinate-2 towards 1,3-Butadiene in a Two-Zone Fluidized Bed*, Chemie Ingenieur Technik 88 (2016) 1723-1729.

### 10.4 Vorträge

- [1] J. Rischard, C. Antinori, L. Maier, O. Deutschmann, *Dehydrogenation and oxidative Dehydrogenation of n-Butane at ITCP*, Universität von Amsterdam, Amsterdam, Niederlande, 8.5.2014.
- [2] J. Rischard, C. Antinori, L. Maier, O. Deutschmann, *Oxidative dehydrogenation of n-butane in a two-zone fluidized bed reactor over Mo-V catalysts*, ESCRE 2015 – European Symposium on Chemical Reaction Engineering, Fürstfeldbruck, München, Deutschland, 30.10.2015.
- [3] J. Rischard, C. Antinori, O. Deutschmann, *Direct 1,3-butadiene production out of n-butane and butenes in a two-zone fluidized bed reactor with Mo based catalysts*, NGCS 11 – Natural Gas Conversion Symposium, Tromsø, Norwegen, 9.06.2016.
- [4] J. Rischard, C. Antinori, O. Deutschmann, *Oxidative Dehydrogenation of n-butane and butenes to 1,3-butadiene over Mo-V and Mo-Bi based catalysts in a Two-Zone Fluidized Bed Reactor*, ISCRE 24 - 24<sup>th</sup> International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Minneapolis, USA, 14.06.2016.

### 10.5 Poster

- [1] J. Rischard, C. Antinori, L. Maier, O. Deutschmann, *Oxidative Dehydrogenation of n-Butane over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Dehydrogenation over Pt in a Two-Zone Fluidized Bed Reactor*, ProcessNet-Jahrestagung, Aachen, Deutschland, 01.10.2014.



[2] J. Rischard, C. Antinori, L. Maier, O. Deutschmann, *Oxidative Dehydrogenation of n-Butane over  $V_2O_5$  Compared to Dehydrogenation over Pt in a Two-Zone Fluidized Bed Reactor*, ISCRE 23 - 23<sup>th</sup> International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Bangkok, Thailand, 08.09.2014.

[3] J. Rischard, C. Antinori, L. Maier, O. Deutschmann, *Oxidative Dehydrogenation of n-Butane with Mo-V based catalysts in a Two Zone Fluidized Bed Reactor*, NAM 24 - 24th North American Meeting of the Catalysis Society, Pittsburgh, USA, 16.06.2015.





