



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 C₄ 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 C₁-C₅ Kohlenwasserstoffen, während Naphtha den Bereich zwischen C₅-C₁₂ 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-DTM-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 zweistufigen 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.

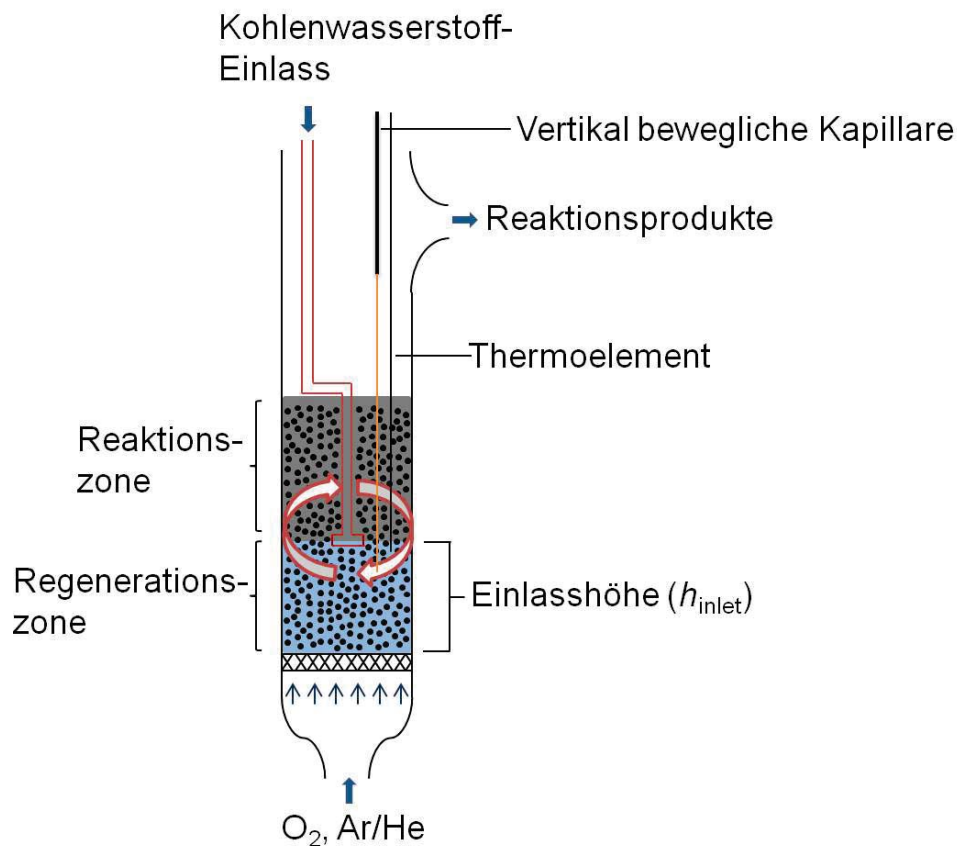


Abbildung 1: Skizze eines Zwei-Zonen-Wirbelschichtreaktors, adaptiert von Rischard et al. [14].

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/ γ - 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).

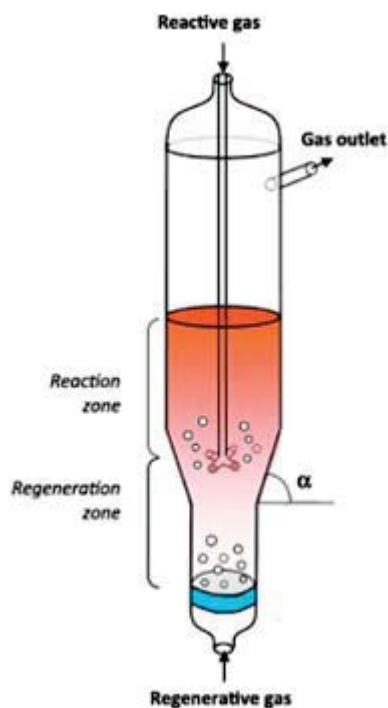


Abbildung 2: Skizze eines Two Section-Two Zone Fluidized Bed Reactor. Mit Genehmigung von Elsevier aus Julian et al. übernommen [19].

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 C₄-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.