

Selektive C2-Tail-End-Hydrierung im adiabaten Versuchsreaktor

Möglichkeiten der Ausbeutesteigerung und kinetisches Modell unter
Berücksichtigung höherer Nebenprodukte

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn Peter Naumann

geb. am 08.06.1993 in Halle

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Hahn

2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Dirk Enke

Tag der Einreichung: 10. Juni 2020

Tag der Verteidigung: 14. Oktober 2020

Dank

Zunächst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Thomas Hahn für die gute Betreuung bedanken. Er nahm sich trotz seines vollen Terminkalenders immer Zeit für die Besprechung der Untersuchungsergebnisse und lieferte unter anderem wichtige Ansätze zur Verbesserung des Hydrierreaktors. Außerdem schätze ich seine freundliche Art sehr.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Andreas Klemt, Sven Scholz und Tobias Herzfeld von Shell Catalysts & Technologies Leuna GmbH. So ist Dr. Andreas Klemt für den Grundstein der Promotion verantwortlich, indem er mir die Bearbeitung des interessanten Themas sowie die Finanzierung durch das Unternehmen ermöglichte. Die monatlichen Diskussionen mit Sven Scholz und Tobias Herzfeld über Fortschritte und Probleme beim Aufbau des Reaktors und folgend über die aktuellen Versuchsergebnisse haben dann maßgeblich zum Gelingen der Promotion beigetragen. Sven Scholz möchte ich zusätzlichen Dank aussprechen, da er die verwendeten Katalysatoren präparierte und sich viel Zeit für Besprechungen nahm.

Ich möchte mich von Herzen auch bei allen Mitarbeitern am Institut für Nichtklassische Chemie in Leipzig für das familiäre Arbeitsumfeld dort bedanken. Für das Voranbringen der Messdatenaufzeichnung möchte ich speziell Dr. Marcus Lange danken. So konnte ich von ihm viel im Bereich der Mikroelektronik und Programmierung lernen. Dr. Hans Uhlig möchte ich vor allem für die Unterstützung bei Wochenendmessungen danken, wodurch mir gelegentlich das Pendeln am Sonntag nach Leipzig erspart blieb. Robert Oltrogge unterstützte mich maßgeblich in technischen Fragen. Außerdem konnte ich durch ihn, sowie Ute Mikow und Katja König mein Wissen im Bereich der Gaschromatographie und analytischen Fragestellungen vertiefen.

Ein großer Dank gilt auch meinen Eltern, meinem Bruder sowie meiner Freundin Steffi für die großartige Unterstützung während des Studiums und der Promotion.

Inhaltsverzeichnis

Dank.....	III
Inhaltsverzeichnis.....	IV
1 Einleitung und Ziele der Arbeit.....	1
2 Stand von Wissenschaft und Technik.....	3
2.1 Ethylenproduktion.....	3
2.2 Selektive Acetylenhydrierung.....	7
2.2.1 Überblick Verfahren.....	7
2.2.2 C2-Tail-End-Verfahren.....	10
2.3 Palladium-Silber-Katalysatoren.....	13
2.4 Kinetik der Acetylenhydrierung.....	19
2.5 Rohrreaktoren: Adiabate und isotherme Reaktionsführung.....	24
3 Experimenteller Teil.....	30
3.1 Aufbau des adiabaten Versuchsreaktors.....	30
3.2 Gaschromatographische Untersuchungen.....	38
3.3 Verwendete Katalysatoren.....	44
3.4 Ablauf eines Standardexperiments.....	46
4 Ergebnisse und Diskussion.....	48
4.1 Reaktorinbetriebnahme und wichtige grundlegende Erkenntnisse.....	48
4.1.1 Reproduzierbarkeit und Qualität der Messungen.....	48
4.1.2 Selektivitäts-Umsatzkurven am adiabaten Reaktor.....	52
4.1.3 Einfluss von Ethen im Reaktorfeed.....	55
4.1.4 Wasserstoff-Acetylen-Verhältnisse mit und ohne Ethen im Feed.....	57
4.2 Möglichkeiten die Leistung eines Reaktors zu beeinflussen.....	63
4.2.1 Katalysatoren mit verschiedenen Palladium-Silber-Verhältnissen.....	63
4.2.2 Gestapelte Katalysatorbetten.....	67
4.2.2.1 Mit Ethen im Feed.....	67
4.2.2.2 Ohne Ethen im Feed.....	75

4.2.3	Reaktoreinbauten.....	82
4.2.3.1	Nachbildung einer Zwischeneinspeisung.....	82
4.2.3.2	Einfache Heatpipe zum Wärmetransport	85
4.2.3.3	Interner Wärmetauscher – verbesserte Heatpipe.....	87
4.3	Kinetisches Modell zur theoretischen Nachbildung einer Realanlage	90
4.3.1	Erstellen des kinetischen Modells	90
4.3.1.1	Reaktionswege des Nebenproduktes Butadien.....	90
4.3.1.2	Weitere festgestellte Zusammenhänge.....	94
4.3.1.3	Kinetikübersicht unter Berücksichtigung der gefundenen Einflussfaktoren..	96
4.3.2	Experimentelle Nachbildung einer dreistufigen Acetylen-Hydrieranlage	98
4.3.2.1	Vollständige Acetylenentfernung im Labormaßstab.....	98
4.3.2.2	Eine unkontrollierte Reaktion als Problem in Großanlagen.....	106
4.3.3	Vergleich experimenteller Ergebnisse und theoretischer Berechnungen.....	108
4.3.3.1	Aufbau des kinetischen Modells	108
4.3.3.2	Berechnung der dreistufigen Acetylenhydrierung	113
4.3.3.3	Vergleich von isothermer und adiabater Fahrweise	117
5	Zusammenfassung und Ausblick	119
6	Abkürzungsverzeichnis.....	123
7	Literaturverzeichnis	125
8	Anhang.....	133
	Lebens- und Bildungsgang	148
	Eidesstattliche Erklärung	149
	Erklärung über frühere Promotionsversuche	150

1 Einleitung und Ziele der Arbeit

Die Selektivhydrierung von Acetylen ist ein wichtiger Bestandteil des Weges vom Erdöl zu den Wertprodukten Ethen und Polyethylen. So wird beim Steam-Cracken von Erdölfraktionen neben Ethen immer auch ein geringer Anteil an Acetylen gebildet. Dieses stört jedoch die Polymerisation von Ethen, da eine Vergiftung von Polymerisationskatalysatoren oder eine Copolymerisation unter Minderung der Produktqualität erfolgen kann. Die Entfernung des störenden Nebenproduktes erfolgt deshalb in der Regel durch die Selektivhydrierung des Acetylens zu Ethen, wodurch eine kostengünstige Aufreinigung unter gleichzeitiger Erhöhung der Ethen-Ausbeute stattfindet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die C2-Tail-End-Hydrierung als eine häufig genutzte Variante für die industrielle Entfernung von Acetylen aus Ethen-Gasströmen detaillierter untersucht. Eine weitere Verbesserung dieses bereits hochentwickelten Prozesses ist dabei aufgrund der hohen Tonnage von weltweit über 100 Millionen Tonnen Ethen im Jahr ein interessantes Forschungsgebiet.

Üblicherweise wird für die Erforschung der Hydrierkatalysatoren ein isothermer Versuchsreaktor verwendet. Dieser ist für Laboruntersuchungen im kleinen Maßstab leicht realisierbar und einfach zu betreiben. In der Industrie wird dagegen häufig, so auch für die C2-Tail-End-Hydrierung, eine adiabate Betriebsweise gewählt, um hohe Umsätze mit geringeren Installationskosten zu erreichen.

Die Diskrepanz zwischen den isothermen Laborsystemen und adiabaten Industriereaktoren soll in dieser Arbeit durch den Aufbau eines adiabaten Versuchsreaktors überwunden werden und so Untersuchungen von Katalysatoren nah an den Industriebedingungen ermöglichen. Ein Hauptziel ist daher die Nachbildung des Industrieprozesses zur vollständigen Entfernung von Acetylen im Labormaßstab. Besonderes Augenmerk soll dabei auf das axiale Temperaturprofil im Katalysatorbett gelegt werden, welches die Bestimmung von Reaktionszonen im Reaktor ermöglicht. Um nah an den ideal adiabaten Bedingungen zu bleiben, soll der Versuchsreaktor eine möglichst geringe Wärmeabgabe nach außen aufweisen.

Die Verbesserung der Selektivität zu Ethen gegenüber dem bestehenden Industrieprozess ist ein primäres Ziel der aktuellen Forschung, damit die Produktion von Ethen gesteigert, die Bildung des Nebenproduktes Ethan minimiert und eine konstante Selektivität über die Betriebszeit erreicht wird. Im Rahmen dieser Abhandlung wird dabei nicht auf eine präparative

Verbesserung des Katalysatormaterials, sondern auf Möglichkeiten der Selektivitätssteigerung durch optimierte Prozessbedingungen oder die Verwendung von Einbauten eingegangen. Im Besonderen wird die Schichtung von unterschiedlichen Katalysatoren in einem Katalysatorbett untersucht, wobei neben den Auswirkungen auf die Selektivität auch die Verteilung der Reaktionszonen im Reaktor und die Bildung höher Nebenprodukte wichtige Vergleichspunkte sind.

Eine kinetische Betrachtung der Reaktion soll das Gesamtverständnis des Hydrierprozesses von Acetylen an den hier beispielhaft betrachteten Palladium-Katalysatoren komplettieren und experimentell beobachtete Zusammenhänge für die Nebenprodukte Benzol und Butadien beschreiben.

2 Stand von Wissenschaft und Technik

2.1 Ethylenproduktion

Ethen ist eines der wichtigsten Grundprodukte der chemischen Industrie und wird in Form von Polyethylen für zahlreiche Verpackungen und Gegenstände des täglichen Bedarfs verwendet [1]. In Europa werden pro Jahr etwa 20 Mio. Tonnen Ethen produziert [2], weltweit sind es mehr als 130 Mio. Tonnen [1]. In Deutschland werden größere Steamcracker für die Produktion von Ethen unter anderem in Böhlen (Dow 565 kT/Jahr), Gelsenkirchen (BP 1073 kT/Jahr), Köln-Worringen (Ineos Olefins 946 kT/Jahr), Wesseling (Lyondell Basell 1040 kT/Jahr) und Ludwigshafen (BASF 620 kT/Jahr) mit einer mittleren Auslastung von 90 % betrieben [2].

Mehr als die Hälfte des produzierten Ethens wird für die Herstellung von Polyethylen verwendet (siehe *Abbildung 2-1*), dabei werden die Varianten LDPE (22 %), LLDPE (14 %) und HDPE (22 %) unterschieden. Ein weiteres wichtiges Folgeprodukt von Ethen ist Dichlorethan (13 %), welches zu Vinylchlorid und folgend zu Polyvinylchlorid, kurz PVC, umgewandelt wird. Die Weiterverarbeitung zum Zwischenprodukt Ethylbenzol weist einen Anteil von 7 % der Ethylen-Produktion auf. Dieses wird zu Styrol dehydriert und kann zur Herstellung von Polystyrol, ABS-Copolymer oder Styrol-Butadien-Kautschuk verwendet werden. Letztlich werden über dreiviertel der Produktion von Ethen für die Herstellung von Polymeren verwendet.

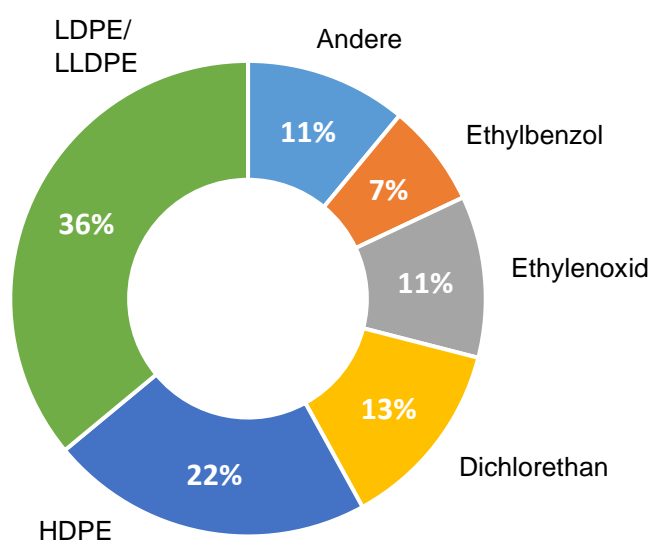


Abbildung 2-1: Ethylenverbrauch nach Folgeprodukten in 2016 für Europa (Andere: Ethanol, Acetaldehyd, EPDM, EVAC, VAM) vgl. [2].

Die vielfältigen Umwandlungsmöglichkeiten von Ethen in Folgeprodukte und zu Polymeren sind im Anhang detaillierter aufgeführt (siehe *Abbildung 8-1*).

Die Herstellung von Ethen erfolgt vorwiegend über das Steamcracken von Naphtha oder anderen Erdölfraktionen. Ein Verfahrensschema dieses auch als Mitteltemperaturpyrolyse bezeichneten Prozesses ist in *Abbildung 2-2* gezeigt. Bei Temperaturen von 800 – 900 °C wird in einem Ofen, welcher Rohre einer Länge von 60 – 80 m und eines Durchmesser von etwa 10 cm aufweist, eine thermische Spaltung der hochmolekularen Komponenten des Naphtha erreicht [3]. Auf Basis eines radikalischen Kettenmechanismus werden dabei vorwiegend Ethen (Anteil etwa 30 %) und Propen (15 %), sowie Pyrolysebenzin, Methan und Butene erhalten. Durch die Zugabe von Wasserdampf (engl. steam) wird bei diesem Verfahren eine Verdünnung der organischen Produkte erzielt. Dies führt zu geringeren Koks- und Teerablagerungen und verhindert zusammen mit der kurzen Reaktionszeit die Polymerisation der gewünschten Olefine [4].

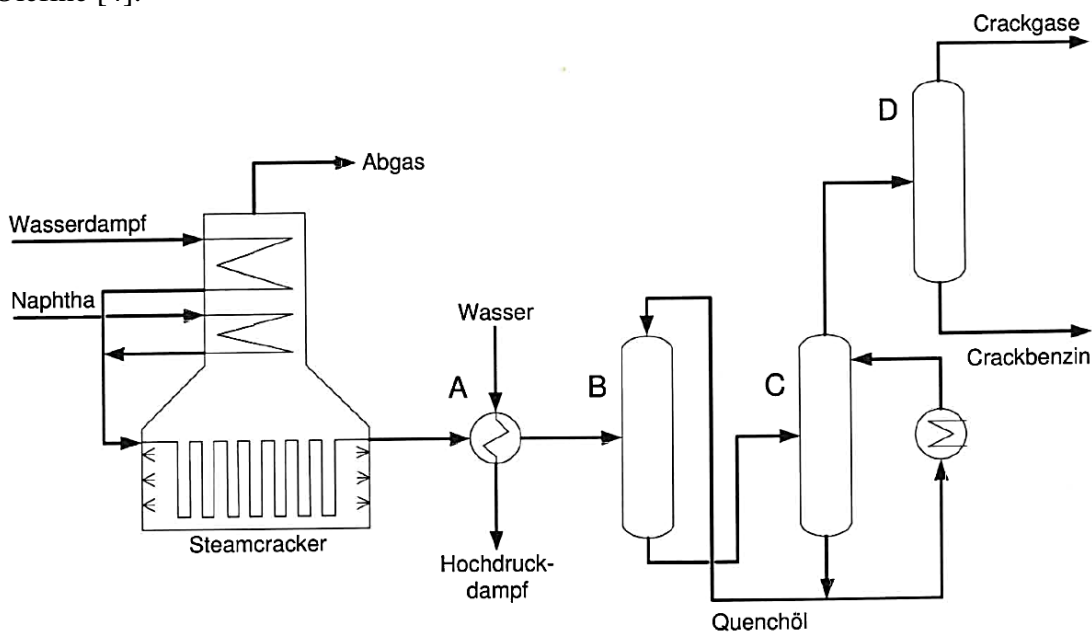


Abbildung 2-2: Schema Steamcracker, A-Wasserquench, B-Ölquench, C-Ölwaschkolonne, D-Destillationskolonne [3].

Die Zusammensetzung der Crackprodukte hängt vor allem vom Ausgangsmaterial und den Reaktionsbedingungen ab, eine beispielhafte Zusammensetzung ist in *Abbildung 2-3* dargestellt. Bei einer höheren Temperatur werden vermehrt kurzkettige Produkte erhalten, somit kann beispielsweise der Anteil von Ethen und Methan auf Kosten von Propen und Buten erhöht werden. Mittels einer Hochtemperaturpyrolyse können auch hohe Gehalte an Acetylen erzeugt werden, dazu sind Temperaturen über 1200 °C notwendig [3]. Die Temperaturabhängigkeit der Produktzusammensetzung des Crackergases wird durch die freie

Bildungsenthalpie (vgl. *Abbildung 2-4*) bestimmt. So ist erst ab einer Temperatur von etwa 750 °C Ethen gegenüber Ethan thermodynamisch begünstigt. Grundsätzlich ist immer auch der Zerfall in die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff möglich, wodurch es zu Koksablagerungen kommen kann.

Die Verweilzeit im heißen Bereich des Crackreaktors beeinflusst ebenfalls die Produktzusammensetzung. Für eine hohe Ausbeute an Ethen wird üblicherweise eine sehr kurze Verweilzeit von 0,2 – 0,3 s genutzt. Für dieses, als Ultrakurzzeitcracken bezeichnete Verfahren, wird eine hohe Crackschärfe (engl. severity) mit kurzer Verweilzeit und hoher Temperatur verwendet [3, 5]. Mit entsprechend geringer Crackschärfe werden länger-kettige Produkte erhalten.

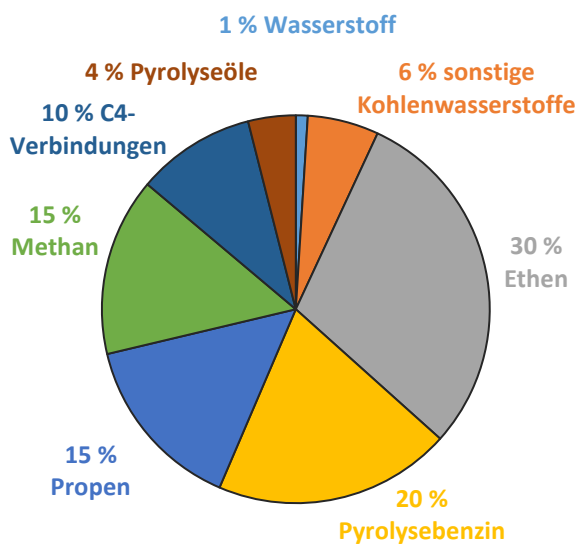


Abbildung 2-3: Typische Komponenten-zusammensetzung des Spaltgases beim Steamcracking, vgl. [6].

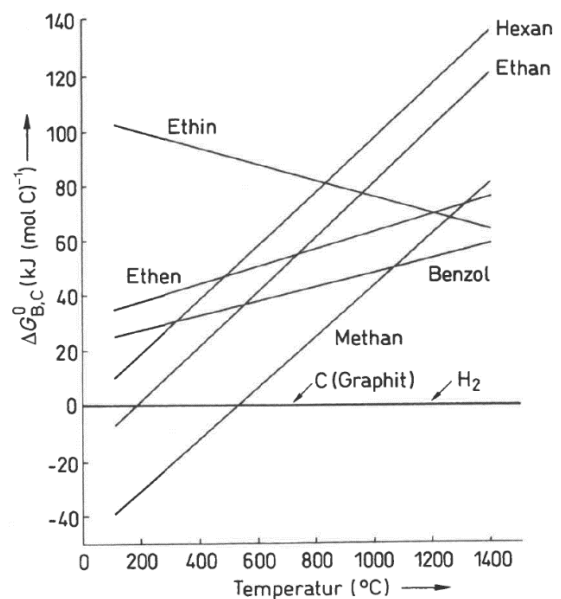


Abbildung 2-4: Freie Bildungsenthalpie einiger Kohlenwasserstoffe [kJ(mol C)⁻¹] [3].

Damit eine Weiterreaktion der Alkene verhindert wird, muss das Crackgas sofort nach dem Verlassen des Reaktors abgekühlt werden. Dazu wird es zunächst in einem Wasserquench (A in *Abbildung 2-2*) unter Bildung von Hochdruckdampf in 0,1 s auf 400 °C abgekühlt. Die weitere Senkung der Temperatur erfolgt durch einen Ölquench (B), in dem Öl in das Gasmisch gespritzt wird. Es resultieren etwa 200 °C, wodurch die unerwünschte Weiterreaktion nicht mehr möglich ist. Die folgende Aufarbeitung beginnt mit dem Entfernen des Quenchöls und der Trennung in die Crackgase und das Pyrolysebenzin. [3]

Für die Isolierung von Ethen, aber auch anderen Olefinen aus dem Gasstrom sind mehrere Trennstufen notwendig. Zunächst werden die Crackgase dabei einer Sauer gaswäsche zugeführt,

um Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff mittels Ethanolaminen zu entfernen. Anschließend erfolgt nach einer Kühlung die Entfernung von Wasser durch eine Adsorption an Molekularsieben. [3]

Die weitere Auftrennung unterscheidet sich je nach Verfahren der Acetylenhydrierung leicht und wird im nächsten Abschnitt differenzierter erläutert.

Der reale Aufbau einer Steamcracking-Anlage soll abschließend durch *Abbildung 2-5* verdeutlicht werden. Es zeigt sich eine kompakte Anordnung der einzelnen Verfahrensteile, wobei die Spaltöfen im Vergleich zur Aufarbeitung der Crackergase nur einen kleinen Teil einnehmen.

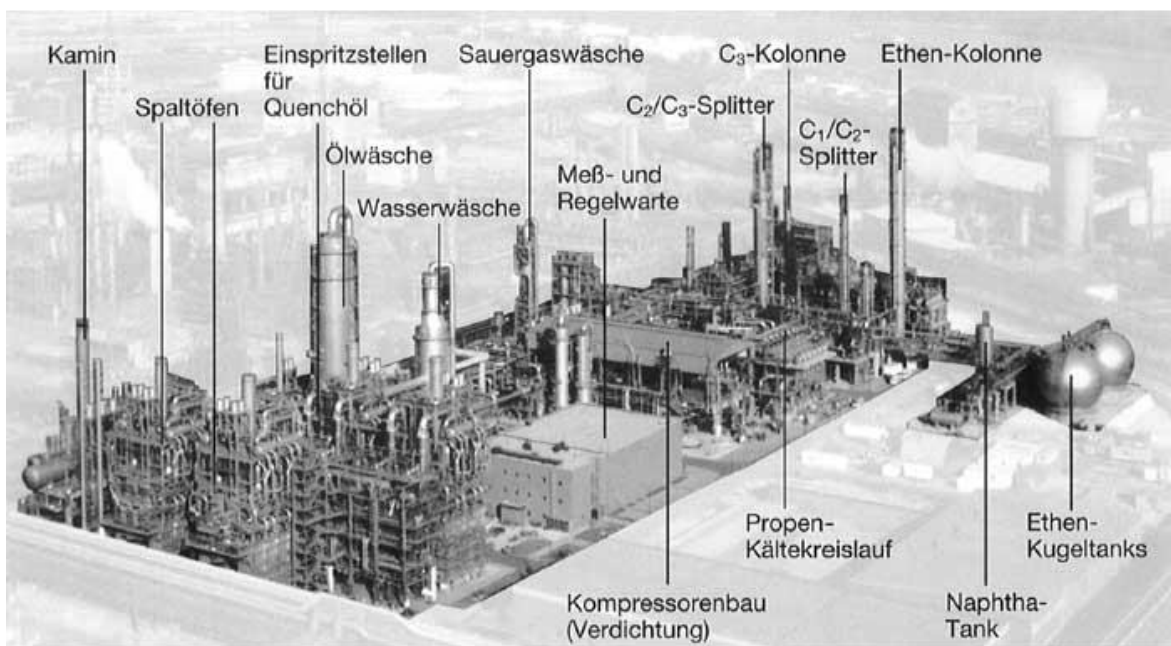


Abbildung 2-5: Realer Steamcracker der BASF mit der vollständigen Gasaufbereitung [7].

2.2 Selektive Acetylenhydrierung

2.2.1 Überblick Verfahren

Das Gasgemisch, welches aus dem Steamcracker erhalten wird, muss einer Hydrierung unterzogen werden, um Acetylen und andere hochreaktive Verbindungen zu entfernen. Es gibt drei unterschiedliche Verfahren, die aktuell Verwendung finden: die Rohgashydrierung, die Front-End und die Tail-End-Hydrierung [5, 8]. Sie unterscheiden sich in erster Linie durch die Anordnung des Hydrierreaktors im Trennverfahren, vgl. *Abbildung 2-6*. Entsprechend des Verfahrens variieren außerdem die Reaktionsbedingungen und die verwendeten Katalysatoren, um eine jeweils optimale Selektivhydrierung zu erzielen.

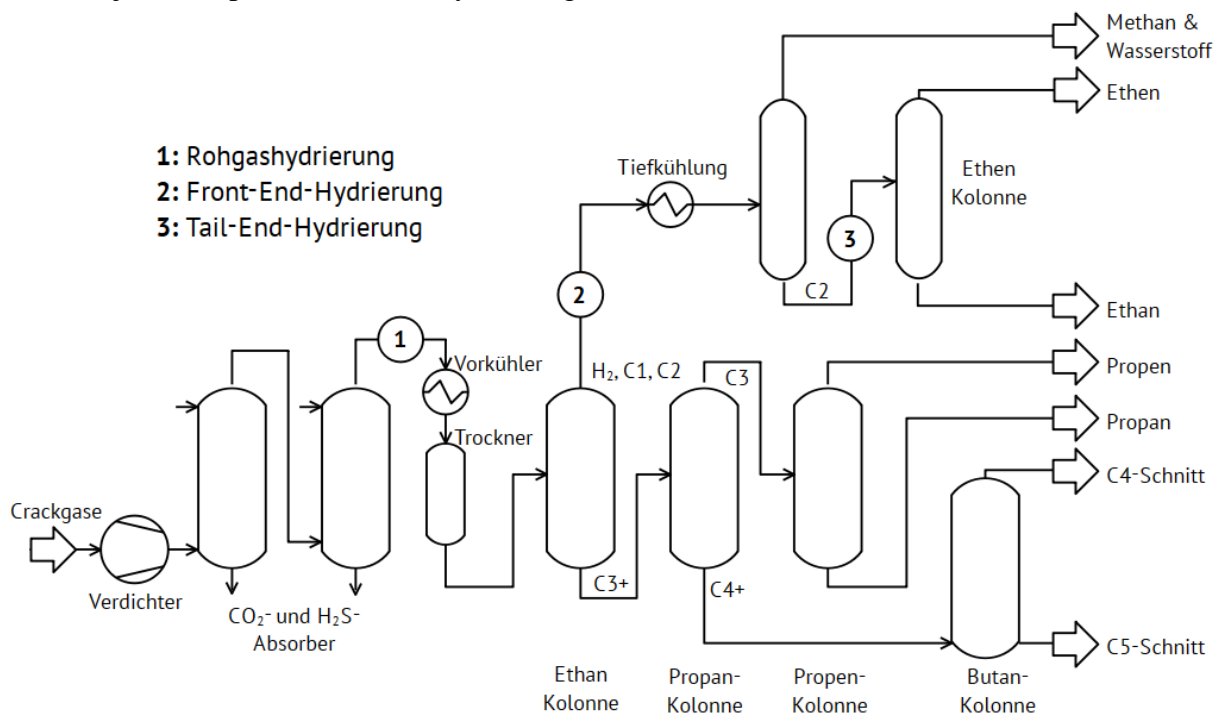


Abbildung 2-6: Schema zur Aufarbeitung der Steamcrackergase mit den Anordnungsmöglichkeiten des Hydrierreaktors für Rohgashydrierung, Front-End- und Tail-End-Hydrierung, vgl. [3].

Rohgashydrierung

Bei der Rohgashydrierung wird das gesamte Produktgas des Steamcrackers in der Regel direkt nach der Sauergaswäsche in einem Hydrierreaktor behandelt. Dieses Verfahren ist sehr einfach, da keine Vortrennung erfolgen muss und stellt das ursprüngliche Hydrierverfahren dar. Durch die Hydrierung des gesamten Rohgases werden neben Acetylen, auch teilweise Methylacetylen und Vinylacetylen aus dem Gasstrom entfernt, wodurch partiell auf die separate Hydrierung der C3 und C4-Gase verzichtet werden kann [9]. Ein weiterer Vorteil der Rohgashydrierung sind geringere Investitionskosten, da durch einen einzigen Hydrierreaktor im gesamten

Gasttrennverfahren auch zusätzliche Peripherie nicht mehrfach benötigt wird (z. B. Guard-Trockner, Analytik, Kühlung, Wärmetauscher) [10].

Einen großen Nachteil dieses Verfahrens stellt dagegen der nennenswerte Verlust von Butadien, welches neben den Acetylenen ebenfalls hydriert wird, dar [5]. Problematisch ist die schnellere Deaktivierung der Katalysatoren durch hochmolekulare Nebenprodukte im Vergleich zum Front-End-Verfahren, wodurch ein paralleler Ersatzreaktor für eine unterbrechungsfreie Regeneration benötigt wird [9, 10].

Als Katalysatoren wurden in erster Linie nickelhaltige Trägerkatalysatoren verwendet. Aktuell werden ebenfalls neuentwickelte Katalysatoren mit Palladium als Aktivkomponente genutzt [9]. Diese führen zu einer gesteigerten Selektivität der Acetylenhydrierung und geringeren Verlusten an Butadien, wodurch auch Rohgashydrieranlagen weiterhin bestehen können.

Front-End-Hydrierung

Der Name Front-End ergibt sich durch die Lage des Hydrierreaktors vor der Abtrennung von Wasserstoff und Methan (vgl. *Abbildung 2-6*). Im Vergleich dazu ist ein Tail-End-Reaktor erst nach dieser Trennstufe angeordnet.

Das Reaktionsgas weist für Front-End-Reaktoren somit charakteristisch sehr hohe Gehalte an Wasserstoff auf (5 – 30 %) [9]. Dies wirkt sich vorteilhaft auf die Laufzeit der Reaktoren von bis zu 5 Jahren aus, da eine geringe Bildung von Grünölen und Koks auftritt [10]. Außerdem ist kein paralleler Ersatzreaktor notwendig, da in der Regel keine Unterbrechung durch eine Regeneration stattfindet. Demgegenüber liegt ein erhöhtes Sicherheitsrisiko vor, da eine unkontrollierte Reaktion unter Verbrauch des gesamten Wasserstoffs möglich ist. Es kann ebenfalls leicht zu lokalen Hotspots im Hydrierreaktor kommen, wodurch vermehrt Ethan gebildet wird [11]. Deshalb werden neben adiabaten auch weitgehend isotherme Rohrbündelreaktoren genutzt, um temperaturabhängige Selektivitätsprobleme zu verringern. Als Katalysatoren werden meist promotierte Palladium-Katalysatoren verwendet [9].

Um ein exothermes Durchgehen der Reaktion zu verhindern ist Kohlenmonoxid als Moderator für Front-End-Verfahren notwendig. Dieses verringert die Aktivität des Katalysators und verbessert im Gegenzug die Selektivität zum Zielprodukt Ethen. Durch eine geeignete Fahrweise kann die Aktivität des Katalysatorbettes gezielt angepasst werden, damit lediglich eine Reaktionsstufe benötigt wird. Fluktuationen des CO-Gehaltes können durch einen

schwankenden Umsatz zu großen Problemen führen. Einerseits kann, resultierend aus einem zu niedrigen Umsatz bei zu hohem CO-Gehalt, ein Durchbruch von Acetylen in das Produktgas erfolgen. Im Umkehrschluss sind bei einem zu geringem CO-Zusatz eine starke Exothermie und Ausbeuteverluste durch die unselektive Folgehydrierung von Ethen zu Ethan zu erwarten [10].

Für das Front-End-Verfahren werden spezielle Anordnungen aufgeführt, wodurch eine weitere Unterteilung erfolgen kann [5, 12]. Es ist beispielsweise möglich, eine Hydrierung nach der Abtrennung der C_{4+} - oder der C_{3+} -Komponenten durchzuführen. Somit können Propan, Propen und Propin im Eduktgas des Front-End-Reaktors enthalten oder bereits abgetrennt sein.

Tail-End-Hydrierung

Die Tail-End-Hydrierung, auch Back-End-Hydrierung genannt, wird nach der Abtrennung von Wasserstoff und Methan durchgeführt (vgl. *Abbildung 2-6*). In einem Gasstrom, lediglich aus Ethen, Ethan und Acetylen bestehend, wird gezielt Wasserstoff zudosiert, um höchste Selektivitäten zu Ethen zu erreichen. Außerdem weist dieses Verfahren geringe Sicherheitsprobleme durch den niedrigen Wasserstoffgehalt und das damit begrenzte Reaktionspotential auf. [5]

Ein großer Nachteil ist die Bildung von sogenannten Grünölen und Koksablagerungen, welche die Laufzeit eines Reaktors auf etwa 6 Monate begrenzen. Eine parallele Reaktoreinheit ist notwendig, um den durchgängigen Betrieb während der Regeneration sicher zu stellen. Mittels Regeneration kann die Lebensdauer der Katalysatoren auf mindestens 5 Jahre ausgedehnt werden. [9]

Im Folgenden wird das Verfahren der Tail-End-Hydrierung detaillierter betrachtet, da es ein zentraler Aspekt dieser Arbeit ist und speziell die Anforderungen sowie Gegebenheiten in der Industrie berücksichtigt werden sollen.

2.2.2 C2-Tail-End-Verfahren

Das Tail-End-Verfahren wird in adiabaten Festbettreaktoren mit zwei oder drei Katalysatorbetten in Serie durchgeführt. Deren Anzahl hängt dabei vom Acetylengehalt des Feedgases ab, wobei bis 1,7 % Acetylen in der Regel nur zwei Katalysatorbetten verwendet werden [10]. Bei größeren Gehalten müssen drei Stufen verwendet werden, um ein vollständiges Entfernen des Acetylen unter den Gehalt von 1 ppm [5, 10, 13] gewährleisten zu können. Eine Zwischenkühlung verhindert ein übermäßiges Aufheizen durch die exotherme Hydrierreaktion und ermöglicht so eine bessere Reaktionskontrolle.

In dem Tail-End-Verfahren wird, wie in *Abbildung 2-7* gezeigt, die tiefgekühlte C2-Fraktion nach Abtrennung von Methan und Wasserstoff genutzt. Um eine optimale Energieeffizienz zu erreichen, wird das Eduktgas im Gegenstrom mit dem Produktgas des Hydrierreaktors vorgewärmt. Nach einer gezielten Dosierung von Wasserstoff für die erste Reaktionsstufe kann mittels Heizdampf die gewünschte Reaktoreingangstemperatur eingestellt werden.

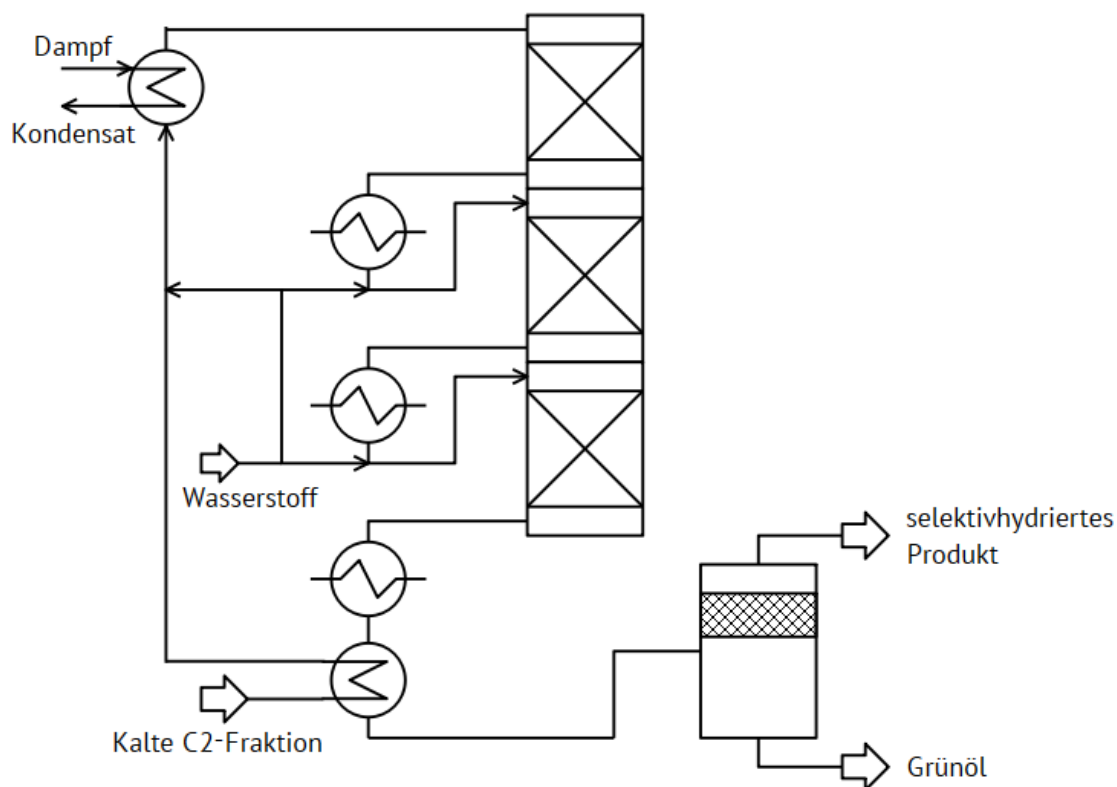


Abbildung 2-7: Schema der C2-Tail-End-Hydrierung im Mehrschichtreaktor, vgl. [14].

Die erste Reaktionsstufe weist die höchste Belastung mit Acetylen im Eduktgas auf. Sie schwankt anhängig von der Temperatur und Verweilzeit im Steamcracker sowie dem verwendeten Feedgas zwischen 0,5 und 2,5 % [5, 13]. Durch das geringe Wasserstoff-Acetylen-Verhältnis beim Tail-End-Verfahren, welches für den gesamten Prozess zwischen 1,2 und 2 angegeben wird [5, 10], kann zwar die höchste Ausbeute an Ethen erzielt werden, jedoch

werden auch große Gehalte an Grünölen und Koks, vor allem im ersten Katalysatorbett, gebildet.

Die Zwischenkühlung zwischen den drei Reaktionsstufen erfolgt kombiniert mit dem Einspeisen von Wasserstoff. Die benötigte Menge wird anhand des verbleibenden Acetylengehaltes nach Stufe 1 bzw. Stufe 2 errechnet. Exakte Industriedaten, welche den Wasserstoffanteil der einzelnen Stufen angeben, sind jedoch nicht öffentlich verfügbar.

Das heiße Produktgas des letzten Katalysatorbettes wird über Wärmetauscher gekühlt, sodass final das Grünöl, welches aus teilweise ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit im Mittel 12 bis 20 Kohlenstoffatomen besteht, abgeschieden werden kann. Ein erneuter Einsatz des Grünöls im Steamcracker ist möglich, bei geringen Mengen kann auch eine Verbrennung wirtschaftlicher sein [13].

Für die Fahrweise des Hydrierreaktors ist als oberstes Ziel das Verhindern eines Acetylendurchbruches von mehr als 1 ppmv gesetzt [10]. In diesem Fall müsste möglicherweise der gesamte Produktstrom des verunreinigten Ethens verbrannt werden. Durch die lange Verweilzeit von Acetylen in der Ethen-Ethan-Trennkolonnen, kann so ein Verlust von mehr als 1000 Tonnen Ethen auftreten [9]. Eine Beeinträchtigung des gesamten Verfahrensverbundes ist unter allen Umständen zu vermeiden, da Produktionsausfälle weiterverarbeitender Werke zu großen finanziellen Einbußen führen.

Ein zweites wichtiges Ziel im Betrieb des Hydrierreaktors kann auch der vollständige Verbrauch von Wasserstoff sein, falls keine Möglichkeit der nachträglichen Wasserstoffabtrennung im Verfahren besteht. Eine Abtrennungsmöglichkeit ist die Tiefkühlung des Kopfproduktes der Ethen-Ethan-Kolonnen mit einer Teilrückführung. Ethen wird dabei unterhalb des Kopfproduktes entnommen und Ethan verbleibt als Sumpfprodukt, welches erneut dem Steam-Cracker zugeführt wird [6]. Der Verfahrensabschnitt des Rückfluskkühlers wird oft als „pasteurization section“ bezeichnet und ist eine energieeffiziente Methode, um Wasserstoff abzutrennen, ohne den gesamten Gasstrom kühlen zu müssen [15]. In *Abbildung 2-8* ist ein Schema des Verfahrens gezeigt.

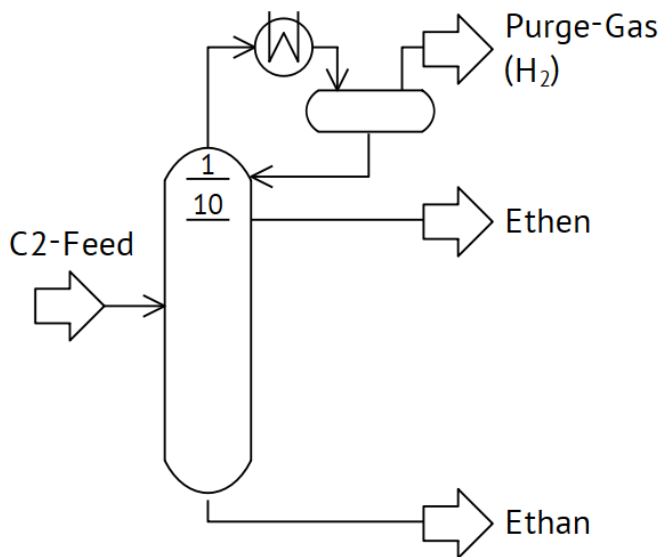


Abbildung 2-8: Wasserstoffabtrennung aus dem Produktgas der Tail-End-Hydrierung [15].

Sofern die Bedingung des Acetylenlimits von 1 ppm erfüllt ist, wird ein Maximieren der Ethen-Ausbeute als finanziell lohnendes Ziel verfolgt [10], wobei die Wahl geeigneter Katalysatoren und Verfahrensbedingungen von großer Bedeutung ist. Die Höhe des Zugewinns an Ethen kann im Bereich von 50 % des Acetylenanteils liegen [5]. Beim Vergleich von Industriedaten zeigt sich, dass der theoretisch mögliche Ethen-Zugewinn nur selten erreicht wird [16]. Durch Probleme beim Betrieb des Hydrierreaktors treten dagegen teilweise auch hohe Verluste an Ethen auf [16], weshalb eine ausreichende Länge der Katalysatorbetten zum Abfangen von Spitzen im Acetylengehalt berücksichtigt werden sollte.

Die Regeneration der Katalysatorbetten ist aufgrund der Deaktivierung durch Koks- und Grünölablagerungen mit fortschreitender Betriebszeit eine notwendige Prozedur der Tail-End-Hydrierung [17]. Ein gängiges Verfahren nutzt Heißdampf und Luft, um kontrolliert die Ablagerungen teilweise zu oxidieren und auszuspülen. Für die Wiederherstellung der vollen Katalysatoraktivität muss verbleibende Feuchtigkeit vollständig entfernt und mit Wasserstoff bei Temperaturen über 120 °C eine Reduktion durchgeführt werden [5, 17].

2.3 Palladium-Silber-Katalysatoren

Im Tail-End-Verfahren werden aktuell Trägerkatalysatoren mit Palladium als Aktivkomponente genutzt. Wichtige Grundlagenuntersuchungen führte in den 50-er Jahren Bond zusammen mit Dowden und Mackenzie [18] durch. Sie bewiesen, dass Palladium die höchste Aktivität für die Hydrierung von Acetylen besitzt, da eine vorteilhafte elektronische Struktur und geometrische Anordnung der Palladiumatome vorliegen.

Ab 1970 setzte sich Palladium trotz eines höheren Preises industriell gegenüber den zuvor genutzten Nickel-, Eisen- und Kobalt-Katalysatoren durch, da eine deutlich höhere Selektivität zu Ethen erreicht werden konnte [19]. Die schnelle Deaktivierung durch Polymerisationsprodukte auf der Katalysatoroberfläche war zu dieser Zeit eine maßgebliche Ursache von sehr geringen Katalysatorstandzeiten. Mit dem Übergang zu promotierten Katalysatoren von Palladium mit anderen Metallen, vorrangig Silber, wurden hochaktive und selektive Hydrierkatalysatoren gefunden, die bis heute Verwendung finden [20].

Neben Palladium werden auch andere Metalle als Aktivkomponente untersucht. So wird von einer Hydrierung von Acetylen an Rhodium [18], Platin [21], Iridium [22], Gold [23], Eisen [24] und Kupfer [25, 26] berichtet. Dabei ist Gold als Aktivkomponente aktuell ein wichtiger Forschungsgegenstand, da keine bzw. nur eine minimale Folgehydrierung von Ethen zu Ethan auftritt und gleichzeitig auch die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe niedrig ist [23, 27, 28]. Auch verschiedene Nickel-Legierungen können für die Hydrierung von Acetylen verwendet werden [29, 30]. Diese zeichnen sich vor allem durch einen geringen Preis im Vergleich zu Palladium als Edelmetall aus. Eine Kombination aus Nickel und Zink (Ni-Zn), untersucht durch Studt [31], weist dabei eine vergleichbar hohe Selektivität wie Palladium-Silber-Katalysatoren auf.

Silber als Promotor

Reine Palladium-Katalysatoren zeigen, wie bereits erläutert, eine sehr hohe Aktivität für die Acetylenhydrierung, müssen jedoch mit einem Zusatz modifiziert werden, damit Nebenreaktionen verringert und die Selektivität zum Hauptprodukt Ethen erhöht wird. Van Santen [32] untersuchte die Modifikation von Metallpartikel-Oberflächen und stellte fest, dass eine strukturelle oder bifunktionale Promotierung durch ein zweites Metall vorliegen kann. Die strukturelle Veränderung wird dabei als geometrischer Effekt beschrieben, durch den die Anzahl oder Art adsorbierter Spezies verändert wird. Mit einer zusätzlichen elektronischen

Wechselwirkung zwischen Aktivmetall und promotierendem Metall kann entsprechend eine bifunktionale Veränderung bewirkt werden.

Für die Modifikation von Palladium mit Silber wurde von Zhang et al. [33] eine bifunktionale Promotierung angenommen, da mittels XRD- und XPS-Untersuchung neben der Silber-Anreicherung an der Katalysatoroberfläche auch eine elektronische Veränderung des Palladiums vorgefunden wurde. Durch einen Ligandeneffekt soll dabei die Elektronendichte des Silbers in freie d-Orbitale des Palladiums übertragen werden. Durch XANES-Untersuchungen von Huang et al. [34] wird eine Zunahme der Elektronendichte im 4d-Band des Palladiums bestätigt, jedoch kann, nach Überlegungen von Ponec [35], als Ursache eine Veränderung der Anordnung der Palladium-Atome im Metallgitter durch den Silber-Zusatz gesehen werden. So ermöglicht die Legierung mit Silber eine Isolation von Palladium-Atomen an der Oberfläche. Diese besitzen als Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^0$, während in einem Palladium-Gefüge auch Elektronendichte in den 5s-Orbitalen vorhanden ist [36].

Neben Silber sind auch andere Metalle und Halbmetalle als Promotor untersucht worden. Durch Silicium wird beispielsweise ein Ensembleeffekt mit einer Isolation von einzelnen Palladiumatomen erreicht [37]. Eine große Anzahl verschiedener Metall-Kombinationen, im Besonderen mit Lanthanoiden, untersuchte Herrmann [38], dabei konnten hohe Selektivitäten zu Ethen mit Pd-Eu und Pd-Y gefunden werden.

Palladium-Silber-Verhältnis

Nicht nur die Art des zur Modifizierung eingesetzten Metalls, sondern auch dessen Mengen-Verhältnis zur Aktivkomponente kann entscheidend für die Aktivität von Katalysatorsystemen sein. Für das System Palladium-Silber wurden einige Untersuchungen unter isothermen Bedingungen durchgeführt, um die Auswirkungen unterschiedlicher Palladium-Silber-Verhältnisse zu erörtern.

Khan et al. [39] zeigte anhand von TPD-Messungen an Modelkatalysatoren, dass mit erhöhtem Silberanteil eine erhöhte Selektivität von Acetylen zu Ethen möglich ist. Dabei wurde im Gegenzug eine sinkende Aktivität durch eine Abdeckung der Palladium-Atome mit Silber festgestellt. Bereits eine geringe Silber-Modifizierung (bis Verhältnis Pd:Ag 1:0,5) konnte eine große Änderung der Selektivität und Aktivität bewirken. Die weitere Erhöhung des Silber-Anteils führte in immer kleineren Schritten zu einer Veränderung, so dass ab einem Palladium-Silber-Verhältnis von 1:2 eine weitere Zunahme von Silber keine signifikante Verbesserung mehr bewirkte.

Eine rein theoretische DFT-Rechnung von González [40] weist nach, dass auf der Oberfläche der Katalysatornanopartikel einzelne, durch Silber getrennte Palladium-Atome gegenüber Palladium-Dimeren energetisch begünstigt sind. Diese gefundene Anreicherung von Silber an der Partikel-Oberfläche führt zur Trennung einzelner Pd-Reaktionszentren und wird als Ursache der Aktivitäts- und Selektivitätsveränderungen angesehen.

Bei hohen Wasserstoff-Bedeckungen der Oberfläche stellte González [40] fest, dass Silber im Partikelkern gehalten wird und die Bildung von β -Palladiumhydrid so verringert wird. Dadurch wird eine geringe Ethan-Bildung durch den Silber-Zusatz ermöglicht.

Eine genauere Untersuchung der Katalysator-Oberfläche führten Khan et al. [41], Jin et al. [42] und Ma et al. [43] mittels CO-Adsorptionsmessungen durch. Sie stellten fest, dass mit steigendem Anteil an Silber die Anzahl von verbrückten CO-Molekülen und damit die Anzahl benachbarter Palladium-Atome sinkt. Der Isolierungseffekt einzelner Zentren stieg bei diesen Untersuchungen mit dem Zusatz von Silber in Art einer logarithmischen Sättigungskurve an.

Eine große experimentelle Untersuchungsreihe zu Palladium-Silber-Verhältnissen wurde unter isothermen Bedingungen von Kuhn [44, 45] veröffentlicht. Dabei wird festgestellt, dass mit einem höheren Anteil von Silber bei Pd-Ag-Katalysatoren eine bessere Isolation von einzelnen Palladium-Aktivzentren stattfindet. Dies führt zu einer geringeren Hydrieraktivität und im Gegenzug zu einer erhöhten Ethen-Selektivität. Bei einer höheren Silberlegierung wird des Weiteren eine geringere Katalysatordeaktivierung durch eine geringere Bildung von Grünölen festgestellt.

Bei unterschiedlichen Palladium-Silber-Verhältnissen müssen gleiche Herstellungsbedingungen berücksichtigt werden. So kann durch separate Silber-Nanopartikel ohne Legierung mit Palladium, trotz höheren Anteils an Silber, eine geringere Ethen-Selektivität auftreten [14, 33, 44].

Trägermaterialien

Als Trägermaterial der Pd-Ag-Katalysatoren wird üblicherweise α -Aluminiumoxid genutzt [5, 14, 46]. Komhom et al. [47] untersuchten ebenfalls die Modifikationen γ -Al₂O₃ sowie δ -Al₂O₃ und stellten fest, dass entsprechend der Zunahme der spezifischen Oberfläche von α -Al₂O₃ zu γ -Al₂O₃ kleinere Palladium-Nanopartikel vorhanden sind, welche sich bei niedrigeren Temperaturen reduzieren lassen. Durch eine höhere spezifische Oberfläche beim γ -Al₂O₃ kann zwar eine bessere Verteilung von Palladium erreicht werden, jedoch wirkt sich die Lewis-saure Aluminiumoxid-Oberfläche negativ auf die Ethen Selektivität aus. Durch stark saure Zentren

kann dabei die Bildung von Grünölen begünstigt werden [48]. Ein Trägermaterial mit einem 2:1 Gemisch aus α - und γ - Al_2O_3 -Phasen konnte beste Ergebnisse liefern [49], da durch die kombinierten Eigenschaften einerseits eine dreimal höhere BET-Oberfläche im Vergleich zu reinem α - Al_2O_3 für viele Palladium-Nanopartikel vorhanden ist. Andererseits sind weniger saure Zentren und ein ausgeprägtes Porensystem vorhanden, wodurch die Bildung von Grünölen verringert ist.

Neben Aluminiumoxid in verschiedensten Modifikationen und Texturen wurden auch Titanoxid und Siliciumoxid als Trägermaterialien untersucht [50, 51]. Beide Materialien zeigen grundsätzlich gute Hydriereigenschaften, jedoch fehlt ein Vergleich mit Aluminiumoxid bei gleichen Bedingungen. Das Katalysatorsystem Pd/TiO₂ liefert eine höhere Selektivität zu Ethen im Vergleich zu Pd/SiO₂ [52]. Durch Tauster et al. [53] wurde zuvor ein starker SMSI-Effekt für Pd/TiO₂ nachgewiesen. Deshalb wird ein Elektronentransfer zwischen dem Titanoxid-Träger und dem Palladium kombiniert mit einer partiellen Abdeckung der Metall-Oberfläche durch TiO₂ als Ursache der verbesserten Hydriereigenschaften gesehen.

Als ein neuer Ansatz wurden Zeolithe von Huang [54] untersucht. Dabei konnte für PdAg/K⁺- β -Zeolite eine höhere Selektivität als für Na⁺- β -Zeolite und γ - Al_2O_3 gefunden werden. Ein Vergleich mit kommerziellen Hydrierkatalysatoren fand nicht statt, aber es wird eine bevorzugte Adsorption von Acetylen gegenüber Ethen durch einen Molsiebeeffect vermutet. Über eine hochselektive Acetylenhydrierung wird auch von Nickel auf einem Chabazit-Zeolit berichtet [55].

Ruta et al. [56] untersuchte verschiedene Partikelgrößen und Herstellungsverfahren von Kohlenstoffnanofasern als Hydrierkatalysator. Nach partieller Funktionalisierung durch Sauerstoff werden dazu auf die Kohlenstoffnanofasern Palladiumnanopartikel aufgebracht. Es wurde festgestellt, dass die Selektivität zu Ethen unabhängig von der Partikelgröße ist, aber kleinere Partikel schneller zu einer Deaktivierung durch Koksablagerungen neigen. Auch Kazemeini et al. [57] zeigten, dass Kohlenstoffnanoröhren als Trägermaterial für die Acetylenhydrierung an Palladium-Nanopartikeln genutzt werden können. Es wurde eine stark verringerte Grünölbildung an diesem Trägermaterial festgestellt, wobei ein verbesserter Wasserstofftransfer als Ursache angenommen wird.

Neben eigenen Forschungsdaten [58] veröffentlichten Ravanchi et al. einen ausführlichen Review, welcher auf den Einfluss von Trägermaterialien eingeht [59] und ggf. zur Vertiefung dieser Fragestellung genutzt werden kann.

Schichtdicke Schalenkatalysatoren

Für die aktuellen Katalysatorsysteme von Pd-Ag/Al₂O₃ wird in der Regel lediglich eine sehr dünne, katalytisch-aktive Randschicht genutzt [5]. Die sogenannten Schalenkatalysatoren werden benötigt, um einen bestmöglichen Stofftransport zum und vom Aktivzentrum zu gewährleisten. Eine detaillierte experimentelle Untersuchung führte Kuhn [45] durch. Es zeigte sich, dass eine optimale Schichtdicke im Bereich von 300 µm liegt, jedoch abhängig von der Verweilzeit ist. Bei einer dünneren Aktivschicht kann weniger Palladium aufgebracht werden, woraus eine geringe Aktivität des Katalysators resultiert. Ebenfalls zu berücksichtigen ist ein Temperatureffekt, der durch die Anreicherung der Aktivkomponente in einer dünnen Schicht entsteht. Die Reaktionswärme der Hydrierung wird dann nur sehr lokal freigesetzt und die Produkt-Selektivität kann negativ beeinflusst werden [45].

Durch eine dicke Aktivschicht bzw. Palladium verteilt über den kompletten Katalysatorquerschnitt wurde von Kuhn [45] eine sinkende Selektivität zu Ethen und im Gegenzug eine steigende Selektivität zu Ethan beobachtet. Durch eine Diffusionslimitierung des Zwischenproduktes Ethen in den Poren des Trägermaterials und eine weitgehend ungehinderte Diffusion von kleinen Wasserstoffmolekülen soll die Folgehydrierung begünstigt sein. Die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe nimmt aus denselben Gründen bei höheren Schichtdicken ab. Kuhn [45] weist darauf hin, dass bei durchgetränkten Katalysatoren eine geringere Katalysatorstandzeit und eine schnellere Deaktivierung zu erwarten sind, da das Porensystem durch Grünöl blockiert und Reaktionszentren im Inneren des Katalysatorformkörpers nicht mehr zugänglich sind.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass eine Limitierung durch Porendiffusion für eine hohe Ethen-Selektivität verhindert werden muss. Dazu ist eine dünne Aktivschicht eines Schalenkatalysators von Vorteil.

Nachbehandlung des Katalysators

Zur Nachbehandlung eines Katalysators zählen einerseits eine thermische Behandlung mit oder ohne Sauerstoff und andererseits die Reduktion von Metalloxiden in die Metalle. Die Reduktion kann dabei in der Gasphase mit Wasserstoff oberhalb von 120°C [14] oder durch die Nutzung einer Hydrazin-Lösung als Reduktionsmittel erfolgen [60]. Kuhn [45] fand heraus, dass durch eine Flüssigphasenreduktion mit Hydrazin eine Palladium-Silber-Legierung mit besseren Eigenschaften erhalten werden kann.

Die thermische Nachbehandlung eines Palladium-Silber-Katalysators, als aktueller Standard der industriellen Tail-End-Hydrierung, kann zu einem Verlust an spezifischer Oberfläche und zur Agglomeration von Palladiumpartikeln führen, wenn Temperaturen von 700 °C überschritten werden [61, 62]. Bei einer niedrigeren Temperatur von 500 °C kann in einer Wasserstoff-Atmosphäre dagegen eine Verbesserung des Katalysators erreicht werden. Jin et al. [42] berichten von einer geringeren Bildung von Nebenprodukten und führen als Ursache eine bessere Verteilung von Silber auf der Oberfläche der Palladiumpartikel auf.

Die oxidative Behandlung des Katalysators nach dem Einsatz im Hydrierreaktor führt zum Abbrand von organischen Ablagerungen [17] und ist ein üblicher Schritt der Katalysatorregeneration. Eine oxidative thermische Nachbehandlung kann zu einer rauen Palladium-Oberfläche führen. Jin et al. [42] zeigten, dass dies jedoch keinen signifikanten Einfluss auf Umsatz und Selektivität des Katalysators sowie die Palladium-Partikelgröße hat.

2.4 Kinetik der Acetylenhydrierung

Die erste ausführliche kinetische Beschreibung der selektiven Hydrierung von Acetylen zu Ethen an Palladium als Aktivkomponente wird Bond [18] zugeschrieben. Grundlegende Erkenntnisse zur Selektivhydrierung von Acetylen lieferten dafür zuvor Sheridan [24, 63] und Tamaru [64, 65].

Experimentell wird bei der Hydrierung von Acetylen als Hauptprodukt Ethen erhalten. Durch eine komplexe Reaktionskinetik mit Parallel- und Folgereaktionen entsteht eine Fülle an Nebenprodukten, unter anderem Ethan, Butene, Hexene sowie weitere höhere Kohlenwasserstoffe. Somit müssen für die Beschreibung einerseits Folgehydrierungen sowie andererseits Aufbaureaktionen von Acetylenbausteinen berücksichtigt werden.

Zunächst ist die Kenntnis der möglichen Oberflächenspezies von Acetylen auf der Palladium-Oberfläche (siehe *Abbildung 2-9*) für das grundlegende Verständnis der ablaufenden Teilschritte notwendig. Bos und Westerterp [66] zeigten in einem Review die spektroskopisch nachgewiesenen Acetylen- und Ethen-Oberflächenspezies, wobei sowohl dissoziative als auch assoziativ adsorbierte Formen gefunden wurden. Es wird davon ausgegangen, dass vor allem die dissoziativen Acetylen-Spezies zur Nebenproduktbildung führen [66, 67].

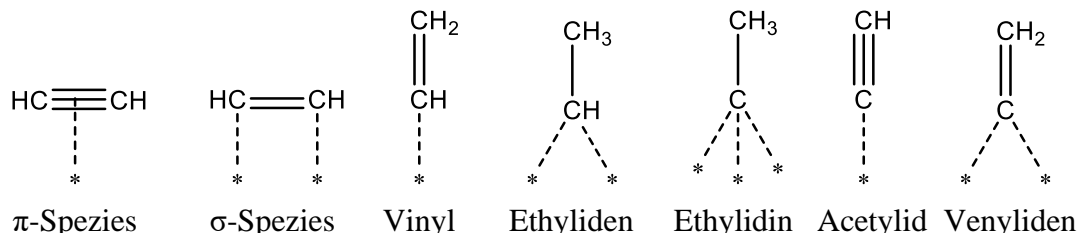


Abbildung 2-9: Mögliche Adsorptionsformen von Acetylen an Palladium [66].

Als Ansatz für die kinetische Betrachtung wurden sowohl Eley-Rideal- als auch Langmuir-Hinshelwood-Ansätze untersucht. Aktuell wird eine Kinetik nach dem Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Modell favorisiert [48, 68–71]. Dabei wird nur der langsamste Elementarschritt als geschwindigkeitsbestimmend angesehen und als kinetischer Term berücksichtigt, wie in *Gleichung (1)* [72] gezeigt.

$$r = \frac{\text{kinetischer Term} \cdot \text{Potentialterm}}{\text{Adsorptionsterm}^n} \quad (1)$$

Für die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit wird weiterhin ein Potentialterm benötigt, welcher in der Regel den Partialdruck der Edukte beinhaltet und die Triebkraft der Reaktion darstellt. Die Adsorption der Reaktanden an der Katalysatoroberfläche muss in der kinetischen

Beschreibung ebenfalls berücksichtigt werden. Der Exponent n gibt dabei die Anzahl der an der Elementarreaktion beteiligten Adsorptionszentren an. [72]

Die Adsorption von Wasserstoff, dem Reaktionspartner von Acetylen, erfolgt an Palladium in der Regel dissoziativ [73], weshalb eine stufenweise Wasserstoffaddition für die Hydrierung angenommen wird [18, 48, 67]. Dabei soll nach dem Horiuti-Polanyi-Mechanismus [74] in einem ersten Schritt ein Kohlenstoffatom des adsorbierten Acetylen mit einem Wasserstoffatom reagieren, unter gleichzeitiger Ausbildung einer σ -Bindung zwischen dem zweiten Kohlenstoffatom und Palladium. Im zweiten Schritt kann eine reduktive Eliminierung mit Abspaltung von Ethen erfolgen.

Neben Wasserstoff adsorbieren auch alle Kohlenwasserstoffe mit einer Mehrfachbindung an Palladium. Für Acetylen wird dabei eine um den Faktor 2000 höhere Adsorptionskonstante als für Ethen angegeben [18]. Gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Ethan weisen dagegen keine signifikante Adsorption an Palladium auf [66, 75].

Ein erster detaillierter Mechanismus wurde von Bond et al. [18] formuliert (siehe *Abbildung 2-10*). Dabei wird die Vinyl-Spezies von Acetylen, für die ein Gleichgewicht mit einem Vinyl-Radikal bestehen soll, als Ausgangspunkt angesehen. Durch eine Anlagerung eines Wasserstoffatoms wird daraus eine di- σ -gebundene Ethylen-Spezies gebildet, welche desorbieren kann oder zu Ethan weiterhydriert wird.

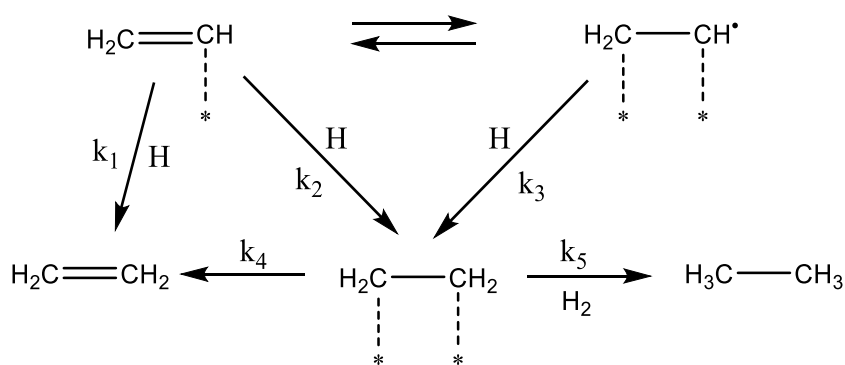


Abbildung 2-10: Hydriermechanismus von Acetylen nach Bond et al., vgl. [18, 45].

Margitfalvi et al. [67] formulierte einen Hydriermechanismus von Acetylen, bei dem die Bildung von Ethen erneut über eine Vinylspezies (I) erfolgt (siehe *Abbildung 2-11*). Aufgrund von C^{14} -Markierungsexperimenten wird geschlossen, dass die Bildung von Ethan auch über einen direkten Weg möglich ist. Dabei soll eine stark adsorbierte Ethylidin-Spezies (II) vorhanden sein, die schrittweise hydriert wird. Für die Oligomere wird von Margitfalvi et al.

ein Reaktionsweg über di- σ -gebundenes Acetylen (III) oder auch eine dissoziative Acetylen-Adsorption postuliert.

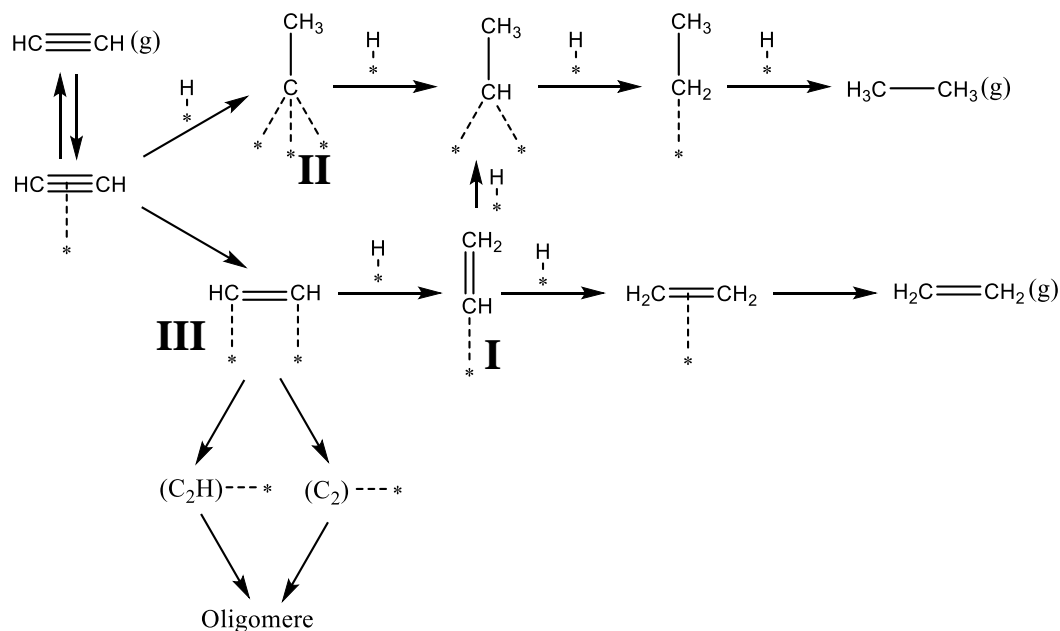


Abbildung 2-11: Mechanismus der Acetylenhydrierung nach Margitfalvi et al. [67].

In späteren Untersuchungen und DFT-Berechnungen wurde die Anlagerung des ersten Wasserstoffatoms an Acetylen unter Bildung der Vinyl-Spezies als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Acetylenhydrierung bestätigt [76].

Für das Entstehen von Ethan direkt aus Acetylen wurden weitere C^{14} -Markierungsexperimente, unter anderem von Al-Ammar und Webb, durchgeführt [77–79]. Eine Anreicherung des Kohlenstoffisotops C^{14} von Acetylen im Nebenprodukt Ethan wird als Beweis für die mögliche Direkthydrierung gesehen. Eine Diffusionslimitierung im Porensystem als Ursache einer Folgereaktion wurde jedoch nicht geprüft. Für die aktuell genutzten hochselektiven Hydrierkatalysatoren kann ein direkter Reaktionsweg vernachlässigt werden, da eine starkgebundene Ethylidin-Spezies ausgehend von Acetylen nicht gebildet werden kann [80, 81].

Eine Unterscheidung von zwei verschiedenen Aktivzentren auf der Palladium-Oberfläche führte Borodziński et al. [82–84] ein. Dabei wird davon ausgegangen, dass durch Ablagerungen von Polymeren und anderen Kohlenwasserstoffen ein großer Teil der Palladium-Oberfläche bedeckt ist und so unterschiedlich große Adsorptionsplätze aufgrund sterischer Hinderung entstehen [84] (vgl. *Abbildung 2-12*). Das Aktivzentrum A ist schmal und nur das kleinere Acetylenmolekül ist in der Lage dort an Palladium zu binden. Am Aktivzentrum E kann neben Acetylen auch das größere Ethen-Molekül binden, wodurch dieses Zentrum unselektiv agiert.

Der für die Reaktion benötigte Wasserstoff kann entweder in unmittelbarer Nähe an Palladium adsorbiert vorliegen oder mittels Spillover über Kohlenwasserstoffablagerungen zum Reaktionszentrum transportiert werden.

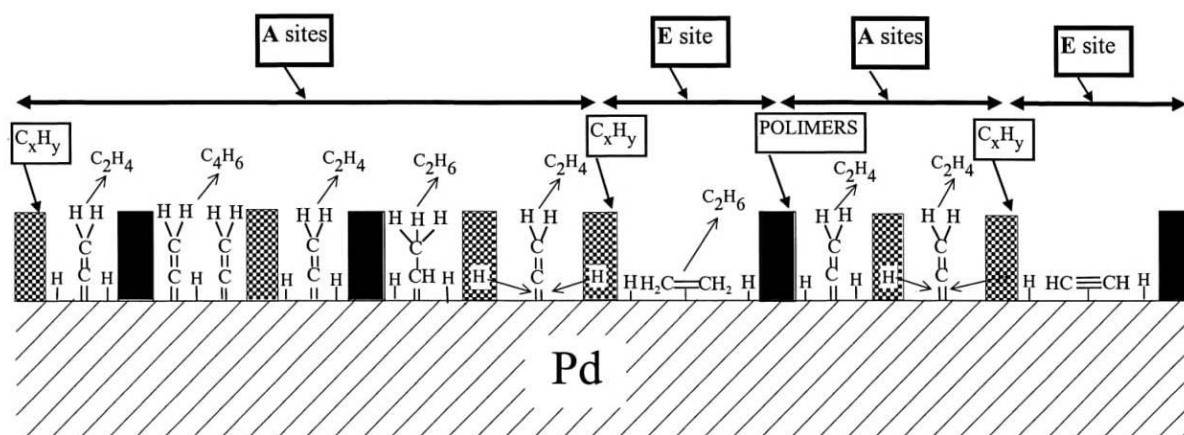


Abbildung 2-12: Palladium-Oberfläche und Acetylenhydrierung nach Borodziński et al. [84].

Der Reaktionspartner Wasserstoff kann mit Palladium Palladiumhydride bilden, wobei wasserstoffreiche α -Palladiumhydridphasen (α -PdH_x; $0.6 < x < 1$) und wasserstoffarme β -Phasen (β -PdH_x; $0.03 < x < 0.1$) möglich sind [75, 85]. Nach Teschner et al. [86–88] ist β -Palladiumhydrid-Wasserstoff für die Bildung von Ethan hauptverantwortlich und soll unselektiver als oberflächlich adsorbierter Wasserstoff sowie der der α -Phase reagieren. Einen sehr detaillierten Überblick über die Entstehung und die Auswirkungen von Palladiumhydriden und -carbiden geben Borodziński und Bond in einem Review [20, 46]. So wird unter anderem festgestellt, dass Palladiumpartikel unter einer Größe von 2,4 nm keine β -Hydridphase bilden können.

Die Vinylspezies (siehe oben *Abbildung 2-9*) soll als Vorläufer für die C₄- und Grünölbildung dienen [76, 89, 90]. Ahn et al. [91] stellte außerdem fest, dass eine erhöhte Bildung von Butadien mit einer erhöhten Deaktivierung des Katalysators korreliert. Es wird davon ausgegangen, dass Acetylen zunächst Butadien bildet, welches dann Ausgangsverbindung für Oligo- und Polymerisationen zu höheren Kohlenwasserstoffen ist [91].

Die höheren Nebenprodukte, ohne gasförmige C₄- und C₆-Produkte, bestehen zu großen Teilen aus linearen C₈-C₃₀-Verbindungen, welche mit Wasserstoff gesättigt oder ungesättigt auftreten [92]. Durch das Wasserstoff-Acetylen-Verhältnis wird die Bildung dieser Produkte stark beeinflusst. So führt ein Mangel an Wasserstoff zu einer vermehrten Oligomerisierung zu höhermolekularen Kohlenwasserstoffen, während mit ausreichend Wasserstoff oft eine

Hydrierung unter Bildung kleinerer, bei der Reaktionstemperatur gasförmiger Produkte erfolgt [90, 91, 93].

Die Vermutung das Butadien als Zwischenverbindung für weitere Aufbaureaktionen dient, sowie die Koksbildung, wurde von Asplund und Larsson et al. [94–96] untersucht. Es wurde festgestellt, dass Grünöle mit fortschreitender Zeit in Koks umgewandelt werden können und durch die sauren Zentren eines γ -Al₂O₃-Trägermaterials die Koksbildung aus Butadien katalysiert wird. Die Desaktivierung eines Katalysators durch Kohlenwasserstoff-Ablagerungen kann dabei durch die direkte Abdeckung der Katalysatoroberfläche oder durch die Blockade des Porensystems erfolgen [97]. Im Gegenzug können Kohlenwasserstoffe aber auch den Wasserstofftransfer begünstigen, wodurch in der Anfangsphase der Katalysatorstandzeit eine Aktivitätssteigerung möglich ist [92].

Die Bildung des Nebenproduktes Benzol soll, laut Untersuchungen an Pd(111)-Folien, über eine Palladium-gebundene C₄H₄-Spezies erfolgen [98, 99]. Das Intermediat soll dabei unmittelbar mit Acetylen, welches aus der Gasphase stammt oder adsorbiert sein kann, zu Benzol reagieren, wobei die Bildung des aromatischen Systems als Triebkraft gesehen wird [100]. Laut Hoffmann und Zaera et al. [101, 102] werden für eine reine Cyclotrimerisierung theoretisch sieben Palladium-Atome in unmittelbarer Nähe benötigt, was für hochselektive Palladium-Legierungen nicht der Fall ist. Es wurde ein Reaktionsweg über eine Vinyliden-Spezies nachgewiesen, welcher zu einer cyclischen C₄H₄-Oberflächenspezies führt.

2.5 Rohrreaktoren: Adiabate und isotherme Reaktionsführung

Für Hydrierreaktionen in der Weiterverarbeitungskette der erdölverarbeitenden Industrie, wie die C2-Tail-End-Hydrierung, werden verbreitet Rohrreaktoren genutzt, da ein kontinuierlicher Gasstrom verarbeitet werden muss. Aufgrund der exothermen Reaktion kann eine isotherme Reaktionsführung unter Kühlung oder eine adiabate Reaktionsführung ohne diese genutzt werden.

Im Rahmen dieser Abhandlung wird ein annähernd adiabater Rohrreaktor genutzt, deshalb sollen im Folgenden Rohrreaktoren und die Unterschiede, die sich aufgrund der Betriebsweise ergeben, detaillierter betrachtet werden.

Stoffbilanz

Ein idealer Rohrreaktor lässt sich durch eine Pfropfenströmung beschreiben. Somit liegt über den gesamten Reaktorquerschnitt eine identische Strömungsgeschwindigkeit vor. In radialer Richtung treten keine Konzentrations- oder Temperaturprofile auf, dagegen ändert sich die Zusammensetzung der Reaktionsmasse mit zunehmenden Abstand vom Reaktoreingang [3].

Für die Stoffbilanz eines Strömungsrohres wird als Bilanzraum ein differenzielles Volumenelement betrachtet (siehe *Abbildung 2-13*). Da die Dispersion für den Idealfall ausgeschlossen werden kann, erfolgt eine zeitliche Änderung der akkumulierten Stoffmenge nur durch die Konvektion oder durch die Reaktion, wodurch sich folgende *Gleichung (2)* ergibt:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial(c_i u)}{\partial z} + \sum_j v_{ij} r_j \quad (2)$$

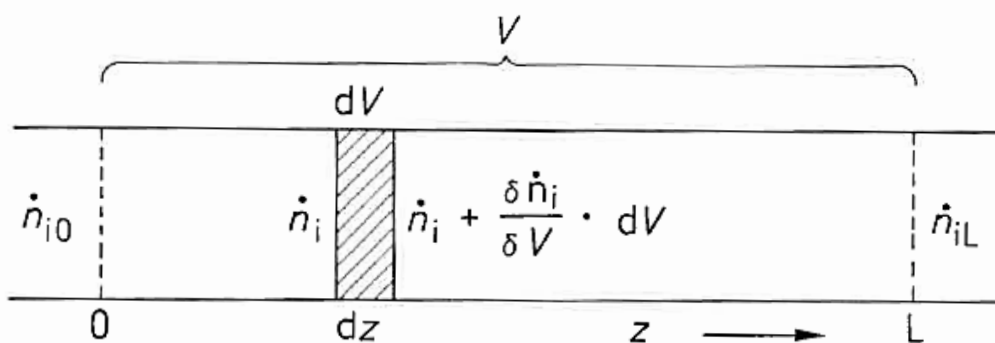


Abbildung 2-13: Schema zur Stoffbilanz des idealen Strömungsrohrreaktors [3, 72].

Sollte ein instationärer Zustand vorliegen, ändert sich die Zusammensetzung des Gasmisches im Rohrreaktor örtlich und zeitlich. Ein Sprung der Acetylenkonzentration für den vorliegenden Fall der Tail-End-Hydrierung würde sich mit der Strömungsgeschwindigkeit u im Reaktor

fortpflanzen. Erst nach der hydrodynamischen Verweilzeit τ wären wieder stationäre Strömungsbedingungen vorhanden.

Bezogen auf die Hydrierung von geringen Mengen an Acetylen in einem Gasstrom aus Ethen können einige Vereinfachungen für den stationären Betrieb angenommen werden. So kann die geringe Veränderung des Volumens durch den Verbrauch des Reaktionspartners Wasserstoff vernachlässigt werden. Dadurch kann die mittlere hydrodynamische Verweilzeit für ein volumenbeständiges System (*Gleichung (3)*) genutzt werden. Für die Reaktion wird des Weiteren nur die Hauptreaktion von Acetylen (Komponente i) zu Ethen (Komponente j) mit dem Stöchiometriefaktor $\nu_{ij} = -1$ betrachtet. [3, 4, 72]

$$\tau = \frac{L}{u} \quad (3)$$

Im stationären Zustand entfällt die Zeitabhängigkeit von *Gleichung (2)* und es folgt unter Nutzung des Umsatzes *Gleichung (6)*:

$$0 = -\frac{d(c_i u)}{dz} + \sum_j \nu_{ij} r_j = -\frac{d(c_i u)}{dz} - R_i \quad (4)$$

$$\frac{d(c_i u)}{dz} = \frac{d(c_i \dot{V})}{S dz} = \frac{d(\dot{n}_i)}{dV} = -R_i \quad (5)$$

$$\frac{d(X)}{dV} = \frac{d(\dot{n}_i)}{\dot{n}_{i,0} dV} = \frac{-R_i}{\dot{n}_{i,0}} = \frac{-R_i}{\dot{V}_0 \cdot c_{i,0}} \quad (6)$$

Sofern die Kinetik der Reaktion bekannt ist, kann mittels *Gleichung (7)* [72] das benötigte Reaktorvolumen bestimmt werden.

$$V = \dot{n}_{i,0} \int_{x_0}^{x_L} \frac{d(X)}{-R_i} \quad (7)$$

Wärmebilanz:

Für die Wärmebilanz des idealen Strömungsrohres müssen für den Bilanzraum des differentiellen Volumenelementes die durch die Reaktion freigesetzte oder verbrauchte Wärme, der durch Konvektion zu- und abgeführte Wärmestrom sowie ein von außen über die Reaktorwand zu- oder abgeführter Wärmestrom berücksichtigt werden. Allgemein gilt [72]:

$$-\dot{m}\bar{c}_p \frac{\partial T}{\partial V} + \sum_j r_j (-\Delta_{R_j} H) + \frac{d\dot{Q}}{dV} = \left(\frac{d\bar{C}_W}{dV} + \rho\bar{c}_p \right) \frac{\partial T}{\partial t} \quad (8)$$

Da für die vorliegende Reaktion nur moderat hohe Temperatursteigerungen auftreten, können die spezifischen Wärmekapazitäten, die Dichte des Gasmisches und die Reaktionsenthalpien in einer ersten Näherung als konstant betrachtet werden. Zu beachten ist, dass die Wärmekapazität \bar{C}_W neben dem Katalysatorträgermaterial auch alle Einbauten und Füllkörper berücksichtigen muss.

Für einen stationären Zustand kann folgende *Gleichung (9)* genutzt werden, wobei ein Wärmedurchgangskoeffizient α für den Wärmeaustausch über die Rohrwandung benötigt wird.

$$\dot{m}\bar{c}_p \frac{dT}{dV} = \sum_j r_j (-\Delta H_{R_j}) + \alpha(T_W - T) \frac{dA}{dV} \quad (9)$$

Isotherme Reaktionsführung

Für einen isothermen Reaktor, welcher definitionsgemäß an jeder Stelle eine identische Temperatur besitzt, muss die durch eine Reaktion erzeugte oder verbrauchte Wärme der ausgetauschten Wärme entsprechen. Die Temperatur ist in diesem Fall zeitlich und örtlich konstant und es wird kein axiales Temperaturprofil erhalten. Die Berechnung eines Reaktors erfolgt lediglich mittels der Stoffbilanz [3].

Als eine technische Umsetzung eines isothermen Strömungsrohres ist ein Rohrbündel-Reaktor zu sehen. Dieser besitzt bei einer großen Anzahl von dünnen Rohren, mit Durchmessern im Bereich von 2 – 8 cm, eine hohe Wärmeaustauschfläche zum Kühl- oder Heizmedium. Ein optimaler Wärmeübertrag kann dabei durch Siedekühlung bzw. Heißdampf erzielt werden [103]. Eine vollständig konstante Temperatur kann in technischen Festbettreaktoren, lediglich durch Wärmeaustausch, erfahrungsgemäß nicht erreicht werden, da bedingt durch hohe Konzentrationen am Reaktoreingang dort eine lokal starke Wärmeentwicklung vorliegt. Im Labor wird durch eine Verdünnung der Reaktionsmasse oder durch eine Streckung des Katalysatorbettes mit Inert-Material dagegen eine annähernd konstante Temperatur erhalten, die eine einfache und vergleichende Testung von Katalysatoren zulässt.

Rohrbündelreaktoren, als ein Beispiel eines isothermen Reaktors, besitzen zwar höhere Baukosten durch den komplexeren Aufbau, sind jedoch für einige Anwendungsgebiete alternativlos. So muss beispielsweise für die Herstellung von Ethylenoxid über eine partielle Oxidation von Ethen die Temperatur in einem engen Grenzbereich zwischen 230 und 270 °C

gehalten werden, damit einerseits eine ausreichende Aktivität des Katalysators vorliegt, aber andererseits keine thermische Sinterung des Silberkatalysators auftritt [3, 104].

Beim Betrieb isothermer Reaktoren liegt durch den möglichen Ausfall der Kühlung ein zu berücksichtigendes Risiko vor. So kann eine exotherme Reaktion ohne Kühlung durch starke Selbstaufheizung unkontrollierbar werden, wodurch ein Druckanstieg im Reaktor und starke Materialbelastungen auftreten können. In der Regel wird dies durch ein Abschalten der Gaszuführung verhindert.

Adiabate Reaktionsführung

Adiabate Reaktoren sind technisch einfach zu realisieren, da bei typischen Durchmessern von 2 – 4 m ein kleines Oberfläche-Volumen-Verhältnis vorliegt und nur ein geringer Anteil der im Reaktionsvolumen erzeugten Wärme nach außen abgegeben werden kann. Eine adiabate Reaktionsführung ist vorrangig für exotherme Reaktionen nutzbar. Für eine endotherme Reaktion im Sinne einer allothermen Reaktion, beispielsweise das Cracken von Naphtha, muss Wärme zugeführt werden, um die Reaktion zu ermöglichen. In diesem Fall sind dünne Rohrreaktoren mit eher isothermen Charakter notwendig [72].

Aus ökonomischen Gründen werden adiabate Festbett- oder Hordenreaktoren oft bevorzugt genutzt, denn sie verursachen nur geringe Investitionskosten und im Betrieb wird keine direkte Kühlung benötigt. Eine Zwischenkühlung zwischen den einzelnen Abschnitten eines Hordenreaktors kann jedoch genutzt werden, um eine Verbesserung des temperaturabhängigen Gleichgewichtsumsatzes zu erzielen. Auch eine Zwischeneinspeisung von kaltem Reaktionsgas kann dazu genutzt werden [4].

Bei adiabater Reaktionsführung, ohne Wärmeaustausch über die Reaktorwand, kann für die Wärmebilanz im stationären Zustand die vereinfachte *Gleichung (10)* genutzt werden.

$$\dot{m}\bar{c}_p \frac{dT}{dV} = \sum_j r_j (-\Delta H_{R_j}) \quad (10)$$

Aus dieser kann eine Gleichung für die Berechnung der adiabaten Temperaturerhöhung hergeleitet werden, wenn eine einzelne, stöchiometrisch unabhängige Reaktion mit $\nu_i = -1$ angenommen wird. Die Reaktionsenthalpie und die spezifische Wärmekapazität werden dabei in erster Näherung als konstant angenommen. Deren Abhängigkeiten von der Gaszusammensetzung und Temperatur müssen in detaillierten Berechnungen und bei großen Temperaturänderungen jedoch berücksichtigt werden.

Mit Gleichung (13) kann die Temperatur am Ende eines adiabaten Reaktors in Abhängigkeit des Umsatzes bestimmt werden, wobei die Reaktionstemperatur T in erster Näherung linear mit dem Umsatz X ansteigt. Die adiabate Temperaturerhöhung ΔT_{ad} ist der Temperaturanstieg des Reaktionsgases, der ohne Kühlung bei exothermen Reaktionen auftreten kann. Er ist ebenfalls eine „Worst-Case-Abschätzung“ eines isothermen Reaktors bei Ausfall der Kühlung [3].

$$\dot{m}\bar{c}_p dT = \dot{V}_0 c_0 (-\Delta H_{R_j}) dX \quad (11)$$

$$dT = \frac{c_0 (-\Delta H_{R_j})}{\rho_0 \bar{c}_p} dX = \Delta T_{ad} \cdot dX \quad (12)$$

$$T = T_0 + \Delta T_{ad} \cdot X \quad (13)$$

Um für den Fall von mehreren Parallel- und Folgereaktionen eine genauere Abschätzung der adiabaten Temperaturerhöhung zu erhalten, können einerseits die spezifische Wärmekapazität und die Dichte über die Anteile der Komponenten gemittelt werden. Andererseits sollte auch eine angepasste Reaktionsenthalpie genutzt werden. So kann am Beispiel der Acetylenhydrierung durch die Folgehydrierung zu Ethan ein deutlich höheres Wärmepotential vorliegen, welches in einer selektivitätsgemittelten Reaktionsenthalpie (Gleichung (14)) berücksichtigt werden kann.

$$\Delta H_R = \sum_j (S_{ij} \cdot \Delta H_{R_j}) \quad (14)$$

Polytrope Reaktionsführung

Bei einer stark exothermen Reaktion sind Rohrbündelreaktoren meist nicht in der Lage eine vollständige Abführung der Reaktionswärme zu gewährleisten. Somit liegt weder ein isothermes noch ein adiabates Verhalten vor. Jeder Reaktor, der sich zwischen den Extrema eines isothermen und adiabaten Reaktors befindet, wird als polytrop bezeichnet. In diesem Fall müssen abschnittsweise die Stoff- und Wärmebilanz parallel gelöst werden, um Temperaturanstieg und Umsatz berechnen zu können. Zur Berechnung kann Gleichung (15) verwendet werden. [3, 103]

$$\frac{U \cdot \tau}{\rho_0 \bar{c}_p} \cdot \frac{4}{d_R} (T_w - T) + \Delta T_{ad} \frac{r \cdot \tau}{c_{i,0}} = \frac{dT}{dZ} \quad (15)$$

$\tau = \frac{V}{\dot{V}_0}$ Hydrodynamische Verweilzeit

$Z = \frac{z}{L}$ Normierte Längskoordinate

In *Abbildung 2-14* sind die unterschiedlichen Temperaturverläufe beispielhaft für eine isotherme, adiabate und verschiedene polytrophe Reaktionsführungen dargestellt. Die polytrophe Reaktionsführung unterscheidet sich für eine exotherme Reaktion je nach Anteil der Wärmeabgabe nach außen. Für den polytropen Verlauf 1 mit starkem Anstieg der Temperatur wird nur wenig Reaktionswärme abgeführt, während für Verlauf 3 durch einen intensiveren Wärmeaustausch ein insgesamt geringerer Temperaturanstieg erhalten wird [4, 105].

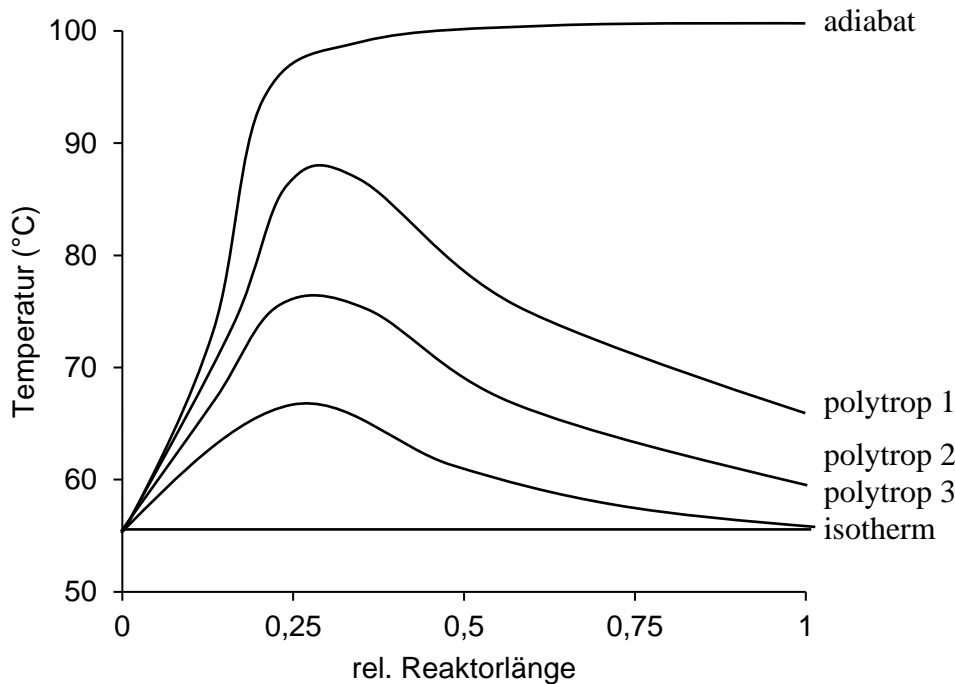


Abbildung 2-14: Beispiel der Temperaturverläufe für verschiedene Reaktionsführungen (nach [105]), ansteigender Wärmeaustauschkoeffizient von polytrop 1 zu polytrop 3.

Das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen eines Rohrreaktors (vgl. *Gleichung (16)*) ist ein wichtiges Maß dafür, ob ein isothermes oder adiabates Verhalten begünstigt wird. Im Labormaßstab führen geringe Reaktorvolumina und eine hohe Wärmeaustauschfläche der kleinen Reaktoren oft zur leichten Einhaltung einer isothermen Arbeitsweise. Dies ermöglicht zwar eine sichere Durchführung von stark exothermen Reaktionen, aber eine Übertragung auf adiabate Industriemaßstäbe ist nicht gegeben.

$$A/V = \frac{\text{Oberfläche}}{\text{Volumen}} = \frac{2\pi r^2 + 2\pi r h}{\pi r^2 h} = \frac{2 \cdot (r + h)}{r \cdot h} \quad (16)$$

3 Experimenteller Teil

3.1 Aufbau des adiabaten Versuchsreaktors

Planung und Sicherheitsaspekte

Der verwendete Versuchsreaktor wurde im Bezug zu industriellen Parametern der selektiven C2-Tail-End-Hydrierung und einer im Labor- bzw. Technikums-Maßstab realisierbaren Größe geplant. Einerseits sollte der Reaktor vom Größenverhältnis (Breite/Höhe ca. 1/2) und der Gasbelastung ($1000 - 4000 \text{ h}^{-1}$) die Gegebenheiten in der Industrie widerspiegeln. Andererseits sollte er nur die minimal nötige Größe besitzen, damit die Betriebskosten, vor allem durch den Gasverbrauch, nicht unnötig hoch sind. Der Einsatz von Katalysatoren ohne Zerkleinerung war ebenfalls ein wichtiger Aspekt.

Als Besonderheit für Laborreaktoren wurde eine adiabate Betriebsweise gewählt, um auch in diesem Punkt den Bedingungen einer großtechnischen Anlage zu entsprechen. Auf eine Auslegung für eine Hydrierung unter Überdruck wurde verzichtet, da nur mit hohen Anschaffungskosten ein sicherer Betrieb möglich gewesen wäre. Eine spätere Aufrüstung der aktuell drucklos betriebenen Anlage auf 5 – 10 bar ist in einer Fortführung der Arbeit aber grundsätzlich möglich.

Von großer Bedeutung für die Auslegung von Hydrieranlagen ist das Einhalten der Explosionsgrenzen. Dazu wurden spezielle Sensoren im Labor installiert, die die Raumluft überwachen. Die Explosionsgrenzen für Wasserstoff liegen zwischen 4 % und 77 % [106], für Acetylen bei 2,3 – 82 % [107]. Im Falle einer Leckage, bei der die Grenzwerte der Sensoren überschritten werden, wird die zentrale Gasversorgung von Wasserstoff, Acetylen und auch anderen brennbaren Gasen automatisch unterbrochen.

Für Acetylen müssen noch weitere Sicherheitsaspekte berücksichtigt werden. So kann beispielsweise kein Kupfer, Silber oder Quecksilber verwendet werden [107]. Mit diesen Materialien können sich Acetylide bilden, die unter Reibung hoch explosiv sind. Aus diesem Grund dürfen keine Rohrleitungen aus Kupfer verwendet werden und mögliche Bauteile aus Kupfer müssen durch eine Ummantelung vor dem Kontakt mit Acetylen geschützt werden.

Da bei höheren Drücken und Temperaturen ein explosionsartiger Zerfall von Acetylen in die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff stattfinden kann, müssen Rohrleitungen dem 50-fachen

Nutzungsdruck standhalten können. Außerdem ist die Verwendung von Rückschlag- und Explosionsschutz-Ventilen vorgeschrieben. [107]

Ein wesentlicher Punkt bei der Arbeit mit leicht brennbaren Gasen ist auch der Verzicht auf mögliche Zündquellen und offene Flamen. In diesem Zusammenhang wurde auch eine elektrostatische Aufladung durch Erdung der Versuchsanlage ausgeschlossen.

Fließbild Versuchsanlage

Der Aufbau der Versuchsanlage ist nachfolgend in einem Fließbild (*Abbildung 3-1*) dargestellt und gliedert sich grundsätzlich in vier Bereiche: Gasdosierung, Vortemperierung, Reaktor und Gasanalytik.

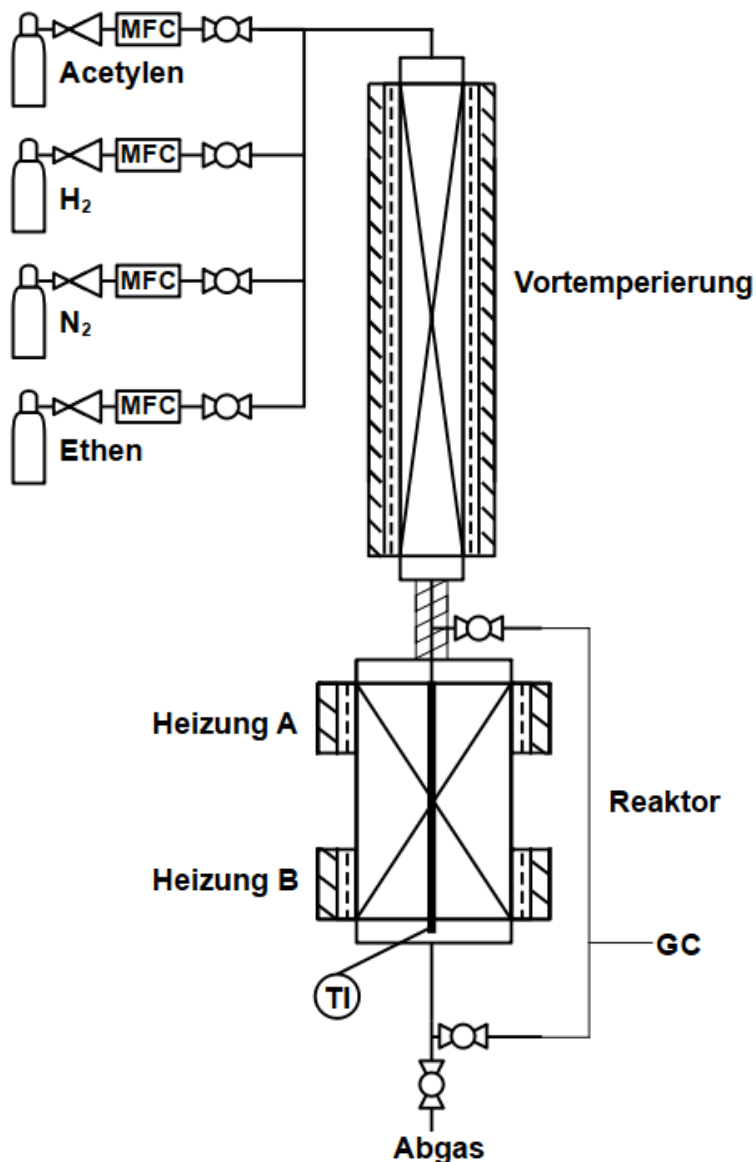


Abbildung 3-1: Fließbild Versuchsanlage.

Dosierung der Reaktionsgase

Im Rahmen der Gasdosierung können die gewünschten Volumenströme mittels jeweils eines Massendurchfluss-Reglers FMA 5400A von Omega Engineering (kurz MFC für Mass Flow Controller) eingestellt werden. Vom Hersteller wurde bereits eine Kalibrierung mit Stickstoff durchgeführt, wobei eine Genauigkeit von 1,5 % bezogen auf die maximale Durchflussrate angegeben wird. Für die Regelung anderer Gase wird ein Umrechnungsfaktor K basierend auf Wärmeleitkapazität und Dichte angegeben [108]. So ist für Acetylen ($K = 0,58$) der tatsächliche Volumenfluss beispielsweise nur etwa 58 % des auf dem Display des Gerätes angezeigten Wertes für Stickstoff. Um die gesamte Steuerung der Gasdosierung mittels PC zu ermöglichen, wurde ein Arduino-Mikrocontroller eingesetzt, welcher die direkte Einstellung von Volumenflüssen sowie die Anzeige und Speicherung der aktuellen Volumenflüsse ermöglicht. In einem selbst entwickelten Programm zur Steuerung kann dabei auch eine Kalibrierung hinterlegt werden, welche zu Beginn für jedes Gas durchgeführt wurde und im Abstand von ca. 3 Monaten auf Veränderungen überprüft wurde. Die Kalibrierung erfolgte dabei mit dem Definer 220 Series von MesaLabs, einem Gerät zur Bestimmung des Volumendurchflusses unabhängig von der Art des Gases über eine Volumenverdrängung. Die Genauigkeit des Gerätes ist mit 0,75 % angegeben [109].

Die ersten Versuche zur Acetylenhydrierung wurden mit einer Gasmischung aus Acetylen (3 – 116 mL/min), Wasserstoff (4 – 200 mL/min) und Stickstoff (0,05 – 5 L/min) durchgeführt. Ab Versuchsnummer V094 wurde die Dosierung von Ethen (20 – 600 mL/min) in den Feed ergänzt. Neben speziellen Stoffmengenverhältnissen von Acetylen und Wasserstoff kann auch ein Überschuss an Ethen im Volumenstrom realisiert werden. Mit jeweils der Anpassung des Stickstoffflusses kann die Gasbelastung von 1000 h^{-1} im Hinblick auf die Vergleichbarkeit der Messungen konstant gehalten werden.

Die verwendeten Gase wurden von Air Products (Acetylen 2.6, Wasserstoff 5.2, Stickstoff 5.2) und Air Liquide (Ethen 3.5) in den angegebenen Reinheiten bezogen. Das genutzte Acetylen enthält bis zu 10 ppm PH_3 und H_2S , da es als Brenngas für die Atomadsorptionsspektroskopie (AAS) gedacht ist. Dort bewirken die Zusätze eine stabilere Brennerflamme, im Hinblick auf die Katalyse im Rahmen dieser Arbeit wurde eine geringere Katalysatordeaktivierung im Vergleich mit Daten des Industriepartners beobachtet.

Vortemperierung

Der Feedstrom wird vor dem Eintreten in den Reaktor in einem Mischer erwärmt, wobei der mit Siliciumcarbid-Split (1 – 2 mm) gefüllte Edelstahlzylinder (Länge 40 cm, Ø 4 cm) zwei verschiedene Heizungen besitzt. Für eine schnelle Aufheizung wird eine gewickelte Widerstandsheizung direkt am Edelstahl genutzt. Falls eine Temperatur (z. B. 40 °C) während einer Messung konstant gehalten werden soll, wird eine zweite Widerstandsheizung genutzt. Bei dieser wurde um den Edelstahlzylinder mit Heizung 1 eine thermische Isolation aus Glaswolle angebracht, bevor die zweite Heizung und die abschließende thermische Isolierung folgen. Die mittlere Isolationsschicht dient als Puffer der periodischen Reglerschwankung von Heizung 2 um den Sollwert und ermöglicht so eine konstante Reaktoreingangs-Temperatur mit einer maximalen Abweichung von 0,1 °C.

Reaktor mit Katalysatorbett

Das Herzstück der Versuchsanlage ist der Reaktor. Dieser besteht aus einem äußeren Edelstahlzylinder, einem inneren doppelwandigen Glasdewar sowie mehreren Thermoelementen zur detaillierten Untersuchung der Temperaturverteilung im Reaktor. Im Anhang befindet sich eine ausführliche Skizze mit Größenangaben von Reaktor und Glaseinsatz (siehe Anhang: *Abbildung 8-2* und *Abbildung 8-3*), sowie zwei Fotos des Glaseinsatzes (*Abbildung 8-4*). Durch das doppelwandige und innenverspiegelte Glasgefäß wird eine optimale Wärmeisolation erreicht und Untersuchungen unter quasi adiabaten Bedingungen sind möglich.

Im Inneren des Glasgefäßes kann eine Katalysatorschüttung mit 100 mm Höhe und 42 mm Durchmesser eingefüllt werden und in der Mitte der Schüttung (siehe *Abbildung 3-2*) befindet sich ein Mantelthermoelement (Ø 2,5 mm), aufgebaut aus 10 einzelnen Thermoelementen (Ø 0,5 mm, NiCr-Ni Typ K, Toleranzklasse 2). Diese Messstellen ermöglichen eine sehr detaillierte Untersuchung des Temperaturprofils entlang des Katalysatorbettes. Zusätzlich wird auch die Temperatur des einströmenden Feed und des Outlet-Gases bestimmt. Alle Thermoelemente wurden vor der Installation bei 40°C abgeglichen und die jeweilige Verschiebung ermittelt, um die späteren Messwerte zu korrigieren. Neben der Temperatur im Reaktor wird diese auch vom vorgeschalteten Mischer sowie für den Edelstahlmantel am oberen und am unteren Reaktorende bestimmt.

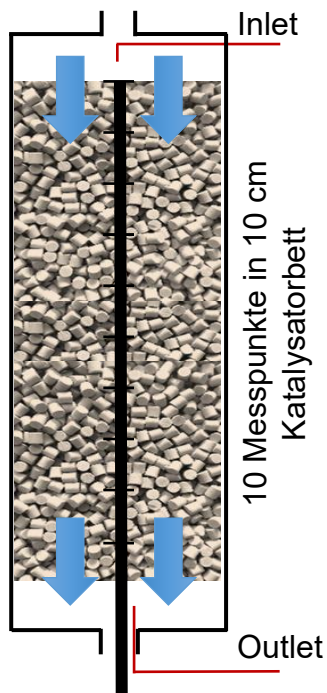


Abbildung 3-2: Skizze Katalysatorbett und Temperaturmessstellen.

Der Edelstahlmantel kann am Reaktoreinlass und -auslass separat geheizt werden. Die Temperaturcontroller TR-110 von A-senco zur Steuerung der zwei Heizungen sind dabei in der Lage, in bis zu 30 Segmenten unterschiedliche Temperaturen konstant zu halten oder mittels einer Rampenfunktion gezielte Heizraten zu realisieren. Weiterhin ermöglichen diese die exakte Einstellung einer Reaktoreinlasstemperatur und demgegenüber auch die anteilige Kompensation des Unterschiedes von Reaktionstemperatur im Katalysatorbett zur Umgebungstemperatur am Reaktorausgang. Für möglichst adiabate Bedingungen ist dieser Ausgleich des Temperaturunterschiedes und vor allem der Einsatz eines Glasdewars von fundamentaler Bedeutung.

Das doppelwandige Glasgefäß wird durch den äußeren Edelstahlzylinder vor mechanischer Einwirkung geschützt. Die Ummantelung dient auch dem einfachen Anschluss an das Rohrleitungssystem und erfüllt zusätzlich einen wichtigen Sicherheitsaspekt, damit, falls das Dewargefäß implodiert oder es durch einen Überdruck im System zum Bersten kommt, keine Glassplitter zu Verletzungen führen können. Durch die Edelstahlummantelung liegt eine theoretische Druckstabilität bis 200 bar vor. Jedoch ist davon auszugehen, dass es schon ab 5 – 10 bar zu einer Beschädigung des Dewargefäßes kommen kann.

Strömungsverteilung im Reaktor

Im Einströmbereich vor dem Katalysatorbett befindet sich zunächst eine erste Prallschicht aus zylinderförmigen Tabletten aus Inertmaterial (Al_2O_3 , \varnothing ca. 4 mm), gefolgt von Glaswolle (vgl. Anhang *Abbildung 8-2*). Diese Art von Aufbau soll eine optimale Aufweitung der Strömung auf den vollen Reaktordurchmesser ermöglichen.

Ob die vorgesehenen Einbauten zu einer homogenen Strömungsverteilung über das Katalysatorbett führen, wurde in der Anfangsphase des Reaktoraufbaus durch eine Simulation der lokalen Strömungsgeschwindigkeiten im Reaktor überprüft, welche von Herrn J. Schöne vom Fraunhofer-Institut IKTS-Dresden erstellt wurde. Neben den Stoffkonstanten (Gasviskositäten und Gasdichten) wurde dabei auch die Gasbelastung und die Strömungsgeometrie des Reaktors mit allen Einbauten berücksichtigt.

Es wurde festgestellt, dass im Bereich des Katalysatorbettes eine sehr homogene Strömung mit sehr geringen Abweichungen zum Randbereich vorliegt. Dies wird in *Abbildung 3-3* anhand des grünen Gebietes mit einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 0,0297 m/s für die Untersuchungsbedingungen visualisiert. Des Weiteren wurden nur geringe radiale Abweichungen des Temperaturprofils mittels Simulation berechnet, wodurch eine eindimensionale Temperatur-Messanordnung ausreichend ist.

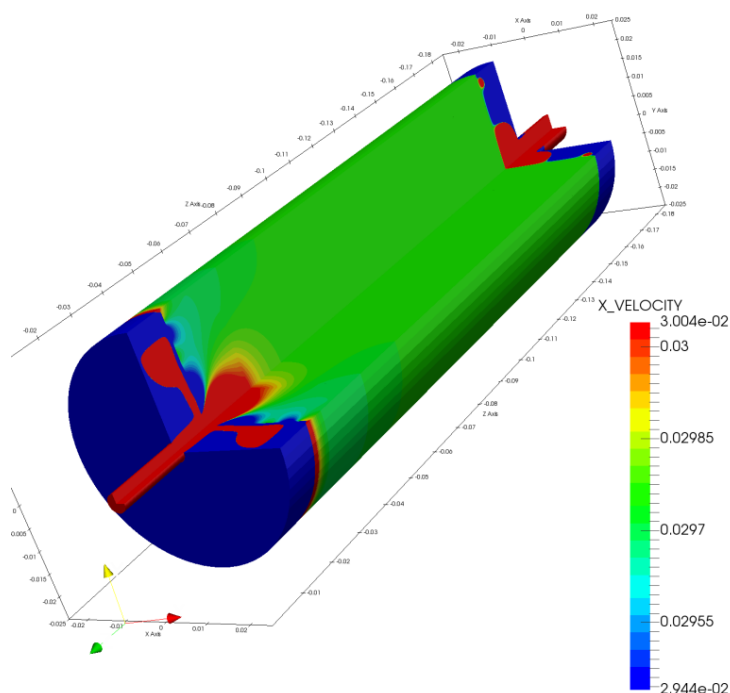


Abbildung 3-3: Verteilungssimulation der Strömungsgeschwindigkeiten [m/s] im Reaktor, grün für mittleren Bereich von 0,0297 m/s, rot höhere und blau niedrigere Strömungsgeschwindigkeit (erstellt vom Fraunhofer-Institut IKTS-Dresden durch Herrn J. Schöne).

Zur Beurteilung der Strömungsverhältnisse im Reaktor wurde zusätzlich zur theoretischen Simulation auch eine Verdrängungsmarkierung durchgeführt. Dabei wurde zu einem konstanten Gasstrom (Stickstoff, 3000 mL/min) eine Indikatorsubstanz (Acetylen, 20 mL/min) zugegeben. Die Detektion des Konzentrationssprunges von Acetylen erfolgte mittels eines mobilen Flammenionisations-Detektors (Kohlenwasserstoff Analysator Modell 3-200 von J. U. M. Engineering) im Abstand von einer Sekunde. Die ermittelte Verweilzeitsummenfunktion ist in *Abbildung 3-4* dargestellt und ermöglicht die Bestimmung einer Bodensteinzahl als Vergleichswert.

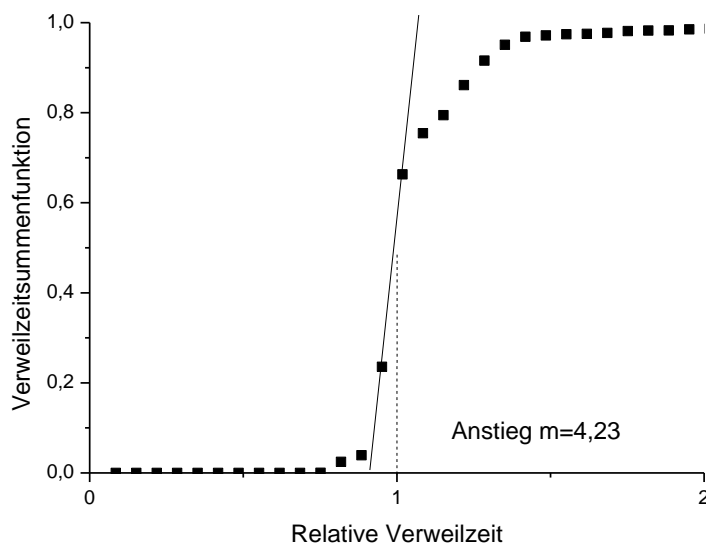


Abbildung 3-4: Verweilzeitsummenfunktion $F(\Theta)$ über die relative Verweilzeit zur Bestimmung der Bodensteinzahl (Messdaten einer Verdrängungsmarkierung am Versuchsreaktor, FID-Detektion, konstant 2500 mL/min Stickstoff mit Zuschalten von 20 mL/min Acetylen).

Nach der oft verwendeten Methode, basierend auf den Erkenntnissen von P. V. Danckwerts [110], wird aus dem Anstieg einer Tangente bei der relativen Verweilzeit $\Theta = 1$ nach *Gleichung (17)* die Bodensteinzahl berechnet. Für den Versuchsreaktor ergibt sich mit dem Anstieg von $m = 4,23$ eine Bodensteinzahl von $Bo = 224$.

$$Bo = 4\pi \cdot m^2 \quad (17)$$

$$Bo = \frac{u \cdot L}{D_{ax}} \quad (18)$$

Wie anhand von *Gleichung (18)* ersichtlich, stellt die Bodensteinzahl ein Verhältnis von erzwungener Konvektion des Gasflusses und der entgegenwirkenden Dispersion bzw. Diffusion dar. Bei einem idealen Rohrreaktor ohne eine Rückvermischung strebt die Bodensteinzahl gegen unendlich, da keine axiale Diffusion vorhanden wäre. Ab einer Kennzahl von über 100, wie beim aktuellen Reaktor, liegt eine Pfropfenströmung mit minimaler Rückvermischung vor [103].

Abgasentsorgung

Die Abgase der Versuche, welche aus über 90 % Stickstoff, Ethen und geringen Anteilen von Acetylen und Wasserstoff bestehen, werden über die zentrale Abluftreinigung von den organischen Bestandteilen befreit. Bei der Planung der Versuchsanlage wurde die Abgasentsorgung im Hinblick auf Kosten, Umweltbelastung und Sicherheit eingehend geprüft. Die bestehende adsorptive Abgasreinigung benötigt dabei keine zusätzlichen Kosten, erfüllt die Emissionsrichtlinien und weist keine Sicherheitsprobleme auf [111]. Für eine größere Dimensionierung des Reaktors oder mit höheren Anteilen an Kohlenwasserstoffen im Feed wäre eine katalytische Abgasoxidation oder einer Verbrennung mittels Abgasfackel notwendig, da die adsorptive Variante nicht alle organische Bestandteile zurückhalten würde. Diese beiden Varianten weisen im Vergleich zu einem bestehenden System jedoch hohe Anschaffungskosten auf. [112] [111]

3.2 Gaschromatographische Untersuchungen

Allgemeines

Die Untersuchung der Gaszusammensetzung erfolgte mittels des Zweikanal-Gaschromatographen Micro GC 490 von Agilent Technologies. Dieser besitzt einen Wärmeleitfähigkeits-Detektor (WLD), Helium als Trägergas und zwei separate Analysenkanäle (Parameter siehe Anhang *Tabelle 8-2*).

Der Kanal 1 mit einer 10 m langen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ -Säule ermöglicht bei konstant 35°C eine Auftrennung von Stickstoff, Ethan, Ethen, Acetylen und Kohlenwasserstoffen mit vier Kohlenstoffatomen (kurz C4). Der Summenparameter C4 beinhaltet dabei Butadien, 1-Buten, *cis*-Buten, *trans*-Buten sowie Butan. Ein Beispiel eines Gaschromatogramms von Kanal 1 ist in *Abbildung 3-5* dargestellt. Auffällig ist unter anderem die Überlagerung von *trans*-Buten und 1-Buten in einem Peak bei 185 s Retentionszeit, sowie das Auftreten des Ethan-Peaks bei 28 s Retentionszeit in der Flanke des sehr intensiven Stickstoff-Peaks, welcher mit rund 93 % bis 99 % im zu untersuchenden Gasgemisch vorhanden ist. Der Gehalt an Butan (Peak 5) und entsprechend auch dessen Signalintensität sind oft sehr gering und nur größere Mengen sind gut von der Grundlinie unterscheidbar.

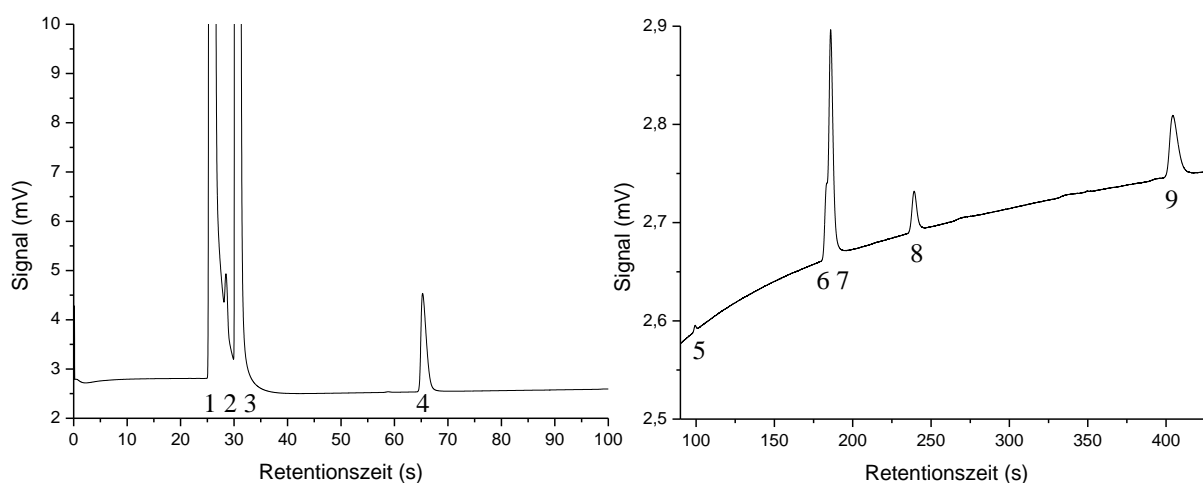


Abbildung 3-5: Beispiel eines Gaschromatogramms von Kanal 1, links Retentionsbereich 0 – 100 s, rechts Retentionsbereich 90 – 430 s (1–Stickstoff, 2–Ethan, 3–Ethen, 4–Acetylen, 5–Butan, 6–*trans*-Buten, 7–1-Buten, 8–*cis*-Buten, 9–Butadien).

Die einzelnen Peakflächen können jeweils mit einem Korrekturfaktor und einer Kalibrierung durch verschiedene Eingangskonzentrationen von Acetylen in Stoffmengenanteile umgerechnet werden (vgl. Anhang *Tabelle 8-1*). Die untere Nachweisgrenze liegt bei etwa 1 ppm Acetylen. Die Schwankung einer Doppelbestimmung der gleichen Probe von 6000 ppm Acetylen beträgt ca. 10 ppm, bedingt durch die Probenahme des Gaschromatographen. Die geringe Schwankung von 0,16 % spiegelt ein sehr reproduzierbares Messverfahren wieder und

größere Unsicherheiten bei der Bestimmung der Gaszusammensetzung entstehen vor allem durch die Schwankungen der Gasdosierung.

Eine hohe Reproduzierbarkeit der Gasanalysen bewirkt die Verwendung einer Probenahmeschleife, welche über eine Pumpe mit der Gasprobe gefüllt werden kann. Wie im Verfahrensschema (vgl. *Abbildung 3-1*) gezeigt, ist durch manuelles Umschalten die Bestimmung der Zusammensetzung von Feed- und Produktgas möglich. Für jeden Analysenkanal kann die Zeit, in der die Probenschleife entleert wird, für ein optimales Trennergebnis eingestellt werden (vgl. Anhang *Tabelle 8-2*). Die automatisierte Probennahme ermöglicht eine Langzeitmessung über Nacht und hohe Analysenraten im Abstand von 11 Minuten sind mit geringem Aufwand möglich.

Mit Hilfe des zweiten Analysenkanals, welcher mit einer 8 m langen CP-Sil5-Säule ausgerüstet ist, wird bei 35 °C eine Auftrennung in Stickstoff, gefolgt von einem Summenpeak C2, den einzelnen C4-Kohlenwasserstoffen und einer Vielzahl verschiedener C6-Kohlenwasserstoffe erreicht. In *Abbildung 3-6* ist ein Beispiel eines Gaschromatogramms von Kanal 2 dargestellt. Auch bei diesem Kanal überlagern sich mit 1-Buten und Butadien zwei Signale der C4-Produkte. Jedoch können durch den Quervergleich mit Analysenkanal 1 alle Gehalte genau ermittelt werden.

Der auftretende Summenpeak C2 aus Ethan, Ethen und Acetylen kann für einen Abgleich mit der entsprechenden Summe der Einzelpeaks von Kanal 1 genutzt werden.

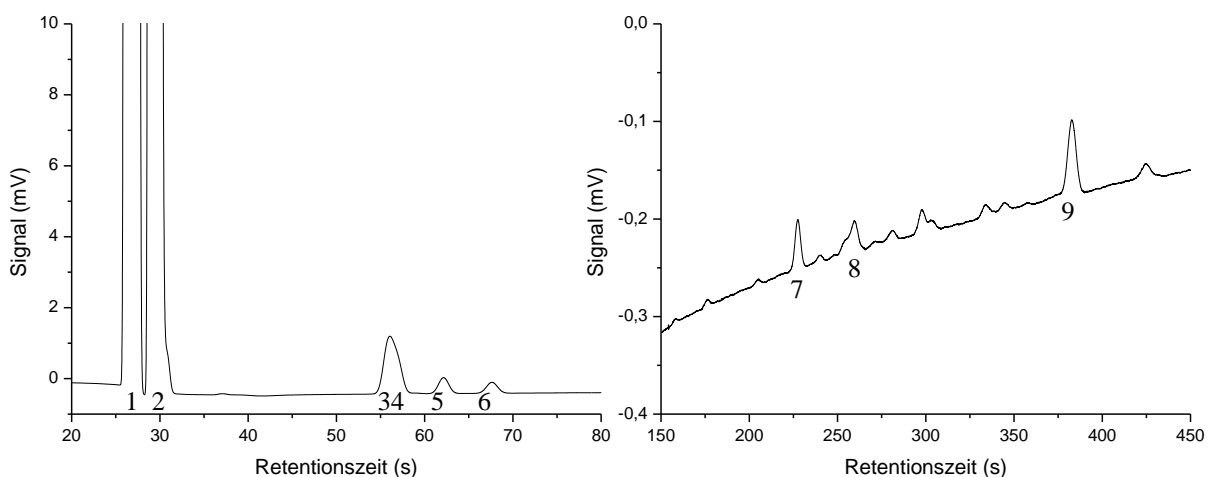


Abbildung 3-6: Beispiel eines Gaschromatogramms von Kanal 2, links Retentionsbereich 0 – 80 s, rechts Retentionsbereich 150 – 450 s mit Summe C6 (1–Stickstoff, 2–Summe C2, 3–1-Buten, 4–Butadien, 5–trans-Buten, 6–cis-Buten, 7–1-Hexen, 8–2-Hexen, 9–Benzol).

Im hohen Retentionszeitbereich von Kanal 2 (*Abbildung 3-6*) treten die Signale höherer Kohlenwasserstoffe mit 6 Kohlenstoffatomen auf. Eine genaue Zuordnung einzelner Peaks ist nur durch den Abgleich mit bekannten Reinsubstanzen oder durch den Vergleich mit Literatur

des Säulenherstellers [113, 114] möglich. Aufgrund der Vielzahl an C6-Verbindungen und ihres jeweils geringen Gehaltes wurde in der Auswertung der Versuche ein Summenparameter C6 verwendet. Dieser umfasst alle Peakflächen zwischen 150 – 450 s, somit auch die von Benzol, welches bei 383 s Retentionszeit eindeutig zugeordnet werden konnte.

Betrachtet man alle theoretisch möglichen C6-Nebenprodukte (siehe *Abbildung 3-7*), wird die Vielzahl der Verbindungen mit unterschiedlicher Anzahl und Anordnung der Doppelbindungen deutlich. Dabei ist eine Teilung in drei Gruppen möglich: Lineare, verzweigte und cyclische Verbindungen. Durch den Aufbau aus C2-Bausteinen sind nur an Position 3 Verzweigungen möglich.

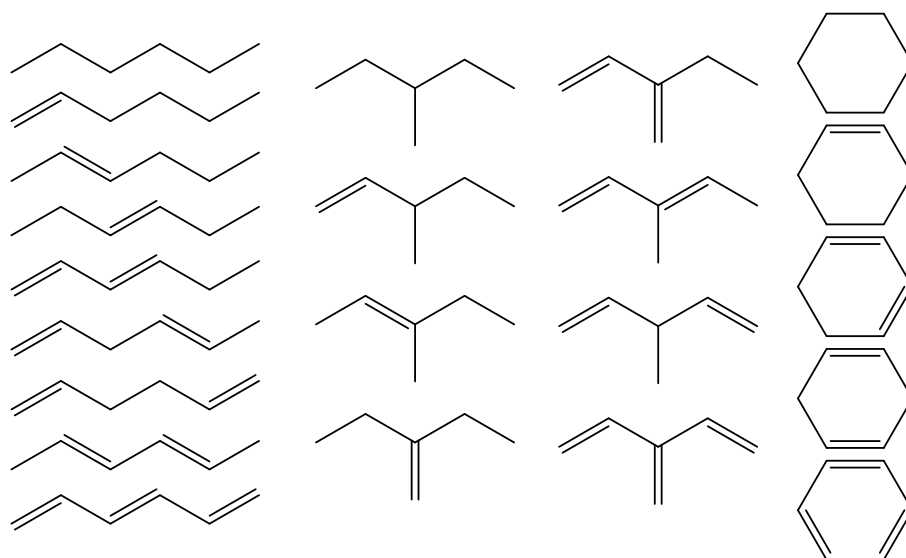


Abbildung 3-7: Vielfalt der theoretisch möglichen C6-Nebenprodukte der Acetylenhydrierung (links lineare, mittig verzweigte, rechts cyclische Verbindungen).

Die exakte Bestimmung des zuvor beschriebenen Summenparameters C6 war erst ab Versuchsnummer V071 aufgrund eines sehr hohen Rauschens der Grundlinie in der Größenordnung der Messsignale möglich (siehe *Abbildung 3-8*). Die zugrundeliegende Ursache war eine Übertragung von Schwankungen der Lüftungsanlage über den Luftdruck im Labor auf den Trägergasstrom des Gaschromatographen. Behoben wurde das Problem durch korrekte Einstellung der Lüftungsanlage wodurch eine deutliche Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses resultierte.

Ein großer Nachteil des zur Verfügung stehenden Gaschromatographen ist die fehlende Möglichkeit, den verbleibenden Wasserstoff-Gehalt im Produktstrom bestimmen zu können. Bei den aktuell verwendeten Analysensäulen besitzen Wasserstoff und Stickstoff die gleiche Retentionszeit und können nicht unterschieden werden. Erst mit beispielsweise einer 5 Å-Zeolith-Säule, die als Molekularsieb in der Lage ist, kleine ein- und zweiatomige Gase zu

trennen, wäre die Bestimmung des Wasserstoffgehaltes möglich. Ein Austausch mit einer der aktuellen Analysensäulen führt jedoch zum Verzicht der Bestimmung höherer Kohlenwasserstoffe. Somit wäre eine Investition in einen weiteren Gaschromatographen notwendig.

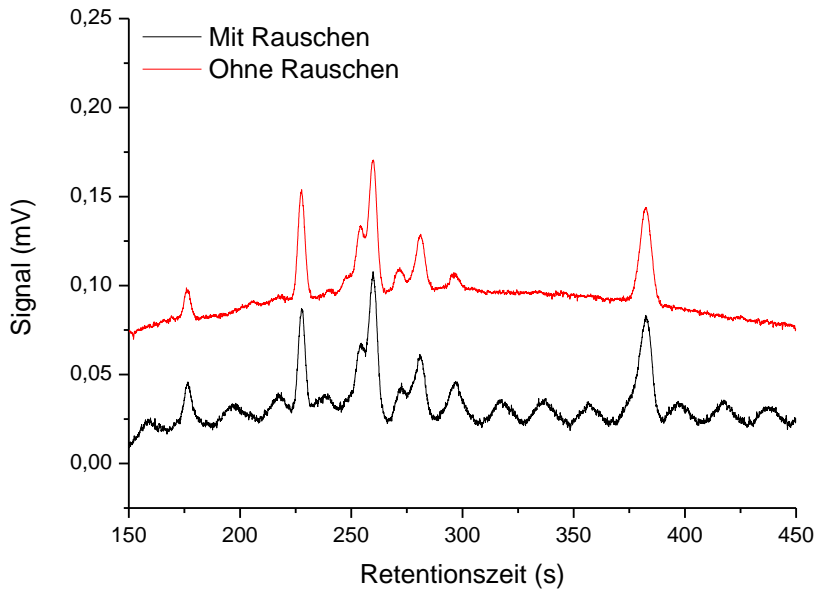


Abbildung 3-8: Auswirkungen des Rauschens auf ein Messsignal (Bereich C6-Kohlenwasserstoff, GC-Kanal 2).

Bestimmung von Umsatz und Selektivität

Um aus den jeweiligen Peakflächen A_i der Chromatogramme die wichtigsten reaktionstechnischen Größen, wie den Umsatz an Acetylen und die Selektivitäten für die einzelnen Produkte zu berechnen, wird der jeweilige Korrekturfaktor f_i für den substanzspezifischen Wärmeleitfähigkeitswert des Detektors genutzt (vgl. Anhang *Tabelle 8-1*). Nach *Gleichung (19)* wird die korrigierte Peakfläche $A_{i,korr}$ erhalten. Bei dieser ist eine unterschiedliche stoffspezifische Detektorempfindlichkeit ausgeglichen und unabhängig von der jeweiligen Substanz besteht eine Äquivalenz zwischen der Peakfläche und dem Stoffmengengehalt.

Sofern der Stoffmengengehalt eines Stoffes ermittelt werden soll, muss zuvor der Faktor für die Peakflächen-Gehalts-Korrelation durch eine Kalibrierung des Gaschromatographen bestimmt werden. Der Faktor wurde durch die Peakflächen von bekannten Gehalten an Acetylen ermittelt und beträgt für den Analysenkanal 1 des vorliegenden Gaschromatographen 230 Flächeneinheiten je 1 ppm Acetylen. Bedingt durch eine höhere Probenmenge für Kanal 2 wird dort ein größerer Wert von 650 Flächeneinheiten je 1 ppm Acetylen erhalten. Der Gehalt eines Stoffes x_i wird schließlich nach *Gleichung (20)* mittels dieser spezifischen Acetylenfläche $a_{Acetylen}$ berechnet.

$$A_{i,korr} = A_i \cdot f_i \quad (19)$$

$$x_i = \frac{A_{i,korr}}{a_{Acetylen}} = A_{i,korr} \cdot \frac{x_{Acetylen,0}}{A_{Acetylen,0}} \quad (20)$$

Da die GC-Signale auf zwei separaten Analysenkanälen aufgenommen werden, muss eine Korrelation zwischen ihnen erfolgen. Dazu wird ebenfalls die spezifische Acetylenfläche genutzt, indem ein Vergleichsfaktor F_{1-2} von 0,36 nach *Gleichung (21)* bestimmt wird. Um auch kleine Schwankungen der Probennahme auszugleichen, kann dieser Faktor für jeden Versuch aus der Acetylen-Peakfläche einer Probe des Eduktgases neu berechnet werden.

$$F_{1-2} = \frac{a_{Acetylen,Kanal\ 1}}{a_{Acetylen,Kanal\ 2}} \quad (21)$$

Bevor abschließend alle Selektivitäten berechnet werden können, muss die Auftrennung des überlagerten Peaks von 1-Buten und *trans*-Buten im Analysenkanal 1 erfolgen. Dazu wird die Peakfläche von *trans*-Buten aus GC-Kanal 2 umgerechnet und von der Fläche des kombinierten Peaks abgezogen (*Gleichungen (22) und (23)*).

$$A_{trans-Buten,Kanal\ 1}^* = A_{trans-Buten,Kanal\ 2} \cdot F_{1-2} \quad (22)$$

$$A_{1-Buten,Kanal\ 1}^* = A_{Kombi-Peak,Kanal\ 1} - A_{trans-Buten,Kanal\ 1}^* \quad (23)$$

Die Flächensumme von C6 wird ebenfalls für Kanal 1 umgerechnet (*Gleichung (24)*), damit im Folgenden lediglich die Acetylenfläche von Kanal 1 zur Berechnung verwendet werden kann.

$$A_{\text{Summe C6,Kanal 1}}^* = A_{\text{Summe C6,Kanal 2}} \cdot F_{1-2} \quad (24)$$

Die allgemeine Berechnung der Selektivität mittels Stoffmengenströmen \dot{n} wird durch das Einsetzen der korrigierten Peakfläche als proportionale Größe abgewandelt (*Gleichung (25)* und (26)). Zu berücksichtigen ist der jeweilige Stöchiometriefaktor ν von Acetylen, der für die Bildung der Butene einen Wert von zwei und für Hexene einen Wert von drei besitzt. Der Stöchiometriefaktor ν_k besitzt für alle Reaktionsprodukte den Wert 1.

$$S_{k,i} = \frac{\text{gebildete Menge (k)}}{\text{umgesetzte Menge (i)}} = \frac{\nu_i}{\nu_k} \cdot \frac{\dot{n}_k - \dot{n}_{k,0}}{\dot{n}_i - \dot{n}_{i,0}} = \frac{|\nu_i|}{\nu_k} \cdot \frac{\dot{n}_k - \dot{n}_{k,0}}{\dot{n}_{i,0} - \dot{n}_i} \quad (25)$$

$$S_{k,\text{Acetylen}} = \frac{\nu_{\text{Acetylen}}}{\nu_k} \cdot \frac{A_{k,\text{korr}} - A_{k,0,\text{korr}}}{A_{\text{Acetylen},0} - A_{\text{Acetylen}}} \quad (26)$$

Sofern die Reaktionsprodukte nicht im Feed vorhanden sind, entfällt die Peakfläche $A_{k,0,\text{korr}}$ und die vereinfachte *Gleichung (27)* wird erhalten. Die Berechnung aller Nebenprodukt-Selektivitäten ist somit möglich und für Butadien beispielhaft in *Gleichung (28)* formuliert.

$$S_{k,\text{Acetylen}} = \nu_{\text{Acetylen}} \cdot \frac{A_{k,\text{korr}}}{A_{\text{Acetylen},0} - A_{\text{Acetylen}}} \quad (27)$$

$$S_{\text{Butadien},\text{Acetylen}} = 2 \cdot \frac{A_{\text{Butadien},\text{korr}}}{A_{\text{Acetylen},0} - A_{\text{Acetylen}}} \quad (28)$$

Da Ethen teilweise auch als Eduktgas verwendet wird, kann eine kleine Änderung des Ethensignals durch die Hydrierung von Acetylen nur ungenau bestimmt werden. Durch die Bilanzierung mittels *Gleichung (29)* kann bei bekannten Selektivitäten von Ethan, Summe C4 und Summe C6 die Selektivität für die Bildung von Ethen aus Acetylen ermittelt werden. Zu berücksichtigen ist dabei die Grünöl- und Koksbildung, für die ein gemittelter Selektivitätswert von 1 % angenommen werden kann. Dieser kann aus der Differenz der Katalysatormasse vor und nach den Testungen, bezogen auf das über die gesamte Reaktionszeit umgesetzte Acetylen, bestimmt werden (detaillierte Berechnung siehe Anhang).

$$S_{\text{Ethen}} = 100 \% - S_{\text{Ethan}} - S_{\text{Summe C4}} - S_{\text{Summe C6}} - S_{\text{Koks}} \quad (29)$$

Für die Berechnung des Umsatzes können die Peakflächen von Acetylen einer Probe des Eduktgases $A_{\text{Acetylen},0}$ und des Produktgases $A_{\text{Acetylen},a}$ direkt verwendet werden, da diese dem Stoffmengenstrom direkt proportional sind (*Gleichung (30)*).

$$X_{\text{Acetylen}} = \frac{\dot{n}_0 - \dot{n}_a}{\dot{n}_0} = \frac{A_{\text{Acetylen},0} - A_{\text{Acetylen},a}}{A_{\text{Acetylen},0}} \quad (30)$$

3.3 Verwendete Katalysatoren

Alle verwendeten Katalysatoren wurden durch das Unternehmen Shell Catalysts & Technologies Leuna (kurz SCTL) bereitgestellt. Für eine Vielzahl der Versuche (vgl. Anhang: Versuchsliste) wurde eine Laborprobe in Anlehnung an kommerzielle Hydrierkatalysatoren verwendet. Diese wird im Folgenden als Standard B bezeichnet und besteht aus einem Aluminiumoxid-Träger ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) mit 0,042 % Palladium als Aktivkomponente und Silber im Stoffmengenverhältnis von 1:1 zur Modifikation der Produktselektivität.

Durch Sven Scholz (Shell Catalysts & Technologies Leuna) wurden außerdem noch dem Standard ähnliche Laborvarianten mit unterschiedlichen Palladium-Silber-Verhältnissen zwischen 1:0,75 und 1:2 mittels eines Tränkungsverfahrens präpariert. Dazu wurden Trägerformkörper mit Palladium(II)- und Silber(I)-Salzlösungen getränkt (incipient-wetness) und anschließend thermisch behandelt. Die Umwandlung in die Metalle durch Hydrierung mit Wasserstoff erfolgte während der Vorbehandlung des jeweiligen Katalysators vor jeder Messung im Versuchsreaktor (vgl. 3.4 Ablauf eines Standard-Tests).

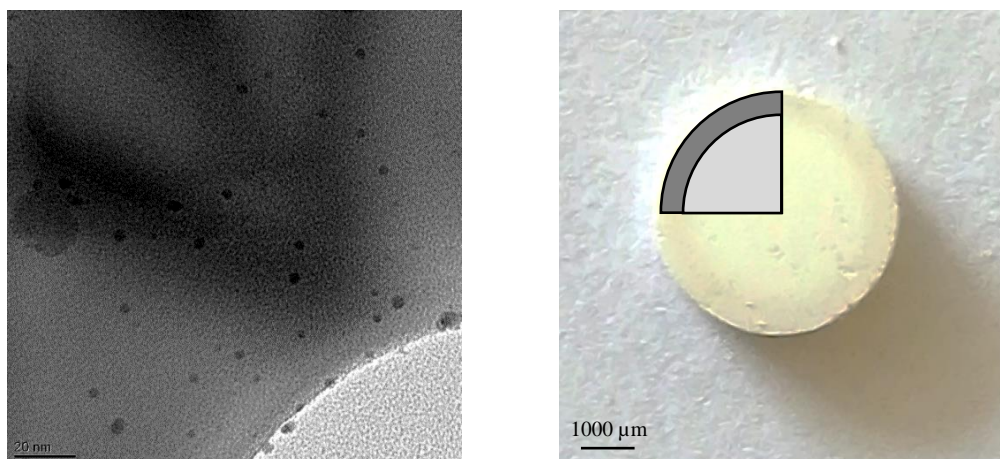


Abbildung 3-9: Links: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Standard-Katalysators mit Palladium-Nanopartikeln (TEM JEOL JEM2100, 200 kV, 100 k-fache Vergrößerung); Rechts: Foto eines Katalysatorquerschnitts mit sichtbarer Egg-Shell.

Durch das Herstellungsverfahren besitzen die Katalysatoren eine sehr dünne Egg-Shell-Verteilung von Palladium-Nanopartikeln, welche bereits mit bloßem Auge bei einem halbierten Katalysator-Pellet gut zu erkennen ist (siehe *Abbildung 3-9* rechts). Über die fotografische Analyse mehrerer Proben kann eine mittlere Dicke der Schale von etwa 400 µm bestimmt werden. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme des Standard-Katalysators gibt Aufschluss über die Form, Größe und Verteilung der Nanopartikel. Für die verwendeten Katalysatoren liegen vorwiegend sphärische Nanopartikel vor (siehe *Abbildung 3-9* links).

In *Tabelle 3-1* sind die verwendeten Katalysatoren aufgeführt. Es wurde drauf geachtet, dass ein identischer Gehalt an Palladium von 0,042 % als Aktivkomponente verwendet wird, um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Für die unterschiedlichen Palladium-Silber-Verhältnisse wurde dementsprechend nur der Gehalt an Silber variiert.

Tabelle 3-1: Katalysatordaten.

Katalysator	Schüttdichte in kg/L	Pd-Gehalt in %	Pd-Ag- Stoffmengen- verhältnis
B _{Standard}	0,83	0,042	1:1,0
B _{0,75}	0,83	0,042	1:0,75
B _{1,0}	0,83	0,042	1:1,0
B _{1,5}	0,83	0,042	1:1,5
B _{2,0}	0,83	0,042	1:2,0

Um das bereitgestellte Katalysatormaterial von B_{Standard} optimal zu nutzen, wurden zunächst größere Mengen gesammelt und anschließend oxidativ behandelt. Dazu wurden in einem separaten Ofen die Kohlenstoff- und Grünölablagerungen bei 450°C für 3 h verbrannt. Die verwendete Temperatur von 450 °C wird dabei von Pachulski [17] und Mosafer [115] empfohlen. Anhand eines Vergleichstests mit dem ursprünglichen Katalysator konnten Veränderungen durch die Regeneration ausgeschlossen und das Katalysatormaterial somit mehrere Male verwendet werden. Zu berücksichtigen ist, dass auch eine erneute Reduktion der ebenfalls oxidierten Aktivkomponenten in die katalytisch aktive Form durch Wasserstoff erfolgen muss. In der Versuchsliste (siehe Anhang) wird entsprechend der Anzahl der Regenerationen ein Index verwendet (z. B. B_{Standard 3}).

3.4 Ablauf eines Standardexperiments

Wie oben beim Aufbau der Versuchsanlage erläutert, können die Reaktionsgase in verschiedenen Verhältnissen zueinander in den Reaktor eingeleitet werden. Die verwendeten Gehalte sind in der Versuchsliste im Anhang aufgeführt. Bei den Standarduntersuchungen wurde beispielsweise eine Gaszusammensetzung von 0,6 % Acetylen, 0,7 % Wasserstoff und 98,7 % Stickstoff wurde genutzt. Mit Einbau der Ethen-Dosierung wurden zusätzlich 6 % Ethen (10-facher Überschuss bezogen auf Acetylen) unter Minderung von Stickstoff auf 92,7 % eingesetzt.

Der Versuchsablauf begann mit dem Einbringen des zu untersuchenden Katalysators sowie sonstigen Einbauten (Reaktoreinlass-Thermoelement und Prallschicht) in den Reaktor bei geöffnetem oberem Flansch. Nach dem Verschließen wurde eine Druckprobe auf Dichtigkeit durchgeführt, die thermische Isolierung angebracht und dann das Katalysatorbett mit Stickstoff (1 L/min) auf 150 °C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur erfolgte über 3h die Reduktion von oxidischen Metallnanopartikeln mit Wasserstoff (200 mL/min). Nach langsamem Abkühlen und Temperieren über Nacht unter einem Stickstoff-Strom (50 mL/min) wurde am nächsten Tag eine Messung gestartet.

Entsprechend *Abbildung 3-10* wurde Heizung A am Reaktoreingang geregelt, wobei nach einer konstanten Temperatur für 8 h eine Temperaturrampe von 2 Kelvin pro Stunde von 40 °C auf 64 °C folgte. Auch eine Abkühlrampe wurde genutzt, um mögliche Unterschiede durch Aufheizen und Abkühlen festzustellen.

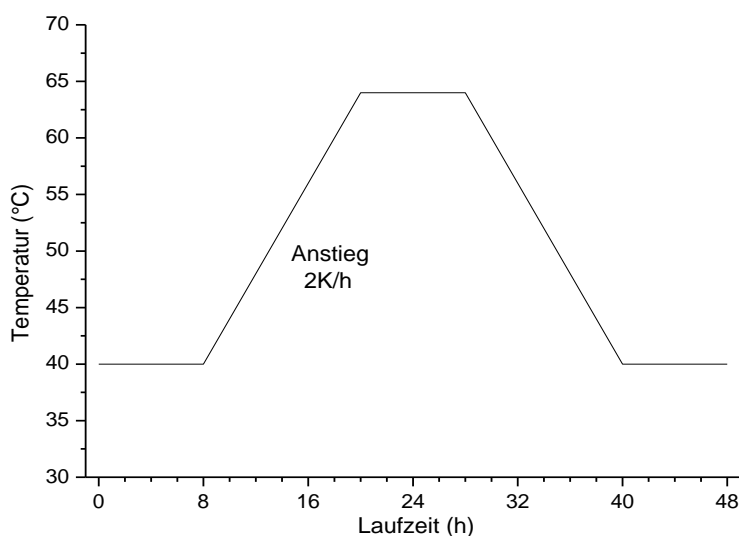


Abbildung 3-10: Temperaturprofil obere Reaktorheizung mit Rampe.

Mit einer Temperaturerhöhung von 50 °C auf 90 °C innerhalb von 12 Stunden wird am unteren Reaktorende etwas stärker geheizt. Ziel ist die näherungsweise Kompensation der hohen

Temperaturdifferenz zwischen Raumtemperatur und der durch die Reaktion resultierenden höheren Temperatur am Rektorausgang. Grundsätzlich wird dabei der Temperaturunterschied nicht vollständig ausgeglichen, damit auf keinen Fall ein Wärmeeintrag zum Katalysatorbett erfolgt, sondern immer von einem minimalen Wärmeverlust ausgegangen werden kann.

Für die Versuchsauswertung wurden aus den GC-Rohdaten, wie zuvor beschrieben, jeweils der Umsatz an Acetylen und die Selektivitäten zum Hauptprodukt Ethen sowie den Nebenprodukten ermittelt. Vergleichspunkt für die Acetylenhydrierung ist ein Umsatz von 70 % Acetylen. Vorteile dieser gewählten Referenz sind, dass auch sehr inaktive Katalysatoren diesen Umsatz bei entsprechend höherer Temperatur erreichen und sich dabei bereits signifikante Unterschiede in den Selektivitäten der Nebenprodukte zeigen.

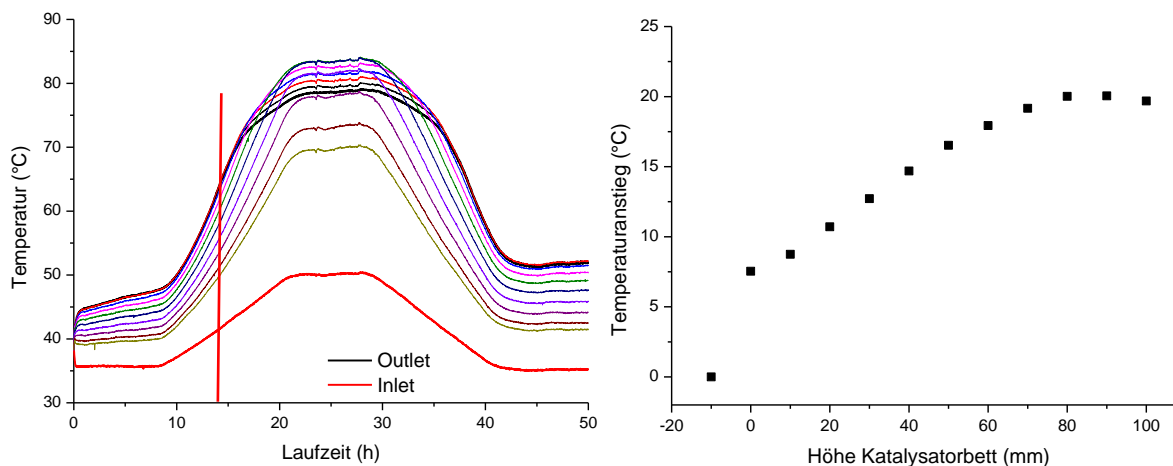


Abbildung 3-11: Links Temperaturdaten über die Laufzeit mit Schnitt bei 13,3 h für 70 % Umsatz an Acetylen; Rechts Temperaturprofil entlang des Katalysatorbettes für diesen Zeitpunkt.

Aus den Temperaturrohdaten (vgl. *Abbildung 3-11*) wurde für die Reaktionszeit, bei der der Vergleichspunkt von 70 % Umsatz erreicht wurde, ein axiales Temperaturprofil ermittelt. Dies ermöglichte einerseits einen Vergleich der Reaktoreinlasstemperaturen für diesen Umsatz. Andererseits konnte durch das axiale Temperaturprofil die Lage von Reaktionszonen und die Ausnutzung des Katalysatorbettes in die Auswertung einbezogen werden.

Als ein zusätzlicher Vergleichspunkt wurden die Messdaten nach 27 h Laufzeit bei konstanter Reaktoreingangstemperatur von 50 °C genutzt. Dort kann beispielsweise der erreichte Umsatz an Acetylen als ein Maß für die Aktivität des Katalysators verglichen werden oder anhand des Temperaturprofils zu diesem Zeitpunkt eine Verschiebung der Reaktionszone erläutert werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Teil werden verschiedene Forschungsergebnisse von der Inbetriebnahme des adiabaten Versuchsreaktors und von Möglichkeiten, die Performanz im Hinblick auf Selektivität, Aktivität und Laufzeit zu beeinflussen, aufgezeigt. Ein besonderer Fokus liegt auf den Ergebnissen geschichteter Katalysatorbetten. Im letzten Abschnitt der Arbeit wird ein kinetisches Modell der C2-Tail-End-Hydrierung als Zusammenfassung der experimentellen Erkenntnisse aufgestellt. Abschließend wird in einem Vergleich der Theorie mit der experimentellen Nachbildung einer realen Industrieanlage mittels des Versuchsreaktors auf die Güte der Versuchsanlage und des kinetischen Modells eingegangen.

4.1 Reaktorinbetriebnahme und wichtige grundlegende Erkenntnisse

4.1.1 Reproduzierbarkeit und Qualität der Messungen

Bei der Inbetriebnahme einer neuen Versuchsanlage sind vor allem zu Beginn Veränderungen des Versuchsaufbaus nicht unüblich, damit letzten Endes verlässliche Daten ermittelt werden können. Auf einen Teil der schrittweisen Verbesserungen des von Null entwickelten Reaktorsystems wurde im *Abschnitt 3.1 Aufbau des adiabaten Versuchsreaktors* eingegangen. Eine vollständige Wiedergabe der Entwicklungen würde den Rahmen der Arbeit überschreiten, deshalb wird im Folgenden die Qualität des finalen Messsystems bewertet.

Ein erster wichtiger Aspekt ist eine gute Reproduzierbarkeit von Messungen. Wie in *Abbildung 4-1* gezeigt, wurde für drei Tests jeweils mit neuem Katalysator (Standard B) eine gute Übereinstimmung erhalten. So ist ein identischer Umsatzverlauf vorhanden und auch die umsatzabhängigen Selektivitätskurven von gebildetem Ethen aus Acetylen sind deckungsgleich. Geringe Abweichungen in den beobachteten Acetylen-Umsätzen können durch geringe Unterschiede in der Reaktoreingangstemperatur ($\Delta T = 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$) erklärt werden.

Um Vergleichbarkeit der Messungen zu gewährleisten, wurde im Abstand von zwei bis drei Monaten eine Vergleichsmessung mit Standardkatalysators B durchgeführt. Die beobachteten Ergebnisse lagen gleichfalls im o. g. Toleranzbereich, daher können signifikante Abweichungen der Versuchsbedingungen über die gesamte Forschungsdauer ausgeschlossen werden.

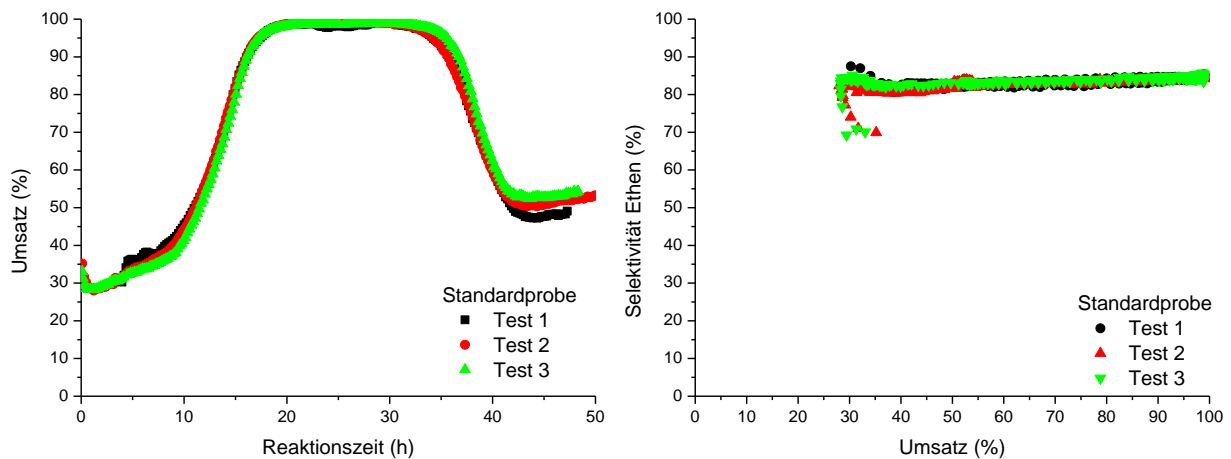


Abbildung 4-1: Reproduzierbarkeitstests von Standardprobe B mit Standardtest ohne Ethen im Feed, Links: Umsatz von Acetylen über die gesamte Reaktionszeit, Rechts: Ethen Selektivität in Abhängigkeit des Acetylen-Umsatzes.

Neben der Reproduzierbarkeit ist auch die Kohlenstoffbilanz ein wichtiger Indikator, wie verlässlich Gasdosierung und Analytik funktionieren und ob gebildete Nebenprodukte nicht ausreichend berücksichtigt werden. Für die Versuchsanlage wurde eine Kohlenstoffbilanz vom Gasstrom vor und nach der Reaktion mit dem Bilanzraum des zentralen Reaktorteils ermittelt. In die Bilanz wurden alle durch die Gaschromatographie bestimmbareren Ausgangsstoffe und Produkte einbezogen.

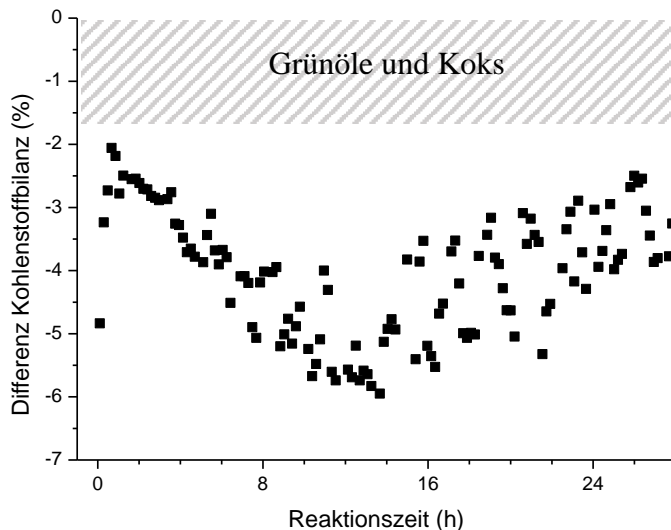


Abbildung 4-2: Beispielhafte Differenz der Kohlenstoffbilanz einer Standardprobe B bei Standardtestbedingungen ohne Ethen.

Wie in *Abbildung 4-2* dargestellt, liegt nach der Reaktion im Schnitt eine Differenz von $-4\% \pm 2\%$ Kohlenstoff im Vergleich zum Feedgas vor. Diese leicht negative Bilanz ist zu erwarten, da der Anteil gebildeter hochmolekularer Kohlenwasserstoffe nicht berücksichtigt werden konnte. Im Umkehrschluss kann die Menge an gebildetem Grünöl oder Koksablagerungen in erster Näherung aus der Kohlenstoffbilanz abgeschätzt werden.

Abweichungen in der Bilanz entstehen ebenfalls durch Schwankungen der Gasdosierung und der Gasanalytik. Die ermittelte Schwankungsbreite von $\pm 2\%$ ist etwas geringer als Vergleichsangaben [116, 117], welche eine Abweichung von $\pm 3\%$ erreichen konnten. Es ist somit eine hohe Genauigkeit der Kohlenstoffbilanz vorliegend.

Die im Folgenden betrachtete adiabate Temperaturerhöhung ist ein wesentliches Merkmal eines adiabats betriebenen Reaktors. Ideal adiabates Verhalten liegt definitionsgemäß nur dann vor, wenn keine Wärme an die Umgebung abgegeben wird. Diese Annahme lässt sich real jedoch nie vollständig erreichen, sondern kann lediglich angenähert werden. Bei der Versuchsanlage wird der Wärmeverlust wie bereits beschrieben durch eine thermische Isolierung mittels Glasdewar und eine Kompensation des Temperaturunterschiedes zwischen Reaktorinnerem und der Umgebung mittels einer Kompensationsheizung minimiert.

Im Labormaßstab lässt sich ein adiabates Verhalten grundsätzlich schwerer erreichen als bei einem deutlich größeren Industriereaktor. Der Grund dafür ist das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis, welches nach *Gleichung (31)* berechnet werden kann.

$$A/V = \frac{\text{Oberfläche}}{\text{Volumen}} = \frac{2\pi r^2 + 2\pi r h}{\pi r^2 h} = \frac{2 \cdot (r + h)}{r \cdot h} \quad (31)$$

Für die verwendete Größe des Versuchsreaktors ($r = 0,021$ m, $h = 0,1$ m, $A/V = 115$) erhält man ein um den Faktor 100 ungünstigeres Verhältnis bezogen auf einen Industriereaktor (z. B. $r = 1,5$ m, $h = 5$ m, $A/V = 1,7$). Da der Wärmeabfluss mit der Oberfläche und die Wärmeerzeugung mit dem Volumen korreliert, begünstigt ein niedriges Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis das adiabate Verhalten eines Reaktors [4].

Wie der tatsächliche Unterschied zwischen adiabaten Verhalten und dem Experiment ausfällt, ist in *Abbildung 4-3* gezeigt. Dazu wurde der maximale Temperaturanstieg im Reaktor mit der theoretisch möglichen Temperaturerhöhung ΔT verglichen. Diese wurde für jeden Messpunkt nach *Gleichung (32)* berechnet. Die Reaktionsenthalpie ΔH_R wurde dabei aus allen Teilreaktionen, gewichtet über die Selektivität, ermittelt. Eine Beispielrechnung wird ausführlich im *Abschnitt 4.3.2.1* am Beispiel eines dreistufigen Versuches gezeigt.

$$\Delta T = \Delta T_{ad} \cdot X = \frac{c_0 \cdot -\Delta H_R}{\rho_0 \cdot \bar{c}_P} \cdot X \quad (32)$$

Mit dem aktuellen Aufbau des Versuchsreaktors kann durchschnittlich ein Temperaturanstieg in Höhe von 91 % des theoretisch möglichen Anstiegs beobachtet werden. Insgesamt kann

festgestellt werden, dass das aufgebaute System der adiabaten Betriebsweise sehr nahekommt und ein Wärmeeintrag von außen sicher vermieden wird.

Adiabate Reaktoren werden nur selten für Laboruntersuchungen verwendet und in der Regel nicht direkt auf die Güte des adiabaten Systems geprüft. Klerk [118] und Marín et al. [119] diskutieren ein adiabates Bench-Scale-Reaktorsystem bei dem durch abschnittsweise Kompensationsheizung ein adiabates Verhalten nachgebildet werden kann. Sie führen an, dass aufbauend auf einer Dewar-Isolierung bereits gute Ergebnisse erhalten werden können, jedoch eine Kompensation des verbleibenden Wärmeverlustes unumgänglich ist. Lediglich Bos, van Beld und Westerterp [120] nutzten einen Glasdewar für die Acetylenhydrierung. Sie geben an, dass experimentell eine um 10% geringere Temperatur als theoretisch möglich vorlag. Dieser Wert stimmt gut mit dem, für das Versuchssystem ermittelten, Wert von 91 % überein. Westerterp [121] weist in einer späteren Veröffentlichung darauf hin, dass eine Kompensationsheizung die Gefahr des Wärmeeintrages birgt und dadurch das Temperaturprofil im Reaktor künstlich verändert wird.

Die wenigen Veröffentlichungen von adiabaten Testreaktoren unterstreichen die Besonderheit des verwendeten Versuchsaufbaus, lediglich eine größere Anzahl Modellierungen adiabater Systeme zur Nachbildung von Industriereaktoren ist bekannt [122] [123–125].

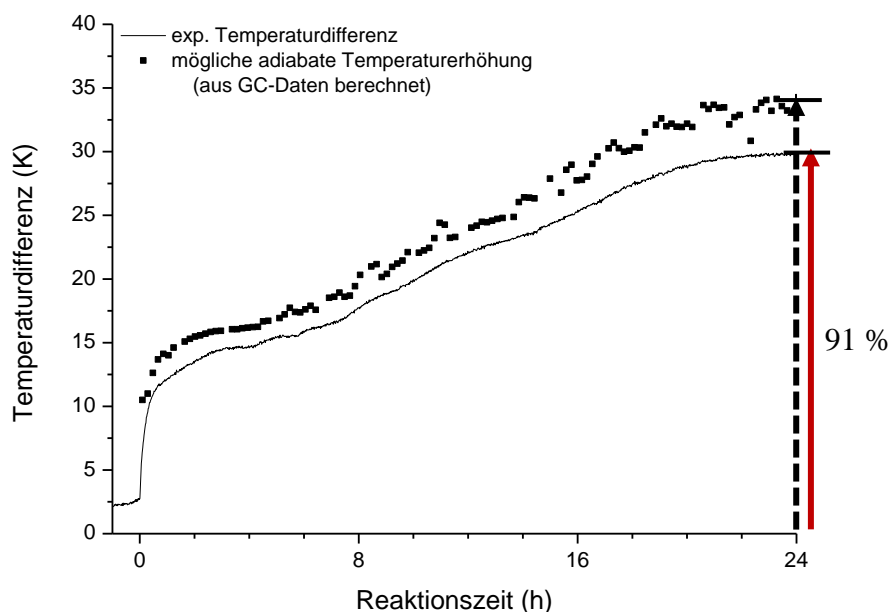


Abbildung 4-3: Vergleich der experimentell ermittelten Temperaturdifferenz und der theoretisch möglichen adiabaten Temperaturerhöhung (Standardkatalysator B unter langsamer Umsatzsteigerung und Reaktionsmasse ohne Ethen).

4.1.2 Selektivitäts-Umsatzkurven am adiabaten Reaktor

In der Literatur zur C2-Tail-End-Hydrierung wird hauptsächlich von Messungen unter isothermen Bedingungen berichtet [45]. Oft wird aufgrund der einfachen Durchführung bei einer Temperatur der Umsatz von Acetylen und die Selektivität zu Ethen für verschiedene Katalysatoren verglichen. Die Selektivitäts-Umsatzkurven, hier für einen adiabaten Fall, sind jedoch von fundamentaler Bedeutung für einen korrekten Vergleich, da Selektivitäten nur bei einem gleichen Umsatz sinnvoll verglichen werden können! Sie sind maßgeblich für die Bewertung eines Katalysators und liefern wichtige Erkenntnisse für die Kinetik einer Reaktion.

Im Folgenden werden Messdaten des Standardkatalysators B unter Standardtestbedingungen ohne Ethen gezeigt. Als erstes ist dazu der typische, umsatzabhängige Selektivitätsverlauf von Ethen in *Abbildung 4-4* dargestellt. Im Hinblick auf eine Industrieanwendung besitzt Ethen als gewünschtes Hauptprodukt die größte Relevanz. Dieses entsteht im vorliegenden Fall über einen weiten Umsatzbereich von 30 – 80 % mit einer konstanten Selektivität von etwa 85 %, bevor diese bei höheren Umsätzen von Acetylen, im Besonderen ab 95 % Umsatz, sinkt. Die Ursache dafür ist mit Blick auf den Selektivitätsverlauf des Nebenproduktes Ethan ersichtlich: Dieses wird nämlich im hohen Umsatzbereich exponentiell stärker gebildet (*Abbildung 4-5*). Ein Ähnliches Verhalten stellten Kuhn [45] und Hou [126] für einen isothermen Reaktor fest.

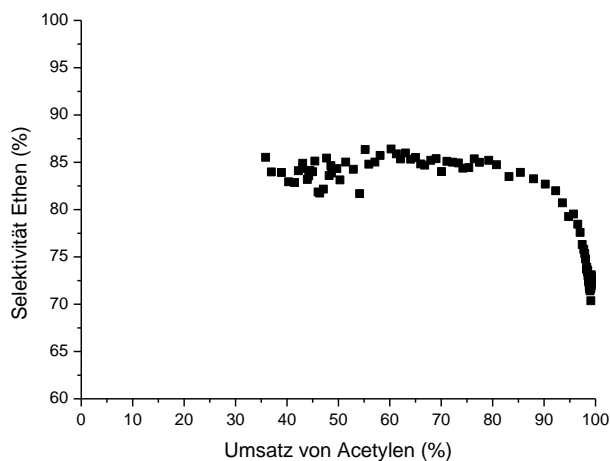


Abbildung 4-4: Selektivitäts-Umsatzkurve von Ethen (Standard B, Standardtestbedingungen ohne Ethen).

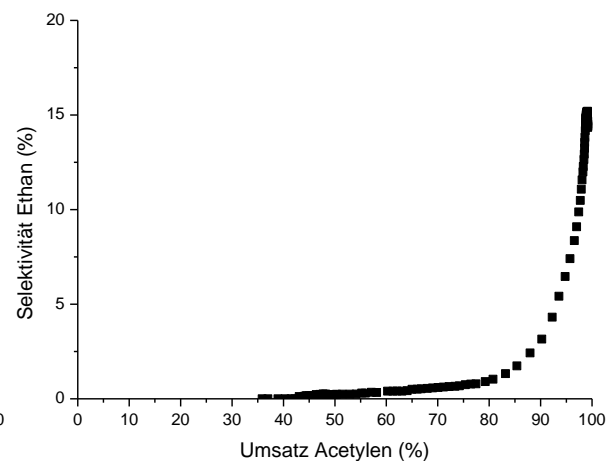


Abbildung 4-5: Selektivitäts-Umsatzkurve von Ethan (Standard B, Standardtestbedingungen ohne Ethen).

Im Hinblick auf die Adsorption werden durch einen sinkenden Acetylen-Gehalt weniger Adsorptionszentren blockiert und die konkurrierende Adsorption von Ethen mit Folgehydrierung zu Ethan kann verstärkt erfolgen. Das Ausmaß dieser Hydrierung ist neben dem Umsatz von Acetylen auch stark abhängig vom Wasserstoffgehalt, wie im *Abschnitt 4.1.4* genauer gezeigt wird.

Im niedrigen Umsatzbereich bis 80 % ist die Bildung von Ethan gering, die Selektivität beträgt im vorliegenden Fall weniger als 1 %. Es überwiegt hier die Adsorption und Reaktion von Acetylen zum Hauptprodukt Ethen und höhermolekularen Nebenprodukten (Summe C4 und C6).

Der typische Selektivitätsverlauf der Summenkomponenten C4 mit Butadien, 1-Buten, *trans*-Buten, *cis*-Buten und Butan ist in *Abbildung 4-6* demonstriert. Die aus den fünf einzelnen Selektivitäten resultierende Summe C4 sinkt dabei leicht von 7,5 % auf 6,5 %. Besonders auffällig ist die Selektivität zu Butadien, welche von 5 % auf 0 % stark sinkt. So kann bei einem vollen Acetylenumsatz kein Butadien am Rektorausgang registriert werden. Im Gegensatz zu Butadien weisen die Selektivitätskurven von 1-Buten, *trans*-Buten und *cis*-Buten einen ähnlichen leicht ansteigenden Trend auf. *Abbildung 4-6* lässt vermuten, dass alle Butene als Folgereaktion aus Butadien entstehen.

Analog zu anderen Untersuchungen [45, 127] an isothermen Reaktoren wird 1-Buten mit dem größten Anteil der Butene gebildet. Außerdem wird übereinstimmend ein leicht höherer Anteil an *trans*-Buten im Vergleich zu *cis*-Buten bestimmt, welcher vermutlich durch die höhere Bildungsenthalpie und sterisch ungünstigere Konfiguration der zwei Methyl-Gruppen auf der gleichen Seite für die *cis*-Konfiguration verursacht wird.

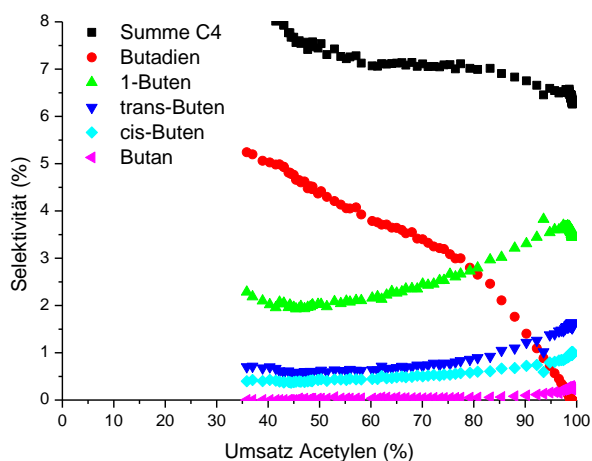


Abbildung 4-6: Selektivitäts-Umsatzkurven der Summenbestandteile von C4 (Standard B, Standardtestbedingungen ohne Ethen).

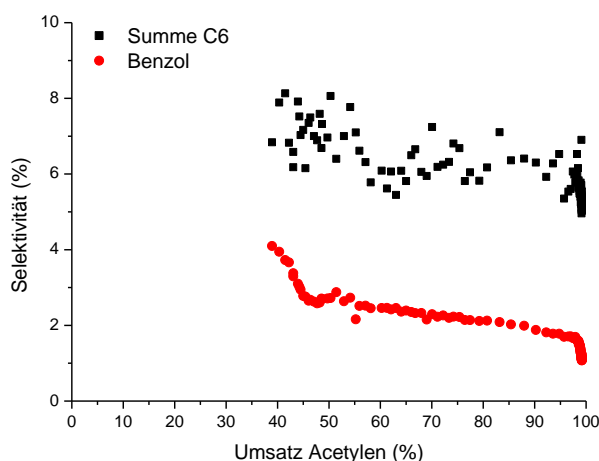


Abbildung 4-7: Selektivitäts-Umsatzkurven von Summe C6 und Benzol (Standard B, Standardtestbedingungen ohne Ethen).

Butan ist bis zu einem Acetylen-Umsatz von 90 % kaum vorhanden (< 0,1 %) und steigt erst danach auf 0,25 % an (vgl. *Abbildung 4-6*). Für viele Betrachtungen dieser Art von Katalysatoren kann die Butan-Bildung und damit verbunden der Verbrauch von Wasserstoff deshalb vernachlässigt werden. Lediglich bei unpromotierten Katalysatoren kann die Bildung von Butan aufgrund der dort erhöhten Nebenreaktionen [45, 59] von Bedeutung sein.

Abschließend sind die Selektivitäten von Benzol und der Summe C6 in *Abbildung 4-7* gezeigt. Für Bildung von Benzol aus drei Acetylenmolekülen ist dabei ein langsames Absinken der Selektivität von etwa 3,5 % auf 1,7 % erkennbar. Auffällig ist der Bereich über 97 % Umsatz, hier liegt ein Rückgang von 1,7 % auf 1 % der Selektivität zu Benzol vor. Die Ursache dafür gründet sich in der Adsorption des Acetylens. So steigt mit sinkendem Acetylengehalt im Gasstrom die Wahrscheinlichkeit dafür, dass neben einem Acetylenmolekül kein Zweites adsorbiert wird, wodurch kein Benzol gebildet werden kann.

Ähnlich dem Verlauf von Benzol fällt auch die Selektivitätskurve der Summe C6 von ca. 7 % auf 6 %, jedoch mit einer sehr hohen Schwankungsbreite. Diese wird durch die Integration mehrerer sehr intensitätsschwacher Peaks nah am Grundlinienrauschen der gaschromatographischen Untersuchung verursacht. Übereinstimmend mit den Untersuchungen von Kuhn [44] kann Benzol daher als Sondenmolekül für die C6-Komponenten dienen.

Bei Betrachtung der einzelnen C6-Komponenten abzüglich Benzol verbleibt ein fast konstanter Anteil von etwa 4 %. Wie anhand von *Abbildung 4-8* verdeutlicht, gibt es aber eine Verschiebung der Anteile einzelner Komponenten innerhalb der Summe C6 mit steigendem Umsatz an Acetylen. Die markierten Peaks von 1-Hexen (Peak 1) und 2-Hexen (Peak 2) steigen in ihrer Intensität stark an, während die Signalintensität von Peak 3 und Peak 4, welche gemäß Quervergleich mittels GC-MS Hexadiene darstellen, sinkt. Zurückzuführen ist dieses Phänomen auf die Hydrierung von Doppelbindungen der C6-Verbindungen, analog zum Verhalten von Butadien zu den Butenen.

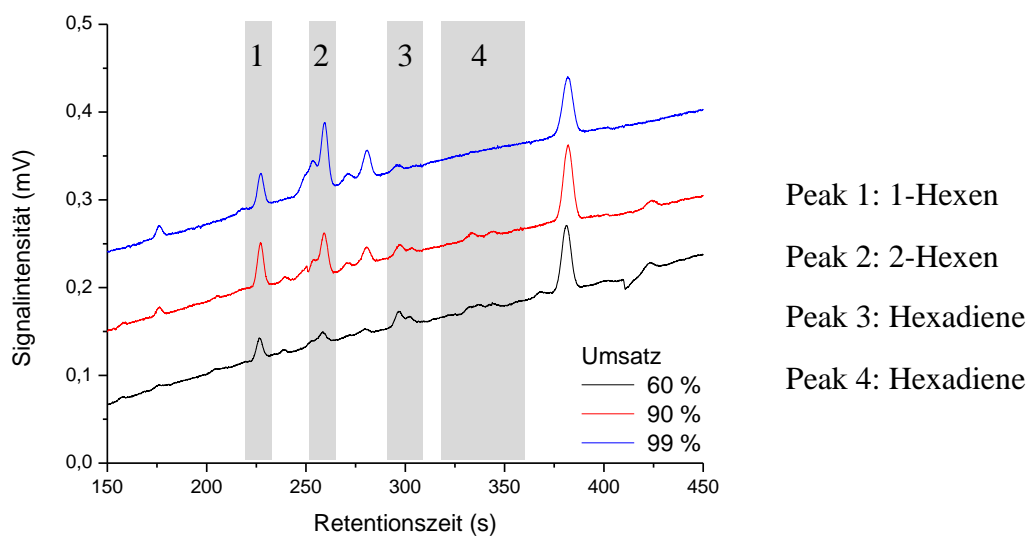


Abbildung 4-8: Vergleich der Summen C6 bei verschiedenen Umsätzen über die GC-Signale, (GC-Kanal 2, Standard B, Standardtestbedingungen ohne Ethen).

4.1.3 Einfluss von Ethen im Reaktorfeed

Die im vorherigen Abschnitt gezeigten Umsatz-Selektivitätskurven wurden für einen Standardkatalysator B mit einem Feedgas ohne Ethen bestimmt. Im Folgenden soll der Einfluss eines 10-fachen Überschusses an Ethen bezogen auf Acetylen genauer untersucht werden.

Aufgrund der Folgereaktion von Ethen zu Ethan wird eine verstärkte Bildung dieses Nebenproduktes bei Zusatz von Ethen in den Reaktorfeed erwartet. Die Messergebnisse der Ethan-Selektivität bestätigen dies (siehe *Abbildung 4-9*). So wird ohne Ethen im Feed bis 80 % Umsatz kaum Ethan gebildet, während mit Ethen im Feed die Ethan-Selektivität in diesem Bereich um etwa 2 % erhöht ist. Bei höheren Umsätzen wird die Bildung von Ethan weiter verstärkt, wodurch auch eine deutlich sinkende Selektivität des Hauptproduktes Ethen resultiert (siehe *Abbildung 4-10*).

Von McGown [128] und Gva [129] werden sog. E-Zentren vermutet, die die Adsorption und Hydrierung von Ethen zu Ethan auch in Gegenwart von Acetylen ermöglichen. Anhand der Messergebnisse kann dies bestätigt werden. Die Erhöhung des Ethan-Anteils durch die verstärkte Hydrierung von Ethen muss durch separate Zentren ermöglicht sein, da keine signifikante Veränderung der höheren Nebenprodukte erfolgt. An den Beispielen von Butadien und Benzol in *Abbildung 4-11* und *Abbildung 4-12* ist dies exemplarisch gezeigt.

Eine Prüfung kann ebenfalls durch die Modell-Rechnung (*Abschnitt 4.3.3*) mit zwei Reaktionszentren erfolgen.

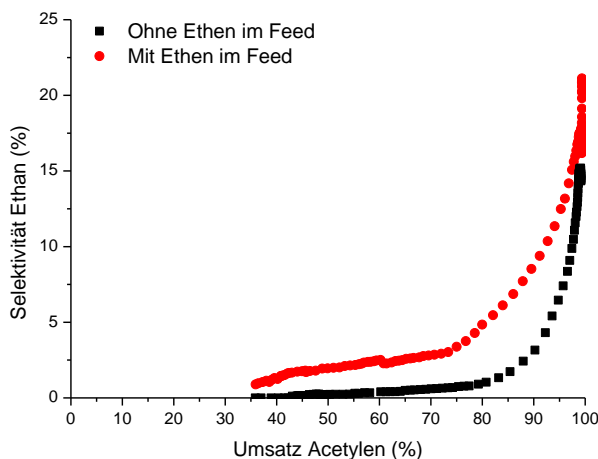


Abbildung 4-9: Selektivitäts-Umsatzkurve von Ethan (Standard B, Standardtestbedingungen).

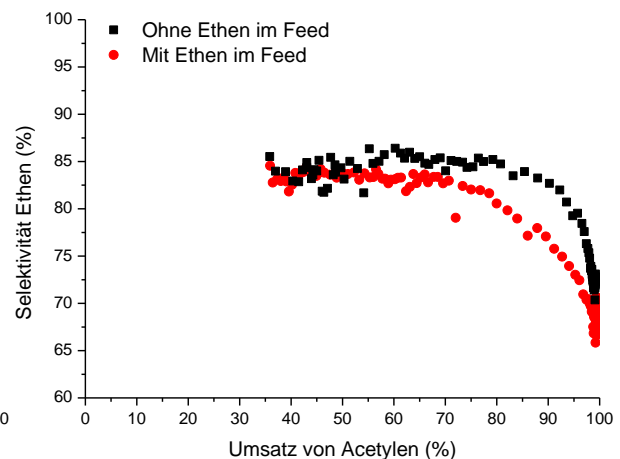


Abbildung 4-10: Selektivitäts-Umsatzkurve von Ethen (Standard B, Standardtestbedingungen).

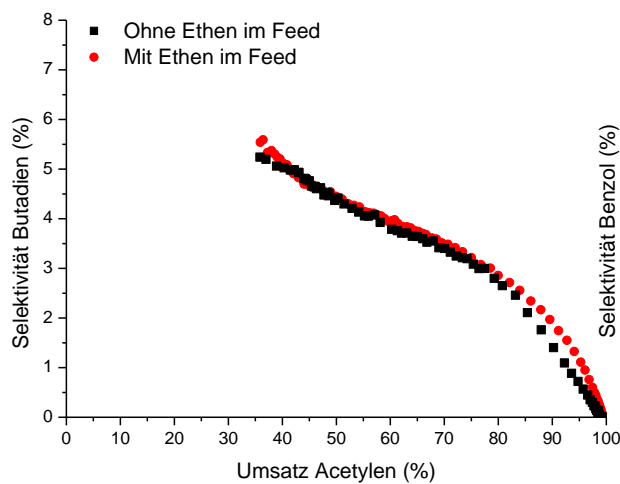


Abbildung 4-11: Selektivitäts-Umsatzkurve von Butadien (Standard B, Standardtestbedingungen).

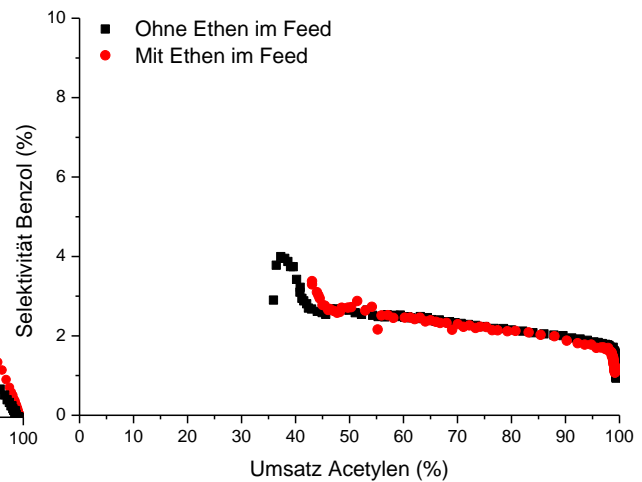


Abbildung 4-12: Selektivitäts-Umsatzkurve von Benzol (Standard B, Standardtestbedingungen).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der Zusatz von Ethen nur auf die Bildung von Ethan einen signifikanten Einfluss besitzt, während andere Nebenprodukte der Acetylenhydrierung lediglich indirekt beeinflusst werden können. Einerseits erfolgt eine Konkurrenz-Adsorption von Ethen, welche besonders im hohen Umsatzbereich bei geringen Acetylen-Gehalten beachtet werden muss. Andererseits ändert sich der Wasserstoff-Gehalt durch den erhöhten Verbrauch der Folgehydrierung zu Ethan. Der Einfluss des Wasserstoff-Acetylen-Verhältnisses soll deshalb im Folgenden betrachtet werden.

4.1.4 Wasserstoff-Acetylen-Verhältnisse mit und ohne Ethen im Feed

Während zuvor der Selektivitätsverlauf unterschiedlicher Produkte der Acetylenhydrierung über den vollen Umsatzbereich betrachtet wurde, erfolgt nun für unterschiedliche Wasserstoff-Acetylen-Verhältnisse ein Vergleich bei einem festen Umsatz von 70 % des Acetylens. Dieser ist ein üblicher Vergleichspunkt für die industriennahe Forschung zur Tail-End-Hydrierung [14, 127]. Jeweils 5 Standardtests mit und ohne Ethen wurden für den Vergleich durchgeführt, wobei der Acetylengehalt des Feed-Gases bei 0,6 % konstant blieb und nur der Gehalt an Wasserstoff variiert wurde. Ausgehend vom stöchiometrischen Verhältnis 1:1 wurde das Wasserstoffverhältnis schrittweise bis 1,5 erhöht sowie auch unterstöchiometrisch gewählt.

Zunächst soll anhand von *Abbildung 4-13* verdeutlicht werden, welche Reaktoreinlass-Temperaturen zum Erreichen des Umsatzes von 70 % notwendig sind. Es zeigt sich, dass bei unterstöchiometrischem Zusatz von Wasserstoff eine sehr hohe Eingangstemperatur vor dem Katalysatorbett benötigt wird. Mit höherem Wasserstoff-Verhältnis sinkt diese in Folge der steigenden Hydrieraktivität, so dass bei höheren Wasserstoff-Acetylen-Verhältnissen ein unterer Grenzwert der Reaktoreinlasstemperatur von 34 °C mit bzw. 39 °C ohne Ethen-Zusatz zu beobachten ist. Dabei steigt die Selektivität des Endproduktes Ethan auf 1 % ohne bzw. 4 % mit Ethen-Zusatz an. Dieses Verhalten wird in der Literatur qualitativ mit der Kinetik der Reaktion erklärt. Es kann angenommen werden, dass bei höheren Wasserstoffgehalten adsorbierte Acetylenmoleküle statistisch ausreichend mit Wasserstoff umgeben sind und eine Limitierung durch die Reaktion vorliegt. So wird häufig die Bildung einer Vinyl-Spezies als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angenommen [67, 76]. Bei einem kleinen Wasserstoff-Verhältnis ist die Diffusion bzw. der Spillover von Wasserstoff zum adsorbierten Acetylen und dessen Reaktion ebenfalls von Bedeutung. Die Hemmung der Reaktion durch Mangel an zur Verfügung stehendem Wasserstoff als Reaktionspartner kann jedoch durch die erhöhte Temperatur ausgeglichen werden, wobei neben der Reaktionsgeschwindigkeit auch die Oberflächendiffusion von Wasserstoff zum Reaktionszentrum beschleunigt wird.

Zu beachten ist außerdem, dass der Grenzwert der Eingangstemperatur auch von der Katalysatormasse abhängig ist. So ist für einen größeren Reaktor mit mehr Katalysator der identische Umsatz bei niedrigerer Temperatur erreichbar. Die ermittelte Grenztemperatur ist somit keine vom Reaktionssystem unabhängige Aktivierungstemperatur.

Neben dem Verlauf für verschiedene Wasserstoff-Verhältnisse zeigt *Abbildung 4-13* auch eine Unterscheidung zwischen den Tests ohne und mit Zusatz von 6 % Ethen. Dabei wird ohne Ethen im Feed grundsätzlich eine höhere Temperatur für den gleichen Umsatz benötigt. Dieser

Umstand lässt sich durch die Nebenreaktion der Ethanbildung erklären, welche zusätzliche Reaktionswärme liefert, wodurch eine geringere Aktivierung durch die Eingangstemperatur erfolgen muss.

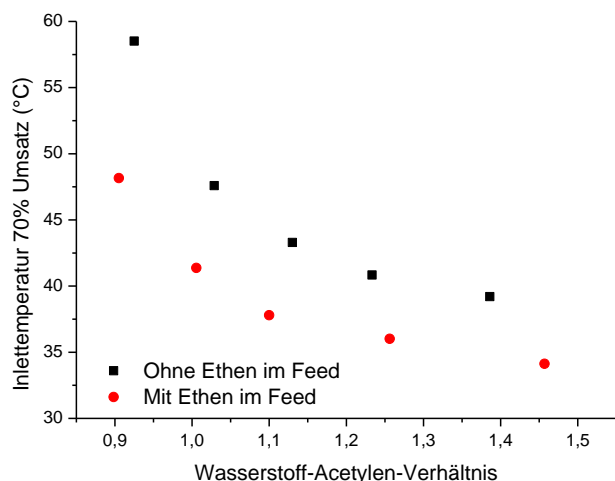


Abbildung 4-13: Reaktoreinlasstemperatur für verschiedene Wasserstoff-Verhältnisse bei 70 % Umsatz von Acetylen (Standardkatalysator B).

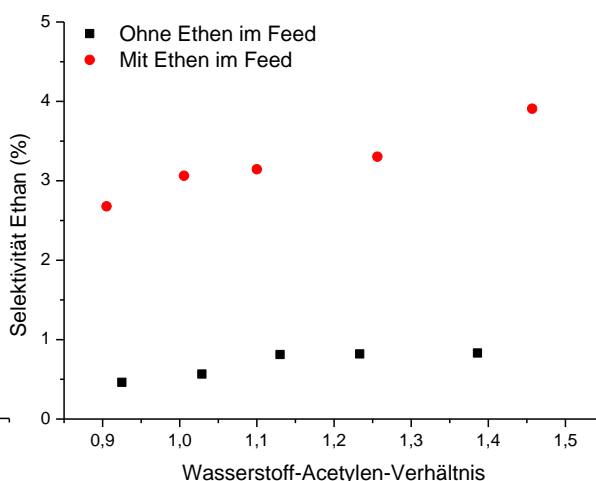


Abbildung 4-14: Selektivität Ethan für verschiedene Wasserstoff-Verhältnisse bei 70 % Umsatz von Acetylen (Standardkatalysator B).

Die Selektivität zu Ethan (vgl. *Abbildung 4-14*) steigt mit höherem Wasserstoff-Gehalt kontinuierlich an. Ohne Ethen im Feed ist die Bildung von Ethan dabei sehr gering (0,5 – 0,9 %), während mit Ethen im Feed 2,5 zu 4,0 % Selektivität zu Ethan festgestellt werden. Dieses Ergebnis bestätigt, dass Ethan durch Hydrierung von Ethen entsteht. Die Ethanbildung ist somit vom Ethen- und Wasserstoff-Gehalt im Gasstrom abhängig.

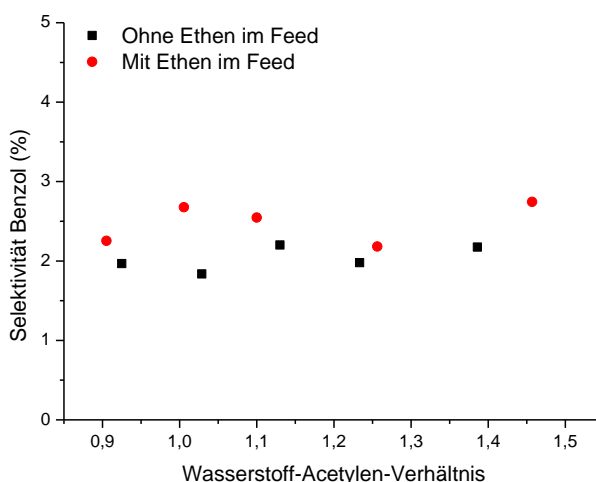
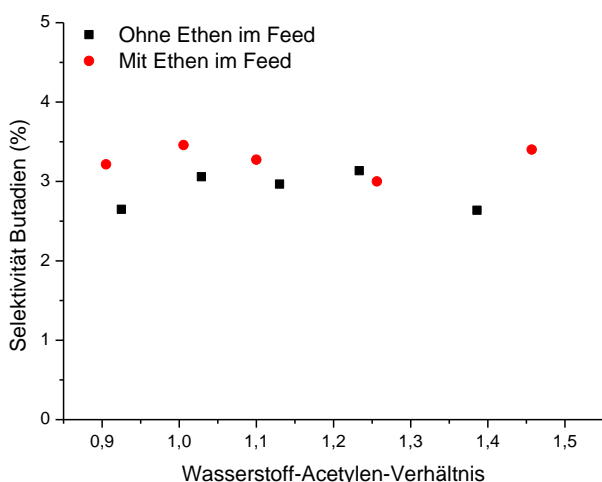


Abbildung 4-15: Selektivitäten für verschiedene Wasserstoff-Verhältnisse bei 70 % Umsatz von Acetylen, Links: Butadien, Rechts: Benzol (Standardkatalysator B).

Die Selektivitäten der C4-Nebenprodukte, beispielsweise Butadien, sowie der Bildung von Benzol sind bei einem Umsatz von 70 % nicht signifikant vom Wasserstoff-Verhältnis oder dem Vorhandensein von Ethen im Feed abhängig, wie die Graphen von *Abbildung 4-15* zeigen. Wie zuvor festgestellt, wird deren Selektivität stark vom Acetylen-Umsatz und damit vom

Acetylengehalt determiniert. Die geringe Korrelation mit Wasserstoff begründet sich vermutlich darauf, dass Wasserstoff beim moderaten Acetylen-Umsatz von 70 %, selbst bei einem leicht unterstöchiometrischen Zusatz, noch ausreichend vorhanden ist. Außerdem wurden die Untersuchungen drucklos durchgeführt. Bei einem Überdruck von 20 – 30 bar ist ein größerer Einfluss auf die Reaktion mit Volumenverkleinerung zu erwarten. In dem kinetischen Modell muss Wasserstoff als Reaktionspartner zwingend berücksichtigt werden, da er die Aktivität stark beeinflusst, wie anhand der Eingangstemperatur gezeigt wurde.

Abschließend wird die Summe der C6-Nebenprodukte (*Abbildung 4-16*) eingehender betrachtet. Für den Test ohne Ethen kann diese Summe nicht verwendet werden, da, wie bereits erläutert, ein hohes Signalrauschen zu stark schwankenden Ergebnissen ohne Aussagekraft führte.

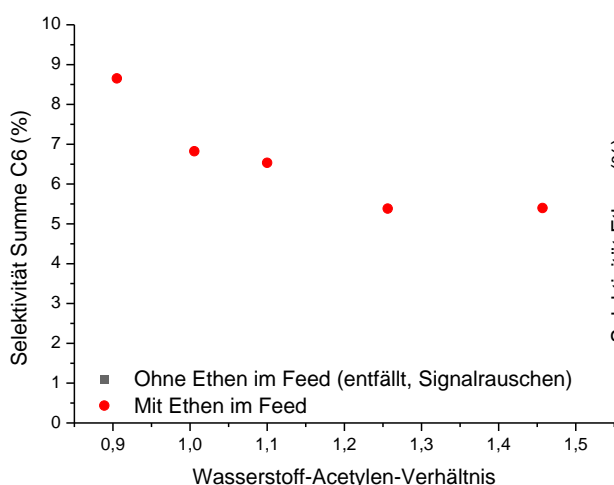


Abbildung 4-16: Selektivität Summe C6 für verschiedene Wasserstoff-Verhältnisse bei 70 % Umsatz von Acetylen (Standardkatalysator B).

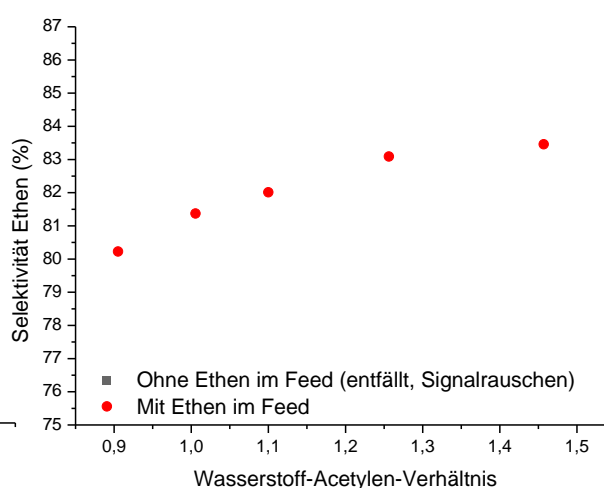


Abbildung 4-17: Selektivität Ethen für verschiedene Wasserstoff-Verhältnisse bei 70 % Umsatz von Acetylen (Standardkatalysator B).

Mit Ethen im Feed ist die Bildung der C6-Nebenprodukte, wie in *Abbildung 4-16* zu sehen, stark vom Wasserstoff bestimmt. So liegt bei kleinen Wasserstoff-Verhältnissen eine hohe Selektivität von etwa 9 % vor, welche mit höherem Wasserstoff-Acetylen-Verhältnis auf einen Grenzwert von etwa 5 % fällt. Somit wird, wie in einigen Literaturstellen [14, 95, 97] berichtet, die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe durch einen Mangel an zur Verfügung stehendem Wasserstoff begünstigt. Im Gegenzug führt ein Wasserstoffüberschuss zur Hydrierung mit Kettenabbruch, wodurch das Kettenwachstum zu C6-Verbindungen und höheren Kohlenwasserstoffen unterdrückt wird. Die Selektivität des Hauptproduktes Ethen (siehe *Abbildung 4-17*) wird maßgeblich durch die Verluste zu den Nebenprodukten der Summe C6 bestimmt. So wird bei geringen Wasserstoff-Acetylen-Verhältnissen weniger Ethen als Produkt erhalten.

Für den Umsatz von 70 % Acetylen lässt sich zusammenfassend sagen, dass Ethan, Ethen und die Summe C6 stark vom Wasserstoff-Gehalt beeinflusst werden. Der Zusatz von Ethen zum Reaktorfeed wirkt sich dagegen nur auf die Ethan-Bildung signifikant aus, wobei die Unterschiede mit höherem Wasserstoff-Acetylen-Verhältnis größer sind. Der festgestellte Zusammenhang kann durch isotherme Untersuchungen [97, 127] in vollem Umfang bestätigt werden.

Aus den Umsatzkurven offenbarte sich, dass der Acetylen-Gehalt für alle Reaktionen einen großen Einfluss besitzt. Im Folgenden wird deshalb ein zusätzlicher Vergleich bei einer hohen, konstanten Reaktoreingangstemperatur von 50 °C genutzt. Der erreichte Umsatz ist in *Abbildung 4-18* gezeigt. Dabei wird die stark unterschiedliche Reaktivität des Systems abhängig vom Wasserstoff deutlich. Bei einem unterstöchiometrischen Verhältnis werden lediglich 50 – 70 % Umsatz erreicht, während mit großen Überschuss an Wasserstoff ein Umsatz größer als 99 % erzielt wird.

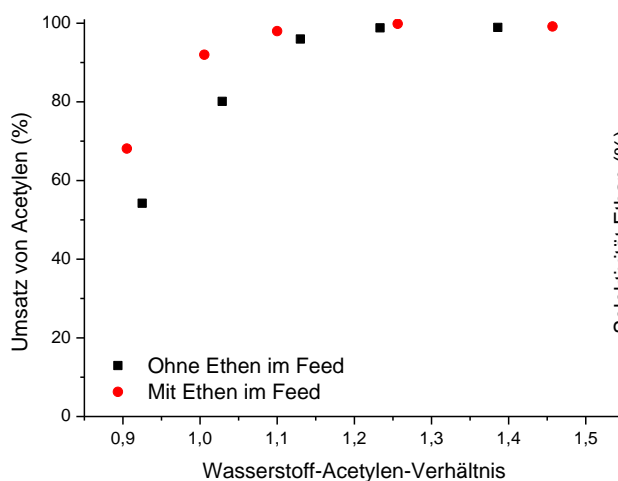


Abbildung 4-18: Umsatz von Acetylen für verschiedene Wasserstoff-Verhältnisse im hohen Temperaturplateau (Standardkatalysator B).

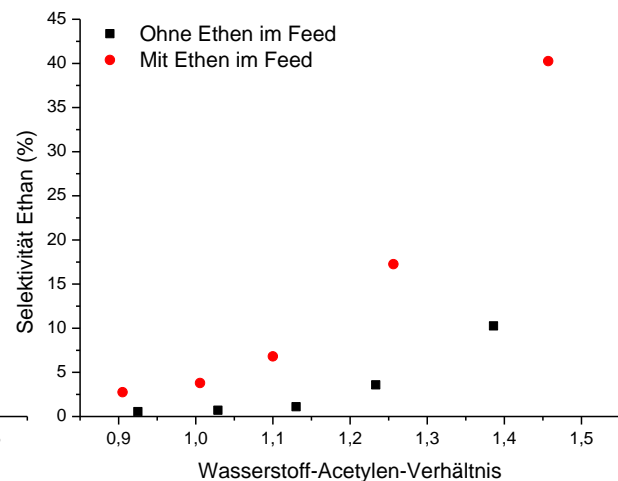


Abbildung 4-19: Selektivität für verschiedene Wasserstoff-Verhältnisse im hohen Temperaturplateau (Standardkatalysator B).

Anhand der Selektivität zu Ethan (*Abbildung 4-19*) und unter Berücksichtigung der Selektivitäts-Umsatzkurven kann erneut festgestellt werden, dass beim vollständigen Umsatz von Acetylen überschüssiger Wasserstoff nahezu vollständig für die Hydrierung von Ethen verwendet wird. Es zeigt sich, dass unabhängig, ob Ethen aus Acetylen gebildet wurde oder bereits im Feed vorhanden war, es bis zum Aufbrauchen von Wasserstoff hydriert wird, sofern nur noch Spuren von Acetylen vorhanden sind (Umsatz > 99 %) und noch ausreichend Katalysatorbett zur Verfügung steht. Weiterer Wasserstoff-Zusatz bei bereits erfolgter

Acetylenhydrierung würde daher lediglich zum Verlust an Ethen führen. Für die Versuchsreihe ohne Ethen im Feed wird insgesamt eine geringere Selektivität zum Folgeprodukt Ethan erzielt, da das Zwischenprodukt Ethen erst gebildet werden muss und so nicht ausreichend zu Verfügung steht.

Für die Messreihe mit Ethen im Feed soll final eine Betrachtung des Temperaturprofils entlang des Katalysatorbettes bei 70 % Acetylen-Umsatz erfolgen (siehe *Abbildung 4-20*). Auffällig ist ein unterschiedlich hoher Temperaturanstieg am Beginn des Katalysatorbettes, welcher für kleine Wasserstoff-Verhältnisse (0,9 und 1,0) höher ausfällt. Für die hohen Wasserstoff-Gehalte zeigt sich dagegen ein flacherer Anstieg der Temperatur zum Ende des Katalysatorbettes. Vergleichend zu dem Temperaturprofil sollte die unterschiedliche Reaktoreingangstemperatur (vgl. *Abbildung 4-13*) berücksichtigt werden.

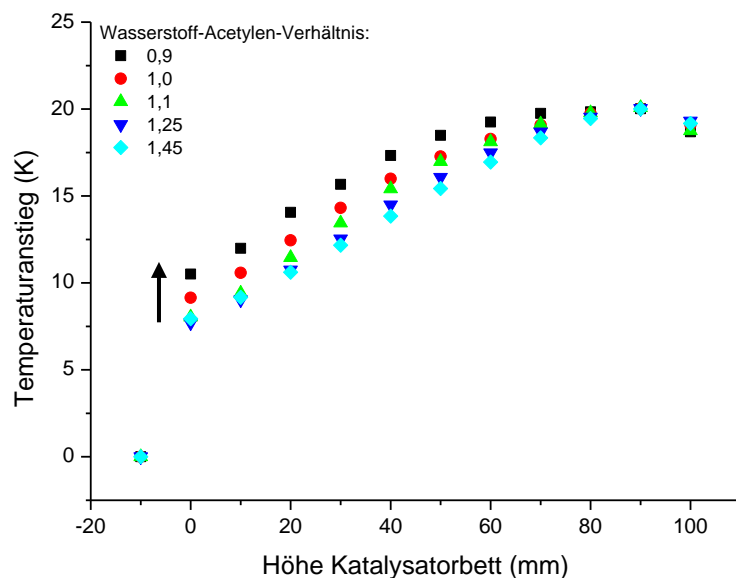


Abbildung 4-20: Temperaturprofil entlang des Katalysatorbettes für verschiedene Wasserstoff-Verhältnisse bei 70 % Umsatz von Acetylen (Standardkatalysator B, Standardtest mit Ethen, Normalisierte Darstellung mit Abzug der Reaktoreinlasstemperatur).

Es lässt sich feststellen, dass für die kleineren Wasserstoff-Acetylen-Verhältnisse die Reaktionszone weiter zum Beginn des Katalysatorbettes verschoben ist. Mit einer hohen Reaktoreinlasstemperatur von 48 °C wird dabei ein großer Teil des Zielumsatzes von 70 % am Beginn des Katalysatorbettes erreicht. Dieser Teilumsatz resultiert in einer größeren Freisetzung von Reaktionswärme, wodurch letztlich ein größerer Temperaturanstieg beobachtet werden kann. Ab der Hälfte des Katalysatorbettes ist ein Großteil des Wasserstoffes und Acetylens aufgebraucht, die Reaktion wird so verlangsamt und ein geringer Zuwachs an Temperatur resultiert.

Bei höheren Anteilen von Wasserstoff wird mit einer niedrigen Reaktoreinlasstemperatur von 34 °C weniger Acetylen im ersten Drittel des Katalysatorbettes umgesetzt. Entsprechend wird ein geringerer Temperaturanstieg registriert. Da deutlich mehr Wasserstoff im Eduktgemisch vorhanden ist, tritt eine weniger starke Verlangsamung zum Ende des Katalysatorbettes auf. Letztlich erreichen alle Tests den Ziel-Umsatz von 70 % bezogen auf Acetylen. Beim gleichen Umsatz wird dabei der gleiche Temperaturanstieg von etwa 20 K erhalten.

Für die unterschiedlichen Wasserstoff-Acetylen-Verhältnisse kann zusammenfassend festgestellt werden, dass der Wasserstoff-Gehalt im Eduktgas ein Parameter von fundamentaler Bedeutung ist. Er beeinflusst einerseits die Reaktivität eines Gasgemisches für die C2-Tail-End-Hydrierung und andererseits die Selektivität der Nebenreaktionen. Es wurde festgestellt, dass vor allem bei hohen Umsätzen an Acetylen mit viel verfügbarem Wasserstoff und Ethen im Feed, die Hydrierung zu Ethan sehr dominant ist. Dies führt zu einem starken Verlust des gewünschten Produktes Ethen. Die sehr hohe Ethan-Bildung bei im Überschuss zur Verfügung stehendem Wasserstoff wird in identischer Weise in isothermen Experimenten beobachtet [82, 127]. Durch die Untersuchung von Selektivitäts-Umsatzkurven und einem separaten Vergleich des Wasserstoff-Einflusses bei 70 % Umsatz kann im Rahmen dieser Abhandlung festgestellt werden, dass vor allem das Fehlen von Acetylen bei hohen Umsätzen die Ethan-Bildung begünstigt.

Auf Basis der Messergebnisse kann zusammenfassend festgestellt werden, dass ein optimales Wasserstoff-Acetylen-Verhältnis für eine hohe Ethen-Selektivität im Bereich 1,1 – 1,2 liegt. In diesem Bereich liegt eine hohe Hydrieraktivität vor und die Bildung von C6-Nebenprodukten ist bei moderaten Acetylen-Umsätzen deutlich geringer im Vergleich zu sehr niedrigen Wasserstoff-Acetylen-Verhältnissen. Die dabei festgestellte Verminderung der Grünöl-Bildung sollte sich ebenfalls positiv auf die Katalysatorstandzeit auswirken, wie andere Untersuchungen [44, 130] gezeigt haben.

Für Acetylen-Umsätze über 99 % bietet ein Wasserstoff-Acetylen-Verhältnis von 1,1 – 1,2 gleichfalls Vorteile, da nur eine begrenzte Menge an Wasserstoff, nach dem Acetylen aufgebraucht wurde, für die Hydrierung von Ethen verwendet wird. Ein höheres Wasserstoff-Verhältnis ist nur sinnvoll, um ggfs. verbleibende Spuren von Acetylen zu entfernen. Im *Abschnitt 4.3.2* der Nachbildung einer Hydrieranlage wird darauf näher eingegangen.

Im Hinblick auf die komplexe Kinetik der selektiven C2-Tail-End-Hydrierung werden die Erkenntnisse zum Einfluss von Wasserstoff und Ethen in die Modellierung im *Abschnitt 4.3.1* einbezogen.

4.2 Möglichkeiten die Leistung eines Reaktors zu beeinflussen

Im ersten Ergebniskomplex wurden der Versuchsreaktor und grundlegende Erkenntnisse der C2-Tail-End-Hydrierung vorgestellt, wobei auch isotherme Feststellungen aus der Literatur vertieft und unter adiabaten Bedingungen geprüft wurden. Im folgenden Teil werden verschiedene Überlegungen zur Verbesserung der Leistung bzw. Performanz eines Hydrierreaktors vorgestellt. Ein großer Vorteil wäre dabei die signifikante Steigerung der Selektivität zum Hauptprodukt Ethen, verbunden mit geringeren Verlusten durch Nebenprodukte. Im Besonderen ist ein höherer Zuwachs an Ethen über die gesamte Katalysatorstandzeit gewünscht.

Eine längere Katalysatorstandzeit ist durch die Minimierung der Grünölbildung begünstigt. Sie bewirkt vor allem durch eine geringere Häufigkeit von Regenerationen der Katalysatorbetten eine Verbesserung. Der Umschaltvorgang zwischen zwei Reaktoren besitzt nämlich immer das Risiko eines Acetylendurchbruchs ins Produktgas, welcher unter allen Umständen zu vermeiden ist.

Letztlich kann auch eine erhöhte Aktivität bei annähernd gleichem Selektivitätsverhalten einen Vorteil erzielen. Bei einer bestehenden Großanlage würde das Limit von Acetylen im Produktgas (< 1 ppm) bei geringerer Temperatur erreicht werden oder mit geringer Katalysatormenge.

4.2.1 Katalysatoren mit verschiedenen Palladium-Silber-Verhältnissen

Eine gängige Methode, um die Reaktivität und Selektivität von Palladium-Hydrierkatalysatoren zu modifizieren, ist ein Zusatz von Silber. Wie zuvor berichtet sind in der Literatur in erster Linie isotherme Labordaten verfügbar, welche die Nebenprodukte oft nur unvollständig erfassen. Eine Testung unter industrienahen, adiabaten Bedingungen wird hier zum ersten Mal sehr detailliert veröffentlicht. Von besonderem Interesse sind unterschiedliche Palladium-Silber-Stoffmengenverhältnisse für die später folgende Schichtung unterschiedlicher Katalysatoren in einem Katalysatorbett.

Für die Testung wurden vier Katalysatorvarianten des Grundtyps B genutzt, wobei die Palladium-Menge konstant gehalten wurde und das Palladium-Silber-Stoffmengenverhältnis von 1:0,75 bis 1:2 variiert wurde. Alle folgenden Ergebnisse beziehen sich auf Versuche unter Standardtestbedingungen ohne Ethen im Feed.

Zu Beginn wird die Reaktoreinlasstemperatur, die benötigt wird, um einen Acetylen-Umsatz von 70 % zu erreichen, verglichen. Mit steigendem Silberanteil des Katalysators steigt diese dabei von 34 °C auf etwa 44 °C an (*Abbildung 4-21*). Somit wird eine sinkende Aktivität mit höherem Silber-Gehalt gefunden, wie sie auf Basis der isothermen Labordaten [39, 45] bereits beobachtet wurde.

Bei Prüfung der Temperaturen entlang des Katalysatorbettes offenbaren sich nur geringe Abweichungen der vier Profile (*Abbildung 4-22*), wenn die Reaktoreingangstemperatur zuvor abgezogen wurde. Im Gegensatz zu den Beobachtungen bei unterschiedlichen Wasserstoff-Verhältnissen, wird hier die gleiche Zusammensetzung des Reaktionsgases genutzt und somit eine identische Freisetzung von Reaktionswärme mit fortschreitender Katalysatorbettlänge unabhängig vom jeweiligen Palladium-Silber-Verhältnis erzielt. Ein höherer Silber-Zusatz senkt lediglich die Aktivität des Katalysators, was durch eine erhöhte Eintrittstemperatur ausgeglichen wird.

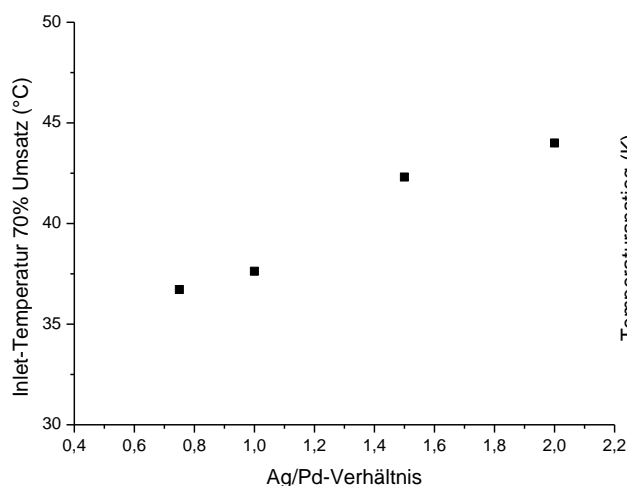


Abbildung 4-21: Reaktoreinlasstemperatur für verschiedene Ag/Pd-Verhältnisse bei 70 % Umsatz von Acetylen.

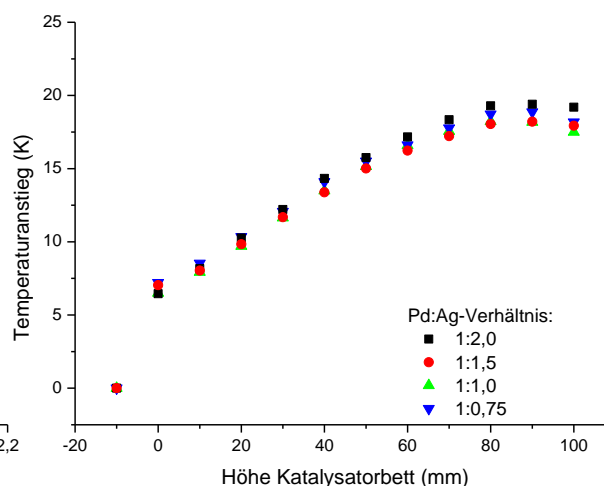


Abbildung 4-22: Temperaturprofil entlang des Katalysatorbettes für verschiedene Ag/Pd-Verhältnisse bei 70 % Umsatz von Acetylen (Normalisierte Darstellung mit Abzug der Reaktoreinlasstemperatur).

Eine deutliche Verschiebung in der Nutzung des Katalysatorbettes wird jedoch beim vollständigen Acetylen-Umsatz bei 50 °C Reaktoreinlasstemperatur beobachtet. Wie in *Abbildung 4-23* veranschaulicht, ist mit höherem Silber-Anteil der Anstieg der Temperatur am Beginn und entlang des Katalysatorbettes flacher.

Die Reaktionsfront, in der das Acetylen quasi vollständig umgesetzt wird, ist für die Palladium-Silber-Verhältnisse von 1:0,75 und 1:1 sehr kurz. So wird ein maximaler Temperaturanstieg von 35 °C bereits nach etwa einem Viertel des Katalysatorbettes registriert, danach kommt es zu keinem weiteren Temperaturanstieg, entsprechend keiner Hydrierreaktion. Im weiteren

Verlauf fällt die Temperatur sogar deutlich, da einerseits die Katalysatorpellets durch den Gasstrom noch nicht ausreichend aufgewärmt wurden und andererseits zusätzlich ein minimaler Wärmeverlust nach außen auftritt. Die Probe mit dem Silber-Palladium-Verhältnis von 1:2 benötigt im Vergleich etwa $\frac{2}{3}$ des Katalysatorbettes, um bei der identischen Reaktoreinlasstemperatur ebenfalls einen Umsatz von über 99 % zu erzielen.

Die Lage des Temperaturmaximums kann im Allgemeinen als Indikator für das Ende der reaktiven Zone und die Ausnutzung des Katalysatorbettes betrachtet werden. Bei der Interpretation von Temperaturprofilen sollten immer die Wärmeleitfähigkeit des Edelstahlhüllmantels der Thermoelemente, das langsame Aufheizen der Katalysatorpellets sowie die Nettowärmeströme über die Reaktorwand nach außen einbezogen werden.

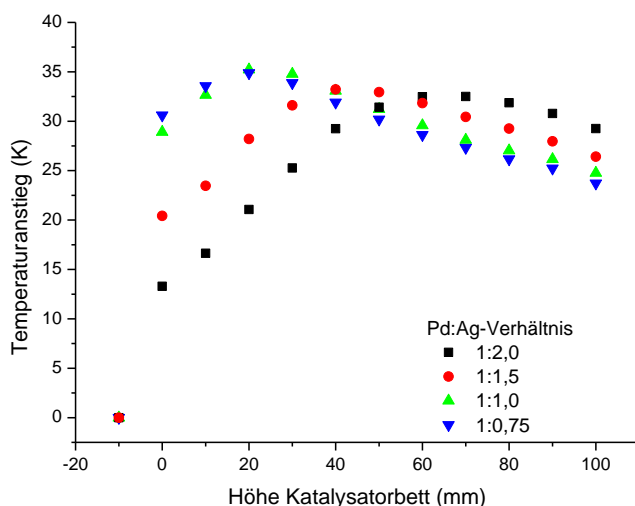


Abbildung 4-23: Temperaturprofil für verschiedene Ag/Pd-Verhältnisse bei 99 % Umsatz von Acetylen im hohen Temperaturplateau (Normalisierte Darstellung mit Abzug der Reaktoreinlasstemperatur).

Neben der Veränderung der Aktivität durch die Silber-Modifikation wird eine entgegengesetzte Veränderung der Selektivität erwartet. So sollte für ein Katalysatorsystem ein aktiverer Katalysator weniger selektiv sein.

In *Abbildung 4-24* ist die erzielte Selektivität zum Hauptprodukt Ethen bei 99 % Umsatz von Acetylen dargestellt. Mit höherem Silber-Gehalt steigt diese von 78,5 % auf 84,5 % an, wodurch die Annahme der gesteigerten Selektivität bei niedrigerer Aktivität bestätigt wird. Die hauptsächlichsten Verluste an Ethen bei diesem Umsatz werden durch die Bildung von Ethan (*Abbildung 4-25*) verursacht. So sinkt die Selektivität dort entgegengesetzt zu der von Ethen von 10,8 % auf 2,3 %. Das beobachtete Aktivitäts-Selektivitäts-Verhalten wird durch isotherme Messdaten [39, 45] bestätigt. Die adiabaten Untersuchungen fügen sich somit in die Erkenntnis

ein, dass Silber für die Modifikation von Palladium-Katalysatoren geeignet ist und zur Verbesserung der Ethen-Selektivität führt.

Für den Vergleichsumsatz von 70 % sind die Selektivitätsunterschiede geringer, auf diese wird im nächsten Abschnitt der gestapelten Katalysatorbetten mit und ohne Ethen im Feed noch näher eingegangen.

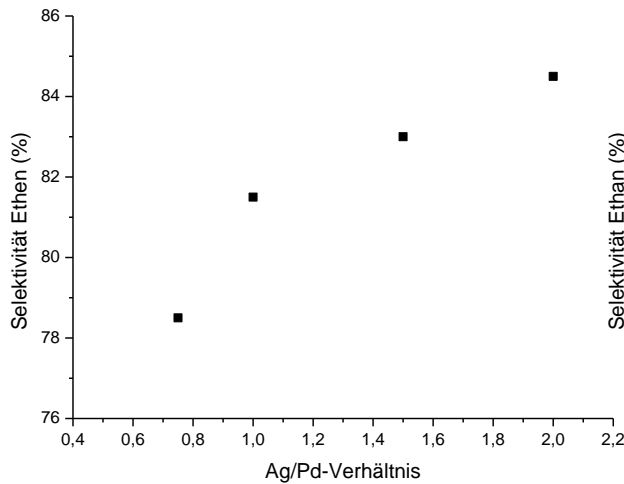


Abbildung 4-24: Selektivität zu Ethen für verschiedene Ag/Pd-Verhältnisse bei 99 % Umsatz von Acetylen.

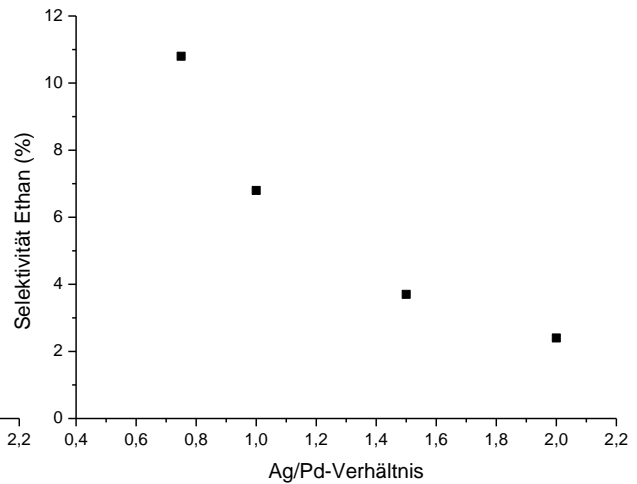


Abbildung 4-25: Selektivität zum Nebenprodukt Ethan für verschiedene Ag/Pd-Verhältnisse bei 99 % Umsatz von Acetylen.

4.2.2 Gestapelte Katalysatorbetten

Im vorangegangenen Abschnitt wurden die Grundkatalysatoren mit verschiedenen Palladium-Silber-Verhältnissen einzeln untersucht. Im Folgenden wird auf die Vorteile einer Schichtung von Katalysatoren unterschiedlicher Selektivität in einem Katalysatorbett eingegangen. Für die Untersuchungen, jeweils unter Standardtestbedingungen, wurde der aktivere Katalysator B_{1,0} (mit Ag/Pd = 1,0) und der selektivere Katalysator B_{2,0} (mit Ag/Pd = 2,0) verwendet.

Zunächst werden vier Untersuchungen mit Ethen im Feed nah an Industriebedingungen vorgestellt, gefolgt von einer detaillierteren Testserie ohne Ethen im Feed.

4.2.2.1 Mit Ethen im Feed

Vergleich bei 70 % Acetylen-Umsatz im Reaktor

Wie in *Abbildung 4-26* veranschaulicht, wurde die Selektivität zu Ethen für einen aktiven und selektiven Katalysator sowie deren Schichtung im Verhältnis 1 : 1 verglichen. Die Schichtung wurde dabei einmal mit dem selektiven Katalysator am Beginn des Reaktorbettes gefolgt von aktivem Material erstellt, sowie entgegengesetzt. Die gleichteilige Mischung ist bezogen auf den Volumenunterschied der Extremfall der Mischung und wurde deshalb für den Vergleich gewählt.

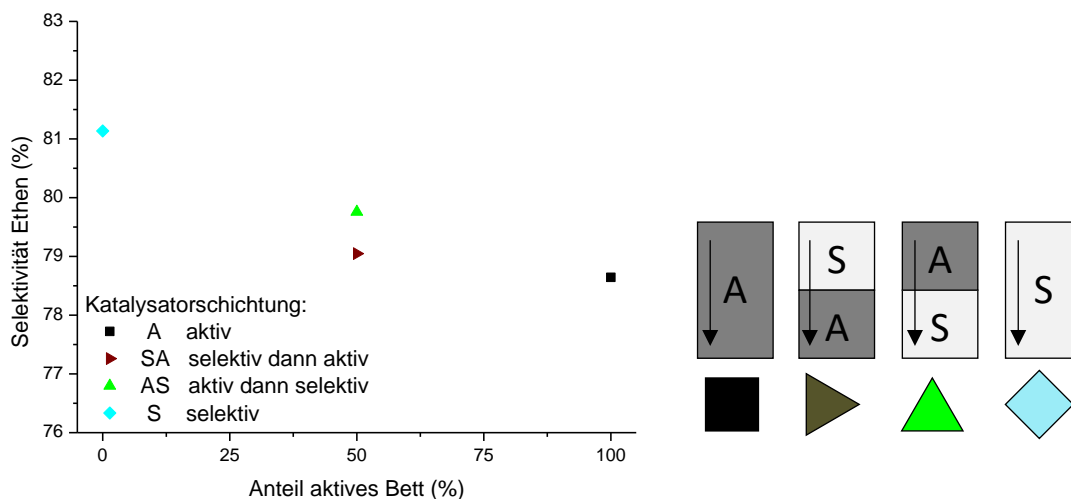


Abbildung 4-26: Selektivität zu Ethen für 70 % Umsatz für verschiedene Anteile an aktivem Katalysator, Symbolisierte Anordnung der Schichtung von aktiven (A) und selektiven (S) Katalysator.

Die Selektivität zu Ethen bei einem Umsatz von 70 % ist für den Katalysator B_{2,0}, welcher im Vortest als selektiver klassifiziert wurde, mit 81 % erwartungsgemäß am höchsten. Mit einem höheren Anteil an aktiveren, aber weniger selektiven Katalysator B_{1,0} sinkt die Ethen-Selektivität auf 78,6 %. Für die untersuchte 1:1 Schichtung wird eine Aufspaltung erhalten. So wird mit einem aktiven Katalysator am Beginn des Katalysatorbettes (Fall AS) eine höhere Selektivität (79,8 %) erzielt als für die invertierte Schichtung (Fall SA) mit 79,0 % Selektivität

zu Ethen. Die Testreihe zeigt somit, dass die Reihenfolge von selektivem und aktivem Katalysator in einem geschichteten Katalysatorbett eine Rolle spielt.

Die Nebenprodukt-Selektivitäten sind in *Abbildung 4-27* und *Abbildung 4-28* dargestellt. Beim Teilumsatz von 70 % wird Ethen mit 4 % Selektivität gebildet und spielt nur eine untergeordnete Rolle. Erst bei höheren Umsätzen ist eine größere Bedeutung der Ethen-Bildung zu erwarten, wie die Selektivitäts-Umsatzkurven (*Abschnitt 4.1.2*) gezeigt haben.

Die Selektivitäten der Summe C4 und Summe C6 sind beim rein aktiven Katalysatorbett am höchsten und sinken für die anderen Tests im selben Maße, wie die zuvor erläuterten Ethen-Selektivitäten. Durch die gesteigerte Bildung von hochmolekularen Nebenprodukten und Grünölen ist für das rein aktive Katalysatorbett (Fall A) eine geringere Katalysatorstandzeit zu vermuten, wie es unter anderem von Pachulski et al. [17] nachgewiesen wurde. Hervorzuheben ist die um etwa 1 % gesenkte Selektivität zu Benzol für Katalysatorschichtungen mit Anteilen von selektivem Katalysator.

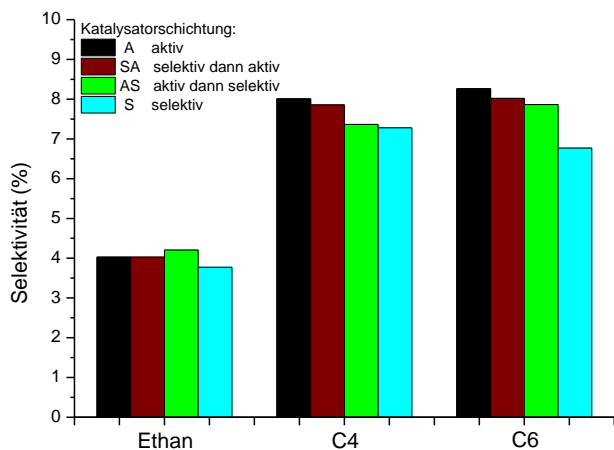


Abbildung 4-27: Selektivitäten von Ethen und den Summen C4 und C6 für unterschiedliche Katalysatorschichtungen bei 70 % Umsatz von Acetylen (Standardtestverfahren mit Ethen).

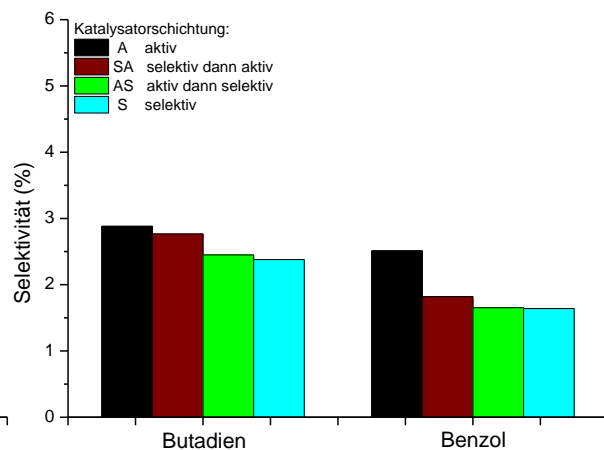


Abbildung 4-28: Selektivitäten von Butadien und Benzol für unterschiedliche Katalysatorschichtungen bei 70 % Umsatz von Acetylen (Standardtestverfahren mit Ethen).

Für ein genaueres Verständnis, warum eine Aufspaltung der Selektivitäten erfolgt und welchen Anteil die einzelnen Katalysatorschichten besitzen, ist eine Betrachtung des Temperaturprofils sinnvoll (*Abbildung 4-29*). Analog zum Vortest der einzelnen Katalysatoren, zeigen die Grundkatalysatoren („aktiv“ B_{1,0} und „selektiv“ B_{2,0}) ein identisches Temperaturprofil, jedoch bei unterschiedlichen Reaktoreinlasstemperaturen von 36,7 °C und 42,4 °C.

Die zwei geschichteten Katalysatorbetten weisen ein deutlich abweichendes Verhalten auf. Die Grenze der einzelnen Katalysatorschichten bei 50 mm Betthöhe separiert sehr deutlich zwei Bereiche mit unterschiedlichen Anstiegen der Temperatur.

Für die Schichtung „aktiv gefolgt von selektiv“ (Fall AS) wird im ersten Bereich mit aktivem Katalysator ein hoher Temperatursprung und ein steiler Temperaturanstieg beobachtet. Im zweiten Teil des selektiven Katalysators erfolgt nur noch eine geringe Steigerung. Durch die Abhängigkeit von Temperatur als Messgröße und umsatzabhängiger Reaktionswärme kann angenommen werden, dass das aktive Bett den Hauptanteil des Umsatzes von 70 % bewirkt. So werden etwa 95 % des gesamten Temperaturanstiegs in der ersten Betthälfte erzielt. Das folgende zweite und selektivere Katalysatorbett steuert nur einen geringen Umsatz bei, jedoch treten dabei wenig Nebenreaktionen auf.

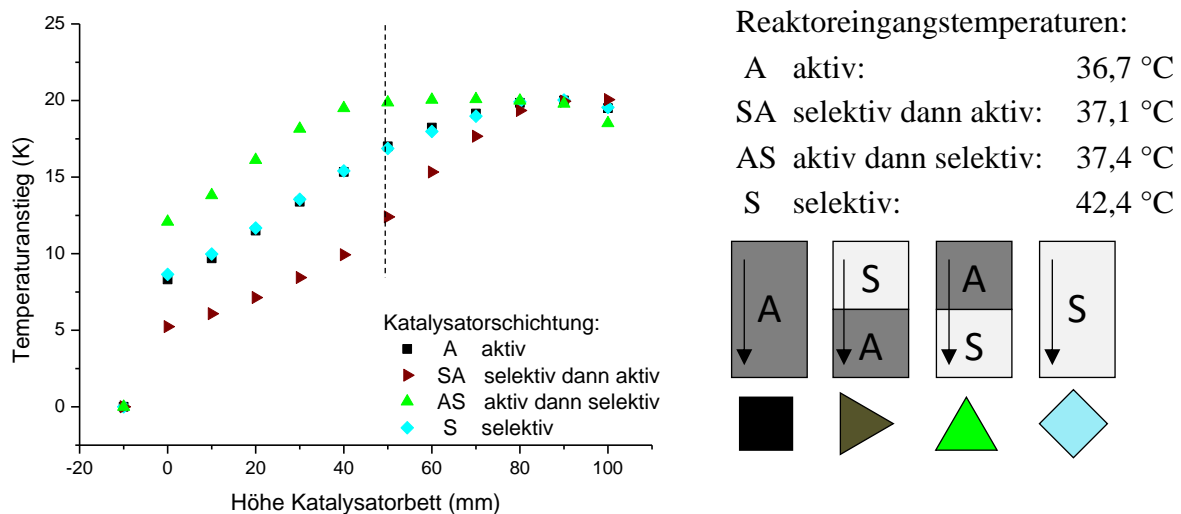


Abbildung 4-29: Temperaturprofil für verschiedene Katalysatorschichtungen bei 70 % Umsatz von Acetylen (Standardtestbedingungen mit Ethen, Normalisierte Darstellung mit Abzug der Reaktoreinlasstemperatur).

Ein separater Vergleichstest mit lediglich einem halben Bett aktiven Katalysatormaterials zeigte, dass etwa 50 % Umsatz durch diese Hälfte des Bettes erzielt werden können, wenn die identische Reaktoreinlasstemperatur verwendet wird. Es verbleiben somit etwa 20 % Umsatz für das sich anschließende, selektivere Bett, um das Ziel von 70 % zu erreichen. Die höhere Selektivität des zweiten Bettes ermöglicht dabei eine Verbesserung der Gesamtselektivität.

Für den umgekehrten Fall SA, mit einem selektiven Katalysatorbett zu Beginn, besitzt das Temperaturprofil (vgl. *Abbildung 4-29*) nur einen geringen Sprung am Reaktoreingang und eine sehr flache Steigung im ersten Teil. Mit Wechsel in den Bereich des aktiven Katalysators liegt ein steilerer Anstieg zur Endtemperatur am Reaktorausgang vor. Beim Vergleich mit einem einzelnen halben Bett selektiven Katalysatormaterials durch einen separaten Test zeigte sich, dass etwa 30 % Umsatz durch dieses erzielt werden. Somit wird für den zweiten Fall SA mit selektivem Katalysator zu Beginn mehr Acetylen am selektiven Katalysator umgesetzt. Die Gesamtselektivität ist jedoch geringer als im ersten Fall AS (aktiv dann selektiv). Ursache dafür ist, dass weiterhin 40 % Acetylen durch aktives, aber weniger selektives Katalysatormaterial

umgesetzt werden. Bei diesem ist die Selektivität zu Ethen durch die Kombination von höheren Temperaturen und Wasserstoff-Überschuss geringer.

Für den Teilumsatz von 70 % wird die Gesamtselektivität vorrangig durch den zweiten Teil des Katalysatorbettes bestimmt. In diesem Bereich herrscht eine höhere Reaktionstemperatur und nach dem Teilumsatz in der ersten Hälfte des Gesamtbettes eine geringere Acetylenkonzentration. Auch bei diesen anspruchsvollen Reaktionsbedingungen kann ein selektiver Katalysator eine hohe Selektivität zu Ethen erzielen, während ein aktiver Katalysator eine sinkende Selektivität aufweist. Dieser kann lediglich bei niedrigeren Temperaturen vergleichsweise selektiv agieren.

Vergleich bei 50 °C Reaktoreinlasstemperatur

Das Verhalten der Katalysatoren ändert sich offensichtlich signifikant mit Temperatur und Umsatz, deshalb wird ein Vergleich bei 50 °C Reaktoreinlasstemperatur genutzt. Die Temperaturprofile weisen bei diesen Reaktionsbedingungen zwei grundsätzlich verschiedene Verläufe auf (siehe *Abbildung 4-30*), je nachdem, welches Katalysatormaterial im ersten Teil des Bettes vorhanden ist.

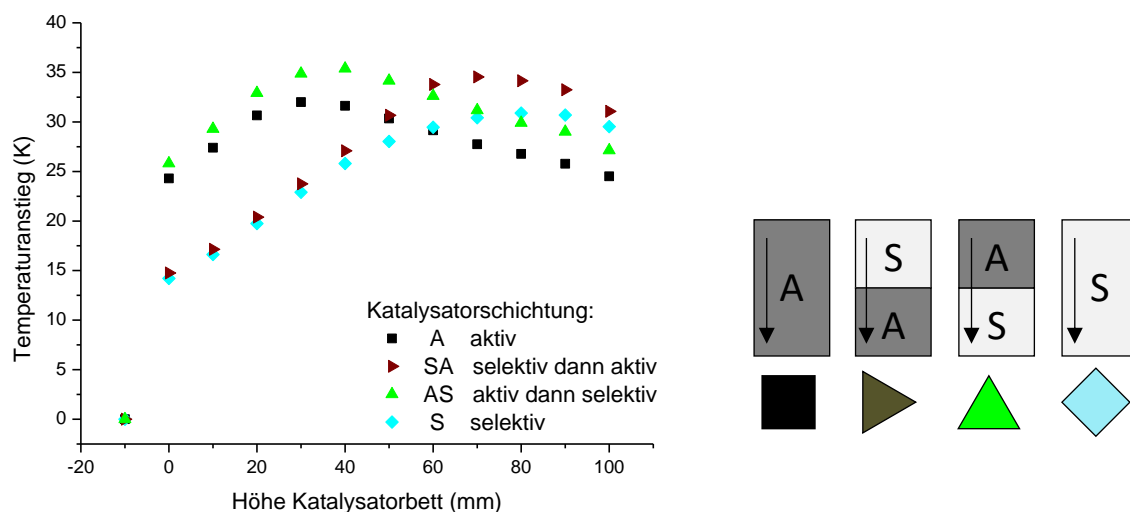


Abbildung 4-30: Temperaturprofil für verschiedene Katalysatorschichtungen im hohen Temperaturniveau bei ca. 50 °C Reaktoreinlasstemperatur (Standardtestbedingungen mit Ethen, Normalisierte Darstellung mit Abzug der Reaktoreinlasstemperatur).

Mit aktivem Katalysator zu Beginn wird ein hoher Temperaturanstieg am Reaktoreingang registriert. Das Temperaturmaximum und entsprechend die Reaktionsfront liegt innerhalb der ersten 50 mm des Katalysatorbettes. Somit wird der zweite Teil effektiv nicht genutzt. Acetylen wird sehr schnell verbraucht und lediglich eine Weiterreaktion des Ethens zu Ethan ist im zweiten Bettabschnitt zu erwarten.

Für die Untersuchungen mit selektivem Katalysator in der ersten Hälfte des Katalysatorbettes liegt ein geringer Temperatursprung vor und nach einem langsameren Temperaturanstieg wird die Reaktionsfront mit dem Temperaturmaximum bei 80 – 90 mm Betthöhe erreicht. Der selektive Katalysator B_{2,0} erweist sich erneut als inaktiver und ist nicht in der Lage bei gleichen Reaktionsbedingungen Acetylen bereits in der ersten Hälfte vollständig zu hydrieren.

Die Auswirkungen der soeben beschriebenen Bettnutzung auf die Selektivität wird im Folgenden betrachtet, wobei anzumerken ist, dass das rein selektive Katalysatorbett bei 50 °C Eingangstemperatur lediglich einen Endumsatz von 91 % erreicht, während die anderen drei Fälle einen Acetylen-Umsatz von ca. 99 % erzielen.

Beim Vergleich der Selektivitäten im hohen Umsatzbereich mit denen bei 70 % Umsatz liegen unterschiedlich hohe Verluste der Selektivität zum Hauptprodukt Ethen vor (*Abbildung 4-31*). Für aktives Katalysatormaterial am Beginn (Fall A und Fall AS) treten Selektivitätsverluste von 3 % auf, während die zweite Schichtung (Fall SA) lediglich eine um 1,5 % geringe Selektivität besitzt. Die Ursache kann durch die unterschiedliche Nutzung der Katalysatorbetten begründet werden. So ist bei hoher Reaktoreingangstemperatur das erste Katalysatorbett für die Selektivität von großer Bedeutung, da hier der Hauptteil des Acetylenumsatzes erfolgt.

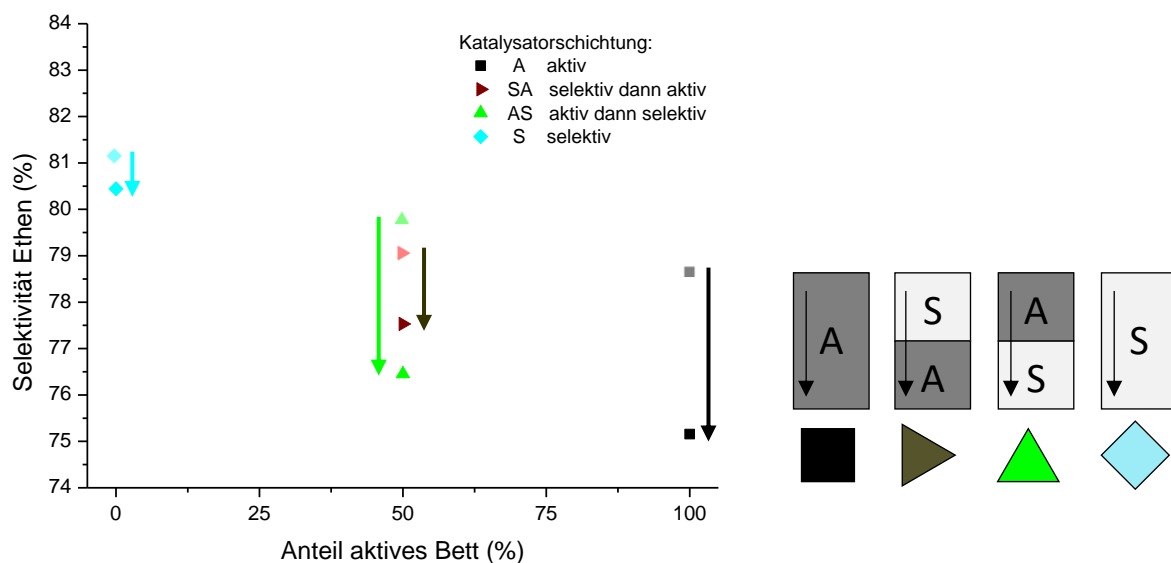


Abbildung 4-31: Selektivität zu Ethen für verschiedene Anteile an aktivem Katalysator bei 50 °C Reaktoreingangstemperatur, mit Vergleich zu Selektivitäten bei 70 % Umsatz.

Für die kurze Bettnutzung mit aktivem Katalysator, erfolgt im zweiten Bettabschnitt nur die Hydrierung von Ethen zu Ethan. Dies wird an der hohen Ethan-Selektivität von über 9 % deutlich (vgl. Nebenprodukt-Selektivitäten *Abbildung 4-32*). Wie bereits anhand der Selektivitäts-Umsatzkurven festgestellt, sinkt bei höherem Umsatz die Selektivität zu

hochmolekularen Nebenprodukten (Summe C4 und C6), dafür steigt die Bildung von Ethan stark an und ein hoher Verlust an Ethen resultiert.

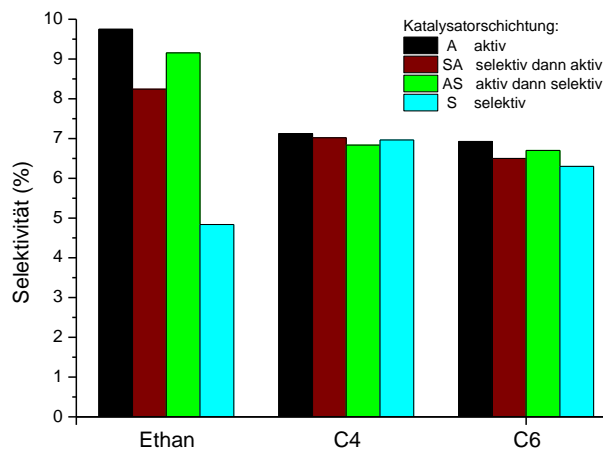


Abbildung 4-32: Selektivitäten von Ethan und den Summen C4 und C6 für unterschiedliche Katalysatorschichtungen bei hohem Umsatz von Acetylen (Standardtestverfahren mit Ethen).

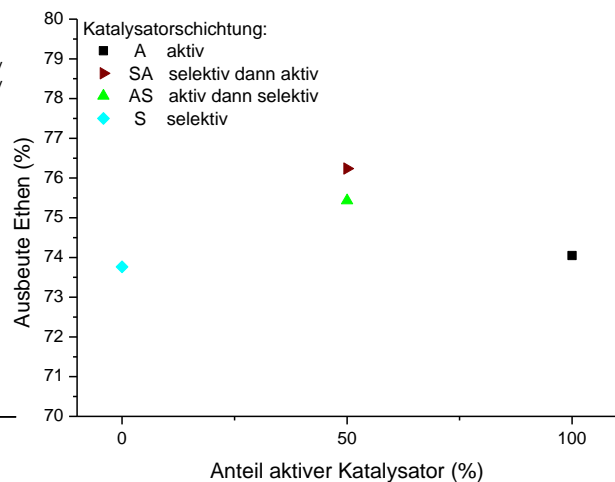


Abbildung 4-33: Ausbeute von Ethen für unterschiedliche Katalysatorschichtungen bei hohem Umsatz von Acetylen (Standardtestverfahren mit Ethen, 50 °C Reaktoreingangstemperatur).

Durch einen selektiven Katalysator im ersten Katalysatorbett wird ein großer Teil des Acetylen sehr selektiv hydriert. Die Aktivität des selektiven Katalysators reicht jedoch auch bei voller Bettlänge nicht für eine vollständige Entfernung von Acetylen aus. Mit einem aktiven Katalysator im zweiten Abschnitt (Fall SA) können auch kleine Gehalte von Acetylen hydriert werden, allerdings mit geringerer Selektivität. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen wird das Katalysatorbett so am besten ausgenutzt.

Der Vorteil einer Schichtung mehrerer Katalysatoren wird im Besonderen durch die Ausbeute an Ethen Y_{EtA} deutlich. Diese verbindet nach *Gleichung (33)* die Selektivität zu Ethen gebildet aus Acetylen (S_{EtA}) und den Umsatz von Acetylen (X_A) und ermöglicht so einen Vergleich, welche Menge an Ethen tatsächlich erzielt werden kann.

$$Y_{EtA} = S_{EtA} \cdot X_A \quad (33)$$

Ein Vergleich der Ausbeuten an Ethen (*Abbildung 4-33*) zeigt, dass der rein selektive Katalysator, obwohl er für 50 °C Reaktoreingangstemperatur mit 80,4 % die höchste Selektivität zu Ethen besitzt, eine geringe Ausbeute erzielt. Die Ursache dafür ist der leicht geringere Umsatz von 91 %. Der rein aktive Katalysator besitzt eine vergleichbar geringe Ausbeute von etwa 74 %, im Gegensatz zum vorherigen Fall jedoch aufgrund der geringen Selektivität zu Ethen.

Die geschichteten Betten erzielen die besten Ausbeuten. So erreichten sie den hohen Umsatz von 99 % wie der aktive Katalysator und zusätzlich steigert die anteilige Verwendung von selektivem Katalysator die Selektivität zu Ethen und eine höhere Ausbeute resultiert. Eine Anordnung von selektivem gefolgt von aktivem Katalysator (Fall SA) erreicht unter den Versuchsbedingungen die höchste Ausbeute mit 76,3 %, da so die Vorteile jedes einzelnen Katalysators bestmöglich genutzt werden. Durch eine entgegengesetzte Anordnung gehen 1 % der Ausbeute verloren, was bezogen auf die ähnlichen Einzelkatalysatoren ein bedeutender Unterschied ist.

Zusammenfassung

Vor allem das Einhalten des Acetylenlimits von 1 ppm ist in der Industrie von Bedeutung. Erst danach kann die Ausbeute zu Ethen maximiert werden. Für die selektive Hydrierung von Acetylen sollte dabei die Bildung hochmolekularer Nebenprodukte, welche die Standzeit eines Katalysators negativ beeinflussen können, vermieden werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass je nach Umsatzziel und Reaktionsbedingungen, welche sich je nach Position im Reaktor stark ändern, der passende Katalysator und die passende Katalysatorschichtung gewählt werden sollten. Grundsätzlich erreicht ein rein selektives Katalysator-Bett die höchste Selektivität zum Zielprodukt, jedoch kann die Aktivität unzureichend sein. Bei einer bestehenden Hydrieranlage kann ein inaktiverer dafür selektiverer Katalysator das Limit von weniger als 1 ppm Acetylen im Produktstrom eventuell nicht einhalten. Bei neu geplanten Hydrierreaktoren könnte ein längeres Katalysatorbett dabei den Nachteil der geringen Aktivität kompensieren.

Anhand von Industriedaten zum Upgrade eines Tail-End-Converters [16] wird das Problem einer unzureichenden Bettlänge verdeutlicht. So konnte trotz eines bereits erprobten selektiven Katalysators das Acetylenlimit von 1 ppm nicht eingehalten werden und regelmäßige Acetylen-Unreinheiten im Ethen-Strom traten auch nach der Hydrierung auf. Abhilfe schaffte dort ein zusätzlicher Reaktor in Serie, durch den die effektive Katalysatorbettlänge erhöht werden konnte. Auch der Ansatz einen aktiveren Katalysator zum Entfernen letzter Spuren von Acetylen einzusetzen, wird dort besprochen und erfolgreich getestet.

Anhand der obigen Untersuchungsergebnisse wird deutlich, dass, falls die vollständige Entfernung von Acetylen angestrebt wird, die Schichtung selektiv dann aktiv (Fall SA) einen großen Ausbeutevorteil von 2 % erzielen kann. Ein möglichst selektiver Katalysator sollte dazu den Hauptteil des Umsatzes bewirken und ein aktiver Katalysator kann am Ende die Einhaltung

des Acetylenlimits bewerkstelligen. Der mögliche Ausbeutevorteil von 2 % kann für eine durchschnittliche Ethylen-Produktionsanlage von 750 kT im Jahr [2] und dem aktuellen Ethylen-Preis von etwa 1000 € pro Tonne Ethylen [131] einen finanziellen Gewinn von 15 Millionen Euro bedeuten.

Das Schichtungsverfahren in einem Katalysatorbett wurde für die Tail-End-Hydrierung bisher nicht detaillierter untersucht. Grundsätzlich wurde jedoch in der Industrie bereits ein komplettes Katalysatorbett oder auch ein Teilbett mit sehr aktivem Katalysator befüllt, wenn sich Probleme beim Einhalten des Acetylenlimits zeigten [16, 132]. Für den Bereich der Entschwefelung von Naphtha oder Dieselfraktionen wurden dagegen bereits einige Patente [133–135] zu gestapelten Katalysatorbetten veröffentlicht, die auf der optimalen Ausnutzung der jeweiligen Katalysatoreigenschaften beruhen. Es ist davon auszugehen, dass die vorteilhafte Schichtung von Katalysatoren auch in anderen Bereichen der Katalyse, vor allem bei komplexen Reaktionssystemen, an Bedeutung gewinnt. Die Selektivitätsverbesserung von Katalysatoren ist in der Regel mit einer geringeren Aktivität verbunden, somit stellt die Schichtungsmethode eine Verbesserung dieses Problems dar.

Für die abschließend erreichte Selektivität und Ausbeute an Ethen beim Einsatz in der Industrie ist weiterhin das Wasserstoff-Acetylen-Verhältnis von großer Bedeutung. So wird beim Einsatz eines sehr aktiven Katalysators am Ende des Reaktors der verbleibende Wasserstoff vollständig verbraucht. Dadurch wird das gewünschte Produkt Ethen zu Ethan hydriert und die erreichbare Ausbeute sinkt stark. Ein geeignetes Wasserstoff-Acetylen-Verhältnis sollte daher immer in die Optimierung des Hydrierprozesses einbezogen werden.

4.2.2.2 Ohne Ethen im Feed

Im Folgenden werden die eben beschriebenen Ergebnisse von Katalysatorschichtungen bei den Tests mit Ethen im Feed, durch eine Vielzahl weiterer Messungen ohne Ethen im Feed bestätigt und verschiedene Aspekte detaillierter betrachtet.

Katalysatormischung im Vergleich zur Katalysatorschichtung

Zunächst soll ein homogen gemischtes Katalysatorbett (50:50) mit den geschichteten Varianten verglichen werden, da der Effekt der Schichtung so am deutlichsten zu erkennen ist. Wie in *Abbildung 4-34* zu erkennen, wird je nach Aufbau des Katalysatorbettes erneut ein sehr unterschiedliches Temperaturprofil bei 70 % Umsatz von Acetylen erhalten. Wie erwartet, zeigt eine Katalysatormischung keine abgegrenzten Bereiche für den Temperaturanstieg. Ein aktiver Katalysator-Teilabschnitt bewirkt dagegen, analog zu den Tests mit Ethen im Feed, einen starken Anstieg der Temperatur und umgekehrt führt ein selektiver Abschnitt zu einer geringen Erhöhung der Temperatur im Reaktor. Da die lokale Temperatur mit der Reaktionswärme und dem Umsatz verkettet ist, wird erneut deutlich, dass eine Schichtung zur Verschiebung der Hauptreaktionszone führt.

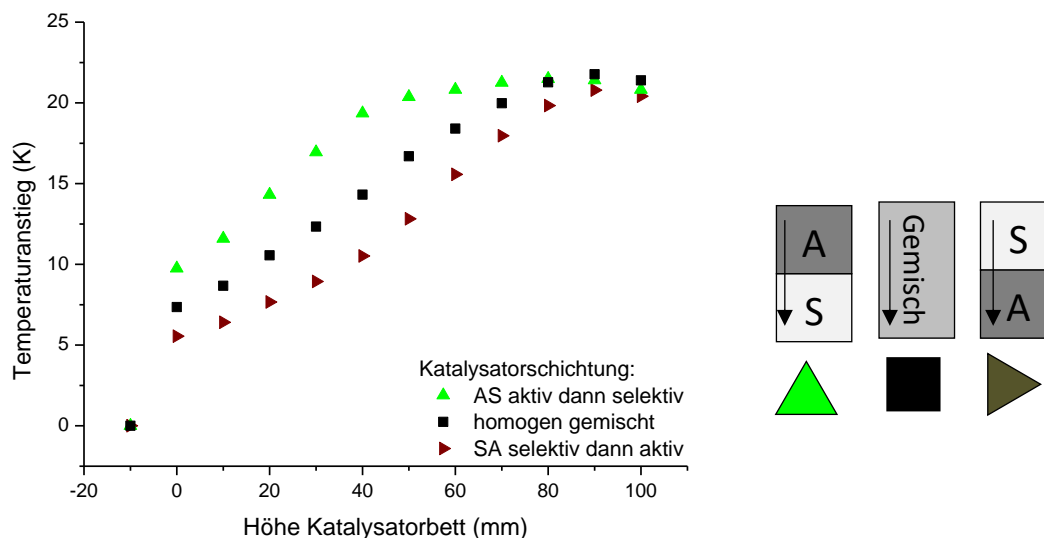


Abbildung 4-34: Temperaturprofil für zwei Katalysatorschichtungen und homogen gemischtes Katalysatormaterial bei 70 % Umsatz von Acetylen (Standardtestbedingungen ohne Ethen, Normalisierte Darstellung mit Abzug der Reaktoreinlasstemperatur).

In Bezug auf die Selektivität zu Ethen bei 70 % Umsatz von Acetylen bildet ein gemischtes Bett mit 79,6 % das Mittel zwischen den zwei Schichtungen. Für den Fall AS (aktiv dann selektiv) wird eine höhere Selektivität erhalten (80,4 %) und für den Fall SA (selektiv dann aktiv) werden lediglich 77,6 % ermittelt. Der Unterschied zwischen den Extrema der Schichtungen beträgt somit etwa 3 % und ist damit mehr als doppelt so groß wie bei den Tests mit Ethen. Dieser Effekt lässt sich durch die veränderten Adsorptionsgleichgewichte mit Fehlen

von Ethen im Reaktorfeed erklären. So kann Acetylen vermehrt auch an Zentren adsorbieren, die ebenfalls von Ethen beansprucht werden. Diese Zentren sollen nach Borodziński und Cybulski [84] unselektiver reagieren. Letztlich kommen die größeren Selektivitätsunterschiede entsprechend günstiger oder nicht günstiger Schichtung im Test ohne Ethen vermutlich durch die gesteigerte Reaktion von Acetylen an diesen Zentren zustande.

Die Ethen-Selektivität des gemischten Katalysatorbettes muss mittig zwischen den Extrema liegen, da durch die homogene Mischung die Präferenz der Katalysatoren für einen Ort verloren geht. Sowohl aktiver als auch selektiver Katalysator reagieren in der ersten und der zweiten Hälfte des Katalysatorbettes, entsprechend wird eine gemittelte Selektivität erhalten. Für den Vergleichspunkt bei höherem Umsatz wird ein analoges Verhalten wie für die Tests mit Ethen im Feed beobachtet.

Für die Katalysatorschichtungen lässt sich zusammenfassend sagen, dass je nach Reaktionsbedingungen eine geeignete Anordnung existiert, die eine Selektivitätsverbesserung im Vergleich zur homogenen Mischung ermöglicht und eine umgekehrte Schichtung, die eine geringere Selektivität zum gewünschten Produkt liefert. Die Wahl der passenden Schichtung entsprechend dem Umsatzziel und den Reaktionsbedingungen ist somit von fundamentaler Bedeutung, wenn eine maximale Ausbeute erzielt werden soll.

Weitere Volumenverhältnisse für geschichtete Katalysatorbetten

Um die beobachteten Selektivitätsunterschiede durch die Katalysatorschichtung genauer zu untersuchen, wurde auch eine Veränderung der Massenanteile der beiden Katalysatoren im Bett überprüft.

Um die durchgeführten Tests ohne Ethen zu vergleichen, wird zunächst die Selektivität zu Ethen als Funktion des Volumenanteil an aktivem Katalysator betrachtet (*Abbildung 4-35*). Dabei werden zwei Vergleichsreihen verwendet, die eine einfache Unterscheidung zwischen den zwei Fällen eines aktiven Katalysators oder eines selektiven Katalysators am Bettbeginn ermöglichen. Vergleichsreihe 1 fasst die Schichtungen mit aktivem Katalysator im ersten Reaktorabschnitt zusammen, die zweite Reihe entsprechend jene mit selektivem Katalysator. Eine schematische Übersicht des Aufbaus der Katalysatorbetten befindet sich ebenfalls in *Abbildung 4-35*.

Erwartungsgemäß wird für 70 % Acetylen-Umsatz mit steigendem Anteil an aktivem, aber weniger selektivem Katalysator auch eine geringere Selektivität zu Ethen erhalten. Übereinstimmend mit den vorherigen Ergebnissen der Tests mit Ethen im Feed, weist dabei der

Fall AS (aktiver Katalysator am Bettbeginn) eine höhere Selektivität zu Ethen auf als die Vergleichsreihe 2 (selektiv dann aktiv). Die Größe des Selektivitätsunterschiedes hängt, wie anhand der Darstellung zu erkennen ist, vom Volumenverhältnis der Katalysatoren ab. So wird für eine gleichteilige 50:50 Mischung die größte Differenz erhalten, dominiert dagegen ein Katalysatortyp scheint die Aufspaltung der Selektivität zu Ethen zwischen den Vergleichsreihen geringer auszufallen.

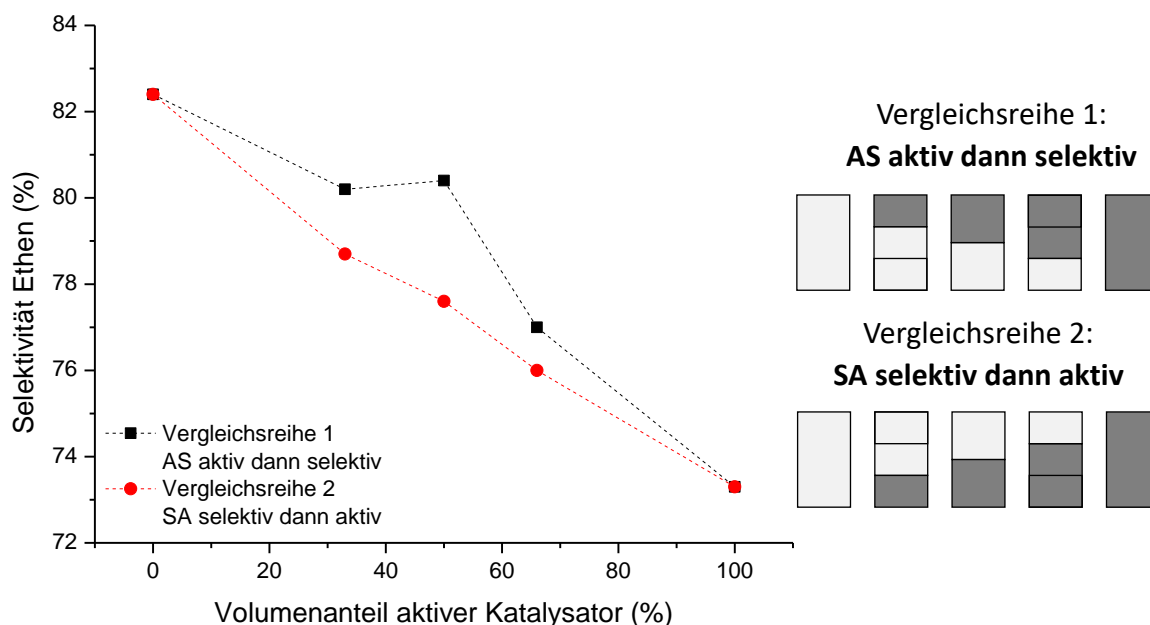


Abbildung 4-35: Selektivität zu Ethen bei 70 % Umsatz von Acetylen für verschiedene Katalysatorschichtungen geordnet nach dem Anteil an aktiven Katalysator (Standardtestbedingungen ohne Ethen, die eingezeichnete Verbindung der Messpunkte dient der besseren Übersichtlichkeit, Rechts: Anordnung der Katalysatorschichtungen mit aktiv (dunkel) und selektiv (hell)).

Für die Unterschiede der Nebenprodukte wird im Folgenden exemplarisch die Selektivität zu Butadien betrachtet (Abbildung 4-36). Die Bildung der Nebenprodukte, entsprechend auch die von Butadien, steigt mit dem Volumenanteil an aktivem Katalysator an, wobei die Vergleichsreihe 1 (aktiv dann selektiv) zu einer niedrigeren Butadien-Bildung als Vergleichsreihe 2 führt.

Die Ursache für die Selektivitätsunterschiede lässt sich durch die Reaktionsbedingungen im zweiten Teil des Katalysatorbettes begründen. Durch höhere Temperaturen im zweiten Katalysatorbett erfolgt die Hydrierung von Acetylen unselektiver, wobei sich der Selektivitätsunterschied zwischen dem selektiven und dem aktiven Katalysator mit steigender Temperatur vergrößert. Bei der niedrigeren Temperatur im ersten Abschnitt des Katalysatorbettes können beide Katalysatoren eine vergleichsweise gute Selektivität liefern, wodurch der Katalysator im wärmeren zweiten Bettabschnitt letztlich das Gesamtverhalten bei

einem Acetylen-Teilumsatz von 70 % bestimmt. Eine genauere Betrachtung erfolgt im nächsten Abschnitt bei Tests mit einer halben Reaktorfüllung.

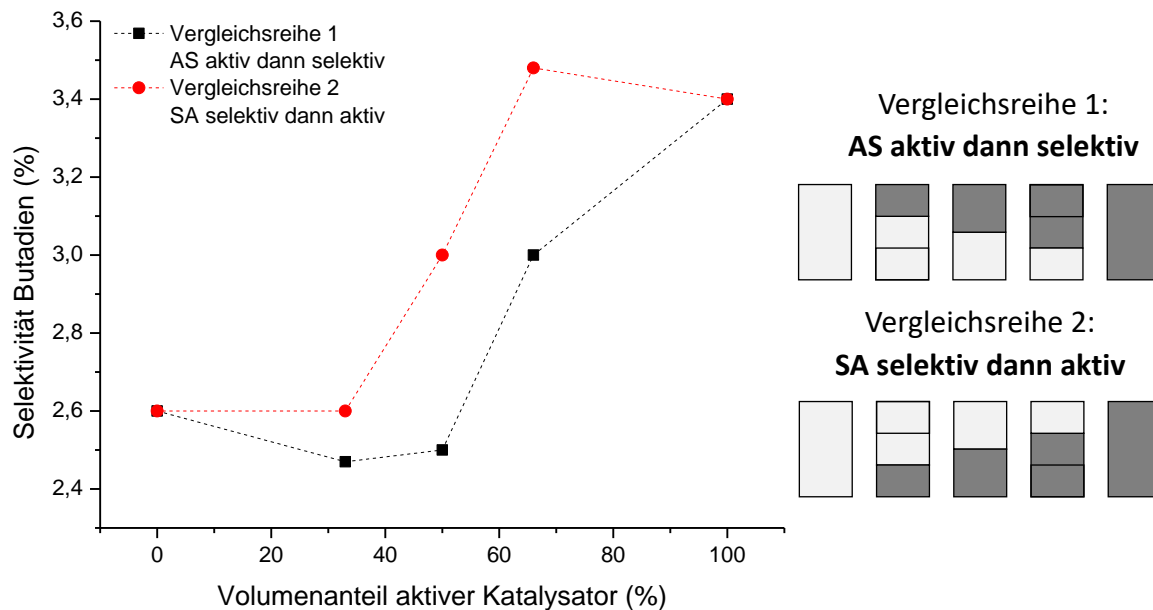


Abbildung 4-36: Selektivität zu Butadien bei 70 % Umsatz von Acetylen für verschiedene Katalysatorschichtungen geordnet nach dem Anteil an aktiven Katalysator (Standardtestbedingungen ohne Ethen, die eingezeichnete Verbindung der Messpunkte dient der besseren Übersichtlichkeit, Rechts: Anordnung der Katalysatorschichtungen mit aktiv (dunkel) und selektiv (hell)).

Bezüglich des Temperaturprofil wurde übereinstimmend mit den vorherigen Ergebnissen eine Verschiebung in Richtung des aktiven Bettes gefunden, wobei bei kleineren Anteilen von aktivem Katalysator der Anstieg der Temperatur in diesem Teilbereich steiler ist. Daraus folgend ist auch bei kleineren Anteilen an aktivem Bett ein vergleichsweise großer Teilumsatz bezogen auf den Zielumsatz von 70 % vorliegend.

Separater Test mit einer halben Reaktorfüllung

Um den Anteil der einzelnen Reaktorbetten besser abschätzen zu können wurden Tests mit einer halben Füllung des Reaktors durchgeführt. Dazu wurde jeweils der aktive bzw. selektive Katalysator separat im ersten Reaktorabschnitt geprüft. Der zweite Teil des Katalysatorbettes wurde dabei durch Inert-Pellets, welche lediglich aus Trägermaterial ohne Aktivkomponente bestehen, aufgefüllt.

Der nun folgende Vergleich erfolgt für die halben Katalysatorbetten bei der identischen Reaktoreingangstemperatur, die für die gestapelten Betten bei 70 % Umsatz benötigt wurde (vgl. *Tabelle 4-1*). Die halben Betten erreichen somit nicht den Umsatz von 70 %, sondern den Teilumsatz, der von der jeweiligen ersten Betthälfte beigesteuert wird. Somit kann

beispielsweise durch ein halbes aktives Katalysatorbett der Anteil der Einzelbetten beim Fall AS (aktiv dann selektiv) genauer analysiert werden. Das halbe selektive Bett ermöglicht dagegen Rückschlüsse beim Fall SA (selektiv dann aktiv).

Wie in *Abbildung 4-37* dargestellt, bilden die halben Betten das Temperaturprofil im ersten Reaktorabschnitt für den jeweiligen Vergleichsfall AS oder SA mit guter Übereinstimmung nach. Im zweiten Reaktorabschnitt mit Inertmaterial kann keine Reaktion, verbunden mit der Freisetzung von Reaktionswärme, stattfinden. Daher sollte bei ausreichender Temperierung und adiabaten Bedingungen nach dem Ende des halben Bettes bei 50 mm Katalysatorbett-Höhe theoretisch eine konstante Temperatur bis zum Ende des Reaktors vorliegen. Dies ist jedoch nicht erfüllt, da aufgrund der hohen Wärmekapazität des Aluminiumoxid-Trägers und der niedrigen Wärmetransportfähigkeit des Reaktionsgases ein stationärer Zustand eine lange Zeitspanne in Anspruch nehmen würde. So erfolgten auch für die halben Betten Standardmessungen mit einer Heizrampe von 2 K pro Stunde. Ein Vergleichstest mit einer halb so steilen Heizrampe (1 K/h) zeigte, dass eine absolute Temperaturkonstanz als stationärer Zustand in angemessener Untersuchungszeit nicht zu erreichen ist.

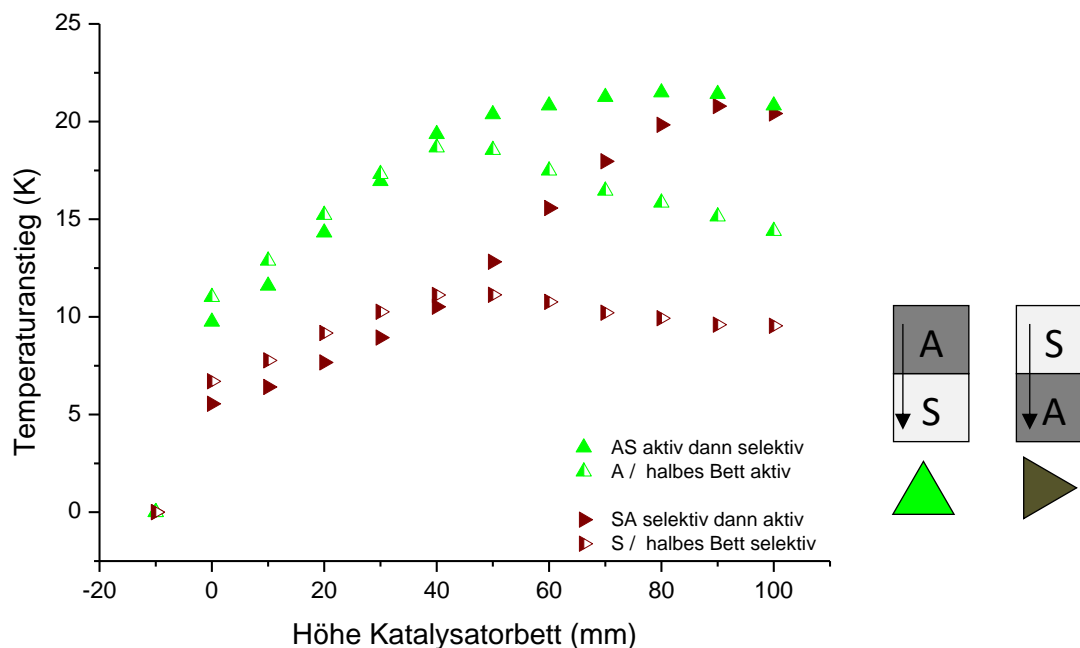


Abbildung 4-37: Temperaturprofil für Katalysatorschichtungen bei 70 % Umsatz von Acetylen, sowie für halbe Reaktorfüllungen von aktiven und selektiven Katalysator (Standardtestbedingungen ohne Ethen, Normalisierte Darstellung mit Abzug der Reaktoreinlasstemperatur).

Der Einfluss der Teilabschnitte bei einer Schichtung von unterschiedlichen Katalysatoren kann anhand der Umsätze von Acetylen und Selektivitäten zu Ethen in *Tabelle 4-1* beurteilt werden. Es zeigt sich, dass ein aktiver Katalysator am Bettbeginn etwa 50 % Umsatz mit einer Selektivität von 77,8 % liefert. Ein folgender selektiver Katalysator kann somit beim Fall AS die Gesamtselektivität zu Ethen noch deutlich auf 80,4 % steigern. Im umgekehrten Fall mit

einem selektiveren ersten Abschnitt werden lediglich 30 % Acetylen umgesetzt, dafür mit 79 % Ethen-Selektivität. Der zweite aktive Teil des Katalysatorbettes beim Fall SA führt somit zu weiteren 40 % Umsatz, senkt die Selektivität zu Ethen aber deutlich auf 77,6 % ab. Ein aktives Bett zum Ende des Reaktors führt somit zu einem großen Selektivitätsverlust.

Tabelle 4-1: Vergleich von Schichtungen aktiven und selektiven Katalysators mit halben Katalysatorbetten bei jeweils einer identischen Reaktoreinlasstemperatur.

	Reaktoreinlasstemperatur (°C)	Umsatz Acetylen (%)	Selektivität Ethen (%)
Fall A / (halbes Bett aktiv)	38,6	51	77,8
Fall AS (aktiv dann selektiv)	38,6	70	80,4
Fall SA (selektiv dann aktiv)	39,4	70	77,6
Fall S / (halbes Bett selektiv)	39,4	30	79,0

Weiterhin ist aus den Messergebnissen zu erkennen, dass im ersten Bettabschnitt bei einem Teilumsatz von lediglich 30 – 50 % Acetylen ein geringer Selektivitätsunterschied von 1,2 % zwischen dem aktiven und dem selektiven Katalysator besteht. Der Grund dafür liegt unter anderem in den vorliegenden Reaktionsbedingungen mit vergleichsweise hohem Acetylengehalt und niedriger Temperatur begründet.

Veränderte Reaktionsbedingungen für eine selektive Hydrierung, wie niedrigere Acetylengehalte und höhere Temperaturen, führen zu einem größeren Unterschied zwischen selektivem und aktivem Katalysator. So vergrößert sich die Selektivitätsdifferenz bezüglich Ethen auf 4 % (vgl. *Tabelle 4-2*), wenn die Katalysatoren mit halber Betthöhe und 70 % Acetylen-Umsatz verglichen werden. Es zeigt sich, je aktiver der Katalysator ist, desto weniger selektiv reagiert er. So besitzt der aktive Katalysator bei 70 % Acetylen-Umsatz eine um 9 K geringere Reaktoreinlasstemperatur und mit 80,6 % eine geringere Selektivität.

Tabelle 4-2: Vergleich halber Katalysatorbetten bei 70 % Umsatz von Acetylen.

	Reaktoreinlasstemperatur (°C)	Umsatz Acetylen (%)	Selektivität Ethen (%)
Fall A / (halbes Bett aktiv)	42,5	70	80,6
Fall S / (halbes Bett selektiv)	51,5	70	84,7

Auffällig ist abschließend, dass die halben Katalysatorbetten bei 70 % Acetylen-Umsatz eine höhere Selektivität zu Ethen erzielen, als ein vollständig gefüllter Reaktor gleichen Katalysators. Der Grund dafür ist die erhöhte Hydrierung von Ethen zu Ethan. Ohne Ethen im Feed liegt dieses erst mit einem Teilumsatz von Acetylen vor und kann in einer zweiten Reaktorhälfte bei einer höheren Verweilzeit am Katalysator in wachsendem Maße reagieren.

Vor allem bei vollständiger Entfernung von Acetylen kann ein zu langes Katalysatorbett zum Verlust an Selektivität durch die Hydrierung von Ethen zu Ethan bis zum Aufbrauchen des Wasserstoffs führen. Im Gegenzug ist ein langes Katalysatorbett für das Einhalten des 1 ppm-Limit von Acetylen von Bedeutung. Somit müssen beide Aspekte für einen industriellen Reaktor berücksichtigt werden. Die Schichtung von unterschiedlichen Katalysatoren kann, wie im vorherigen Abschnitt von Katalysatorschichtungen mit Ethen im Feed erläutert, einen Vorteil bringen, um eine hohe Selektivität bei gleichzeitiger Einhaltung des Acetylenlimits zu liefern. Für eine maximale Ausbeute sollte dazu ein möglichst selektiver Katalysator gefolgt von aktiven Katalysatormaterial, zur vollständigen Entfernung von Acetylen, verwendet werden.

4.2.3 Reaktoreinbauten

Im folgenden Abschnitt werden verschiedenartige Einbauten in den Reaktor, die entweder die Gasverteilung oder die Wärmeverteilung im Reaktor verändern können, näher betrachtet. Das Ziel der Einbauten ist in erster Linie eine Erhöhung der Ethen-Ausbeute, vorzugsweise durch die direkte Erhöhung der Selektivität zu Ethen. Auch indirekt kann eine Verbesserung erfolgen, wenn durch einen höheren Umsatz das Acetylenlimit auch mittels eines selektiveren Katalysators eingehalten werden kann.

4.2.3.1 Nachbildung einer Zwischeneinspeisung

Die Zwischeneinspeisung ist eine vergleichsweise einfache Möglichkeit, den Gasstrom im Reaktor zu verändern. Dazu wird ein Teil des Reaktionsgases erst bei beispielsweise der Hälfte des Katalysatorbettes zugeführt. Die experimentelle Umsetzung am Versuchsreaktor ist aufgrund der geringen Größe im Vergleich zu einer großtechnischen Anlage und im Besonderen aufgrund des sehr empfindlichen Dewargefäßes nur in einer vereinfachten Form möglich. Wie in *Abbildung 4-39* zu erkennen, wird ein Teil des Gasstromes durch Röhren im Katalysatorbett bis zur Hälfte separat geführt und kann erst dann in Kontakt mit dem Katalysator treten.

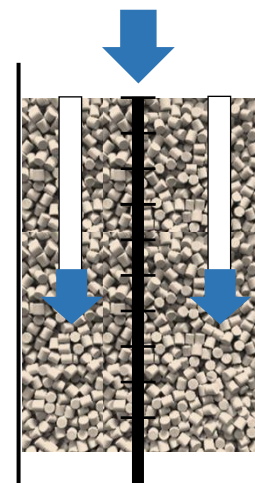
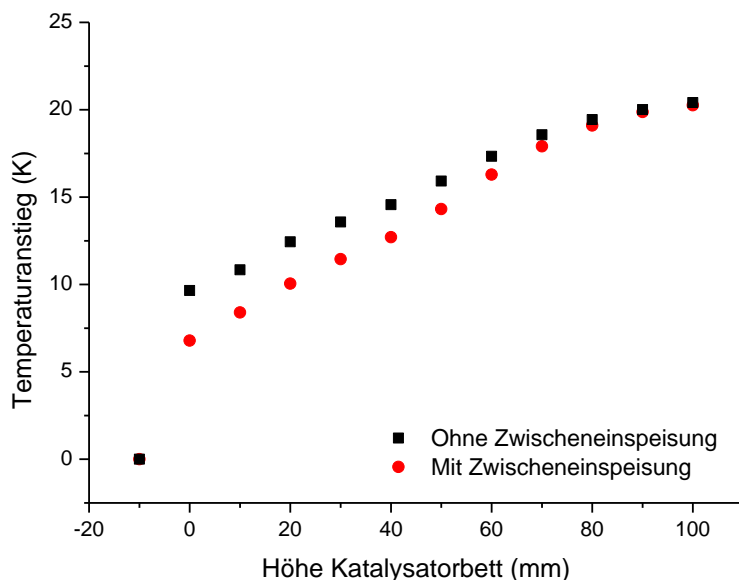


Abbildung 4-38: Temperaturprofil mit und ohne Zwischeneinspeisung bei 70 % Umsatz von Acetylen (Standardtestbedingungen mit Ethen, Normalisierte Darstellung mit Abzug der Reaktoreinlasstemperatur).

Abbildung 4-39: Schema der Zwischeneinspeisung zum halben Reaktorbett.

Um den Effekt der Zwischeneinspeisung unabhängig von der Wärmeleitung der Gasleitrohre und unabhängig von der veränderten Katalysatorfüllung zu ermitteln, wurde ein zweiter, identischer Aufbau mit geschlossenen Röhren genutzt.

Die Auswirkungen der Zwischeneinspeisung auf das Temperaturprofil sind für 70 % Umsatz von Acetylen in *Abbildung 4-38* dargestellt. Es ist klar zu erkennen, dass der Temperatursprung am Reaktoreingang geringer ist und somit die Initialbelastung am Beginn des Katalysatorbettes gesenkt werden kann. Bei der Hälfte des Bettes (50 mm Höhe) verändert sich der Anstieg des Temperaturprofils. An dieser Stelle findet die Zwischeneinspeisung statt und der verbleibende Teil des Feedgases strömt aus. Durch die Erhöhung von Acetylen- und Wasserstoffgehalt erfolgt in diesem Bereich eine Umsatzsteigerung und die vermehrt freigesetzte Reaktionswärme bedingt einen steileren Anstieg der Temperatur. Beim identischen Umsatz von 70 % liegt am Ende des Katalysatorbettes letztlich ein gleicher Temperaturanstieg von etwa 20 K vor.

Beim Vergleichsumsatz von 70 % ist die Selektivität zu Ethen nahezu identisch: Mit Zwischeneinspeisung werden 81,3 %, ohne diese 81,0 % erhalten. Bei Betrachtung der Nebenprodukte zeigt sich eine leichte Verschiebung zu höheren Kohlenwasserstoffen. Die Selektivität zu Ethan sank durch die Zwischeneinspeisung um 0,3 %, jedoch erhöhten sich die Selektivitäten für Summe C4 und C6 um zusammen 0,6 %.

Die Ethanbildung ist insbesondere bei hohen Acetylen-Umsätzen eine vorherrschende Nebenreaktion, wie die Selektivitäts-Umsatzkurven gezeigt haben. Aufgrund dessen sollte beim Vergleichspunkt mit 50 °C Reaktoreinlasstemperatur und erhöhten Umsätzen ein möglicher Unterscheid der Ethan-Selektivität durch die Zwischeneinspeisung stärker hervortreten. Mit der experimentell beobachteten Senkung der Ethanbildung um 2,6 % durch die Zwischeneinspeisung (7,6 % auf 5,0 %) wird die Erwartung bestätigt und resultierend liefert die Zwischeneinspeisung 80,4 % Selektivität zum Hauptprodukt Ethen, während ohne sie 78,0 % erzielt werden.

Die Selektivität zu Ethen kann somit durch eine Zwischeneinspeisung bei einer hohen Reaktoreingangstemperatur verbessert werden, jedoch werden unterschiedliche Umsätze erzielt. So wird mit späterer Einspeisung nur 92,0 % Umsatz erhalten, ein Verlust von 3,4 % gegenüber dem Vergleich ohne Zwischeneinspeisung. Dies lässt vermuten, dass die Länge des Katalysatorbettes nach der Einspeisung in der Mitte zu gering ist. Eine detaillierte Betrachtung zum Einfluss der Lage des Einspeisepunktes wurde in der Arbeit nicht durchgeführt.

Grundsätzlich kann auch beim hohen Acetylen-Umsatz die Belastung am Beginn des Katalysatorbettes reduziert werden. Durch die spätere Einspeisung eines Teils des Acetylen-Feeds wird eine gleichmäßigere Ausnutzung des Katalysatorbettes erreicht. Außerdem wird

durch den erhöhten Acetylengehalt in der zweiten Betthälfte die Adsorption von Ethen eingeschränkt und die Hydrierung zu Ethan gesenkt.

Der durchgeführte Test zur Zwischeneinspeisung zeigt, mit Blick auf die vorherigen Erkenntnisse eine Möglichkeit einer besseren Reaktorleistung. Im kleinen Labormaßstab sind die Unterschiede jedoch schwierig zu beurteilen und eine genauere Prüfung im Technikumsmaßstab ist empfehlenswert. Bei einem größeren Versuchsreaktor könnte eine gezieltere Dosierung der Zwischeneinspeisung bezüglich Menge und Ort erfolgen. Damit ein vollständiger Umsatz bis zum Ende des Katalysatorbettes erzielt werden kann, sollte sie prinzipiell vor der Mitte des Katalysatorbettes erfolgen. Wenn ein geringerer Teilumsatz ausreichend ist, sind auch spätere Dosierungen vorstellbar.

Der große Vorteil einer Zwischeneinspeisung ist die Möglichkeit, die Belastung der ersten Katalysatorschicht zu verringern. Im Hinblick auf die Langzeitstabilität sollte die Verkokung der ersten Schichten so geringer sein. So zeigte Pachulski [14, 17], dass die Deaktivierung im ersten Katalysatorbett und bei hohen Acetylengehalten am stärksten auftritt. Da im katalytischen Test der Anteil von C6-Kohlenwasserstoffen mit Zwischeneinspeisung über den gesamten Bereich gestiegen ist, kann vor allem im Bereich nach der Einspeisung eine erhöhte Deaktivierung angenommen werden. Wie sich die Verschiebung des Reaktionsbereiches jedoch tatsächlich auswirkt, muss letztlich in größerem Maßstab geprüft werden.

Bei Schwankungen des Acetylen- oder Wasserstoffgehaltes sollte das Auftreten von Hotspots durch eine Zwischeneinspeisung verringert werden. Da der Gasstrom über größere Bereiche des Katalysatorbettes verteilt wird, wird eine lokal verstärkte Freisetzung von Reaktionswärme unterbunden. In einer Modellsimulation zu den Möglichkeiten einer Temperaturkontrolle durch Zwischeneinspeisung zeigten Hwang und Smith et al. [136] am Beispiel der Nitrobenzen-Hydrierung, dass großes Potenzial für eine Prozessoptimierung bei einer Glättung von Temperaturschwankungen vorhanden ist.

4.2.3.2 Einfache Heatpipe zum Wärmetransport

Im Folgenden Abschnitt soll ein gezielter Wärmetransport innerhalb des Katalysatorbettes betrachtet werden. Für einen Vergleich werden dazu drei Materialien steigender Wärmeleitfähigkeit verwendet: Isolierkeramik, Edelstahl und Edelstahl mit einer Füllung aus Kupfer. Aufgrund der Bildung von explosionsfähigen Kupferacetylid darf Kupfer dabei unter keinen Umständen mit Acetylen in Kontakt treten und muss zwingend ummantelt sein.

Eine Heatpipe im klassischen Sinne ist nur bei großtechnischen Anwendungen möglich. Dabei kann durch das Sieden und Kondensieren einer Flüssigkeit deutlich mehr Wärme transportiert werden. Im kleinen Labormaßstab ist der Einsatz von Heatpipes mit Siedekühlung nicht möglich, jedoch kann die Auswirkung einer Veränderung der Wärmeverteilung im Reaktor untersucht werden.

Wie in *Abbildung 4-40* dargestellt, wurde ein Versuchsaufbau mit drei Einbauten gewählt. Diese sind 10 cm lang und gleichmäßig im Katalysatorbett verteilt. Für die Versuche wurde das Katalysatorvolumen um die Menge an Katalysator-Pellets, die durch die Einbauten verdrängt werden, verringert.

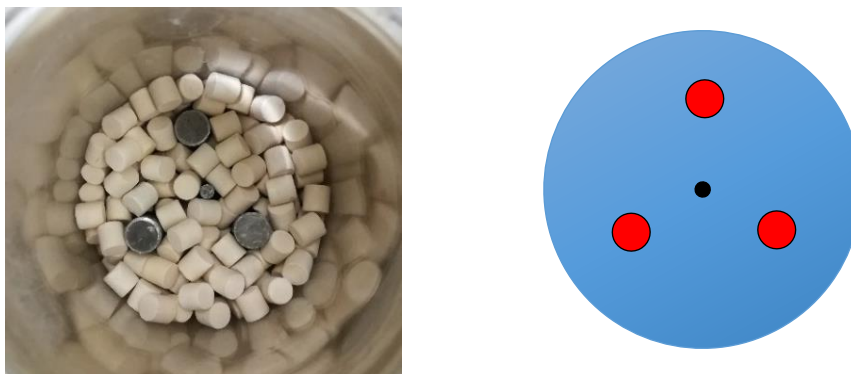


Abbildung 4-40: Versuchsaufbau für einfache Heatpipes, Links Foto mit Blick auf die Katalysatorschüttung, Rechts: Schema mit Anordnung der Einbauten (rot) um das zentrale Thermoelement (schwarz).

Für den Vergleichsumsatz von 70 % Acetylen ist die erwartete Wärmeleitung durch die Heatpipes nachweisbar. Wie in *Abbildung 4-41* zu erkennen, wird bei der Kupfer-Heatpipe eine höhere Temperatur am Reaktoreingang festgestellt, während sie am Reaktorausgang im Vergleich zu Keramik niedriger ist. Somit liegt ein Wärmetransport entlang des Temperaturgefälles vom Reaktorausgang zum Reaktoreingang vor.

Die Selektivitäten bei 70 % Umsatz weisen keine signifikanten Unterschiede auf. So werden etwa 81 % für Ethen, 3,5 % für Ethan, 2,7 % für Butadien sowie 1,8 % für Benzol erhalten. Ein Unterschied zwischen den Extremfällen von Kupfer und Keramik wird bei der

Reaktoreingangstemperatur festgestellt. Mit der erhöhten Wärmeleitung durch Kupfer ist eine um 1 °C niedrigere Eingangstemperatur von 41,6 °C zum Erreichen von 70% Umsatz notwendig. Dementsprechend wird mit der Veränderung des Temperaturprofils durch die Wärmeleitfähigkeit von Kupfer auch die Reaktivität des Systems erhöht.

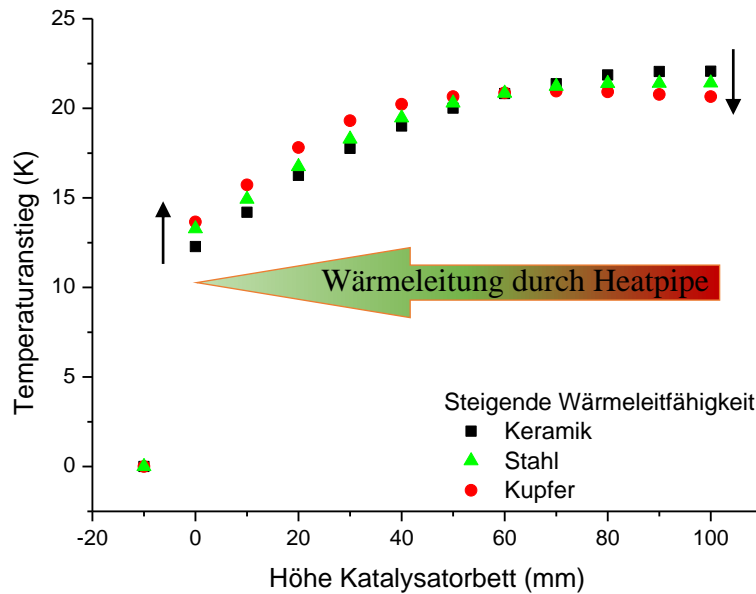


Abbildung 4-41: Temperaturprofil entlang des Katalysatorbettes für verschiedene Einbauten bei 70 % Umsatz von Acetylen (Normalisierte Darstellung mit Abzug der Reaktoreinlasstemperatur).

Bei einer hohen Reaktoreinlasstemperatur von 50 °C wird durch eine Kupfer-Heatpipe ein Acetylen-Umsatz von etwa 96 % erreicht. Dies ist eine Erhöhung um 2 % bezüglich den Vergleichseinbauten aus Keramik. Im Gegenzug zur erhöhten Aktivität sinkt bei diesem Vergleich jedoch die Selektivität zu Ethen um 1 %, während die Ethanbildung um diesen Anteil steigt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass einfache Heatpipes eine Verschiebung der Reaktionsfront zu kürzerer Katalysatorbett-Höhe bewirken und so der Umsatz gesteigert werden kann. Ein Einsatz einer Heatpipe ist somit sinnvoll, wenn die Reaktoreinlasstemperatur des Feedgases nicht ausreichend hoch gewählt werden kann. Die Einfachheit und Wartungsfreiheit von Heatpipes ist ebenfalls ein zu berücksichtigender Vorteil [137].

Dass durch die Manipulation des Temperaturprofils eine Selektivitäts- und Umsatz-Steigerung erzielt werden kann, führten Hwang und Linke et al. [138] am Beispiel der Etylenoxid-Herstellung aus. Für die Acetylenhydrierung werden die Selektivitäten jedoch nur geringfügig durch die Manipulation des Temperaturprofils mittels der vereinfachten Heatpipe beeinflusst. Grundsätzlich kann anhand der Messdaten eine geringe Temperaturabhängigkeit der Selektivitäten angenommen werden. Einen größeren Einfluss auf diese besitzt dagegen der Acetylengehalt, welcher maßgeblich vom Umsatz bestimmt wird.

4.2.3.3 Interner Wärmetauscher – verbesserte Heatpipe

Bei einfachen Heatpipes, von denen im vorherigen Abschnitt berichtet wurde, ist aufgrund der geringen Oberfläche nur ein geringer Wärmeaustausch mit dem Gasstrom möglich. Aus diesem Grund wurde eine optimierte Variante der Heatpipe in Form eines internen Wärmetauschers konzipiert. Dazu wurden mit Kupfer gefüllte Edelstahlröhren mit einem querliegenden Lochblech verbunden (vgl. *Abbildung 4-42*). Um die Veränderung des Reaktionsvolumens und der Strömung durch den Einbau unabhängig vom Wärmetransport betrachten zu können, ist ebenfalls ein Vergleichsmodell mit Isolierkeramik getestet worden.

Die Anordnung des 5 cm großen Bauteils mittig im Katalysatorbett (siehe *Abbildung 4-43*) ist für die Vermeidung von Randströmungen notwendig. Eine Schwierigkeit der experimentellen Umsetzung bestand im Füllen des Zwischenraumes des Wärmetauschers, da die Lochbleche für eine optimale Wärmeleitung durch Kupfernieten fest mit den Längsstreben verbunden sind. Um eine homogene Füllung ohne Lücken zu erreichen, wurde der Wärmetauscher deshalb mittels einer Hülse ummantelt, vor dem Einbau gefüllt und dann von oben in den Glasdewar, unter gleichzeitigem Entfernen der Hülse, eingesetzt.



Abbildung 4-42: Foto vom Aufbau des internen Wärmetauschers und einem Vergleichsmodell mit geringer Wärmeleitung.

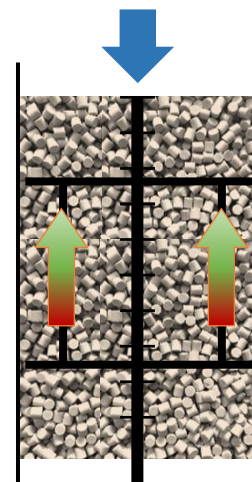


Abbildung 4-43: Schema mit der Platzierung des internen Wärmetauschers im Katalysatorbett, sowie Wärmefluss entlang des Temperaturgefälles.

Beim Vergleichspunkt von 70 % Acetylen-Umsatz wird das in *Abbildung 4-44* dargestellte Temperaturprofil erhalten. Erneut ist der Effekt der Wärmeleitung entlang des Temperaturgradienten vom wärmeren Bereich am Ende des Reaktors zum kühleren Bereich am Reaktoreingang sichtbar. Der beobachtete Effekt ist jedoch deutlich geringer als durch die Verbesserung der Heatpipe erwartet.

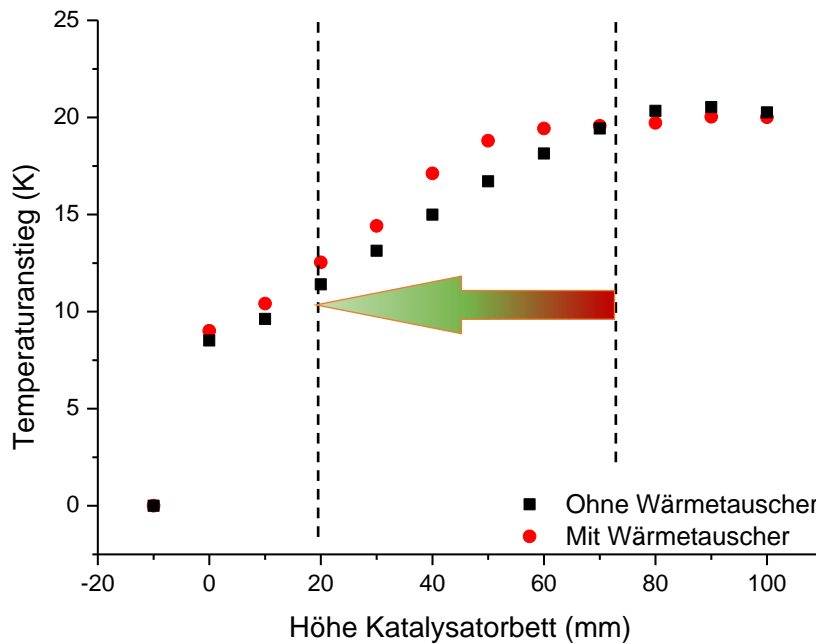


Abbildung 4-44: Temperaturprofil entlang des Katalysatorbettes für den internen Wärmetauscher bei 70 % Umsatz von Acetylen (Normalisierte Darstellung mit Abzug der Reaktoreinlasstemperatur).

Bezüglich der Selektivität wird mit einem Wärmetauscher eine Verschlechterung beobachtet. Die Bildung von Ethan steigt von 3,4 % auf 4,3 % an und entsprechend sinkt die Selektivität zu Ethen um etwa 1 % mit Einbau des Wärmetauschers auf 81,4 %. Die erhöhte Ethanbildung basiert vermutlich nur teilweise auf dem nachgewiesenen Wärmetransfer. Mit hoher Wahrscheinlichkeit spielen Effekte wie Randströmung und Inhomogenität des Katalysatorbettes, trotz des Vergleichsmodells mit Keramik, eine Rolle. Diese Vermutung wird durch einen etwa 3 % niedrigeren Umsatz von 93 % beim Vergleichspunkt der hohen Eingangstemperatur in den Reaktor (50 °C) bestärkt. Ein interner Wärmetauscher besitzt im vorliegenden Fall eine deutlich geringere Ausbeute am gewünschten Hauptprodukt Ethen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im kleinen Labormaßstab die Effekte durch Einbauten nur schwer zu überprüfen sind. Für einen Industriereaktor mit beispielsweise 3 m Katalysatorbetthöhe kann ein Transport von Wärme vom Reaktorende zum Reaktorbeginn größere Effekte hervorrufen. Für 10 cm Betthöhe ist zusätzlich die Form und der Aufbau der Einbauten beschränkt. Außerdem überlagern Strömungs- und Bypass-Effekte den Effekt des Wärmetransfers. Die Heatpipe und interne Wärmetauscher können in der Theorie trotzdem eine wichtige Funktion für die Reaktorsicherheit erfüllen, da sie eine Pufferwirkung haben und die Ausbildung lokaler Hotspots verringern können.

Abschließend lässt sich für die Reaktoreinbauten zusammenfassen, dass mit Zwischeneinspeisung die Initialbelastung am Beginn des Katalysatorbettes gesenkt werden kann, dabei jedoch kein entscheidender Selektivitätsgewinn erzielt wird.

Eine einfache Heatpipe ist in der Lage, den Umsatz leicht zu steigern, bei einer geringen Veränderung der Selektivität. Ein Vorteil gegenüber dem internen Wärmetauscher ist die Einfachheit der Heatpipe. Des Weiteren können beide Varianten der Bildung von Hotspots entgegenwirken.

Die Versuche haben gezeigt, dass eine Manipulation des Temperaturprofils durch einfache Einbauten leicht möglich ist. Eine finale Prüfung der Einbauten bedingt jedoch einen Test im Technikumsmaßstab, da nur bei einer größeren Dimension die Temperatureffekte getrennt von Strömungseffekten geprüft werden können.

4.3 Kinetisches Modell zur theoretischen Nachbildung einer Realanlage

Im folgenden Abschnitt wird ein kinetisches Modell unter Berücksichtigung aller experimenteller Ergebnisse der Arbeit, wie der Selektivitäts-Umsatz-Kurven und Wasserstoff-Acetylen-Verhältnisse, sowie Angaben aus der Literatur aufgestellt.

Nachdem die experimentelle Nachbildung einer realen Hydrieranlage durch den Versuchsreaktor vorgestellt wurde, erfolgt abschließend die Berechnung des Versuchsreaktors mittels des aufgestellten kinetischen Modells und ein Vergleich mit dem Experiment.

4.3.1 Erstellen des kinetischen Modells

4.3.1.1 Reaktionswege des Nebenproduktes Butadien

In einem separaten Test wurde der Einfluss einer Zugabe von 1,3-Butadien zum Feedgas untersucht, um Informationen zu den möglichen Reaktionswegen von Butadien zu erhalten. Für den Reaktionstest wurde der Standardkatalysator B über Nacht bei konstanten Reaktionsbedingungen (Reaktoreingangstemperatur 40 °C – 0,6 % Acetylen – 0,7 % Wasserstoff – 6 % Ethen) auf ein konstantes Umsatzniveau von 82 % gebracht. Dieser mittelhohe Umsatz ist für einen Vergleich ausreichend, solange ein konstantes Niveau vorliegt. Eine genaue Einstellung auf 70 % ist grundsätzlich möglich, benötigt unter Umständen jedoch 24 h bis erneut ein konstantes Niveau vorliegt.

Parallel zur konstanten Hydrierreaktion von Acetylen wurde dann über eine zuvor angeschlossene Gasmaus 1,3-Butadien zum Gasstrom zudosiert. Damit wurde eine Eingangskonzentration von ca. 120 ppm Butadien erzielt. Dies entspricht dem doppelten Gehalt des bei diesem Umsatz sonst gefundenen Butadiens im Produktstrom. Für eine konkrete Bilanzierung wurde der Butadien-Gehalt des Eduktgases dreimal bestimmt und wies nur geringe Schwankungen (± 10 ppm) auf.

Der Zusatz von Butadien bewirkt unter anderem ein Absinken des Acetylenumsatzes um 5 % auf 77 %. Der Grund dafür ist vermutlich eine Konkurrenz um Adsorptionsplätze auf der Palladiumoberfläche sowie um den Reaktionspartner Wasserstoff. Eine erste Bestätigung dafür ist die leicht sinkende Ethan-Bildung von 4 % auf 3,75 %, da diese vom Wasserstoff-Gehalt abhängig ist.

Der Hauptreaktionsweg von Butadien ist die Hydrierung einer Doppelbindung zu Butenen. So wird bei diesen ein entsprechend erhöhter Gehalt im Produktgas festgestellt (vgl. *Tabelle 4-3*).

Ein großer Teil des zugesetzten Butadiens wird jedoch nicht umgesetzt, wie auch am Gaschromatogramm (*Abbildung 4-45*) zu erkennen ist.

Tabelle 4-3: Gehalte an C4-Kohlenwasserstoffen im Produktgas, Gehalte in ppm.

	1-Buten	<i>trans</i> -Buten	<i>cis</i> -Buten	Butadien
Standard-Feedgas	89	26	19	57
Zusatz von Butadien	100	32	24	155

Um mehr Informationen zum ablaufenden Reaktionsweg zu gewinnen, werden die Verhältnisse der einzelnen Buten-Gehalte verglichen (*Tabelle 4-4*). Diese besitzen unabhängig vom Zusatz Butadiens zum Reaktorfeed den gleichen Wert. Für Verhältnis 1 (*cis*-Buten zu *trans*-Buten) wird 0,74 erhalten und Verhältnis 2 (*cis*-Buten zu 1-Buten) beträgt etwa 0,22. Es lässt sich schlussfolgern, dass bei einem identischen Verhältnis der Nebenprodukte ein identischer Reaktionsweg unter Verbrauch von Butadien vorliegt. Damit ist nachgewiesen, dass nur die Hydrierung von Butadien zur Bildung der Butene führt. Dies wird ebenfalls von einigen Autoren [46, 90, 91, 139] angenommen, jedoch wurde auch die Möglichkeit einer direkten Bildung der Butene aus Acetylen diskutiert [14, 122].

Die gefundenen Verhältnisse können für eine später folgende Berechnung genutzt werden, unter der Annahme, dass sie nur abhängig vom verwendeten Katalysator und über einen großen Acetylen-Umsatzbereich konstant sind.

Tabelle 4-4: Verhältnisse der Gehalte an Butenen im Produktgas mit und ohne Zusatz von Butadien zum Feed.

	Verhältnis 1 (<i>cis</i> -Buten zu <i>trans</i> -Buten)	Verhältnis 2 (<i>cis</i> -Buten zu 1-Buten)
Standard-Feedgas	0,74	0,22
Zusatz von Butadien	0,74	0,23

Die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe im Bereich der Summe C6 ist bei Vergleich der Gas-Chromatogramme (*Abbildung 4-46*) nicht verändert. Falls Butadien ein relevantes Zwischenprodukt für die Bildung dieser Nebenprodukte sein sollte, müsste bei der dreifachen Menge von Butadien im Gasstrom ein entsprechender Anstieg zu verzeichnen sein. Die Selektivitäten für die Summe C6 sind jedoch annähernd konstant bei 5,6 % und 5,8 %. Zu berücksichtigen sind dabei der leicht sinkende Acetylen-Umsatz und eine Veränderung des Wasserstoffgehaltes durch die Hydrierung von Butadien.

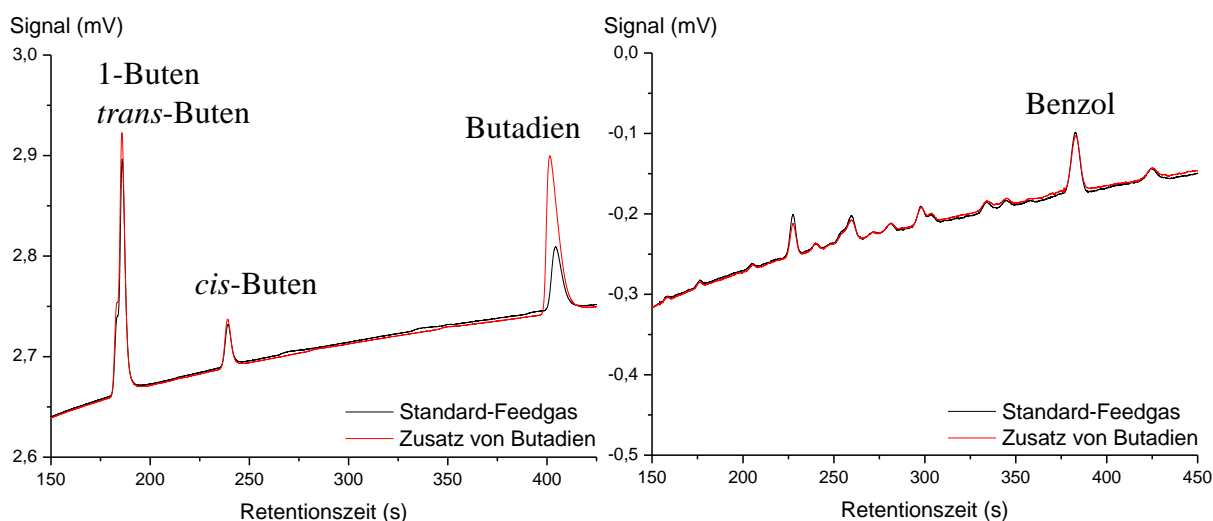


Abbildung 4-45: Vergleich des Einflusses von Butadien auf die Bildung der Nebenprodukte anhand des Gaschromatogramms von GC-Kanal 1.

Abbildung 4-46: Vergleich des Einflusses von Butadien auf die Bildung der Nebenprodukte anhand des Gaschromatogramms von GC-Kanal 2.

Entgegen zahlreicher Literaturangaben [46, 90, 91, 140] sollte Butadien nicht als direkter Ausgangspunkt für C6- und höhere Kohlenwasserstoffe gesehen werden. Ein C4-Intermediat auf der Palladium-Oberfläche sollte stattdessen als gemeinsamer Ausgangspunkt von 1,3-Butadien und höheren Kohlenwasserstoffen angenommen werden. Die Korrelation von Butadien und höheren Oligomeren ist damit weiterhin gegeben, da eine Reaktion dieses gebundenen Intermediats einerseits mit Acetylen und andererseits mit Wasserstoff möglich ist. Somit kann es zur Kettenaufbaureaktion oder zur reduktiven Eliminierung unter Butadien-Bildung kommen.

Als Intermediat wird hier eine C₄H₅-Spezies vorgeschlagen. Diese kann beispielsweise aus der halbseitigen Hydrierung eines oberflächengebundenen C₄H₄-Dimers durch Wasserstoff-Anlagerung erfolgen. Dieser erste Mechanismus stimmt mit den Überlegungen von Sheridan und Bond [18, 24, 46] zum Aufbau höherer Kohlenwasserstoffe überein. Ebenfalls denkbar ist die vorherige Reaktion eines Acetylen-Moleküls mit Wasserstoff zur Vinyl-Spezies, gefolgt von der Insertion Acetylens in die Pd-C-Bindung. Beide Wege sind in *Abbildung 4-47* dargestellt und wurden von Yang und Burch et al. [141] in DFT-Rechnungen geprüft. Dabei wurde festgestellt, dass auf einer Pd(111)-Oberfläche der erste Mechanismus energetisch begünstigt ist.

Butadien wird abschließend aus dem C₄H₅-Intermediat und adsorbierten Wasserstoff gebildet. Dieser Reaktionsschritt kann als reduktive Eliminierung angesehen werden und zeigt eine

Parallele zwischen der heterogenen und homogenen Katalyse. Die schrittweise Hydrierung wird beispielsweise am homogenen Wilkinson-Katalysator gefunden [142].

Die direkte Bildung von Butadien aus zwei Vinyl-Spezies, welche als Vorläufer für die C4- und Grünölbildung angenommen wurden [76, 89, 90], ist prinzipiell möglich und nach Yang und Burch et al. [141][141] auf einer Pd(211)-Oberfläche auch energetisch günstig. Jedoch wurde auch festgestellt, dass diese Palladium-Oberfläche deutlich weniger aktiv als die Pd(111)-Oberfläche ist [141].

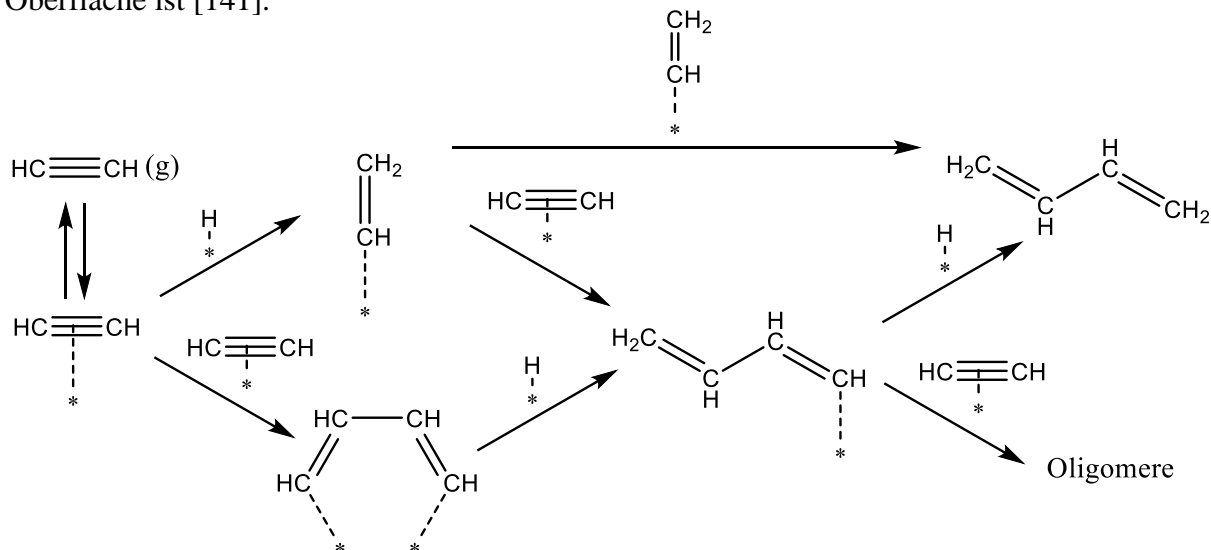


Abbildung 4-47: Bildung von Butadien über Vinylspezies und C_4H_4 -Dimer.

Es wurde zusammenfassend anhand des Einsatzes von Butadien im Feedgas festgestellt, dass Butadien kein direkter Vorläufer von höheren Kohlenwasserstoffen unter den untersuchten Reaktionsbedingungen ist. Nicht ausgeschlossen werden kann, dass unter Bedingungen, die von den üblichen Industriegegebenheiten abweichen oder mit anderen Katalysatoren auch eine Oligomeren-Bildung über Butadien möglich ist. Anhand der Messergebnisse ist weiterhin davon auszugehen, dass Acetylen vermutlich unter Beteiligung einer Vinylspezies zu Butadien reagiert. Übereinstimmend mit den Annahmen von Borodziński, Golebiowski und Cybulski [83, 84], erfolgt die Hydrierung von Butadien dann nach erneuter Adsorption.

Die Oligomerisation von Butadien zu Grünölen kann auch durch eine Analyse des abgeschiedenen Grünöls bei einem Standardexperiment mit Katalysator B ausgeschlossen werden. So wurde bei der Untersuchung der Bestandteile mittels GC-MS ein fast identischer Gehalt an C16- und C18-Verbindungen festgestellt. Für eine Aufbaureaktion aus C4-Butadien-Bausteinen müsste der Gehalt an C16-Verbindungen deutlich gegenüber dem von C18 erhöht sein. Übereinstimmend mit Untersuchungen von Kuhn [45] und LeViness [92] wird jedoch eine glockenförmige Häufigkeitsverteilung von C8 – C24-Nebenprodukten, die vor allem aus

linearen Kohlenwasserstoffen mit unterschiedlicher Anzahl an Doppelbindungen bestehen, vorgefunden. Das Maximum für C16- und C18-Verbindungen ist in erster Linie durch die Flüchtigkeit bedingt. So werden kleine Moleküle über die Gasphase ausgetragen, während Moleküle größer als C24 häufiger auf der Katalysatoroberfläche verbleiben.

4.3.1.2 Weitere festgestellte Zusammenhänge

Ethen und Wasserstoff

In einem kurzen Reaktionstest wurde am Standardkatalysator B eine Reaktionsmasse aus lediglich Ethen und Wasserstoff (in Stickstoff) ohne Acetylen verwendet. Diese separate Untersuchung wurde in der Literatur zuvor nicht aufgeführt und zeigte, dass Ethen bereits bei 35 °C vollständig zu Ethan reagiert, bis der zugesetzte Wasserstoff aufgebraucht ist. So wurden bei 0,7 % Wasserstoff entsprechend 0,7 % Ethan erhalten.

Für das kinetische Modell kann unter Berücksichtigung der Selektivitäts-Umsatzkurven geschlussfolgert werden, dass ein hoher Produktverlust von Ethen durch Hydrierung zu Ethan dann auftritt, wenn nach dem Aufbrauchen von Acetylen im Bereich sehr hoher Umsätze noch ein hoher Gehalt an Wasserstoff vorhanden ist. Dies stimmt beispielsweise mit den Beobachtungen von Kuhn [45] im Bereich hoher Acetylen-Umsätze überein.

Ethen wird somit am geprüften Katalysator ungehemmt durch Wasserstoff hydriert, sofern freie Adsorptionsplätze vorhanden sind. Eine Hemmung der Reaktion erfolgt in erster Linie durch eine Konkurrenzadsorption von Acetylen. Dieses wird stärker adsorbiert und blockiert so Adsorptionsstellen von Ethen [18, 20].

Bei der separaten Reaktion von Ethen und Wasserstoff wurde kein Aufbau von Nebenprodukten der Summe C4 oder C6 festgestellt. Somit kann die reine Oligomerisierung von Ethen, welche theoretisch möglich ist, unter den typischen Prozessbedingungen der C2-Tail-End-Hydrierung ausgeschlossen werden.

Benzol

Neben Butadien wurde auch Benzol zum Feedgas zudosiert, um zu prüfen, ob eine Hydrierung zu Cyclohexen oder den zwei Cyclohexadienen auftritt. Dabei wurde in einem kurzen Test erneut ohne Acetylen und lediglich mit Ethen und Wasserstoff (in Stickstoff) ein Reaktionstest bei unterschiedlichen Temperaturen von 35 °C bis 60 °C durchgeführt. Unter den Testbedingungen wurde keine Hydrierung von Benzol festgestellt, im Feed vorhandenes

Benzol wurde unverändert im Produktgasstrom gefunden. Grundsätzlich ist eine Hydrierung von Benzol an einem Edelmetallkatalysator möglich. Für die C2-Tail-End-Hydrierung kann jedoch eine nachträgliche Hydrierung von gebildetem Benzol offenbar nicht erfolgen, sofern Ethen und Acetylen vorhanden sind. Diese adsorbieren und reagieren bevorzugt, deshalb kann eine Weiterreaktion von Benzol für das kinetische Modell vernachlässigt werden.

Die Bildung des Nebenproduktes Benzol kann über eine Palladium-gebundene C_4H_4 -Dimerspezies erfolgen, wie Untersuchungen an Pd(111)-Folien [98, 99] nachgewiesen haben. Das Intermediat, welches auch für die Butadien-Bildung von Bedeutung ist, soll dabei unmittelbar mit Acetylen, welches aus der Gasphase stammt oder adsorbiert sein kann, zu Benzol reagieren, wobei die Bildung des aromatischen Systems als Triebkraft gesehen wird [100]. Die direkte Cyclotrimerisierung von drei adsorbierten Acetylen-Molekülen wird für hochselektive Palladium-Katalysatoren ausgeschlossen [101, 102].

4.3.1.3 Kinetikübersicht unter Berücksichtigung der gefundenen Einflussfaktoren

Der in *Abbildung 4-48* gezeigte Reaktionsmechanismus verknüpft die gefundenen experimentellen Ergebnisse zur Bildung von Ethen, Ethan, Butadien und Benzol mit Literaturangaben, vor allem vom Borodziński [20, 82]. Die Unterscheidung von A- und E-Zentren durch Borodziński mit getrennten Reaktionszentren für Acetylen und Ethen kann grundsätzlich übernommen werden, wobei die unselektive Reaktion an E-Zentren für die Aufspaltung der Nebenprodukte die größere Bedeutung besitzt. Für die spätere Berechnung der Realanlagennachbildung werden zwei Zentren verwendet. Ob jedoch tatsächlich ein oder zwei Zentren auf der Palladium-Oberfläche vorhanden sind, bleibt unklar. So zeigte Pachulski [14], dass die Nutzung von zwei Aktivzentren zu besten Simulationsergebnissen führt, während Urmes und Schweitzer et al. [143] auch mit einem Aktivzentrum gute Ergebnisse erzielten.

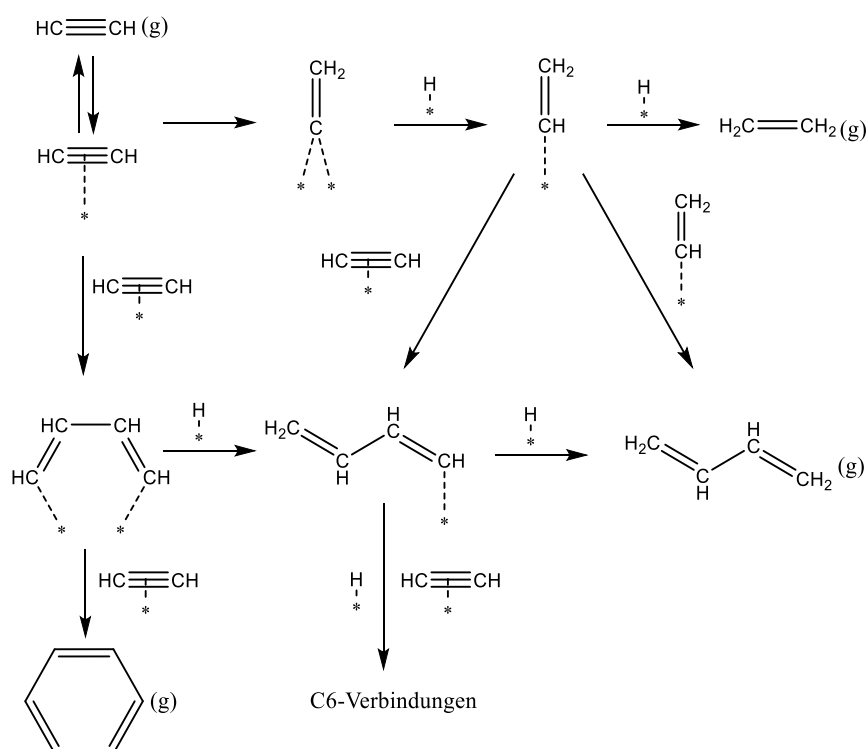


Abbildung 4-48: Reaktionsmechanismus der Acetylenhydrierung am A-Zentrum mit Ethen- und Nebenprodukt-Bildung.

Der entworfene Mechanismus bezieht einige Literaturannahmen ein, so wird für die Ethen-Bildung eine stufenweise Hydrierung über eine Vinylspezies als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angenommen [76]. Somit wird grundsätzlich auch der Ethen-Bildungsmechanismus von Bond [18] und Margitfalvi [67] übernommen. Die direkte Ethan-Bildung aus Acetylen wird im Mechanismus dagegen nicht aufgeführt. So wurde diese einerseits von einigen Autoren [80, 81] für moderne hochselektive Pd-Ag-Katalysatoren als unbedeutend eingestuft. Andererseits ist eine Unterscheidung zwischen der direkten

Folgehydrierung bedingt durch eine Diffusionslimitierung des Zwischenproduktes Ethen im Porensystem und der tatsächlichen Direkthydrierung, wie sie von Al-Ammar und Webb [77–79] vermutet wird, nicht möglich. Die Hydrierung von Ethen zu Ethan wird durch das Adsorptionsgleichgewicht mit Acetylen vermittelt und ist daher vor allem im Bereich hoher Acetylen-Umsätze von Bedeutung.

Die Bildung höherer Nebenprodukte wird im Mechanismus unter anderem über ein oberflächengebundenes C_4H_4 -Dimer formuliert. Dadurch ist die Bildung von Benzol mit Acetylen sowie eine halbseitige Hydrierung zum kettenbildenden Intermediat C_4H_5 möglich. Dieses wichtige Intermediat wird als Vorläufer sowohl von Butadien als auch höheren kettenförmigen Oligomeren, im vorherigen *Abschnitt 4.3.1.1* ausführlich betrachtet, angenommen.

Die Bildung der Butene sowie Butan erfolgt ausgehend von Butadien, erneut über die schrittweise Hydrierung. In *Abbildung 4-49* sind dazu die Abläufe am E-Zentrum gezeigt. Es ist davon auszugehen, dass zunächst 1-Buten gebildet wird, welches durch Isomerisierung in trans- und cis-Buten umgewandelt werden kann. Eine weitere Hydrierung der Butene zu Butan ist möglich, aber wie die Selektivitäts-Umsatzkurven gezeigt haben, ist dieser Reaktionsweg von geringer Bedeutung. So werden die Butene in Konkurrenz zum kleineren Ethen-Molekül adsorbiert, wodurch eine geringe Adsorptionswahrscheinlichkeit für die Butene resultiert.

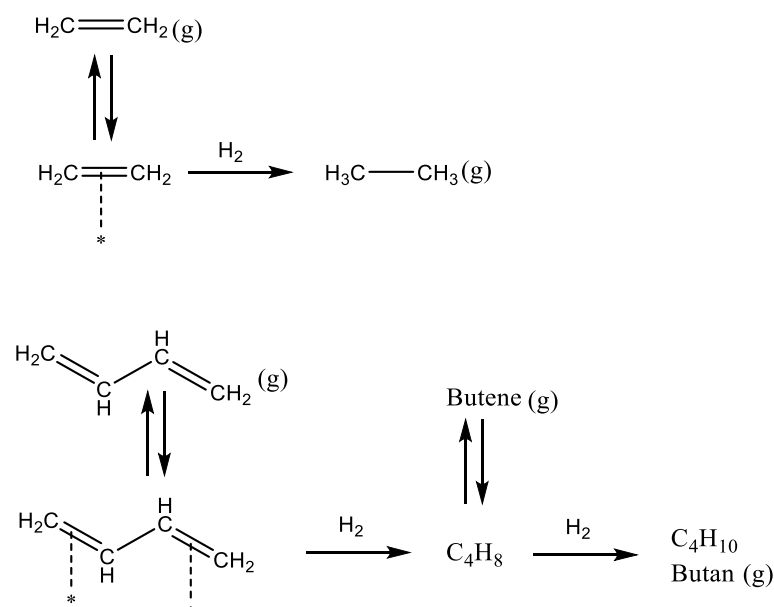


Abbildung 4-49: Ethen- und Butadien-Hydrierung am E-Zentrum.

4.3.2 Experimentelle Nachbildung einer dreistufigen Acetylen-Hydrieranlage

4.3.2.1 Vollständige Acetylenentfernung im Labormaßstab

Die neu errichtete Versuchsanlage zur selektiven Hydrierung von Acetylen soll Katalysatortests unter adiabaten Bedingungen nah an Industrie-Gegebenheiten ermöglichen. Ein abschließender Test mit Standardkatalysator B soll nachfolgend einerseits experimentell zeigen, dass die Versuchsanlage trotz des Labormaßstabes die vollständige Acetylenentfernung unter industrienahe Bedingungen leisten kann. Andererseits dienen die erhaltenen Messdaten als Grundlage für eine rechnerische Überprüfung des kinetischen Modells.

Für die Durchführung wurde ein dreiteiliger Test gewählt, da nach Angaben des Industriepartners Shell und übereinstimmend mit anderen Literaturquellen [5, 10] üblicherweise ein Acetylengehalt von 2 % im Feed einer industriellen Anlage über drei Katalysatorbetten vollständig entfernt wird. Bei geringeren Acetylengehalten ist auch die Verwendung von lediglich zwei Katalysatorbetten üblich [5].

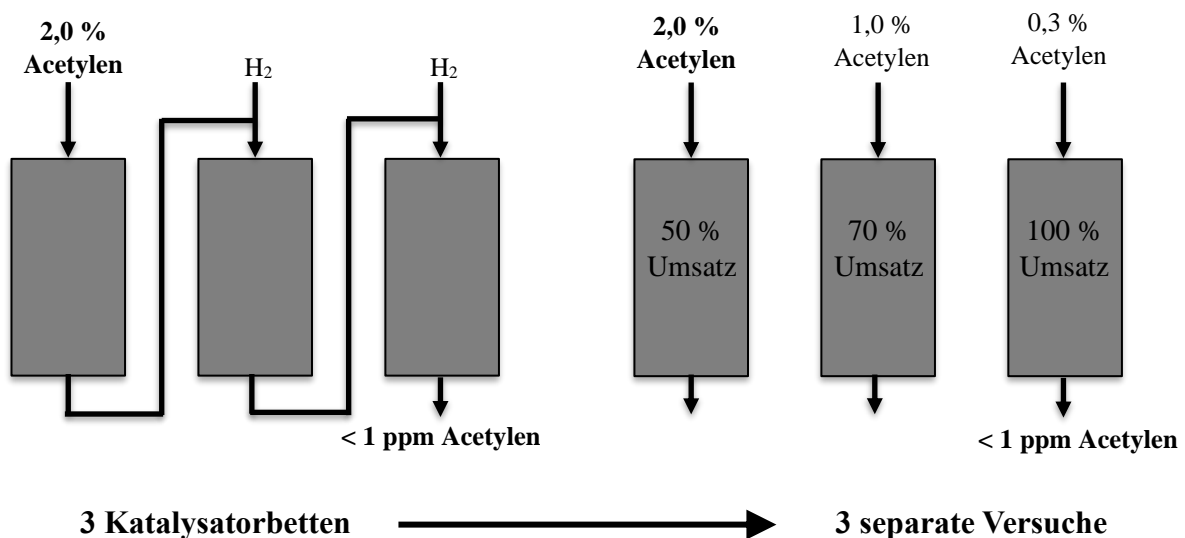


Abbildung 4-50: Schema einer dreistufigen Acetylenentfernung (2 % Acetylen zu < 1 ppm) mit Vergleich von drei aufeinander folgenden Katalysatorbetten (Industrie) zu drei separaten Versuchen (Labor).

Wie in *Abbildung 4-50* dargestellt, liegt in der Industrieanlage ein durchgängiger Gasstrom zwischen allen Reaktorstufen vor und lediglich Wasserstoff wird zwischen den Katalysatorbetten zudosiert. Durch den ununterbrochenen Gasfluss stellt die Produktgaszusammensetzung eines Reaktors das Feedgas des nächsten Reaktors dar. Dadurch werden neben dem nicht umgesetzten Acetylen auch die Nebenprodukte weitergeführt und können unter Umständen die Leistung der nachfolgenden Katalysatorbetten beeinträchtigen. Mit lediglich einem zur Verfügung stehenden Versuchsreaktor müssen die einzelnen Stufen in

separate Versuche aufgeteilt werden, wodurch jedoch der Einflussfaktor der weitergeführten Nebenprodukte verloren geht.

Die genauen Umsätze der einzelnen Katalysatorbetten in einer großtechnischen Anlage sind nicht festgelegt, da je nach schwankendem Acetylengehalt des Gasstroms deutliche Unterschiede auftreten können. Ein repräsentatives Szenario für die Labornachbildung (siehe auch *Abbildung 4-50*) ist ein Umsatz von 50 % des Acetylengehaltes von 2 % in einer ersten Stufe. Die verbleibenden 1 % Acetylen werden dann typischerweise als Feedgasgehalt eines zweiten Katalysatorbettes gefunden, in dem sie zu 70 % umgesetzt werden. Die abschließende Entfernung der 0,3 % Acetylen erfolgt im letzten Katalysatorbett, damit das Limit einer Endkonzentration von unter 1 ppm eingehalten wird.

Für jeden Versuchsteil der Acetylenentfernung wurde der Wasserstoffgehalt entsprechend angepasst, damit der gewünschte Zielumsatz erreicht wird. Dies erwies sich als die einfachste Option, den Umsatz einzustellen. Auf die begrenzten Möglichkeiten, die Reaktoreinlasstemperatur zum Regulieren zu verwenden, wird im nachfolgenden Abschnitt zur Reaktionskontrolle in Industrieanlagen näher eingegangen. Eine Zusammenfassung der Gaszusammensetzung und des experimentell erhaltenen Umsatzes ist in *Tabelle 4-5* aufgeführt. Der Gehalt an Ethen wurde für alle Versuche bei 10 % konstant gehalten, da dies den maximal möglichen Wert der verwendeten Dosierstrecke darstellt.

Tabelle 4-5: Vergleich von Gaszusammensetzung und erzielten Umsatz an Acetylen für die dreiteilige Acetylenentfernung.

	Acetylen (%)	Wasserstoff (%)	H ₂ /C ₂ H ₂ -Verhältnis	Umsatz (%)
Stufe 1	2,0	1,30	0,65	49,8
Stufe 2	1,0	0,87	0,86	71,2
Stufe 3	0,3	0,45	1,5	99,98

Das Wasserstoff-Acetylen-Verhältnis aus *Tabelle 4-5* zeigt, dass für die ersten zwei Stufen ein Wasserstoffzusatz unter dem stöchiometrischen Stoffmengenverhältnis von 1 erfolgte. Dieses war nötig, um die Reaktion kontrolliert auf 50 % bzw. 70 % Umsatz zu begrenzen. Ein höherer Wasserstoffgehalt führte bei diesen Versuchen mit einer Reaktoreinlasstemperatur von 38 °C zu einem zu hohen Umsatz. Laut Literaturangaben [14, 144] werden auch in der Industrie teilweise unterstöchiometrische Stoffmengenverhältnisse von beispielsweise 0,8 verwendet, um die gewünschten Ziele zu erreichen.

Für die letzte Stufe mit 0,3 % Acetylen am Reaktoreingang wurde ein deutlicher Überschuss von 0,45 % Wasserstoff verwendet. Erst mit diesem Wasserstoff-Verhältnis von 1,5 konnte der Acetylengehalt im Produktgasstrom auf durchgängig weniger als 0,7 ppm gesenkt werden, wodurch formal ein Umsatz von 99,98 % erhalten wird. In der Industrie sind deutlich höhere Wasserstoff-Verhältnisse von über 2 für das letzte Katalysatorbett üblich [10, 14, 144]. Das verwendete Verhältnis von 1,5 ist daher nur das notwendige Mindestmaß. Zur sicheren Entfernung des Acetylens auch bei Schwankungen der Gaszusammensetzung sollte der höhere Wasserstoff-Überschuss von 2 verwendet werden.

Die Reaktionsbedingungen der einzelnen Stufen, im Besonderen die Wasserstoff-Verhältnisse, beeinflussen die erzielten Selektivitäten stark (siehe unten: *Abbildung 4-51* und *Tabelle 4-6*). In der ersten Reaktionsstufe liegt viel Acetylen im Gasstrom vor (2 %), welches die Adsorptionsplätze an der Palladiumoberfläche bevorzugt besetzt. Dies führt in Kombination mit dem geringen Wasserstoffgehalt zu einer minimalen Bildung von Ethan (S_{Ethan} 2,2 %), da durch die blockierten Adsorptionszentren Ethen schlechter adsorbieren kann und seltener zu Ethan hydriert wird. Im Gegenzug wird eine erhöhte Selektivität für die Summen C4 und C6 von jeweils etwa 8,4 % festgestellt. Die Bildung von Oligomeren ist durch die hohe Dichte an nebeneinander adsorbierten Acetylenmolekülen und fehlenden Wasserstoff begünstigt, was unter anderem durch die Untersuchungen von Pachulski [14] und Ahn et al. [91] bestätigt wird.

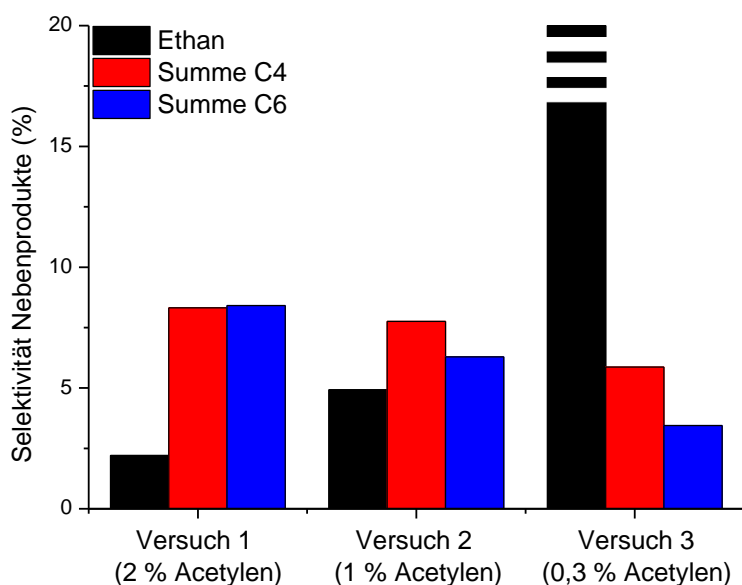


Abbildung 4-51: Selektivitäten der Nebenprodukte für die verschiedenen Acetylengehalte der drei Reaktionsstufen (Werte in Tabelle 4-6)

Die zweite Reaktionsstufe ist durch einen mittleren Acetylengehalt von 1 % und einen Umsatz von 70 % gekennzeichnet und besitzt damit eine hohe Ähnlichkeit zu den Bedingungen der Standardtests, auf die zuvor eingegangen wurde. Durch den sinkenden Acetylenanteil im

Gasstrom im Vergleich zur ersten Stufe ist die Adsorption von Ethen und daraus folgend die Ethanbildung erhöht. Die gestiegene Selektivität zu Ethan von 4,9 % wird jedoch durch eine minimierte Selektivität höherer Nebenprodukte kompensiert. So ist die Selektivität der Summe C6 um 2 % auf 6,3 % gesunken.

Die abschließende Stufe mit einer Hydrierung von 0,3 % Acetylen erfolgte mit einem hohen Überschuss an Wasserstoff. Außerdem lag mit 10 % ein hoher Gehalt an Ethen vor. Diese ungünstigen Reaktionsbedingungen führen zu einer übermäßigen Bildung von Ethan bis zum Aufbrauchen des Wasserstoffs ($S_{\text{Ethan}} 59,7 \%$). Der hohe Gehalt an Wasserstoff wird jedoch zwingend benötigt, um das Limit von unter 1 ppm Acetylen sicher zu gewährleisten. Ein Absenken des Wasserstoffgehaltes von 0,45 % auf 0,44 % führte bereits zu einem geringen Überschreiten der Grenze durch Acetylengehalte von 1-2 ppm im Produktgasstrom.

Die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe durch eine Reaktion von Acetylenmolekülen untereinander ist in der dritten Reaktionsstufe am niedrigsten. So werden mit 6,3 % und 3,4 % die kleinsten Selektivitäten der Summen C4 und C6 erzielt. Der niedrige Gehalt an Acetylen im Eduktgas und das weitere Absinken von diesem mit fortschreitendem Umsatz führt dazu, dass auf der Oberfläche des Katalysators die Acetylenmoleküle hauptsächlich Wasserstoff oder Ethen und nur selten ein weiteres Acetylenmolekül in unmittelbarer Nähe vorfinden. Damit ist eine geringe Wahrscheinlichkeit für die Dimerisierung von Acetylen gegeben und stattdessen wird die Hydrierung zu Ethen und Ethan begünstigt.

Tabelle 4-6: Vergleich der einzelnen Stufen sowie der gesamten Acetylenentfernung am Versuchsreaktor bezüglich der erreichten Selektivitäten, Werte in %.

	Umsatz	S_{Ethen}	S_{Ethan}	S_{C4}	S_{C6}
Stufe 1 (2,0 % Acetylen)	49,8	80,0	2,2	8,3	8,4
Stufe 2 (1,0 % Acetylen)	71,2	80,0	4,9	7,8	6,3
Stufe 3 (0,3 % Acetylen)	99,98	29,9	59,7	5,9	3,4
Gesamt (2,0 % Acetylen)	100	72,5	11,7	7,8	6,9

Die letzte Reaktionsstufe erreicht durch die hohen Verluste der Folgehydrierung zu Ethan lediglich eine Ethen-Selektivität von 30 %, wobei in Industriereaktoren durchaus auch negative Selektivitäten unter Verbrauch von Ethen auftreten können [16]. Da der dritte Teilversuch lediglich 0,3 % Acetylen umsetzt, sind die Auswirkungen auf die Gesamtselektivität vergleichsweise gering. Die Ethen-Selektivität der ersten beiden Reaktionsstufen, in denen zusammen bereits 1,7 % der vorgegebenen 2 % Acetylen umgesetzt werden, beträgt jeweils 80 % und bestimmt so den Großteil der Ethen-Ausbeute. Die gemittelte Selektivität zum

Hauptprodukt Ethen bei einer Zusammenschaltung der drei einzelnen Versuche beträgt 72,5 % (vgl. *Tabelle 4-6*). Für das Nebenprodukt Ethan werden letztlich etwa 12 % Selektivität erhalten und für die Summen C4 und C6 entsprechend rund 8 % und 7 %.

Die Aufschlüsselung der Summe C4 (*Abbildung 4-52*) zeigt, dass sich abhängig von den Reaktionsbedingungen nicht nur die Selektivität für die Summe C4 ändert, sondern auch innerhalb dieser Stoffgruppe eine Verschiebung auftritt. Analog zu den Selektivitäts-Umsatzkurven sinkt die Butadien-Selektivität. So ist beim vollständigen Acetylen-Umsatz im dritten Teilversuch mit 0,3 % Acetylen kein Butadien im Produktgasstrom mehr nachweisbar. Im Gegensatz dazu ist eine erhöhte Selektivität der Butene feststellbar, im Besonderen von 1-Buten.

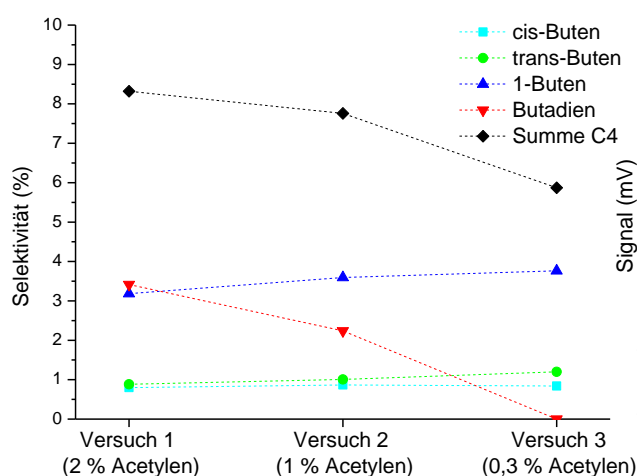


Abbildung 4-52: Selektivitäten der Nebenprodukte von Summe C4 für die verschiedenen Acetylengehalte der drei Reaktionsstufen, die Verkettung der Messpunkte dient der besseren Übersicht.

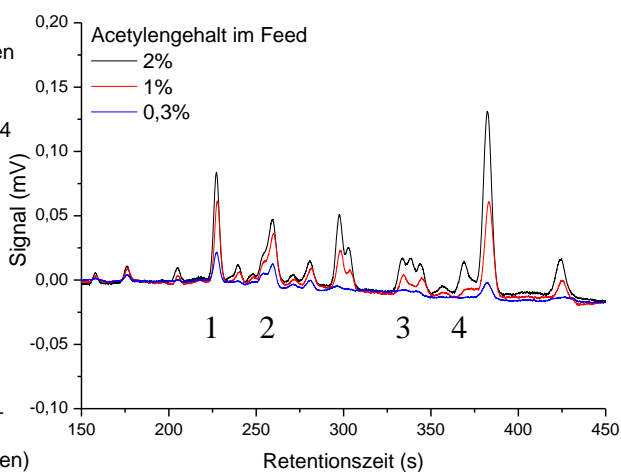


Abbildung 4-53: Gaschromatogramm von GC-Kanal 2 mit C6-Nebenprodukten für die verschiedenen Acetylengehalte der drei Reaktionsstufen (1_1-Hexen, 2_2-Hexen, 3 und 4 Hexadiene/Hexatriene).

Die Intensitäten der GC-Signale für die C6-Nebenprodukte sinken mit dem Acetylengehalt (vgl. *Abbildung 4-53*). Wie oben beschrieben, sind somit weniger höhermolekulare Kohlenwasserstoffe im Produktgasstrom vorhanden, da Acetylen bei hohen Gehalten an Wasserstoff vorwiegend hydriert wird. Die genauere Betrachtung zeigt dabei auch eine Senkung der Doppelbindungsanzahl. Während für den ersten Versuch mit 2 % Acetylen hohe Anteile an Hexadienen und teilweise Hexatrienen (Peaks 3 und 4) vorhanden sind, treten diese im dritten Versuch mit 0,3 % Acetylen kaum auf. Im Gegenzug dazu wird dort, relativ zur gesamten Summe der C6-Nebenprodukte, ein deutlicher größerer Anteil von 1-Hexen und 2-Hexen (Peak 1 und 2) gebildet (Wert siehe Anhang). Diese experimentell gefundene Hydrierung von Doppelbindungen innerhalb der Summe C6 stimmt dabei mit dem Verhalten der Summe C4 mit Butadien und den Butenen gut überein. Auch die isothermen

Untersuchungen von Kuhn [45, 139] zeigten, dass mit höherem Umsatz an Acetylen neben Ethen auch andere Doppelbindungen hydriert werden.

Der Temperaturanstieg entlang des Katalysatorbettes soll für die verschiedenen Acetylengehalte abschließend betrachtet werden (vgl. unten *Abbildung 4-54*). Dabei wurde das Temperaturprofil, welches nach 18 Stunden konstantem Umsatz vorlag, verwendet. Wie im Anhang zur Nachbildung des dreistufigen Reaktors überprüfbar, ist die Versuchsanlage in der Lage gewesen, über mindestens 20 Stunden ein gleichbleibendes Umsatz- und Selektivitätsniveau zu halten.

Der Anstieg der Temperatur am Ende des Katalysatorbettes variiert für die drei Versuche stark und ist abhängig vom umgesetzten Acetylengehalt. Der erste Versuchsteil erzielt mit dem höchsten Acetylenverbrauch von 1 % ebenfalls den größten Temperaturanstieg von etwa 56 K, während die zweite Stufe bei einem Umsatz von 0,7 % Acetylen 40 K hinzugewinnt. Der Verlauf der ersten zwei Temperaturprofile weicht vom dem des letzten Versuches ab. So ist für sie ein kontinuierlicher Anstieg bis zum Ende des Katalysatorbettes sichtbar, während für den dritten Versuch mit 0,3 % Acetylenumsatz bereits ab 30 mm Katalysatorbetthöhe ein konstantes Temperaturplateau von 24 K erreicht wird. Dieses Verhalten verdeutlicht, dass für Stufe 3 bereits nach einem Drittel der nahezu vollständige Umsatz von Acetylen und Wasserstoff abgeschlossen ist und danach kein Temperaturanstieg durch weitere freigesetzte Reaktionswärme mehr erfolgt.

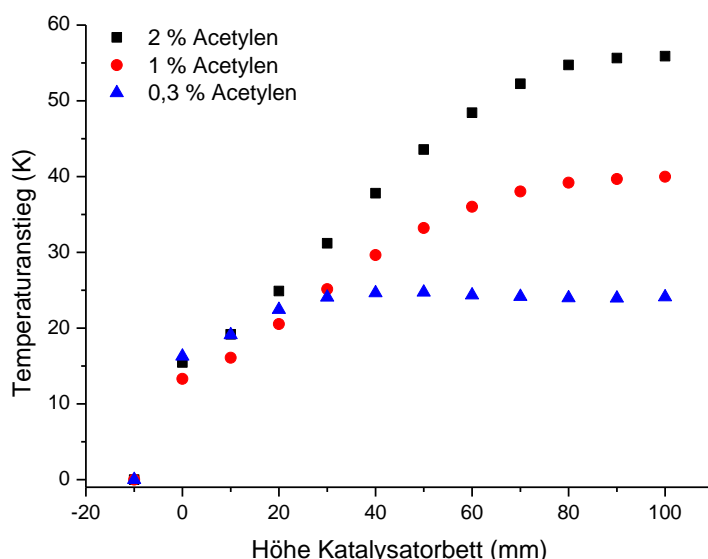


Abbildung 4-54: Temperaturanstieg entlang des Katalysatorbettes für die verschiedenen Acetylengehalte der drei Reaktionsstufen (Darstellung mit Abzug der Reaktoreinlasstemperatur).

In der *Tabelle 4-7* wird der experimentell gefundene Temperaturanstieg mit einem nach Gleichung (34) berechneten theoretischen Wert verglichen. Die adiabate Temperaturerhöhung

wird dazu für jeden Versuchsteil mit dem entsprechenden Volumenanteil φ von Acetylen sowie der gemittelten Reaktionsenthalpie berechnet. Durch das Einbeziehen der einzelnen Selektivitäten kann auch die erhöhte Ethanbildung im dritten Versuch berücksichtigt werden, wodurch eine höhere Reaktionsenthalpie von -263 kJ/mol im Vergleich zu den ersten Stufen mit etwa -190 kJ/mol resultiert. Durchschnittlich werden 89 % des theoretisch möglichen Temperaturanstieges als experimenteller Wert gefunden. Dies zeigt, dass ein sehr geringer Wärmeverlust aus dem Reaktor vorhanden ist und die adiabaten Bedingungen eines Industriereaktors für jede Stufe hinreichend genau nachgebildet werden konnten.

$$\Delta T = \Delta T_{ad} \cdot X = \frac{c_0 \cdot -\Delta H_R}{\bar{\rho}_0 \cdot \bar{c}_P} \cdot X = \frac{\left(\varphi_{Ac} \cdot \frac{\rho_{Ac}}{M_{Ac}}\right) \cdot -\Delta H_R}{\bar{\rho}_0 \cdot \bar{c}_P} \cdot X \quad (34)$$

mit $\bar{\rho}_0 = 1,24 \frac{kg}{m^3}$, $\bar{c}_P = 1,08 \frac{kJ}{kg \cdot K}$, $\rho_{Ac} = 1,17 \frac{kg}{m^3}$ sowie $M_{Ac} = 26,04 \frac{kg}{m^3}$

Tabelle 4-7: Vergleich des erreichbaren adiabaten Temperaturanstiegs für die dreistufige Acetylenentfernung.

	φ_{Ac}	X in %	ΔH_R in $\frac{kJ}{mol}$	ΔT_{theo} in K	ΔT_{exp} in K	ΔT -Verhältnis in %
Stufe 1	2,0%	49,8	-189,2	63,2	55,9	88,4
Stufe 2	1,0%	71,2	-191,1	45,6	39,9	87,7
Stufe 3	0,3 %	99,98	-263,2	26,5	24,0	90,5

Die Umwandlung des vorgelegten Acetylengehaltes von 2 % erfolgt zu etwa dreiviertel zum gewünschten Hauptprodukt Ethen, wie in *Abbildung 4-55* veranschaulicht. Diese optimierte Ausbeute wird bei einer großtechnischen Anlage nur selten erreicht werden, da mit einem höheren Zusatz von Wasserstoff im letzten Katalysatorbett dort ein Überschreiten des Acetylenlimits von 1 ppm unter allen Umständen verhindert werden soll. Dieser „Sicherheitspuffer“ an Wasserstoff wird jedoch zu einem deutlich höheren Anteil an Ethan durch eine Folgehydrierung von Ethen führen, wodurch in der Industrie in der Regel lediglich Ethen-Ausbeuten von 50 – 60 % [16] erreicht werden. Etwa 15 % des eingesetzten Acetylen werden in die Nebenprodukte C4 und C6 umgewandelt. Dies unterstreicht die hohe Selektivität des durch Shell Catalysts & Technologies Leuna zur Verfügung gestellten Katalysators. Üblicherweise können bis zu 25 % an höheren Kohlenwasserstoffen gefunden werden [132].

Beim Vergleich der Versuchsanlage mit einer großtechnischen Anlage sind weiterhin die Reaktionsbedingungen zu berücksichtigen. So ist die verwendete Gasbelastung von 1000 h^{-1} das untere Minimum. Üblicherweise wird eine GHSV von bis zu 4000 h^{-1} [14, 144] genutzt. Aufgrund des Aufbaus des Versuchsreaktors mit einem Glasdewar wurde die Hydrierung

außerdem unter Atmosphärendruck durchgeführt. Im Vergleich dazu wird in der Industrie ein Druck von 15 – 40 bar [14, 144] verwendet. Die drastischeren Bedingungen einer Industrieanlage führen letztlich ebenfalls zu einer geringeren Ethen-Selektivität im Vergleich zum Labor-Versuch.

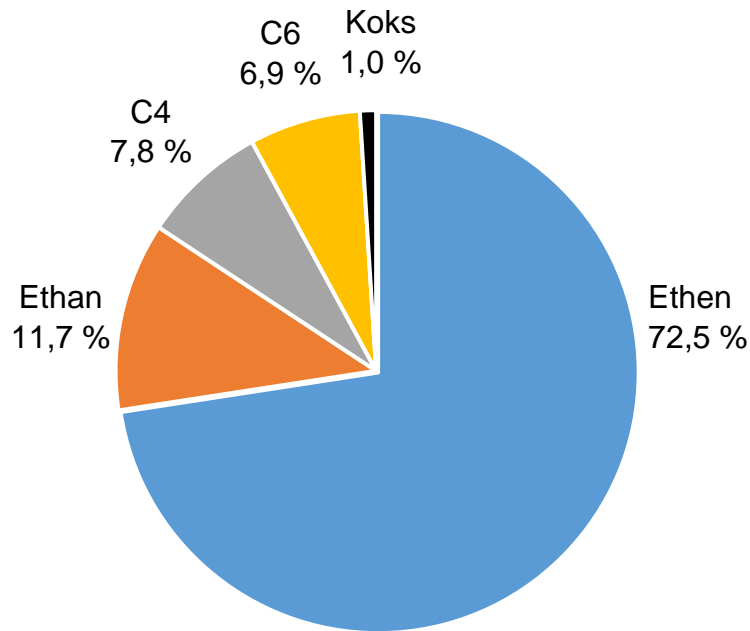


Abbildung 4-55: Diagramm mit den Anteilen der Produkte (Koks: auf dem Katalysator verbleibende hochmolekulare Kohlenstoffablagerungen).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mittels der Versuchsanlage die vollständige Entfernung von 2% Acetylen im Feed auf ein Limit von unter 1 ppm Acetylengehalt nachgebildet werden kann. Dabei werden adiabate Bedingungen mit einem geringen Wärmeverlust aus dem Reaktor gewährleistet, die das Reaktionsverhalten einer großtechnischen Anlage im Rahmen eines kleinen Laborreaktors zuverlässig nachbilden.

4.3.2.2 Eine unkontrollierte Reaktion als Problem in Großanlagen

In einem Vortest zur dreistufigen Acetylenhydrierung wurde für die Nachbildung des ersten Bettes mit 2 % Acetylen ein deutlich höherer Wasserstoff-Gehalt von 2,2 % genutzt. Das angestrebte Wasserstoffverhältnis von 1,1 sollte dabei auf Basis der vorherigen Untersuchungen eine hohe Selektivität liefern, jedoch war kein Einregeln auf den gewünschten Umsatz von 50 % Acetylen möglich. Die Reaktoreingangstemperatur als Einstellparameter wurde in vielfältiger Weise variiert, wobei ein mittlerer Acetylen-Umsatz (50 – 80 %) zwar kurzzeitig erreicht, aber nicht konstant gehalten werden konnte.

Die Besonderheit des sprunghaften und nicht kontrollierbaren Anstieges des Acetylen-Umsatzes ist in *Abbildung 4-56* dargestellt. Bei einer nahezu konstanten Reaktoreinlass-Temperatur von $33 \pm 0,5 \text{ °C}$ stieg der Acetylen-Umsatz, bedingt durch das Aufwärmen der Katalysatorpellets, zunächst langsam an ($\sim 2,5 \text{ % Umsatz/Stunde}$). Ab 40 % Umsatz erfolgte eine sprunghafte Steigerung auf über 90 % innerhalb von zwei Stunden. Im Bereich des maximalen Anstieges konnte ein Zuwachs von 7 % Umsatz zwischen zwei Messpunkten, welche einen Abstand von 10 min besitzen, registriert werden ($\sim 43 \text{ % Umsatz/Stunde}$). Dieses Verhalten trotz einer konstanten Eingangstemperatur verdeutlicht die hohe Reaktivität des Systems von 2 % Acetylen mit 2,2 % Wasserstoff, deren sehr hohes Wärmepotential ein eigenständiges Aufheizen des Reaktors ermöglicht.

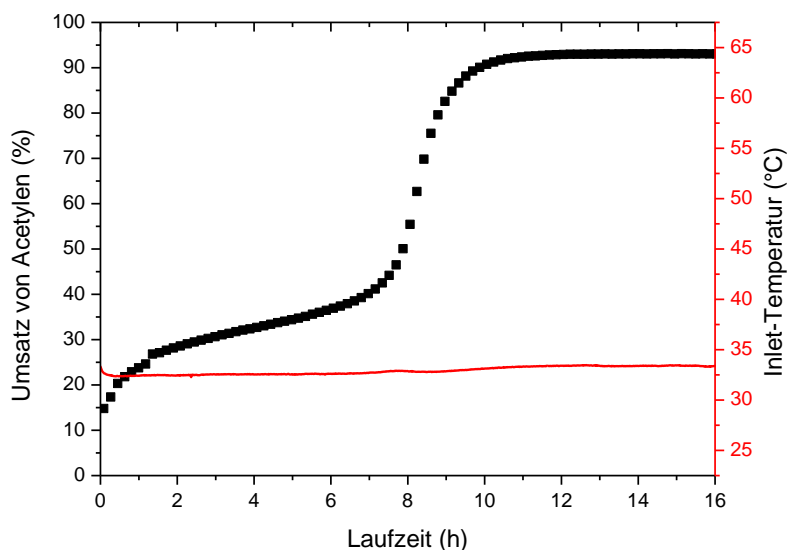


Abbildung 4-56: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes von Acetylen und der Inlet-Temperatur.

Im Falle einer Industrieanlage kann vom „Durchgehen“ der Reaktion gesprochen werden, da auch eine unmittelbare Temperatursenkung im Anstiegsbereich einen kurzzeitig stark erhöhten Umsatz von über 90 % nicht verhindern kann. Dieses unkontrollierbare Verhalten ist ein zu berücksichtigendes Problem in Industrieanlagen, da die hohe Temperatur in der Regel mit

einem Verlust an Ethen-Selektivität verbunden ist und somit eine Einbuße an Wertprodukt auftritt. Des Weiteren erfolgt eine starke thermische Belastung des Katalysators, wodurch es zur Agglomeration von Palladium-Nanopartikeln kommen kann. Durch diese tritt ein Verlust an Aktivoberfläche auf und eine schlechtere Katalysatorperformanz resultiert, wie unter anderem von Chen et al. [62] und Liu et al. [61] nachgewiesen wurde.

Abschließend kann grundsätzlich festgehalten werden, dass der Gehalt an zugesetztem Wasserstoff neben der Reaktoreingangstemperatur ein wichtiger Regelungsparameter ist. Er ist als primäre Einstellgröße für den erreichbaren Umsatz zu sehen und für die Nebenproduktselektivitäten ebenfalls von großer Bedeutung.

4.3.3 Vergleich experimenteller Ergebnisse und theoretischer Berechnungen

4.3.3.1 Aufbau des kinetischen Modells

Zur Abbildung der Messwerte wurde ein kinetisches Modell erstellt, das anhand der Temperaturdaten und Eingangsgehalte an Acetylen, Ethen und Wasserstoff die Zusammensetzung des Produktgases berechnet. Basierend auf Modell 55 von Pachulski [14, 122] wurde dazu eine komplexe Excel-Tabelle erstellt, welche mit Hilfe von Makros eine Anpassung der Parameterwerte ermöglicht.

Pachulski testete zahlreiche Modelle, die die Acetylenhydrierung an Palladium beschreiben, und fand eine bestmögliche Anpassung unter Tail-End-Bedingungen für Ethen, Ethan und C4-Kohlenwasserstoffe. Die dabei gefundenen Anpassungswerte sollen als Datengrundlage für die kinetische Berechnung im Rahmen dieser Arbeit dienen. Einige Veränderungen wurden jedoch vorgenommen, um unter anderem die C6-Kohlenwasserstoffe als weiteres Produkt und die Aufspaltung der C4-Komponenten in Butadien sowie cis-, trans- und 1-Buten zu berücksichtigen. Zusätzlich wird auch eine separate Bildung von Benzol, wie im vorherigen *Abschnitt 4.3.1.2* dargelegt, einbezogen.

Übereinstimmend mit der detaillierten Übersicht im *Abschnitt 4.3.1.3* gibt das folgende Reaktionsschema die Zusammenhänge und wichtige Geschwindigkeits- sowie Adsorptionskonstanten wieder (siehe *Abbildung 4-57*).

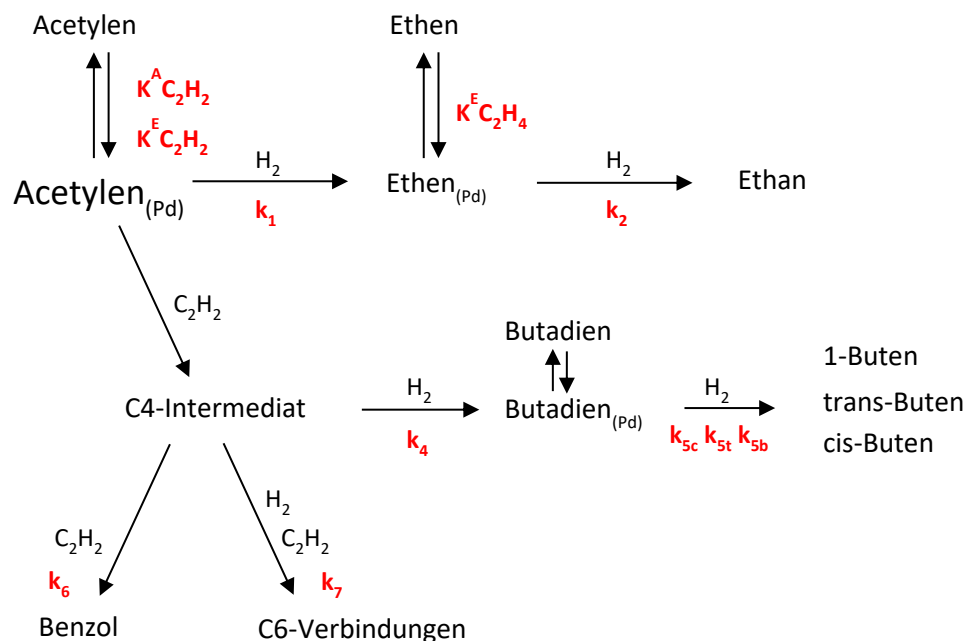


Abbildung 4-57: Vereinfachtes Reaktionsschema mit wichtigen Geschwindigkeits- und Adsorptionskonstanten.

Gemäß dem Modell von Pachulski et al. [122], analog auch dem von Borodziński et al. [84], werden zwei verschiedene Adsorptionszentren für die Reaktion genutzt. So kann lediglich Acetylen an einem Zentrum A reagieren, nicht aber Ethen oder Butadien. Am unselektiven E-Zentrum können neben Acetylen und Ethen auch alle Olefine adsorbieren und hydriert werden. Somit erfolgt dort unter anderem die Hydrierung von Butadien zu den Butenen. Ebenfalls entsprechend dem Modell von Pachulski et al. [122] werden nur die Adsorptionskonstanten von Acetylen und Ethen berücksichtigt. Butadien und andere Aufbauprodukte mit Doppelbindungen besitzen im Vergleich zur Adsorption von Acetylen und Ethen demnach keine Relevanz.

Analog zum Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Geschwindigkeitsansatz nach Gleichung (35) [72] wurde für alle Reaktionsprodukte ein Term zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit aufgestellt.

$$r = \frac{\text{kinetischer Term} \cdot \text{Potentialterm}}{\text{Adsorptionsterm}^n} \quad (35)$$

Alle aufgestellten Terme, sowie weitere wichtige Daten der Berechnung sind im Anhang unter „Kinetisches Modell“ zu finden. Im Folgenden werden die Gleichungen für die Bildung von Ethen und Ethan erläutert.

$$r_{C_2H_4} = r_1 - r_2 \quad (36)$$

$$r_1 = \frac{k'_1 \times p_{C_2H_2} \times p_{H_2}}{(1 + K_{C_2H_2}^A \times p_{C_2H_2} + K_{C_2H_2}^E \times p_{C_2H_2} + K_{C_2H_4}^E \times p_{C_2H_4})^2} \quad (37)$$

$$r_{C_2H_6} = r_2 = \frac{k'_2 \times p_{C_2H_4} \times p_{H_2}}{(1 + K_{C_2H_2}^E \times p_{C_2H_2} + K_{C_2H_4}^E \times p_{C_2H_4})^2} \quad (38)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit von Ethen (Gleichung (36)) ergibt sich aus der Bildung durch die Hydrierung von Acetylen (Gleichung (37)) sowie abzüglich der Folgehydrierung zu Ethan (Gleichung (38)). Als kinetischer Term wird für beide Teilgleichungen eine zusammengefasste Reaktionskonstante k'_i verwendet, die von der Reaktionstemperatur abhängig ist. Die Temperaturabhängigkeit wird im Allgemeinen durch einen Arrhenius-Ansatz nach Gleichung (39) berücksichtigt.

$$k_i = k_{i\infty} e^{\frac{-E_j}{RT}} \quad (39)$$

Die Aktivierungsenergie E_j ist dabei eine bedeutende Größe, welche auch aus geeigneten experimentellen Daten durch den Arrhenius-Plot ermittelt werden kann. Im vorliegenden Fall wurden die Werte von Pachulski [122] als Ausgangspunkt genutzt. Die angepassten Parameter, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, sind in *Tabelle 4-8* aufgeführt.

Tabelle 4-8: Parameter zur Berechnung der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten.

	Ethan	Ethen	Butadien	cis-B.	trans-B.	1-Buten	Benzol	C6
	k'_1	k'_2	k'_3	k'_{4c}	k'_{4t}	k'_{4b}	k'_6	k'_7
$k_\infty \cdot 10^3$	5,4	9400	32500	740000	860000	3100000	163	2800000
E_A in kJ	45	48	50	65	65	65	52	65

Der für die Reaktionsgeschwindigkeit benötigte Potentialterm der Ethen- und Ethanbildung wird durch die Partialdrücke von Wasserstoff p_{H_2} und vom jeweiligen Ausgangsprodukt bestimmt ($p_{C_2H_2}$ und $p_{C_2H_4}$). Im Gegensatz zum Kinetikmodell von Pachulski [14, 122] lieferte nur die einfache Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck sinnvolle Ergebnisse. Bei Verwendung der von Pachulski genutzten Quadratwurzel des H_2 -Partialdruckes $p_{H_2}^{1/2}$ kam es zu starken Abweichungen. So ergab sich in diesem Fall, bei passendem ersten Reaktorbett, im zweiten Reaktor ein Umsatz von Acetylen von 95 % statt 70 %.

Übereinstimmend mit Pachulski [122], wie auch Borodziński [84], werden zwei Adsorptionsplätze für die Hydrierung von Ethen sowie Ethan benötigt. Dabei muss neben dem C2-Baustein auch Wasserstoff auf der Palladiumoberfläche adsorbiert sein. Daher liegt ein Kinetikmodell nach Langmuir-Hinshelwood vor. Falls eine Reaktion mit Beteiligung der Gasphase nach Eley-Rideal vorliegen sollte, dürfte nur ein Adsorptionsplatz für die Anpassung der Messwerte benötigt werden. Für diesen Fall konnte jedoch keine Anpassung erreicht werden und der in der Literatur [48, 68–71] häufig vermutete Mechanismus nach Langmuir-Hinshelwood kann daher bestätigt werden. Wobei nach dem Spezialfall des Horiuti-Polanyi-Mechanismus eine schrittweise Reaktion mit Wasserstoff erfolgt.

Der abschließend betrachtete Adsorptionsterm im Quotienten der *Gleichungen (37) und (38)* beinhaltet die Anpassung an zwei unterschiedliche Adsorptionszentren A und E, wie sie von Borodziński [82, 84] und Pachulski [122] genutzt werden. Für die Bildung von Ethen wird dabei neben der Adsorption von Acetylen am A- und E-Zentrum auch die Konkurrenz-Adsorption von Ethen am E-Zentrum berücksichtigt. Die Adsorption anderer Olefine kann dabei vernachlässigt werden, da deren Partialdrücke im Vergleich zu Acetylen und Ethen sehr

gering sind. Die benötigten Adsorptionskonstanten K_j sind von der Temperatur abhängig und werden deshalb durch einen Ansatz nach van't Hoff (*Gleichung (40)*) in die kinetische Berechnung einbezogen. Die Parameterwerte des Modells 55 von Pachulski [14, 122] werden dazu übernommen (siehe *Tabelle 4-9*).

$$K_j = K_{j\infty} e^{\frac{-\Delta_{ads}H}{RT}} \quad (40)$$

Tabelle 4-9: Parameter zur Berechnung der temperaturabhängigen Adsorptionskonstanten, Werte von Pachulski [122].

	A-Zentrum	E-Zentrum	
	$K_{C_2H_2}^A$	$K_{C_2H_2}^E$	$K_{C_2H_4}^E$
K_∞	0,128	1,4	0,0007
$\Delta_{ads}H$ in kJ	-12,8	-8,0	-6,0

Die Reaktionsgeschwindigkeit des Nebenproduktes Butadien wird nach *Gleichung (41)* einerseits aus der Bildung und andererseits aus dem Verbrauch durch die Folgehydrierung zu den Butenen zusammengesetzt. Die Bildung von Butadien erfolgt nach *Gleichung (42)*. Als Potentialterm der Bildungsgeschwindigkeit werden sowohl zwei Acetylen-Moleküle als auch Wasserstoff benötigt, wodurch folglich drei Adsorptionsplätze benötigt werden. Die Bildung von Butadien aus Acetylen kann dabei am A- und E-Zentrum stattfinden, während die Hydrierung von diesem zu Butenen nur am E-Zentrum abläuft (exemplarisch nach *Gleichung (43)* für 1-Buten, cis- und trans-Buten analog mit k'_{5c} und k'_{5t}). Damit ähnelt die Folgehydrierung von Butadien der von Ethen zu Ethan.

$$r_{C_4H_6} = r_4 - r_{5c} - r_{5t} - r_{5b} \quad (41)$$

$$r_4 = \frac{k'_4 \times p_{C_2H_2}^2 \times p_{H_2}}{(1 + K_{C_2H_2}^A \times p_{C_2H_2} + K_{C_2H_2}^E \times p_{C_2H_2} + K_{C_2H_4}^E \times p_{C_2H_4})^3} \quad (42)$$

$$r_{C_4H_8} = r_{5b} = \frac{k'_{5b} \times p_{C_4H_6} \times p_{H_2}}{(1 + K_{C_2H_2}^E \times p_{C_2H_2} + K_{C_2H_4}^E \times p_{C_2H_4})^2} \quad (43)$$

Benzol wird nach dem im *Abschnitt 4.3.1.2* erläuterten Mechanismus über ein Acetylendimer gebildet. Daher werden zwei Adsorptionsplätze genutzt und als Potenzialterm in *Gleichung (44)* wird $p_{C_2H_2}^2$ verwendet. Die Bildung von Benzol ist dabei grundsätzlich am A- und E-Zentrum möglich, daher werden im Adsorptionsterm beide entsprechend berücksichtigt.

$$r_{C_6H_6} = r_6 = \frac{k'_6 \times p_{C_2H_2}^2}{(1 + K_{C_2H_2}^A \times p_{C_2H_2} + K_{C_2H_2}^E \times p_{C_2H_2} + K_{C_2H_4}^E \times p_{C_2H_4})^2} \quad (44)$$

Nach Borodziński [84] soll die Reaktion von Acetylen am A-Zentrum gegenüber dem E-Zentrum begünstigt sein, dies wird durch die größere Adsorptionskonstante wiedergegeben.

Die Bildung von C6-Kohlenwasserstoffen (*Gleichung (45)*) verläuft entsprechend des vermuteten kinetischen Modells analog zur Bildung von Butadien über ein C4-Intermediat. Entsprechend wird eine ähnliche Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit genutzt und lediglich die Geschwindigkeitskonstante variiert. Als Produkt der C6-Kohlenwasserstoffe wurde exemplarisch Hexadien für die Berechnung des Wasserstoffverbrauchs angenommen. Da experimentell keine exakten Gehalte von Hexan, Hexenen, Hexadienen und Hexatrienen bestimmt werden konnten, wird auf eine detaillierte Betrachtung der Folgehydrierung von C6-Verbindungen verzichtet.

$$r_{C_6H_{10}} = r_7 = \frac{k'_7 \times p_{C_2H_2}^2 \times p_{H_2}}{(1 + K_{C_2H_2}^A \times p_{C_2H_2} + K_{C_2H_2}^E \times p_{C_2H_2} + K_{C_2H_4}^E \times p_{C_2H_4})^3} \quad (45)$$

Der final resultierende Verbrauch von Acetylen und Wasserstoff ergibt sich aus der Stöchiometrie und den Teilreaktionen der einzelnen Produkte, wodurch die *Gleichungen (46)* und *(47)* erhalten werden.

$$r_{C_2H_2} = -(r_1 + 2 \cdot r_4 + 3 \cdot r_6 + 3 \cdot r_7) \quad (46)$$

$$r_{H_2} = -(r_1 + r_2 + r_4 + r_{5c} + r_{5t} + r_{5b} + 2 \cdot r_7) \quad (47)$$

Für die Berechnung im Excel-File wurden zunächst alle eben genannten Gleichungen aufgestellt: Einerseits für die Temperaturabhängigkeiten der Reaktions- und Adsorptionskonstanten und andererseits für die Reaktionsgeschwindigkeit. Mittels der Ausgangspartialdrücke von Acetylen, Ethen und Wasserstoff wurden dann die Produktgehalte im ersten Volumenelement von rechnerisch einem Tausendstel der Reaktorlänge berechnet. Der erhaltene Zwischengehalt wurde dann für das folgende Volumenelement als Ausgangszusammensetzung genutzt. Durch die fortfolgende Berechnung bis zum Ende des Katalysatorbettes wurde als Ergebnis die Zusammensetzung des Produktgases für den gesamten Bilanzraum des Reaktors erhalten. Im Folgenden Abschnitt kann daher ein Vergleich von Experiment und Berechnung zur dreistufigen Hydrieranlage erfolgen.

4.3.3.2 Berechnung der dreistufigen Acetylenhydrierung

Die einzelnen Gehalte der Komponenten im Produktgas wurden, wie zuvor beschrieben, berechnet. Die erhaltenen Werte sind in *Tabelle 4-10* aufgeführt und können dort mit den experimentellen Gehalten verglichen werden. Das kinetische Modell ist dabei als eine Anpassung an die Messdaten zu sehen und kann aufgrund des geringen Umfangs an angepassten Messdaten nicht zweifelsfrei als allgemeines Kinetik-Modell bezeichnet werden. Dafür wäre eine Überprüfung einer größeren Datenmenge erforderlich. Daher können auf Basis des dreistufigen Tests in erster Linie auf das zugrundeliegende experimentelle System bezogene Aussagen getroffen werden.

In *Abbildung 4-58* ist der Vergleich des experimentellen und berechneten Umsatzes an Acetylen, in Kombination mit der Selektivität zu Ethen gezeigt. Die mit Hilfe des kinetischen Modells erhaltenen Werte stimmen dabei gut mit den Experimentellen überein. So wurden für den ersten Reaktor etwa 50 % Umsatz und für den Zweiten etwa 70 % bei einer Hauptprodukt-Selektivität von 80 % erzielt. Den vollständigen Acetylenumsatz im letzten Katalysatorbett konnte die Rechnung bestätigen, wobei eine ähnliche Ethen-Selektivität von 29 % ermittelt wird.

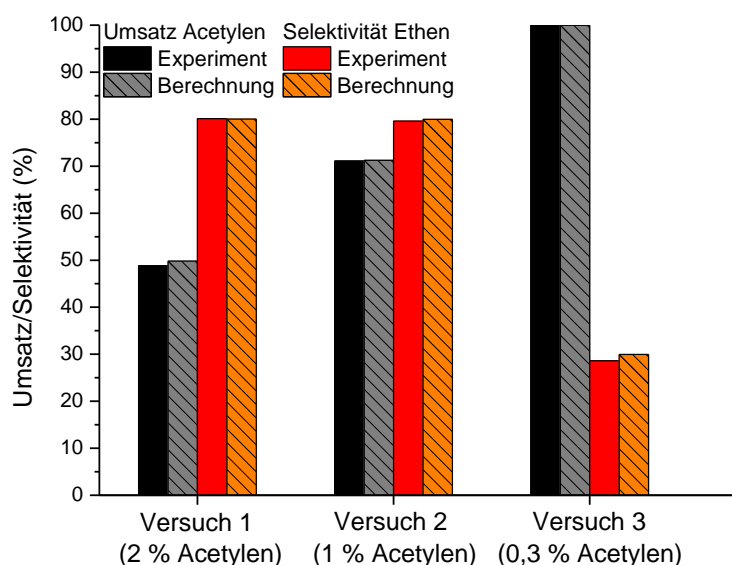


Abbildung 4-58: Vergleich von Experiment und Berechnung anhand des Umsatzes an Acetylen und der Selektivität zu Ethen für den dreistufigen Hydrierreaktor, Werte in Tabelle 8-6 im Anhang.

Ein genauerer Vergleich von Experiment und Berechnung kann anhand der Komponentengehalte im Produktgas erfolgen (siehe *Tabelle 4-10*). Nicht nur für Acetylen und Ethen, sondern auch für die Nebenprodukte Ethan, Summe C4, Summe C6 und Benzol kann dabei ein gut übereinstimmender Verlauf der Werte vom ersten zum letzten Reaktorbett gefunden werden. Beispielhaft beträgt die experimentelle Reihe der Summe C6 ohne Benzol

209 ppm, 118 ppm sowie 32 ppm und weist damit kaum Unterschiede zur Berechnung auf (214 ppm, 116 ppm, 28 ppm).

Tabelle 4-10: Berechnete und experimentelle Gehalte der dreistufigen Nachbildung für Acetylen, Ethen, Ethan, Summe C4, Summe C6 (ohne Benzol) und separat Benzol, Werte in ppm.

	Acetylen	Ethan	Ethen	Summe C4	Summe C6	Benzol
Berechnung						
1. Bett (2,0 % Acetylen)	10328	202	109432	424	209	68
2. Bett (1,0 % Acetylen)	2923	395	107945	278	118	35
3. Bett (0,3 % Acetylen)	0,5	1882	103406	89	32	5
Experiment						
1. Bett (2,0 % Acetylen)	10127	222	109504	420	214	68
2. Bett (1,0 % Acetylen)	2908	355	107927	281	116	35
3. Bett (0,3 % Acetylen)	0,6	1822	103438	91	28	7

Die Berechnung des letzten Katalysatorbettes mit 0,3 % Acetylen zeigt, dass das Modell auch den Extrempunkt mit der vollständigen Entfernung von Acetylen unter 1 ppm nachbilden kann. Unter den genutzten Reaktionsbedingungen wird sowohl experimentell als auch theoretisch ein Acetylengehalt von lediglich etwa 0,5 ppm erzielt und im Gegenzug dazu eine sehr hohe Bildung von Ethan mit über 1800 ppm. Der Konzentrationsverlauf entlang des Katalysatorbettes in *Abbildung 4-59* verdeutlicht passend dazu den typischen Verlauf einer Reaktion mit Zwischenprodukt.

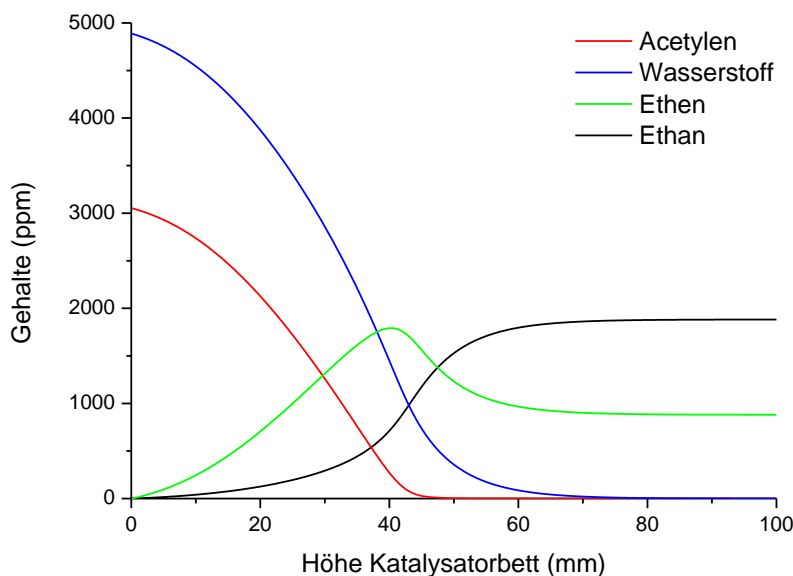


Abbildung 4-59: Veränderungen der Gehalte der Ausgangsstoffe Acetylen und Wasserstoff sowie der gebildeten Produkte Ethen und Ethan (Ethen mit Abzug des Ausgangsgehaltes).

Die Veränderung der Gehalte zeigt, dass Acetylen und Wasserstoff zunächst vorrangig für die Bildung von Ethen verbraucht werden. Der Gehalt an Ethen steigt damit an, wobei nur gebildetes Ethen nach Abzug des Ausgangsgehaltes in *Abbildung 4-59* dargestellt ist. Bei einer Katalysatorbetthöhe von etwa 40 mm wird ein lokales Maximum des Zwischenproduktes

Ethens verzeichnet. Zu diesem Zeitpunkt ist Acetylen fast vollständig aufgebraucht und durch den noch ausreichend vorhandenen Wasserstoff kommt es nun vermehrt zur Folgehydrierung von Ethen zu Ethan, welches ab diesem Zeitpunkt stark ansteigt. Nachdem auch der Reaktand Wasserstoff bei 70 mm des Katalysatorbettes vollständig umgesetzt ist, kann keine weitere Änderung der Gehalte erfolgen und ein konstantes Niveau für Ethan und gebildetes Ethen wird erhalten.

Die experimentelle Beobachtung, dass Ethen erst ab einem sehr niedrigen Acetylengehalt verstärkt zu Ethan hydriert wird, stimmt gut mit der Vermutung einer Adsorptions-vermittelten Selektivität überein. So berichten neben Borodziński und Bond [20, 46] auch Ravanchi et al. [59] in ihrem Review davon. Beide weisen jedoch auch auf die Möglichkeit einer direkten Hydrierung von Acetylen zu Ethan über eine stark adsorbierte Ethylidin-Spezies hin. Dieser direkte Reaktionsweg war für die hier gezeigte Modell-Anpassung jedoch nicht notwendig. Außerdem ist nach Ansicht von Sheth et al. und Adúriz et al. [80, 81] die Bildung dieser stark gebundenen Spezies für hochselektive Hydrierkatalysatoren vernachlässigbar.

Die folgende *Abbildung 4-60* soll abschließend zeigen, dass auch die Aufspaltung der Komponenten der Summe C4 im dreistufigen Experiment durch die Modellrechnung wiedergegeben werden kann. Ein Vergleich der Werte ist dazu ebenfalls anhand der im Anhang befindlichen *Tabelle 8-7* möglich.

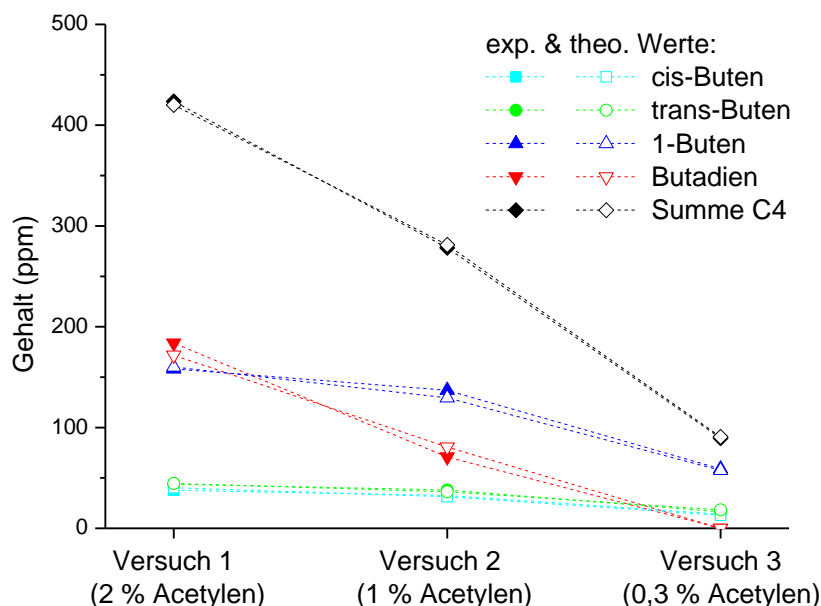


Abbildung 4-60: Vergleichsansicht der experimentellen und theoretisch berechneten Gehalte für die dreistufige Nachbildung, Werte vgl. Tabelle 8-7.

Es wird beispielsweise die verminderte Bildung der C4-Summe entlang des Verlaufs vom ersten Bett mit 2 % Acetylen zum letzten Katalysatorbett mit 0,3 % Acetylen und höchstem

Wasserstoff-Verhältnis präzise durch die Rechnung abgebildet. Auch die Verhältnisse der einzelnen Butene sind sowohl bei theoretischer als auch experimenteller Bestimmung identisch. Im Besonderen wird das Aufbrauchen des Butadiens als Extrem im dritten Katalysatorbett bei vollständiger Acetylenhydrierung durch die Rechnung wiedergegeben.

Es lässt sich zusammenfassend feststellen, dass das verwendete Modell die experimentellen Gehalte mit hoher Übereinstimmung abbildet. Pachulski [14] zeigte bereits, dass die Anpassung mit Modell 55, welches für die Berechnungen modifiziert wurde, zu thermodynamisch plausiblen Werte führt. Mit den nun zusätzlich berücksichtigten C6-Kohlenwasserstoffen und Benzol sollte also eine verbesserte Version des kinetischen Modells vorliegen.

Es soll jedoch abschließend darauf hingewiesen werden, dass die Gleichungen, die das Experiment nachbilden, nicht notwendiger Weise den allgemeinen Mechanismus der Acetylenhydrierung unter Tail-End-Bedingungen wiedergeben. So ist die Anpassung des geringen Messwertumfangs nicht für eine allgemeingültige Aussage ausreichend, wobei dies auch nicht das Ziel dieser Abhandlung war.

Während das kinetische Modell von der Wahl des Katalysators nicht beeinflusst werden sollte, sind die Anpassungswerte der verwendeten Parameter nur für den vorliegenden Katalysator zutreffend. Ein anderes Aktivitätsniveau, beispielsweise bei veränderten Palladium-Silber-Verhältnis, würde zur veränderten Reaktivität und damit anderen Parameter-Werten führen.

4.3.3.3 Vergleich von isothermer und adiabater Fahrweise

Mittels des kinetischen Modells ist es möglich, einen Vergleich für adiabate und isotherme Verhältnisse zu erstellen, um so den Einfluss der Temperaturabhängigkeit der Acetylenhydrierung besser einzuschätzen zu können. Für die Berechnung wurde dazu für jede Reaktionsstufe eine konstante Temperatur so gewählt, dass der Endumsatz an Acetylen unter adiabaten und isothermen Bedingungen identisch ist. Dadurch ist ein optimaler Vergleich der Selektivitätsunterschiede gewährleistet.

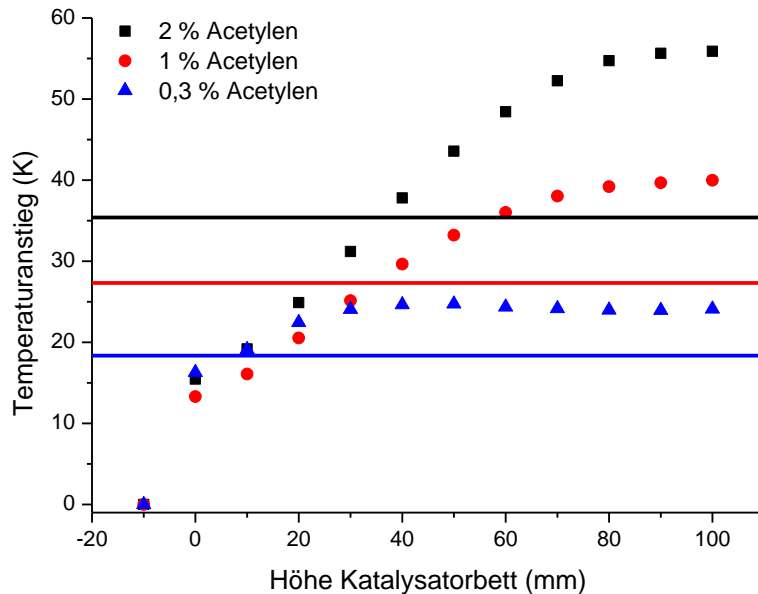


Abbildung 4-61: Lage des Temperaturniveaus bei isothermer Rechnung im Vergleich zum adiabaten Temperaturprofil, jeweils mit Abzug der exp. Reaktoreinlasstemperatur.

Die Lage der benötigten isothermen Temperatur ist in *Abbildung 4-61* gezeigt. Sie weist im Durchschnitt einen Wert von $2/3$ der maximalen adiabaten Temperatur auf. Somit muss isotherm zum Erreichen eines identischen Umsatzes notwendigerweise eine deutlich höhere, jedoch konstante Eingangstemperatur gewährleistet werden.

Die Temperatur der isothermen Modellierung stimmt dabei mit der in der Industrie verwendeten, gewichteten Katalysatorbetttemperatur überein (kurz WABT für weighted average bed temperature). Diese wird nach *Gleichung (48)* [145] bzw. *Gleichung (49)* berechnet und weist in identischer Weise einen Wert von $2/3$ des adiabaten Temperaturanstiegs auf.

$$WABT = \frac{T_{in} + 2 \cdot T_{out}}{3} \quad (48)$$

$$\text{mit } T_{out} = T_{in} + \Delta T_{adiabat}$$

$$WABT = \frac{T_{in} + 2 \cdot (T_{in} + \Delta T_{adiabat})}{3} = T_{in} + \frac{2}{3} \cdot \Delta T_{adiabat} \quad (49)$$

Ein detaillierter Wertevergleich der berechneten Gaszusammensetzung ist im Anhang zu finden (siehe auch *Tabelle 8-8* sowie *Tabelle 8-9*). Die Selektivitätsunterschiede für die Bildung von Ethen aus Acetylen sind zwischen isothermer und adiabater Berechnung dabei mit maximal 0,5 % Differenz vergleichsweise gering. Der Einsatz von Katalysatoren verschiedener Palladium-Silber-Verhältnisse lieferte dagegen beispielsweise eine um 2 % höhere Ethen-Selektivität (vgl. *Abschnitt 4.2.2.1*).

Auf Basis der Berechnungsergebnisse ist der industrielle Einsatz von isothermen Hydrierreaktoren im Bereich C2-Tail-End nur bei starker Temperatursenkung im Vergleich zum adiabaten Temperaturprofil und hohen Acetylengehalten sinnvoll. Der Grund dafür sind die geringen Temperaturabhängigkeiten der Reaktionskonstanten, wobei die größten Effekte für die Bildung von C6-Kohlenwasserstoffen ($E_A = 65 \text{ kJ}$) auftreten.

Die niedrige Aktivierungsenergie von 45 kJ, welche für die Bildung des Nebenproduktes Ethan gefunden wurde, führt entsprechend zu minimalen Veränderungen zwischen adiabater und isothermer Berechnung. Experimentell wurde unter anderem anhand der Hydrierung von Ethen ohne Acetylen im Feed (vgl. *Kapitel 4.3.1.2*) festgestellt, dass die Hydrierung zu Ethan für den untersuchten Standardkatalysator eine kleine Aktivierungsbarriere aufweisen muss. Es kann somit rechnerisch bestätigt werden, dass die Hydrierung von Ethen zu Ethan maßgeblich durch das Adsorptionsgleichgewicht von Acetylen und Ethen bestimmt wird. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion besitzt dagegen einen geringeren Einfluss auf die Produktselektivität.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Dissertation stellte in drei Hauptpunkten Ergebnisse zur selektiven C2-Tail-End-Hydrierung von Acetylen vor. Der erste zentrale Teil der Arbeit war der Aufbau und die Inbetriebnahme einer vollständig neu konzipierten Hydrieranlage. Diese weist im Gegensatz zu üblichen Versuchsreaktoren nicht isotherme, sondern adiabate Reaktionsbedingungen auf. Es wurde gezeigt, dass etwa 90 % der freigesetzten Reaktionswärme, als Temperaturanstieg registriert, im Reaktor verbleiben. Die Verluste sind dabei vor allem durch die Reaktorgröße bedingt und würden bei einem größeren Aufbau durch ein kleineres Oberfläche-Volumen-Verhältnis geringer ausfallen. Neben der bestmöglichen Isolierung durch ein Dewargefäß mit Vakuum-Doppelmantel führte auch eine Kompensationsheizung zu verminderten Wärmeverlusten über die Reaktorwand.

Anhand von Reproduzierbarkeitstests wurde zunächst gezeigt, dass die Versuchsanlage eine hohe Verlässlichkeit besitzt. Außerdem wurden für einen großtechnisch verfügbaren Standardkatalysator mehrere Selektivitäts-Umsatz-Kurven ermittelt, um bekannte isotherme Ergebnisse am adiabaten System zu überprüfen und zu vertiefen. Es zeigte sich unter anderem eine große Abhängigkeit der beobachteten Selektivitäten vom Umsatz an Acetylen. So erfolgt ein großer Selektivitätsverlust für die Bildung von Ethen bei Acetylen-Umsätzen von über 90 %, verursacht durch die stark erhöhte Folgehydrierung zu Ethan. Es konnte unter anderem gezeigt werden, dass Ethen bis zum Aufbrauchen von Wasserstoff zu Ethan reagiert, falls kein Acetylen im Gasstrom vorhanden ist. Dieses besetzt bevorzugt Adsorptionsplätze auf der Palladiumoberfläche, wodurch Ethen erst bei einem geringen Acetylen-Partialdruck in hoher Intensität hydriert wird.

In einem weiteren Abschnitt wurde die Rolle des Reaktionspartners Wasserstoff detaillierter untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass das Wasserstoff-Acetylen-Verhältnis die Selektivitäten der Nebenprodukte und ebenfalls die Aktivität maßgeblich bestimmt. Bei einem hohen Wasserstoffgehalt liegt eine hohe Aktivität vor und die Bildung von Hydrierprodukten ist gegenüber der Oligomerisierung von Acetylen begünstigt. Im umgekehrten Fall des Mangels an zur Verfügung stehendem Wasserstoff wird die gewünschte Ethenbildung verlangsamt und eine höhere Temperatur wird für ein identisches Umsatzniveau benötigt. Außerdem führen die wasserstoffarmen Reaktionsbedingungen zu einer erhöhten Acetylen-Oligomerisierung, wobei gebildetes Grünöl und Koks das Langzeitverhalten negativ beeinflussen, wie Pachulski [17] zeigte. Resultierend stellt das Wasserstoff-Acetylen-Verhältnis daher einen fundamentalen

Regelparameter der Hydrieranlage dar. Experimentell wurde ein Verhältnis von 1,1 – 1,2 dabei als Kompromiss zwischen maximaler Aktivität und Selektivität gefunden.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigte sich mit verschiedenen Möglichkeiten, die Leistung eines Hydrierreaktors zu beeinflussen. So wurden unter anderem gleichartige Katalysatoren mit variierenden Palladium-Silber-Verhältnis untersucht. Wobei ein erhöhter Silberzusatz die Aktivität durch Verdrängung von Palladium verringert, dafür aber die Selektivität zum Hauptprodukt Ethen erhöht.

Als eine Weiterführung der Modifikation durch Silber wurden ebenfalls Schichtungen zweier Katalysatoren verschiedener Aktivität und Selektivität untersucht. Dieser Aspekt der Arbeit zeigte, dass eine geeignete Anordnung, entsprechend den Vor- und Nachteilen der Katalysatoren, zu einer Steigerung von sowohl Aktivität als auch Ethen-Selektivität des kombinierten Katalysatorbettes führen kann. Mit dem Ziel einer maximalen Ausbeute lieferte ein selektiverer Katalysator zwar eine hohe Selektivität zum Hauptprodukt, jedoch eine unzureichende Aktivität. Umgekehrt verhält sich der aktivere Katalysator, welcher zwar hohe Acetylenumsätze ermöglicht, aber durch vermehrte Nebenreaktionen zu einer geringen Ethen-Bildung führt. Die Schichtung, beginnend mit einem sehr selektiven Katalysator, welcher bereits einen Großteil des Acetylen selektiv umsetzt, gefolgt von einem aktiven, welcher verbleibende Reste von Acetylen entfernt, nutzt die Eigenschaften optimal. Daher kann in diesem Fall die höchste Ausbeute an Ethen erreicht werden, da bei gleicher Gesamtaktivität die Gesamtselektivität gesteigert werden konnte. Die minimierte Bildung von C6- und höheren Komponenten sollte dabei zusätzlich eine geringere Deaktivierung des Katalysators bewirken.

In einer weiteren Untersuchungsreihe wurden die Auswirkungen von Reaktoreinbauten untersucht. Die detaillierte Aufzeichnung der Temperaturverteilung im Reaktor mittels eines zentralen Mehrfachthermoelementes wurde dabei für die Lagebestimmung von Reaktionszonen genutzt. Es zeigte sich unter anderem, dass die Initialbelastung am Beginn des Reaktorbettes durch eine einfache Form der Zwischeneinspeisung gesenkt werden kann, wodurch das Katalysatorbett gleichmäßiger genutzt wird. Für Einbauten in Art einer Heatpipe, die die Wärmeverteilung im Reaktor verändern, konnte bei gleichbleibender Selektivität eine Steigerung des Umsatzes ermittelt werden. Im Bereich der Einbauten zeigte sich eine Limitierung durch die Reaktorgröße, die nur begrenzte Testvarianten zuließ. Weitere Untersuchungen im Technikums-Maßstab sind unerlässlich, um die Auswirkungen durch eine veränderte Gas- und Wärmeverteilung zu überprüfen.

Der letzte Abschnitt der Dissertation beinhaltet ein kinetisches Modell, das in dieser Arbeit experimentell gefundene in bereits aus der Literatur bekannte Zusammenhänge des Hydrierprozesses von Acetylen eingliedert. So konnte festgestellt werden, dass Butadien unter den typischen Reaktionsbedingungen der Tail-End-Hydrierung lediglich zu Butenen hydriert werden kann. Aufbaureaktionen mit Acetylen konnten experimentell unter den genutzten Reaktionsbedingungen nicht festgestellt werden. Ein Acetylen-Dimer in Form eines teilhydrierten C4-Intermediats kann stattdessen als Vorläufer von sowohl Butadien als auch höheren Oligomeren angenommen werden. In Bezug auf das Nebenprodukt Benzol zeigte sich, dass keine Hydrierung zu cyclischen Hexenen unter den üblichen Reaktionsbedingungen des Hydrierprozesses mit einem hohen Überschuss an Ethen erfolgen kann.

Durch die experimentelle Nachbildung einer industriellen C2-Tail-End-Hydrieranlage konnte gezeigt werden, dass die Versuchsanlage trotz der geringen Größe die Nachbildung einer Großanlage und damit Untersuchungen unter adiabaten, industrie-ähnlichen Bedingungen ermöglicht. So war das vollständige Entfernen von 2 % Acetylen über drei Einzeltests auf unter 1 ppm im Produktgas möglich. Durch den Standardkatalysator B konnten dabei 72,5 % Selektivität zu Ethen, etwa 12 % Selektivität zu Ethan und etwa 15 % zu Oligomeren-Produkten erreicht werden.

Die nachträgliche Berechnung der erzielten experimentellen Ergebnisse mit Hilfe des kinetischen Modells zeigte eine hohe Übereinstimmung. Es wurde im Besonderen die vollständige Acetylenentfernung mit einer hohen Bildung von Ethan und der Hydrierung von Butadien gut wiedergegeben. Die zugrundeliegenden Gleichungen des Modells legen dabei einen Mechanismus nach Langmuir-Hinshelwood nahe, wobei neben Acetylen auch Wasserstoff auf der Palladium-Oberfläche adsorbiert vorliegen muss und nicht direkt aus der Gasphase reagieren kann.

Durch die vergleichende Berechnung unter isothermen Reaktionsbedingungen wurde festgestellt, dass für hohe Acetylengehalte eine Selektivitätsverbesserung möglich ist, wenn eine konstante und im Mittel niedrigere Reaktionstemperatur verwendet wird. Die Auswirkungen dadurch sind jedoch deutlich geringer als beispielsweise durch eine Änderung des Silber-Anteils der Katalysatoren.

Ausblick

In Fortführung der Dissertation wird mit einer größeren Datengrundlage das kinetische Modell umfassender geprüft werden. In diesem Zusammenhang bietet sich auch eine vertiefende Betrachtung einzelner Reaktionspfade an. Hier stellen die Produkte der Summe C6 sowie gebildetes Grünöl interessante Untersuchungsobjekte der zukünftigen Forschung dar.

Weiterhin sollten die Effekte der Heatpipe und der Zwischeneinspeisung in einem größeren Reaktormaßstab getestet werden. Dieser bietet mehr Möglichkeiten, die theoretischen Konzepte praktisch umzusetzen.

Ein weiterer Forschungsgegenstand auf Basis dieser Arbeit ist die Schichtung von Katalysatoren unterschiedlicher Formgebung. Dabei kann, in Kombination mit unterschiedlichen Palladium-Silbergehalten und veränderten Wasserstoff-Acetylen-Verhältnissen, die Ausbeute und Katalysatorstandzeit weiter optimiert werden.

6 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen:

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Monomer
EVAC	Ethylen-Vinylacetat-Copolymer
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
GC-MS	Gaschromatograph gekoppelt mit einem Massenspektrometer
GHSV	Gas Hourly Space Velocity
HDPE	high density Polyethylene
HIRA	Hazard Identification and Ranking Assessment
LDPE	low density Polyethylene
LLDPE	linear low density Polyethylene
MFC	Mass-Flow-Controller
PVC	Polyvinylchlorid-Polymer
SCTL	Shell Catalysts & Technologies Leuna
SMSI	strong metal support interaction – starke Metall-Trägermaterial Wechselwirkung
TPD	Temperatur-programmierte Desorption
VAM	Vinylacetat-Monomer
WABT	weighted average bed temperature
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XANES	Nahkanten-Röntgen-Absorptions-Spektroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie

Formelzeichen:

α	Wärmedurchgangskoeffizient
$a_{Acetylen}$	spezifischen Acetylenfläche
A_i	GC-Peakfläche der Komponente i
Bo	Bodensteinzahl
c	Konzentration
c_p	Wärmekapazität Gas bei konstantem Druck
c_w	Wärmekapazität Festkörper
D_{ax}	Axialer Diffusionskoeffizient
d_r	Reaktordurchmesser
F_{1-2}	Vergleichsfaktor zwischen den GC-Kanälen
f_i	GC-Flächen-Korrekturfaktor
h	Katalysatorbetthöhe
k_i	Geschwindigkeitskonstante
K_i	Adsorptionskonstante
L	Länge
p_i	Partialdruck der Komponente i
r	Reaktionsgeschwindigkeit
$S_{k,i}$	Selektivität von k gebildet aus Komponente i
S	Entropie
T_0	Ausgangstemperatur
T_w	Temperatur Reaktorwand
ΔT_{ad}	Adiabate Temperaturerhöhung
u	Strömungsgeschwindigkeit
X	Umsatz
Y	Ausbeute
z	Normierte Länge
ν_i	Stöchiometrikoeffizient der Komponente i
ρ	Dichte
τ	hydrodynamische Verweilzeit
φ_{Ac}	Volumenanteil Acetylen

7 Literaturverzeichnis

- [1] O. Kutsch, *Ethylen: Produktion wächst, Preis sinkt*, (<https://www.chemanager-online.com/themen/management/ethylen-produktion-waechst-preis-sinkt>) **2014**.
- [2] *European Market Overview*, (<https://www.petrochemistry.eu/about-petrochemistry/chemicals-facts-and-figures/european-market-overview/>) **2019**.
- [3] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, K.-O. Hinrichsen, H. Hofmann, R. Palkovits, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim **2013**.
- [4] G. Emig, E. Klemm, *Technische Chemie: Einführung in die chemische Reaktionstechnik*, 5th ed., Springer-Lehrbuch, Springer, Berlin, Heidelberg, New York **2005**.
- [5] H. Zimmermann, R. Walzl, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 106, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany **2000**.
- [6] *Die Steamcracker der BASF*, (<https://www.basf.com/global/de/who-we-are/organization/locations/europe/german-sites/ludwigshafen/production/the-production-verbund/Steamcracker.html>) **2019**.
- [7] *Erdöl-Aufarbeitung*, (<http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/10/erdoel/aufarbeitung/aufarbeitung.g.vlu/Page/vsc/de/ch/10/erdoel/aufarbeitung/konversion/steamcracken.vscml.html>) **2019**.
- [8] P. Pässler, W. Hefner, K. Buckl, H. Meinass, A. Meiswinkel, H.-J. Wernicke, G. Ebersberg, R. Müller, J. Bässler, H. Behringer, D. Mayer, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 26, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany **2000**.
- [9] D. B. Tiedtke, J. J. Bergmeister, T. T. P. Cheung, *Progress in the Development of E-Series Catalyst Technologies for the Selective Hydrogenation of Acetylene in Various Hydrocarbon Streams*, Thai Olefins Ethylene Technology Forum **2004**.
- [10] E. L. Mohundro, *Overview on C2 and C3 Selective Hydrogenation in Ethylene Plants*, 15. Ethylene Produces Conference **2003**.
- [11] B. Pinkerton, D. Luss, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46 (7), 1898 – 1903.
- [12] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany **2000**.

- [13] M. L. Derrien, in *Catalytic Hydrogenation*, Vol. 27, Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier **1986**.
- [14] A. Pachulski, *Dissertation: Evaluierung der Eigenschaften von industriellen Selektivhydrierkatalysatoren*, Darmstadt **2009**.
- [15] A. Sloley, *Consider "Pasteurizing" Your Column*, (<https://www.chemicalprocessing.com/articles/2013/consider-pasteurizing-your-column/>) **2019**.
- [16] E. Mohundro, S. Valleru, S. Miller, *Upgrade of a Tail-End Acetylene Converter*, 18. Ethylene Producers Conference **2006**.
- [17] A. Pachulski, R. Schödel, P. Claus, *Appl. Catal., A* **2011**, 400 (1-2), 14 – 24.
- [18] G. C. Bond, D. A. Dowden, N. Mackenzie, *Trans. Faraday Soc.* **1958**, 54, 1537.
- [19] W. K. Lam, L. Lloyd, *Oil Gas J.* **1972**, 70 (13), 66 – 70.
- [20] A. Borodziński, G. C. Bond, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2006**, 48 (2), 91 – 144.
- [21] D. Briggs, *J. Catal.* **1980**, 65 (1), 31 – 35.
- [22] A. J. D. Hartog, M. Deng, F. Jongorius, V. Ponec, *J. Mol. Catal.* **1990**, 60 (1), 99 – 108.
- [23] J. Jia, K. Haraki, J. N. Kondo, K. Domen, K. Tamaru, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104 (47), 11153 – 11156.
- [24] J. Sheridan, *J. Chem. Soc.* **1945**, 470 – 476.
- [25] G. C. Bond, R. S. Mann, *J. Chem. Soc.* **1959**, 0 (0), 3566 – 3573.
- [26] S. K. Kim, J. H. Lee, I. Y. Ahn, W.-J. Kim, S. H. Moon, *Appl. Catal., A* **2011**, 401 (1-2), 12 – 19.
- [27] X. Yan, J. Wheeler, B. Jang, W.-Y. Lin, B. Zhao, *Appl. Catal., A* **2014**, 487, 36 – 44.
- [28] Y. Azizi, C. Petit, V. Pitchon, *J. Catal.* **2008**, 256 (2), 338 – 344.
- [29] B. Cordts, D. Pease, L. V. Azároff, *Phys. Rev. B* **1981**, 24 (2), 538 – 543.
- [30] A. Onda, T. Komatsu, T. Yashima, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2 (13), 2999 – 3005.
- [31] F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, R. Z. Sørensen, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, *Science* **2008**, 320 (5881), 1320 – 1322.
- [32] R. A. van Santen, *Surf. Sci.* **1991**, 251-252, 6 – 11.
- [33] Q. Zhang, J. Li, X. Liu, Q. Zhu, *Appl. Catal., A* **2000**, 197 (2), 221 – 228.
- [34] D. C. Huang, K. H. Chang, W. F. Pong, P. K. Tseng, K. J. Hung, W. F. Huang, *Catal. Lett.* **1998**, 53 (3/4), 155 – 159.
- [35] V. Ponec, *Appl. Catal., A* **2001**, 222 (1), 31 – 45.
- [36] I. Coulthard, T. K. Sham, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77 (23), 4824 – 4827.

- [37] E. W. Shin, J. H. Kang, W. J. Kim, J. D. Park, S. H. Moon, *Appl. Catal., A* **2002**, *223* (1), 161 – 172.
- [38] T. Herrmann, *Dissertation: Selektivhydrierung von Acetylen unter industriellen tail-end Bedingungen*, Darmstadt **2014**.
- [39] N. A. Khan, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Catal. Lett.* **2006**, *108* (3-4), 159 – 164.
- [40] S. González, K. M. Neyman, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, F. Illas, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (18), 6852 – 6856.
- [41] N. A. Khan, A. Uhl, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **2006**, *600* (9), 1849 – 1853.
- [42] Y. Jin, A. K. Datye, E. Rightor, R. Gulotty, W. Waterman, M. Smith, M. Holbrook, J. Maj, J. Blackson, *J. Catal.* **2001**, *203* (2), 292 – 306.
- [43] Y. Ma, T. Diemant, J. Bansmann, R. J. Behm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (22), 10741 – 10754.
- [44] M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Catal. Commun.* **2015**, *72*, 170 – 173.
- [45] M. Kuhn, *Dissertation: Der Advanced TEMKIN-Reaktor*, Darmstadt **2015**.
- [46] A. Borodziński, G. C. Bond, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2008**, *50* (3), 379 – 469.
- [47] S. Komhom, O. Mekasuwandumrong, P. Praserthdam, J. Panpranot, *Catal. Commun.* **2008**, *10* (1), 86 – 91.
- [48] M. J. Vincent, R. D. Gonzalez, *Appl. Catal., A* **2001**, *217* (1), 143 – 156.
- [49] S. Komeili, M. T. Ravanchi, A. Taeb, *Appl. Catal., A* **2015**, *502*, 287 – 296.
- [50] A. Binder, M. Seipenbusch, M. Muhler, G. Kasper, *J. Catal.* **2009**, *268* (1), 150 – 155.
- [51] I. Y. Ahn, J. H. Lee, S. K. Kim, S. H. Moon, *Appl. Catal., A* **2009**, *360* (1), 38 – 42.
- [52] J. H. Kang, E. W. Shin, W. J. Kim, J. D. Park, S. H. Moon, *J. Catal.* **2002**, *208* (2), 310 – 320.
- [53] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (1), 170 – 175.
- [54] W. Huang, W. Pyrz, R. F. Lobo, J. G. Chen, *Appl. Catal., A* **2007**, *333* (2), 254 – 263.
- [55] Y. Chai, G. Wu, X. Liu, Y. Ren, W. Dai, C. Wang, Z. Xie, N. Guan, L. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (25), 9920 – 9927.
- [56] M. Ruta, N. Semagina, L. Kiwi-Minsker, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (35), 13635 – 13641.
- [57] H. Bazzazzadegan, M. Kazemeini, A. M. Rashidi, *Appl. Catal., A* **2011**, *399* (1), 184 – 190.
- [58] M. Takht Ravanchi, S. Sahebdehfar, M. Rahimi Fard, *Int. J. Chem. Reactor Eng.* **2016**, *14* (5).

- [59] M. Takht Ravanchi, S. Sahebdehghan, S. Komeili, *Rev. Chem. Eng.* **2018**, *34* (2), 215 – 237.
- [60] T.-T. P. Cheng, Patentnr.: EP0689872B1, **2001**.
- [61] R.-J. Liu, P. A. Crozier, C. M. Smith, D. A. Hucul, J. Blackson, G. Salaita, *Appl. Catal., A* **2005**, *282* (1), 111 – 121.
- [62] J. J. Chen, Ruckenstein E., *J. Catal.* **1981**, *69*, 254 – 273.
- [63] J. Sheridan, *J. Chem. Soc.* **1945**, 133.
- [64] K. Tamaru, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1950**, *23* (5), 184 – 186.
- [65] K. Tamaru, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1950**, *23* (5), 180 – 184.
- [66] A.N.R. Bos, K. R. Westerterp, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **1993**, *32* (1), 1 – 7.
- [67] J. Margitfalvi, L. Guzzi, A. H. Weiss, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1981**, *15* (4), 475 – 479.
- [68] H. Nakatsuji, M. Hada, T. Yonezawa, *Surf. Sci.* **1987**, *185* (1), 319 – 342.
- [69] D. Mei, P. A. Sheth, M. Neurock, C. M. Smith, *J. Catal.* **2006**, *242* (1), 1 – 15.
- [70] N. Mostoufi, A. Ghoorchian, R. Sotudeh-Gharebagh, *Int. J. Chem. Reactor Eng.* **2005**, *3* (1).
- [71] H. Molero, D. Stacchiola, W. T. Tysoe, *Catal. Lett.* **2005**, *101* (3), 145 – 149.
- [72] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, *Lehrbuch der technischen Chemie - Chemische Reaktionstechnik*, 3rd ed., Thieme, Stuttgart **1999**.
- [73] J. F. Lynch, T. B. Flanagan, *J. Phys. Chem.* **1973**, *77* (22), 2628 – 2634.
- [74] I. Horiuti, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1934**, *30*, 1164.
- [75] L. Jewell, B. Davis, *Appl. Catal., A* **2006**, *310*, 1 – 15.
- [76] S. Azad, M. Kaltchev, D. Stacchiola, G. Wu, W. T. Tysoe, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (14), 3107 – 3115.
- [77] A. S. Al-Ammar, Geoffrey Webb, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1978**, *74* (0), 195 – 205.
- [78] A. S. Al-Ammar, Geoffrey Webb, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1978**, *74* (0), 657 – 664.
- [79] A. S. Al-Ammar, Geoffrey Webb, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1979**, *75* (0), 1900 – 1911.
- [80] P. A. Sheth, M. Neurock, C. M. Smith, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (25), 12449 – 12466.
- [81] H. R. Adúriz, P. Bodnariuk, M. Dennehy, C. E. Gigola, *Appl. Catal.* **1990**, *58* (1), 227 – 239.

- [82] A. Borodziński, *Catal. Lett.* **1999**, 63 (1/2), 35 – 42.
- [83] A. Borodziński, A. Gołębiowski, *Langmuir* **1997**, 13 (5), 883 – 887.
- [84] A. Borodziński, A. Cybulski, *Appl. Catal., A* **2000**, 198 (1), 51 – 66.
- [85] M. W. Tew, J. T. Miller, J. A. van Bokhoven, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113 (34), 15140 – 15147.
- [86] D. Teschner, E. Vass, M. Havecker, *J. Catal.* **2006**, 242 (1), 26 – 37.
- [87] D. Teschner, J. Borsodi, A. Wootsch, Z. Révay, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, S. D. Jackson, R. Schlögl, *Science* **2008**, 320 (5872), 86 – 89.
- [88] D. Teschner, J. Borsodi, Z. Kis, L. Szentmiklósi, Z. Révay, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D. Torres, P. Sautet, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114 (5), 2293 – 2299.
- [89] Á. Molnár, A. Sárkány, M. Varga, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 173 (1), 185 – 221.
- [90] A. Sárkány, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2001**, 74 (2), 299 – 307.
- [91] I. Y. Ahn, J. H. Lee, S. S. Kum, S. H. Moon, *Catal. Today* **2007**, 123 (1-4), 151 – 157.
- [92] S. C. LeViness, *Dissertation: Polymer formation, deactivation, and ethylene selectivity decline in palladium/aluminum oxide catalyzed selective acetylene hydrogenation*, Houston **1989**.
- [93] J.-P. Boitoux, J. Cosyns, M. Derrien, G. Leger, *Hydrocarbon Process* **1985**, 64:3.
- [94] S. Asplund, C. Fornell, A. Holmgren, S. Irandoust, *Catal. Today* **1995**, 24 (1-2), 181 – 187.
- [95] S. Asplund, *J. Catal.* **1996**, 158 (1), 267 – 278.
- [96] M. Larsson, J. Jansson, S. Asplund, *J. Catal.* **1996**, 162 (2), 365 – 367.
- [97] M. Larsson, J. Jansson, S. Asplund, *J. Catal.* **1998**, 178 (1), 49 – 57.
- [98] W. T. Tysoe, G. L. Nyberg, R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **1983**, 135 (1), 128 – 146.
- [99] H. Molero, B. F. Bartlett, W. T. Tysoe, *J. Catal.* **1999**, 181 (1), 49 – 56.
- [100] M. Kaltchev, D. Stacchiola, H. Molero, G. Wu, A. Blumenfeld, W. T. Tysoe, *Catal. Lett.* **1999**, 60 (1), 11 – 14.
- [101] H. Hoffmann, F. Zaera, R. Mark Ormerod, R. M. Lambert, Lu Ping Wang, W. T. Tysoe, *Surf. Sci.* **1990**, 232 (3), 259 – 265.
- [102] H. Hoffmann, F. Zaera, R. M. Ormerod, R. M. Lambert, J. M. Yao, D. K. Saldin, L. P. Wang, D. W. Bennett, W. T. Tysoe, *Surf. Sci.* **1992**, 268 (1), 1 – 10.
- [103] E. Fitzer, W. Fritz, *Technische Chemie: Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*, Springer-Lehrbuch, Springer, Berlin, Heidelberg **1989**.
- [104] W. Swodenk, H. Waldmann, *Chem. unserer Zeit* **1978**, 12 (3), 65 – 70.

- [105] *Temperaturverläufe einer exothermen Reaktion*,
(http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/10/heterogene_reaktoren/reaktoren/reaktoren.vlu/Page/vsc/de/ch/10/heterogene_reaktoren/reaktoren/festbett_reaktoren/temperaturfuehrung_in_festbettreaktoren/temperaturfuehrung_im_festbettreaktor.vscml/Supplement/4.html) **2019**.
- [106] Linde Group, *Sicherheitsdatenblatt H2_10021694DE* **2018**.
- [107] IGV Industriegaseverband e.V., *Code of Practice for Acetylene: IGC-Dokuments 123/13/E*, Köln **2013**.
- [108] Omega Engineering Inc., *User's Guide Mass Flow Controllers FMA 5400A/FMA 5500A* **2009**.
- [109] MesaLabs, *User Manual Definer 220 Series: DryCal Technology* **2018**.
- [110] P. V. Danckwerts, *Chem. Eng. Sci.* **1995**, 50 (24), 3857 – 3866.
- [111] VDI, *Technische Regel VDI 3674:2013-04: Abgasreinigung durch Adsorption - Prozessgas- und Abgasreinigung*, Düsseldorf **2013**.
- [112] VDI, *Reinhaltung der Luft: Band 6: Abgasreinigung - Staubtechnik - VDI-Richtlinien und DIN-Normen*, Düsseldorf **2017**.
- [113] Agilent Technologies, *Nitriles C1-C4, Hydrocarbons C1-C6: Gaschromatography using an Agilent CP-Sil 5 CB* **2015**.
- [114] Agilent Technologies, *Fast Refinery Gas Analysis Using the Agilent 490 Micro GC QUAD* **2012**.
- [115] M. Mosafer, A. Hafizi, M. R. Rahimpour, A. Bolhasani, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2016**, 34, 1382 – 1391.
- [116] S. Marz, S. P. Müller, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Chem. Ing. Tech.* **2013**, 85 (4), 535 – 539.
- [117] Y. Zhang, W. Diao, C. T. Williams, J. R. Monnier, *Appl. Catal., A* **2014**, 469, 419 – 426.
- [118] A. de Klerk, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44 (25), 9440 – 9445.
- [119] P. Marín, S. Ordóñez, F. V. Díez, *Comput. Chem. Eng.* **2011**, 35 (11), 2326 – 2333.
- [120] A.N.R. Bos, L. d. van Beld, J. B. Overkamp, K. R. Westerterp, *Chem. Eng. Commun.* **1993**, 121 (1), 27 – 53.
- [121] R. Westerterp, R. Bos, R. Wijngaarden, W. Kusters, A. Martens, *Chem. Eng. Technol.* **2002**, 25 (5), 529 – 539.
- [122] A. Pachulski, R. Schödel, P. Claus, *Appl. Catal., A* **2012**, 445-446, 107 – 120.
- [123] D. Luss, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36 (8), 2931 – 2944.

- [124] A. Nodehi, M. A. Mousavian, *Chem. Eng. Technol.* **2007**, *30* (1), 84 – 90.
- [125] G. D. Wehinger, T. Eppinger, M. Kraume, *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *122*, 197 – 209.
- [126] R. Hou, T. Wang, X. Lan, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (37), 13305 – 13312.
- [127] O. Dehghani, M. Rahimpour, A. Shariati, *Processes* **2019**, *7* (3), 136.
- [128] W. McGown, *J. Catal.* **1978**, *51* (2), 173 – 184.
- [129] L. Z. Gva, K. E. Kho, *Kinet. Catal.* **1988**, *29* (2), 381 – 386.
- [130] M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54* (26), 6683 – 6691.
- [131] *Preisentwicklung ausgewählter Basischemikalien in Deutschland bis 2019*, (<https://de.statista.com/statistik/daten/studie/954325/umfrage/preisentwicklung-ausgewaehlter-basischemikalien-in-deutschland/>) **2020**.
- [132] M. Molinier, J. Di-Yi Ou, M. A. Risch, J. S. Buchanan, Patentnr.: *US007038097B2*, **2006**.
- [133] A. N. R. Bos, P. J. Van Den Brink, T. J. Remans, E. R. Stobbe, Patentnr.: *US008980194B2*, **2015**.
- [134] G. Barre, J. P. Van Den Berg, P. Grandvallet, Patentnr.: *US005868921A*, **1999**.
- [135] M. Daage, T. C. Ho, K. L. Riley, Patentnr.: *US005474670A*, **1995**.
- [136] S. Hwang, R. Smith, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, *59* (20), 4229 – 4243.
- [137] H. Zhang, J. Zhuang, *Appl. Therm. Eng.* **2003**, *23* (9), 1067 – 1083.
- [138] S. Hwang, P. Linke, R. Smith, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, *59* (20), 4245 – 4260.
- [139] M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Eng. Technol.* **2015**, *38* (1), 61 – 67.
- [140] R. Hou, *Catalytic and Process Study of the Selective Hydrogenation of Acetylene and 1,3-Butadiene*, Springer, Singapore **2017**.
- [141] B. Yang, R. Burch, C. Hardacre, P. Hu, P. Hughes, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (3), 1560 – 1567.
- [142] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Teubner, Wiesbaden **2007**.
- [143] C. Urmès, J.-M. Schweitzer, A. Cabiac, Y. Schuurman, *Catalysts* **2019**, *9* (2), 180.
- [144] Sächsische Olefinwerke GmbH & Leuna Werke GmbH, *Verfahren zur selektiven Hydrierung des Ethins oder Propins und des Propadiens in gasförmigen C2- bzw. C3-Fraktionen mit dem Leuna-Kontakt 7741A* **1994**.
- [145] G. D. Stefanidis, G. D. Bellos, N. G. Papayannakos, *Fuel Process. Technol.* **2005**, *86* (16), 1761 – 1775.
- [146] R. Erbrecht, *Das große Tafelwerk interaktiv*, 1st ed., Cornelsen, Berlin **2009**.

- [147] M. W. Chase, *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, 4th ed., American Institute of Physics, New York **1998**.
- [148] K. Axenov, M. Leskela, T. Repo, *J. Catal.* **2006**, 238 (1), 196 – 205.

8 Anhang

Ethylenproduktion

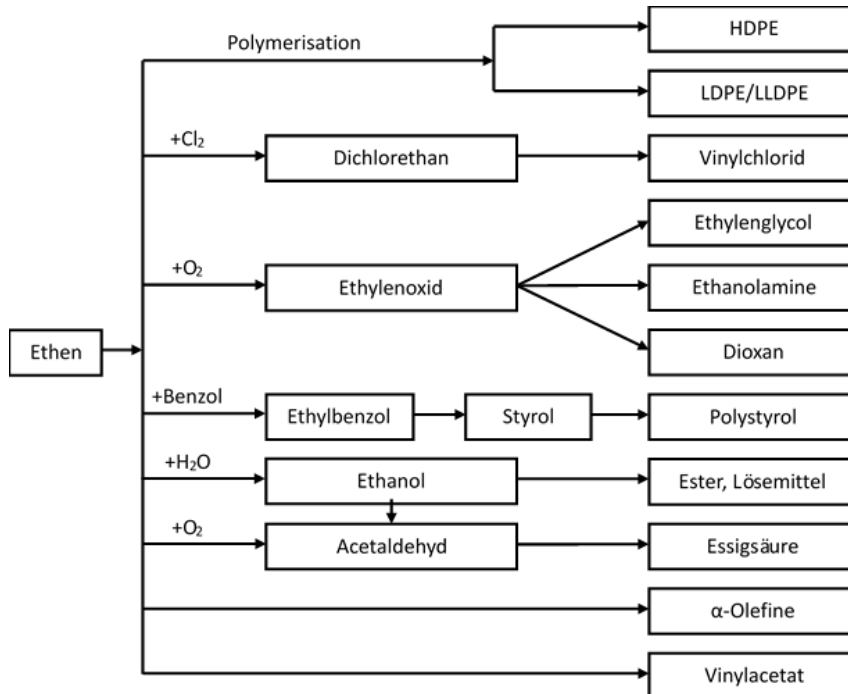


Abbildung 8-1: Folgeprodukte von Ethen vgl. [2, 3].

Versuchsliste

Die folgende Versuchsliste beinhaltet alle durchgeführten Untersuchungen. Aufgrund der Vielzahl an Versuchen sowie der großen Datenmenge je Versuch können detailliertere Informationen lediglich auf Nachfrage zur Verfügung gestellt werden.

Versuchsnummer	Katalysator	Probenkürzel	Masse		Anteil			Gehalte			Verhältnis H ₂ /C ₂ H ₂	Bemerkungen
			vor	nach	Koks	Acetylen	H ₂	Ethen	%			
			g	g	%	%	%	%	%			
Aufbauphase												
V001-V036												Kurze Tests mit Abweichungen vom aktuellen Testsetup, Tests für SCTL
V037-V041	B _{Standard 0}											Umbau zum aktuellen Setup
V042-V045	B _{Standard 0}											Reproduzierbarkeitstests 8h Test bei 35°C
V046-V056												Tests für SCTL
Reproduzierbarkeitstests												
V057	B _{Standard 1}	Repro 1	112,18	112,72	0,48	0,60	0,72	0,0	0,0	0,0	1,2	Reproduzierbarkeit Rampentest
V058	B _{Standard 1}	Repro 2	112,23	112,86	0,56	0,60	0,72	0,0	0,0	0,0	1,2	Reproduzierbarkeit Rampentest
V059	B _{Standard 1}	Repro 3	112,19	112,75	0,50	0,60	0,72	0,0	0,0	0,0	1,2	Reproduzierbarkeit Rampentest
Wasserstoffgehalte ohne Ethen												
V061	B _{Standard 1}	H ₂ 1,0	112,22	112,80	0,52	0,60	0,60	0,0	0,0	0,0	1,0	
V062	B _{Standard 1}	H ₂ 1,1	112,21	112,81	0,53	0,60	0,66	0,0	0,0	0,0	1,1	
V067	B _{Standard 1}	H ₂ 1,2	112,22	112,95	0,65	0,60	0,72	0,0	0,0	0,0	1,2	
V068	B _{Standard 1}	H ₂ 0,9	112,21	112,93	0,64	0,60	0,54	0,0	0,0	0,0	0,9	
V069	B _{Standard 1}	H ₂ 1,4	112,25	112,80	0,49	0,60	0,84	0,0	0,0	0,0	1,4	
Silber-Palladium-Verhältnisse												
V070	B _{2,0}	S	112,25	113,02	0,69	0,60	0,72	0,0	0,0	0,0	1,2	
V071	B _{1,5}		112,24	113,04	0,71	0,60	0,72	0,0	0,0	0,0	1,2	
V072	B _{1,0}	A	112,27	113,17	0,80	0,60	0,72	0,0	0,0	0,0	1,2	
V073	B _{0,75}		112,28	113,13	0,76	0,60	0,72	0,0	0,0	0,0	1,2	
V078	B _{1,5}		112,24	113,09	0,76	0,60	0,72	0,0	0,0	0,0	1,2	Wiederholungstest
V079	B _{2,0}	S	112,27	113,09	0,73	0,60	0,72	0,0	0,0	0,0	1,2	Wiederholungstest

Versuchsnummer	Katalysator	Probenkürzel	Masse		Anteil		Gehalte		Verhältnis		Bemerkungen
			vor g	nach g	Koks %	Acetylen %	H ₂ %	Ethen %	H ₂ /C ₂ H ₂		
V082	B _{3,0}		112,25	113,30	0,94	0,60	0,72	0,0	1,2	Vortest	
V083	B _{3,0}		112,22	112,99	0,69	0,60	0,72	0,0	1,2	Vortest	
Halbe Betten und 2/3 Betten											
V080	B _{1,0}	0,5A	56,12	56,66	0,96	0,60	0,72	0,0	1,2		
V081	B _{2,0}	0,5S	56,10	56,52	0,75	0,60	0,72	0,0	1,2		
V089	B _{1,0}	0,66A	74,82	75,57	1,00	0,60	0,72	0,0	1,2		
V092	B _{2,0}	0,66S	74,81	75,41	0,80	0,60	0,72	0,0	1,2		
Schichtungen ohne Ethen											
V075	B _{2,0} /B _{1,0}	SA 0,5	112,26	113,07	0,72	0,60	0,72	0,0	1,2		
V076	B _{1,0} /B _{2,0}	AS 0,5	112,32	113,21	0,79	0,60	0,72	0,0	1,2		
V077	B _{2,0} B _{1,0}	Gemisch 0,5	112,27	113,07	0,71	0,60	0,72	0,0	1,2		
V084	B _{1,0} /B _{2,0}	AS 0,33	112,23	112,85	0,55	0,60	0,72	0,0	1,2		
V085	B _{1,0} /B _{2,0}	AS 0,33	112,26	112,75	0,44	0,60	0,72	0,0	1,2	Wiederholungstest	
V086	B _{2,0} /B _{1,0}	SA 0,66	112,18	112,89	0,63	0,60	0,72	0,0	1,2		
V087	B _{1,0} /B _{2,0}	AS 0,66	112,19	113,23	0,93	0,60	0,72	0,0	1,2		
V088	B _{2,0} /B _{1,0}	SA 0,33	112,26	112,92	0,59	0,60	0,72	0,0	1,2		
V090	B _{1,0} /B _{2,0}	AS 0,33	112,29	112,97	0,61	0,60	0,72	0,0	1,2	Wiederholungstest	
V091	B _{2,0} /B _{1,0}	SA 0,66	112,21	113,36	1,02	0,60	0,72	0,0	1,2	Wiederholungstest	

Versuchsnummer	Katalysator	Probenkürzel	Masse		Anteil		Gehalte		Verhältnis		Bemerkungen
			vor	nach	Koks	Acetylen	H ₂	Ethen	H ₂ /C ₂ H ₂		
				g	g	%	%	%	%		
Tests mit und ohne Ethen											
V093	BStandard 2	VT Ohne Ethen	112,20	112,35	0,13	0,60	0,72	0,0	1,2		
V094	BStandard 2	VT Mit Ethen	112,22	112,25	0,03	0,60	0,72	6,0	1,2		
V095	BStandard 2	Mit Ethen	112,20	112,80	0,53	0,60	0,72	6,0	1,2		
V096	BStandard 2	Ohne Ethen	112,24	112,81	0,51	0,60	0,72	0,0	1,2		
Schichtungen mit Ethen											
V097	B _{1,0}	A	112,24	113,22	0,87	0,60	0,72	6,0	1,2		
V098	B _{2,0}	S	112,24	112,90	0,59	0,60	0,72	6,0	1,2		
V099	B _{2,0} /B _{1,0}	SA 0,5	112,31	113,16	0,76	0,60	0,72	6,0	1,2		
V100	B _{1,0} /B _{2,0}	AS 0,5	112,22	113,36	1,02	0,60	0,72	6,0	1,2		
V101	B _{1,0} /B _{2,0}	AS 0,5	112,29	113,17	0,78	0,60	0,72	6,0	1,2		
Wasserstoffgehalte mit Ethen											
V102	BStandard 2	H ₂ 1,1	112,24	113,00	0,68	0,60	0,66	6,0	1,1		
V104	BStandard 2	H ₂ 1,0	112,20	112,91	0,63	0,60	0,60	6,0	1,0		
V105	BStandard 2	H ₂ 0,9	112,26	112,97	0,63	0,60	0,54	6,0	0,9		
V106	BStandard 2	H ₂ 1,2	112,28	112,75	0,42	0,60	0,72	6,0	1,2		
V107	BStandard 2	H ₂ 1,4	112,20	112,63	0,38	0,60	0,84	6,0	1,4		

Versuchsnummer	Katalysator	Probenkürzel	Masse		Anteil		Gehalte		Verhältnis		Bemerkungen
			vor g	nach g	Koks %	Acetylen %	H ₂ %	Ethen %	H ₂ /C ₂ H ₂		
Einbauten											
V110	BStandard 3	EB Keramik	106,11	106,60	0,46	0,60	0,72	6,0	1,2	einfache Einbauten	
V111	BStandard 3	EB Stahl	106,15	106,58	0,41	0,60	0,72	6,0	1,2	einfache Einbauten	
V112	BStandard 3	EB Kupfer	106,15	106,71	0,53	0,60	0,72	6,0	1,2	einfache Einbauten	
V113	BStandard 3	EB Kupfer	106,11	106,42	0,29	0,60	0,72	6,0	1,2	einfache Einbauten	
V114	BStandard 3	EB Keramik	106,17	106,73	0,53	0,60	0,72	6,0	1,2	einfache Einbauten	
V115	BStandard 3	EB Kupfer	106,17	106,71	0,51	0,60	0,72	6,0	1,2	einfache Einbauten	
V116	BStandard 3	EB Keramik	106,11	106,48	0,35	0,60	0,72	6,0	1,2	Höhere Temperatur	
V117	BStandard 3	EB Kupfer	106,10	106,60	0,47	0,60	0,72	6,0	1,2	Höhere Temperatur	
V118	BStandard 3	EB Stahl	106,09	106,59	0,47	0,60	0,72	6,0	1,2	Höhere Temperatur	
V119	BStandard 3	ZWSP	109,17	109,81	0,59	0,60	0,72	6,0	1,2	Zwischeneinspeisung	
V120	BStandard 3	ZWSP	109,15	109,80	0,60	0,60	0,72	6,0	1,2	Zwischeneinspeisung	
V121	BStandard 3	ZWSP GP	109,15	109,80	0,60	0,60	0,72	6,0	1,2	Zwischeneinspeisung Gegenprobe	
V124	BStandard 3	ZWSP GP	109,15	109,18	0,03	0,60	0,72	6,0	1,2	Zwischeneinspeisung Gegenprobe	
V122	BStandard 3	WT	110,55	111,15	0,54	0,60	0,72	6,0	1,2	Interner Wärmetauscher	
V123	BStandard 3	WT GP	110,54	111,17	0,57	0,60	0,72	6,0	1,2	Wärmetauscher Gegenprobe	

Versuchsnummer	Katalysator	Probenkürzel	Masse		Anteil		Gehalte		Verhältnis		Bemerkungen
			vor	nach	Koks	Acetylen	H ₂	Ethen	H ₂ /C ₂ H ₂		
			g	g	%	%	%	%			
Realnachbildung											
V108	BStandard 2		112,19	114,22	1,81	2,00	2,20	10,0	1,1	Vortest 50% Umsatz, Reaktion nicht beherrschbar	
V109	BStandard 2		56,07	58,21	3,82	2,00	2,20	10,0	1,1	Halbes Bett und 50% Umsatz Ziel	
V127a	BStandard 3	2%	112,23	114,29	1,84	2,00	1,30	10,0	0,7	50% Umsatz	
V127b	BStandard 3	1%	112,23	114,29	1,84	1,00	0,87	10,0	0,9	70% Umsatz	
V127c	BStandard 3	0,30%	112,23	114,29	1,84	0,30	0,45	10,0	1,5	100% Umsatz	
V131	BStandard 3		112,20	113,96	1,57	1,00	0,87	10,0	0,9	70% Umsatz Langzeit 150h	
Sonstige Testungen											
V060										Test für SCTL	
V063-V066										Test für SCTL	
V074										Test für SCTL	
V103	Bstandard 2	Repro	112,19	113,04	0,76	0,60	0,66	10,0	1,2	Repro Test	
V125	BStandard 3	Butadien	112,25	112,79	0,48	0,60	0,72	10,0	1,2	Butadien-Test	
V126	BStandard 3	Ethen Benzol	112,20	112,67	0,42	0,60	0,72	10,0	1,2	Repro Test dann nur Ethen und Benzol-Test	
V128-V130										Test für SCTL	
V132-V140										Test für SCTL	
V141	BStandard 3	Rampe	112,21	112,75	0,48	0,60	0,72	10,0	1,2	Test Rampensteigung	
V142	BStandard 3	Repro	112,18		-100,00	0,60	0,72	10,0	1,2	Zusätzliches Thermoelement	

Aufbau des Reaktors und Glaseinsatzes

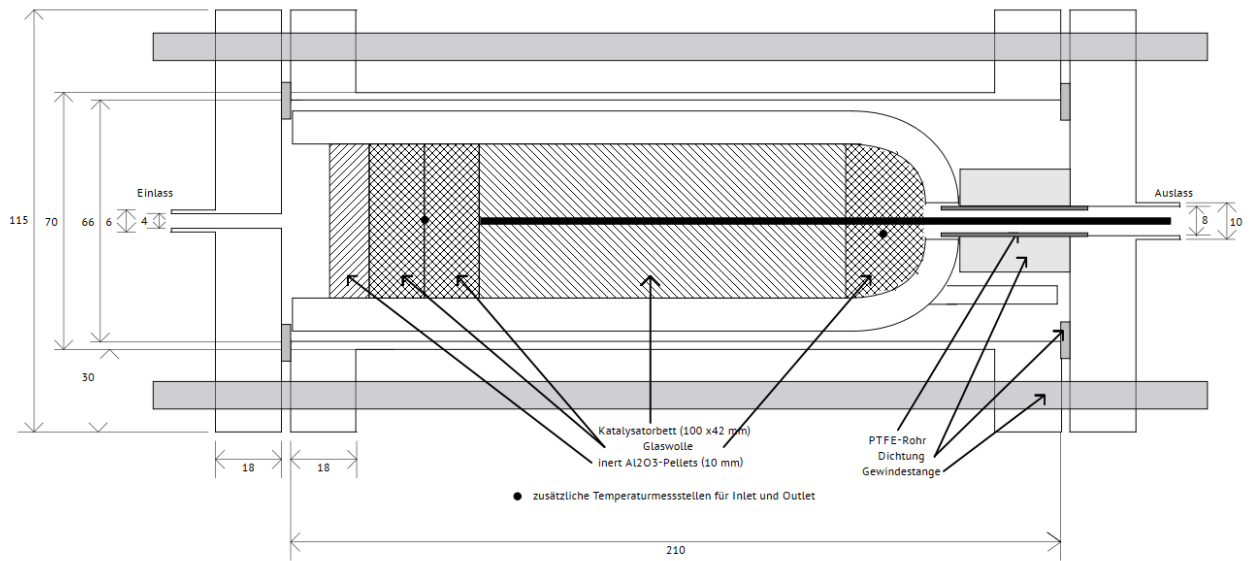


Abbildung 8-2: Detaillierte Skizze zum Aufbau des Reaktors.

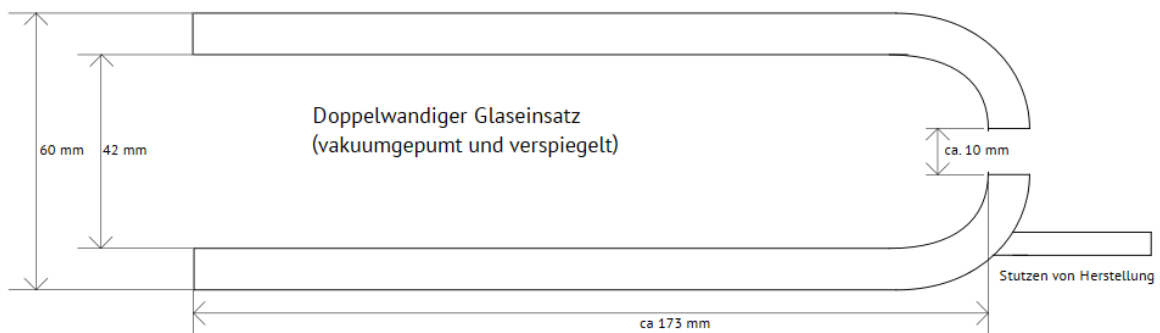


Abbildung 8-3: Detaillierte Skizze des doppelwandigen Glaszylinders.



Abbildung 8-4: Fotos Spezial-Dewargefäß (rechts liegend, links mit Blick entlang Durchströmungsrichtung).

Gaschromatographie**Tabelle 8-1: WLD-Korrekturfaktoren Gaschromatograph.**

Substanz	Korrekturfaktor Wärmeleitfähigkeit
Helium	11,798
Wasserstoff	6,356
Stickstoff	1,828
Methan	1,686
Ethan	0,989
Propan	0,741
Butan	0,639
Pentan	0,514
Hexan	0,432
2-Methylpropan	0,626
Ethen	1,017
Propen	0,752
Butene	0,576
Hexen	0,438
Butadien	0,689
Acetylen	1,000
Cyclohexan	0,441
Cyclohexen	0,488
Benzol	0,426
Aceton	0,431

Tabelle 8-2: Messparameter GC-Analysen.

	Kanal 1	Kanal 2
Säule	10 m Al ₂ O ₃ /KCL	8 m CP-Sil5 CB
Trägergas	Helium	Helium
Probenahmezeit [s]	30	30
Injektionszeit [ms]	100	500
Temperatur Injektor [°C]	45	45
Temperatur Säule [°C]	35	35
Messzeit [s]	600	600
Rückspülzeit [s]	430	-
Messfrequenz [Hz]	100	100

Berechnung der Selektivität für Grünöl und Koks-Bildung am Beispiel V059

Aus der Differenz der Katalysatormasse vor und nach der Testung im Reaktor kann eine Selektivität der Verkokung abgeschätzt werden. Für die beispielhafte Zunahme der Katalysatormasse von 112,19 g auf 112,75 g im Versuch V059 wird eine Differenzmasse $m_{\text{Grünöl}}$ von 0,56 g erhalten. Diese Masse entspricht 0,021 mol an Acetyleneinheiten ($n_{\text{Ac-Grünöl}}$) mit der molaren Masse von 26 g/mol.

Des Weiteren liegt für die Reaktionszeit von 48 h bei einem Volumenstrom von 15 mL/min Acetylen ein Gesamtverbrauch von 43,2 L Acetylen vor. Dies entspricht 1,94 mol Acetylen bei einem molaren Volumen von 22,25 L/mol. Mit einem durchschnittlichen Umsatz von 85 % reagieren somit 1,65 mol Acetylen ($n_{\text{Ac-Umsatz}}$).

Mittels *Gleichung (50)* kann eine Selektivität zu Koks und Grünöl von 1,3 % berechnet werden. Dieser Wert ist als eine Abschätzung zu betrachten, da die Koksbildung umsatzbedingt und in Abhängigkeit der Reaktionszeit unterschiedlich ausgeprägt ist. Im Mittel kann 1 % als Selektivität für die Koksbildung angenommen werden, um die Ethen-Selektivität bilanzieren zu können.

$$S_{\text{Grünöl}} = \frac{\text{Acetyleneinheiten des Grünöls}}{\text{Umgesetzte Acetyleneinheiten}} = \frac{n_{\text{Ac-Grünöl}}}{n_{\text{Ac-Umsatz}}} = \frac{0,021 \text{ mol}}{1,65 \text{ mol}} = 1,3 \% \quad (50)$$

Nachbildung dreistufige Hydrieranlage

Tabelle 8-3: Versuchsdaten zur dreistufigen Nachbildung.

	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3
Gasgehalte Inlet in %			
Acetylen	2,0 %	1,0 %	0,3 %
Wasserstoff	1,30	0,87	0,45
Ethen	10	10	10
Stickstoff			
H₂/C₂H₂-Verhältnis			
Verhältnis 1*	0,65	0,86	1,50
Verhältnis 2**	1,30	1,24	1,50
Gas-Analytik in %			
X _{Acetylen}	49,8	71,2	99,98
S _{Ethen}	80,0	80,0	29,9
S _{Ethan}	2,2	4,9	59,7
S _{C₄}	8,3	7,8	5,9
S _{C₆}	8,4	6,3	3,4
S _{cis-Butenn}	0,8	0,9	0,8
S _{trans-Buten}	0,9	1,0	1,2
S _{1-Buten}	3,2	3,6	3,8
S _{Butadien}	3,4	2,2	0,0
S _{Benzol}	2,0	1,5	0,7
Temperatur-Analytik			
T _{Inlet} (°C)	37,5	37,5	39,7
ΔT _{Theo} (K)	63,2	45,6	26,5
ΔT _{Exp} (K)	55,9	39,9	24,0

* auf Feedgas bezogen

**auf umgesetztes Acetylen bezogen

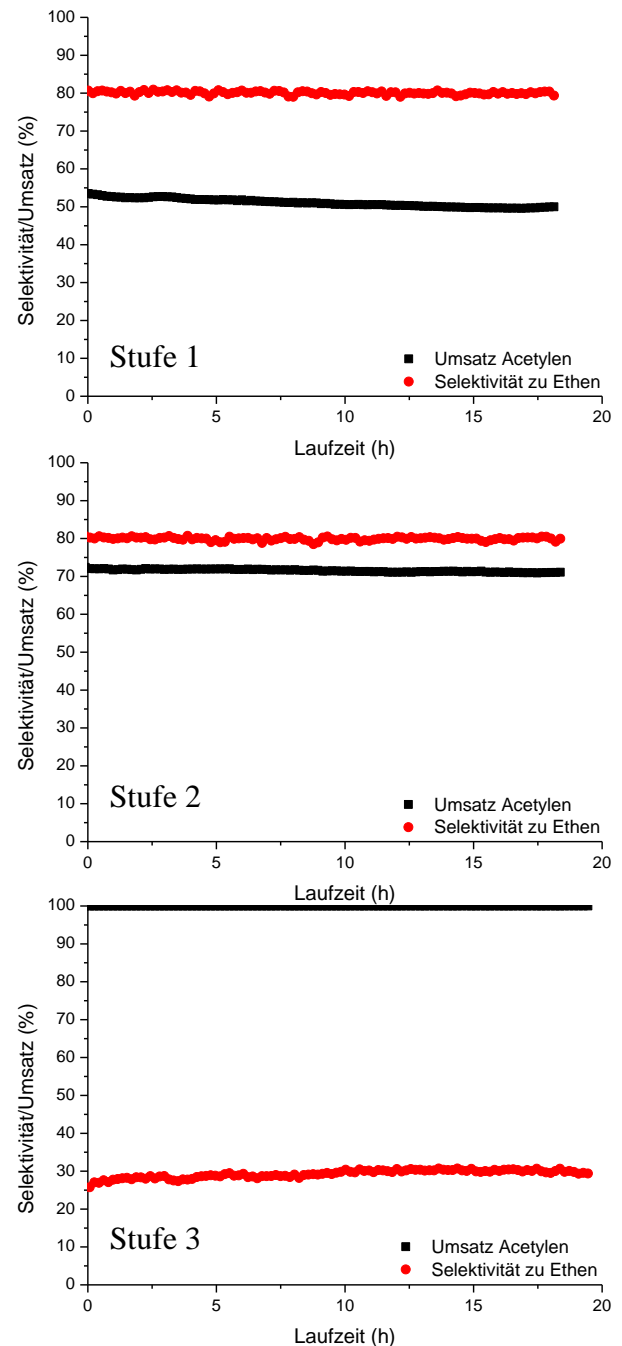
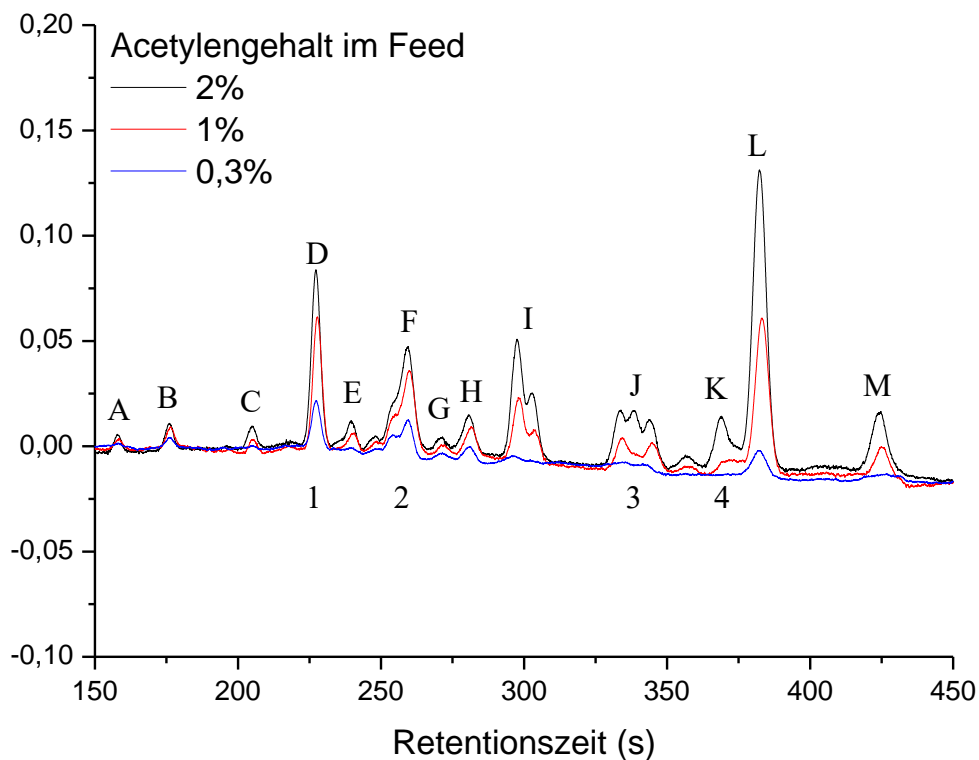


Abbildung 8-5: Umsatz an Acetylen und Selektivität zu Ethen für die drei Stufen der Realnachbildung.

Tabelle 8-4: Relative Verteilung der Gehalte innerhalb der Summe C6.

	Stufe 1 2,0 % Acetylen	Stufe 2 1,0 % Acetylen	Stufe 3 0,3 % Acetylen
A	1,0	1,3	0,8
B	2,0	1,6	3,3
C	1,8	1,3	0,4
D	10,2	14,0	16,8
E	2,2	2,5	1,4
F	13,4	17,7	26,6
G	1,8	1,0	4,0
H	4,1	3,5	7,9
I	13,6	11,8	8,1
J	11,9	9,9	12,0
K	5,7	4,5	0,0
L	26,2	25,2	16,6
M	6,0	5,4	2,0

**Abbildung 8-6: Gaschromatogramm von GC-Kanal 2 mit C6-Nebenprodukten für die verschiedenen Acetylengehalte der drei Reaktionsstufen (1_1-Hexen, 2_2-Hexen, 3 und 4 Hexadiene/Hexatriene).**

Kinetisches Modell

Im Folgenden sind alle verwendeten kinetischen Ansätze aufgeführt. Erläuterungen befinden sich im Haupttext *Abschnitt 4.3.3.1*.

Ethen: aus Acetylen als Hauptreaktion abzüglich der Folgehydrierung zu Ethan

$$r_{C_2H_4} = r_1 - r_2 \quad (51)$$

$$r_1 = \frac{k'_1 \times p_{C_2H_2} \times p_{H_2}}{(1 + K_{C_2H_2}^A \times p_{C_2H_2} + K_{C_2H_2}^E \times p_{C_2H_2} + K_{C_2H_4}^E \times p_{C_2H_4})^2} \quad (52)$$

Ethan: durch Folgehydrierung aus Ethen

$$r_{C_2H_6} = r_2 = \frac{k'_2 \times p_{C_2H_4} \times p_{H_2}}{(1 + K_{C_2H_2}^E \times p_{C_2H_2} + K_{C_2H_4}^E \times p_{C_2H_4})^2} \quad (53)$$

Butadien: aus Acetylen gebildet und durch die Folgehydrierung zu den Butenen verbraucht

$$r_{C_4H_6} = r_4 - r_{5c} - r_{5t} - r_{5b} \quad (54)$$

$$r_4 = \frac{k'_4 \times p_{C_2H_2}^2 \times p_{H_2}}{(1 + K_{C_2H_2}^A \times p_{C_2H_2} + K_{C_2H_2}^E \times p_{C_2H_2} + K_{C_2H_4}^E \times p_{C_2H_4})^3} \quad (55)$$

Butene: durch Hydrierung von Butadien (für 1-Buten, cis- und trans-Buten mit k'_{5c} und k'_{5t})

$$r_{C_4H_8} = r_{5b} = \frac{k'_{5b} \times p_{C_4H_6} \times p_{H_2}}{(1 + K_{C_2H_2}^E \times p_{C_2H_2} + K_{C_2H_4}^E \times p_{C_2H_4})^2} \quad (56)$$

Benzol: über Acetylendimer gebildet

$$r_{C_6H_6} = r_6 = \frac{k'_6 \times p_{C_2H_2}^2}{(1 + K_{C_2H_2}^A \times p_{C_2H_2} + K_{C_2H_2}^E \times p_{C_2H_2} + K_{C_2H_4}^E \times p_{C_2H_4})^2} \quad (57)$$

C6-Kohlenwasserstoffen: analog zu Butadien aus einem C4-Intermediat gebildet

$$r_{C_6H_{10}} = r_7 = \frac{k'_7 \times p_{C_2H_2}^2 \times p_{H_2}}{(1 + K_{C_2H_2}^A \times p_{C_2H_2} + K_{C_2H_2}^E \times p_{C_2H_2} + K_{C_2H_4}^E \times p_{C_2H_4})^3} \quad (58)$$

Acetylen: Verbrauch durch Bildung von Ethen, Butadien, Benzol und C6

$$r_{C_2H_2} = -(r_1 + 2 \cdot r_4 + 3 \cdot r_6 + 3 \cdot r_7) \quad (59)$$

Wasserstoff: Verbrauch durch Bildung von Ethen, Ethan, Butadien, Butene und C6

$$r_{H_2} = -(r_1 + r_2 + r_4 + r_{5c} + r_{5t} + r_{5b} + 2 \cdot r_7) \quad (60)$$

Weitere Daten zu den Berechnungen der dreistufigen Nachbildung

Neben den benötigten Eingangspartialdrücken der Gaskomponenten (vgl. *Tabelle 8-5*) muss auch die Temperatur für die Berechnung der Reaktions- und Adsorptionskonstanten bekannt sein. Damit dies für jeden Punkt des Katalysatorbettes mit der Höhe h zwischen 0 und 100 mm möglich ist, wurden die *Gleichungen (61), (62) und (63)* verwendet.

$$T_{1.Bett} = 0,0000451 \cdot h^3 - 0,0111 \cdot h^2 + 1,139 \cdot h + 39,447 \quad (61)$$

$$T_{2.Bett} = 0,0000567 \cdot h^3 - 0,0122 \cdot h^2 + 0,997 \cdot h + 41,060 \quad (62)$$

$$T_{3.Bett} = -1,49 \cdot 10^{-6} \cdot h^4 + 0,000380 \cdot h^3 - 0,0349 \cdot h^2 + 1,369 \cdot h + 40,547 \quad (63)$$

Tabelle 8-5: Eingangspartialdrücke in kPa für die Berechnung.

	1. Bett (2,0 % Acetylen)	2. Bett (1,0 % Acetylen)	3. Bett (0,3 % Acetylen)
Acetylen	2,0445	1,0244	0,3093
Wasserstoff	1,3332	0,8853	0,4951
Ethen	10,2775	10,3493	10,3825
Stickstoff	87,6448	89,0410	90,1130

Aus den berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten kann mittels *Gleichung (64)* der Gehalt, beispielsweise von Acetylen oder Ethen, in ppm ermittelt werden.

$$\varphi_i(\text{Ausgang})[\text{ppm}] = \varphi_i(\text{Eingang})[\text{ppm}] + \frac{r_i \cdot m_{Pd}}{\dot{n}_{Gas}} \cdot 10^6 \quad (64)$$

In den folgenden drei Tabellen sind ergänzend zum Hauptteil der Dissertation weitere Gehalte, sowie Selektivitäten für verschiedene Produkte aufgeführt. Neben dem Vergleich von Experiment und adiabater Berechnung (*Tabelle 8-6 und Tabelle 8-7*) werden dabei auch isotherme Berechnungsdaten (*Tabelle 8-8*) gezeigt.

Tabelle 8-6: Berechnete und experimentelle Werte der dreistufigen Nachbildung für den Umsatz von Acetylen sowie den Selektivitäten von Ethan, Ethen, Summe C4 und Summe C6 (mit Benzol), Angaben in Prozent.

	Umsatz Acetylen	Selektivität Ethan	Selektivität Ethen	Selektivität Summe C4	Selektivität Summe C6
Berechnung adiabatisch					
1. Bett (2,0 % Acetylen)	48,8	2,0	80,1	8,5	8,3
2. Bett (1,0 % Acetylen)	71,1	5,4	79,6	7,7	6,3
3. Bett (0,3 % Acetylen)	99,98	61,0	28,6	5,8	3,6
Experiment					
1. Bett (2,0 % Acetylen)	49,8	2,2	80,0	8,4	8,4
2. Bett (1,0 % Acetylen)	71,2	4,9	80,0	7,8	6,3
3. Bett (0,3 % Acetylen)	99,98	59,7	29,9	5,9	3,4

Tabelle 8-7: Berechnete und experimentelle Gehalte der dreistufigen Nachbildung für Produkte der Summe C4, Werte in ppm.

	Cis-Buten	Trans-Buten	1-Buten	Butadien	Summe C4
Berechnung adiabat					
1. Bett (2,0 % Acetylen)	38	44	158	184	424
2. Bett (1,0 % Acetylen)	33	38	137	71	278
3. Bett (0,3 % Acetylen)	14	16	59	0	89
Experiment					
1. Bett (2,0 % Acetylen)	40	44	160	172	420
2. Bett (1,0 % Acetylen)	31	36	129	81	281
3. Bett (0,3 % Acetylen)	13	18	57	0	91

Tabelle 8-8: Vergleich isothermer und adiabater Berechnung: Gehalte der dreistufigen Nachbildung für Acetylen, Ethen, Ethan, Summe C4, Summe C6 (ohne Benzol) und separat Benzol, Werte in ppm.

	Acetylen	Ethan	Ethen	Summe C4	Summe C6	Benzol
Berechnung isotherm						
1. Bett (2,0 % Acetylen)	10330	209	109485	415	194	68
2. Bett (1,0 % Acetylen)	2924	405	107952	276	114	35
3. Bett (0,3 % Acetylen)	0,5	1884	103393	92	34	5
Berechnung adiabat						
1. Bett (2,0 % Acetylen)	10328	202	109432	424	209	68
2. Bett (1,0 % Acetylen)	2923	395	107945	278	118	35
3. Bett (0,3 % Acetylen)	0,5	1882	103406	89	32	5

Tabelle 8-9: Selektivitätsvergleich bei isothermer und adiabater Berechnung mittels kinetischem Modell, Angaben in Prozent.

	Umsatz Acetylen	Selektivität Ethan	Selektivität Ethen	Selektivität Summe C4	Selektivität Summe C6
Isotherm					
1. Bett (2,0 % Acetylen)	48,8	2,1	80,7	8,3	7,9
2. Bett (1,0 % Acetylen)	71,1	5,6	79,7	7,6	6,1
3. Bett (0,3 % Acetylen)	99,98	61,1	28,2	6,0	3,8
Adiabat					
1. Bett (2,0 % Acetylen)	48,8	2,0	80,1	8,5	8,3
2. Bett (1,0 % Acetylen)	71,1	5,4	79,6	7,7	6,3
3. Bett (0,3 % Acetylen)	99,98	61,0	28,6	5,8	3,6
Differenz					
1. Bett (2,0 % Acetylen)		0,07	0,55	-0,18	-0,44
2. Bett (1,0 % Acetylen)		0,13	0,11	-0,07	-0,17
3. Bett (0,3 % Acetylen)		0,07	-0,43	0,15	0,20

Wertetabellen**Tabelle 8-10: Reaktionsenthalpien der Einzelreaktionen in kJ/mol [146–148].**

	Reaktionsgleichung	$\Delta_R H$	$\Delta_R H$ je C_2H_2
Ethen	$C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$	-175,0	-175,0
Ethan	$C_2H_2 + 2 H_2 \rightarrow C_2H_6$	-312,0	-312,0
Butadien	$2 C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_4H_6$	-344,0	-172,0
1-Buten	$2 C_2H_2 + 2 H_2 \rightarrow C_4H_8$	-454,6	-227,3
<i>trans</i> -Buten	$2 C_2H_2 + 2 H_2 \rightarrow C_4H_8$	-443,2	-221,6
<i>cis</i> -Buten	$2 C_2H_2 + 2 H_2 \rightarrow C_4H_8$	-461,6	-230,8
höhere KW/ Hexene	$n C_2H_2 + m H_2 \rightarrow C_{2n}H_{2(n+m)}$		-277,0

Tabelle 8-11: Wichtige Stoffdaten zur Berechnung: molare Masse in g/mol, Dichte in kg/m³, Wärmekapazität in kJ/kgK und Bildungsenthalpie in kJ/mol [146–148].

	Molare Masse	Dichte	Wärmekapazität	Bildungsenthalpie
Acetylen	26,04	1,17	1,641	227
Ethen	28,05	1,26	1,465	52
Ethan	30,07	1,356	1,75	-85
H ₂	2,016	0,0899	14,304	0
N ₂	28,013	1,2503	1,04	0
<i>trans</i> -Buten	56,112	2,58		10,8
1-Buten	56,112	2,60		-0,63
<i>cis</i> -Buten	56,112	2,58		-7,7
Butadien	54,09	2,48		110
Benzol	78,00			83
Butan	58,12	2,71		-126

Lebens- und Bildungsgang

Persönliche Angaben:

Name: Peter Naumann
Geburtsdatum und -ort: 08.06.1993 Halle (Saale)

Studium und beruflicher Werdegang:

10. 2011 – 9. 2014 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Bachelorstudium Chemie

Bachelorthesis:
*„Untersuchungen zur Gefrierpunktserniedrigung
von Salzlösungen durch Additive“*
10. 2014 – 9. 2016 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Masterstudium Chemie

Masterthesis:
*„Neue Konzepte zur Steuerung der Fließeigenschaften von
Siliconen, insbesondere für den 3D-Druck“*
01. 2017 – 01.2020 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Promotionsstudium Chemie als externer Doktorand
Fachbereich Technische Chemie

Thema: *„Selektive C2-Tail-End-Hydrierung im adiabaten
Versuchsreaktor: Möglichkeiten der Ausbeutesteigerung und
kinetisches Modell unter Berücksichtigung höherer Nebenprodukte“*
- ab 01. 2017 Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter
Institut für Nichtklassische Chemie e.V.

Eidesstattliche Erklärung

Peter Naumann
Krukenbergstraße 9
06112 Halle (Saale)

02.11.2020

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe, sowie keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Wörtlich oder inhaltlich entnommene Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Peter Naumann

Erklärung über frühere Promotionsversuche

Peter Naumann
Krukenbergstraße 9
06112 Halle (Saale)

02.11.2020

Hiermit erkläre ich, dass ich noch keinen Promotionsversuch unternommen habe und die Dissertation weder in der gegenwärtigen noch in einer anderen Fassung bereits einer anderen Fakultät vorgelegen hat.

Peter Naumann