Untersuchungen zur heterogen-katalytischen Selektivhydrierung butadienreicher technischer C_4-Kohlenwasserstoff-Fraktionen

Dissertation

elektronisches dokument
ULB Sachsen-Anhalt

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)

genehmigt durch die

Mathematisch- Naturwissenschaftlich- Technischen Fakultät
(Ingenieurwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Frau Silke Richter
geb. am 21. April 1969 in Lauchhammer

Dekan der Fakultät: Herr Prof. Dr. W. Grecksch

Gutachterinnen/Gutachter: Frau Prof. Dr. Ch. Salzer
Herr Prof. Dr. R. Adler
Herr Prof. Dr. P. Birke
Herr Prof. Dr. H. Papp

Merseburg, den 22. Februar 2000

Gewidmet meinen Eltern

und allen Menschen, die mich geprägt haben.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als freie Mitarbeiterin der KataLeuna GmbH und als wissenschaftliche Mitarbeiterin im Fachbereich Verfahrenstechnik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg sowie meines Promotionsstudiums an eben dieser Universität.

Frau Prof. Dr.-Ing. habil. Ch. Salzer gilt mein besonderer Dank für ihre stetige wohlwollende Unterstützung und ihre wertvollen Anregungen, die wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.
Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. W. Fratzscher für die Unterstützung bei der Durchführung des Promotionsstudiums.

Für die Bereitstellung finanzieller Mittel möchte ich mich bei der BVS und der AIF bedanken. Mein Dank gilt auch der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, die mir im Rahmen der Graduiertenförderung des Landes Sachsen-Anhalt ein Stipendium verlieh.

Bei der KataLeuna GmbH möchte ich dafür bedanken, daß sie die Durchführung der experimentellen Arbeiten in ihren Räumen nicht zuletzt durch die Bereitstellung des Versuchsreaktors und der Katalysatoren ermöglicht hat.
Bedanken möchte ich mich bei allen ehemaligen und gegenwärtigen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der KataLeuna GmbH, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben. Insbesondere gilt mein Dank Herrn Dr. J. Nelles, Herrn W. Erbert und Herrn H. Hillgruber für die gewährte Hilfe beim Aufbau und der Inbetriebnahme der Versuchsanlage. Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. R. Schödel, Herrn Dipl.-Chem. R. Schubert und Herrn Dr. H.-J. Bisinger, die durch kritische Hinweise und wertvolle Anregungen zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Für die kurzfristige Übersetzung der Zusammenfassung möchte ich mich bei Frau D. Schleef bedanken.

Der BSL Olefinverbund GmbH, Werk Böhlen, möchte ich für die Bereitstellung der technischen C_4-Rohfraktion danken. Mein besonderer Dank gilt dabei Frau M. Lein.

Für die Unterstützung bei der Berechnung der Modellparameter möchte ich mich bei Herrn Dr. M. Schreier vom Institut für Bioverfahrenstechnik und Reaktionstechnik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg bedanken.

Nicht zuletzt gilt mein Dank auch meinen Eltern, die mich stets bedingungslos finanziell und moralisch unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

1.	**Verzeichnis der verwendeten Symbole**	4
2.	**Einleitung**	7
3.	**Grundlagen der heterogenen Katalyse im Dreiphasensystem**	9
3.1	Wirtschaftliche Bedeutung der heterogenen Katalyse	9
3.2	Reaktoren für dreiphasige Reaktionssysteme	11
3.3	Modellvorstellungen von katalytischen Dreiphasenreaktionen	13
3.4	Der Mechanismus der Selektivhydrierung von C_4-Fraktionen	17
3.5	Kinetische Gleichungen für die C_4-Selektivhydrierung	23
3.6	Zielstellung für die Untersuchungen	31
4.	**Beschreibung der Differentialkreislaufreaktoranlage und der Versuchsdurchführung**	36
4.1	Voraussetzungen für die Durchführung von Experimenten	36
4.2	Reaktorauswahl	37
4.3	Der Aufbau der Versuchsanlage	39
4.3.1	Die C_4-Lagerung und -Versorgung	40
4.3.2	Der Minimalraumreaktor	40
4.3.3	Die Online-Analytik	42
4.3.4	Der Nachhydrierreaktor	43
4.4	Versuchsserie zur Testung des Minimalraumreaktors	44
4.4.1	Untersuchungen zur Einstellung der Phasenverhältnisse	45
4.4.2	Untersuchungen zur Gradientenfreiheit beim Einsatz des Minimalraum-reaktors für Dreiphasenprozesse	47
4.4.3	Bestimmung des Parameterfeldes für die experimentellen Unter-suchungen	49
4.5	Durchführung und Auswertung der Experimente	53
4.5.1	Untersuchungen zum Einfluß der inneren Diffusion	54

4.5.1.1 Untersuchungen zur Überprüfung der Bedeutung der Eindringtiefe der Aktivkomponente 54
4.5.1.2 Ermittlung des Einflusses der Textur des Katalysators 62
4.5.2 Untersuchungen zur Überprüfung des Einflusses der Palladium-konzentration 64
4.5.3 Untersuchung des Einflusses der Metalldispersität 69

5. Zur Modellierung der heterogen-katalytischen Selektivhydrierung von 1.3-Butadien in einer technischen C_4-Rohfraktion 73
5.1 Aufstellung der Modellgleichungen 75
5.2 Berechnung der Modellparameter 78

6. Diskussion und Bewertung der erhaltenen Ergebnisse 84

7. Zusammenfassung / Summary 95
7.1 Zusammenfassung 95
7.2 Summary 98

8. Schrifttum 101

9. Anhang 111

1. Verzeichnis der verwendeten Symbole

Symbol		Einheit
A	Parameter in Gleichung (48)	[-]
A_m	Flächenbedarf eines adsorbierten Gasmoleküls (A2)	[nm²]
B	Parameter in Gleichung (48)	[-]
c	Konzentration	[mol∗l^{-1}]
d_K	Quecksilber-Dichte (A1)	[g∗cm^{-3}]
d_0	Helium-Dichte (A1)	[g∗cm^{-3}]
E_A	Aktivierungsenergie	[kJ∗mol^{-1}]
h'	Modellparameter in Gleichung (15)	[-]
h''	Modellparameter in Gleichung (15)	[mol∗l^{-1}]
H	Wärmemenge	[kJ∗mol^{-1}]
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	[abhängig von der Kinetik]
k'	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für $P_{H2} = konst.$	[mol∗g^{-1}∗s^{-1}]
k''	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für $c_j = konst.$	[mol∗g^{-1}∗s^{-1}]
K	Adsoprtionsgleichgewichtskonstante	[l∗mol^{-1}]
(ka)	Stofftransportkoeffizient	[s^{-1}]
m_{Kat}	Katalysatormasse	[g$_{Kat}$]
N_A	Avogadro´sche Zahl	[mol^{-1}]
$\dot{n}$	Molmengenstrom	[mol∗h^{-1}]
O_{BET}	BET-Oberfläche (A2)	[m²∗g^{-1}]
P	Druck	[bar]
r_P	Porenradius	[nm]
R	Gaskonstante	[kJ∗mol^{-1}∗K^{-1}]

Symbol		Einheit
r_i	Reaktionsgeschwindigkeit	[mol∗g_{Kat}^{-1}∗s^{-1}]
		[mol∗g_{Kat}^{-1}∗h^{-1}]
S	Selektivität	[%]
T	Temperatur	[K], [°C]
U	Umsatz	[%]
V	Volumen	[l]
V_K	Kornvolumen (A1)	[cm^3∗g^{-1}]
V_m	Volumen der monomolekularen Schicht (A2)	[m^3]
V_{mol}	Molvolumen des Gases (A2)	[m^3∗mol^{-1}]
V_P	Porenvolumen (A1)	[cm^3∗g^{-1}]
V_0	Gerüstvolumen (A1)	[cm^3∗g^{-1}]
X	Anteil	[%]
x_i	Molanteil	[-]
α	Löslichkeitskoeffizient	[mol∗h^{-1}∗bar^{-1}]
η_P	Porenwirkungsgrad	[-]
ν	Stöchiometrischer Faktor	[-]

Indizes

a	Austritt
ber	aus dem Modell berechnet
D	1.3-Dien
exp	aus experimentellen Daten bestimmt
F	Flüssigkeit
G	Gas
i	Zahl der Reaktionen
j	Zahl der Komponenten
K	Katalysator
MO	Monoolefin

Indizes

R	Reaktion
S	Substrat
0	Eintritt

Abkürzungen

Al_2O_3	Aluminiumoxid
B	n-Butan
BD	1.3-Butadien
B1	1-Buten
B2	2-Butene
$B2_{cis}$	cis-2-Buten
$B2_{trans}$	trans-2-Buten
C_2H_2	Ethin
C_2H_4	Ethen
C_4H_8	Buten
CO	Kohlenmonoxid
C_4-	Verbindung die 4 Kohlenstoffatome enthält
H_2	Wasserstoff
O	Oligomere
Pd	Palladium
Pt	Platin
Vac	Vinylacetylen
—*	freie Bindung

2. Einleitung

Selektiv verlaufende Hydrierreaktionen sind in der industriellen organischen Chemie von großer Bedeutung. Wichtige Beispiele für diesen Reaktionstyp sind unter anderem die Hydrierung von Fettsäureestern zu Fettalkoholen, die Fetthärtung, die Umsetzung von Alkinen zu Alkenen in den Alken-Fraktionen der Kohlenwasserstoffspaltung sowie die Hydrierung von Diolefinen zu Monoolefinen.
Ein Beispiel für diese Hydrierung von Diolefinen zu Monoolefinen ist die selektive Hydrierung von 1.3-Butadien zu Buten. Auf diesem Gebiet leistete die BAYER AG grundlegende Arbeiten mit dem Kalthydrierverfahren [1 – 4], daß auch heute noch technisch bedeutsam ist. Bei diesem Verfahren wird die Hydrierung in der Rieselphase an Edelmetallträgerkatalysatoren durchgeführt.
Bei einem von der BASF angewendeten Verfahren [5] wird das 1.3-Butadien durch Extraktion aus dem C_4-Schnitt des Crackprozesses gewonnen. Anschließend wird das 1.3-Butadien in einem zweistufigen Prozeß mit einem Palladium-Al_2O_3-Träger-katalysator in der Flüssigphase selektiv zum 1-Buten hydriert.

Butene sind wichtige Ausgangsstoffe zahlreicher technischer Synthesen. Es gibt vier isomere Alkene mit der Summenformel C_4H_8: 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten und i-Buten. 1-Buten wird als Comonomeres zur Herstellung spezieller Polyethylen-Typen eingesetzt. Butengemische dienen außerdem als Ausgangsstoffe für technisch wichtige Produkte, wie z.B. Maleinsäureanhydrid, Alkylat-Benzin und Butenoxide. Das wichtigste Einsatzgebiet des i-Butens ist der MTBE-Prozeß, in dem es durch Anlagerung von Methanol zu Methyl-tert-butylether (MTBE) umgesetzt wird. MTBE wird Vergaserkraftstoffen zugesetzt, um deren Klopffestigkeit zu erhöhen. Aus i-Buten erhält man durch Umwandlung tert.-Butanol und tert.-Butylphenol, die wiederum Kautschuk und Mineralölen als Stabilisatoren oder Inhibitoren zugesetzt werden. Die vom jeweiligen Butengemisch geforderte Reinheit wird dabei durch die nachfolgenden Verfahrensstufen bestimmt.

Eine wichtige Aufgabe der Erforschung der selektiven Hydrierreaktionen besteht in der Untersuchung der ablaufenden Teilprozesse und der Modellierung dieser Prozesse mit

dem Ziel der Erhöhung der Effektivität der Gesamtverfahren und der Verbesserung der Qualität der Endprodukte. Eine detailliertere Kenntnis der ablaufenden Teilprozesse führt so zu einem besseren Verständnis der selektiven Hydrierung als einem der grundlegenden Verfahren der chemischen Industrie. Zur Untersuchung von Selektivhydrierprozessen sind geeignete Versuchsreaktoren erforderlich. Die Versuchsreaktoren müssen, entsprechend der speziellen Aufgabenstellung, die Untersuchung der chemischen Kinetik und/oder von spezifischen Katalysator-eigenschaften ermöglichen.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Eignung eines Minimalraumreaktors für Experimente auf dem Gebiet von katalytischen Dreiphasenreaktionen am Beispiel der selektiven Hydrierung einer butadienreichen C_4-Rohfraktion und die Charakterisierung der Einsatzbedingungen für einen Reaktor dieser Bauart. Wesentliche Aufgaben waren dabei:

- der Aufbau und die Inbetriebnahme einer entsprechenden Versuchsapparatur,
- die Ermittlung geeigneter Versuchsparameter und Prüfbedingungen für die Kennzeichnung von dafür eingesetzten Katalysatoren,
- die Untersuchung des Einflusses ausgewählter Katalysatoreigenschaften, wie Eindringtiefe der Aktivkomponente, Textur, Palladiumkonzentration und Metalldispersität, auf den Umsatz und die Selektivität und
- Ansätze für die Modellierung des Selektivhydrierprozesses aus den Meßwerten selektieren, die mit der Versuchsanlage gewonnen wurden.

3. Grundlagen der heterogenen Katalyse im Dreiphasensystem

Einige Reaktionen, so auch die in dieser Arbeit untersuchte selektive Hydrierung von C_4-Kohlenwasserstoffen, lassen sich technisch und ökonomisch sinnvoll sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase durchführen. Beide Varianten haben Vor- und Nachteile, die jedoch nur im konkreten Fall eine umfassende Bewertung zulassen. Allgemein ist jedoch bekannt, daß katalytische Dreiphasenprozesse bei niedrigeren Temperaturen, oft bei niedrigeren Drücken und höheren Katalysatorbelastungen als in der Gasphase durchgeführt werden. Von größter Bedeutung für die Wahl der Phasenverhältnisse, der Phasenführung und somit des zum Einsatz kommenden Reaktortyps, sind bei praktischen Anwendungen die Aktivität und die Selektivität des Katalysators sowie die Eigenschaften der Edukte. Als Katalysatoren kommen vorzugsweise Pd-Trägerkatalysatoren zum Einsatz, die sich unter anderem hinsichtlich des verwendeten Trägers, ihrer Textur, des Pd-Gehaltes, der Pd-Verteilung und der Pd-Dispersität unterscheiden.

Kennzeichnend für katalytische Reaktionen in Dreiphasensystemen ist, daß in der Regel eine Kopplung der Reaktionskinetik mit Stofftransportprozessen sowohl zwischen den Phasen als auch im Katalysatorkorn vorliegt. Dabei müssen die Gaskomponenten von der Gasphase in die Flüssigkeit sowie Gas– und Flüssigkeitskomponenten von der Flüssigphase zum Reaktionsort im festen Katalysator transportiert werden [6 – 11].

3.1 Wirtschaftliche Bedeutung der heterogenen Katalyse

Der Einsatz von Katalysatoren ist für die industrialisierte Welt am Ende des 20. Jahrhunderts von entscheidender Bedeutung. Etwa 85 bis 90 % aller Chemieprodukte durchlaufen während ihrer Herstellung mindestens eine katalytische Stufe, größtenteils eine heterogen katalysierte. Durch ihre besonderen Eigenschaften beeinflussen Katalysatoren entscheidend die Wirtschaftlichkeit der Verfahren, in denen sie zum Einsatz kommen. Deshalb ist ihre ökonomische Bedeutung wesentlich höher als ihr Handelswert einzuschätzen. [12, 13]

Die chemische Industrie, in der Katalysatoren seit über einhundert Jahren eingesetzt werden, gilt als traditionelles Anwendungsgebiet (z.B. Schwefelsäure-Synthese, Ammoniak-Synthese, Methanol-Synthese, katalytische Hydrierung). Etwa zeitgleich begann die Entwicklung der chemischen Kinetik als Wissenschaft, nachdem der Begriff der „Katalyse“ bereits 1836 von BERZELIUS eingeführt worden war. Seit dieser Zeit wurden grundlegende Theorien entwickelt, welche die rasche Entwicklung der chemischen Kinetik „katalysierten“.

Ab 1920 finden in den USA Katalysatoren für die Erdölverarbeitung Anwendung. In Europa erlangen diese Katalysatoren erst nach dem 2. Weltkrieg Bedeutung. Aufgrund von gesetzlichen Auflagen zur Emissionsbegrenzung wird die Palette der Katalysatoren seit den 70-er Jahren durch Umweltkatalysatoren ergänzt. Zu diesen Umweltkatalysatoren gehören neben den Industriekatalysatoren zur Reinigung von Abgasen von Kraftwerken und Industrieanlagen auch Autoabgas-Katalysatoren. [12]

Eine wichtige Aufgabe von Katalysatoren besteht in der Absenkung des Rohstoff- und Energiebedarfes chemischer Prozesse. Die Anforderungen, die an neue Katalysatoren gestellt werden, sind sehr verschieden. Ziel ist es, hohe Ausbeuten und Umsätze bei gleichzeitig hohen Selektivitäten zu erreichen, da eine Verringerung der Nebenproduktbildung nicht nur Rohstoffe spart, sondern auch zu einer Energieeinsparung führt, wenn der Aufwand für nachfolgende Stofftrennoperationen, wie z. B. Destillation und Extraktion, geringer wird. Weitere wichtige Leistungs-kriterien der Katalysatoren sind erhöhte Thermo- und Giftresistenz, längere Betriebs-zyklen und leichte Regenerierbarkeit. [14]

Katalysatoren für die heterogene Katalyse werden auch in der Zukunft Gegenstand der Forschung und Weiterentwicklung sein. Zwei wesentliche Gründe dafür sind, daß

- Details über die Einzelschritte und –mechanismen heterogen katalysierter Reaktionen einerseits für einzelne Prozesse unterschiedlich gut erforscht, andererseits aber eine wichtige Grundlage für die Verbesserung vorhandener und die Entwicklung neuer Katalysatoren und katalytischer Prozesse sind;
- die wirtschaftliche und zugleich umweltverträgliche Herstellung von Chemieprodukten aktueller den je ist.

Die Schwerpunkte künftiger Katalysatorentwicklungen liegen allgemein in der Verbesserung bereits bestehender Verfahren und der Entwicklung von neuen Verfahren, die den Einsatz preiswerter und besser verfügbarer Rohstoffe mit Hilfe von neuen Katalysatoren ermöglichen und somit auch zu neuen Produkten mit verbesserten Produkteigenschaften führen. Die Entwicklung noch effizienterer Prozesse und Katalysatoren betrifft die traditionellen Einsatzgebiete, insbesondere die chemische Grundstoffindustrie, und, wie schon erwähnt, die Entgiftung von Abgasen, aber auch vergleichsweise neue Bereiche wie zum Beispiel die Photo- und Elektrokatalyse (z.B. Anwendung der Brennstoffzelle). [12, 15]
Die historische Entwicklung der Katalyse von einer nur beschreibenden zu einer vorhersagenden Wissenschaft, bedingt durch ständig erweiterte gesellschaftliche Erfordernisse, wurde von VAN SANTEN [16] zusammengefaßt.

3.2 Reaktoren für dreiphasige Reaktionssysteme

Die enge Verknüpfung der Entwicklung der Katalyse mit der Geschichte der industriellen Chemie ist auch an der umfangreichen Zahl von technischen Apparaten für die Durchführung der katalytischen Prozeßstufen ablesbar. Katalysatoren können Gase, Flüssigkeiten oder Feststoffe sein. Die meisten technischen Katalysatoren sind jedoch entweder Flüssigkeiten oder aber Feststoffe.
Bei dreiphasigen Reaktionen, das heißt in Gas-Flüssig-Fest-Prozessen, wirkt der Feststoff als Katalysator. Die Reaktanten können sowohl in der Gas-, als auch in der Flüssigphase enthalten sein. Die fluiden Phasen können auch teilweise Reaktionsprodukt enthalten.
Nach der Anordnung der festen Phase im Reaktionsapparat unterscheidet man prinzipiell zwei Klassen von Reaktoren für heterogen-katalytische Reaktionsprozesse:

- die feste Phase ist unbeweglich im Reaktor angeordnet (Festbettreaktor),
- der Katalysator ist mobil (z. B. Suspensionsreaktor).

Die Produktführung der Gas- bzw. Flüssigphase ist bei Dreiphasenprozessen sehr variabel. In Abb. 1 sind die praktisch wichtigsten Phasenführungen aufgezeigt. Die

Abbildung verdeutlicht, daß neben dem Gegenstrom der einzelnen Phasen auch Gleichstrom in Abwärts- und Aufwärtsrichtung möglich sind. (A) bis (C) stellen dabei Varianten mit fest angeordnetem Katalysator dar. Der Trickle-Phasen-Reaktor (Rieselreaktor) wird in (A) durch eine Gegenstromfahrweise und in (B) durch eine Gleichstromfahrweise gekennzeichnet. (C) symbolisiert den sogenannten Sumpfreaktor. Die Typen (D) und (E) sind durch festen Katalysator in beweglichem Zustand charakterisiert. Sie stellen einen Wirbelschichtreaktor (D) und einen Blasensäulenreaktor (E) schematisch dar.

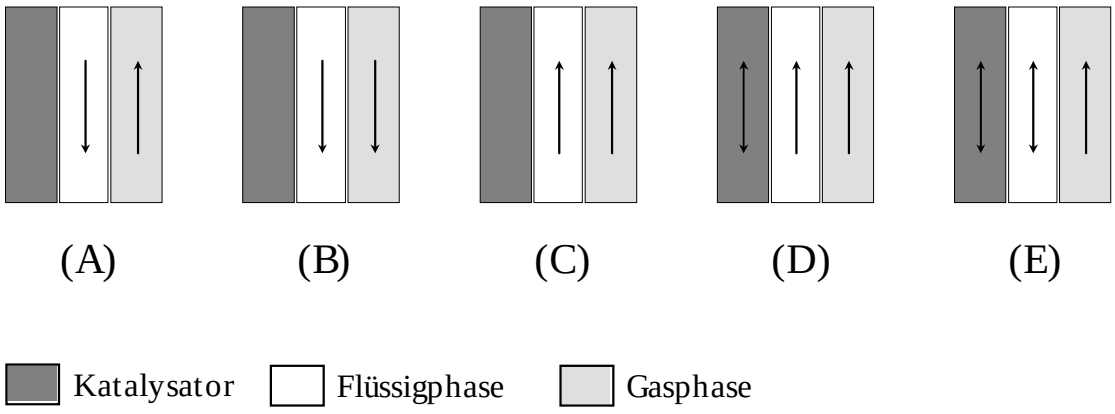


Abb. 1: Wichtige Phasenführungen bei Dreiphasenprozessen [24]

Eine umfangreiche Zusammenfassung zu Eigenschaften, Vor- und Nachteilen der Reaktoren für Gas-Flüssig-Fest-Reaktionen wird in [17] gegeben. Eine Vielzahl von Arbeiten zum Betrieb und zur Auslegung von Trickle-Bed-Reaktoren wurde veröffentlicht: SHAH und SHARMA geben in [18] einen weitreichenden Literaturüberblick. Um die industrielle Bedeutung von Gas-Flüssig-Fest-Reaktoren zu unterstreichen, stellen sie auch eine große Zahl von Beispielreaktionen vor. Eine Übersicht zu den Rieselreaktoren gibt SATTERFIELD in [19]. Diese Veröffentlichung enthält neben wichtigen Anwendungsbeispielen auch Vorschläge zur Berechnung der Reaktoren. Weiterführende Betrachtungen dazu stellt HOFMANN in [9] und [20] an. Eine aktuelle Zusammenfassung von Berechnungsvorschlägen enthält [21]. Die Arbeiten zeigen noch bestehende Lücken auf und leiten daraus notwendige Entwicklungslinien für die Beschreibung von Rieselreaktoren ab. VALERIUS et al.

stellen in [22] ein allgemeines Gleichungssystem zur Berechnung von Trickle-Bed-Reaktoren vor, das auf viele Reaktionen in der Rieselphase anwendbar ist. Eine neue, weiter gefaßte Definition des idealen Rieselreaktors wird gegeben. Es wird eine globale Reaktionsgeschwindigkeit definiert und der Einfluß der äußeren Benetzung auf die Hauptreaktion mit einfachen mathematischen Gleichungen beschrieben.
Der gegenwärtige Kenntnisstand auf dem Gebiet der Reaktorauslegung wird von TOMINAGA und TAMAKI in [23] zusammengefaßt und anhand von technischen Anwendungen erläutert.

3.3 Modellvorstellungen von katalytischen Dreiphasenreaktionen

Bei Gas-Flüssigkeit-Reaktionen an einem festen Katalysator setzt sich der gesamte Reaktionsprozeß aus physikalischen und chemischen Teilschritten zusammen. Vor allem die Reaktionen am und im Katalysatorkorn werden durch Temperatur-, Druck- und Konzentrationsänderungen bestimmt. Der Transport der Reaktanten und der Reaktionsprodukte ist außerdem noch von hydrodynamischen Parametern abhängig. Die gasförmigen Komponenten passieren zusätzlich die Phasengrenze Gas-Flüssigkeit. Alle Reaktanten passieren die Phasengrenze Flüssigkeit-Feststoff. Durch die Porendiffusion werden die Reaktionspartner an den Reaktionsort, an die innere Katalysatoroberfläche, transportiert. Nach erfolgter Oberflächenreaktion diffundieren die Reaktionsprodukte - ausgenommen Ablagerungen, die auf der Katalysatoroberfläche verbleiben - von der inneren Oberfläche zurück an die äußere Oberfläche der Katalysatorformlinge. Dort passieren die Produkte die Phasengrenzfläche Feststoff-Flüssigkeit. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen bezüglich Temperatur und Druck und den sich daraus ergebenden Eigenschaften der Reaktionsprodukte verbleiben diese in der flüssigen Phase oder passieren zusätzlich die Phasengrenze Flüssigkeit-Gas. Jeder der einzelnen Teilschritte kann somit den Gesamtreaktionsverlauf mehr oder weniger stark beeinflussen. Neben dem Massetransport erfolgt zur Abführung der Reaktionswärme ein Wärmeübergang.
Eine ausführliche Darstellung der grundlegenden Modellvorstellung für die Beschreibung von Dreiphasenprozessen wird von TUREK in [10] und [11] gegeben.

Im folgenden werden nur die wesentlichen Grundzüge dieses Modells dargestellt. Zur Beschreibung einer dreiphasigen Reaktion wird folgendes vorausgesetzt [11]:

- Die Reaktion läuft nur an der Katalysatoroberfläche ab.
- Am Katalysator liegen isotherme Verhältnisse vor.
- Die Katalysatorteilchen sind vollständig mit Flüssigkeit benetzt.
- Die Poren des Katalysators sind vollkommen und nur mit Flüssigkeit gefüllt.
- Der Stoffübergang vollzieht sich nur in Richtung der niederen Konzentration.
- An den Phasengrenzen gelten Gleichgewichtsbedingungen und die Stoffübergangsgeschwindigkeiten lassen sich durch ein lineares Triebkraftgesetz beschreiben.

In Abb. 2 ist der Konzentrationsverlauf einer katalytischen Dreiphasenreaktion schematisch dargestellt.

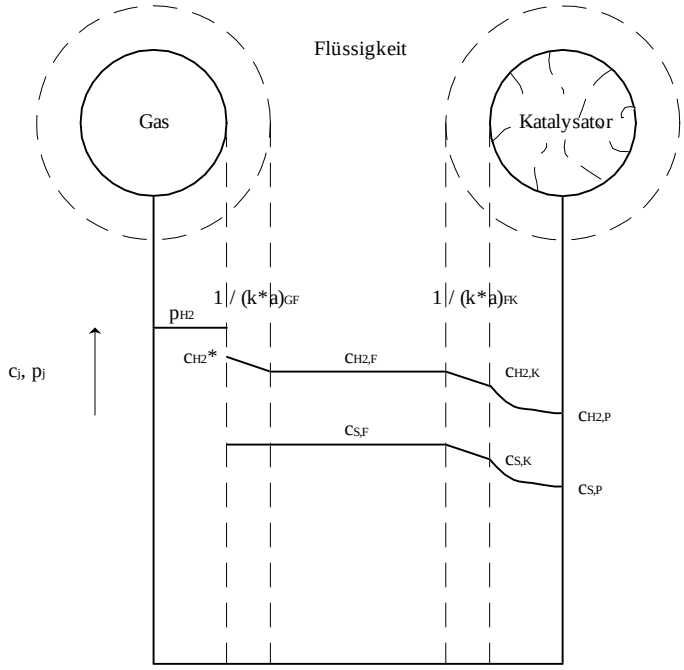


Abb. 2: Konzentrationsverlauf einer Dreiphasenreaktion [10]

Für den in der vorliegenden Arbeit betrachteten Hydrierprozeß sind isotherme Verhältnisse am Katalysator beim Vorliegen stabiler Dreiphasenbedingungen

gewährleistet. Durch das Arbeiten des Prozesses auf der Siedelinie sind die Bedingungen bezüglich Druck und Temperatur festgelegt.
Die Teilschritte des Transportes der Reaktanten zur Katalysatoroberfläche können folgendermaßen beschrieben werden, wenn die vorliegende Sättigung der Gasphase mit Kohlenwasserstoffen zunächst vernachlässigt wird:

1. Transport des Wasserstoffes aus der Gasphase zum Katalysator

- Transport aus der Gasphase an die Austauschfläche gas-flüssig,
- Lösen des Wasserstoffes in der flüssigen Phase,
- Transport in die flüssige Phase (ideal durchmischt):

  Existiert kein gasseitiger Widerstand (reiner Wasserstoff), dann gilt für den Übergang von der Gas- in die Flüssigphase:

$$\dot{n}_{H_2,GF} = (ka)_{H_2,GF} * \left(\alpha_{H_2} * P_{H_2} - c_{H_2,F}\right) * V_F \qquad (1)$$

- Transport der gelösten Gaskomponente von der Flüssigkeit zur Katalysatoroberfläche:

$$\dot{n}_{H_2,FK} = (ka)_{H_2,FK} * c_K * \left(c_{H_2,F} - c_{H_2,K}\right) * V_F \qquad (2)$$

2. Transport der Flüssigphasenkomponenten zur Katalysatoroberfläche

Für den Transport der Komponenten aus der Flüssigkeit zur festen Oberfläche bzw. auch für den Transport von der Katalysatoroberfläche in die flüssige Phase gilt die Gleichung:

$$\dot{n}_{S,FK} = (ka)_{S,FK} * c_K * \left(c_{S,F} - c_{S,K}\right) * V_F \qquad (3)$$

Beim Einsatz des Minimalraumreaktors für die Untersuchung von Dreiphasenprozessen muß davon ausgegangen werden, daß der ausgebildete Flüssigkeitsfilm um den Katalysator, bedingt durch die Rotation des Katalysatorkorbes wahrscheinlich

wesentlich dünner ist als bei einem normalen Rieselfilm, der sich bei einem herkömmlichen Rieselverfahren ausbilden würde.

3. Transport in den Katalysatorporen

Der Porenradius bestimmt die Geschwindigkeit der Diffusion in den Poren des Katalysators. Dabei werden abhängig vom Verhältnis des Porendurchmesser zur mittleren freien Weglänge der Moleküle drei Bereiche unterschieden. Sind die Durchmesser der Poren größer als die mittlere freie Weglänge der diffundierenden Moleküle, dann liegt normale molekulare Diffusion vor. KNUDSEN-Diffusion tritt dagegen auf, wenn der Porendurchmesser kleiner als die mittlere freie Weglänge ist. In sehr engen Poren kommt es dabei zu Zusammenstößen der Moleküle mit der Porenwand. Als Oberflächendiffusion wird die Diffusion von Molekülen in der Adsorptionsschicht bezeichnet. Die Bewegung der Moleküle im adsorbierten Zustand wird begleitet durch die chemische Reaktion an den aktiven Zentren und ist für den Stofftransport in den Poren nur von untergeordneter Bedeutung. [24 - 26]

4. Sorptionsvorgänge und Oberflächenreaktion

Die chemische Reaktion kann nach den bekannten, klassischen Methoden nach LANGMUIR-HINSHELWOOD, HOUGEN-WATSON oder MARS- VAN KREVELEN modelliert werden [24].

Wird jedoch wie in [11] das Vorliegen eines Zweizentrenmechanismus vorausgesetzt, erhält man für den Wasserstoffverbrauch infolge Reaktion beispielsweise:

$$\dot{n}_{H_2,R} = \nu_{H_2} * k' * \eta_{P,H_2} * c_K * V_F * \frac{K_{H_2} * c_{H_2,K}}{1 + K_{H_2} * c_{H_2,K}} \qquad (4)$$

Unter der Annahme eines konstanten Wasserstoffdruckes wird der Verbrauch an Komponenten aus der Flüssigkeit durch Reaktion wie folgt beschrieben [11]:

$$\dot{n}_{S,R} = \nu_S * k'' * \eta_{P,S} * c_K * V_F * \frac{K_s * c_{S,K}}{1 + K_S * c_{S,K}} \tag{5}$$

Im stationären Zustand gilt dann für den Wasserstoffstrom

$$\dot{n}_{H_2,R} = \dot{n}_{H_2,FK} = \dot{n}_{H_2,GF} = \dot{n}_{H_2,V} \tag{6}$$

und

$$\dot{n}_{S;R} = \dot{n}_{S;FK} \tag{7}$$

für die Flüssigkeitskomponenten.

3.4 Der Mechanismus der Selektivhydrierung von C_4-Fraktionen

Die selektive Hydrierung von ungesättigten organischen Verbindungen ist seit langem bekannt. Unter technischem Aspekt erlangte sie mit der Entwicklung der Olefinchemie in den 60-er der 70-er Jahre große Bedeutung.

In einer Reihe von Veröffentlichungen [1 – 5, 27 – 34] und Patentschriften [35 - 40] werden technische Anwendungen der selektiven Hydrierung von C_4-Kohlenwasserstoffgemischen in der Flüssigphase vorgestellt. Die konkrete Zielstellung ist dabei sowohl von der Zusammensetzung der Rohstoffe als auch von der Weiterverwertung der Hydrierprodukte abhängig. Typische Prozeßvarianten im Rahmen der C_4-Verwertung sind:

- Die selektive Hydrierung des Butadiens und der Alkine in C_4-Gemischen, wobei der Gehalt an 1.3-Butadien im Rohstoff bis zu 60 % (C_4-Rohfraktion) betragen kann und je nach Weiterverarbeitung des Hydrierproduktes Butadienrestgehalte

zwischen ≤1000ppm und ≤1% gefordert werden. Die Zielprodukte sind dabei die Butene.

- Die partielle bzw. Vollhydrierung überschüssiger ungesättigter C_4-Anteile, um anschließend die gesamte C_4-Fraktion als Pyrolyserohstoff nutzen zu können.
- Die selektive Hydrierung der Alkine in C_4-Rohfraktionen oder im Seitenstrom von Butex-Anlagen mit dem Ziel der Entfernung der störenden Alkine und der Erhöhung der Butadienausbeute.

In der vorliegenden Arbeit wird die C_4-Selektivhydrierung, die als eine technisch interessante Beispielreaktion anzusehen ist, für den Test einer neuartigen Versuchsanlage und für die vergleichende Untersuchung von unterschiedlichen Katalysatoreigenschaften herangezogen. Die bei der Selektivhydrierung der technischen C_4-Fraktion auftretenden Teilreaktionen sind in der Abb. 3 schematisch dargestellt.
Unter einer C_4-Rohfraktion versteht man ein Gemisch von Butadien (40 - 55 Vol%), Buten (30 - 50 Vol%), Butan (5 - 10 Vol%) und Alkinen (bis zu 1,5 Vol%), das in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen wechselnde Zusammensetzungen aufweisen kann.

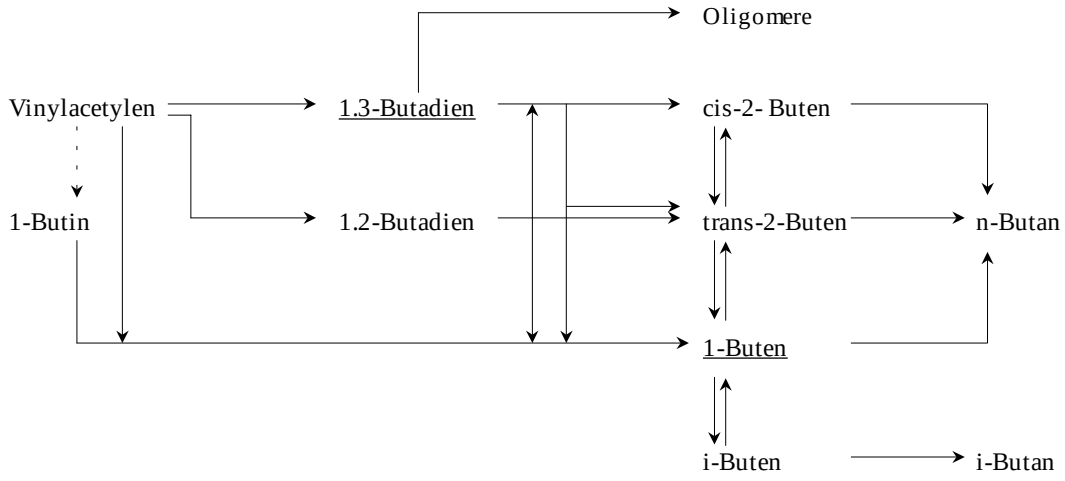


Abb. 3: Reaktionsschema für die Hydrierung von technischer C_4-Fraktion

Die mögliche Bildung von Oligomeren aus 1.3-Butadien ist, wie in der Literatur [49, 50] dargestellt wurde, in Abb. 3 mit berücksichtigt. Als Hauptreaktion ist die Bildung

des 1-Butens aus dem 1.3-Butadien anzusehen. Die thermodynamisch mögliche Skelettisomerisierung läuft unter den für Rieselphasen-Selektivhydrierungen typischen Prozeßbedingungen nicht in nachweisbarem Umfang ab.

Viele Veröffentlichungen [41 – 54] betreffen Untersuchungen zur Hydrierung von 1.3-Butadien in der Gasphase.

In einer Folge von Berichten [41 – 44] werden die Ergebnisse der Untersuchungen der Gasphasenreaktion an verschiedenen Edelmetallträgerkatalysatoren (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) mit Aluminiumoxid als Träger vorgestellt. Gleichzeitig leiten die Autoren grundlegende Aussagen zum Mechanismus der Hydrierreaktion in Abhängigkeit vom verwendeten Edelmetall ab.

Für die katalytische Hydrierung des 1.3-Butadiens an einem Palladium-Trägerkatalysator zu den Butenen wird der in Abb. 4 dargestellte Mechanismus abgeleitet [45]. Der hier vorgestellte Reaktionsmechanismus wird auch durch experimentelle Untersuchungen von BOITIAUX et. al. [46, 47], SARKANY et. al. [48] und GOETZ et. al.[49] gestützt.

Für die Beschreibung der Reaktionsschritte hat sich, wie in der Literatur [46 – 49] gezeigt wird, die Annahme eines Zweizentrenmechanismus bewährt.

Hinsichtlich der Bildung der Butene wird von zwei unterschiedlichen Reaktionswegen ausgegangen [45]. Durch eine direkte 1:4-Addition von zwei Wasserstoffatomen an das adsorbierte 1.3-Butadien entstehen die 2-Butene (cis-/trans-Buten). Eine 1:2-Addition von zwei Wasserstoffatomen an das adsorbierte Butadien führt zur Bildung von 1-Buten. Bemerkenswert ist, daß unter den Bedingungen der Selektivhydrierung bei einem hinreichend hohen 1.3-Butadienrestgehalt (bei Einsatz der Leuna-Kontakte typisch > ca. 2,5 Ma% 1.3-Butadien) die Bildung des thermodynamisch weniger stabilen 1-Butens begünstigt wird. Unterhalb dieser Konzentration tritt mit sinkendem Restgehalt an 1.3-Butadien die Bildung der 2-Butene zunehmend in Erscheinung. Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß die 1:2-Addition des Wasserstoffes gegenüber der 1:4-Addition dominiert. Mit einer abnehmenden 1.3-Butadienrestkonzentration tritt durch eine zunehmende Verschiebung des Chemisorptionsgleichgewichtes zwischen 1.3-Butadien und den n-Butenen an den aktiven Zentren die Butenisomerisierung verstärkt in Erscheinung.

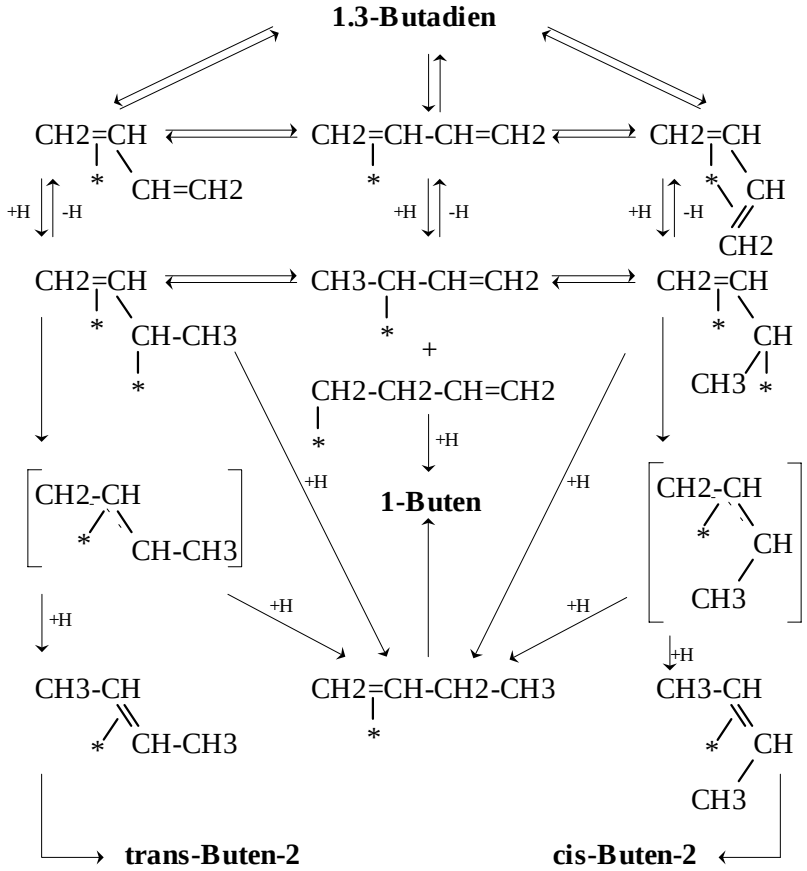


Abb. 4: Mechanismus der 1.3-Butadien-Hydrierung [45]

Die Bildung von Oligomeren erfolgt wahrscheinlich durch Wechselwirkungen zwischen chemisorbierten Species des 1.3-Butadiens und/oder 1-Butens mit nicht adsorbiertem 1.3-Butadien [49, 50].

Für die Erklärung der hohen Selektivität von Pd-Katalysatoren bezüglich der Umsetzung des Butadiens wird die Arbeitshypothese [51] formuliert, daß für die Adsorption von konjugierten Alkadienen an den aktiven Zentren bei ihrer Hydrierung mindestens zwei „freie Koordinationsstellen“ vorhanden sind. Es wird davon ausgegangen, daß im Gegensatz zu Platin Palladium die Eigenschaft besitzt, π-allyl-adsorbierte Zwischenstufen zu stabilisieren [41]. Die Ergebnisse von BOND et al. [41] werden auch von KRIPYLO et al. [52, 53] bei kinetischen Untersuchungen der Hydrierung von Cyclopentadien in Gegenwart von Pd-Trägerkatalysatoren bestätigt. Demnach sind π-allyl-adsorbierte Zwischenstufen stabiler als adsorbierte Monoolefine.

In Abb. 5 sind schematisch Bindungszustände des Olefins am Palladium dargestellt.

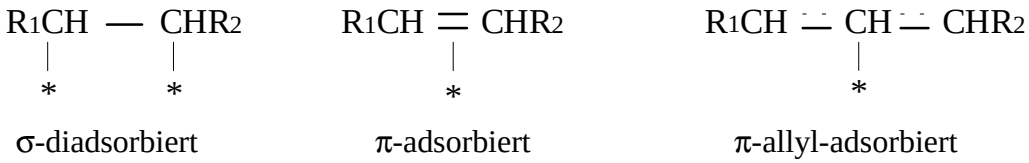


Abb. 5: Bindungszustände des Olefins an der Palladiumoberfläche [54]

Stehen wie beim 1.3-Butadien zwei Doppelbindungen zur Verfügung, so ergeben sich weitere Möglichkeiten zur Anordnung auf der Metalloberfläche. Wie Untersuchungen von BOND [41] gezeigt haben, ist das Dien stärker an das Pd gebunden als das Monoolefin. Das läßt auf eine Bindung schließen, die von beiden enthaltenen Doppelbindungen ausgeht. So können von jedem Zustand (vgl. Abb. 5) entsprechend vier Kohlenstoff-Metall-σ-Bindungen ausgebildet werden. Weiterhin können sich auch zwei von den Doppelbindungen ausgehende π-adsorbierte Zustände ausbilden [54]. Aufgrund des geringeren Energiegehaltes ist die π-adsorbierte Spezies gegenüber der σ-adsorbierten Spezies bevorzugt [41]. Wie Abb. 6 zeigt, können die beiden Doppelbindungen des 1.3-Butadiens auch nur ein Pd-Atom beanspruchen [41].

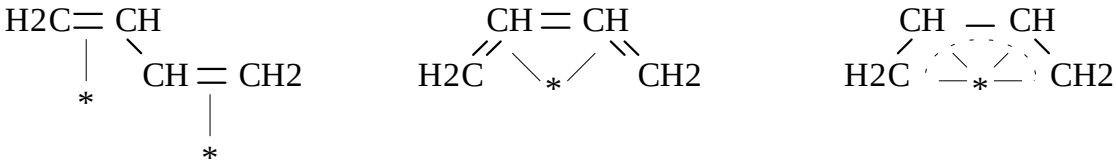


Abb. 6: Geometrische Varianten der Adsorption von 1.3-Butadien auf Palladium [41]

Die von GÖBEL [54] durchgeführten Untersuchungen zur Adsorption von 1.3-Butadien und 1-Buten an Palladiumkatalysatoren betreffen sowohl die reinen Stoffen, als auch die konkurrierende Adsorption beider Kohlenwasserstoffe. Die vom Autor experimentell ermittelten Adsorptionsstöchiometrien für verschiedene Adsorptive sind in Tabelle 1 erfaßt. Die Stöchiometrie gibt die Zahl der pro Metallatom an der Oberfläche chemisorbierten Adsorbatmoleküle an.

Der Platzbedarf von einem Molekül des Adsorptivs wurde von GÖBEL [54] auf der Basis von BET-Messungen berechnet. Danach ergibt sich für 1.3-Butadienmoleküle ein Platzbedarf von vier Oberflächenatomen, was auf eine Adsorption durch zwei π-Bindungen schließen läßt. Im Gegensatz zum 1.3-Butadien ist das 1-Buten mit nur einer π-Bindung adsorbiert und weist deshalb mehr Freiheitsgrade auf. Als Begründung für den höheren Platzbedarf von fünf Oberflächenatomen je Molekül 1-Buten wird die größere Beweglichkeit des 1-Butens auf der Oberfläche und eine daraus resultierende höhere Unordnung des Adsorbates im Vergleich zu einer 1.3-Butadien-Monolage angegeben [54].

N_2/Pd	H_2/Pd	CO/Pd	O_2/Pd	1.3-Butadien/Pd	1-Buten/Pd
1 : 2	1 : 2	2 : 3	1 : 4	1 : 4	1 : 5

Tabelle 1: Adsorptionsstöchiometrien an Palladium-Oberflächenatomen [54]

Weiterhin wird gezeigt, daß bei der Wechselwirkung von Butadien (im Überschuß) mit Wasserstoff, der auf dem Pd-Katalysator voradsorbiert ist, Buten gebildet wird. Die Bildung von Butan während des Versuches konnte nicht nachgewiesen werden. Das stützt die bereits früher formulierte These, siehe z.B. in [55] und [56], daß in Gegenwart von 1.3-Butadien die Weiterhydrierung der Butene zum Butan unterdrückt wird. Die Reaktion zum Butan läuft unter diesen Bedingungen demnach in zwei separaten Reaktionsschritten mit einer zwischenzeitlichen Desorption ab. In Gegenwart von 1.3-Butadien wird die (Re-)Adsorption der gebildeten und vorhandenen Butene weitestgehend verhindert. Die Selektivität der Butenbildung beträgt nahezu 100 %. [54]
Die Untersuchungen zur konkurrierenden Adsorption zeigen eine vollständige Verdrängung des 1-Butens durch das 1.3-Butadien von der aktiven Oberfläche. Umgekehrt wird 1-Buten nicht an einer mit 1.3-Butadien voll belegten Oberfläche adsorbiert.
GÖBEL [54] schlußfolgert, daß die Selektivität der Hydrierung des 1.3-Butadiens zu den Butenen zwar auf die gegenüber dem Buten stärkere Adsorption des 1.3-Butadiens zurückzuführen ist, nicht aber auf eine einfache Gleichgewichtseinstellung der Sorption von Di- und Monoolefin, wie sie von BOND [41] beschrieben wird. BOND prägt für

die Vorgänge am Katalysator, die mit der Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes verbunden sind, den Begriff des „thermodynamischen Faktors“.

3.5 Kinetische Gleichungen für die C_4-Selektivhydrierung

In der Literatur [55 – 67] werden experimentelle Untersuchungen zur Ermittlung der chemischen Kinetik der selektiven Hydrierung von Diolefinen und acetylenischen Kohlenwasserstoffen beschrieben. Sie dienen der Erforschung und Interpretation der möglichen Reaktionswege und der umfassenden Beschreibung des Gesamtprozesses der selektiven Hydrierung als eine Zusammenfassung aller ablaufenden Teilprozesse. Dabei kommen neben Integral- auch Differentialreaktoren zum Einsatz. Die Umsetzung des 1.3-Butadiens erfolgt sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase.
Als Grundlage zur Erarbeitung von kinetischen Gleichungen werden zunächst vereinfachte mechanistische Modellvorstellungen formuliert. Anhand der Ergebnisse experimenteller Untersuchungen wird versucht, die getroffenen Annahmen zu bestätigen. Allerdings werden nicht in allen Fällen kinetischen Gleichungen aufgestellt. Eine gute Approximation der real ablaufenden Reaktionsschritte wird in vielen Fällen mit reaktionskinetischen Ansätzen vom LANGMUIR-HINSHELWOOD-Typ erzielt.

Die Ableitung von kinetischen Ansätzen vom LANGMUIR-HINSHELWOOD-Typ für Flüssigphasenhydrierungen basiert auf folgenden Annahmen:

- Der Katalysator besitzt zwei unterschiedliche Arten aktiver Zentren, jeweils für den Wasserstoff und für die zu hydrierenden Komponenten.
- Der Bedeckungsgrad der artspezifischen Zentren mit artfremden Spezies ist vernachlässigbar klein (d. h., Wasserstoff wird praktisch nur an wasserstoff-spezifischen und die Substrate nur an substratspezifischen Zentren adsorbiert). Obwohl der Wasserstoff am aktiven Zentrum sowohl in dissoziierter Form als auch als Molekül adsorbiert werden kann, wird für die Ableitung kinetischer Modelle nur die molekulare Sorption berücksichtigt.
- Die Hydrierung erfolgt, abhängig von der entsprechenden Reaktion, über einen oder mehrere Zwischenschritte. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist

dabei die Bildung eines „halbhydrierten“ Zwischenproduktes an den aktiven Zentren.

- Die teilhydrierten Moleküle, im Falle der Butadienhydrierung sind das die Butene, können entsprechend des Sorptionsgleichgewichtes von der Katalysatoroberfläche desorbieren bzw. durch stärker ungesättigte hydrierte Moleküle von den aktiven Zentren verdrängt werden.

Gasphasenhydrierungen sind sehr gut untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse gelten als gesichert. Die ablaufenden Sorptionsprozesse und die Oberflächenreaktionen verlaufen in der Gas- wie in der Flüssigphase nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten. Trotz Änderungen bezüglich der hydrodynamischen Bedingungen und der Stofftransportvorgänge dienen sie als Grundlage für die Ableitung von Modellvorstellungen zur Untersuchung von Hydrierreaktionen in der Flüssigphase. Bei der Untersuchung von katalytischen Hydrierungen kann jedoch nicht formal von der Gasphase auf die Flüssigphase geschlossen werden. Obwohl eine Reihe von Analogien bei der Betrachtung der Vorgänge am Katalysator vorliegen, sind detaillierte und vergleichende Untersuchungen notwendig, um die in Dreiphasensystemen auftretenden Prozesse des Stoff- und Wärmetransportes zu charakterisieren und zu bewerten.
Eine allgemeine Zusammenfassung zu Detailproblemen der Kinetik der katalytischen Hydrierreaktionen ist in [57] enthalten.
Eine oft betrachtete Testreaktion für eine heterogen-katalytische Untersuchung von Hydrierreaktionen ist neben der C_4- auch die C_2-Selektivhydrierung. Eine Literaturübersicht zur Kinetik der C_2-Selektivhydrierung wurde schon in der Diplomarbeit gegeben [58]. WESTERTERP et al. [59] fassen den Wissensstand über den Mechanismus und die chemische Kinetik der selektiven C_2-Gasphasenhydrierung zusammen, konzipieren ein anwendungsbereites Gleichungssystem zur mathematischen Modellierung der Hydrierkinetik und vergleichen die damit berechneten Werte mit eigenen experimentellen Befunden an einem Pd-Trägerkatalysator [60]. Für die Beschreibung der Kinetik werden bei Zugrundelegen eines Zweizentrenmechanismus folgende Gleichungen empfohlen:

$$r_{C2H2} = \frac{795{,}2 * \exp\left(-\frac{1215}{T}\right) * P_{C2H2} * P_{C2H4}}{\left[1 + 6{,}74 * \exp\left(\frac{1732}{T}\right) * P_{C2H2} + 14{,}78 * 10^{-9} * \exp\left(\frac{10151}{T}\right) * P_{CO}\right]\left(1 + 3{,}95 * P_{H2}\right)} \quad (8)$$

$$r_{C2H4} = \frac{532 * \exp\left(-\frac{3235}{T}\right) * P_{C2H4} * P_{H2}}{\left[1 + 1{,}29 * \exp\left(\frac{962}{T}\right) * P_{C2H2} + 29{,}4 * 10^{-9} * \exp\left(\frac{4378}{T}\right) * P_{C2H4} + 300 * \exp\left(\frac{1287}{T}\right) * P_{CO}\right]^3} \quad (9)$$

KRIPYLO et al. [61] vergleichen die Hydrierreaktionen von Cyclopentadien, 1.3-Butadien und Isopren in der Gasphase an einem Pd-Trägerkatalysator. Im Ergebnis der Untersuchungen wird gezeigt, daß die Kinetik der Hydrierungen mit einem einheitlichen Geschwindigkeitsansatz vom LANGMUIR-HINSHELWOOD-Typ wiedergegeben werden kann. Unter der Voraussetzung, daß die Adsorption des Hydriergases und des 1.3-Butadiens an unterschiedlichen aktiven Zentren erfolgt, gilt demnach für die Hydrierung von 1.3-Butadien:

$$r_D = \frac{k_D * K_D * K_{H2} * P_D * P_{H2}}{\left(1 + K_D * P_D + K_{MO} * P_{MO}\right)\left(1 + K_{H2} * P_{H2}\right)} \quad (10)$$

Die Reaktions- und Adsorptionsgleichgewichtskonstanten werden nach den folgenden Beziehungen bestimmt [61]:

$$k_D = 2{,}29 * 10^{-2} \frac{mol}{g * h} * \exp\left(-\frac{25{,}978 \frac{kJ}{mol}}{R * T}\right) \quad (11)$$

$$K_D = 4{,}747 * 10^{-5} bar^{-1} * \exp\left(\frac{38{,}967 \frac{kJ}{mol}}{R * T}\right) \quad (12)$$

$$K_{MO} = 6{,}767 * 10^{-3} bar^{-1} * \exp\left(\frac{15{,}084 \frac{kJ}{mol}}{R * T}\right) \tag{13}$$

und

$$K_{H2} = 5{,}959 * 10^{-5} bar^{-1} * \exp\left(\frac{41{,}9 \frac{kJ}{mol}}{R * T}\right) \tag{14}$$

Neuere Untersuchungen der Gasphasenhydrierung von 1.3-Cyclooctadien (REINIG [62]) und 1.3-Butadien (GÖBEL [54]) in einer Differentialkreislaufreaktoranlage führen zu einem Ansatz folgender Form [56]:

$$r = k * c_{H2} + h' * r * \frac{c_{H2}}{h'' + c_D} \tag{15}$$

Der erste Term der Gleichung (15) gibt den Grenzfall der Hydriergeschwindigkeit bei hoher Dien-Konzentration, das heißt dichter Oberflächenbelegung mit Dien an. Aus der Reaktionsordnung 1 bezüglich Wasserstoff kann man auf die Adsorption des Wasserstoffes als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt schließen. Durch den zweiten Term wird ausgedrückt, daß im Verlauf der Reaktion zusätzlich Wasserstoff adsorbiert werden kann. Aktive Zentren, die durch Dien geometrisch abgedeckt waren, werden durch die Reaktion frei und stehen für die Wasserstoffadsorption zur Verfügung [56].
In [63] werden Ergebnisse zur Hydrierung von 1.3-Butadien in der Gasphase an einem Pd/γ-Al_2O_3-Katalysator diskutiert. Die Versuche werden in einem Festbettreaktor durchgeführt. Der zur Auswertung verwendete Reaktionsmechanismus wird beschrieben, und so Erkenntnisse früherer Arbeiten zu diesem Thema [49, 64] ergänzt und untermauert. Die kinetischen Überlegungen zum Reaktionsverlauf führen zu einem System von 23 Gleichungen (Anhang 1, Tabelle A1), die auf dem Modell für komplexe Reaktionen nach TEMKIN [65] aufbauen. Dabei werden auch die Reaktionen aller „halbhydrierten“ Zwischenprodukte mitbetrachtet. Sie sind jedoch analytisch nicht erfaßbar. Es gilt:

$$-P_{BD}^{0} * \frac{dx_{BD}}{d\left(\frac{m_{Kat}}{V}\right)} = r_{BD} = \left(k_3 + k_6 * K_2\right) * W * \Theta_H \tag{16}$$

$$P_{BD}^{0} * \frac{dx_{B1}}{d\left(\frac{m_{Kat}}{V}\right)} = r_{B1} = \left(\frac{k_3 * k_4}{k_7 + k_8}\Theta_H + \frac{k_6 * k_7 * K_2}{k_7 + k_8}\Theta_H\right) * W -$$

$$-\left(\frac{k_{11} * \Theta_H + k_{13} + k_{12} * \Theta_H + k_{14} + k_{17} * \Theta_H}{K_9} * \frac{P_{B1}}{P_{BD}}\right) * W \tag{17}$$

$$P_{B2cis}^{0} * \frac{dx_{B2cis}}{d\left(\frac{m_{Kat}}{V}\right)} = r_{B2cis} = \left(\frac{k_6 * k_8 * K_2}{k_7 + k_8} * \Theta_H + \frac{k_{11} * \Theta_H + k_{13}}{K_9} * \frac{P_{B1}}{P_{BD}} + \frac{k_{-23} * P_{B2trans}}{K_{10} * P_{BD}}\right) * W +$$

$$+\left(-\frac{k_{19} * P_{B2cis}}{K_{16} * P_{BD}} * \Theta_H - \frac{k_{19} * P_{B2cis}}{K_{16} * P_{BD}} * \Theta_H - \frac{k_{23} * P_{B2cis}}{K_{16} * P_{BD}}\right) * W \tag{18}$$

$$P_{B2trans}^{0} * \frac{dx_{B2trans}}{d\left(\frac{m_{Kat}}{V}\right)} = r_{B2trans} = \left(\frac{k_3 * k_5}{k_4 + k_5} * \Theta_H + \frac{k_{12} * \Theta_H + k_{14}}{K_9} * \frac{P_{B1}}{P_{BD}} + \frac{k_{23} * P_{B2cis}}{K_{16} * P_{BD}}\right) * W +$$

$$+\left(-\frac{k_{-23} * P_{B2trans}}{K_{10} * P_{BD}} - \frac{k_{21} * P_{B2trans}}{K_{10} * P_{BD}} * \Theta_H\right) * W \tag{19}$$

Für die Parameter Θ_H und W gilt:

$$\Theta_H = \frac{\left(K_1 * P_H\right)^{0,5}}{\left(1 + K_1 * P_H\right)^{0,5}} \tag{20}$$

$$W = \frac{1}{1 + K_2 + \frac{k_3}{k_4 + k_5} + \frac{k_6 * K_2}{k_7 + k_8} + \frac{P_{B1}}{K_9 * P_{BD}} + \frac{P_{B2cis}}{K_{16} * P_{BD}} + \frac{P_{B2trans}}{K_{10} * P_{BD}}} \tag{21}$$

Unter den am Beginn dieses Abschnittes genannten Bedingungen leitet TUREK in [11] reaktionskinetische Ansätze vom LANGMUIR-HINSHELWOOD-Typ für die Modellreaktion in einem Lösungsmittel

$$S + H_2 \rightarrow P_1 \tag{22}$$

und für eine Folgereaktion vom Typ

$$S + H_2 \rightarrow P_1 \qquad \text{(Reaktion 1)} \tag{23}$$

$$P_1 + H_2 \rightarrow P_2 \qquad \text{(Reaktion 2)} \tag{24}$$

ab. Unter der Voraussetzung, daß die Bildung der Produkte sehr schnell erfolgt, das Gleichgewicht weit auf der Seite der Produkte liegt und eine quasi vollständige Bedeckung der artspezifischen Zentren vorliegt, gilt für die Reaktionen nach Gleichung (22) und (23) analog:

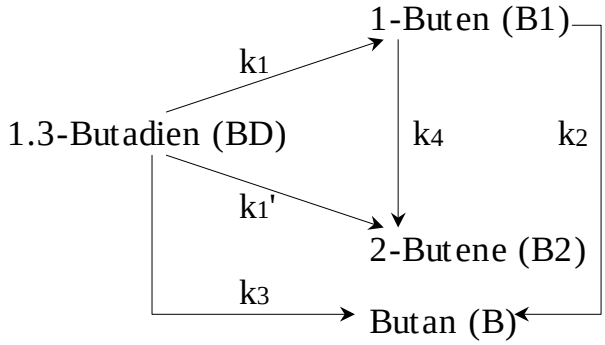
$$r = r_1 = k_1 * \frac{1}{1 + \frac{K_{P1} * c_{P1}}{K_S * c_S} + \frac{K_L * c_L}{K_S * c_S}} * \frac{K_{H2} * c_{H2}}{1 + K_{H2} * c_{H2}} \tag{25}$$

Für Gleichung (24) gilt:

$$r_2 = k_2 * \frac{\frac{K_{P1} * c_{P1}}{K_S * c_S}}{1 + \frac{K_{P1} * c_{P1}}{K_S * c_S} + \frac{K_L * c_L}{K_S * c_S}} * \frac{K_{H2} * c_{H2}}{1 + K_{H2} * c_{H2}} \tag{26}$$

BOITIAUX et al. [46, 67, 68] beschreiben in einer Folge von Veröffentlichungen ihre Untersuchungen zur Flüssigphasenhydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen an Pd-, Pt- und Rh-Katalysatoren in einem diskontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor. Die Ergebnisse der kinetischen Studie betreffen dabei neben der Hydrierung des 1.3-Butadiens auch die Umsetzung des 1-Butens und des Butins [46, 67, 68]. Das untersuchte Reaktionssystem wird, wie in Abb. 7 gezeigt, einheitlich für alle

drei verwendeten Katalysatoren in einer stark vereinfachten Form dargestellt. Beim Einsatz von Pd-Katalysatoren wurde keine direkte Bildung von Butan (Reaktion 3 in Abb. 7) beobachtet.



1 1-Butenbildung
1' direkte 2-Butenbildung
2 Butanbildung
3 direkte Butanbildung
4 1-Butenisomerisierung

Abb. 7: Vereinfachtes Reaktionsschema für die Hydrierung von 1.3-Butadien [46]

Es wird die folgende Differentialgleichung für die Hydrierung des 1.3-Butadiens zum 1-Buten angegeben:

$$\frac{dc_{B1}}{dc_{BD}} = \frac{k_2 + k_4}{k_1} * \frac{K_{B1}}{K_{BD}} * \frac{1}{1 + \frac{k_1' + k_3}{k_1}} * \frac{c_{B1}}{c_{BD}} - \frac{1}{1 + \frac{k_3 + k_1'}{k_1}} \qquad (27)$$

Auch hier wird davon ausgegangen, daß die Kohlenwasserstoffe bei der Adsorption um die gleichen aktiven Zentren konkurrieren. Da der Wasserstoff auf alle Hydrierreaktionen den gleichen Einfluß hat, wurde er in der Gleichung nicht berücksichtigt.
VERGEL et al. [68] beschreibt den Einfluß der Hydrodynamik in Rohrreaktoren auf die Selektivität der Hydrierung einer C_4-Fraktion. Unter der Annahme eines idealen Rieselfilmes wird ein mathematisches Modell für die Reaktion entwickelt. Bei der Ableitung des Modells wurde das schon in Abb. 7 dargestellte vereinfachte Reaktionsschema verwendet, wobei die direkte Bildung von n-Butan aus 1.3-Butadien (Reaktion 3 in Abb. 7) vernachlässigt wird. Die vier ablaufenden Reaktionen werden durch folgende Reaktionsgleichungen wiedergegeben:

Reaktion 1: $BD + H_2 \rightarrow B1$ (28)

Reaktion 2: $BD + H_2 \rightarrow B2$ (29)

Reaktion 3: $B1 \rightarrow B2$ (30)

Reaktion 4: $B1 + H_2 \rightarrow B$ (31)

Die Autoren formulieren die folgenden Modellgleichungen:

$$\frac{dn_{BD}}{m_{Kat} * dt} = -r_1 - r_2 = -\left(k_1 + k_2\right) * \frac{K_{BD} * c_{BD}}{K_{BD} * c_{BD} + K_{B1} * c_{B1}} * c_{H2} \tag{32}$$

$$\frac{dn_{B1}}{m_{Kat} * dt} = r_1 - r_3 - r_4 = \frac{k_1 * K_{BD} * c_{BD} - \left(k_3 + k_4\right) * K_{B1} * c_{B1}}{K_{BD} * c_{BD} + K_{B1} * c_{B1}} * c_{H2} \tag{33}$$

$$\frac{dn_{B2}}{m_{Kat} * dt} = r_2 + r_3 = \frac{k_2 * K_{BD} * c_{BD} + k_3 * K_{B1} * c_{B1}}{K_{BD} * c_{BD} + K_{B1} * c_{B1}} * c_{H2} \tag{34}$$

$$\frac{dn_{B}}{m_{Kat} * dt} = r_4 = \frac{k_4 * K_{B1} * c_{B1}}{K_{BD} * c_{BD} + K_{B1} * c_{B1}} * c_{H2} \tag{35}$$

Nach Kombination der Gleichungen (32) und (33), Einführung von Vereinfachungen und Integration erhält man für die 1-Butenbildung als Funktion des 1.3-Butadienumsatzes die Gleichung:

$$n_{B1} - n_{B1}^0 = n_{B1}^0 * \left((1-U)^{\frac{1}{\mathrm{A}}} - 1 \right) - \frac{\mathrm{B}}{1 - \frac{1}{\mathrm{A}}} * n_{BD}^0 * \left((1-U) - (1-U)^{\frac{1}{\mathrm{A}}} \right) \tag{36}$$

mit $U = \frac{n_{BD}^0 - n_{BD}}{n_{BD}^0}$ (37)

für den 1.3-Butadienumsatz und den Parametern

$$\mathrm{A} = \frac{k_1 * K_{BD} + k_2 * K_{BD}}{k_3 * K_{B1} + k_4 * K_{B1}} \tag{38}$$

$$\mathrm{B} = \frac{k_1 * K_{BD}}{k_1 * K_{BD} + k_2 * K_{B1}} \tag{39}$$

Gleichung (36) gilt für Integralreaktoren unter der Voraussetzung, daß Pfropfenströmung vorliegt und keine Stofftransporthemmungen auftreten. Die beste Anpassung an die experimentellen Daten erhalten die Autoren für $A = 97{,}2$; $B = 0{,}995$ und $k_3/k_4 = 10$.

Angaben zur Bildung von Oligomeren werden nur in [64] für die Gasphasenhydrierung von C_4-Kohlenwasserstoffen gemacht. Zur Oligomerenbildung für die Hydrierung in der Flüssigphase liegen keine Angaben vor.

3.6 Zielstellung für die Untersuchungen

Die KataLeuna GmbH verfügt in der Form der LEUNA-Catalysts 7751, 7752, 7753 und 7762 über leistungsfähige Katalysatoren zur selektiven Hydrierung technischer C_3- und C_4-Fraktionen in der Rieselphase. Diese Katalysatoren enthalten Palladium als Aktivkomponente auf speziellen Al_2O_3-Trägern.

Die Leistungsanforderungen an derartige Katalysatoren hinsichtlich Aktivität, Selektivität und Flexibilität bezüglich wechselnder Prozeßbedingungen sind hoch. Sie müssen die stark ungesättigten Komponenten, das heißt die Alkine und Alkadiene, in Gegenwart eines großen Alkenüberschusses weitestgehend umsetzen. Typische Anwendungsfälle wurden bereits im Abschnitt 3.4 aufgezeigt.

Versuchsreaktoren, die sowohl für Screening-Tests von verschiedenen Katalysatoren als auch für kinetische Untersuchungen eingesetzt werden können, sind bisher eher selten. Die meisten Experimente zur Untersuchung der Selektivhydrierung von C_4-Kohlenwasserstoffgemischen wurden in der Rieselphase durchgeführt. Rieselreaktoren sind in der Regel durch eine relativ einfache Konstruktion gekennzeichnet. Bei der Rieselfahrweise wird die flüssige Phase von oben auf das Katalysatorbett aufgegeben und rieselt unter dem Einfluß der Schwerkraft als Film über die Katalysatorformlinge. Das Gas strömt durch den freien Raum zwischen den berieselten Katalysatorkörnern, entweder im Gleichstrom von oben nach unten oder im Gegenstrom von unten nach oben. Der Vorteil der Gleichstromfahrweise gegenüber der Gegenstromfahrweise beruht

darauf, daß große Volumina der beiden fluiden Phasen durch das Katalysatorbett durchgesetzt werden können, ohne das eine Durchsatzbegrenzung durch Fluten des Reaktors auftritt.

Als Nachteil muß die Tatsache bewertet werden, daß eine Intensivierung der äußeren Stoff- und Wärmetransportprozesse durch den im Reaktor fixierten festen Katalysator nur in begrenztem Maße möglich ist. Der Einfluß der axialen Rückvermischung ist nicht immer auszuschließen. Eine enge Verweilzeitverteilung wirkt sich positiv auf die Selektivität des Prozesses aus. [24]

Eine relativ gleichmäßige Verteilung der Flüssigkeit über das Katalysatorbett wird durch eine ausreichend hohe Flüssigkeitsbelastung (gewöhnlich 10 - 30 $m^3/(m^2*h)$ [17]), durch eine gute anfängliche Verteilung und bei manchen Anwendungen gegebenenfalls durch eine Wiederverteilung in Zwischenböden erreicht. Eine ungleichmäßige Flüssigkeitsverteilung innerhalb der Katalysatorschüttung führt zur Ausbildung von Totzonen, zur Bachbildung sowie zu einer schlechteren Benetzung des Katalysators. Diese nachteiligen Erscheinungen spiegeln sich in einer Verminderung der Leistungsfähigkeit des Reaktors wider, denn sie gehen einher mit lokalen Temperaturerhöhungen, der Bildung von Rückständen und Ablagerungen und dem Zusammenbacken der Katalysatorformlinge.

Rieselreaktoren werden adiabatisch betrieben. Bei den meisten exothermen Reaktionen steigt deswegen die Temperatur entlang der Katalysatorschüttung an. Die Temperatur darf am Eintritt in das Katalysatorbett nicht so tief liegen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der gewünschten Hauptreaktion zu gering ist. Am Austritt sollte die Temperatur nur so hoch sein, daß die Bildung von Nebenprodukten und die Katalysatoralterung in einem wirtschaftlich vertretbaren Maße auftritt. Ist die adiabatische Temperaturerhöhung zu groß, dann muß die Reaktionswärme aus der Katalysatorschüttung abgeführt werden, um das Vorliegen von stabilen Dreiphasen-bedingungen in der gesamten Katalysatorschicht zu gewährleisten. Das kann technisch durch Rückführung der Gas- und/oder Flüssigphase oder durch den Einbau von Zwischenböden realisiert werden. Ein Problem kann bei der Ableitung der Reaktionswärme aus der Katalysatorschüttung auftreten, wenn das Verhältnis von Flüssigkeit zu Gas zu klein ist. Die damit verbundene Ausbildung von sogenannten „hot spots“ führt zur thermischen Instabilität des Rieselreaktors.

Die Auswertung der Experimente erfolgt unter Annahme einer idealen Arbeitsweise des Reaktors nach dem Modell des Integralreaktors (Integration). Für Reaktoren, die nicht ideal arbeiten, kann die Leistungsfähigkeit des eingesetzten Katalysators falsch eingeschätzt werden.

Der Einsatz eines Differentialkreislaufreaktors bringt eine aufwendigere Konstruktion mit sich. Durch die Rückführung einer im Vergleich zum dosierten Volumenstrom großen Kreislaufmenge wird das reaktionstechnische Verhalten des ideal durchmischten Rührreaktors angenähert. Die Stoffbilanz wird unter stationären Bedingungen durch einfache algebraische Gleichungen beschrieben. Wegen der hohen realisierten Strömungsgeschwindigkeiten werden Transportprozesse an der Katalysatoroberfläche so beschleunigt, daß Temperatur- und Konzentrationsgradienten zwischen dem Fluidstrom und dem Katalysator vernachlässigbar sind [24]. Eine isotherme Arbeitsweise des Reaktors ist zu erwarten.
Im Minimalraumreaktor bildet sich der Flüssigkeitsfilm um die Katalysatorformlinge durch die Wirkung von Zentrifugalkräften aus. Durch die Rotation des Katalysatorkorbes ist dieser Film dünner als beim herkömmlichen Rieselverfahren. Deshalb sollten Erscheinungen wie die Bachbildung und die Ausbildung von Totzonen und Flüssigkeitszwickeln durch diese Arbeitsweise weitestgehend unterdrückt werden.
Für Untersuchungen in der Rieselphase kommen die untersuchten Katalysatoren üblicherweise zerkleinert, das heißt in Splittform, zum Einsatz. Die experimentellen Daten, die für einen Katalysator bei Verwendung der Originalformlinge und von Splitt aus dieser Originalform erhalten werden, unterscheiden sich aber in Abhängigkeit vom untersuchten Reaktionssystem mehr oder weniger stark. Bei Verwendung von Katalysatorsplitt ist die frei zugängliche Oberfläche größer als bei Einsatz des Katalysators in seiner Originalform. Der mögliche Einfluß der Stofftransporthemmung durch innere Diffusion (Porendiffusion) auf den erreichbaren Umsatz und die Selektivität kann so vermindert oder ganz ausgeblendet werden. Die aus Splittversuchen erhaltenen Ergebnisse können zu einer Fehlinterpretation der auftretenden Sorptions- und Reaktionsschritte führen.
In der Literatur gibt es bisher nur wenige Hinweise auf den Einsatz von Differentialkreislaufreaktoren zur Untersuchung von Dreiphasensystemen [54 – 56].

Das Ziel dieser Arbeit besteht im Aufbau, der Inbetriebnahme und der umfassenden Erprobung einer neuen Versuchsanlage mit einem Differentialkreislaufreaktor, in diesem Fall einem Minimalraumreaktor. Am Beispiel der selektiven Hydrierung von butadienhaltigen C_4-Kohlenwasserstoffgemischen unter Dreiphasenbedingungen wird eine neuartige Meßmethode zur Charakterisierung der reaktionstechnischen Zusammenhänge und zur Untersuchung von speziellen Palladium-Trägerkatalysatoren in ihrer Originalform erarbeitet. Mit Hilfe von Untersuchungen an Katalysatoren mit verschiedenen Eigenschaften wird das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten analysiert und bewertet. Obwohl der Einsatz von Katalysatorsplitt im Minimalraumreaktor technisch möglich ist, werden vorrangig Versuchskatalysatoren im Originalkorn für die vergleichenden Untersuchungen herangezogen.
Die Erarbeitung eines einfachen kinetischen Modells soll als Grundlage für weitere Untersuchungen auf dem Gebiet der C_4-Selektivhydrierung unter Dreiphasen-bedingungen dienen. Die bessere Erforschung der kinetischen Zusammenhänge dient neben der Verbesserung der Auslegung neuer Verfahren auch der Optimierung von bereits bestehenden Produktionsanlagen.
Für diese Arbeit ergeben sich die folgenden Schwerpunkte:

1. Der Aufbau und die Inbetriebnahme einer Differentialkreislaufreaktoranlage zur Untersuchung von heterogen-katalytischen Dreiphasenprozessen.
   Die Versuchsanlage soll der Charakterisierung von Katalysatoren und der Ermittlung der Kinetik der Selektivhydrierung von C_4-Kohlenwasserstoffen geeignet sein. Als Versuchsreaktor dient dabei ein Minimalraumreaktor, der durch einen minimierten Fluidraum gekennzeichnet ist, der nur wenig größer als der Katalysatorraum ist.

2. Die umfassende Erprobung der errichteten Versuchsanlage und die Bestimmung von Prüfbedingungen für Palladium-Trägerkatalysatoren am Beispiel der selektiven Hydrierung des 1.3-Butadiens in einer technischen C_4-Rohfraktion.
   Zunächst muß der eingesetzte Versuchsreaktor auf eine quasigradientenfreie Arbeitsweise hin überprüft werden. Dazu werden Untersuchungen zum Einfluß der Drehzahl des Antriebsaggregates und zum Auftreten von

Temperaturgradienten durchgeführt. Durch Variation der Reaktionstemperatur und des Druckes werden die Versuchsbedingungen bestimmt, die für die sichere Einstellung von stabilen Dreiphasenbedingungen im Versuchsreaktor notwendig sind. Da alle nachfolgenden Untersuchungen bei technisch relevanten Reaktionsbedingungen durchgeführt werden sollen, werden beim Einsatz des Standardkatalysators außerdem die Katalysatorbelastung und das molare Verhältnis von Wasserstoff zu 1.3-Butadien variiert. Aus den Ergebnissen dieser Versuchsserie sollen die Prüfbedingungen für die Untersuchungen festgelegt werden und damit eine Untersuchungsmethode, die speziell der Untersuchung von Pd-Trägerkatalysatoren (im Originalkorn) für die Selektivhydrierung einer butadienreichen technischen C_4-Rohfraktion dient, entwickelt werden.

3. Die Untersuchung des Einflusses von ausgewählten Katalysatoreigenschaften auf das Hydrierergebnis, das heißt, auf den Umsatz und die Selektivität.
   Die Untersuchungen sollen einen Beitrag zur Optimierung der bisher in der KataLeuna GmbH hergestellten Selektivhydrierkatalysatoren leisten. Zur Charakterisierung und Bewertung von Stofftransporteinflüssen und für die Gewinnung von Informationen zur Bildung von Nebenprodukten werden Untersuchungen an Katalysatoren mit unterschiedlichen Eigenschaften bezüglich der Eindringtiefe des Palladiums, der Textur des Katalysators, der Konzentration der Aktivkomponente und der Palladiumdispersität durchgeführt.

4. Die Erarbeitung eines einfachen kinetischen Modells zur mathematischen Beschreibung der Reaktionskinetik der C_4-Selektivhydrierung.
   Als Grundlage für weitere Untersuchungen zur selektiven Hydrierung von C_4-Kohlenwasserstoffgemischen mittels Minimalraumreaktor wird, auf der Grundlage der mit dem Standardkatalysator durchgeführten Untersuchungen, ein kinetisches Modell erarbeitet. Dabei soll das Modell auch das mögliche Auftreten der Bildung von Nebenprodukten (Oligomere) berücksichtigen.

4. Beschreibung der Differentialkreislaufreaktoranlage und der Versuchsdurchführung

4.1 Voraussetzungen für die Durchführung von Experimenten

Für die Durchführung von Untersuchungen zur Charakterisierung von unterschiedlichen Katalysatoren und von kinetischen Experimenten in Versuchsreaktoren gelten die in [70] formulierten, allgemeinen Grundsätze:

- Unter den vorgegebenen Bedingungen soll die ermittelte Reaktionskinetik unabhängig von den experimentellen Methoden sein.
- Bei kinetischen Untersuchungen im Labormaßstab besteht nicht die Notwendigkeit der genauen Simulation aller technischen Betriebsbedingungen bezogen auf geometrische und reaktionstechnische Ähnlichkeiten.
- Die zur Auswertung und für weiterführende Berechnungen verwendeten Methoden müssen auf kinetischen Gleichungen beruhen, die für die Reaktionsbedingungen ermittelt werden. Versuchsergebnisse sollen nicht nur mit Hilfe von Approximations- und Regressionsmodellen beschrieben werden.
- Die verwendete Methode muß die Variation der Prozeßparameter in einem weiten Bereich ermöglichen, um ein großes Umsatzintervall zu erreichen. Dieses Intervall ist für die Auswahl der kinetischen Gleichung und die Beobachtung ihrer Änderungen notwendig.
- Die Analysen- und Berechnungsmethoden müssen eine Trennung der verschiedenen Reaktionen und Reaktionsrichtungen in einem komplizierten Prozeß möglich machen.

Neben den aufgeführten allgemeinen Grundsätzen zur Durchführung von kinetischen Untersuchungen müssen jedoch auch spezifische Anforderungen an die eingesetzten Versuchsanlagen gestellt werden, die unbedingt zu erfüllen sind:

- die Möglichkeit der Variation der Prozeßparameter in einem weiten Bereich,
- den Einsatz einer repräsentativen Katalysatormenge,

- die Quantifizierung des Einflusses homogener und/oder wandkatalysierter Blindreaktionen,
- die Reproduzierbarkeit der erhaltenen experimentellen Daten,
- ein gleiches Ausgangsaktivitätsniveau des verwendeten Katalysators,
- ein hinreichend gleiches Aktivitätsniveau für die Versuche zur Ermittlung der kinetischen Parameter,
- die Quantifizierung des Einflusses der äußeren Transportprozesse,
- ein rasches Erreichen des stationären Zustandes,
- hohe meßtechnische und analytische Genauigkeit und
- ein eindeutiger zeitlicher Aktivitätsabfall bei der Durchführung von Untersuchungen zur Katalysatordesaktivierung [71].

Es wird deutlich, daß ein Vergleich von Katalysatoren mit unterschiedlichen Eigenschaften nur bei einer weitestgehenden Einhaltung der genannten Anforderungen möglich ist. Die Ergebnisse einer Modellierung können immer nur so gut sein, wie die zugrunde gelegten experimentellen Daten.

4.2 Reaktorauswahl

Die zur Untersuchung von katalytischen Dreiphasenprozessen verwendeten Versuchsreaktoren werden wesentlich durch die jeweilige Zielstellung der durchzuführenden Arbeiten geprägt. Die Ziele erstrecken sich dabei von der Bestimmung der chemischen Kinetik ohne Transporteinflüsse, über die Ermittlung von Effektivkinetiken zur überschlägigen Reaktordimensionierung, von Stofftransport-untersuchungen bis hin zu hydrodynamischen Untersuchungen. Eine Einteilung in die wesentlichen Versuchsreaktoren, wie die bereits im Abschnitt 3.2 erläuterte, für Dreiphasenprozesse typische Vielfalt hinsichtlich der möglichen Reaktionsführung, spiegelt sich auch bezüglich der zur Untersuchung solcher Prozesse unter Beachtung der dafür eingesetzten Katalysatoren in den ausgewählten Versuchsreaktoren wider.

Mögliche Reaktoren für experimentelle Untersuchungen sind:

- der diskontinuierlich bzw. kontinuierlich betriebene Rührkesselreaktor (Rührautoklav) mit suspendiertem Katalysator,
- der diskontinuierlich bzw. kontinuierlich betriebene Differentialreaktor mit innerem oder äußeren Kreislauf,
- die Blasensäule mit suspendiertem Katalysator mit diskontinuierlicher bzw. kontinuierlicher Flüssigphase und
- das Strömungsrohr als Rieselreaktor mit Gleich- oder Gegenstrom der fluiden Phasen oder als Sumpfreaktor, beide Varianten mit ruhender Katalysatorschüttung.

Beim Einsatz von diskontinuierlich betriebenen Versuchsreaktoren muß der Reaktionstyp des untersuchten Reaktionssystems beachtet werden. Bereits im Vorfeld der experimentellen Untersuchungen ist zu klären, ob sich bei den gewählten Reaktionsbedingungen für auftretende Gleichgewichtsprozesse die Gleichgewichtsbedingungen einstellen lassen.

Ein Versuchsreaktor, der alle wichtigen Anforderungen, wie dem Erreichen von isothermen Bedingungen im Reaktor, der Einstellung definierter Strömungsbedingungen (Pfropfenströmung, ideale Durchmischung), einer gleichmäßigen und vollständigen Benetzung sowie eine homogene Verteilung des Katalysators auch bei Einsatz von Katalysatoren im Originalkorn, erfüllt und universell einsetzbar ist, ist wohl auch im Hinblick auf die Berücksichtigung der notwendigen Peripherie mit vertretbarem Kostenaufwand nicht realisierbar. Zusammenstellungen von Vor- und Nachteilen, die mit dem Einsatz verschiedener Versuchsreaktoren verbunden sind, enthalten [72] und [73]. Es werden die Realisierung unterschiedlicher Anforderungen (Strömungsbedingungen, Benetzung des Katalysators, Randgängigkeit, einsetzbares Kornspektrum u. a.) und mögliche Einsatzbereiche der Reaktoren analysiert.
Der für die Untersuchung der selektiven Hydrierung des technischen C_4-Kohlenwasserstoffgemisches eingesetzte Minimalraumreaktor ist ein Differentialreaktor mit innerem Kreislauf. Die Untersuchungen sollen im kontinuierlichen Betrieb erfolgen. Kontinuierlich arbeitende Differentialkreislaufreaktoren können entsprechend ihres

Arbeitsverhaltens wie ein kontinuierlich betriebener Rührkesselreaktor behandelt werden, wenn ein Verhältnis von Kreislaufvolumenstrom zu Eingangsvolumenstrom (Kreislaufverhältnis) realisiert wird, das in Abhängigkeit von der untersuchten Reaktion im Bereich von 50 bis 1000 liegt [74]. Die Reaktionsgeschwindigkeit des untersuchten Prozesses kann daher direkt aus den experimentellen Meßwerten berechnet werden.

4.3 Der Aufbau der Versuchsanlage

Die Versuchsanlage zur selektiven Hydrierung butadienhaltiger C_4-Gemische mit einem Differentialkreislaufreaktor besteht aus den vier grundlegenden Baugruppen (Blockschema der Anlage: Anhang 2, Zeichnung SH - 001):

- der C_4-Lagerung und -Versorgung,
- dem Versuchsreaktor (Minimalraumreaktor) mit einem Abscheider,
- der Online-Analytik und
- dem Nachhydrierreaktor.

Der schematische Aufbau der errichteten Versuchsanlage ist in Abb. 8 dargestellt.

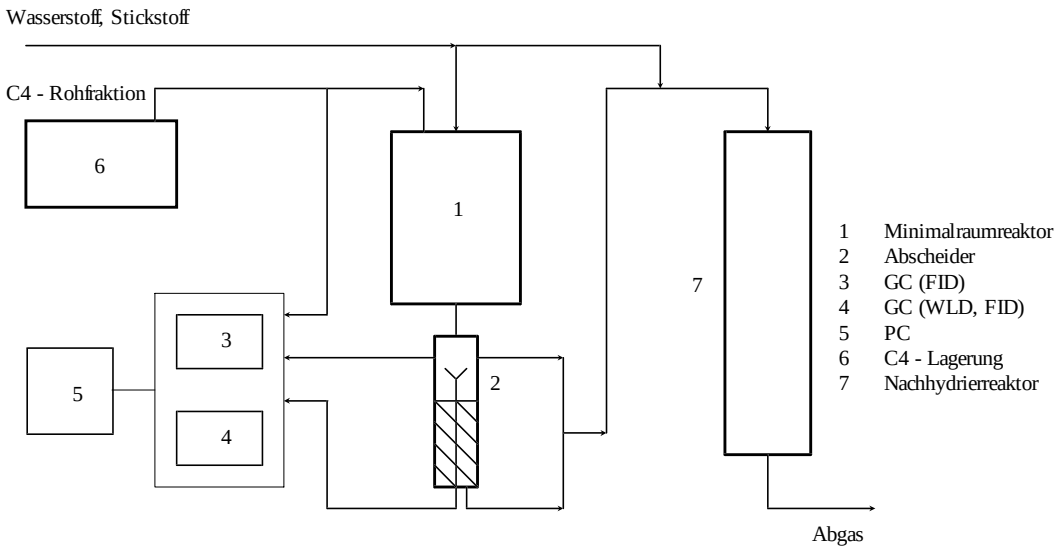


Abb. 8: Schematischer Aufbau der Versuchsanlage

Die Ausrüstungen der Meß-, Steuer- und Regelungstechnik und die Online-Analytik, die zur Versuchsanlage gehören, sind prinzipiell für die Untersuchung von Selektivhydrierreaktionen von C_3- und C_4-Kohlenwasserstoffgemischen im Dreiphasensystem geeignet.

4.3.1 Die C_4-Lagerung und -Versorgung

Die Lagerung der eingesetzten technischen C_4-Rohfraktion und die Versorgung des Versuchsreaktors mit dem Feed wird zur Baugruppe 1 (Anhang 3, Zeichnung SH - 002) zusammengefaßt. Dazu gehören neben dem Vorratsbehälter und der Befülleinrichtung für das butadienhaltige C_4-Rohprodukt auch ein Stickstoffspül- und Beaufschlagungssystem. Es dient zum Inertisieren und Entleeren der Anlage, zum Befüllen des Vorratsbehälters und zur Förderung des flüssigen Einsatzproduktes vom Vorratsbehälter zum Reaktor.

4.3.2 Der Minimalraumreaktor

Das Herzstück der Versuchsanlage bildet der eingesetzte Minimalraumreaktor (Baugruppe 2: Anhang 4, Zeichnung SH - 003).
Der Minimalraumreaktor wurde im früheren Geschäftsbereich Katalysatoren der Leuna Werke GmbH, heute KataLeuna GmbH, für die Untersuchung von heterogenkatalytischen Prozessen in der Gasphase entwickelt. Der minimierte Gesamtraum des Reaktors ist nur wenig größer als der Katalysatorraum. Durch die gewählte Reaktorkonstruktion und die sich daraus ergebende Wirkungsweise wird auch bei der Durchführung komplexer Prozesse die Realisierung eines gradientenfreien Reaktionsystems ermöglicht. Homogene und wandkatalysierte Reaktionen sowie äußere Transportprozesse sind weitestgehend ausgeschlossen. Somit kann die Kinetik unabhängig von Fremdeinflüssen ermittelt werden [69].

Der in der Abb. 9 dargestellte Reaktor ist durch die Anordnung eines waagerecht liegenden, ringförmigen Katalysatorkorbes in einem dazu schrägliegenden, ringförmigen Hohlraum gekennzeichnet.
Die Welle des Turboantriebes reicht bis in den Reaktorinnenraum hinein und trägt den Katalysatorkorb. Oberhalb und unterhalb des Katalysatorkorbes sind im Abstand von wenigen zehntel Millimetern Verdränger angeordnet. Auf den Verdrängern sind abgeschrägte Ringe so fixiert, daß die flachste Stelle des einen Schrägringes der höchsten Stelle des anderen Schrägringes axial gegenüberliegt. Dadurch werden gegenüberstehende Fördertaschen gebildet.

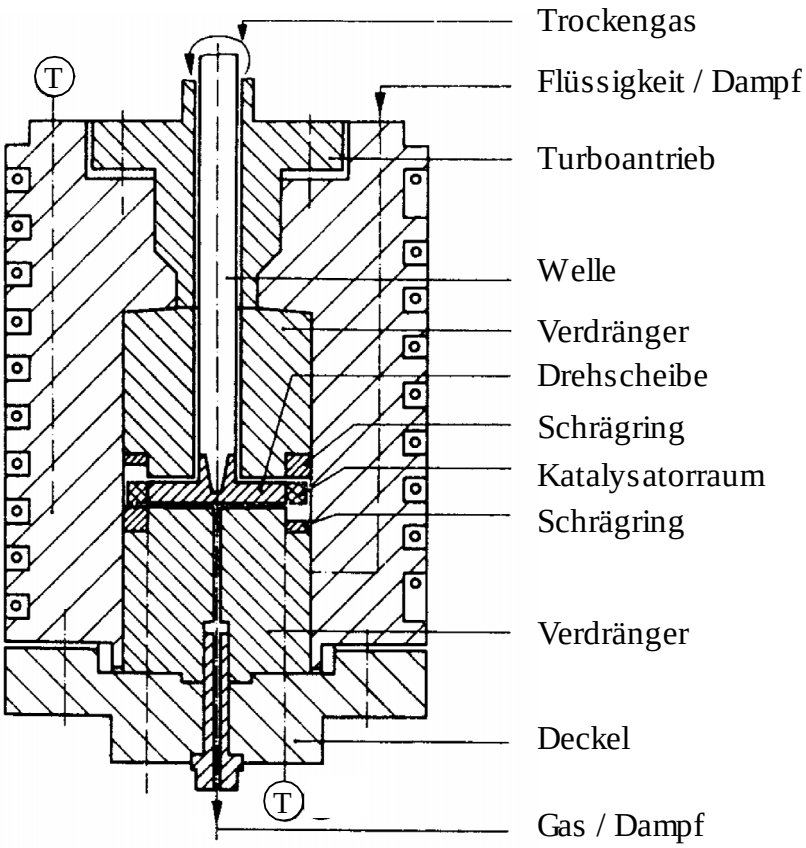


Abb. 9: Minimalraumreaktor [69]

Der Reaktor verfügt über zwei Produkteingangskanäle. Der Ringspalt zwischen der Welle und dem Druckgehäuse des Turboantriebes dient als Trockengaseingang. Die unter Prozeßbedingungen flüssige C_4-Rohfraktion wird durch den Mantelkanal

zudosiert. Alle Reaktionsprodukte werden über einen zentralen Kanal durch den unteren Verdränger aus dem Minimalraumreaktor abgeführt. Weitere Kanäle im unteren Verdränger können der Temperatur- und Druckmessung dienen. Die wichtigsten technischen Daten des Reaktors sind in [69] zusammengefaßt dargestellt.
Durch die Rotation des Katalysatorkorbes entstehen zwischen den rauhen Siebwänden des Korbes und dem angrenzenden Fluidraum Reibungskräfte, die das Fluid im Ringkanal in eine umlaufende Strömung versetzen. Die feststehenden Reaktorteile mit ihrer sehr glatten Oberfläche behindern den Fluidstrom nur geringfügig in seiner Bewegung. Der Kreislaufstrom ist auf der einen Umfangshälfte des Ringraumes immer abwärts, auf der anderen Hälfte immer aufwärts gerichtet. Durch die Schrägringe wird so für jedes umlaufende Volumenelement eine Axialschwingung erzwungen. Somit strömt das Fluid während eines Umlaufes einmal aufwärts und einmal abwärts durch den Katalysatorraum.
Da die Ausspülung der Reaktionsprodukte aus dem Katalysatorraum von der Größe der gebildeten Fördertaschen und vom volumetrischen Wirkungsgrad des Reaktors abhängig ist, wurde der Minimalraumreaktor so dimensioniert, daß das Volumenverhältnis des Förderraumes zum Katalysatorraum eins beträgt.
Um eine Trennung der austretenden flüssigen und gasförmigen Phase zu ermöglichen, wurde dem Reaktor ein beheizbarer Abscheider nachgeschaltet, der ebenfalls über eine Temperaturregelung verfügt. Die thermodynamischen Bedingungen (Temperatur und Druck) im Minimalraumreaktor und im Abscheider sind identisch, dadurch ist die Ausbildung stabiler Phasenbedingungen gewährleistet.

4.3.3 Die Online-Analytik

In der Baugruppe 3 (Anhang 5, Zeichnung SH - 004) ist die GC-Analytik zusammengefaßt. Die Analyseneinheit besteht aus zwei parallelgeschalteten Gaschromatographen (GC).
Zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe dient ein FISONS GC vom TYP 8130. Der GC ist mit einer Al_2O_3 / KCl Kapillarsäule von CHROMPACK und mit einem FID ausgerüstet. Die Säule hat eine Länge von 50 m und einen Innendurchmesser von

0,32 mm. Als Trägergas dient Helium. Der GC wird zur Analyse nach einem speziellen Temperaturprogramm zwischen 70 und 200°C betrieben.

Für die Erfassung der Gase H_2, N_2 und CO wird ein FISONS GC vom Typ 8340 verwendet. Der GC ist der komplexen Analyse entsprechend mit einer Säulenschaltung ausgerüstet. Die Schaltung besteht aus zwei gepackten Säulen der Fa. SUPELCO, mit einem WLD und einem FID. Dem FID ist zur CO–Bestimmung ein Methanisator vorgeschaltet ist. Die erste Säule in der Säulenschaltung ist eine 3 feet lange und 1/8″ weite Porapack Q-Säule. Bei der zweiten Säule handelt es sich um eine Carboxen-Säule mit einer Länge von 15 feet und einem Durchmesser von 1/8″. Als Trägergas dient Argon. Dieser GC wird isotherm bei 70 °C betrieben.

Zur Analyseneinheit gehören weiterhin der beheizbare, automatische Probengeber mit zwei mal acht Kanälen, der die Umschaltung zwischen den verschiedenen Probenströmen sowie dem Eichgas ermöglicht, und ein Computer (PC) zur Erfassung und Auswertung der Analysendaten.

Mit den beiden Gaschromatographen werden die unter Versuchsbedingungen flüssigen und gasförmigen Reaktionsprodukte sowie die C_4-Rohfraktion analysiert.

4.3.4 Der Nachhydrierreaktor

Die Baugruppe 4 (Anhang 6, Zeichnung SH - 005) dient der Entsorgung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch eine vollständige Umwandlung dieser Kohlenwasserstoffe in die entsprechenden Alkane. Dazu gehören neben dem Nachhydrierreaktor auch die notwendige Wasserstoffzuführung und die Einrichtungen der Meß-, Steuer- und Regelungstechnik. Den Nachhydrierreaktor passieren alle Stoff- und Spülströme, die beim Betrieb, dem Füllen oder Entleeren der Versuchsanlage entstehen, einschließlich der Abgase aus der Analyseneinheit,.

Durch die Ausstattung der Versuchsanlage mit dem Nachhydrierreaktor wurde eine preiswerte und zuverlässig arbeitende, umweltgerechte Entsorgung der anfallenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe geschaffen.

4.4 Versuchsserie zur Testung des Minimalraumreaktors

Der Einsatz, des für die Untersuchung von heterogen-katalytischen Zweiphasensystemen entwickelten Minimalraumreaktors, für die Prüfung von Trägerkatalysatoren im Dreiphasensystem wird in der Literatur bisher nicht beschrieben.
Der Minimalraumreaktor ist, wie der von GÖBEL [54] und REINIG [62] für Untersuchungen im Zweiphasensystem verwendete Treibstrahlreaktor, ein Differentialkreislaufreaktor mit innerem Kreislauf (vgl. Beschreibung des Minimalraumreaktors im Abschnitt 4.3.2). Die Wirkungsweise, des in der Literatur [62] beschriebenen Versuchsreaktors, beruht auf dem Treibstrahlprinzip, das heißt, es wird auf rotierende und andere bewegte Einbauten im Reaktor verzichtet. Das Frischgas tritt mit hoher Geschwindigkeit durch eine Düse in den Reaktor ein, saugt Kreislaufgas als Schleppstrahl an und vermischt sich mit diesem. Dabei kommt es zur Impulsübertragung zwischen Frisch- und Kreisgas. Die Reaktanten des Gasgemisches reagieren in der anschließenden Katalysatorschicht, die durch eine geringe Höhe gekennzeichnet ist. Nach der Umlenkung strömt das Kreislaufgas in einem Ringraum zwischen Innenrohr und Reaktorwand nach oben, wo es vom Treibstrahl erneut angesaugt wird. Eine dem Frischgas äquivalente Gasmenge wird aus dem Reaktor abgeführt. Das Verhältnis zwischen Gesamtgasraum zum Katalysatorraum liegt bei den Untersuchungen von REINIG [62] in Abhängigkeit vom eingesetzten Katalysator zwischen 300 und 500.
Durch die konstruktive Gestaltung des Minimalraumreaktors ist das Verhältnis vom Gesamtfluidraum zum Katalysatorraum mit 1,36 festgelegt [69]. Das Volumenverhältnis des Förderraumes zum Katalysatorraum ist eins. Beim Einsatz des Treibstrahlreaktors muß eine wesentlich größere Fluidmenge im Kreislauf geführt werden als beim Minimalraumreaktor. Daher ist bei Verwendung des Minimalraumreaktors ein schnelleres Erreichen des stationären Betriebszustandes zu erwarten. Außerdem ist beim Treibstrahlreaktor wegen des großen Verhältnisses von Gas- zum Katalysatorraum eine isotherme Fahrweise des Reaktors nur schwierig zu realisieren.

Da die Experimente zur selektiven Hydrierung von C_4-Kohlenwasserstoffgemischen im Dreiphasensystem unter technisch relevanten Bedingungen durchgeführt werden sollten,

mußte in einer Reihe von Versuchen geklärt werden, ob die im Reaktor realisierbaren Bedingungen einem Dreiphasensystem entsprechen und Gradientenfreiheit vorliegt. Darüber hinaus war es notwendig, auch das Parameterfeld für die geplanten Versuche zur Charakterisierung von Pd-Trägerkatalysatoren zu bestimmen.

Das Auftreten von wandkatalysierten und thermisch initiierten Nebenreaktionen wurde ausgeschlossen, da bei einer querschnittsgleichen Fluidbelastung ein sehr kleines Volumenverhältnis des Gesamtraumes zum Katalysatorraum realisiert wird. Außerdem wird bei der Rotation des Katalysatorkorbes durch die auftretenden Reibungskräfte im Katalysatorraum eine axial hochfrequent schwingende Fluidströmung erreicht, die gradientenminimierend wirkt [69]. Eine spontane Polymerisation des Butadiens wurde ausgeschlossen, da dem C_4-Kohlenwasserstoffgemisch ein Inhibitor zugesetzt wurde, wie es für den Transport in Stahlflaschen und die Lagerung von 1.3-Butadien empfohlen wird. Thermische Polymerisation des 1.3-Butadiens tritt erst bei Temperaturen > 100 °C in beträchtlichem Umfang auf.

4.4.1 Untersuchungen zur Einstellung der Phasenverhältnisse

Für die Tests zur Untersuchung der Phasenverhältnisse, die sich im Minimalraumreaktor einstellen, wurde eine Probe des α-Al_2O_3-Trägers verwendet, auf dessen Grundlage der Standardkatalysator gefertigt wird. Durch den Einsatz dieses Trägers ist, wegen der gleichen äußeren Form, gewährleistet, daß bei den nachfolgenden Versuchen auch die gleichen Strömungsverhältnissen im Katalysatorkorb vorliegen. Die Bedingungen in der Versuchsanlage sollen dabei den technischen Reaktions-bedingungen so weit wie möglich entsprechen.

Die Überprüfung des Dreiphasensystems im Versuchsreaktor erfolgte mit einer technischen C_4-Rohfraktion und einem 1,5-fachen Überschuß an Wasserstoff, bezogen auf das zugeführte 1.3-Butadien. Die C_4-Fraktion enthält zwischen 40 und 55 Vol% 1.3-Butadien und bis zu 1,5 Vol% C_4-Alkine. Aus dem Wasserstoff wird das als Katalysatorgift wirkende Kohlenmonoxid durch Methanisierung entfernt.

Bei gegebenem Druck und Hydriergasüberschuß ist die Reaktionstemperatur festgelegt, da das Reaktionssystem beim Vorliegen stabiler Dreiphasenverhältnisse auf der

Siedelinie arbeitet. Deswegen herrschen im Minimalraumreaktor bei der Untersuchung dieses Problems isotherme Verhältnisse vor, wenn solche stabilen Dreiphasen-verhältnisse vorliegen.

Bei der Dosierung der Edukte wurde die Füllstandsregelung LIC 03 und die Druckregelung PIC 04 (Anhang 4; Zeichnung SH - 003) am Gasausgang des Abscheiders ständig kontrolliert. Bei verschiedenen Druckstufen wurde die Temperatur im Versuchsreaktor (und Abscheider) variiert und die Zusammensetzung der Gasphase (Analyse 2) und der flüssigen Phase (Analyse 1) analysiert.

Vom Vorhandensein eines Dreiphasensystems kann ausgegangen werden, wenn die Regelungen LIC 03 und PIC 04 arbeiten und die Analysen aus Gas- und Flüssigphase Ergebnisse liefern, die sich deutlich voneinander unterscheiden.

Wird die dem Reaktor in flüssiger Form zugeführte C_4-Fraktion vollständig verdampft, dann liefern die Analysen 1 und 2 identische Ergebnisse und im Abscheider baut sich kein Flüssigkeitsstand auf. Bleibt der Füllstand im Abscheider trotz geschlossenem Regelventil LIC 03 konstant bzw. sinkt, so weist das auch auf eine zumindest partielle Gasphasenhydrierung hin. Ein hoher Gasausgangsstrom sowie niedrige Drücke bzw. zu hohe Temperaturen begünstigen das Verdampfen der C_4-Fraktion und damit verbunden das Auftreten einer partiellen Störung der Rieselphase.

Die durchgeführten Tests zeigten, daß bei einem Druck von 12 barÜ in einem Temperaturbereich von 30 bis 60°C und bei einem Druck von 8 barÜ bei Temperaturen zwischen 30 und 55 °C stabile Dreiphasenbedingungen vorliegen.

Die experimentellen Ergebnisse werden durch Modellrechnungen zu den Phasenverhältnissen unterstützt. Zur Durchführung der Berechnungen wurde das Programm PHASEN [75] benutzt, das in der KataLeuna GmbH entwickelt wurde. Es basiert auf dem Modell nach CHAO-SEADER [24, 76, 77]. Die Ergebnisse der Berechnungen sind im Anhang 7 dargestellt. Sie bestätigen das Vorliegen von stabilen Dreiphasenverhältnissen bei den im Experiment untersuchten Druckstufen für die gefundenen Temperaturbereiche, wie oben angegeben.

Um die Vergleichbarkeit der experimentellen Ergebnisse für unterschiedliche Katalysatoren zu gewährleisten, ist es notwendig, die Untersuchungen innerhalb dieser bestimmten Bereiche bezüglich Druck und Temperatur durchzuführen.

4.4.2 Untersuchungen zur Gradientenfreiheit beim Einsatz des Minimalraumreaktors für Dreiphasenprozesse

In [69] wird davon ausgegangen, daß wegen der konstruktiven Besonderheiten und der Wirkungsweise des Minimalraumreaktors auch bei komplexen Reaktionssystemen mit einem gradientenfreien Arbeiten des Reaktors gerechnet werden kann.
Die vorliegende Konstruktion des Versuchsreaktors mit einem rotierenden Katalysatorkorb erlaubt es nicht, die Temperatur bzw. mögliche Temperaturgradienten direkt in der Katalysatorschicht zu messen.
Die Überwachung des Temperaturverlaufes während der Experimente erfolgt mit Hilfe der Meßstellen TIR 01 und TIRC 02 (Anhang 4; Zeichnung SH – 003). Die Temperaturmeßstellen sind jeweils in einem Abstand von nur wenigen zehntel Millimetern oberhalb (TIR 01) bzw. unterhalb (TIRC 02) des Katalysatorkorbes angeordnet. Die Überprüfung der Temperaturverläufe bei verschiedenen Reaktionsbedingungen innerhalb der im Abschnitt 4.4.1 bestimmten Bereiche bezüglich Druck und Temperatur zeigte stets eine korrekte Übereinstimmung der beiden gemessenen Temperaturen. Damit wurde bestätigt, daß das gesamte Reaktionssystem auf der Siedelinie arbeitet und im Versuchsreaktor stabile Dreiphasenverhältnisse vorliegen.

Weiterhin wurde die Abhängigkeit des Reaktionsergebnisses von der Drehzahl des Antriebselementes untersucht. Für diesen Test wurden 22 ml einer Probe des Standardkatalysators (LEUNA-Catalyst 7752) eingesetzt. Die Drehzahl des Turboantriebes wurde entsprechend des möglichen Einsatzbereiches des Elektromotors in einem weiten Bereich zwischen 500 und 3000 min^{-1} verändert und anhand der Analysen 1 und 2 der 1.3-Butadien-Umsatz bestimmt. Drehzahlen < 500 min^{-1} sind mit der Versuchsanlage nicht realisierbar. Diese Versuche wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- Temperatur: 30 °C
- Druck: 12 bar Überdruck
- molares Verhältnis Wasserstoff zu 1.3-Butadien: 1:1 und 1,3:1
- Katalysatorbelastung: 2,7 kg $*$ l^{-1}*h^{-1}.

Die erhaltenen Ergebnisse bei einem molaren Verhältnis Wasserstoff zu 1.3-Butadien von 1,3:1 sind in Abb. 10 dargestellt.

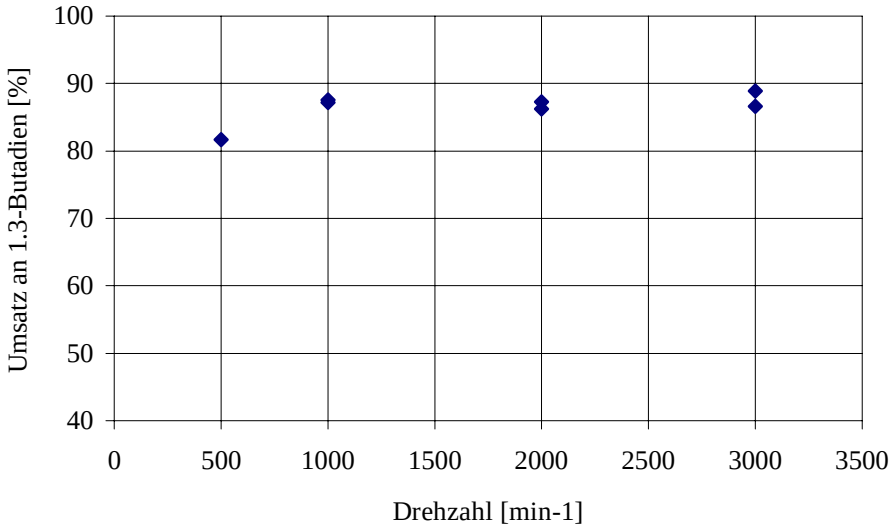


Abb. 10: Untersuchung der Abhängigkeit des Umsatzes an 1.3-Butadien bei der selektiven Hydrierung einer technischen C_4-Rohfraktion von der Drehzahl

Der Umsatz an 1.3-Butadien (BD) wird dabei wie folgt berechnet:

$$U = \frac{\dot{n}_{BD}^{0} - \dot{n}_{BD}^{a}}{\dot{n}_{BD}^{0}} * 100\% \qquad (40)$$

Wie die Darstellung der experimentellen Ergebnisse zeigt, ist der 1.3-Butadienumsatz bei Drehzahlen > 1000 min^{-1} unabhängig von der eingestellten Drehzahl des Antriebsaggregates. Bei einem Betrieb der Versuchsanlage in einem Drehzahlbereich zwischen 1000 bis 3000 min^{-1} wird der Einfluß auf die Versuchsergebnisse durch äußere Stofftransportprozesse vernachlässigbar.

4.4.3 Bestimmung des Parameterfeldes für die experimentellen Untersuchungen

In einer Reihe von Versuchen wurde in dem durch die vorangegangenen Untersuchungen festgelegten Temperatur- und Druckbereich die Variation des molaren Verhältnisses Wasserstoff zu 1.3-Butadien und der Katalysatorbelastung betrachtet. Das untersuchte molare Verhältnis wurde dabei in einem Bereich von 1:1 bis 2:1 variiert. Die Katalysatorbelastungen lagen zwischen 2 und 15 kg/(l*h). Die Belastung kann entweder durch eine Variation des Durchsatzes der Eingangsströme oder durch den Einsatz unterschiedlicher Katalysatormengen variiert werden. Auf letzteres wurde zurückgegriffen, da die Massenstromregelung zur Dosierung der C_4-Fraktion eine Veränderung der C_4-Menge nur in einem begrenzten Bereich zuläßt.

Da eine wesentliche Voraussetzung für den fehlerfreien Betrieb des Minimal-raumreaktors das vollständige Befüllen des Katalysatorkorbes ist, wird die Variation der Katalysatormenge durch Zumischen der entsprechenden Menge an Füllmaterial realisiert. Als Füllmaterial wurde in dieser Versuchsserie eine Probe eines α-Al_2O_3-Trägers eingesetzt. Der Ein- und Ausbau unterschiedlicher Katalysatormengen ist beim Einsatz des Minimalraumreaktors sehr arbeitsintensiv und zeitaufwendig. Dem Austausch des Versuchskatalysators geht eine vollständige Entspannung und Entleerung sowie eine Stickstoffspülung des Reaktors und des Abscheiders voraus, da der untere Verdränger demontiert und der Katalysatorkorb von der Welle gelöst werden muß. Beim Einbau des Katalysators in den Katalysatorkorb ist auf eine gleichmäßige Verteilung des Katalysators und des Füllmaterials über den ringförmigen Querschnitt des Korbes zu achten. Der Montage des Katalysatorkorbes und des unteren Verdrängers schließt sich eine Stickstoffspülung zur Gewährleistung der Sauerstofffreiheit im Versuchsreaktor und im Abscheider sowie ein Dichtigkeitstest an.

Der α-Al_2O_3-Träger wurde dem Katalysator nur in dieser Versuchsserie zugemischt. Bei den weiterführenden Untersuchungen an unterschiedlichen Versuchskatalysatoren wurden der Katalysatorkorb immer mit der maximal möglichen Menge an Katalysator (22 ml) gefüllt.

Im Ergebnis der ersten Versuchsserie wurde für die nachfolgenden Untersuchungen der C_4-Selektivhydrierung im Dreiphasensystem folgendes Versuchsparameterfeld festgelegt:

- Temperatur: 30 bis 60 °C
- Druck: 8 bis 12 bar Überdruck
- molares Verhältnis Wasserstoff zu 1.3-Butadien: 1:1 und 1,3:1
- Katalysatorbelastung: 2,7 kg $*$ l^{-1}*h^{-1}
- Katalysatormenge: max. 22 ml
- Drehzahl des Antriebsaggregates: $\geq$ 1000 min^{-1}

Die in Abb. 11 dargestellten Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen (als Beispiel Versuche bei 12 bar Überdruck) beziehen sich, wie auch schon im Abschnitt 4.4.1 beschrieben, ausschließlich auf den Einsatz einer Probe des α-Al_2O_3-Trägers.

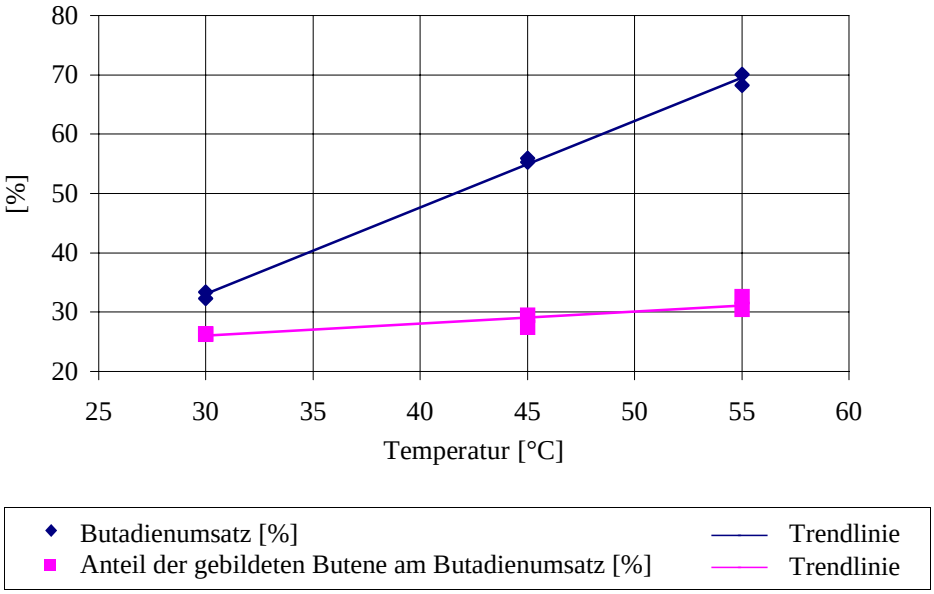


Abb. 11: Umsetzung des 1.3-Butadiens am Trägermaterial

Der Umsatz an 1.3-Butadien wird nach Gleichung (40) berechnet. Der Anteil des Butadienumsatzes für das ausschließlich zu Butenen (cis-/trans-2-Buten, 1-Buten) umgesetzte Butadien wird nach der folgenden Beziehung bestimmt:

$$X_{Butene} = \frac{\sum((\dot{n}^{a}_{B2trans} - \dot{n}^{0}_{B2trans}) + (\dot{n}^{a}_{B1} - \dot{n}^{0}_{B1}) + (\dot{n}^{a}_{B2cis} - \dot{n}^{0}_{B2cis}))}{\dot{n}^{0}_{BD}} * 100\% \qquad (41)$$

Die Ergebnisse in Abb. 11 zeigen einen deutlichen Anstieg des Gesamtumsatzes an 1.3-Butadien mit steigender Temperatur. Der Anteil, der dabei aus dem 1.3-Butadien gebildeten Butene, ist hingegen über den untersuchten Temperaturbereich nur leicht steigend. Die Bildung von n-Butan wurde nicht beobachtet. Eine Bildung von unerwünschten Nebenprodukten, wie den Oligomeren, kann deshalb bei den Untersuchungen am α-Al_2O_3–Träger nicht ausgeschlossen werden.

In Übereinstimmung mit in der Literatur [78 – 81] dargestellten Ergebnissen wird nachgewiesen, daß α-Al_2O_3–Träger die Hydrierung des 1.3-Butadiens katalysieren und nicht 100%-ig inert sind. In [78 – 81] wird sowohl die Existenz als auch die experimentelle Untersuchung von aktiven Zentren beschrieben, die die Hydrierung von Olefinen, wenn auch nur in geringem Umfang, katalysieren. Wahrscheinlich ist die auftretende Hydrieraktivität des α-Al_2O_3-Trägers auf Verunreinigungen im Trägermaterial zurückzuführen.

Die Hydrierung von C_4-Kohlenwasserstoffen am reinen (Pd-freien) α-Al_2O_3-Träger wurde bisher in der KataLeuna GmbH nicht explizit untersucht, wobei die vorliegenden experimentellen Daten keine Hinweise darauf liefern, daß die Butenbildung in erheblichem Umfang stattfindet. Oligomeren werden aber gebildet.

Eine weiterführende Untersuchung der Hydriereigenschaften von α-Al_2O_3 war nicht Ziel dieser Arbeit, da eine Probe auf der Basis eines α-Al_2O_3-Trägers nur in der Versuchsserie zur Testung der Versuchsanlage eingesetzt wurde. Dabei waren Detailkenntnisse über die katalytischen Eigenschaften des Trägermaterials nicht vorrangig.

Die Selektivität bezüglich der Butenbildung läßt sich sowohl über die Butanbildung als auch über die Bilanz der Butene ermitteln. Für die Bestimmung über die Butanbildung gilt die Beziehung:

$$S_1 = \frac{\left|(\dot{n}^{a}_{BD} - \dot{n}^{0}_{BD}) + (\dot{n}^{a}_{Vac} - \dot{n}^{0}_{Vac}) + (\dot{n}^{a}_{Butin} - \dot{n}^{0}_{Butin})\right| - (\dot{n}^{a}_{B} - \dot{n}^{0}_{B})}{\left|(\dot{n}^{a}_{BD} - \dot{n}^{0}_{BD}) + (\dot{n}^{a}_{Vac} - \dot{n}^{0}_{Vac}) + (\dot{n}^{a}_{Butin} - \dot{n}^{0}_{Butin})\right|} * 100\% \qquad (42)$$

Die Berechnung der Selektivität über die Butenbilanz erfolgt mit Gleichung (43):

$$S_2 = \frac{(\dot{n}^a_{B2trans} - \dot{n}^0_{B2trans}) + (\dot{n}^a_{B1} - \dot{n}^0_{B1}) + (\dot{n}^a_{B2cis} - \dot{n}^0_{B2cis})}{\left|(\dot{n}^a_{BD} - \dot{n}^0_{BD}) + (\dot{n}^a_{Vac} - \dot{n}^0_{Vac}) + (\dot{n}^a_{Butin} - \dot{n}^0_{Butin})\right|} * 100\% \qquad (43)$$

Voraussetzung für die Gültigkeit von Gleichung (42) ist, daß die Oligomerenbildung vernachlässigbar ist. Demgegenüber ist die nach Gleichung (43) ermittelte Selektivität nicht von der Nebenproduktbildung abhängig. Die Genauigkeit der mit Gleichung (43) erhaltenen Werte wird durch die Leistungsfähigkeit der eingesetzten Analytik bestimmt. Aus der Differenz der Selektivitäten S_1 und S_2 kann die Oligomerenbildung bestimmt werden.

Auf der Grundlage dieses Sachverhaltes ist es nicht überraschend, daß für die durchgeführten Untersuchungen unterschiedliche Werte für S_1 und S_2 erhalten werden, wie in Abb. 12 gezeigt wird.

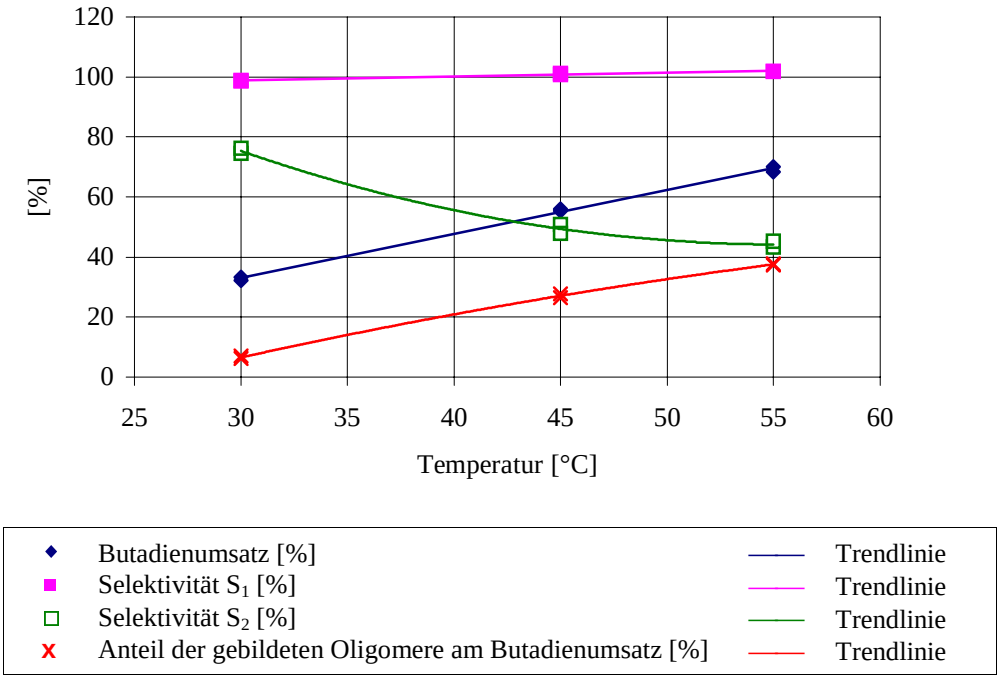


Abb. 12: Selektivität bezüglich der Butenbildung bei der Umsetzung des 1.3-Butadiens am Trägermaterial

Die nach der Formel (42) berechneten Werte täuschen eine höhere Selektivität der Umsetzung zu den Butenen vor als tatsächlich vorhanden (hier nahezu 100%). Die tatsächliche über die Bilanz der Butene mit Hilfe von Gleichung (43) ermittelte Selektivität beträgt aber bei 30 °C ca. 75 % und fällt mit steigender Temperatur. Bei 60 °C wird ein Wert von ca. 45 % erreicht. Das umgesetzte 1.3-Butadien, das in der Butene-Butan-Bilanz nicht erscheint, kann nur oligomere Kohlenwasserstoffe gebildet haben. Die gebildeten Oligomere konnten nicht durch Analysen erfaßt werden, da keine entsprechende Methode vorhanden war. Die Oligomerenbildung kann aber aus den Selektivitäten S_1 und S_2 abgeschätzt werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden so qualitativ bestätigt. In der Abb. 12 ist neben den Werten für die Selektivität auch der durch Bilanzierung bestimmte Anteil der Oligomerenbildung dargestellt.

4.5 Durchführung und Auswertung der Experimente

Neben dem Aufbau und der Erprobung der Versuchsanlage waren Untersuchungen zur Quantifizierung und Charakterisierung der Transporteinflüsse im Katalysatorkorn ein wesentlicher Schwerpunkt dieser Arbeit. Es werden experimentelle Daten zum Einfluß der Eindringtiefe der Aktivkomponente und der Textur des Katalysators auf die Aktivität und Selektivität der Hydrierung des Butadiens in der C_4-Rohfraktion vorgestellt und diskutiert. Weitere Experimente betrafen die Untersuchung des Einflusses des Aktivkomponentengehaltes und der Palladiumdispersität auf das Ergebnis des Hydrierprozesses. Die Daten aller untersuchten Katalysatoren (Standardkatalysator sowie Proben 1 bis 19) sind im Anhang 8 aufgeführt. Die angewendeten Methoden zur physikalisch/chemischen Charakterisierung der Katalysatorproben [82 - 91] sind im Anhang 9 zusammengefaßt.

4.5.1 Untersuchungen zum Einfluß der inneren Diffusion

4.5.1.1 Untersuchungen zur Überprüfung der Bedeutung der Eindringtiefe der Aktivkomponente

Läuft die Diffusion der Reaktanten in den Poren (innere Diffusion oder Porendiffusion) des Katalysators langsamer ab als die chemische Reaktion an den aktiven Zentren, dann wird der Stofftransport der Reaktanten im Katalysator geschwindigkeitsbestimmend. Der Einfluß der Porendiffusionshemmung kann durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur zunehmen, da die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur stärker ansteigt als die Geschwindigkeit der Diffusion. Außerdem kann die Beeinflussung der Reaktion durch die innere Diffusion durch die Erhöhung der Konzentration der Aktivkomponente verstärkt werden. Durch eine Verkleinerung des Katalysatorkorndurchmessers wird deren Einfluß zurückgedrängt.
Besonders gravierend ist der Einfluß der Porendiffusion auf die Selektivität, wenn Zielprodukte, wie hier das 1-Buten, in Folge- und Nebenreaktionen weiterreagieren können. Wird die Umsetzung durch innere Diffusion gehemmt, wird durch eine Vergrößerung der Verweilzeit des Zielproduktes seine Weiterreaktion begünstigt und die Selektivität sinkt. Hohe Selektivitäten sind dann nur im kinetisch kontrollierten Bereich, das heißt ohne Porendiffusionshemmung, möglich.

Für die Untersuchungen zum Einfluß der inneren Diffusion auf die im Differentialkreislaufreaktor mit den Katalysatoren erzielten Umsätze und Selektivitäten wurden unterschiedliche Pd-Trägerkatalysatoren auf der Basis eines α-Al_2O_3-Trägers (Probe 1 bis 3) und eines γ-Al_2O_3-Trägers (Probe 4 und 5) eingesetzt. Der Pd-Gehalt aller in dieser Versuchsserie getesteten Versuchskatalysatoren (Proben 1 bis 5) ist identisch mit dem des Standardkatalysators. Die Werte aller in dieser Versuchsserie untersuchten Katalysatoren sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die geometrische Oberfläche wird aus der Schüttdichte, der Korndichte und den Abmessungen der Katalysatorformlinge bestimmt.

	Standard	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5
Gesamtporenvolumen $v_{P,ges}$ [cm³/g]	0,43	0,63	0,63	0,39	0,59	0,59
- Anteil der Poren $r_P < 10$ nm	2,3	0	0	0	66,1	66,1
- Anteil der Poren mit $10 \leq r_P \leq 50$ nm	11,6	1,6	1,6	5,1	10,2	10,2
- Anteil der Poren $r_P > 50$ nm	86,0	98,4	98,4	94,9	23,7	23,7
BET-Oberfläche [m²/g]	12	7,6	7,6	4,8	246	246
geometrische Oberfläche [m²/l]	0,83	0,80	0,80	1,43	1,12	1,12
Metalldispersität [µmol CO / g_{Kat}]	5,2	4,0	6,3	4,0	6,4	9,7

Tabelle 2: Übersicht zu den Daten der eingesetzten Katalysatoren

Beim ersten Versuchskatalysator (Probe 1) ist die Aktivkomponente (Palladium) homogen über den Katalysatorformling verteilt. Der zweite Katalysator (Probe 2) ist durch eine periphere Verteilung der Aktivkomponente gekennzeichnet. Bei Probe 2 beträgt die Eindringtiefe des Palladiums 0,433 mm. Die Verteilung des Palladiums über den Katalysatorquerschnitt ist für diese beiden Katalysatoren im Anhang 10 dargestellt.

Diese Proben wurden in der Originalform (5 mm Tabletten) und als Splitt aus der Originalform mit einer Korngröße zwischen 1,25 bis 1,6 mm hergestellt und geprüft, da die auftretenden Transportprozesse den erreichbaren Umsatz und Selektivität wesentlich beeinflussen können. Zur Durchführung der Tests mit dem Splitt wurde zusätzlich eine Gazeeinlage in den Katalysatorkorb eingebracht, um ein Austragen von Katalysatorteilchen zu verhindern.

Die Ergebnisse der Messungen für die Proben 1 und 2 bei einer Katalysatorbelastung von 2,7 kg/l*h, einem molaren Verhältnis H_2:BD=1:1 und einem Überdruck von 12 bar sind in den Abb. 13 (Probe 1) und Abb. 14 (Probe 2) dargestellt.

In den Abbildungen sind neben den Meßpunkten für die Katalysatorprobe (Originalgröße und Splitt) auch die bestimmten Butadienumsätze und Selektivitäten bezüglich der Butenbildung für den als Vergleich dienenden Standardkatalysator eingezeichnet.

Der Standardkatalysator weist ein Makroporenvolumen von 0,37 cm³/g auf. Das für die Proben 1 und 2 verwendete Trägermaterial verfügt mit 0,63 cm³/g über ein größeres Makroporenvolumen. Als Makroporen werden hier Poren aufgefaßt, deren Porenradien

r_P größer als 50 nm sind. Hingegen weisen Mikroporen Porenradien auf, der kleiner als 10 nm sind.

Die Selektivität bezogen auf die Butenbildung wird entsprechend der Definition nach Gleichung (43) bestimmt.

Der Vergleich der Originalproben und der Splittproben der Versuchskatalysatoren mit homogen und peripher über den Katalysatorquerschnitt verteiltem Palladium, zeigt das Auftreten der inneren Diffusion nicht nur bei einer homogenen Verteilung (Probe 1). Auch bei dem Versuchskatalysator mit peripher verteilter Aktivkomponente (Probe 2) wird offensichtlich des Hydrierergebnisses durch innere Diffusion beeinflußt. Bei den Versuchen mit dem Splittproben kann in beiden Fällen eine Erhöhung des Umsatzes an 1.3-Butadien und ein Anstieg der Selektivität verzeichnet werden. Die Oligomerenbildung ist im oberen Temperaturbereich (> 50°C) geringer als bei Einsatz der Katalysatoren der Originalkorngröße.

Zur weiterführenden Untersuchung dieses Problems wurden außerdem Proben mit kleineren äußeren Abmessungen eingesetzt, die zum Teil auf einem γ-Al_2O_3-Träger basieren (Proben 4 und 5).

Ein weiterer Katalysator (Probe 3; 2,6 mm Tabletten) weist wie Probe 1 eine homogene Verteilung des Palladiums über den Katalysatorquerschnitt auf. Diese Probe verfügt wie der Standardkatalysator über ein Makroporenvolumen von 0,37 g/cm³. Weitere Versuchskatalysatoren (Proben 4 und 5) wurden auf der Basis eines kugelförmigen γ-Al_2O_3-Trägers (3 mm Durchmesser) hergestellt. Sie weisen ein Makroporenvolumen von nur 0,14 g/cm³ auf, haben aber ein Mikroporenvolumen von 0,39 g/cm³. Dabei ist wiederum ein Katalysator (Probe 4) durch eine homogene Verteilung der Aktivkomponente gekennzeichnet, ein zweiter (Probe 5) dagegen durch eine periphere Verteilung. Die Eindringtiefe des Palladiums ist bei Probe 5 mit 0,07 mm wesentlich kleiner als bei Probe 2 (siehe Anhang 8).

Die für diese Versuchskatalysatoren (Proben 3 bis 5) erhaltenen Ergebnisse sind neben den Meßergebnissen für den Standardkatalysator in Abb. 15 dargestellt. Die Untersuchungen erfolgten bei einer Katalysatorbelastung von 2,7 kg/l*h, einem molaren Verhältnis H_2:BD=1:1 und einem Überdruck von 12 bar.

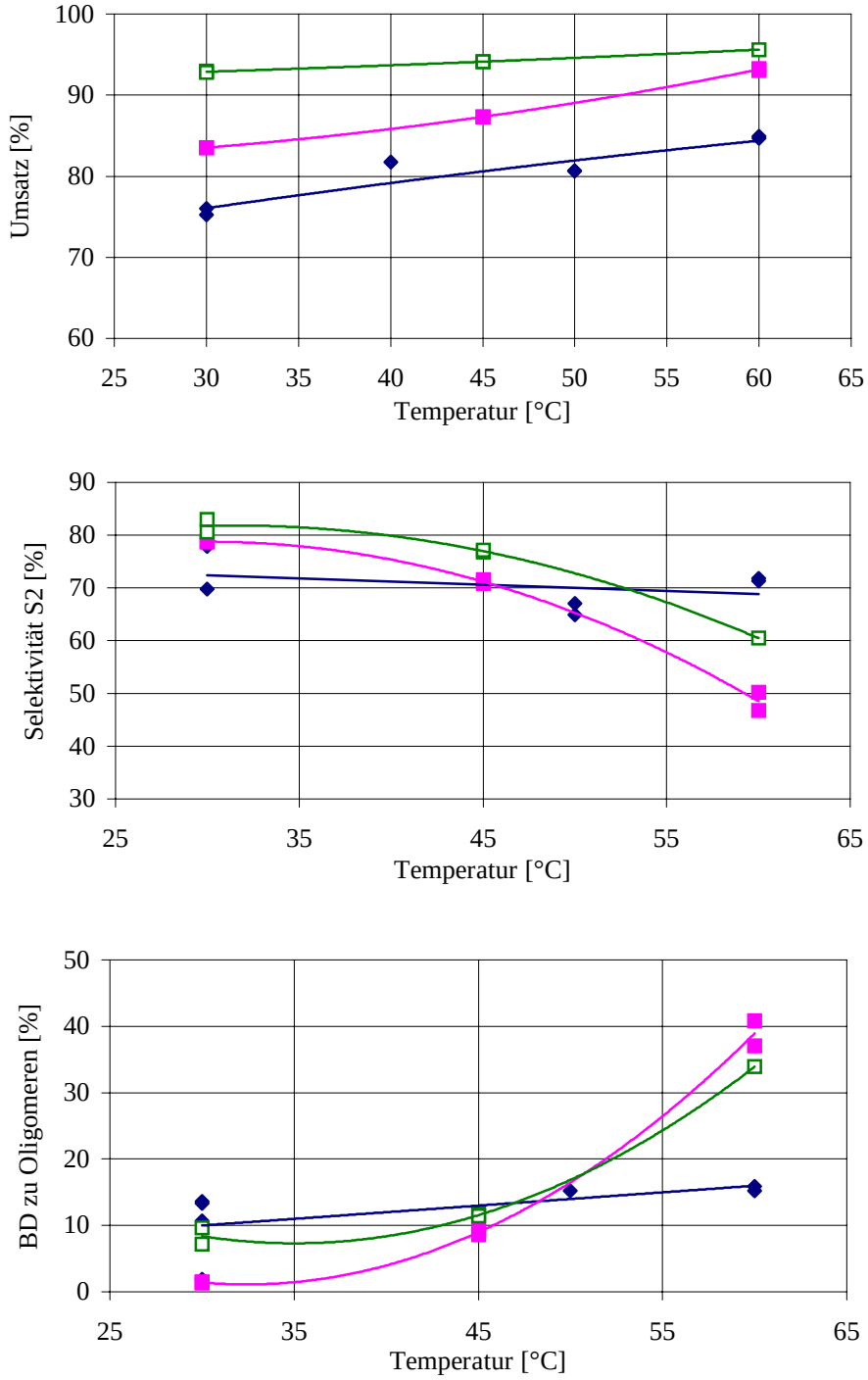


Abb. 13: Einfluß der Korngröße auf den Umsatz, die Selektivität S2 und die Bildung von Oligomeren bei unterschiedlichen Temperaturen für einen Katalysator mit homogener Palladium-Verteilung (Probe 1) im Vergleich zum Standardkatalysator

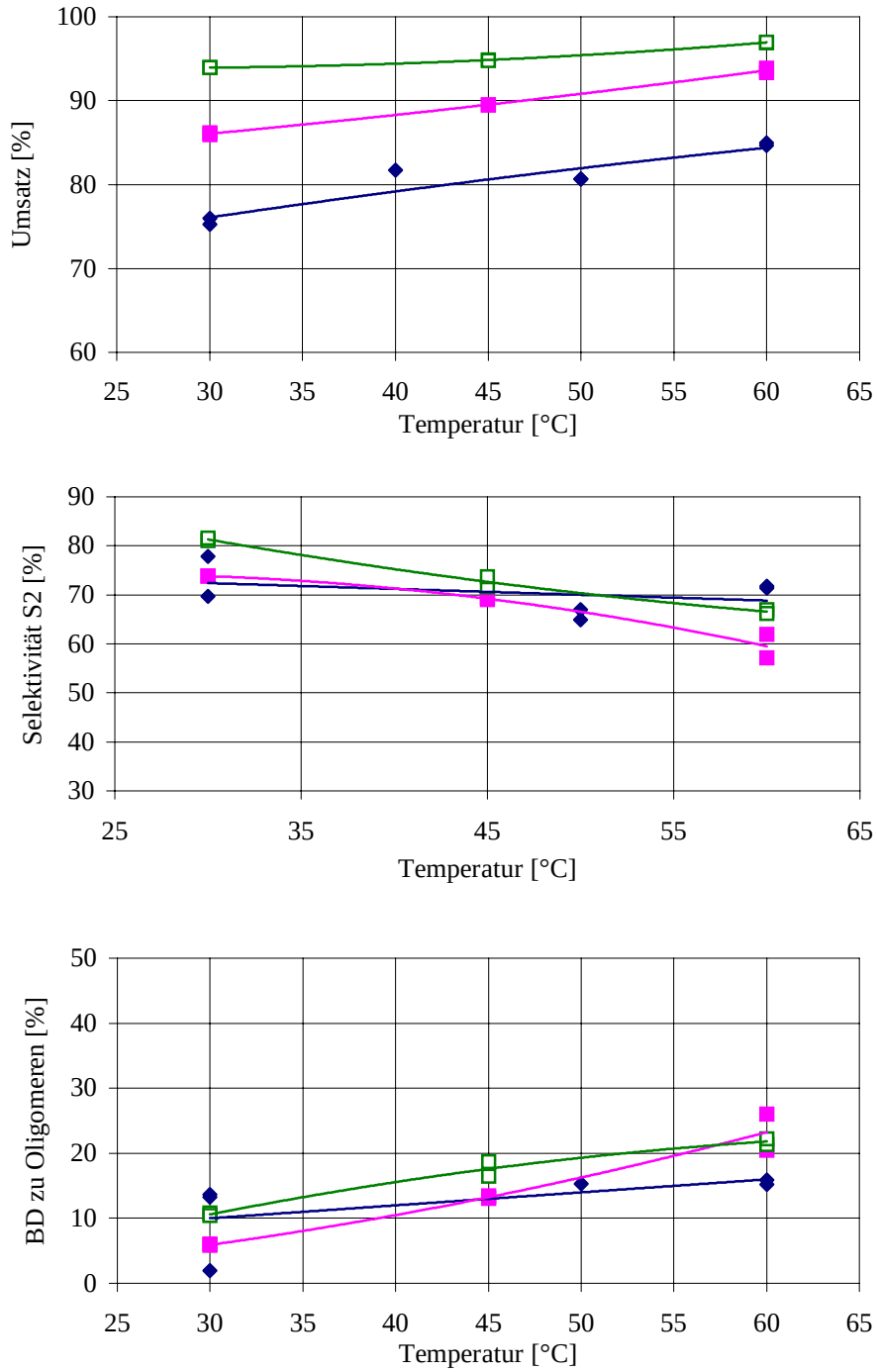
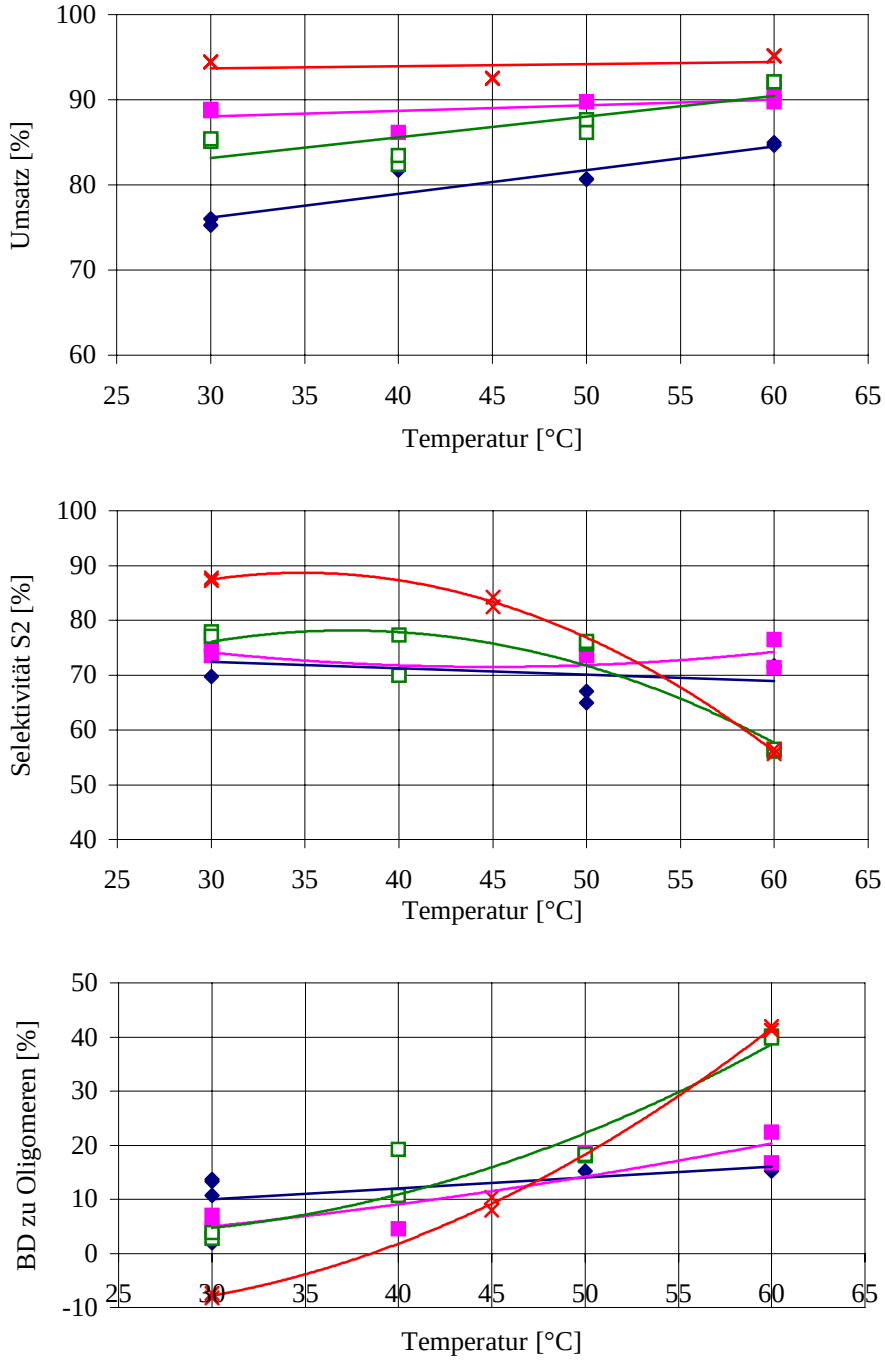


Abb. 14: Einfluß der Korngröße auf den Umsatz, die Selektivität S2 und die Bildung von Oligomeren bei unterschiedlichen Temperaturen für einen Katalysator mit peripherer Palladium-Verteilung (Probe 2) im Vergleich zum Standardkatalysator

Der Vergleich der Meßwerte, die für den Standardkatalysator und für Probe 3 erhalten werden, zeigt, daß eine Verkleinerung der äußeren Abmessungen bereits zu einer Verbesserung der katalytischen Ergebnisse führt. Die gegenüber dem Standard-katalysator verkleinerten Abmessungen bringen eine Vergrößerung der geometrischen Oberfläche und eine Verkürzung der Transportwege innerhalb des Katalysators mit sich. Es wird eine Erhöhung des Umsatzes (vgl. Abb. 15) erreicht. Die Oligomeren-bildung bleibt im untersuchten Temperaturbereich im wesentlichen unverändert.

Die experimentelle Prüfung von zwei Katalysatoren (Proben 4 und 5) auf der Basis eines γ-Al_2O_3-Trägers zeigt trotz eines Anstieges des Umsatzes an Butadien einen hohen Anteil der gebildeten Oligomere (Abb. 15), besonders im oberen Temperaturbereich (> 50 °C). Das läßt sich darauf zurückführen, daß das eingesetzte γ-Al_2O_3 aktiver ist als das für den Standardkatalysator verwendete α-Al_2O_3. Außerdem kann durch das Auftreten von aciden Zentren beim γ-Al_2O_3 die Oligomerenbildung bei Verwendung dieses Trägertyps begünstigt werden. Eine weitere Ursache für den hohen Anteil an gebildeten Oligomeren ist in der unzureichenden Versorgung der aktiven Zentren mit dem Hydriergas zu suchen. Der Wasserstoffverbrauch durch Reaktion steigt mit zunehmender Reaktionstemperatur stärker an als die Geschwindigkeit des Stofftransportes. Andererseits sinkt die Löslichkeit des Wasserstoffes in der C_4-Fraktion mit steigender Temperatur.

Bei Einsatz des Katalysators mit einer homogenen Palladium-Verteilung (Probe 4) wird ein Anstieg des Umsatzes an 1.3-Butadien und eine Erhöhung der Selektivität erreicht, obwohl das Makroporenvolumen deutlich kleiner ist als beim verwendeten Standard-katalysator. Bei Probe 5 wurden mit einer peripheren Pd-Verteilung die Werte für den Umsatz wie mit der Splittprobe 2 erreicht. Bei einer Reaktionstemperatur von 30 °C wurde eine geringfügige Butanbildung beobachtet. Diese Erscheinung wird in Abb. 15 durch einen negativen Wert für den Anteil der gebildeten Oligomere verdeutlicht. Eine sehr hohe Selektivität zeigt besonders im unteren Temperaturbereich (< 50 °C) an, daß unter diesen Bedingungen offensichtlich weniger Oligomere gebildet werden. Eine Verbesserung der erzielten Ergebnisse bezüglich Umsatz und Selektivität beim Übergang von einer homogenen (Probe 1 und 4) zu einer peripheren Verteilung der Aktivkomponente (Probe 2 und 5) über den Katalysatorquerschnitt ist auch durch die



◆	Kt. 7752 (α-Al_2O_3-Träger; Pd homogen verteilt; 5 mm Tabletten)	Trendlinie
■	Probe 3 (α-Al_2O_3-Träger; Pd homogen verteilt; 2,6 mm Tabletten)	Trendlinie
□	Probe 4 (γ-Al_2O_3-Träger; Pd homogen verteilt; 3 mm Kugeln)	Trendlinie
x	Probe 5 (γ-Al_2O_3-Träger; Pd peripher verteilt; 3 mm Kugeln)	Trendlinie

Abb. 15: Einfluß der Eindringtiefe der Aktivkomponente und der geometrischen Oberfläche auf den Umsatz, die Selektivität S2 und die Bildung von Oligomeren für die Proben 3 bis 5 im Vergleich zum Standardkatalysator

höhere Metalldispersität (vgl. Tabelle 2) bei den Katalysatoren mit peripherer Pd-Verteilung bedingt.

Neben dem Nachweis des Einflusses der Eindringtiefe der Aktivkomponente zeigt eine Vergrößerung der geometrischen Oberfläche (äußere Austauschfläche) der Katalysatoren eine Verbesserung der Werte für die Selektivität. Es wird ein größerer Anteil des 1.3-Butadiens zu den Butenen hydriert und die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten (Oligomeren) vermindert. Durch eine Verringerung der Eindringtiefe der Aktivkomponente wird der Transportweg der Reaktionspartner zu den aktiven Zentren im Katalysator und gleichzeitig der der Reaktionsprodukte vom Reaktionsort zur äußeren Oberfläche verkürzt. Der hemmende Einfluß der inneren Diffusion auf den stattfindenden Stofftransport wird dadurch eingeschränkt. Außerdem wird die Stofftransporthemmung durch eine Vergrößerung der äußeren, frei zugänglichen Katalysatoroberfläche vermindert.
Eine Limitierung der gewünschten Hydrierung des Butadiens zu den Butenen durch eine Behinderung der Wasserstoffversorgung der aktiven Katalysatoroberfläche wird damit zwar nicht ausgeschlossen, kann aber vermindert werden. Wichtige Einflußgrößen für die Versorgung der aktiven Oberfläche mit dem Hydriergas sind dessen Löslichkeit in der C_4-Rohfraktion und der Transport des Wasserstoffes in den Katalysatorporen. Steht der für die Hydrierung erforderliche Wasserstoff nicht in ausreichendem Maße zur Verfügung, dann verstärkt sich die Bildung von Oligomeren.
Neben der Versorgung mit den Reaktanten wird beim Vorliegen von Porendiffusionshemmung auch der Abtransport des gewünschten Reaktionsproduktes, hier des 1-Butens, gestört. Durch eine höhere Verweilzeit des 1-Butens in den Katalysatorporen wird der Ablauf von Folgereaktionen wie die Durchhydrierung zum n-Butan oder Isomerisierung zu den 2-Butenen begünstigt. Alle diese Reaktionen, die neben der Hydrierung des 1.3-Butadiens zum 1-Buten ablaufen, führen zu einem Absinken der erreichbaren Selektivität.

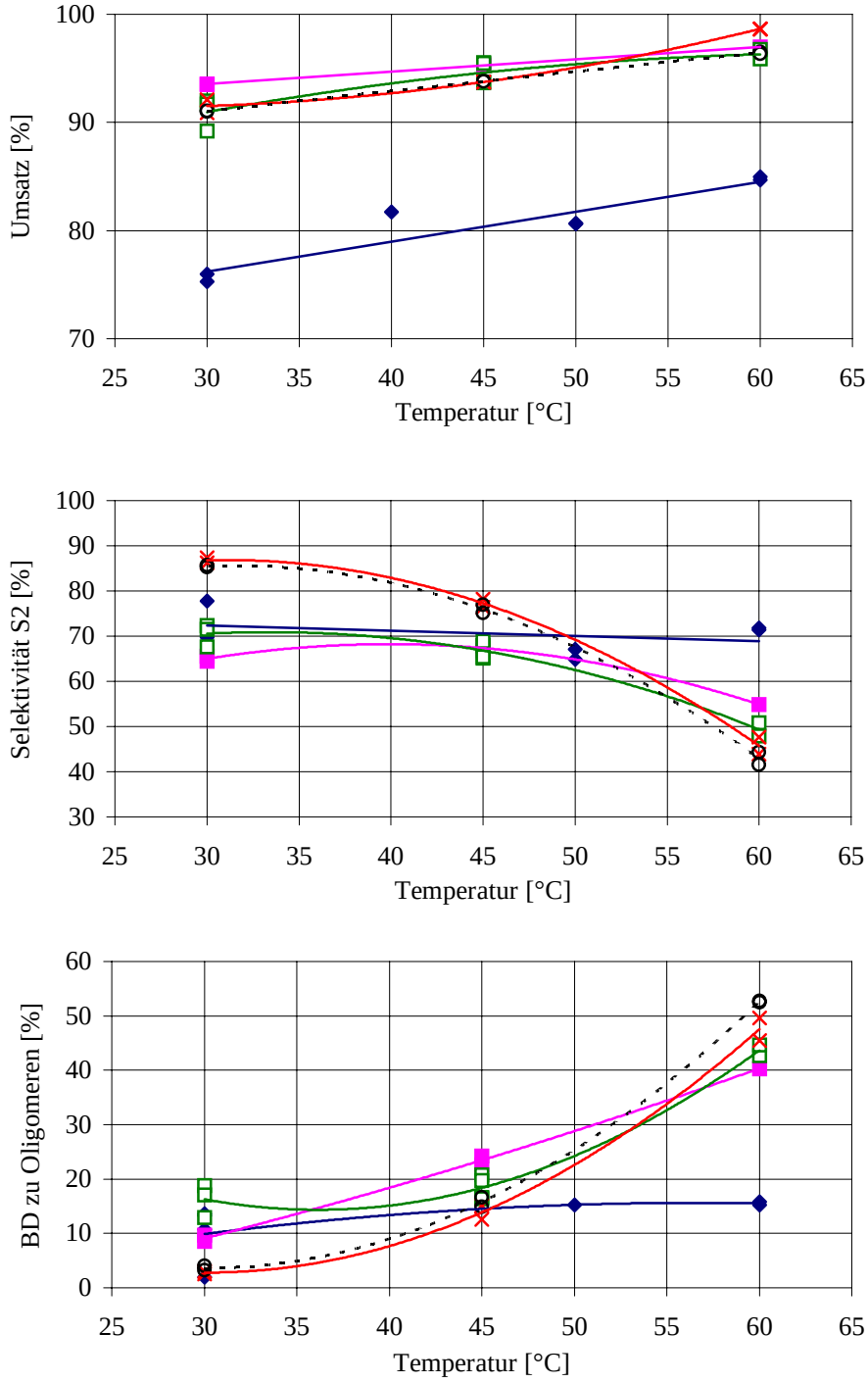
4.5.1.2 Ermittlung des Einflusses der Textur des Katalysators

Zur Untersuchung des Einflusses der Textur auf die katalytischen Eigenschaften wurden vier verschiedene Katalysatorproben auf der Basis von strangförmigen γ-Al_2O_3-Trägern getestet. Durch gleiche Präparation wurde bei diesen Versuchskatalysatoren eine periphere Palladium-Verteilung und eine annähernd gleiche Palladium–Dispersität erreicht. Mit dem Einsatz von Pd/γ-Al_2O_3-Trägerkatalysatoren wurden die Textur und die Eindringtiefe der Aktivkomponente im Vergleich zu den Proben 1 und 2 verändert. Der Pd-Gehalt der Katalysatoren entsprach mit 0,6 Ma% Pd dem des Standard-katalysators. Die Eindringtiefe der Aktivkomponente in den Katalysator ist am Beispiel der Proben 13 bis 15 im Anhang 11 gezeigt. Für die hier untersuchten Proben 6 bis 9 wurde eine ähnliche Verteilung erhalten.
Eine wichtige Einflußgröße auf die Selektivität und den Butadienumsatz stellt die Größe und die Verteilung der Poren in den Katalysatorformlingen dar. In Tabelle 3 sind die Daten der verwendeten Katalysatoren zusammengefaßt.

	Standard	Probe 6	Probe 7	Probe 8	Probe 9
Gesamtporenvolumen $v_{P,ges}$ [cm³/g]	0,43	0,65	0,85	0,73	0,58
- Anteil der Poren r_P < 10 nm	2,3	80	69,4	78,1	67,3
- Anteil der Poren mit 10 ≤ r_P ≤ 50 nm	11,6	13,8	15,3	16,4	5,2
- Anteil der Poren r_P > 50 nm	86,0	6,2	15,3	5,5	34,5
BET-Oberfläche [m²/g]	12	170	193	180	228
Metalldispersität [µmol CO / g_{Kat}]	5,2	12,5	12,7	19,6	14,8
Palladiumeindringtiefe [mm]	homogen	0,078	0,087	0,078	0,078

Tabelle 3: Übersicht zur Porenradienverteilung der untersuchten Katalysatoren

Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß bei hinreichend kleiner Eindringtiefe des Palladiums selbst bei einem hohen Anteil an Poren mit einem Radius r_P < 10 nm sehr gute Umsätze und hohe Selektivitäten erreichbar sind. Die Meßwerte sind in Abb. 16 (Bel.:2,7 kg/l*h ; H_2:BD=1:1 ; Druck: 12 barÜ) dargestellt. Sie bestätigen die bereits mit der Probe 5 erhaltenen experimentellen Werte.



◆	Kt. 7752 (α-Al_2O_3-Träger; Pd homogen verteilt; 5 mm Tabletten)	Trendlinie
■	Probe 6 (γ-Al_2O_3-Träger; Pd peripher verteilt; 2,9x5 mm Stränge)	Trendlinie
□	Probe 7 (γ-Al_2O_3-Träger; Pd peripher verteilt; 2,9x5 mm Stränge)	Trendlinie
x	Probe 8 (γ-Al_2O_3-Träger; Pd peripher verteilt; 3x5 mm Stränge)	Trendlinie
○	Probe 9 (γ-Al_2O_3-Träger; Pd peripher verteilt; 3x5 mm Stränge)	Trendlinie

Abb. 16: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität für Katalysatoren mit unterschiedlicher Textur

Die Prüfung ergab sehr hohe Umsätze für alle Katalysatoren. Die Proben 8 und 9 (Abb. 16) zeichnen sich durch eine hohe Selektivität im Bereich < 50 °C aus. Dieses Ergebnis läßt sich darauf zurückführen, daß diese Proben im Vergleich zu den Proben 6 und 7 durch eine höhere Dispersität gekennzeichnet sind (vgl. Tabelle 3). Im Bereich > 50 °C nähern sich die Werte für alle untersuchten Versuchskatalysatoren an und liegen unter der Selektivität, die mit dem makroporösen Standardkatalysator erreicht wird. Die experimentellen Daten belegen, daß die Oligomerenbildung beim Einsatz der Proben 8 und 9 bei Temperaturen < 50°C geringer ist als beim Standardkatalysator.

Bei höheren Temperaturen ist mit einer eingeschränkten Wasserstoffversorgung der aktiven Zentren zu rechnen, da die Reaktionsgeschwindigkeit mit einer Erhöhung der Temperatur stärker anwächst als die Geschwindigkeit des Stofftransportes und die Löslichkeit des Hydriergases in der Flüssigkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Die Oligomerenbildung wird begünstigt, wenn die Versorgung der aktiven Oberfläche mit Wasserstoff nicht in ausreichendem Maße gewährleistet ist. Da der Stofftransport bei steigender Reaktionstemperatur in den mikroporösen Versuchskatalysatoren stärker beeinflußt wird als im makroporösen Standardkatalysator, gewinnt die Bildung von Oligomeren im Bereich > 50 °C an Bedeutung. Die Selektivität sinkt sehr schnell unter die Werte, die mit dem Standardkatalysator erreicht wurden.

Beim Vergleich der Ergebnisse dieser Untersuchungen (Abb. 16) mit den am α-Al_2O_3-Träger durchgeführten Versuchen (siehe Abschnitt 4.4.3; Abb. 11 und Abb. 12) muß beachtet werden, daß eine thermisch begünstigte Oligomerenbildung bereits bei Reaktionstemperaturen > 50 °C eventuell nicht ganz auszuschließen ist, obwohl eine thermische Polymerisation des 1.3-Butadiens erst bei Temperaturen über 100 °C in erheblichem Umfang auftritt.

4.5.2 Untersuchungen zur Überprüfung des Einflusses der Palladium-konzentration

Für die Tests zur Untersuchung des Einflusses der Konzentration der Aktivkomponente auf Selektivität und Aktivität der Katalysatoren wurden wiederum Katalysatorproben

mit peripherer Verteilung des Palladiums auf der Grundlage eines γ-Al_2O_3-Trägers in Strangform angefertigt. Die Palladiumkonzentrationen variieren dabei in einem weiten Bereich von 0,1 bis 1,0 Ma%. Die Eindringtiefe der Aktivkomponente für die Proben 13 bis 15 sind als typische, photometrisch bestimmte Verteilungen im Anhang 11 dargestellt. Tabelle 4 enthält zusammengefaßt die wichtigsten Daten der verwendeten Katalysatoren.

	Standard	Probe 10	Probe 11	Probe 12	Probe 13	Probe 14	Probe 15	Probe 16
Gesamtporenvolumen $v_{P,ges}$ [cm³/g]	0,43	0,7	0,74	0,7	0,74	0,74	0,74	0,7
- Anteil der Poren $r_P < 10$ nm	2,3	85,7	85,1	85,7	85,1	85,1	85,1	85,7
- Anteil der Poren $10 \leq r_P \leq 50$ nm	11,6	8,6	8,1	8,6	8,1	8,1	8,1	8,6
- Anteil der Poren $r_P > 50$ nm	86,0	5,7	6,8	5,7	6,8	6,8	6,8	5,7
BET-Oberfläche [m²/g]	12	235	238	235	238	238	238	235
Palladiumkonzentration [Ma%]	0,6	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1,0
Metalldispersität [µmol CO / g_{Kat}]	5,2	1,05	3,5	4,6	7,4	10,8	12,0	11,2
Palladiumeindringtiefe [mm]	homogen	0,088	0,103	0,074	0,088	0,088	0,103	0,118

Tabelle 4: Übersicht zur Textur und zur Palladiumkonzentration der untersuchten Katalysatoren

In Abb. 17 (Proben 10 bis 14) sind die Untersuchungsergebnisse für die Versuchskatalysatoren mit Palladiumkonzentrationen, die kleiner und gleich der des Standardkatalysators sind, dargestellt. Abb. 18 (Proben 14 bis 16) zeigt die Ergebnisse der Katalysatorproben, deren Pd-Gehalt gleich und größer als 0,6 Ma% ist. Neben den Meßpunkten für die Katalysatorproben 10 bis 16 sind in beiden Abbildungen auch die ermittelten Butadienumsätze und Selektivitäten bezüglich der Butenbildung für den als Vergleich dienenden Standardkatalysator dargestellt. Die Abbildungen zeigen als Beispiel die Ergebnisse bei einer Katalysatorbelastung von 2,7 kg/l*h, einem molaren Verhältnis von Wasserstoff zu 1.3-Butadien von 1:1 und einem Druck von 12 barÜ.

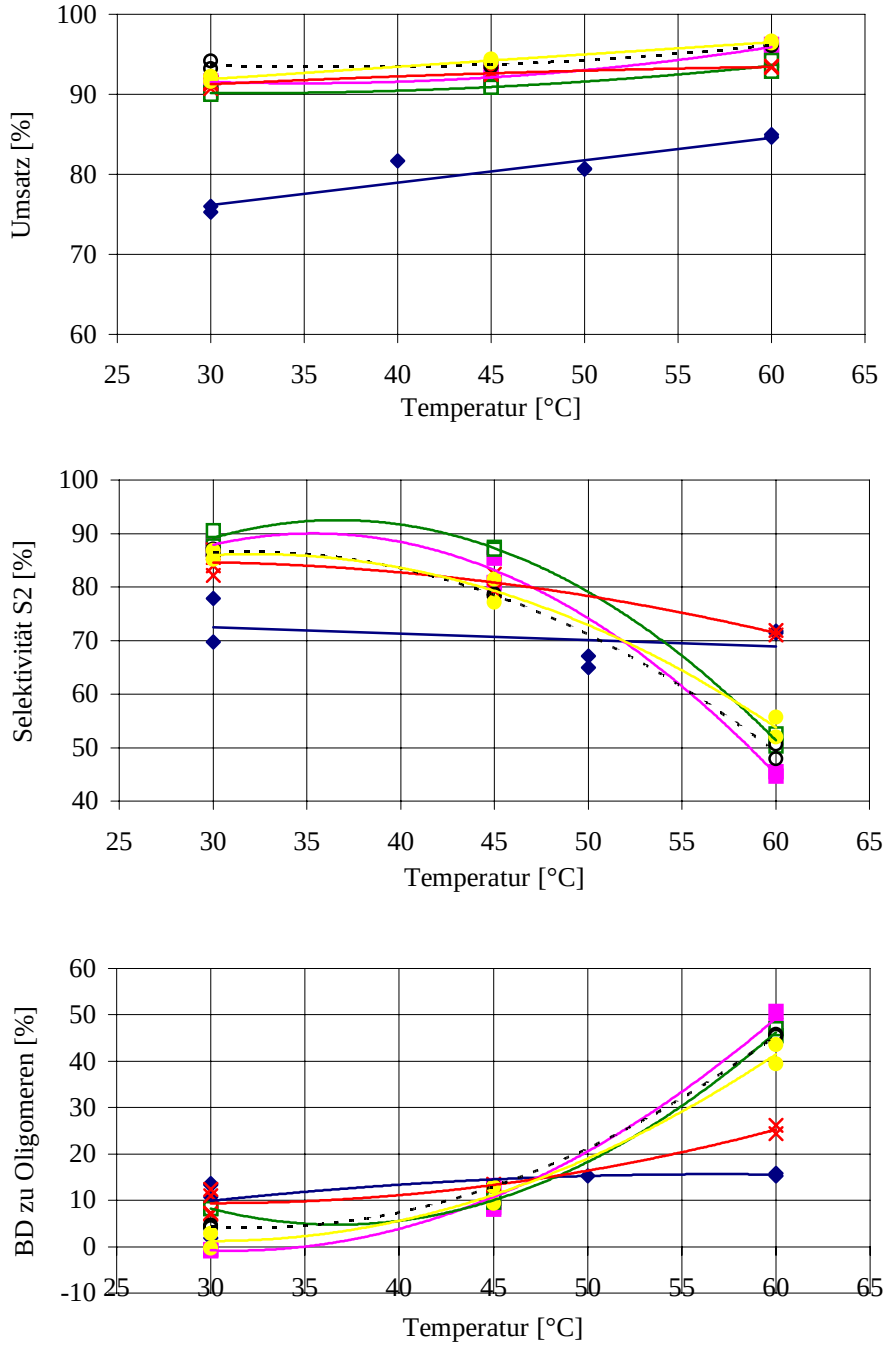
In den durchgeführten Kurzzeit-Tests zeigte sich, daß auch mit Katalysatoren deren Pd-Konzentration < 0,6 Ma% ist, sehr hohe Umsätze erreicht werden können (Abb. 17).

Die Werte der erreichten Selektivitäten fallen bei Temperaturen > 50 °C wie auch bei den vorangegangenen Experimenten unter die Werte , die mit dem Standardkatalysator erhalten wurden. Wahrscheinlich ist auch bei den hier getesteten Katalysatoren die Eindringtiefe des Palladiums noch zu groß. Eine Ausnahme bildet nur der Katalysator mit einer Palladiumkonzentration von 0,3 Ma% (Probe 12). Auch eine Wiederholung des Versuches bestätigte die erzielten Werte für Umsatz, Selektivität und den Anteil der Oligomerenbildung am Gesamtbutadienumsatz. Eine Erklärung dieses Verhaltens ist nur schwer möglich, da auch eine nochmalige Wiederholung des Versuches mit einer reproduzierten Katalysatorprobe (Pd-Gehalt 0,3 Ma%) die Werte bestätigte. Eventuell ist eine geringere Eindringtiefe der Aktivkomponente von 0,074 mm dafür verantwortlich. Aussagen zur Standzeit der Katalysatoren mit einer Aktiv-komponentenkonzentration < 0,6 Ma% Pd sind aus den durchgeführten Experimenten nicht ableitbar.

Bezogen auf einen Pd-Gehalt von 0,6 Ma% stehen bei einer Abnahme der Konzentration der Aktivkomponente weniger aktives Palladium an der Katalysatoroberfläche für die Reaktion zur Verfügung. Die Geschwindigkeit des Stofftransportes, besonders die des Wasserstoffes, ist bei Temperaturen < 50 °C so hoch, daß die aktive Oberfläche ausreichend mit den Reaktanten versorgt wird. Bei Temperaturen > 50 °C ist die Reaktionsgeschwindigkeit höher als die des Stofftransportes. Der Transport des Wasserstoffes wird in dem mikroporösen Trägermaterial stark gehemmt. Es werden Oligomere gebildet.

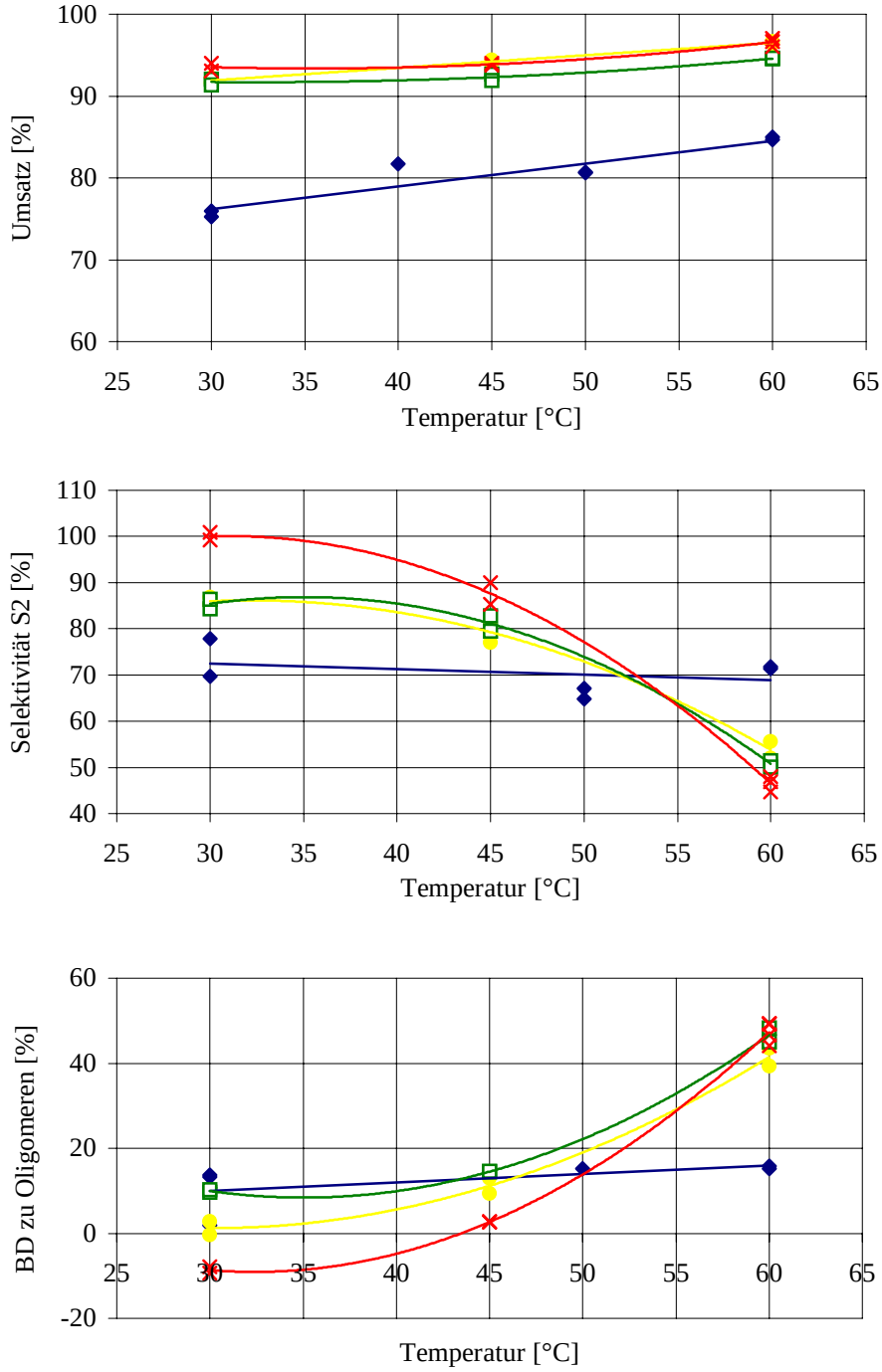
Bei Einsatz von Katalysatoren mit einer Palladiumkonzentration, die größer als die des Standardkatalysators ist, konnte keine Verbesserung der Ergebnisse bezüglich Umsatz und Selektivität erreicht werden (Abb. 18). Die Ergebnisse der Untersuchungen am Katalysator mit einem Pd-Gehalt von 1,0 Ma% zeigen gegenüber den anderen Versuchskatalysatoren eine verstärkte Butanbildung im Bereich T < 40°C. In Abb. 18 wird das durch einen negativen Wert für den Anteil der gebildeten Oligomere dargestellt.

Ein Anstieg der Aktivkomponentenkonzentration auf bis zu 1,0 Ma% Pd führt zu einer größeren Zahl an aktiven Oberflächenzentren als bei der Standardkonzentration von 0,6 Ma% Pd vorhanden sind. Ein damit zu erwartender Anstieg des Umsatzes und eine



◆	Kt. 7752 (α-Al_2O_3-Träger; 0,6 Ma% Pd homogen verteilt; 5 mm Tabletten)	Trendlinie
■	Probe 10 (γ-Al_2O_3-Träger; 0,1 Ma% Pd peripher verteilt; 2,9x5 mm Stränge)	Trendlinie
□	Probe 11 (γ-Al_2O_3-Träger; 0,2 Ma% Pd peripher verteilt; 2,9x5 mm Stränge)	Trendlinie
x	Probe 12 (γ-Al_2O_3-Träger; 0,3 Ma% Pd peripher verteilt; 3x5 mm Stränge)	Trendlinie
o	Probe 13 (γ-Al_2O_3-Träger; 0,4 Ma% Pd peripher verteilt; 3x5 mm Stränge)	Trendlinie
●	Probe 14 (γ-Al_2O_3-Träger; 0,6 Ma% Pd peripher verteilt; 3x5 mm Stränge)	Trendlinie

Abb. 17: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität für Katalysatoren mit unterschiedlicher Pd-Konzentration (Pd-Gehalt ≤ 0,6 Ma%)



◆	Kt. 7752 (α-Al_2O_3-Träger; 0,6 Ma% Pd homogen verteilt; 5 mm Tabletten)	Trendlinie
●	Probe 14 (γ-Al_2O_3-Träger; 0,6 Ma% Pd peripher verteilt; 3x5 mm Stränge)	Trendlinie
□	Probe 15 (γ-Al_2O_3-Träger; 0,8 Ma% Pd peripher verteilt; 3x5 mm Stränge)	Trendlinie
x	Probe 16 (γ-Al_2O_3-Träger; 1,0 Ma% Pd peripher verteilt; 2,9x5 mm Stränge)	Trendlinie

Abb. 18: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität für Katalysatoren mit unterschiedlicher Pd-Konzentration (Pd-Gehalt ≥ 0,6 Ma%)

Verbesserung der Selektivität treten aber nicht auf, da der Ablauf der Reaktion durch die auftretenden Stofftransportprozesse limitiert wird.
Bei einer Temperatur < 40 °C steht offenbar genügend Wasserstoff für die Reaktion zur Verfügung. Bei dem Versuchskatalysator mit einem Pd-Gehalt von 1,0 Ma% kommt es zu einem Anstieg der 1-Butenkonzentration in den Mikroporen, da der Abtransport gehemmt ist. Eine Weiterreaktion des 1-Butens zum n-Butan wird begünstigt. Bei höheren Temperaturen gewinnt die Transporthemmung für den Wasserstofftransport an Bedeutung. Es diffundiert nicht so viel Hydriergas zur aktiven Oberfläche, wie zur Umsetzung des 1.3-Butadiens notwendig ist. Die Reaktion von adsorbierten 1.3-Butadienmolekülen mit Butadienmolekülen aus der Flüssigphase oder anderen „halbhydrierten“ Oberflächenspezies wird möglich und es kommt zur Bildung von unerwünschten oligomeren Nebenprodukten.

4.5.3 Untersuchung des Einflusses der Metalldispersität

Die Tests zur Untersuchung des Einflusses der Metalldispersität wurden mit drei Katalysatorproben auf der Grundlage des γ-Al_2O_3-Trägers durchgeführt, der bereits für die Untersuchungen des Einflusses der Aktivkomponentenkonzentration verwendet wurde. Somit sind alle drei Katalysatorproben durch die gleiche Textur charakterisiert. Der Palladiumgehalt der drei Katalysatoren wurde entsprechend dem des Standardkatalysators (0,6 Ma% Pd) eingestellt.
Durch unterschiedliche Präparationsbedingungen wurde bei einem Versuchskatalysator (Probe 17) eine homogene Verteilung und bei zwei anderen Katalysatoren (Proben 18 und 19) eine periphere Verteilung der Aktivkomponente (Palladium) erreicht, wobei sich die Proben 18 und 19 hinsichtlich ihrer Metalldispersität unterscheiden. Die Bestimmung der Dispersität erfolgte mittels CO–Chemisorption (vgl. Anhang 9). Die wichtigsten Daten der verwendeten Katalysatoren sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

	Standard	Probe 17	Probe 18	Probe 19
Gesamtporenvolumen $v_{P,ges}$ [cm³/g]	0,43	0,7	0,7	0,7
- Anteil der Poren $r_P < 10$ nm	2,3	85,7	85,7	85,7
- Anteil der Poren $10 \leq r_P \leq 50$ nm	11,6	8,6	8,6	8,6
- Anteil der Poren $r_P > 50$ nm	86,0	5,7	5,7	5,7
BET-Oberfläche [m²/g]	12	235	177,5	235
Metalldispersität [µmol CO / g_{Kat})	5,2	9,8	2,1	12,2
Palladiumeindringtiefe [mm]	homogen	homogen	0,043	0,043

Tabelle 5: Übersicht zur Textur der für die Untersuchung des Einflusses der Metalldispersität eingesetzten Katalysatoren

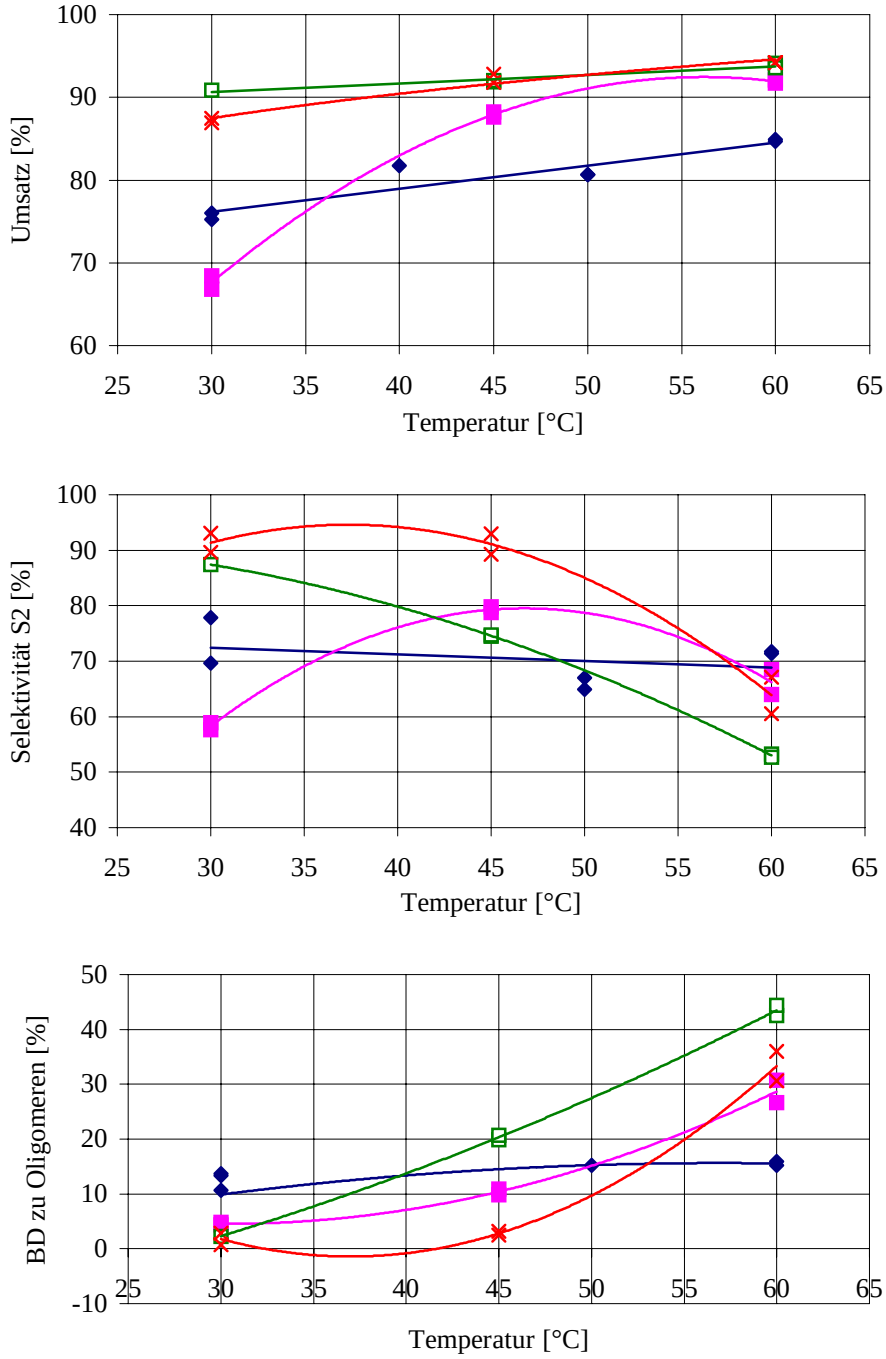
Die erhaltenen Meßwerte sind in Abb. 19 dargestellt. Zum Vergleich sind wiederum die Daten für den Standardkatalysator mit eingezeichnet.

Die Ergebnisse (Abb. 19) zeigen, daß der Katalysator mit homogen über den Querschnitt verteilter Aktivkomponente (Probe 17) im unteren Temperaturbereich schlechtere Werte als der Standardkatalysator erreicht. Der Umsatz und die Selektivität, die mit diesem Versuchskatalysator (Probe 17) erreicht werden, unterscheiden sich trotz einer hohen Dispersität (vgl. Tabelle 5) deutlich von den Ergebnissen der Katalysatoren mit peripherer Verteilung (Proben 18 und 19). Erst im oberen Temperaturbereich (> 45°C) ist eine Annäherung der gemessenen Umsätze und Selektivitäten an die mit den Proben 18 und 19 erhaltenen Werte zu erkennen.

Die Untersuchung von Probe 17 bestätigt qualitativ die Werte bezüglich Umsatz und Selektivität für den im Abschnitt 4.5.1.1 vorgestellten Versuchskatalysator mit homogener Verteilung der Aktivkomponente (Probe 4).

Der Vergleich der Ergebnisse, die mit den Versuchskatalysatoren mit peripherer Verteilung des Palladiums (Proben 18 und 19) erzielt wurden, weist darauf hin, daß der erreichte Butadienumsatz etwa gleich groß und von der Dispersität relativ unabhängig ist. Bessere Selektivitäten wurden für den Katalysator mit der höheren Dispersität (Probe 19) erreicht.

Das Auftretens eines geometrischen Effektes, wie er auch von GÖBEL in [54] untersucht und beschrieben wird, ist eine mögliche Erklärung für die erhaltenen Ergebnisse. Eine erhöhte Dispersität bedeutet eine größere Anzahl von Oberflächen-



◆	Kt. 7752 (α-Al_2O_3-Träger; Pd homogen verteilt; 5 mm Tabletten; 5,2 µmolCO/g)	Trendlinie
■	Probe 17 (γ-Al_2O_3-Träger; Pd homogen verteilt; 2,9x5 mm Stränge; 9,8 µmolCO/g)	Trendlinie
□	Probe 18 (γ-Al_2O_3-Träger; Pd peripher verteilt; 2,9x5 mm Stränge; 2,1 µmolCO/g)	Trendlinie
x	Probe 19 (γ-Al_2O_3-Träger; Pd peripher verteilt; 2,9x5 mm Stränge; 12,2 µmolCO/g)	Trendlinie

Abb. 19: Einfluß der Metalldispersität auf Umsatz und Selektivität (Bel.: 2,7 kg/l*h ; H_2:BD=1:1 ; Druck: 12 barÜ)

Palladiumatomen bezogen auf die Gesamtzahl der Palladiumatome. Das heißt, bei gleicher Aktivkomponentenkonzentration stehen mehr aktiven Zentren auf der Oberfläche des Katalysators für die Reaktion zur Verfügung. Die höhere Selektivität bei der Untersuchung von Probe 19 kann damit erklärt werden, daß durch die feinere Verteilung de Palladiums auf der aktiven Oberfläche des Katalysators auch mehr aktive Zentren vorhanden sind, an denen der Wasserstoff adsorbiert wird. Bei einer geringeren Dispersität könnten diese von den adsorbierten Kohlenwasserstoffen geometrisch verdeckt werden. Steht nicht genügend sorbierter Wasserstoff für die Oberflächenreaktion zur Verfügung, dann kann an das adsorbierte 1.3-Butadienmolekül z.B. ein Butadienmolekül aus der Flüssigphase angelagert werden und Oligomere entstehen.

5. Zur Modellierung der heterogen-katalytischen Selektivhydrierung von 1.3-Butadien in einer technischen C_4-Rohfraktion

Eine sehr wesentliche Voraussetzung zur Auslegung von technischen Apparaten und Reaktoren ist es, eine sichere und im gesamten technischen Bereich gültige Kinetik zu ermitteln.
Eine allgemeingültige Methode, die es erlaubt von experimentell bestimmten Umsatz-Zeit-Verläufen auf den vorliegenden Reaktionsmechanismus zu schließen, existiert nicht. Die Zuordnung dieser gemessenen Verläufe zu einem speziellen Reaktionsmechanismus wird auch dadurch erschwert, daß die stöchiometrischen Gleichungen die Reaktion nur summarisch beschreiben, das heißt im allgemeinen nicht tatsächlich ablaufende Vorgänge widerspiegeln. Die mögliche Bildung von Zwischenstufen bleibt dabei unberücksichtigt. Oft fehlen zuverlässige Informationen zum Mechanismus einer speziellen Reaktion oder eines chemischen Prozesses. Deshalb werden bei der Auswertung und Modellierung kinetischer Messungen Festlegungen zur Vereinfachung und besseren Überschaubarkeit des Modells getroffen. Ausgehend vom einfachsten kinetischen Ansatz, dem Potenzproduktansatz, werden auf der Grundlage allgemeiner chemischer Gesetzmäßigkeiten meist verschiedene kinetische Modelle abgeleitet, die dann mittels der experimentellen Daten auf ihre Gültigkeit überprüft werden. Die Art der Experimente, der Umfang der Untersuchungen und die Analyse der aus dem Experiment erhaltenen Ergebnisse werden durch das zu behandelnde Problem bestimmt.

Bei der Untersuchung heterogen-katalytischer Dreiphasenprozesse spielen neben der eigentlichen chemischen Oberflächenreaktion auch Sorptions- und Stofftransportprozesse eine entscheidende Rolle, wie schon im Abschnitt 3.3 gezeigt wurde. Die Methoden zur Ableitung von Geschwindigkeitsgleichungen heterogen-katalytischer Reaktionen wird in der verfahrenstechnischen Literatur (z.B. [24, 71]) relativ umfassend behandelt. Dabei gibt es hinsichtlich der Modellansätze zwei Grenzfälle:

- formalkinetische Modelle oft in der Form von Potenzproduktansätzen und
- mathematisch-naturwissenschaftlich begründete Modelle.

Bei der Anwendung von Potenzproduktansätzen verzichtet man dabei weitgehend auf eine theoretische Begründbarkeit. Sie sind nicht extrapolierbar, das heißt sie haben nur in dem Parameterfeld Gültigkeit, in dem sie ermittelt wurden.

Eine zuverlässige mathematische Durchdringung und Beschreibung der komplizierten physikalisch/chemischen Zusammenhänge und Gesetzmäßigkeiten führt zu theoretisch begründeten kinetischen Modellen. Neben den reaktionskinetischen Modellen vom LANGMUIR-HINSHELWOOD- bzw. HOUGEN-WATSON-Typ werden auch die Theorien von MARS und VAN KREVELEN, ROGINSKI und TEMKIN sowie von GERMAIN auf unterschiedliche Prozesse angewendet [24]. Die resultierenden Modelle sind in der Regel sehr aufwendig und deshalb für reale Systeme in letzter Konsequenz kaum realisierbar. Für die Modellierung realer Systeme sind daher Vereinfachungen notwendig, um die Modelle handhabbar und übersichtlicher zu machen und/oder weil die physikalisch-chemischen Zusammenhänge noch unzureichend erforscht sind. Die Modelldiskriminierung entsprechend der experimentellen Werte bleibt deswegen problematisch.

Bei der Untersuchung von speziellen reaktionstechnischen Problemstellungen ist es oft weder erforderlich und meist auch gar nicht möglich, den wahren Mechanismus der Reaktion vollständig aufzuklären. Es ist oft ausreichend, eine mathematische Beschreibung der Reaktion zu erlangen, die auf die vorliegenden, konkreten Reaktionsbedingungen zugeschnitten ist. Besonders bei Vielstoffgemischen ist die Erfassung des Reaktionsmechanismus im Detail und die Ableitung theoretisch begründeter Zeitgesetze nicht ohne weiteres möglich. Vielstoffgemische sind durch den zeitgleichen Ablauf von mehreren Parallel-, Folge- und Gleichgewichtsreaktionen charakterisiert. Die Zahl der möglichen Reaktionen steigt mit der Anzahl der im Gemisch enthaltenen, unter den gegebenen Bedingungen reaktiven Komponenten. Aussagen über Sorptionsvorgänge werden daher noch dadurch erschwert, weil auch „nichtreaktive“ Komponenten betrachtet werden müssen. Der Schwierigkeitsgrad der Erarbeitung des kinetischen Modells steigt nicht zuletzt durch die zunehmende Zahl der zu bestimmenden Konstanten auf der einen Seite, andererseits können Zusammenhänge bedingt durch unzureichende Meßgenauigkeiten oft nicht exakt erfaßt werden. Die Experimente zur Untersuchung aller ablaufenden Teilreaktionen sind trotz des gegenwärtig hohen Standes der Technik apparativ und zeitlich aufwendig.

5.1 Aufstellung der Modellgleichungen

Aus der Anwendung in der Praxis werden an zu erarbeitende Modelle folgende Anforderungen gestellt:

- Das Modell soll immer nur so weit ins Detail gehen, wie es beim gegenwärtigen Stand der Technik möglich ist und es der speziellen Zielstellung entspricht.
- Es muß darauf orientiert werden, daß das Modell dabei möglichst wenige Parameter beinhaltet, so daß diese auch zuverlässig aus den experimentellen Daten bestimmt werden können.
- Der Einfluß der Einzelparameter auf das Ergebnis der Modellierung muß abschätzbar sein. Sind Parameter limitierend, so sollte deren Einfluß durch zusätzliche Experimente gesondert untersucht werden.
- Der mathematische Aufwand zur Lösung des aufgestellten Modells sollte auch beim heutigen Entwicklungsstand der Rechentechnik möglichst gering sein.

Als stöchiometrische Grundlage für die Beschreibung der selektiven Hydrierung des 1.3-Butadiens in einer technischen C_4-Rohfraktion dienten folgende Gleichungen:

Reaktion 1: $BD + H_2 \rightarrow B1$ (44)

Reaktion 2: $BD + H_2 \rightarrow B2$ (45)

Reaktion 3: $B1 \leftrightarrow B2$ (46)

Reaktion 4: $B1 + H_2 \rightarrow B$ (47)

Reaktion 5: $2BD \rightarrow O$ (48)

Reaktion 1 ist hier die gewünschte Hauptreaktion. Die 2-Butene, trans-2-Buten und cis-2-Buten, werden zur Vereinfachung des Reaktionssystems zusammengefaßt. Die Bildung von Oligomeren wird durch Reaktion 5 beschrieben. Es wird davon ausgegangen, daß ein bereits adsorbiertes 1.3-Butadienmolekül mit einem nicht sorbierten Butadienmolekül zu einem Molekül eines Oligomers umgesetzt wird (siehe Abschnitt 3.4 und [49, 50]). Die bei der Oligomerenbildung mögliche Anlagerung von Wasserstoff wird in der Gleichung (48) vernachlässigt.

Da der eingesetzte Differentialkreislaufreaktor (Minimalraumreaktor) als ideal durchmischter Rührkesselreaktor aufgefaßt wird, gilt die Stoffbilanz:

$$\dot{n}_j = \dot{n}_j^0 + \sum_i \nu_{ij} * r_i * m_{Kat} \tag{49}$$

Dabei sind j die Zahl der Komponenten und i die Zahl der Reaktionen. Für das angegebene Reaktionssystem gilt somit:

$$\dot{n}_{BD} = \dot{n}_{BD}^0 - \left(r_1 + r_2 + 2 * r_5\right) * m_{Kat} \tag{50}$$

$$\dot{n}_{B1} = \dot{n}_{B1}^0 + \left(r_1 - r_3 - r_4\right) * m_{Kat} \tag{51}$$

$$\dot{n}_{B2} = \dot{n}_{B2}^0 + \left(r_2 + r_3\right) * m_{Kat} \tag{52}$$

$$\dot{n}_B = \dot{n}_B^0 + r_4 * m_{Kat} \tag{53}$$

$$\dot{n}_{H2} = \dot{n}_{H2}^0 - \left(r_1 + r_2 + r_4\right) * m_{Kat} \tag{54}$$

$$\dot{n}_O = \dot{n}_O^0 + r_5 * m_{Kat} \tag{55}$$

Für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten r_i lassen sich entsprechend der Aufgabenstellung unterschiedliche Ansätze formulieren. Für Abschätzungen des Reaktionsverlaufes genügen oft einfache Potenzproduktansätze, da die Reaktionswege nicht eindeutig quantifiziert werden können. Für die vorliegenden Reaktionen lauten sie folgendermaßen:

$$r_1 = k_1 * x_{BD} * x_{H2} * P^2 \tag{56}$$

$$r_2 = k_2 * x_{BD} * x_{H2} * P^2 \tag{57}$$

$$r_3 = k_3 * P * (x_{B1} - x_{B2}) \tag{58}$$

$$r_4 = k_4 * x_{B1} * x_{H2} * P^2 \tag{59}$$

$$r_5 = k_5 * x_{BD}^2 * P^2 \tag{60}$$

Für Reaktion 3 wird zur Vereinfachung des Modells vorausgesetzt, daß die Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion gleich groß sind. Diese

Annahme gilt nur im stationären Fall, das heißt, wenn der 1.3-Butadiengehalt groß genug ist und keine Isomerisierung auftritt (vgl. Abschnitt 3.4).
Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die sogenannte Geschwindigkeitskonstante k_i dargestellt. Diese wird durch die ARRHENIUS-Beziehung ausgedrückt:

$$k_i = k_{i\infty} * \exp\left(-\frac{E_A}{R*T}\right) \tag{61}$$

Für detailliertere Beschreibung des Reaktionssystems durch kinetische Gleichungen werden, wie schon im Abschnitt 3.5 behandelt, Ansätze von LANGMUIR-HINSHELWOOD-Typ verwendet.
Unter den Annahmen:

- Für die Adsorption der Kohlenwasserstoffe und des Wasserstoffes stehen unterschiedliche aktive Zentren zur Verfügung (Zweizentrenmechanismus).
- Für die Gleichgewichtsreaktion (Reaktion 3) gilt: $k_{hin} = k_{rück}$.
- Für Reaktion 5 gilt, daß ein Butadienmolekül direkt aus der Flüssigphase mit einem adsorbierten Butadienmolekül reagiert.

können die Gleichungen für die Reaktionen 1 bis 5 entsprechend der Vorgehensweise in [11] in folgender Form geschrieben werden:

$$r_1 = k_1 * \frac{K_{BD} * x_{BD} * P}{1 + K_{BD} * x_{BD} * P + K_{B1} * x_{B1} * P} * \frac{K_{H2} * x_{H2} * P}{1 + K_{H2} * x_{H2} * P} \tag{62}$$

$$r_2 = k_2 * \frac{K_{BD} * x_{BD} * P}{1 + K_{BD} * x_{BD} * P + K_{B2} * x_{B2} * P} * \frac{K_{H2} * x_{H2} * P}{1 + K_{H2} * x_{H2} * P} \tag{63}$$

$$r_3 = k_3 * P * \left(\frac{K_{B1} * x_{B1} - K_{B2} * x_{B2}}{1 + K_{B1} * x_{B1} * P + K_{B2} x_{B2} * P}\right) \tag{64}$$

$$r_4 = k_4 * \frac{K_{B1} * x_{B1} * P}{1 + K_{B1} * x_{B1} * P + K_B * x_B * P} * \frac{K_{H2} * x_{H2} * P}{1 + K_{H2} * x_{H2} * P} \tag{65}$$

$$r_5 = k_5 * \frac{K_{BD} * x_{BD}^2 * P^2}{1 + K_{BD} * x_{BD} * P + K_O * x_O * P} \tag{66}$$

Die Gleichungen (62) bis (66) enthalten mehr Konstanten als die oben angegebenen Potenzproduktansätze (Gleichungen (56) bis (60)). Neben den Geschwindigkeitskonstanten k_1 bis k_5 müssen auch die Konstanten, die das Sorptionsgleichgewicht der Reaktionspartner beschreiben, bestimmt werden.

Die Adsorptionsgleichgewichtskonstante K_j ist der Quotient aus Geschwindigkeitskonstanten des Adsorptions- und des Desorptionsschrittes für jeden an der Reaktion beteiligten Stoff. Überlagert sind außerdem nicht quantifizierbare Einflußgrößen, so daß diese Konstanten nicht aus Adsorptionsmessungen bestimmt werden können. Es gilt:

$$K_j = \frac{k_{ad}}{k_{des}} \tag{67}$$

Die Temperaturabhängigkeit der K_j kann im allgemeinen wie folgt dargestellt werden:

$$K_j = K_{j\infty} * \exp\left(\frac{H}{R*T}\right) \tag{68}$$

Im Gegensatz zu kinetischen Konstanten nimmt der Wert der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten mit der Temperatur ab.

Für die Berechnung der Modellparameter werden für das vorliegende Reaktionssystem die Ansätze für die Reaktionsgeschwindigkeiten nach den Gleichungen (56) bis (60) verwendet.

5.2 Berechnung der Modellparameter

Die Bestimmung der Parameter des selektierten Modells erfolgt auf der Grundlage der experimentellen Daten, die im Rahmen der ersten Versuchsserie gewonnen wurden, die zur Bestimmung des Parameterfeldes für die weiteren Untersuchungen dienten. Die Untersuchungen beschränkten sich auf den Standardkatalysator. Es wurden

unterschiedliche Katalysatorbelastungen bei verschiedenen Drücken in einem Temperaturbereich von 30 bis 60 °C untersucht. Als Feed dienten eine technische C_4-Rohfraktion und methanisierter Wasserstoff. Dabei wurde das molare Verhältnis von Wasserstoff zu 1.3-Butadien zwischen 1:1 und 2:1 variiert. Untersuchungen mit einem C_4-Kohlenwasserstoffgemisch anderer Zusammensetzung konnten, bedingt durch die technischen Gegebenheiten, nicht durchgeführt werden. Dadurch war die Zahl der für die Modellierung zur Verfügung stehenden Wertepaare eingeschränkt. Je größer die Zahl der experimentellen Daten ist, um so sicherer wird das Ergebnis der kinetischen Modellierung.

Die Modellparameter wurden mittels der Programme NLEQ2 und NLSCON, die vom KONRAD-ZUSE-ZENTRUM für Informationstechnik Berlin (ZIB) entwickelt wurden, berechnet. Dabei dient das Programm NLEQ2 der Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems nach dem NEWTON-Verfahren. NLSCON bildet die Fehlerquadratsumme und hilft so bei der Suche nach deren Minimum. [92 - 94]
Die Ermittlung der Parameter erfolgte nach dem in Abb. 20 gezeigten Ablaufplan.
Die Startwerte für die k_i wurden unter Verwendung der Ergebnisse aus [61] bestimmt.
Das zu lösende nichtlineare Gleichungssystem besteht aus Gleichungen in der Form:

$$0 = \dot{n}_j^0 - \dot{n}_j + \sum_i \nu_{ij} * r_i * m_{Kat} \tag{69}$$

Die auf der Grundlage der vorgegebenen k_i erhaltenen Werte für die Ausgangs-molenströme dienen zur Bestimmung des Minimums der Fehlerquadratsumme.
Die Fehlerquadratsumme wird mittels folgender Formel bestimmt:

$$FQS = \sum_j \left(\dot{n}_{gemessen} - \dot{n}_{berechnet} \right)_j^2 \tag{70}$$

Erreicht der Wert der Fehlerquadratsumme FQS ein Minimum, wird der Algorithmus beendet und die berechneten Werte für die Geschwindigkeitskonstanten k_i liegen vor.

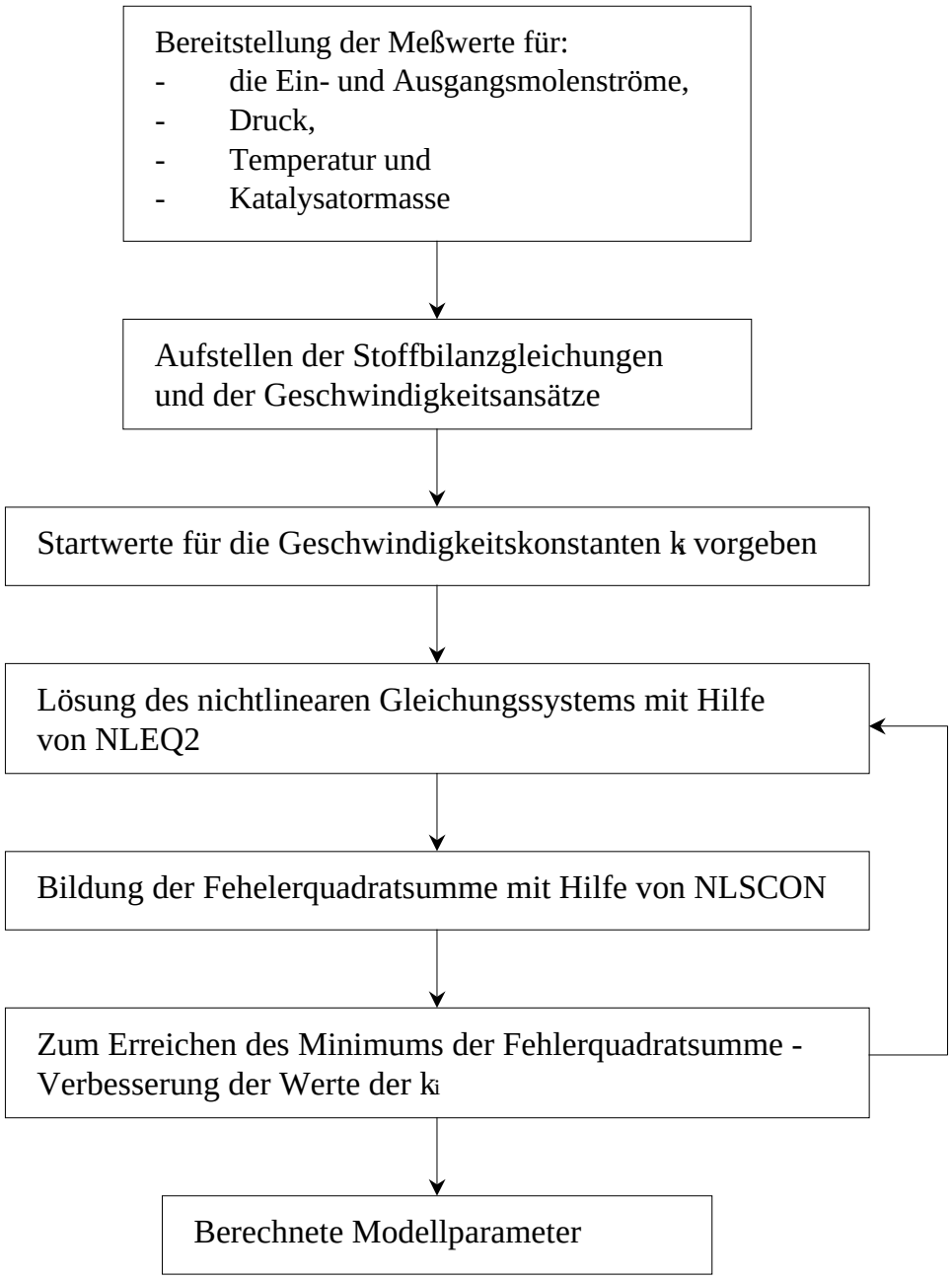


Abb. 20: Ablaufplan für die Bestimmung der Modellparameter

Die notwendige Bedingung für das Minimum der Fehlerquadratsumme ist, daß der Ableitungsvektor nach allen Parametern Null wird [95]:

$$\frac{\partial FQS}{\partial Parameter} = 0 \qquad (71)$$

Die hinreichende Bedingung ist der Wert der Determinante der zweiten Ableitungen der Fehlerquadratsumme nach den Parametern. Ihr Wert muß größer als Null sein. Bei einem Wert gleich Null liegt ein Sattelpunkt vor [95].

$$\left| \frac{\partial^2 FQS}{\partial Parameter^2} \right| > 0 \tag{72}$$

Die aus den experimentellen Daten der Untersuchungen für den Standardkatalysator berechneten Werte für die k_i sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. Der für die Reaktion 3 erhaltene Wert für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zeigt, daß die Reaktion unter den gegebenen Bedingungen kaum von Bedeutung ist.

	k_i	Abweichung
Reaktion 1	1,41∗E-2	± 3,02∗E-6
Reaktion 2	1,30∗E-2	± 8,10∗E-8
Reaktion 3	6,97∗E-9	± 1,89∗E-8
Reaktion 4	1,47∗E-2	± 1,83∗E-6
Reaktion 5	6,40∗E-3	± 1,43∗E-8

Tabelle 6: Bestimmte Modellparameter bei 40 °C (k_1, k_2, k_4, k_5 in [mol/g_{Kat}*h*bar²], k_3 in [mol/g_{Kat}*h*bar])

Mit den ermittelten Werten der Geschwindigkeitskonstanten können nun die Reaktionsgeschwindigkeiten $r_{i,ber}$ für die Reaktionen 1 bis 5 (Gleichungen (44) bis (48)) nach den Gleichungen (56) bis (60) berechnet und mit den experimentell bestimmten verglichen werden.
Die Werte der aus dem Experiment zugänglichen Reaktionsgeschwindigkeiten erhält man durch Umstellen der Stoffbilanzgleichung nach r_j. Es gilt:

$$r_{j,\exp} = -\nu_j * \frac{\dot{n}_j^0 - \dot{n}_j}{m_{Kat}} \tag{73}$$

Die Verknüpfung der aus dem Modell berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten $r_{i,ber}$ und $r_{j,ber}$ wird, entsprechend der stöchiometrischen Gleichungen, durch folgende Zusammenhänge möglich:

$$r_{BD,ber} = -(r_{1,ber} + r_{2,ber} + 2 * r_{5,ber}) \quad (74)$$

$$r_{B1,ber} = r_{1,ber} - r_{3,ber} - r_{4,ber} \quad (75)$$

$$r_{B2,ber} = r_{2,ber} + r_{3,ber} \quad (76)$$

$$r_{B,ber} = r_{4,ber} \quad (77)$$

$$r_{H2,ber} = -(r_{1,ber} + r_{2,ber} + r_{4,ber}) \quad (78)$$

$$r_{O,ber} = r_{5,ber} \quad (79)$$

Abb. 21 zeigt den Vergleich der experimentell bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten mit den mit Hilfe des erarbeiteten Modells berechneten.

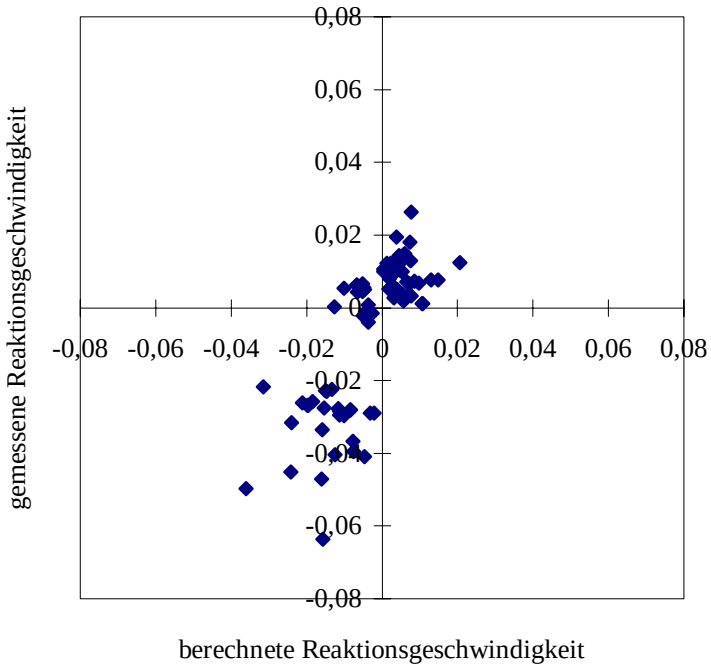


Abb. 21: Gegenüberstellung der Reaktionsgeschwindigkeiten in mol/(g∗h) aus dem Experiment mit den mit Hilfe des Modells berechneten Werten

In der Darstellung sind neben den Reaktionsgeschwindigkeiten für die Bildung von 1-Buten, der 2-Butene, des n-Butans und der Oligomere auch die für die Umwandlung von 1.3-Butadien und Wasserstoff berücksichtigt. Dabei ist festzustellen, daß 73 % der ermittelten Wertepaare in einem Toleranzbereich von $\pm 10^{-2}$ liegen. Eine wesentliche Ursache für die unzulängliche Güte des erstellten kinetischen Modells ist, daß nicht wie im Abschnitt 4.1 bei der Formulierung der Grundsätze für die Durchführung kinetischer Experimente gefordert, alle Parameter in einem ausreichend weiten Bereich variiert werden konnten. Die Änderung der Zusammensetzung der C_4-Fraktion bzw. der Einsatz von C_4-Kohlenwasserstoffgemischen mit anderer Zusammensetzung war auf Grund der technischen Gegebenheiten nicht möglich. Die Parameter Druck, Temperatur und Katalysatorbelastung wurden in ausreichend großen Bereichen verändert.

Wie zu erwarten war, gestaltet sich die Modellselektion schwierig, wenn wie hier nur wenig geeignete Werte zur Verfügung stehen. Das aufgestellte Modell kann dann nicht alle Zusammenhänge hinreichend genau erfassen und widerspiegeln. Es kann aber als Grundlage für weiterführende kinetische Untersuchungen und Modellbetrachtungen genutzt werden.

Die erhaltenen Ergebnisse weisen darauf hin, daß bei einem Modell vom LANGMUIR-HINSHELWOOD-Typ, entsprechend der Gleichungen (62) bis (66), mit einer relativ großen Zahl von zu bestimmenden Konstanten auch eine große Anzahl von experimentellen Ergebnissen notwendig ist, um die physikalischen und chemischen Zusammenhänge richtig darzustellen. Die Anwendung eines Modells dieses Typs wird erst sinnvoll, wenn sehr umfangreiches Datenmaterial vorliegt, das zur Beschreibung der Reaktionskinetik geeignet ist.

6. Diskussion und Bewertung der erhaltenen Ergebnisse

Im Rahmen der durchgeführten Arbeit wurde eine Differentialkreislaufreaktoranlage aufgebaut und in Betrieb genommen, die sowohl zur Charakterisierung von Katalysatoren als auch zur Ermittlung der Kinetik der C_4-Selektivhydrierung geeignet ist. Als Versuchsreaktor kommt dabei ein Minimalraumreaktor zum Einsatz, der bisher nur für die Untersuchung von heterogen-gaskatalytischen Reaktionen verwendet wurde. In umfangreichen Tests wurde zunächst die Eignung der Versuchsanlage für die Untersuchung von heterogen-katalytischen Dreiphasenprozessen am Beispiel der selektiven Hydrierung von butadienreichen C_4-Kohlenwasserstoffgemischen überprüft.
Dabei galt besonderes Augenmerk der Untersuchung der Einstellung der Phasenverhältnisse im Minimalraumreaktor. Die Bedingungen für das Vorliegen stabiler Dreiphasenverhältnisse wurden experimentell bestimmt und mit theoretischen Berechnungen nach dem Modell von CHAO-SEADER [24, 76, 77] verglichen. Der Vergleich liefert eine erstaunlich gute Übereinstimmung der Ergebnisse aus Experiment und Modellrechnung (Abschnitt 4.4.1).
Weiterhin durchgeführte Versuchsserien galten der Überprüfung der Gradientenfreiheit des Versuchsreaktors. Im Ergebnis dieser Untersuchungen wurde festgestellt, daß keine Temperaturgradienten auftreten, wenn das Reaktionssystem auf der Siedelinie arbeitet und somit stabile Dreiphasenverhältnisse vorliegen (Abschnitt 4.4.2). Die Überprüfung des Einflusses der Drehzahlabhängigkeit des Antriebsaggregates ergab, daß das katalytische Ergebnis bei $\geq 1000\ min^{-1}$ unabhängig von der gewählten Drehzahl ist (Abschnitt 4.4.2; Abb. 10).
Im Ergebnis der durchgeführten Versuchsreihen zur Testung der Versuchsanlage wird geschlußfolgert, daß diese prinzipiell für die Untersuchung von Selektivhydrier-reaktionen von C_4-Kohlenwasserstoffgemischen unter Dreiphasenverhältnissen geeignet ist. Die Versuchsanlage kann prinzipiell auch zur Untersuchung der selektiven Hydrierung von C_3-Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden. Voraussetzung dafür sind jedoch Anpassungen an einigen Meß-, Steuer- und Regelgeräten.
Zur Definition des realisierbaren Versuchsfeldes wurden beim Einsatz des Standard-katalysators (LEUNA-Catalyst 7752) die Variationsmöglichkeiten der einzelnen Versuchsparameter analysiert und die Variationsbereiche für die weiteren

experimentellen Untersuchungen bestimmt (Abschnitt 4.4.3). Dazu wurden in den, im Verlaufe der vorangegangenen Versuche, festgelegten Temperatur- und Druckbereichen außerdem die Variation der Katalysatorbelastung und der Einfluß des molaren Verhältnisses von Hydriergas zu 1.3-Butadien untersucht. Auf Grund der technischen Gegebenheiten mußte die Variation der Katalysatorbelastung durch den Einsatz unterschiedlicher Katalysatormengen realisiert werden. Um eine vollständige Befüllung des Katalysatorkorbes zu erreichen, wurde dem Katalysator als Füllmaterial α-Al_2O_3-Träger zugemischt (vgl. Abschnitt 4.4.3). Dabei ist auf eine gleichmäßige Verteilung von Katalysator und Füllmaterial zu achten. Im Verlauf dieser Versuchsreihe wurde besonders deutlich, daß der Ein- und Ausbau der unterschiedlichen Katalysatormengen in den Versuchsreaktor arbeitsintensiv und sehr zeitaufwendig ist. Um den Katalysatorkorb von der Welle zu lösen, muß der untere Verdränger demontiert werden. Das setzt jedoch eine Entspannung und eine vollständige Entleerung von Reaktor und Abscheider voraus (Abschnitt 4.4.3).

Die Versuchsergebnisse, die bei Verwendung eines α-Al_2O_3-Trägers erhalten wurden, liefern einen Beitrag zur Klärung des Einflusses des Stofftransportes zwischen und innerhalb der Phasen und zeigen (vgl. Abschnitt 4.4.3; Abb. 11 und Abb. 12), daß der verwendete α-Al_2O_3-Träger unter Reaktionsbedingungen nicht inert ist. Diese Beobachtung steht im Einklang mit Ergebnissen aus der Literatur [78 - 81]. Die Hydrieraktivität des α-Al_2O_3-Trägers ist wahrscheinlich auf Verunreinigungen im Trägermaterial zurückzuführen.

Die Ergebnisse dieser Versuchsserie verdeutlichen, daß die Geschwindigkeit der Versorgung der Katalysatoroberfläche mit Wasserstoff von entscheidender Bedeutung für den Verlauf der Reaktion ist. Der Stofftransport wird entscheidend beeinflußt von der Länge und der Art der Transportwege. Wegen der homogen über den Katalysatorquerschnitt verteilten Aktivkomponente (Palladium) sind die Wege für den Stofftransport innerhalb des makroporösen Katalysators lang. Mit steigender Reaktionstemperatur werden sowohl die Reaktion als auch der Stofftransport beschleunigt. Die Beschleunigung erfolgt jedoch nicht in gleichem Maße. Für den Stofftransport ist nach dem Gesetz von FICK ist mit einem linearen Anstieg zu rechnen. Die Reaktionsgeschwindigkeit zeigt einen exponentiellen Verlauf (vgl. auch die

Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nach Gleichung (61)), das heißt, sie steigt im Vergleich zur Geschwindigkeit des Stofftransportes schneller an. Der Wasserstoffverbrauch durch Reaktion steigt. Auf der Grundlage des Postulates, daß die Bildung der Oligomere aus einem adsorbierten Butadienmolekül und einem Butadienmolekül aus der Flüssigphase erfolgt, ergibt sich, daß bei einem Wasserstoffmangel in der flüssigen Phase, bedingt durch langsamen Transport des Wasserstoffes zum Reaktionsort und/oder Abnahme des Wasserstoffgehaltes durch Reaktion, die Oligomerenbildung durch den sehr hohen Gehalt an 1.3-Butadien in der technischen C_4-Rohfraktion begünstigt wird. Die Selektivität bezüglich der Butenbildung fällt mit steigender Temperatur (Abschnitt 4.4.3; Abb. 11 und Abb. 12).
Für die Bestimmung der Selektivität bezogen auf die Butenbildung stehen prinzipiell die Gleichungen (42) und (43) zur Verfügung. Gleichung (42) gilt für die Bestimmung über die Butanbildung. Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Gleichung ist jedoch, daß die Bildung von Oligomeren vernachlässigt werden kann. Mit Gleichung (43) erfolgt die Bestimmung der Selektivität über die Bilanz der Butene. Die so ermittelte Selektivität ist unabhängig von einer möglichen Nebenproduktbildung. Aus der Differenz der Werte, die nach den Gleichungen (42) und (43) für die Selektivität ermittelt werden, wird die Oligomerenbildung bestimmt. Da keine Methode für die analytische Erfassung der Oligomere vorhanden war, wurde die Bildung dieser unerwünschten Nebenprodukte mit Hilfe der angegeben Gleichungen bestimmt. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen werden so qualitativ bestätigt.

Im Ergebnis der Versuchsserien zur Erprobung der errichteten Versuchsanlage und der Untersuchungen am Standardkatalysator wurde für die nachfolgenden Untersuchungen der C_4-Selektivhydrierung im Dreiphasensystem folgendes Versuchsparameterfeld festgelegt:

- Temperatur: 30 bis 60 °C
- Druck: 8 bis 12 bar Überdruck
- molares Verhältnis Wasserstoff zu 1.3-Butadien: 1:1 und 1,3:1
- Katalysatorbelastung: 2,7 kg $\ast$ l^{-1}*h^{-1}
- Katalysatormenge: max. 22 ml
- Drehzahl des Antriebsaggregates: $\geq$ 1000 min^{-1}

Der Vergleich der Ergebnisse der selektiven Hydrierung des 1.3-Butadiens in einer technischen C_4-Fraktion an unterschiedlichen Katalysatoren zeigt die Bedeutung verschiedener Einflußgrößen auf das untersuchte Reaktionssystem. Die experimentellen Ergebnisse der ersten Versuchsreihen werden durch die Untersuchungen an verschiedenen Versuchskatalysatoren bestätigt.

Für die Experimente zur Überprüfung des Einflusses der Eindringtiefe der Aktivkomponente (Abschnitt 4.5.1.1; Abb. 13 und Abb. 14) kann gezeigt werden, daß bei einer homogenen Verteilung des Palladiums über den Katalysatorquerschnitt (Probe 1) die Bildung von Oligomeren stärker ausgeprägt ist, als bei einer peripheren Verteilung (Probe 2). Der Übergang von einer homogenen zu einer peripheren Verteilung geht mit der Verkürzung der Transportwege der Reaktionspartner innerhalb des Katalysators einher. Somit können alle Reaktanten, insbesondere der Wasserstoff, die aktive Katalysatoroberfläche schneller erreichen.
Der Vergleich der Originalproben und der Splittproben der Versuchskatalysatoren mit homogen und peripher über den Katalysatorquerschnitt verteiltem Palladium, zeigt das Auftreten der inneren Diffusion nicht nur bei einer homogenen Verteilung (Probe 1). Auch bei dem Versuchskatalysator mit peripher verteilter Aktivkomponente (Probe 2) tritt eine Beeinflussung des Hydrierergebnisses durch innere Diffusion auf. Bei den Versuchen mit dem Splittproben kann in beiden Fällen eine Erhöhung des Umsatzes an 1.3-Butadien und ein Anstieg der Selektivität verzeichnet werden. Die Oligomerenbildung ist, bedingt durch die kürzeren Transportwege, im oberen Temperaturbereich (> 50 °C) geringer als bei Einsatz der Katalysatoren im Originalkorn.
Die hier erhaltenen Ergebnisse werden durch Untersuchungen an Katalysatoren mit kleineren äußeren Abmessungen (Abschnitt 4.5.1.1; Proben 3 bis 5; Abb. 15) untermauert. Die Verkleinerung der Katalysatorformlinge geht mit einer Vergrößerung der äußeren, frei zugänglichen Oberfläche und gleichzeitiger Verkürzung der Transportwege innerhalb des Katalysators einher. Der Umsatz wird zwar erhöht, aber die erreichten Selektivitäten zeigen eine Beeinflussung des Reaktionssystems durch Stofftransportprozesse.

Die Untersuchung zum Einfluß der Textur von Katalysatoren auf der Basis von verschiedenen γ-Al_2O_3-Trägern (Abschnitt 4.5.1.2; Proben 6 bis 9; Abb. 16) zeigte eindrucksvoll, daß mit allen eingesetzten Versuchskatalysatoren sehr hohe Umsätze und Selektivitäten zu erzielen sind. Die Experimente mit den Proben 6 bis 9, die durch eine periphere Aktivkomponentenverteilung über den Katalysatorquerschnitt gekennzeichnet sind, verdeutlichen wiederum die Bedeutung der Wasserstoffversorgung der aktiven Katalysatoroberfläche. Im Vergleich zum Standardkatalysator, der auf einem makroporösen Träger basiert, wird der Stofftransport in den Mikroporen der Versuchskatalysatoren stärker gehemmt. Diese Hemmung nimmt mit steigender Reaktionstemperatur noch zu, da mit gleichzeitig steigender Reaktionsgeschwindigkeit der Verbrauch an Hydriergas zunimmt. Die freie Bewegung der Moleküle in den Mikroporen ist gegenüber der Beweglichkeit in den Makroporen eingeschränkt.

Die mit den Proben 1 bis 9 erzielten Ergebnisse weisen darauf hin, daß unabhängig vom eingesetzten Trägermaterial eine weitere Verringerung der Eindringtiefe des Palladiums zu einer Einschränkung der Bildung von Oligomeren führt. Dadurch wird die Selektivität auch bei der Verwendung von Trägermaterialien mit einem sehr hohen Anteil an Poren mit Radien < 10 nm verbessert, da die Transportwege von der äußeren Oberfläche zu den aktiven Oberflächenzentren bei geringerer Eindringtiefe verkürzt werden.

Die Untersuchungen an den Proben 10 bis 16 dienten zur Überprüfung des Einflusses der Palladiumkonzentration auf das katalytische Ergebnis (Abschnitt 4.5.2).

Sehr gute Umsätze wurden dabei auch mit Versuchskatalysatoren (Proben 10 bis 14; Abb. 17) erzielt, deren Pd-Gehalt kleiner als der des Standardkatalysators (< 0,6 % Pd) ist. Der Abfall der Werte für die Selektivitäten bei Temperaturen > 50 °C und damit verbunden die Zunahme der Oligomerenbildung ist wiederum durch einen unzureichenden Wasserstofftransport innerhalb des Katalysator zu erklären. Nur der Katalysator mit der geringsten Palladiumeindringtiefe (Probe 12; 0,074 mm)) weist auch im oberen Temperaturbereich eine hohe Selektivität auf. Obwohl alle hier untersuchten Katalysatoren durch eine periphere Verteilung der Aktivkomponente über den Querschnitt des Katalysators gekennzeichnet sind, ist die erreichte Eindringtiefe des Pd wahrscheinlich noch zu hoch, um eine Beeinflussung der gewünschten Reaktion durch Porendiffusionshemmung auszuschließen.

Standzeitaussagen für die Katalysatoren mit einem Pd-Gehalt < 0,6 Ma% sind anhand der durchgeführten Kurzzeit-Tests nicht möglich.

Keine Verbesserung des Butadienumsatzes und der Selektivität bezüglich der Butenbildung ist beim Einsatz von Katalysatoren (Abschnitt 4.5.2; Abb. 18) mit einer Palladiumkonzentration, die größer als die des Standardkatalysators ist, zu verzeichnen. Bei der Untersuchung des Katalysators mit einem Pd-Gehalt von 1,0 Ma% (Probe 16) wurde gegenüber den anderen Versuchskatalysatoren eine verstärkte Butanbildung im Bereich T < 40°C festgestellt.

Im Bereich niedriger Temperaturen ist das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit zur Geschwindigkeit des Wasserstofftransportes offenbar gut und es werden hohe Selektivitäten erreicht. Die Untersuchungsergebnisse von Probe 16 lassen die Schlußfolgerung zu, daß die gebildeten 1-Butenmoleküle nicht schnell genug vom Reaktionsort zur äußeren Katalysatoroberfläche abtransportiert werden und ihre Konzentration in den Poren ansteigt. Eine Durchhydrierung zum n-Butan wird so begünstigt, wenn ausreichend Wasserstoff an der aktiven Oberfläche adsorbiert ist. Bei Temperaturen > 50 °C ist die Wasserstoffversorgung hingegen nicht mehr ausreichend, da der Bedarf an Hydriergas durch eine Beschleunigung der Reaktion steigt. Die Bildung von Oligomeren bringt einen Abfall der Selektivität mit sich.

Zur Überprüfung des Einflusses der Palladiumdispersität wurden neben Versuchskatalysatoren mit peripher verteilter Aktivkomponente (Probe 18 und 19) auch ein Katalysator mit homogen über den Katalysatorquerschnitt verteilter Aktiv-komponente (Probe 17) herangezogen (Abschnitt 4.5.3).

Die mit Probe 17 erzielten Ergebnisse sind qualitativ mit den Ergebnissen von Probe 4 vergleichbar (Abb. 19). Die Umsätze, die für die Proben 18 und 19 erreicht wurden, sind etwa gleich groß. Der Katalysator mit der höheren Dispersität (Probe 19) zeigt jedoch eine bessere Selektivität. Eine höhere Dispersität bedeutet, bezogen auf die Gesamtheit der Palladiumatome, eine größere Anzahl von Pd-Atomen, die auf der Oberfläche frei zugänglich sind. Die Pd-Kristallite sind kleiner und die aktive Oberfläche dementsprechend größer und erlauben somit möglicherweise auch die Adsorption des Wasserstoffes an Stellen, die bei niedrigerer Dispersität durch Kohlenwasserstoffmoleküle geometrisch verdeckt sind. Es wird mehr Wasserstoff adsorbiert und die gewünschte Hydrierung läuft bevorzugt gegenüber der

Oligomerenbildung ab. Die erreichte Selektivität ist bei Probe 19 im gesamten untersuchten Temperaturbereich höher, als die von Probe 18.
Das Auftreten der Butenisomerisierung (vgl. Abschnitt 3.4) wurde nicht beobachtet. Bei den durchgeführten Experimenten lag der Restgehalt an 1.3-Butadien zwischen 4 und 6 Ma%. Damit wurde gezeigt, daß unter Selektivhydrierbedingungen bei diesen 1.3-Butadienrestgehalten die Bildung des 1-Butens gegenüber den thermodynamisch stabilen 2-Butenen begünstigt wird. Die experimentellen Ergebnisse werden auch durch die Modellierung widergespiegelt.

Die unter Verwendung des Minimalraumreaktors gewonnenen experimentellen Daten zeigen im Temperaturbereich > 50 °C bei allen Katalysatoren eine vermehrte Bildung von unerwünschten Nebenprodukten, den Oligomeren, obwohl die Versuchs-katalysatoren durch sehr unterschiedliche Eigenschaften charakterisiert sind. Dieser Befund muß neben dem hohen 1.3-Butadiengehalt im Eduktstrom auch mit der Wirkungsweise des verwendeten Versuchsreaktors erklärt werden.
In einem herkömmlichen Rieselreaktor bildet sich infolge der wirkenden Schwerkraft ein Flüssigkeitsfilm um die Katalysatorformlinge aus, der als Fallfilm bezeichnet wird. Beim Einsatz des Minimalraumreaktors bildet sich dieser Flüssigkeitsfilm durch die Wirkung von Zentrifugalkräften bei der Rotation des Katalysatorkorbes aus. Die sich ausbildenden Flüssigkeitsfilme um die Katalysatorformlinge unterscheiden sich bezüglich ihrer Dicke. Bei rotierendem Katalysatorkorb ist der Flüssigkeitsfilm und damit auch die laminare Grenzschicht dünner.
Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt für den Vergleich des Rieselreaktors mit dem Minimalraumreaktor ergibt sich aus der Bewertung des Holdup. Als interner Holdup wird die Flüssigkeit aufgefaßt, die sich im Inneren des porösen Katalysators befindet. Unter der Annahme, daß alle zugänglichen Katalysatorporen vollständig mit Flüssigkeit gefüllt sind, ist der interne Holdup bei beiden Reaktortypen gleich groß. Als externen Holdup versteht man dagegen den Anteil der Flüssigkeit, der sich außerhalb der Katalysatorpellets in den Hohlräumen der Katalysatorschüttung befindet. Der externe Holdup ist die Summe aus statischem und dem dynamischen Holdup. Der statische Holdup gibt den Anteil der flüssigen Phase an, der in Zwickeln und Totzonen zwischen einzelnen Katalysatorformlingen sowie an der Oberfläche haften bleibt. Der wirklich

frei fließende Flüssigkeitsanteil wird als dynamischer Holdup bezeichnet. Wegen der angreifenden Zentrifugalkräfte bei der Rotation des Katalysatorkorbes wird die Ausbildung von Totzonen bzw. Flüssigkeitszwickeln im Minimalraumreaktor weitestgehend unterdrückt. Deshalb ist die frei zugängliche Oberfläche bei der Verwendung des Minimalraumreaktors größer.

Trotzdem wurde eine Einschränkung der Hydrierreaktion durch den Wasserstofftransport beobachtet. Die Behinderung durch Stofftransporteffekte an der Grenzfläche Gas-Flüssigkeit oder im Flüssigkeitsfilm vor der Katalysatoroberfläche ist gering. Ein signifikanter Einfluß auf den Gesamtprozeß des Stofftransportes ist daraus nicht zu erwarten. Durch den Einsatz von Katalysatoren mit peripher über den Katalysatorquerschnitt verteilter Aktivkomponente können die notwendigen Transportwege zu den aktiven Zentren innerhalb des Katalysatorformlings verkürzt und damit die Wasserstoffversorgung in den Katalysatorporen verbessert werden. Die Selektivität bezüglich der Butenbildung steigt und ist im Einklang mit dem postulierten Mechanismus der Oligomerenbildung.

Ein weiterer in diesem Zusammenhang wesentlicher Faktor ist auch die Löslichkeit des Wasserstoffes im flüssigen C_4-Kohlenwasserstoffgemisch. Mit steigender Reaktionstemperatur sinkt die Löslichkeit des Wasserstoffes in der Flüssigkeit. Dieser Erscheinung steht der erhöhte Verbrauch an Hydriergas bei steigender Temperatur durch eine ansteigende Reaktionstemperatur gegenüber. Die Wasserstoffversorgung der aktiven Oberfläche wird also neben dem Stofftransport auch von der Löslichkeit des Hydriergases in der flüssigen Phase entscheidend bestimmt.

Bei einer Konzentration von 40 bis 55 Vol% 1.3-Butadien in der eingesetzten C_4-Rohfraktion wird bei höheren Reaktionstemperaturen (> 50 °C), wie schon im Abschnitt 4.5 beschrieben, die Bildung von Oligomeren begünstigt, wenn die Versorgung der aktiven Zentren des Katalysators mit dem Wasserstoff geschwindigkeitsbestimmend ist. Aus technischen Anwendungen der C_3-Selektiv-hydrierung ist bekannt, daß in einem Temperaturbereich von 20 bis 30 °C bei einem Propadien-Gehalt von ca. 3 Ma% im Feed zwischen 1000 und 2000 ppm oligomere Nebenprodukte (C_6-Kohlenwasserstoffe) gebildet werden. Etwa 10 % des umgesetzten Propins und Propadiens bilden Oligomere. Diese Daten werden durch die experimentellen Befunde aus den eigenen

Untersuchungen zur selektiven Hydrierung einer technischen C_4-Rohfraktion an verschiedenen Katalysatoren bestätigt. Im untersuchten unteren Temperaturbereich (≤ 40 °C) reagieren ebenfalls 10 bis 12 % des umgesetzten 1.3-Butadiens unter Bildung von Oligomeren, obwohl die Dien-Konzentration im Feed gegenüber der C_3-Selektivhydrierung das 15-fache beträgt. Der erreichte Grad der Oligomerenbildung ist in diesem festgelegten Temperaturbereich vergleichbar und offensichtlich weitestgehend unabhängig von der Eingangskonzentration des Diens. Das erhaltene Ergebnis ist ein wichtiger Hinweis darauf, daß eventuell auftretende homogene Reaktionen nicht von großer Bedeutung für das Hydrierergebnis sind, was den Ausschluß von homogenen und wandkatalysierten Reaktionen beim Einsatz des Minimalraumreaktors rechtfertigt.

Mit der Selektion eines einfachen kinetischen Modells wurde ein Beitrag zur Ermittlung der Kinetik der selektiven Hydrierung von C_4-Kohlenwasserstoffen geleistet. Als Grundlage dienten dabei Untersuchungen am Standardkatalysator. Eine detaillierte Erfassung des Reaktionsmechanismus ist nicht möglich, da nicht alle auftretenden Sorptions- und Reaktionsschritte eindeutig quantifizierbar sind. Die Modellgleichungen wurden deshalb in Form von Potenzproduktansätzen aufgestellt. Gleichung (44) beschreibt die gewünschte Hauptreaktion des 1.3-Butadiens zum 1-Buten. Zur Vereinfachung des Modells werden die 2-Butene zusammengefaßt. Die beobachtete Oligomerenbildung beschreibt Gleichung (48). Die Auswertung der Versuchsdaten hat gezeigt, daß der Minimalraumreaktor hinreichend genau als ideal durchmischter Rührkesselreaktor betrachtet werden kann.
Erwartungsgemäß kann das selektierte Modell nicht alle Zusammenhänge eindeutig erfassen und ausreichend genau wiedergeben. Das ist vor allem darauf zurückzuführen, daß die gewonnenen experimentellen Daten noch nicht ausreichen, um einen solch komplexen Prozeß hinreichend genau zu modellieren. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen aber, daß das entwickelte Modell als Grundlage für weiterführende Untersuchungen zur Ermittlung der Kinetik der Selektivhydrierung butadienreicher technischer C_4-Kohlenwasserstoffgemische und zur Erforschung der auftretenden Reaktionswege und Sorptionsvorgänge geeignet ist. Die bei Einsatz des Minimalraumreaktors gewonnenen Daten können als Grundlage für eine Modellierung dienen. Dazu müssen alle

signifikanten Einflußgrößen in einem größtmöglichen Bereich variiert werden und eine ausreichende Anzahl von Daten zur Verfügung stehen.

Abschließend kann eingeschätzt werden, daß der Minimalraumreaktor, der in der KataLeuna GmbH als Versuchsreaktor für die Untersuchung von heterogen-katalytischen Zweiphasenprozessen entwickelt wurde, prinzipiell auch für Experimente im Dreiphasensystem einsetzbar ist. Das Parameterfeld für die durchzuführenden experimentellen Untersuchungen muß entsprechend für jeden zu untersuchenden Prozeß speziell bestimmt werden. Dabei ist die Einhaltung von thermodynamischen Bedingungen (Druck, Temperatur), die das Vorliegen eines stabilen Dreiphasensystems gewährleisten, besonders zu beachten.
Die Abführung der bei der Selektivhydrierung frei werdenden Reaktionswärme kann beim Minimalraumreaktor durch die vorhandene Kühleinrichtung auch bei dem sehr hohen Gehalt an 1.3-Butadien (40 bis 55 Vol%) im Feed realisiert werden. Eine Absenkung der Butadien-Eingangskonzentration zur Verbesserung der Temperatur-führung der Reaktion ist bei Einsatz dieses Versuchsreaktors nicht notwendig. Großtechnisch können Kohlenwasserstoffgemische mit Alkin- bzw. Alkadiengehalten > 15 Ma% wegen der hohen Exothermie nicht mehr unverdünnt hydriert werden.
Für die Untersuchung von Katalysatoren mit unterschiedlichen Eigenschaften wird für weiterführende Experimente eine Absenkung des 1.3-Butadiengehaltes im Eduktstrom empfohlen. Dabei ist eine Ausrichtung dieses Wertes an technisch relevanten Butadienkonzentrationen sinnvoll. Auch aus der Sicht des Arbeitsschutzes ist eine Verringerung der Konzentration des als kanzerogen eingestuften 1.3-Butadiens anzustreben.
Die Fähigkeit des α-Al_2O_3-Trägers, die Umsetzung des 1.3-Butadiens zu katalysieren wurde in dieser Arbeit nachgewiesen, konnte aber nicht weiter verfolgt werden, da Detailkenntnisse über die katalytischen Eigenschaften des Trägermaterials nicht vorrangig waren. Das Trägermaterial wurde nur in einer Versuchsreihe verwendet und untersucht. Für die Vervollkommnung der Beschreibung der Vorgänge an der aktiven Oberfläche des Katalysators werden jedoch weiterführende Untersuchungen zur Charakterisierung der Trägeraktivität empfohlen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Aufklärung des Einflusses verschiedener Katalysatoreigenschaften zeigen, daß die Entwicklung eines leistungsfähigen Pd-Trägerkatalysators auf der Basis eines mikroporösen γ-Al_2O_3-Trägers nicht aussichtslos ist. Das Trägermaterial ist aktiver als der α-Al_2O_3-Träger, der als Basis für den Standardkatalysator dient. Weiterhin ist ein Übergang von einer homogenen zu einer peripheren Aktivkomponentenverteilung in den Katalysatorformlingen vorteilhaft für die Verminderung der auftretenden Stofftransporthemmung. Dabei sollte die Untersuchung der Auswirkung einer weitergehenden Verringerung der Palladium-eindringtiefe im Vordergrund stehen. Eine Absenkung der Palladiumkonzentration auf < 0,6 Ma% ist im Ergebnis der vorliegenden Untersuchungen gerechtfertigt. In weiterführenden Experimenten muß der Einfluß der veränderten Pd-Konzentration und Pd-Verteilung auf die Standzeit des Katalysators untersucht werden. Dabei sind möglichst hohe Metalldispersitäten anzustreben.

Durch diese empfohlenen Experimente und weitere Untersuchungen zur Ermittlung der Kinetik der Selektivhydrierung von C_4-Kohlenwasserstoffgemischen kann ein Beitrag zur besseren Aufklärung der komplexen Zusammenhänge zwischen der Löslichkeit des Wasserstoffes in der Flüssigkeit, dem Stofftransport zwischen und innerhalb der Phasen und der Reaktion geleistet werden.

Zur Präzisierung des erarbeiteten kinetischen Modells für den Hydrierprozeß muß der Butadiengehalt im Eingangsgemisch im größtmöglichen Bereich variiert werden. Die Variationsbreite sollte dabei sowohl nahezu butadienfreie Kohlenwasserstoffgemische als auch die Verwendung einer technischen C_4-Rohfraktion zulassen. Durch die konstruktive Gestaltung der Versuchsanlage ist die Entnahme von Proben aus der nach der Reaktion vorliegenden Gasphase und der Flüssigphase möglich. Für die Modellierung sind Aussagen zur Zusammensetzung der fluiden Phasen von großer Bedeutung.

7. Zusammenfassung / Summary

7.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine Literaturübersicht zu den Grundlagen der heterogenen Katalyse im Dreiphasensystem gegeben. Dabei wird die wirtschaftliche Bedeutung heterogen-katalytischer Prozesse hervorgehoben. Neben den verschiedenen Reaktortypen, die bei dreiphasigen Reaktionssystemen großtechnisch zum Einsatz kommen, werden Modellvorstellungen zu katalytischen Dreiphasenreaktionen zusammengefaßt. Der Stand des Wissens über den Mechanismus der Selektivhydrierung von C_4-Kohlenwasserstoffgemischen wird dargestellt. Unter Beachtung von Analogien zwischen den Vorgängen bei Zwei- und Dreiphasensystemen werden kinetische Gleichungen für die C_4-Selektivhydrierung von verschiedenen Autoren präsentiert.

Die Auswertung der Literatur zeigt, daß nur wenig Erkenntnisse über Untersuchungen von Dreiphasenprozessen im Differentialkreislaufreaktor bekannt sind [54 - 56]. Der Einsatz eines Minimalraumreaktors für solche experimentellen Untersuchungen wird nicht dokumentiert. Bisher werden Experimente zur Aufklärung des Reaktionsverlaufes und zur Bestimmung der chemischen Kinetik meist in Rieselreaktoren durchgeführt. Die in der Literatur beschriebenen Experimente zur Bestimmung der Reaktionskinetik basieren meist auf dem Einsatz von zerkleinertem Katalysator (Katalysatorsplitt). Im Gegensatz zur Verwendung von Katalysatoren in ihrer Originalform sind aus den aus „Splittversuchen“ gewonnenen experimentellen Daten Aussagen über den Zusammenhang zwischen Stofftransportvorgängen und der Oberflächenreaktion sowie deren gegenseitige Beeinflussung nicht immer in ausreichendem Maße möglich. In Abhängigkeit vom untersuchten Reaktionssystem unterscheiden sich die Daten, die bei Einsatz von Originalkorn und Splitt erhalten werden.

Mit dem Aufbau, der Inbetriebnahme und der umfassenden Testung einer Differentialkreislaufreaktoranlage wird eine neuartige Meßmethode geschaffen, die eine Untersuchung von heterogen-katalytischen Dreiphasenprozessen erlaubt und so der

Charakterisierung kinetischer Zusammenhänge dient. Die Methode ist außerdem zur vergleichenden Untersuchung von Katalysatoreigenschaften geeignet und basiert auf dem Einsatz von Katalysatoren in ihrer Originalform, obwohl der Einsatz von Katalysatorsplitt bei der vorliegenden Konstruktion des verwendeten Minimalraumreaktors technisch möglich ist.

Die prinzipielle Eignung des Minimalraumreaktors für die Untersuchung von Dreiphasensystemen wurde am Beispiel der selektiven Hydrierung einer butadienhaltigen technischen C_4-Rohfraktion in einer umfangreichen Versuchsserie geprüft. Dabei war die Untersuchung der Phasenverhältnisse und der Nachweis, daß im definierten Prüffeld im Versuchsreaktor stabile Dreiphasenbedingungen vorliegen, von besonderer Bedeutung. Die experimentellen Daten wurden mit den Ergebnissen theoretischer Berechnungen verglichen und zeigten sehr gute Übereinstimmung. Das Auftreten von Temperaturgradienten in der Katalysatorschicht konnte experimentell nicht festgestellt werden. Beim Vorliegen stabiler Dreiphasenverhältnisse stellt sich im gesamten Reaktionsraum bei vorgegebenem Druck und festgelegtem Wasserstoffüberschuß die gleiche Temperatur ein, da das Reaktionssystem dann auf der Siedelinie arbeitet. Der Einfluß der Drehzahl des Antriebsaggregates auf das Hydrierergebnis wird untersucht und diskutiert.
Eine weitere wichtige Aufgabe bestand in der Ermittlung des geeigneten und realisierbaren Parameterfeldes für die Prüfung von Palladium-Trägerkatalysatoren für die selektive Hydrierung des 1.3-Butadiens in einem C_4-Kohlenwasserstoffgemisch in weiteren Versuchen. Die dazu notwendigen Untersuchungen wurden mit dem Standardkatalysator (LEUNA-Catalyst 7752) durchgeführt. Die möglichen Variationsbereiche der einzelnen Versuchsparameter werden umfassend untersucht und bewertet. Auf der Grundlage der erhaltenen Ergebnisse wird eine Untersuchungsmethode für diese Selektivhydrierkatalysatoren entwickelt.

Um die Einflüsse ausgewählter Katalysatoreigenschaften auf den Umsatz und die Selektivität analysieren zu können, werden Versuchskatalysatoren mit unterschiedlichen Eigenschaften untersucht. Die eingesetzten Katalysatoren sind durch unterschiedliche Eindringtiefen der Aktivkomponente, Texturen der Trägermaterialien, Palladium-

Gehalte und Metalldispersitäten gekennzeichnet. Die Ergebnisse der Untersuchungen lassen eine Charakterisierung und Bewertung des Einflusses des Stofftransportes auf die Oberflächenreaktion zu. Es wird gezeigt, daß die Wasserstoffversorgung der aktiven Katalysatoroberfläche und in Verbindung damit Stofftransportprozesse Einfluß nicht nur auf die Hydrierreaktion sondern auch auf die Oligomerenbildung haben.
Weiterhin wird gezeigt, daß mit Katalysatoren mit peripherer Verteilung der Aktivkomponente über den Katalysatorquerschnitt höhere Umsätze und bessere Selektivitäten erreicht werden als mit Katalysatoren mit einer homogenen Verteilung und daß mit abnehmender Eindringtiefe des Pd der erzielte positive Effekt offensichtlich zunimmt. Das gilt vor allem auch für Katalysatoren, die auf der Grundlage eines mikroporösen Trägermaterials hergestellt sind. Eine Absenkung der Konzentration der Aktivkomponente unter die Konzentration des Standardkatalysators (< 0,6 Ma% Pd) führt bei den durchgeführten Kurzzeit-Tests zu guten Umsätzen und Selektivitäten. Pd-Gehalte größer 0,6 Ma% führen zu keiner Verbesserung der erreichbaren Ergebnisse. Beim Vergleich von Katalysatoren mit unterschiedlichen Palladiumdispersitäten zeigt die Probe mit der höheren Dispersität bei etwa gleichem Umsatz die bessere Selektivität.

Auf der Grundlage der Untersuchungen, die mit dem Standardkatalysator durchgeführt wurden, wird ein einfaches kinetisches Modell selektiert. Da die Reaktionswege nicht ausreichend und eindeutig quantifiziert werden können, werden Modellgleichungen in Form von Potenzproduktansätzen aufgestellt. Das Modell berücksichtigt die auftretende Oligomerenbildung. Es dient als Grundlage für weitere Untersuchungen auf dem Gebiet der Selektivhydrierung von C_4-Kohlenwasserstoffgemischen. Das Ergebnis der Modellierung zeigt, daß experimentelle Daten, die beim Einsatz des Minimal-raumreaktors gewonnen werden, als Basis für die Modellselektion dienen können, wenn die Variation aller Parameter in einem ausreichend weiten Bereich erfolgt und genügend Werte vorhanden sind.

Die experimentellen Daten zur Untersuchung unterschiedlicher Eigenschaften von Selektivhydrierkatalysatoren, die kinetischen Untersuchungen und die Ergebnisse der Modellierung machen deutlich, daß der Minimalraumreaktor, der ursprünglich für

heterogen-katalytische Gasphasenreaktionen entwickelt wurde, auch zur Untersuchung von Dreiphasenprozessen und der dafür eingesetzten Katalysatoren geeignet ist.

7.2 Summary

This thesis gives a bibliographic survey on the basis of heterogeneous catalysis in a three-phase system, focused on the economic importance of heterogeneous-catalytic processes. Apart from the different types of reactors, which are being used in large-scale units, pilot designs of catalytic three-stage reactions are summarised. An abstract is given which covers the level of knowledge on the mechanism of selective hydrogenation of C_4-hydrocarbon mixtures. In compliance with analogies to the processes in two- and three-stage systems, kinetic equations for C_4-selective hydrogenation which have been developed by different authors are given.

The evaluation of the literature studies evidences that there are only a few known findings on investigations of three-stage processes in a differential cycle reactor [54 - 56]. The use of the minimum space reactor for such experimental investigations has not been documented. Hitherto experiments for the clarification of the reaction course and for the determination of the reaction kinetics have mostly been carried out in trickle reactors. The experiments for the determination of the reaction kinetics described in the literature have mostly been based upon the use of crushed catalyst (catalyst split). Contrary to the use of catalysts in their original shape, the experimental data obtained from the "split experiments" do not always allow to draw sufficient conclusions on the correlation between material transport processes and the surface reaction as well as their mutual impact. Depending on the investigated reaction system, there are differences between data obtained from the investigation of original grain and of crushed catalyst.

The construction, start-up, and comprehensive testing of a differential cycle reactor unit allows to set up a new-style measuring method which provides the opportunity to investigate heterogeneous-catalytic three-stage processes and serves for the characterisation of kinetic correlations. Furthermore, this method, which is based upon the use of catalysts in their original shape, is suitable for the comparative investigation

of the characteristics of catalysts, although the use of catalyst split would be technically feasible with the available construction of the minimum space reactor used.

The general suitability of the minimum space reactor for the investigation of three-stage systems has been investigated using the example of selective hydrogenation of a butadiene-containing technical C_4-raw fraction in the course of a comprehensive test series. Special importance has been allocated to the investigation of the overall stage conditions as well as the proof of stable three-stage-ratios in the defined scope of parameters in the pilot reactor. The experimental data were compared with the results of theoretical calculations, and there has been a very good coincidence. The appearance of temperature gradients in the catalyst layer could not be proven by experiments. Assuming that stable three-stage ratios are available, a similar temperature builds up in the whole reaction space at a given pressure and a fixed hydrogen surplus, as the system operates on the boiling curve. The influence of the speed of the engine on the hydrogenation result is investigated and subject of the discussion.

Another important task was to ascertain the suitable and feasible scope of parameters for the testing of supported Palladium catalysts for the selective hydrogenation of 1.3-butadiene in a C_4-hydrocarbon mixture in the course of further tests. The required investigations have been carried out with the help of the standard LEUNA-Catalyst 7752. Possible variations of the individual test parameters have been analysed in detail and evaluated. On the basis of the results obtained, an investigation method for these selective hydrogenation catalysts is developed.

In order to analyse the influence of selected catalyst characteristics on conversion and selectivity, test catalysts with different characteristics are investigated. The individual catalysts are characterized by different penetration depths of the active component, textures of support materials, Palladium contents, and metal dispersities. The results of the investigations allow a characterization and an evaluation of the influence of the material transport on the surface reaction. The investigation shows that the hydrogen supply of the active catalyst surface and the corresponding mass transport processes affect not only the hydrogenation reaction but also oligomere formation.

Furthermore, evidence has been made that catalysts with peripheral distribution of the active component over the catalyst cross-section area allow higher conversion rates and improved selectivities compared to catalysts with homogeneous distribution, and that the achieved positive effect obviously increases in line with a reduction of the depth of penetration. This applies first of all to those catalysts manufactured on the basis of a microporous support material. A reduction of the concentration of the active component to a level which is lower than the concentration of the standard catalyst (< 0.6 wt. % Pd) proved good conversion rates and selectivities in all the short-term tests which were carried out. Pd-contents higher than 0.6 wt. % do not yield in an improvement of the obtainable results. When comparing catalysts with different Palladium dispersities, the sample with the higher dispersity shows the better selectivity at a similar conversion rate.

On the basis of the investigations performed with the standard catalyst, a simple kinetic model is selected. Since the reaction paths cannot be quantified in a sufficient and conclusive way, model equations are formed as equipotential product approaches. The model considers for the occurring oligomere formation. It serves as a basis for further investigations in the field of the selective hydrogenation of C_4-hydrocarbon mixtures. The result of the modelling shows that experimental data obtained from the use of the minimum space reactor can serve as basis for model selection if all parameters are varied in a sufficiently wide range and if enough values are available.

The experimental data for the investigation of different characteristics of selective hydrogenation catalysts, the kinetic investigations and the modelling results prove that the minimum space reactor originally developed for heterogeneous catalytic gasphase reactions is also suitable for the application with three-stage systems and the corresponding catalysts.

8. Schrifttum

[1] Krönig, W.:
Die Raffination von C_4-Kohlenwasserstoffen durch Kalthydrierung. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie, 16 (1963) Nr. 6-I, S. 520 – 523.

[2] Krönig, W.:
Neue Entwicklungen in der Petrochemie. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie, 21 (1968) Nr.3, S. 140 – 148.

[3] Krönig, W.:
Cold hydrogen treat pyrolysis cuts. Hydrocarbon Processing, March 1970, S. 121 – 126.

[4] Lauer, H.:
Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe nach dem Bayer-Kalthydrierverfahren. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoffchemie, 36 (1983) Nr. 6, S. 249 – 251.

[5] Volkamer, K., Schneider, K.-J., Lindner, A., Bender, D.:
Entwicklungsarbeiten am Butadienverfahren der BASF. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoffchemie, 34 (1981) Nr. 8, S. 343 – 346.

[6] Keil, F.:
Diffusion und chemische Reaktion in der Gas / Feststoff – Katalyse. Chem. Tech., 1 (1994), S. 7 – 15.

[7] Rhee, Y.–W., Guin, J. A.:
Effect of catalyst pore structure on effective diffusitivity. Korean J. of Chem. Eng., 11 (1994) 1,S. 14 – 24.

[8] Garcia–Ochoa, F., Santos, A.:
Effective Diffusitivity under inert and reaction conditions. Chem. Eng. Sci., 49 (1994) No. 18, S. 3091 – 3102.

[9] Hofmann, H.:
Hydrodynamics, transport phenomena and mathematical models in trickle–bed reactors. Int. Chem. Eng., 17 (1977) No. 1, S. 19 – 28.

[10] Turek, F.:
Stofftransport und Reaktion im Dreiphasenfestbettreaktor. Wiss. Zeitschr. THLM, 32 (1990) 5/6, S. 693 – 699.

[11] Turek, F.:
Zur Prozeßkinetik katalytischer Flüssigphasenhydrierungen. Wiss. Zeitschr. THLM, 33 (1991) 3, S. 451 – 463.

[12] Hagen, J.:
Technische Katalyse. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York u. a., 1996.

[13] Kral, H.:
Technische Katalysatoren – Möglichkeiten noch nicht ausgereizt. Chemische Industrie, 1989, Nr. 8, S. 44 – 46.

[14] Kochloefl, K.:
Aktiv und selektiv in die 90er Jahre. Chemische Industrie, 1989, Nr. 8, S. 41 – 43.

[15] Whitesides, G. M.:
Wohin geht die Chemie in den nächsten zwanzig Jahren?. Angew. Chem., 102 (1990), S. 1247 – 1257.

[16] van Santen, R. A.:
Catalysis: Closing the molecular and macroscopic sciences gap. Chem. Eng. Sci., 50 (1995) No. 24, S. 4027 – 4044.

[17] Joschek, H. J.:
Reaktoren für Gas-Flüssig-Fest-Reaktionen. Ullmann´s Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 3, Verlag Chemie, Weinheim, 1973, S.494 - 518.

[18] Shah, Y. T., Sharma, M. M.:
Gas-liquid-solid reactors. S. 667 – 734, In:
Carberry, J. J., Varma, A.:
Chemical reaction and reactor engineering (Chemical Industries 26). Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1987.

[19] Satterfield, C. N.:
Trickle-Bed-Reactors. AIChE Journal, 21 (1975) 2, S. 209 – 228.

[20] Hofmann, H.:
Hydrodynamik, Transportvorgänge und mathematische Modelle bei Rieselreaktoren. Chem. Ing. Tech., 47 (1975) Nr. 20, S.823 – 831.

[21] Goto, S., Smith J.M.:
Analysis of three-phase-packed-bed reactors. AIChE Journal, 24 (1978) No. 2, S. 294 – 302.

[22] Valerius, G., Zhu, X., Hofmann, H.:
Modelling of a trickle-bed reactor. I. Extended definitions and new approximations. Chem. Eng. and Process., 35 (1996), S. 1 – 9.

[23] Tominaga, H., Tamaki, M.:
Chemical Reaction and Reactor Design. John Wiley & Sons, Chichester-New York-Weinheim u. a., 1997.

[24] Autorenkollektiv:
Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden. Teil 5, 1.Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1987.

[25] Jakubith, M.:
Chemische Verfahrenstechnik – Einführung in Reaktionstechnik und Grundoperationen. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991.

[26] Emig, G.:
Diffusion und Reaktion in porösen Kontakten. Fortschritte der chemischen Forschung, Bd. 13, 1969/70, S.451 – 558.

[27] Blume, H., Bätz, R., Schubert, R., Bernhardt, D.:
Selektive Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Teil I. Chem. Tech., 24 (1972) Nr. 11, S. 680 – 682.

[28] Blume, H., Bätz, R., Schubert, R., Bernhardt, D.:
Selektive Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Teil II. Chem. Tech., 25 (1973) Nr. 10, S. 604 – 608.

[29] Derrien, M., Bronner, C., Cosyns, J., Leger, G.:
Hydrogenate of pure C_4s. Hydrocarbon Processing, May 1979, S. 175 – 179.

[30] Eleazar, A. E., Heck, R. M., Witt, M. P.:
Hydro-isomerisation of C_4s. Hydrocarbon Processing, May 1979, S. 112 – 118.

[31] Glombik, A., Graßhoff, E., Heilmann, A., Kötter, J., Schubert, R.:
Selektive Hydrierung von Alkinen und Alkadienen in alkanreichen Kohlenwasserstofffraktionen. Chem.-Ing.-Tech., 60 (1988) Nr. 5, S. A375 – A377.

[32] Vora, B., Luebke, Ch. P.:
Process hydrogenates unwanted diolefins and acetylenes. Oil & Gas Journal, Dec 5, 1988, S. 40 – 43.

[33] Scholz, B.:
Buten-1-Gewinnung. Chemische Produktion, 1990 Nr. 11, S. 46 – 51.

[34] Boitiaux, J. P., Cameron, C. J., Cosyns, J., Eschard, F., Sarrazin, P.:
Selective hydrogenation catalysts and processes. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoffchemie, 47 (1994) Nr. 4, S. 141 – 145.

[35] Bruncke C., Eichelbaum D., Glombik A., Gottschling J., Gründel., Heilmann A., Meyer E., Müller P., Queck S., Wensorra H.D., Friese H.G., Graßhoff E., Kraft M., Meye H., Schödel R., Schubert R., Schubert R., Thurm G.:
Patent DD 270440 A3. 1989.

[36] Arabatzis L., Dehner R., Glombik A., Gotschlink J., Heilmann A., Klotzsche H., Kötter G., Kötter J., Friese H.G., Graßhoff E., Hattwig M., Kraak P., Meye H., Prag M., Schödel R., Schubert R., Weitze D.:
Patent DD 261105 B1. 1990.

[37] Debras G., Clippeleir G., Cahen R., Grootjans J.:
Patent DE 3744086 A1. 1988.

[38] Heinicke D., Flick K., Wünsch M.:
Patent DE 19500366 C1. 1996.

[39] Cheung T.T.P., Johnson M.M.:
Patente EP 0693315 A1. 1996. und US 005489565 A. 1966.

[40] Liu X., Zhao B., Riegel H., Chien J.L.:
Patent US 004762956. 1988.

[41] Bond, G. C., Webb, G., Wells, P. B., Winterbottom, J. M.:
The hydrogenation of alkadiens. Part I. The hydrogenation of Buta-1.3-dien catalysed by the Noble Group VIII Metals. J. Chem. Soc., 1965, S. 3218 – 3227.

[42] Wells, P. B., Bates, A. J.:
The hydrogenation of alkadiens. Part II. The hydrogenation of Buta-1.3-dien catalysed by Rhodium, Palladium, Iridium and Platinum wires. J. Chem. Soc. (A), 1968, S. 3064 – 3069.

[43] Phillipson, J. J., Wells, P. B., Wilson, G. R.:
The hydrogenation of alkadiens. Part III. The hydrogenation of Buta-1.3-dien catalysed by Iron, Cobalt, Nickel and Copper. J. Chem. Soc. (A), 1969, S. 1351 – 1363.

[44] Bates, A. J., Leszczynski, Z. K., Phillipson, J. J., Wilson, G. R.:
The hydrogenation of alkadiens. Part VI. The hydrogenation of Buta-1.3-dien with Deuterium catalysed by Rhodium, Palladium and Platinum. J. Chem. Soc. (A), 1970, S. 2435 – 2441.

[45] Compton R.G.:
Comprehensive Chemical Kinetics, Band 20: Complex Catalytic Processes. Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, 1991.

[46] Boitiaux, J. P., Cosyns J., Robert E.:
Hydrogenation of unsaturated hydrocarbons in liquid phase on palladium, platinum, and rhodium catalysts. Part III.: Quantitative selectivity ranking of platinum, palladium and rhodium in the hydrogenation of 1-butene, 1.3-butadien and 1-butyne using a single reaction scheme. Appl. Catal., 35 (1987) Nr. 2, S. 193 – 209.

[47] Boitiaux J. P., Cosyns J., Robert E.:
Additive effects in the selective hydrogenation of unsatured hydrocarbons on platinum and rhodium catalysts. Part 2. Appl. Catal., 49 (1989), S. 235-246.

[48] Sarkany. A., Zsoldos Z., Furlong B., Hightower J. W., Guczi L.:
Hydrogenation of but-1-ene and buta-1.3-dien mixtures over Pd/ZnO catalysts. J. Catal., 141 (1993), S.566 – 582.

[49] Goetz J., Murzin D.Y., Ulischenko M., Touroude R.:
Kinetics of Buta-1.3-dien Hydrogenation over Palladium Catalysts. Chem. Eng. Sci., 51 (1996) 11, S. 2879-2884.

[50] Moses J. M., Weiss A. H., Mutasek K., Guczi L.:
The effect of catalyst treatment on the selective hydrogenation of acetylene over palladium/alumina. J. Catal., 86 (1984), S. 417 - 426.

[51] Kripylo, P., Wendlandt, K.-P., Vogt, F.:
Heterogen Katalyse in der chemischen Technik. Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart, 1. Auflage, 1993.

[52] Kripylo, P., Münch, P., Borchert, Th., Klose, D.:
Chem. Tech., 29 (1977), S. 500 - 504.

[53] Kripylo, P., Münch, P., Borchert, Th., Klose, D.:
Chem. Tech., 30 (1978), S. 29 - 32.

[54] Göbel, S. A.:
Untersuchung der Adsorption und Reaktion von 1.3-Butadien und 1-Buten an Palladiumkatalysatoren zur Interpretation der selektiven Hydrierung. Dissertation TH Darmstadt, Darmstadt, 1994.

[55] Reinig, D:, Hönicke, D., Gaube, J.:
Untersuchungen über den Einfluß des Stofftransportes auf die Selektivität der Hydrierung von konjugierten Diolefinen zu Monoolefinen. Chem.-Ing.-Tech., 63 (1991) Nr. 8, S. 839 – 841.

[56] Göbel, S., Weimer, Ch., Gaube, J.:
Untersuchung der Sorption von 1.3-Butadien und Butenen zur Interpretation der selektiven Butadien-Hydrierung. Chem.-Ing.-Tech., 66 (1994) Nr. 2, S. 189 – 192.

[57] Kiperman, S. L.:
Some aspects of chemical kinetics in heterogeneous hydrogenation catalysis. Stud. in Surf. Sci. and Catal., Bd. 27, 1986, S. 1 – 52.

[58] Richter, S.:
Diplomarbeit Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Merseburg, 1993.

[59] Bos, A. N. R., Westerterp, K. R.:
Mechanism and kinetics of the selective hydrogenation of ethyne and ethene. Chem. Eng. and Process., 32 (1993), S. 1 – 7.

[60] Bos, A. N. R., Bootsma, E. S., Foeth, F., Sleyster, H. W. J., Westerterp, K. R.:
A kinetic study of the hydrogenation of ethyne and ethene on a commercial Pd/Al_2O_3 catalyst. Chem. Eng. and Process., 32 (1993), S. 53 – 63.

[61] Kripylo, P., Turek, F., Hempe, K.-D., Kirmse, H.:
Kinetik und Mechanismus der Hydrierung von 1.3-Dienen in Gegenwart von Pd-Katalysatoren. Teil II: Kinetische Untersuchungen zur Selektivhydrierung von Cyclopentadien, Butadien-(1,3) und Isopren. Chem. Tech., 27 (1975) Nr. 11, S. 675 – 679.

[62] Reinig, D.:
Untersuchung von Reaktion und Stofftransport bei der selektiven Gasphasenhydrierung von mehrfach ungesättigten Verbindungen an Pd/Al_2O_3 Katalysatoren. Dissertation TH Darmstadt, Darmstadt, 1992.

[63] Goetz, J., Touroude, R., Murzin, D. Y.:
Kinetics of Buta-1,3-diene hydrogenation over 0,5% $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ catalyst. Chem. Engng. and Technol., 20 (1997) 2, S. 138 – 143.

[64] Goetz, J., Murzin, D. Y., Touroude, R.:
Kinetic aspects of selectivity and stereoselectivity for the hydrogenation of Buta-1,3-dien over a Palladium catalyst. Ind. Eng. Chem. Res., 35 (1996), S. 703 – 711.

[65] Temkin, M. J.:
The kinetics of some industrial heterogeneous catalytic reactions. Advances in Catal., Vol. 28, 1979, S. 173 – 230.

[66] Boitiaux, J. P., Cosyns, J., Robert, E.:
Liquid phase hydrogenation of unsaturated hydrocarbons on palladium, platinum, and rhodium catalysts. Part I.: Kinetic study of 1-butene, 1.3-butadien and 1-butyne hydrogenation on platinum. Appl. Catal., 32 (1987) Nr. 1-2, S. 145 – 168.

[67] Boitiaux, J. P., Cosyns, J., Robert, E.:
Liquid phase hydrogenation of unsaturated hydrocarbons on palladium, platinum, and rhodium catalysts. Part II.: Kinetic study of 1-butene, 1.3-butadien and 1-butyne hydrogenation on rhodium; comparison with platinum and palladium. Appl. Catal., 32 (1987) Nr. 1-2, S. 169 – 183.

[68] Vergel, C., Euzen, J. P., Trambouze, P., Wauquier, J. P.:
Two-phase flow catalytic reactor, influence of hydrodynamics on selectivity. Chem. Eng. Sci., 50 (1995) Nr. 20, S. 3303 – 3312.

[69] Nelles J., Mey F., Adler R.:
Experimentelle und Auswertungsmethoden zur reaktionstechnischen Untersuchung heterogen – (gas)katalytischer Prozesse. Chem. Tech., 6 (1987), S. 237 – 239.:

[70] Kiperman, S. L.:
Entwicklung der Methoden zur Erforschung der Kinetik katalytischer Reaktionen. Chem. Tech., 22 (1970) Nr. 6, S. 327 - 334.

[71] Salzer, Ch.:
Modellierung von erdölverarbeitenden heterogen-katalytischen Prozessen am Beispiel des Benzin-Reformierens. Dissertation B, TH Merseburg, Merseburg, 1986.

[72] Oertel, R.:
Beitrag zur Ermittlung der chemischen Kinetik von katalytischen Dreiphasenreaktionen am Beispiel der selektiven Hydrierung von Cyclopentadien. Dissertation A, TH Merseburg, Merseburg, 1975.

[73] Adler, R., Zehner, P.:
Experimente und Versuchsreaktoren in der chemischen Verfahrenstechnik. Preprints zur 3. Merseburger Fachtagung Automatisierung, Meßmethoden und Experimente in der chemischen Reaktionstechnik, GVC · VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Düsseldorf, 1997, S. 1 - 19.

[74] Autorenkollektiv:
Reaktionstechnik I, Reihe Verfahrenstechnik. 2. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1988.

[75] KataLeuna GmbH
Interne Bedienungsanleitung und Programmbeschreibung PHASEN.exe. Leuna, 1995.

[76] Autorenkollektiv:
Thermodynamik der Mischphasen II, Reihe Verfahrenstechnik. 3. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1986.

[77] Chao K.C., Seader J.D.:
A General Correlation of Vapor-Liquid Equilibria in Hydrocarbon Mixtures. AIChE Journal, 7 (1961), S. 598 - 605.

[78] Schäfer, H., Büchler, E.:
Die katalytische Hydrierung von Äthylen an unterschiedlich dotiertem Korund. Z. Naturforschg., 22a (1967) 12, S. 2117 – 2118.

[79] Amenomiya, Y., Chenier, J.H.B., Cvetanovic, R.J.:
Hydrogenation of Olefins on Alumina, Part I. J. Catal., 9 (1967), S. 28 – 37.

[80] Myers, J.W.:
Hydrogenation and isomerization activity of alumina. Chem. Eng. Prog. Symposium Series. No. 103, Vol. 66, S. 94 – 98.

[81] Cvetanovic, R.J., Amenomiya, Y.:
Chemisorptive properties of alumina. Intra-Science Chem. Rept., Vol. 6 (1972) No. 3, S. 161 – 169.

[82] KataLeuna GmbH:
Interne Arbeitsanweisung: Texturanalyse. Leuna, 1997.

[83] Baiker, A.:
Experimentelle Methoden zur Katalysatorcharakterisierung, Teil I. Chimia, 35 (1981) Nr. 10, S. 408 – 419.

[84] Baiker, A.:
Experimentelle Methoden zur Katalysatorcharakterisierung, Teil II. Chimia, 35 (1981) Nr. 11, S. 440 – 446.

[85] Baiker, A.:
Experimentelle Methoden zur Katalysatorcharakterisierung, Teil III. Chimia, 35 (1981) Nr. 12, S. 485 – 492.

[86] Seifert, J., Emig, G.:
Mikrostrukturuntersuchungen an porösen Feststoffen durch Physisorptions-messungen. Chem.-Ing.-Tech., 59 (1987) Nr. 6, S. 475 – 484.

[87] Kraft, M.:
Zur Berechnung der Porengrößenverteilung aus dem Adsorptionszweig der Stickstoff-Sorptionsisotherme. Zeitschrift für physikalische Chemie, 1996, Bd. 194, S. 111 – 128.

[88] KataLeuna GmbH:
Interne Arbeitsanweisung: Bestimmung der CO-Chemisorptionskapazität. Leuna, 1998.

[89] KataLeuna GmbH:
Interne Arbeitsanweisung: Qualitative/quantitative Analyse mittels EDS. Leuna, 1998.

[90] KataLeuna GmbH:
Interne Arbeitsanweisung: Systemspezifische quantitative Elementbestimmung an Katalysatorpulvern und Lösungen mittels Röntgenfloureszenzanalyse. Leuna, 1998.

[91] Autorenkollektiv:
Strukturaufklärung – Spektroskopie und Röntgenbeugung III, Reihe Verfahrenstechnik. 1. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1975.

[92] Nowak, U., Weimann, L.:
A family of newton codes for systems of highly nonlinear equations – algorithm, implementation, application. KONRAD-ZUSE-ZENTRUM für Informationstechnik Berlin (ZIB), Technical report TR 90-10, Dec. 1990. (elib/ftp.zip.de/pub/elib)

[93] Deuflhard, P.:
Newton techniques for highly nonlinear problems – theory and algorithms. Academic Press Inc., (in Vorbereitung)

[94] Deuflhard, P., Hohmann, A.;
Numerische Mathematik. W. de Gruyter, Berlin, New York, 1991.

[95] Göhler, W.:
Höhere Mathematik. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 10., überarbeitete Auflage, 1987.

9. Anhang

Anhang 1 Reaktionsmechanismus der Selektivhydrierung von 1.3-Butadien [63]

Anhang 2 Zeichnung SH – 001

Anhang 3 Zeichnung SH – 002

Anhang 4 Zeichnung SH – 003

Anhang 5 Zeichnung SH – 004

Anhang 6 Zeichnung SH – 005

Anhang 7 Ergebnisse der Berechnungen zu den Phasenverhältnissen

Anhang 8 Katalysatordaten

Anhang 9 Methoden zur Charakterisierung von Pd-Trägerkatalysatoren

Anhang 10 Verteilung der Aktivkomponente über den Katalysatorquerschnitt für die Proben 1 und 2

Anhang 11 Verteilung der Aktivkomponente über den Katalysatorquerschnitt für die Proben 13, 14 und 15

Anhang 12 Experimentelle Daten der Versuchsserie zur Erprobung der Versuchsanlage

Anhang 13 Experimentelle Daten der Versuchsserie zur Untersuchung der Bedeutung der Eindringtiefe der Aktivkomponente

Anhang 14 Experimentelle Daten der Versuchsserie zur Untersuchung des Einflusses der Textur

Anhang 15 Experimentelle Daten der Versuchsserie zur Untersuchung des Einflusses der Pd-Konzentration

Anhang 16 Experimentelle Daten der Versuchsserie zur Untersuchung des Einflusses der Palladiumdispersität

Anhang 17 Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

Anhang 1:

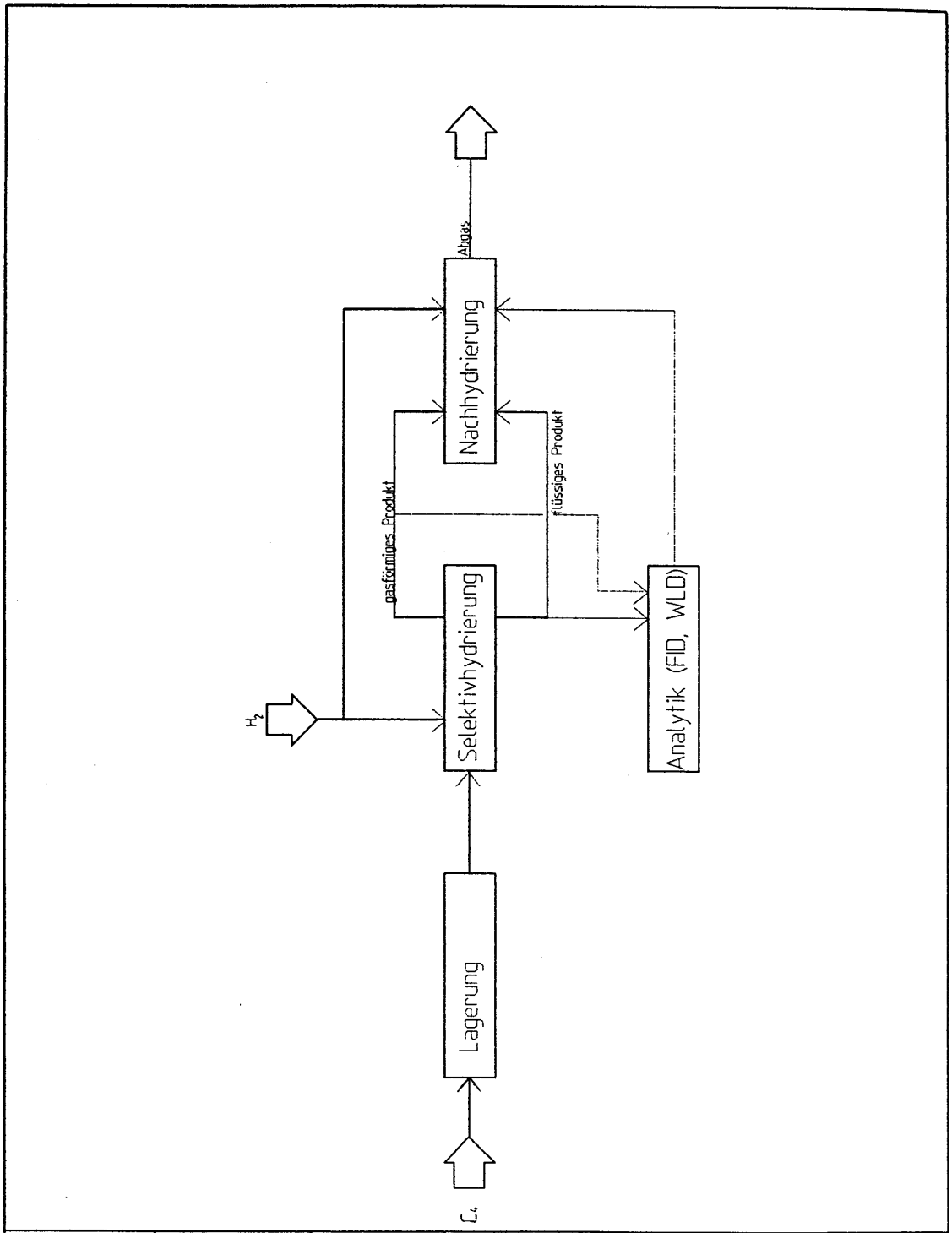
Reaktionsmechanismus der Selektivhydrierung von 1.3-Butadien [63]

				(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
1.	$2Z' + H_2$	$\leftrightarrow$	2Z´H	1	1	1	0	0	0	0	0	1	1	1	1
2.	ZAa	$\leftrightarrow$	ZAa	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
3.	ZAa + Z´H	$\rightarrow$	ZAaH + Z´	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4.	ZAaH + Z´H	$\rightarrow$	ZB + Z´	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5.	ZAaH + Z´H	$\rightarrow$	ZT + Z´	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6.	ZAs + Z´H	$\rightarrow$	ZAsH + Z´	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
7.	ZAsH + Z´H	$\rightarrow$	ZB + Z´	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8.	ZAsH + Z´H	$\rightarrow$	ZC + Z´	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
9.	ZB + A	$\leftrightarrow$	ZAa + B	1	1	0	-1	-1	-1	-1	0	-1	0	0	0
10.	ZT + A	$\leftrightarrow$	ZAa + T	0	0	1	0	0	1	1	1	0	0	-1	0
11.	ZB + Z´H	$\rightarrow$	ZC + Z´H	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
12.	ZB + Z´H	$\rightarrow$	ZT + Z´H	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
13.	ZB	$\rightarrow$	ZC	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
14.	ZB	$\rightarrow$	ZT	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
15.	ZD + Aa	$\rightarrow$	ZAa + D	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0
16.	ZC + A	$\leftrightarrow$	ZAa + C	0	0	0	1	1	0	0	-1	0	-1	0	1
17.	ZB + Z´H	$\rightarrow$	ZBH + Z´	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
18.	ZBH + Z´H	$\rightarrow$	ZD + Z´	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
19.	ZC + Z´H	$\rightarrow$	ZCH + Z´	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
20.	ZCH + Z´H	$\rightarrow$	ZD + Z´	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
21.	ZT + Z´H	$\rightarrow$	ZTH + Z´	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
22.	ZTH + Z´H	$\rightarrow$	ZD + Z´	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
23.	ZC	$\leftrightarrow$	ZT	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0

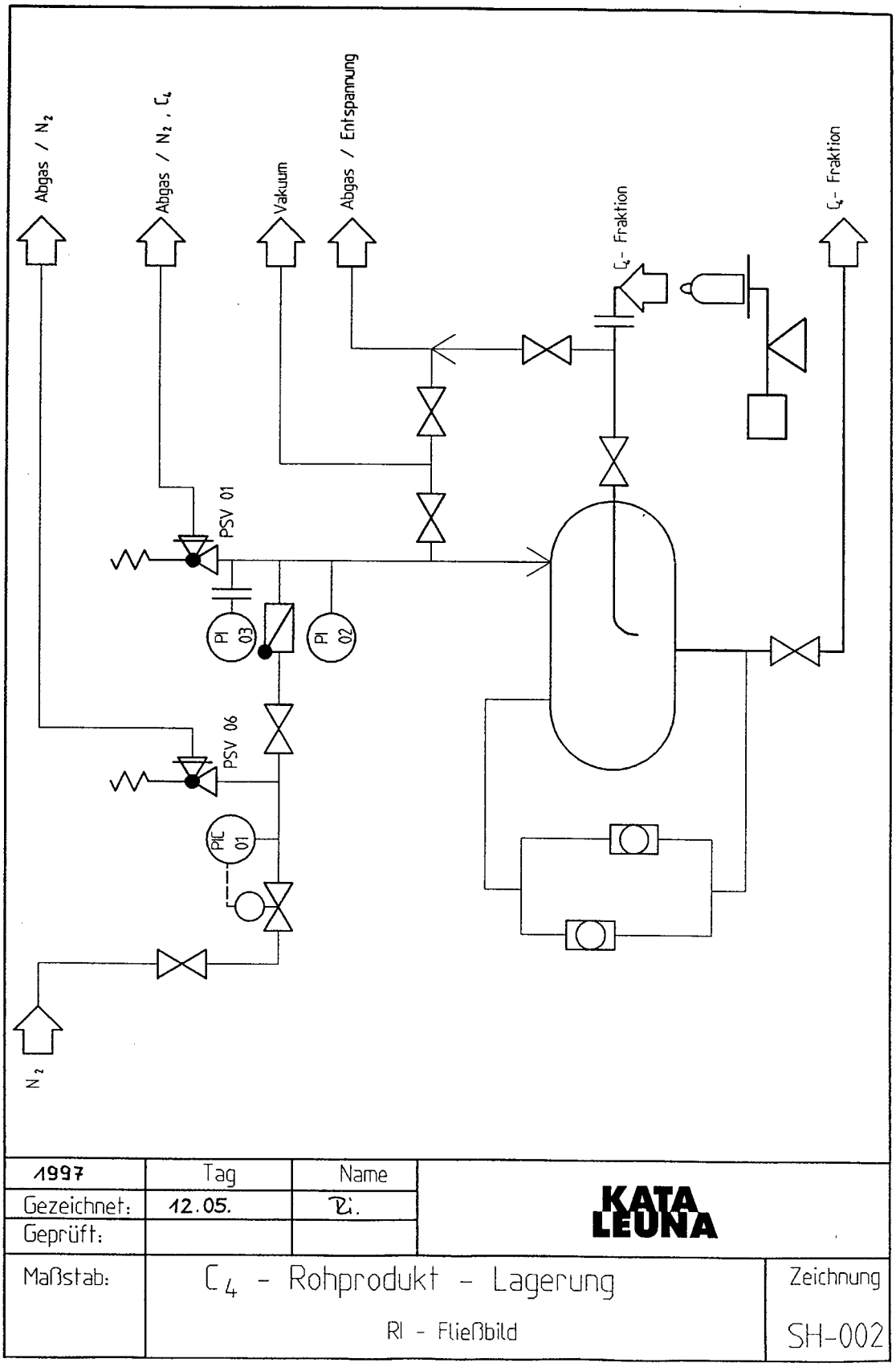
(1), (2):	$A + H_2$	$\leftrightarrow$	B
(3):	$A + H_2$	$\leftrightarrow$	T
(4), (5):	B	$\leftrightarrow$	C
(6), (7):	B	$\leftrightarrow$	T
(8):	C	$\leftrightarrow$	T
(9):	$B + H_2$	$\leftrightarrow$	D
(10):	$C + H_2$	$\leftrightarrow$	D
(11):	$T + H_2$	$\leftrightarrow$	D
(12):	$A + H_2$	$\leftrightarrow$	C

Z	Oberflächenzentrum bindet Kohlenwasserstoffe
Z´	Oberflächenzentrum bindet Wasserstoff
A	1.3-Butadien
B	1-Buten
C	cis-2-Buten
T	trans-2-Buten
D	n-Butan

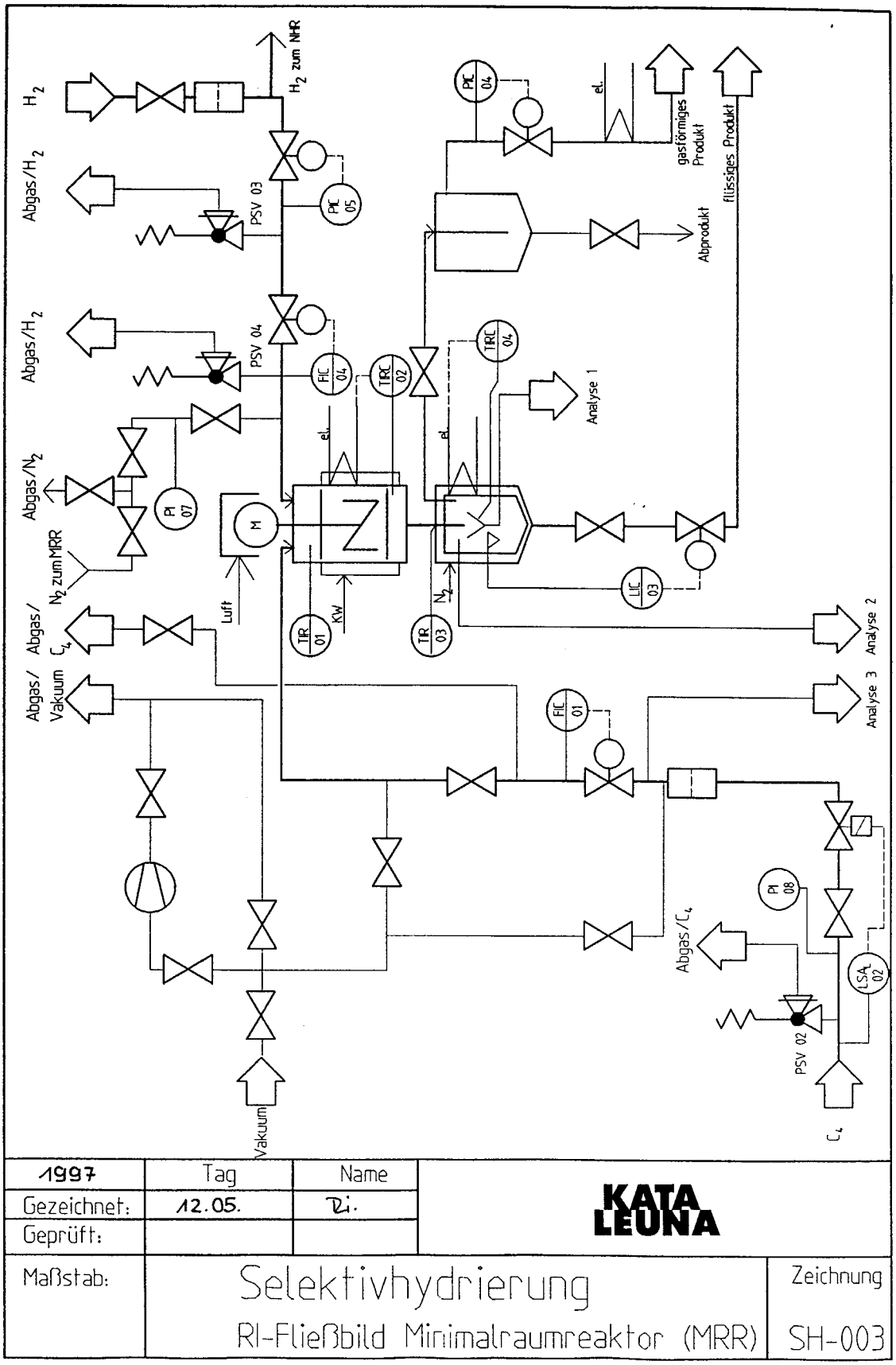
Anhang 2:


Abgas
Nachhydrierung
flüssiges Produkt
gasförmiges Produkt
Selektivhydrierung
Analytik (FID, WLD)
H_2
Lagerung
C_4
1997
Tag
Name
Gezeichnet:
12.05.
Zi.
Geprüft:
KATA LEUNA
Maßstab:
Selektivhydrierversuchsanlage
Grundfließbild
Zeichnung
SH-001

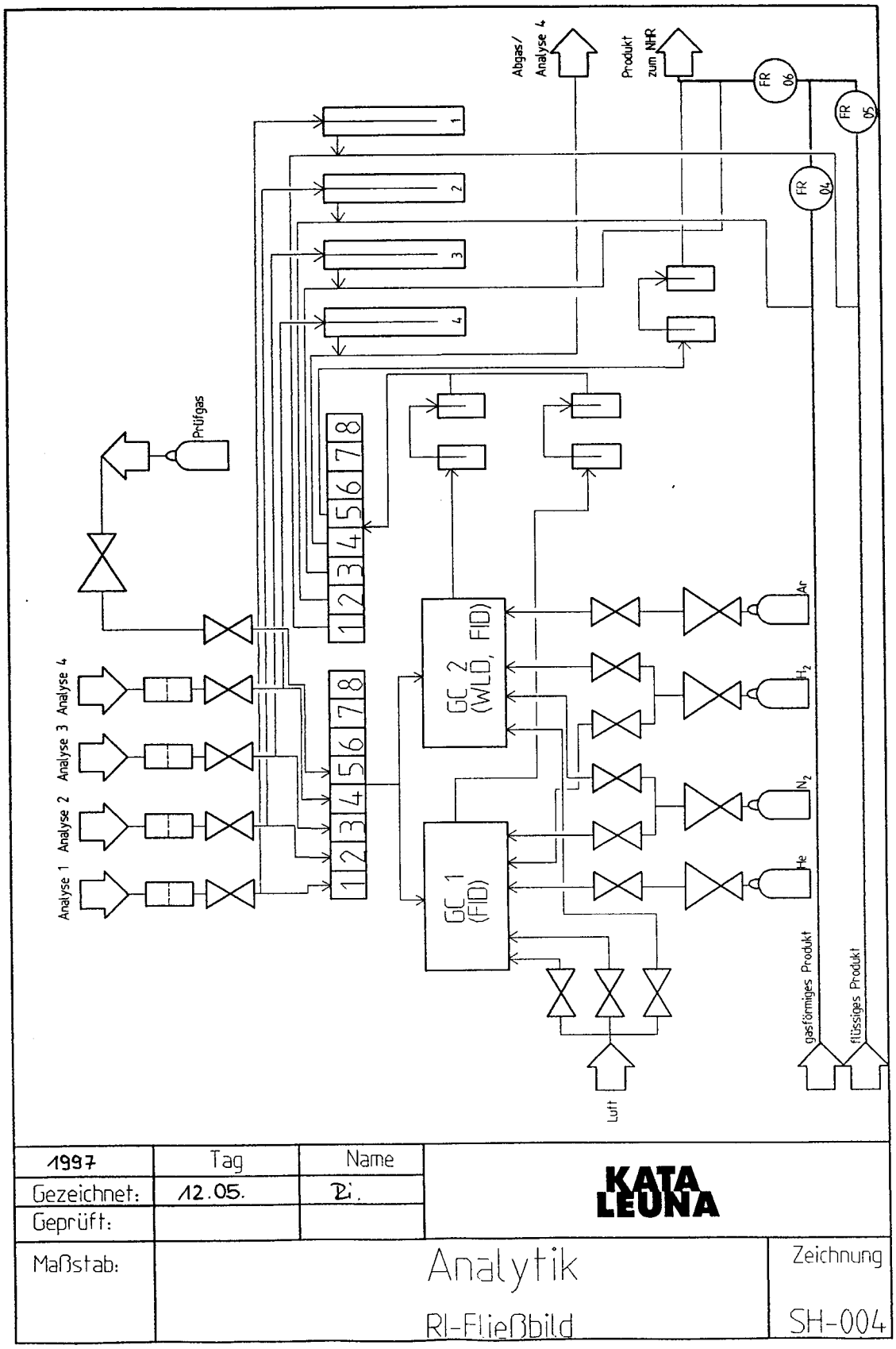
Anhang 3:


Abgas / N_2
Abgas / N_2 , C_4
Vakuum
Abgas / Entspannung
C_4- Fraktion
C_4- Fraktion
PSV 01
PI 03
PI 02
PSV 06
PHC 01
N_2
1997
Tag
Name
Gezeichnet:
12.05.
Pi.
Geprüft:
KATA LEUNA
Maßstab:
C_4 - Rohprodukt - Lagerung
RI - Fließbild
Zeichnung
SH-002

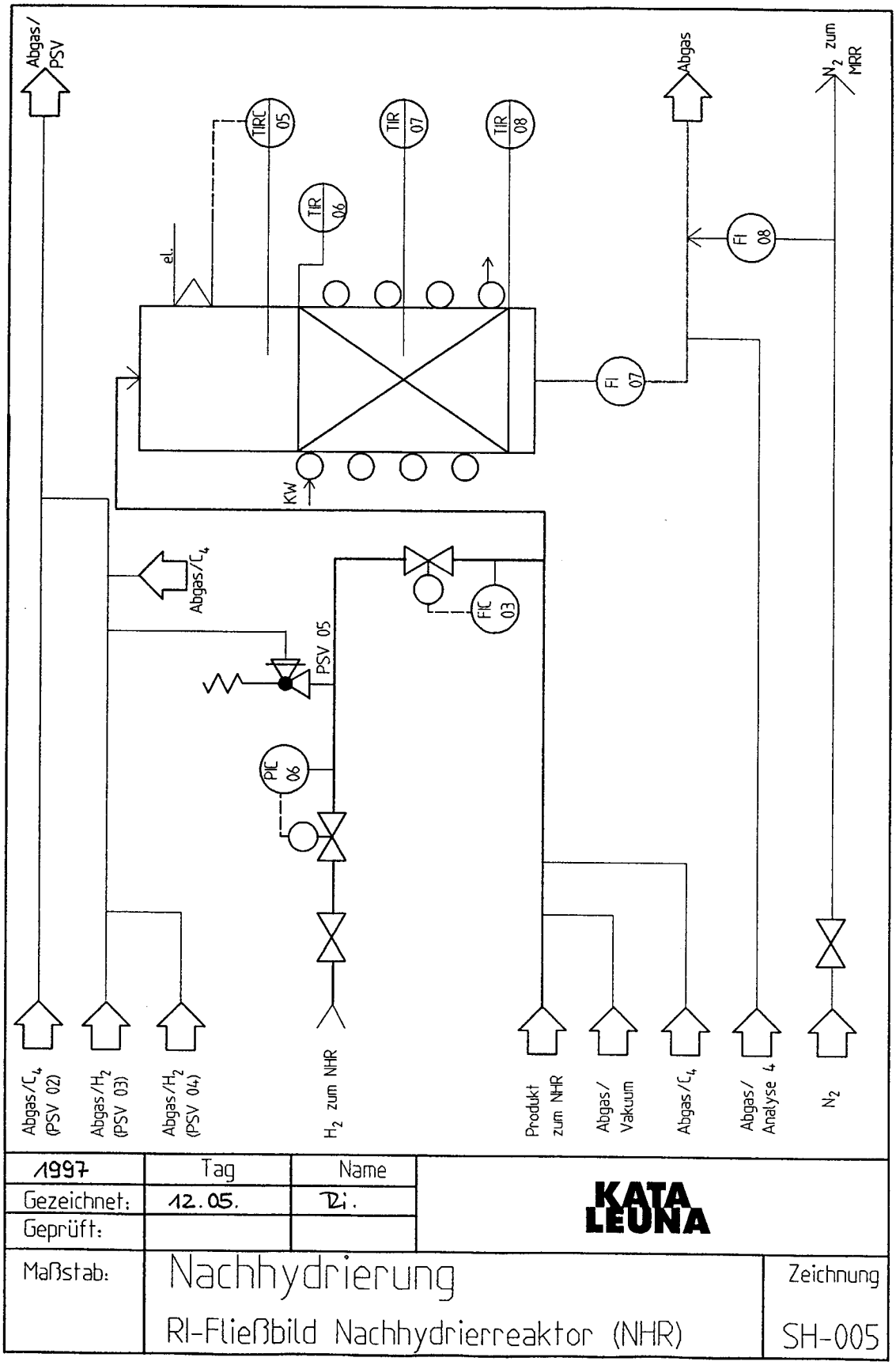
Anhang 4:


H2
H2 zum NHR
Abgas/H2
PSV 03
PIC 05
PIC 04
el.
gasförmiges Produkt
flüssiges Produkt
Abprodukt
Abgas/H2
PSV 04
FIC 04
TRC 02
TRC 04
Analyse 1
el.
el.
Abgas/N2
PI 07
M
N2 zum MRR
LIC 03
Luft
TIR 01
KW
TIR 03
N2
Abgas/ C4
Analyse 2
Abgas/ Vakuum
Analyse 3
FIC 01
PI 08
Abgas/C4
LSA 02
PSV 02
Vakuum
C4
1997
Tag
Name
Gezeichnet:
12.05.
Di.
Geprüft:
KATA LEUNA
Maßstab:
Selektivhydrierung
RI-Fließbild Minimalraumreaktor (MRR)
Zeichnung
SH-003

Anhang 5:


Abgas / Analyse 4
Produkt zum NHR
FR 06
FR 05
FR 04
1
2
3
4
Prüfgas
1 2 3 4 5 6 7 8
Analyse 4
Analyse 3
Analyse 2
Analyse 1
1 2 3 4 5 6 7 8
GC 2 (WLD, FID)
GC 1 (FID)
Ar
H_2
N_2
He
gasförmiges Produkt
flüssiges Produkt
Luft
1997
Tag
Name
Gezeichnet:
12.05.
Geprüft:
KATA LEUNA
Maßstab:
Analytik
RI-Fließbild
Zeichnung
SH-004

Anhang 6:


Abgas/ PSV
TIRC 05
TIR 07
TIR 08
TIR 06
el.
Abgas
N_2 zum MRR
FI 08
FI 07
KW
Abgas/C_4
FIC 03
PSV 05
PIC 06
Abgas/C_4 (PSV 02)
Abgas/H_2 (PSV 03)
Abgas/H_2 (PSV 04)
H_2 zum NHR
Produkt zum NHR
Abgas/ Vakuum
Abgas/C_4
Abgas/ Analyse 4
N_2
1997
Tag
Name
Gezeichnet:
12.05.
Bi.
Geprüft:
KATA LEUNA
Maßstab:
Nachhydrierung
RI-Fließbild Nachhydrierreaktor (NHR)
Zeichnung
SH-005

Anhang 7:

Anhang 7-1a: Ergebnisse der Berechnungen zu den Phasenverhältnissen bei 13,2 bar_{abs}

Zusammensetzung des Eingangsstromes (als Modell) in Mol%

Wasserstoff	i-Butan	n-Butan	trans-2-Buten	1-Buten	i-Buten	cis-2-Buten	Propin	1.3-Butadien	Butin
34,5300	0,7791	3,3645	2,8578	7,2946	13,3413	2,3413	0,1700	34,5358	0,6837

Katalysatorbelastung: 3 $kg/(l_{Kat}*h)$

Katalysatorvolumen: 22 ml

molares H_2/BD-Verhältnis: 1

Druck: 13,2 bar_{abs}

Zusammensetzung der Flüssigphase (X) und der Gasphase (Y) in Mol-Anteilen

	T=20 °C		T=25 °C		T=30 °C		T=35 °C		T=40 °C		T=45 °C	
	X	Y	X	Y	X	Y	X	Y	X	Y	X	Y
Wasserstoff	0,01590	0,81125	0,01566	0,77962	0,01532	0,74390	0,01487	0,70378	0,01429	0,65900	0,01358	0,60928
i-Butan	0,01142	0,00269	0,01137	0,00311	0,01131	0,00357	0,01124	0,00407	0,01116	0,00462	0,01106	0,00521
n-Butan	0,05143	0,00861	0,05160	0,01011	0,05180	0,01183	0,05206	0,01378	0,05238	0,01600	0,05278	0,01851
trans-2-Buten	0,04390	0,00702	0,04407	0,00828	0,04427	0,00973	0,04452	0,01138	0,04482	0,01327	0,04521	0,01543
1-Buten	0,10913	0,02204	0,10904	0,02566	0,10894	0,02972	0,10882	0,03426	0,10868	0,03930	0,10850	0,04485
i-Buten	0,19913	0,04096	0,19886	0,04766	0,19855	0,05518	0,19819	0,06356	0,19774	0,07285	0,19718	0,08303
cis-2-Buten	0,03622	0,00539	0,03642	0,00637	0,03666	0,00749	0,03696	0,00879	0,03734	0,01029	0,03783	0,01201
Propin	0,00233	0,00082	0,00229	0,00093	0,00224	0,00105	0,00219	0,00117	0,00212	0,00130	0,00205	0,00143
1.3-Butadien	0,52016	0,09939	0,52028	0,11614	0,52043	0,13507	0,52063	0,15633	0,52085	0,18009	0,52110	0,20647
Butin	0,01039	0,00184	0,01042	0,00214	0,01047	0,00248	0,01053	0,00286	0,01060	0,00329	0,01071	0,00378

zu Anhang 7-1a: Ergebnisse der Berechnungen zu den Phasenverhältnissen bei 13,2 bar_{abs}

Zusammensetzung des Eingangsstromes (als Modell) in Mol%

Wasserstoff	i-Butan	n-Butan	trans-2-Buten	1-Buten	i-Buten	cis-2-Buten	Propin	1.3-Butadien	Butin
34,5300	0,7791	3,3645	2,8578	7,2946	13,3413	2,3413	0,1700	34,5358	0,6837

Katalysatorbelastung: 3 $kg/(l_{Kat}*h)$

Katalysatorvolumen: 22 ml

molares H_2/BD-Verhältnis: 1

Druck: 13,2 bar_{abs}

Zusammensetzung der Flüssigphase (X) und der Gasphase (Y) in Mol-Anteilen

	T=50 °C		T=55 °C		T=60 °C		T=65 °C		T=70 °C	
	X	Y	X	Y	X	Y	X	Y	X	Y
Wasserstoff	0,01273	0,55447	0,01171	0,49449	0,01051	0,42943	0,00913	0,35959	0,00000	0,3465
i-Butan	0,01094	0,00583	0,01078	0,00647	0,01056	0,00711	0,01026	0,00770	0,00000	0,00780
n-Butan	0,05331	0,02137	0,05401	0,02462	0,05498	0,02835	0,05642	0,03274	0,00000	0,03368
trans-2-Buten	0,04570	0,01788	0,04636	0,02070	0,04727	0,02394	0,04860	0,02778	0,00000	0,02861
1-Buten	0,10827	0,05091	0,10794	0,05746	0,10746	0,06441	0,10670	0,07163	0,00000	0,07302
i-Buten	0,19644	0,09410	0,19543	0,10597	0,19399	0,11844	0,19181	0,13114	0,00000	0,13355
cis-2-Buten	0,03847	0,01401	0,03935	0,01635	0,04060	0,01915	0,04254	0,02265	0,00000	0,02344
Propin	0,00196	0,00541	0,00185	0,00163	0,00172	0,00170	0,00156	0,00171	0,00000	0,00170
1.3-Butadien	0,52134	0,23555	0,52154	0,26734	0,52158	0,30175	0,52123	0,33844	0,00000	0,34571
Butin	0,01085	0,00433	0,01104	0,00497	0,01132	0,00572	0,01177	0,00664	0,00000	0,00684

Anhang 7-1b: Ergebnisse der Berechnungen zu den Phasenverhältnissen bei 13,2 bar_{abs}

Zusammensetzung des Eingangsstromes (als Modell) in Mol%

Wasserstoff	i-Butan	n-Butan	trans-2-Buten	1-Buten	i-Buten	cis-2-Buten	Propin	1.3-Butadien	Butin
40,6800	0,7059	3,0484	2,5893	6,6094	12,0881	2,1213	0,1542	31,2916	0,6195

Katalysatorbelastung: 3 $kg/(l_{Kat}*h)$

Katalysatorvolumen: 22 ml

molares H_2/BD-Verhältnis: 1,3

Druck: 13,2 bar_{abs}

Zusammensetzung der Flüssigphase (X) und der Gasphase (Y) in Mol-Anteilen

	T=20 °C		T=25 °C		T=30 °C		T=35 °C		T=40 °C		T=45 °C	
	X	Y	X	Y	X	Y	X	Y	X	Y	X	Y
Wasserstoff	0,01590	0,81131	0,01566	0,77968	0,01532	0,74396	0,01487	0,70392	0,01430	0,65919	0,01359	0,60954
i-Butan	0,01132	0,00267	0,01126	0,00308	0,01118	0,00353	0,01109	0,00402	0,01099	0,00455	0,01086	0,00511
n-Butan	0,05167	0,00865	0,05189	0,01017	0,05216	0,01191	0,05248	0,01389	0,05289	0,01616	0,05342	0,01874
trans-2-Buten	0,04417	0,00706	0,04439	0,00834	0,04466	0,00981	0,04498	0,01150	0,04537	0,01344	0,04588	0,01565
1-Buten	0,10891	0,02200	0,10878	0,02560	0,10864	0,02964	0,10847	0,03415	0,10826	0,03915	0,10800	0,04464
i-Buten	0,19859	0,04085	0,19823	0,04751	0,19781	0,05497	0,19730	0,06328	0,19667	0,07245	0,19589	0,08249
cis-2-Buten	0,03653	0,00543	0,03679	0,00643	0,03711	0,00758	0,03751	0,00892	0,03801	0,01047	0,03866	0,01227
Propin	0,00227	0,00079	0,00222	0,00090	0,00216	0,00101	0,00210	0,00113	0,00202	0,00124	0,00193	0,00134
1.3-Butadien	0,52021	0,09940	0,52032	0,11615	0,52046	0,13507	0,52061	0,15632	0,52078	0,18005	0,52095	0,20639
Butin	0,01042	0,00185	0,01046	0,00215	0,01052	0,00249	0,01060	0,00288	0,01070	0,00332	0,01083	0,00382

zu Anhang 7-1b: Ergebnisse der Berechnungen zu den Phasenverhältnissen bei 13,2 bar_{abs}

Zusammensetzung des Eingangsstromes (als Modell) in Mol%

Wasserstoff	i-Butan	n-Butan	trans-2-Buten	1-Buten	i-Buten	cis-2-Buten	Propin	1.3-Butadien	Butin
40,6800	0,7059	3,0484	2,5893	6,6094	12,0881	2,1213	0,1542	31,2916	0,6195

Katalysatorbelastung: 3 $kg/(l_{Kat}*h)$

Katalysatorvolumen: 22 ml

molares H_2/BD-Verhältnis: 1,3

Druck: 13,2 bar_{abs}

Zusammensetzung der Flüssigphase (X) und der Gasphase (Y) in Mol-Anteilen

	T=50 °C		T=55 °C		T=60 °C		T=65 °C	
	X	Y	X	Y	X	Y	X	Y
Wasserstoff	0,01273	0,55483	0,01172	0,49497	0,01053	0,43011	0,00000	0,40718
i-Butan	0,01070	0,00570	0,01050	0,00630	0,01022	0,00688	0,00000	0,00707
n-Butan	0,05410	0,02168	0,5501	0,02507	0,05628	0,02902	0,00000	0,03051
trans-2-Buten	0,04652	0,01820	0,04738	0,02115	0,04858	0,02461	0,00000	0,02592
1-Buten	0,10766	0,05062	0,10718	0,05705	0,10649	0,06382	0,00000	0,06615
i-Buten	0,19486	0,09334	0,19348	0,10490	0,19152	0,11692	0,00000	0,12099
cis-2-Buten	0,03952	0,01438	0,04071	0,01691	0,04243	0,02001	0,00000	0,02123
Propin	0,00183	0,00144	0,00171	0,00151	0,00156	0,00154	0,00000	0,00154
1.3-Butadien	0,52106	0,23540	0,52105	0,26706	0,52072	0,30121	0,00000	0,31320
Butin	0,01101	0,00440	0,01127	0,00508	0,01165	0,00589	0,00000	0,00620

Anhang 7-1c: Ergebnisse der Berechnungen zu den Phasenverhältnissen bei 9,2 bar_{abs}

Zusammensetzung des Eingangsstromes (als Modell) in Mol%

Wasserstoff	i-Butan	n-Butan	trans-2-Buten	1-Buten	i-Buten	cis-2-Buten	Propin	1.3-Butadien	Butin
34,5300	0,7791	3,3645	2,8578	7,2946	13,3413	2,3413	0,1700	34,5358	0,6837

Katalysatorbelastung: 3 $kg/(l_{Kat}*h)$

Katalysatorvolumen: 22 ml

molares H_2/BD-Verhältnis: 1

Druck: 9,2 bar_{abs}

Zusammensetzung der Flüssigphase (X) und der Gasphase (Y) in Mol-Anteilen

	T=20 °C		T=25 °C		T=30 °C		T=35 °C		T=40 °C		T=45 °C	
	X	Y	X	Y	X	Y	X	Y	X	Y	X	Y
Wasserstoff	0,01010	0,73449	0,00974	0,69029	0,00929	0,64061	0,00872	0,58511	0,00803	0,52360	0,00721	0,45595
i-Butan	0,01131	0,00373	0,01123	0,00428	0,01112	0,00489	0,01098	0,00554	0,01081	0,00621	0,01058	0,00689
n-Butan	0,05220	0,01222	0,05250	0,01437	0,05289	0,01684	0,05339	0,01967	0,05407	0,02293	0,05503	0,02672
trans-2-Buten	0,04468	0,00999	0,04498	0,01181	0,04537	0,01391	0,4587	0,01634	0,04654	0,01915	0,04749	0,02245
1-Buten	0,10937	0,03090	0,10920	0,03590	0,10898	0,04149	0,10870	0,04767	0,10831	0,05442	0,10774	0,06170
i-Buten	0,19932	0,05734	0,19882	0,06658	0,19820	0,07686	0,19739	0,08818	0,19629	0,10048	0,19473	0,11361
cis-2-Buten	0,03702	0,00770	0,03738	0,0913	0,03785	0,01079	0,03848	0,01275	0,03934	0,1506	0,04059	0,01785
Propin	0,00223	0,00109	0,00216	0,00123	0,00208	0,00137	0,00199	0,00150	0,00188	0,00161	0,00174	0,00169
1.3-Butadien	0,52328	0,13994	0,52343	0,16337	0,52358	0,18974	0,52373	0,21919	0,52381	0,25184	0,52375	0,28769
Butin	0,01050	0,00261	0,01056	0,00303	0,01064	0,00351	0,01075	0,00407	0,01091	0,00470	0,01114	0,00544

zu Anhang 7-1c: Ergebnisse der Berechnungen zu den Phasenverhältnissen bei 9,2 bar_{abs}

Zusammensetzung des Eingangsstromes (als Modell) in Mol%

Wasserstoff	i-Butan	n-Butan	trans-2-Buten	1-Buten	i-Buten	cis-2-Buten	Propin	1.3-Butadien	Butin
34,5300	0,7791	3,3645	2,8578	7,2946	13,3413	2,3413	0,1700	34,5358	0,6837

Katalysatorbelastung: 3 $kg/(l_{Kat}*h)$

Katalysatorvolumen: 22 ml

molares H_2/BD-Verhältnis: 1

Druck: 9,2 bar_{abs}

Zusammensetzung der Flüssigphase (X) und der Gasphase (Y) in Mol-Anteilen

	T=50 °C		T=55 °C	
	X	Y	X	Y
Wasserstoff	0,00625	0,38231	0,00000	0,34565
i-Butan	0,01025	0,00753	0,00000	0,00780
n-Butan	0,05647	0,03122	0,00000	0,03368
trans-2-Buten	0,04891	0,02641	0,00000	0,02861
1-Buten	0,10687	0,06936	0,00000	0,07302
i-Buten	0,19237	0,12720	0,00000	0,13355
cis-2-Buten	0,04254	0,02137	0,00000	0,02344
Propin	0,00158	0,00172	0,00000	0,00170
1.3-Butadien	0,52328	0,32653	0,00000	0,34571
Butin	0,01150	0,00634	0,00000	0,00684

Anhang 7-1d: Ergebnisse der Berechnungen zu den Phasenverhältnissen bei 9,2 bar_{abs}

Zusammensetzung des Eingangsstromes (als Modell) in Mol%

Wasserstoff	i-Butan	n-Butan	trans-2-Buten	1-Buten	i-Buten	cis-2-Buten	Propin	1.3-Butadien	Butin
40,6800	0,7059	3,0484	2,5893	6,6094	12,0881	2,1213	0,1542	31,2916	0,6195

Katalysatorbelastung: 3 $kg/(l_{Kat}*h)$

Katalysatorvolumen: 22 ml

molares H_2/BD-Verhältnis: 1,3

Druck: 9,2 bar_{abs}

Zusammensetzung der Flüssigphase (X) und der Gasphase (Y) in Mol-Anteilen

	T=20 °C		T=25 °C		T=30 °C		T=35 °C		T=40 °C		T=45 °C	
	X	Y	X	Y	X	Y	X	Y	X	Y	X	Y
Wasserstoff	0,01010	0,73461	0,00975	0,69046	0,00929	0,64084	0,00872	0,58544	0,00804	0,52405	0,00722	0,45661
i-Butan	0,01117	0,00368	0,01106	0,00422	0,01092	0,00480	0,01075	0,00542	0,01053	0,00605	0,01024	0,00667
n-Butan	0,05259	0,01231	0,05298	0,01450	0,05348	0,01702	0,05414	0,01994	0,05503	0,02333	0,05628	0,02733
trans-2-Buten	0,04512	0,01008	0,04552	0,01195	0,04602	0,01411	0,04668	0,01663	0,04758	0,01958	0,04883	0,02308
1-Buten	0,10903	0,03080	0,10879	0,03577	0,10848	0,04130	0,10808	0,04740	0,10754	0,05404	0,10676	0,06114
i-Buten	0,19848	0,05709	0,19781	0,06624	0,19697	0,07638	0,19587	0,08749	0,19439	0,09950	0,19230	0,11218
cis-2-Buten	0,03752	0,00780	0,03800	0,00928	0,03863	0,01102	0,03947	0,01307	0,04064	0,01555	0,04235	0,01862
Propin	0,00214	0,00105	0,00206	0,00117	0,00197	0,00129	0,00187	0,00140	0,00174	0,00149	0,00159	0,00154
1.3-Butadien	0,52331	0,13994	0,52342	0,16336	0,52351	0,18970	0,52355	0,21910	0,52345	0,25164	0,52304	0,28727
Butin	0,01055	0,00262	0,01062	0,00305	0,01073	0,00354	0,01087	0,00411	0,01108	0,00477	0,01138	0,00556

zu Anhang 7-1d: Ergebnisse der Berechnungen zu den Phasenverhältnissen bei 9,2 bar_{abs}

Zusammensetzung des Eingangsstromes (als Modell) in Mol%

Wasserstoff	i-Butan	n-Butan	trans-2-Buten	1-Buten	i-Buten	cis-2-Buten	Propin	1.3-Butadien	Butin
40,6800	0,7059	3,0484	2,5893	6,6094	12,0881	2,1213	0,1542	31,2916	0,6195

Katalysatorbelastung: 3 $kg/(l_{Kat}*h)$

Katalysatorvolumen: 22 ml

molares H_2/BD-Verhältnis: 1,3

Druck: 9,2 bar_{abs}

Zusammensetzung der Flüssigphase (X) und der Gasphase (Y) in Mol-Anteilen

	T=50 °C	
	X	Y
Wasserstoff	0,00000	0,40718
i-Butan	0,00000	0,00707
n-Butan	0,00000	0,03051
trans-2-Buten	0,00000	0,02592
1-Buten	0,00000	0,06615
i-Buten	0,00000	0,12099
cis-2-Buten	0,00000	0,02123
Propin	0,00000	0,00154
1.3-Butadien	0,00000	0,31320
Butin	0,00000	0,00620

Anhang 8:

Ausgewählte Kenndaten von Versuchskatalysatoren für die C_4-Selektivhydrierung

Probe	Träger	Form	Größe [mm]	Pd-Gehalt [Ma%]	Schüttdichte [kg/l]	Pd-Verteilung	Pd-Eindringtiefe [mm]	$v_{P,ges}$ [cm³/g]	v_P (r_P < 10 nm) [cm³/g]	v_P (r_P > 50 nm) [cm³/g]	BET-Oberfläche [m²/g]	Dispersität (F-Wert) [µmolCO/g]
Standard	α-Al_2O_3	Tabletten	~5x5	0,6	0,86	homogen	-	0,43	0,01	0,37	12	5,2
1	α-Al_2O_3	Tabletten	~5x5	0,6	0,65	homogen	-	0,63	0	0,6	7,6	4,0
2	α-Al_2O_3	Tabletten	~5x5	0,6	0,65	peripher	0,433	0,63	0	0,6	7,6	6,3
3	α-Al_2O_3	Tabletten	2,6x2,6	0,6	0,96	homogen	-	0,39	0	0,37	4,8	4,0
4	γ-Al_2O_3	Kugeln	3	0,6	0,65	homogen	-	0,59	0,39	0,14	246	6,4
5	γ-Al_2O_3	Kugeln	3	0,6	0,65	peripher	0,070	0,59	0,39	0,14	246	9,7
6	γ-Al_2O_3	Stränge	2,9x5	0,6	0,58	peripher	0,078	0,65	0,52	0,04	170	12,5
7	γ-Al_2O_3	Stränge	2,9x5	0,6	0,44	peripher	0,087	0,85	0,59	0,13	193	12,7
8	γ-Al_2O_3	Stränge	3x5	0,6	0,49	peripher	0,078	0,73	0,57	0,04	180	19,6
9	γ-Al_2O_3	Stränge	3x5	0,6	0,59	peripher	0,078	0,58	0,39	0,16	228	14,8
10	γ-Al_2O_3	Stränge	2,9x5	0,1	0,54	peripher	0,088	0,7	0,6	0,04	235	1,05
11	γ-Al_2O_3	Stränge	3x5	0,2	0,54	peripher	0,103	0,74	0,63	0,05	238	3,5
12	γ-Al_2O_3	Stränge	2,9x5	0,3	0,54	peripher	0,074	0,7	0,6	0,04	235	4,6
13	γ-Al_2O_3	Stränge	3x5	0,4	0,54	peripher	0,088	0,74	0,63	0,05	238	7,4
14	γ-Al_2O_3	Stränge	3x5	0,6	0,54	peripher	0,088	0,74	0,63	0,05	238	10,8
15	γ-Al_2O_3	Stränge	3x5	0,8	0,54	peripher	0,103	0,74	0,63	0,05	238	12,0
16	γ-Al_2O_3	Stränge	2,9x5	1,0	0,54	peripher	0,118	0,7	0,6	0,04	235	11,2
17	γ-Al_2O_3	Stränge	2,9x5	0,6	0,54	homogen	-	0,7	0,6	0,04	235	9,8
18	γ-Al_2O_3	Stränge	2,9x5	0,6	0,54	peripher	0,043	0,7	0,6	0,04	177,5	2,1
19	γ-Al_2O_3	Stränge	2,9x5	0,6	0,54	peripher	0,043	0,7	0,6	0,04	235	12,2

Anhang 9:

Methoden zur Charakterisierung von Pd-Trägerkatalysatoren

Eine bedeutsame Zielstellung bei der Charakterisierung von Katalysatoren ist es, einen Zusammenhang zwischen den physikalisch/chemischen Eigenschaften eines Katalysators sowie seiner Aktivität und Selektivität herzustellen. Wichtige Katalysatoreigenschaften sind dabei:

- die spezifische Oberfläche des Katalysators,
- seine Textur (Porengrößen, Porengrößenverteilung, Porenform usw.),
- die Oberflächen- und Teilchengrößen von Aktivkomponenten und
- die chemische Zusammensetzung (Elementenverteilung, Metalldispersität, Aktivkomponentenverteilung).

In der KataLeuna GmbH werden die folgenden Standardmethoden zur Untersuchung von Katalysatoren angewendet:

- die Bestimmung der Gesamtoberfläche mit der Methode nach **B**RUNAUER-**E**MMETT-**T**ELLER (BET-Methode) [51, 82, 83],
- die pyknometrische Messung der scheinbaren und wahren Dichte [51, 82, 83],
- die Ermittlung der Porenradienverteilung mittels Quecksilberporosimetrie [51, 82, 83, 86, 87],
- die Bestimmung der Metalloberfläche durch CO-Chemisorption [51, 88],
- die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Katalysatoren mittels Elektronenstrahlmikroanalyse [85, 89],
- die quantitative Elementbestimmung mittels wellenlängendispersiver Röntgenfloureszenzspektroskopie [84, 90, 91] und
- die Bestimmung der Gitterstruktur von kristallinen Feststoffen mittels Röntgenbeugung [84, 91].

Im Folgenden werden Angaben zu den verwendeten Analysengeräten, der Probevorbehandlung und zu den Analysenbedingungen in Tabellenform zusammengefaßt.

Anhang 9-1: Bestimmung der Heliumdichte [51, 82, 83]

	Heliumdichte (wahre Dichte) d_0 in g/cm³
Analysengerät	Gaspyknometer AccuPyc 1330 der Firma Micrometrics
Grundlage der Methode	Die pyknometrische Bestimmung basiert auf der Messung des Gasvolumens, das durch den Feststoff verdrängt wird. Wegen des effektiven atomaren Durchmessers von nur 0,2 nm kann Helium auch in sehr kleine Poren eindringen. Um eine mögliche Adsorption des Heliums zu vermeiden, muß die Messung bei höheren Temperaturen durchgeführt werden.
Meßgas	Helium (Reinheit min. 99,995 %)
Probemenge	2 bis 3g in einer Kornfraktion von 0,8 bis 1,4 mm
Probevorbereitung	- 2 h Trocknen der Probe bei 200 °C (Trockenschrank) - Abkühlen der Probe im Exsikkator
abgeleitete Größen	Gerüstvolumen V_0 in cm³/g als Kehrwert der wahren Dichte

Anhang 9-2: Bestimmung der Quecksilberdichte [51, 82, 83]

	Quecksilberdichte (scheinbare Dichte) d_K **in g/cm³**
Analysengerät	Pyknometer
Grundlage der Methode	Die pyknometrische Bestimmung basiert auf der Messung des durch den Feststoff verdrängten Flüssigkeitsvolumens.
Meßmedium	Quecksilber
Probemenge	min. 1g in einer Kornfraktion von 0,8 bis 1,4 mm
Probevorbereitung	- 2 h Trocknen der Probe bei 200 °C (Trockenschrank) - Abkühlen der Probe im Exsikkator - Pyknometer mit der Probe auf unter 0,1 Torr evakuieren und bei diesem Vakuum mit Quecksilber füllen
abgeleitete Größen	- Kornvolumen V_K in cm³/g als Kehrwert der scheinbaren Dichte - Porenvolumen V_P in cm³/g mit $V_P = \frac{1}{d_K} - \frac{1}{d_0} = V_K - V_0$

Anhang 9-3: Bestimmung der Porenvolumenanteile in Abhängigkeit vom Porenradius [51, 82, 83, 86, 87]

	Porenvolumenanteile in Abhängigkeit vom Porenradius r_P in nm
Analysengeräte	- Quecksilberhochdruckporosimeter der Firma Carlo Erba bis 1000 bar (Porenradienbereich von 7500 nm bis 7,5 nm) - Quecksilberhochdruckporosimeter der Firma Fisons bis 4000 bar (Porenradienbereich von 7500 nm bis 1,875 nm)
Grundlage der Methode	Das Prinzip der Messung beruht darauf, daß der Kontaktwinkel zwischen Quecksilber und einem nicht benetzbaren Feststoff größer 90° ist. Deshalb kann das Quecksilber nur durch Anwendung von Druck in die Poren eindringen, wobei zwischen dem Druck und der Quecksilbermenge eine Beziehung besteht. Die Bestimmung der Porengrößenverteilung erfordert die Messung der Menge an Hg, die bei einem bestimmten Druck in das Porengefüge eindringt.
Meßmedium	Quecksilber
Probemenge	min. 1g in einer Kornfraktion von 0,8 bis 1,4 mm
Probevorbereitung	- 2 h Trocknen der Probe bei 200 °C (Trockenschrank) - Abkühlen der Probe im Exsikkator
Einteilung der Poren anhand der Porenradien	- Mikroporen (r_P < 10 nm) - Mesoporen (10 nm < r_P < 50 nm) - Makroporen (r_P > 50 nm)

Anhang 9-4: Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode [51, 82, 83]

	Spezifische Oberfläche (BET-Oberfläche) in m²/g
Analysengerät	Oberflächenmeßgerät Gemini 2360 der Firma Micrometrics
Grundlage der Methode	Das Prinzip besteht in der Bestimmung der Anzahl der Gasmoleküle, die für die Bedeckung der Feststoffoberfläche mit einer monomolekularen Schicht notwendig sind. Aus der Zahl der gemessenen Gasmoleküle und dem Platzbedarf eines Moleküls kann die Feststoffoberfläche berechnet werden. Nach [82] gilt: $O_{BET} = \frac{V_m * N_A * A_m}{V_{mol}}$
Adsorptiv	Stickstoff (Flächenbedarf 0,162 nm² je Molekül)
Probemenge	ca. 1g in einer Kornfraktion von 0,8 bis 1,4 mm
Probevorbereitung	30 min Ausheizen bei 300 °C im Stickstoffstrom
Analysenbedingungen	- Meßtemperatur: 77,4 K (Siedetemperatur des Stickstoffs) - Pumpzeit: 2 min - Sättigungsdruck p_0: 780 Torr - Totraumvolumenkorrektur: ja, gemessen mit Helium - BET-Auswertung: 5 Punkte, bei Relativdruck $\frac{p}{p_0} = 0{,}0500 / 0{,}0875 / 0{,}1250 / 0{,}1625 / 0{,}2000$
Bemerkung	- BET-Methode nach DIN 66131 vom 13. Juli 1993

Anhang 9-5: Bestimmung der Palladiumdispersität mittels Impulschemisorption von Kohlenmonoxid [51, 88]

	Palladiumdispersität in µmol CO/g_{Kat}
Analysengerät	CO-Chemisorptionsgerät (mit Dosierventil, Strömungsregler und Wärmeleitfähigkeitsdetektor)
Grundlage der Methode	In konstanten Zeitabständen werden CO-Impulse über die Probe geleitet. Die CO-Konzentration nach Durchströmen der zu untersuchenden Probe wird mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor bestimmt. Die Differenz zwischen der CO-Konzentration nach der Sättigung der Metalloberfläche und der Konzentration der Dosierung ist ein Maß für die aufgenommene CO-Menge und damit für die Dispersität der Metalloberfläche.
Meßgas	Kohlenmonoxid (als Impulse in einem Wasserstoffstrom in konstanten Zeitabständen)
Probemenge	3 bis 5g in der Originalform
Probevorbereitung	- 1 h Reduktion im Wasserstoffstrom bei 100 °C - danach Abkühlen auf Raumtemperatur
Meßtemperatur	0 °C

Anhang 9-6: Aufklärung der elementaren Zusammensetzung von Katalysatoren mittels Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) [85, 89]

	Aufklärung der elementaren Zusammensetzung von Katalysatoren mittels Elektronenstrahlmikroanalyse
Analysengerät	Elektronenstrahlmikroanalysator SEMQ der Firma Arl (Messung bis zu einem Massegehalt von 0,01 %)
Grundlage der Methode	Aus der Qualität und Quantität der Röntgenstrahlung einer angeregten Katalysatorprobe wird auf die chemische Zusammensetzung der Probe geschlossen. Ein Elektronenstrahl mit einem definiertem Durchmesser wird auf eine Probe gerichtet. Die Elektronen dringen in den Feststoff ein und lösen infolge von elastischen und unelastischen Stoßvorgängen die für die Probe charakteristische, elementspezifische Röntgenstrahlung aus. Die spektrale Zerlegung der emittierten Röntgenstrahlung und somit die Klassifizierung nach Wellenlänge und Energiegehalt und die anschließende Zählung als Impulse erfolgt mittels enrgiedispersiver Halbleiterdetektoren.
Probemenge	1 g pulverisierte Probe
Probevorbereitung	- Probe 15 min in der Zirkoniummühle mahlen - Probe in das Preßwerkzeug der Weber-Presse geben und Mikrotablette pressen - in der Hochvakuumbedampfungsanlage HBA Probe mit Kohlenstoff bedampfen, um elektrische Leitfähigkeit zu erreichen
Analysenbedingungen	- Beschleunigungsspannung 25 kV - Probenstrom 2 bis 10 nA - Durchmesser des Elektronenstrahls 30 bis 50 µm - 140 Meßpunkte über den Querschnitt der Probe verteilt

Anhang 9-7: Verfahren zur quantitativen Elementbestimmung mittels wellenlängendispersiver Röntgenfloureszenzspektroskopie (RFA) [84, 90, 91]

	Quantitative Elementbestimmung mittels wellenlängendispersiver Röntgenfloureszenzspektroskopie
Analysengerät	Röntgenfluoreszenzvollschutzspektrometer SRS 303 der Firma Siemens (mit dem Zusatzprogramm SSQ 3000 für die semiquantitative Analyse im Bereich der Ordnungszahlen von 6 bis 92)
Grundlage der Methode	Die Grundlage der Methode bildet die physikalische Erscheinung, daß ein charakteristisches Linienspektrum entsteht, wenn Elemente mit Röntgenquanten ausreichend hoher Energie beschossen werden. Für die Analyse von Elementen wird das durch Röntgenquantenbeschuß erzeugte Spektrum durch Beugung an einem Analysatorkristall mit bekanntem Netzebenenabstand zerlegt. Der BRAGG-schen Gleichung [90] zufolge wird unter einem bestimmten Winkel des Analysatorkristalls nur eine definierte Wellenlänge abgebeugt. Aus dem mittels eines Zählrohres aufgezeichneten Gesamtspektrum kann sowohl eine qualitative Analyse durch die Winkellagenzuordnung aller auftretenden Peaks, als auch eine quantitative Analyse durch Vergleich der Probenlinienintensität einer ausgewählten Anregung mit der entsprechenden Probenlinienintensität einer Standardprobe mit bekannter Konzentration durchgeführt werden. Bei der quantitativen Analyse von Elementen müssen jedoch in den meisten Fällen strenge Festlegungen zum Matrixeinfluß getroffen werden, um den Bestimmungsfehler für ein Element zu minimieren.
Probemenge	8 g Katalysator in Pulverform (+ 2g NDPE-Bindemittel)

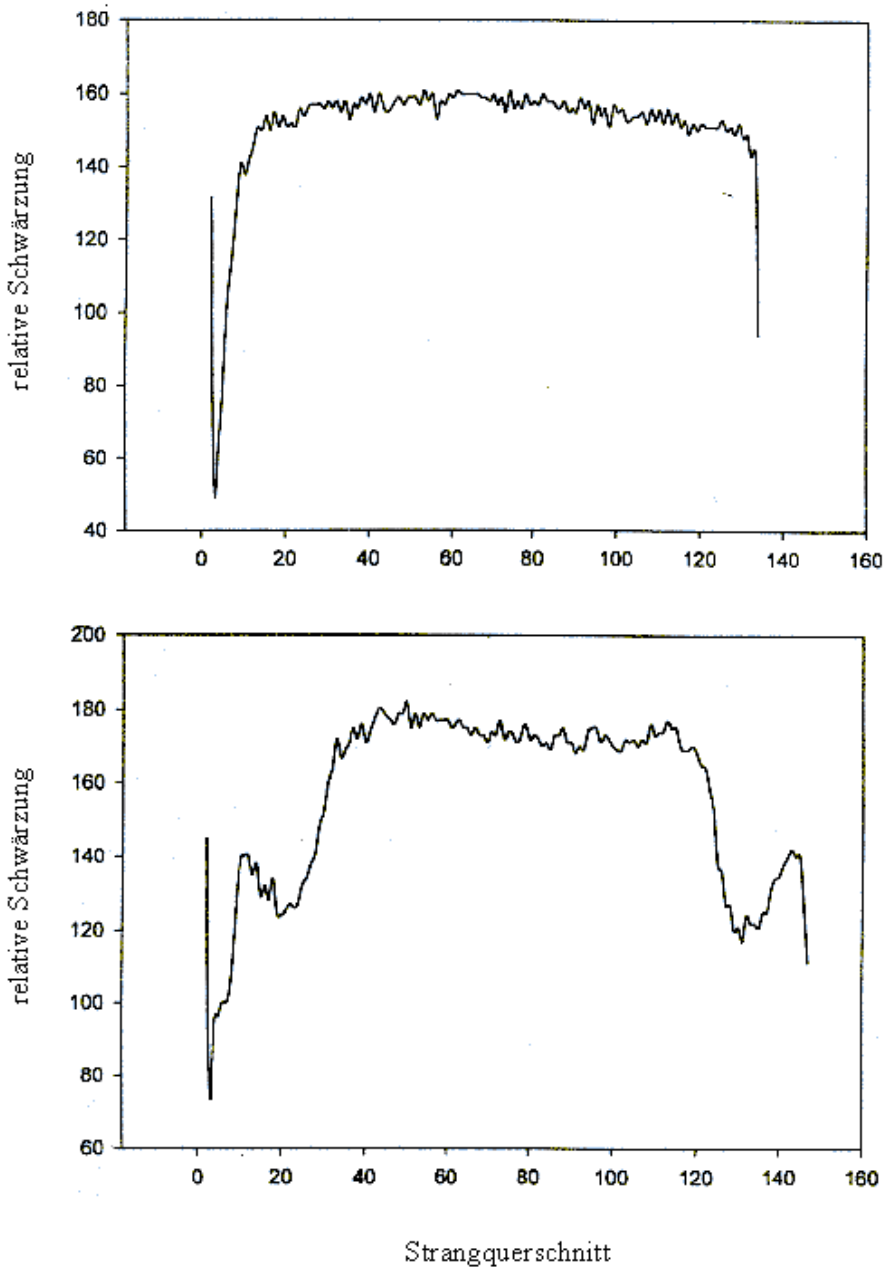
	Quantitative Elementbestimmung mittels wellen-längendispersiver Röntgenfloureszenzspektroskopie
Probevorbereitung	- Probe 3 min in einer Scheibenschwingmühle mahlen - Temperaturbehandlung der Probe nach Vorgabe - Vermischen der Probe mit dem NDPE-Bindemittel - Probe in das Preßwerkzeug der hydraulischen Presse der Firma CARL ZEISS JENA geben und Tablette pressen (10 s bei 120 bar)
Analysenbedingungen	Strahlung: FeKα_1-I. Ordnung (λ = 0,1936 nm) Anodenmaterial: Rhodium Röhrenspannung: 20 kV Röhrenstrom: 20 mA Medium: Vakuum Kristall: LiF-(100) Kollimator: 0,15° Maske: 23 mm Aktueller Reflexionswinkel: 2ϑ = 57,572° Detektor: F.C.

Anhang 9-8: Verfahren zur Bestimmung der Gitterstruktur von kristallinen Feststoffen mittels Röntgenbeugung (XRD) [84, 91]

	Bestimmung der Gitterstruktur von kristallinen Feststoffen mittels Röntgenbeugung
Analysengerät	Röntgenfeinstrukturarbeitsplatz HZG4-ID3000
Grundlage der Methode	Grundprinzip ist die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallgittern. Hierbei zeigt der kristalline Stoff in der Röntgenweitwinkelaufnahme eine für seinen Bau charakteristische Linienfolge. Durch Anwendung der international standardisierten JCPDS-Datei bei der Auswertung von Röntgenkurven ist in den meisten Fällen eine eindeutige qualitative Phasenanalyse in einem vorgegebenem System möglich.
Probemenge	1 g pulverisierte Probe
Probevorbereitung	Probe mörsern und gleichmäßig in den Präparatehalter (40mmx15mmx1mm) streichen
Analysenbedingungen	Strahlung: $Cu\text{-}K_\alpha$ Filter: gebogener Graphitmonochromator Röhrenparameter: 34 kV / 30 mA Gonoimeter: HZG4 (mit BRAGG-BRENTANO-Fokussierung) Zählrohr: Szintillationszählrohr Blendenkombination: 1,75 mm/10 mm/0,22mm Winkelbereich: 2ϑ=10° bis 70° Schrittweite: $\Delta 2\vartheta$=0,05° Zählzeit: 4 s

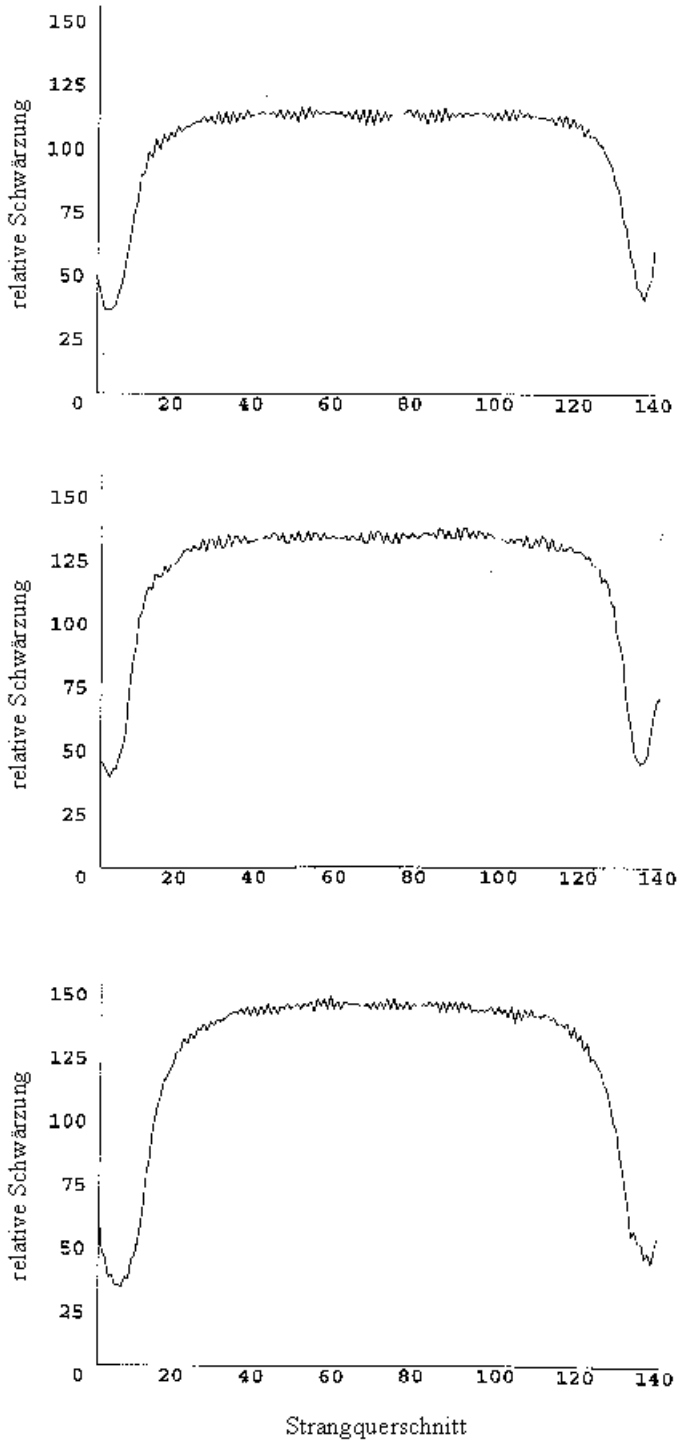
Anhang 10:

Verteilung des Palladiums über den Katalysatorquerschnitt für die Proben 1 (oben) und 2 (unten)



Anhang 11:

Verteilung des Palladiums über den Katalysatorquerschnitt für die Proben 13 (oben), 14 (Mitte) und 15 (unten)



Anhang 12: Experimentelle Daten der Versuchsserie zur Erprobung der Versuchsanlage

Anhang 12-1a: Versuch zur Untersuchung der Drehzahlabhängigkeit (Abb. 10)

Katalysator:	7752
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	19,3551 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Temperatur:	30 °C

	Drehzahl: 500 min^{-1}		Drehzahl: 1000 min^{-1}		Drehzahl: 1000 min^{-1}		Drehzahl: 2000 min^{-1}	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propen	0,0001	0,0010	0,0001	0,0010	0,0001	0,0011	0,0001	0,0010
i-Butan	0,0118	0,0148	0,0117	0,0143	0,0117	0,0132	0,0116	0,0138
n-Butan	0,0522	0,0726	0,0520	0,0707	0,0520	0,0640	0,0530	0,0697
trans-Buten	0,0104	0,0190	0,0101	0,0171	0,0101	0,0232	0,0106	0,0232
1-Buten	0,1832	0,5485	0,1824	0,5642	0,1824	0,6107	0,1858	0,5427
i-Buten	0,2051	0,2231	0,2037	0,2372	0,2037	0,2321	0,2064	0,2239
cis-Buten	0,0423	0,0649	0,0423	0,0682	0,0423	0,0664	0,0437	0,0663
1.2-Butadien	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0030	0,0002	0,0029	0,0003	0,0029	0,0001	0,0030	0,0003
1.3-Butadien	0,5104	0,0936	0,5075	0,0653	0,5075	0,0631	0,5163	0,0659
Vinylacetylen	0,0080	0,0000	0,0090	0,0001	0,0090	0,0001	0,0091	0,0002
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0018	0,0000
Oligomere	0,0000	-0,0001	0,0000	0,0090	0,0000	-0,0331	0,0000	0,0416
Wasserstoff	0,6339	0,2243	0,6339	0,1865	0,6339	0,0112	0,6339	0,2358
Stickstoff	0,3333	0,3333	0,3427	0,3427	0,3427	0,3427	0,3073	0,3073

zu Anhang 12-1a: Versuch zur Untersuchung der Drehzahlabhängigkeit (Abb. 10)

Katalysator:	7752
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	19,3551 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Temperatur:	30 °C

	Drehzahl:	2000 min^{-1}	Drehzahl:	3000 min^{-1}	Drehzahl:	3000 min^{-1}
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0000	0,0000	0,0004	0,0000	0,0006
Propen	0,0001	0,0010	0,0001	0,0007	0,0001	0,0004
i-Butan	0,0116	0,0126	0,0119	0,0195	0,0119	0,0211
n-Butan	0,0530	0,0592	0,0519	0,1042	0,0519	0,1446
trans-Buten	0,0106	0,0196	0,0116	0,0463	0,0116	0,1056
1-Buten	0,1858	0,5510	0,1824	0,4763	0,1824	0,3574
i-Buten	0,2064	0,2257	0,2051	0,2386	0,2051	0,2272
cis-Buten	0,0437	0,0638	0,0416	0,1078	0,0416	0,1452
1.2-Butadien	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0030	0,0003	0,0030	0,0003	0,0030	0,0002
1.3-Butadien	0,5163	0,0712	0,5100	0,0566	0,5100	0,0684
Vinylacetylen	0,0091	0,0002	0,0090	0,0001	0,0090	0,0002
Butin	0,0018	0,0001	0,0017	0,0000	0,0017	0,0001
Oligomere	0,0000	0,0445	0,0000	0,0063	0,0000	-0,0236
Wasserstoff	0,6339	0,2450	0,2027	0,0132	0,6339	0,0126
Stickstoff	0,3073	0,3073	0,3333	0,3333	0,3333	0,3333

Anhang 12-1b: Versuch zur Untersuchung der Drehzahlabhängigkeit

Katalysator:	7752
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	19,3551 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Temperatur:	30 °C

	Drehzahl: 500 min^{-1}		Drehzahl: 1000 min^{-1}		Drehzahl: 1000 min^{-1}		Drehzahl: 2000 min^{-1}	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propen	0,0001	0,0010	0,0001	0,0011	0,0001	0,0010	0,0001	0,0008
i-Butan	0,0118	0,0126	0,0119	0,0131	0,0119	0,0129	0,0113	0,0128
n-Butan	0,0522	0,0578	0,0527	0,0608	0,0527	0,0598	0,0519	0,0713
trans-Buten	0,0104	0,0207	0,0105	0,0190	0,0105	0,0186	0,0095	0,0201
1-Buten	0,1832	0,5190	0,1849	0,5475	0,1849	0,5518	0,1813	0,5148
i-Buten	0,2051	0,2192	0,2070	0,2339	0,2070	0,2271	0,2019	0,2227
cis-Buten	0,0423	0,0616	0,0427	0,0633	0,0427	0,0641	0,0430	0,0719
1.2-Butadien	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0030	0,0003	0,0030	0,0002	0,0030	0,0002	0,0025	0,0004
1.3-Butadien	0,5104	0,1376	0,5256	0,1158	0,5256	0,1168	0,5376	0,1144
Vinylacetylen	0,0080	0,0000	0,0080	0,0001	0,0080	0,0001	0,0089	0,0002
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0018	0,0000	0,0100	0,0000	0,0052	0,0000	0,0308
Wasserstoff	0,4959	0,1253	0,4959	0,1043	0,4959	0,0833	0,4959	0,1465
Stickstoff	0,3333	0,3333	0,2942	0,2942	0,2942	0,2942	0,2921	0,2921

zu Anhang 12-1b: Versuch zur Untersuchung der Drehzahlabhängigkeit

Katalysator:	7752
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	19,3551 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Temperatur:	30 °C

	Drehzahl: 2000 min^{-1}		Drehzahl: 3000 min^{-1}		Drehzahl: 3000 min^{-1}	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0000	0,0002
Propen	0,0001	0,0009	0,0001	0,0006	0,0001	0,0006
i-Butan	0,0113	0,0125	0,0116	0,0141	0,0116	0,0141
n-Butan	0,0519	0,0605	0,0530	0,1120	0,0530	0,1120
trans-Buten	0,0095	0,0225	0,0097	0,0392	0,0097	0,0389
1-Buten	0,1813	0,5132	0,1851	0,4474	0,1851	0,4478
i-Buten	0,2019	0,2263	0,2060	0,2108	0,2060	0,2117
cis-Buten	0,0430	0,0672	0,0439	0,1013	0,0439	0,1008
1.2-Butadien	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0025	0,0004	0,0026	0,0003	0,0026	0,0003
1.3-Butadien	0,5376	0,1228	0,5143	0,0971	0,5143	0,0980
Vinylacetylen	0,0089	0,0002	0,0091	0,0002	0,0091	0,0002
Butin	0,0017	0,0001	0,0017	0,0001	0,0017	0,0001
Oligomere	0,0000	0,0372	0,0000	0,0089	0,0000	0,0084
Wasserstoff	0,4959	0,1750	0,4959	0,0097	0,4959	0,0097
Stickstoff	0,2921	0,2921	0,3158	0,3158	0,3158	0,3158

Anhang 12-2a: Versuch zur Bestimmung des Parameterfeldes

Katalysator:	7752
V_{Kat}:	11 ml
m_{Kat}:	9,9196 g
Belastung:	5 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,5
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2500 min^{-1}

	Temperatur: 40 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 50 °C		Temperatur: 50 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propen	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
i-Butan	0,0330	0,0682	0,0330	0,0603	0,0329	0,0527	0,0329	0,0467
n-Butan	0,1012	0,3625	0,1012	0,3490	0,1005	0,3159	0,1005	0,2875
trans-Buten	0,0481	0,1928	0,0481	0,2122	0,0477	0,2003	0,0477	0,1798
1-Buten	0,1613	0,1214	0,1613	0,1407	0,1618	0,1265	0,1618	0,1095
i-Buten	0,2450	0,2039	0,2450	0,2129	0,2446	0,1958	0,2446	0,1720
cis-Buten	0,0400	0,0889	0,0400	0,0995	0,0401	0,0933	0,0401	0,0844
1.2-Butadien	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0039	0,0000	0,0039	0,0011	0,0038	0,0000	0,0038	0,0000
1.3-Butadien	0,5332	0,0688	0,5332	0,0643	0,5340	0,0595	0,5340	0,0500
Vinylacetylen	0,0073	0,0000	0,0073	0,0000	0,0076	0,0000	0,0076	0,0000
Butin	0,0015	0,0000	0,0015	0,0000	0,0015	0,0000	0,0015	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0493	0,0000	0,0181	0,0000	0,0885	0,0000	0,1727
Wasserstoff	0,7346	0,0626	0,7234	0,0445	0,7121	0,0448	0,7121	0,0476
Stickstoff	0,4176	0,4176	0,4109	0,4109	0,4046	0,4046	0,4046	0,4046

zu Anhang 12-2a: Versuch zur Bestimmung des Parameterfeldes

Katalysator:	7752
V_{Kat}:	11 ml
m_{Kat}:	9,9196 g
Belastung:	5 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,5
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2500 min^{-1}

	Temperatur: 55 °C		Temperatur: 55 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propen	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
i-Butan	0,0329	0,0548	0,0321	0,0512	0,0318	0,0403
n-Butan	0,1005	0,3411	0,0983	0,2894	0,0977	0,2465
trans-Buten	0,0477	0,1767	0,0415	0,1583	0,0461	0,1622
1-Buten	0,1618	0,0951	0,1585	0,1162	0,1583	0,0963
i-Buten	0,2446	0,1718	0,2390	0,1703	0,2359	0,1528
cis-Buten	0,0401	0,0819	0,0389	0,0846	0,0389	0,0758
1.2-Butadien	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0038	0,0007	0,0037	0,0000	0,0037	0,0000
1.3-Butadien	0,5340	0,0423	0,5200	0,0445	0,5157	0,0334
Vinylacetylen	0,0076	0,0000	0,0074	0,0000	0,0072	0,0000
Butin	0,0015	0,0000	0,0015	0,0000	0,0015	0,0000
Oligomere	0,0000	0,1470	0,0000	0,1641	0,0000	0,2425
Wasserstoff	0,7009	0,0367	0,7009	0,0567	0,6906	0,0597
Stickstoff	0,3984	0,3984	0,4651	0,4651	0,4669	0,4669

Anhang 12-2b: Versuch zur Bestimmung des Parameterfeldes

Katalysator:	7752
V_{Kat}:	11 ml
m_{Kat}:	9,9196 g
Belastung:	5 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2500 min^{-1}

	Temperatur: 40 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 50 °C		Temperatur: 55 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propen	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
i-Butan	0,0315	0,0338	0,0315	0,0434	0,0315	0,0436	0,0315	0,0536
n-Butan	0,0973	0,2206	0,0973	0,2488	0,0973	0,2538	0,0973	0,3077
trans-Buten	0,0462	0,1740	0,0462	0,1944	0,0462	0,2000	0,0462	0,2332
1-Buten	0,1576	0,1609	0,1576	0,2039	0,1576	0,1969	0,1576	0,2447
i-Buten	0,2364	0,1792	0,2364	0,2203	0,2364	0,2171	0,2364	0,2639
cis-Buten	0,0387	0,0896	0,0387	0,0975	0,0387	0,1000	0,0387	0,1204
1.2-Butadien	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0036	0,0000	0,0036	0,0000	0,0036	0,0000	0,0036	0,0000
1.3-Butadien	0,5124	0,0643	0,5124	0,0934	0,5124	0,0866	0,5124	0,0971
Vinylacetylen	0,0073	0,0000	0,0073	0,0000	0,0073	0,0000	0,0073	0,0000
Butin	0,0015	0,0000	0,0015	0,0000	0,0015	0,0000	0,0015	0,0000
Oligomere	0,0000	0,1428	0,0000	0,0142	0,0000	0,0148	0,0000	-0,1511
Wasserstoff	0,5997	0,1066	0,6247	0,0922	0,6150	0,0741	0,6053	0,0719
Stickstoff	0,5005	0,5005	0,4938	0,4938	0,4876	0,4876	0,4814	0,4814

zu Anhang 12-2b: Versuch zur Bestimmung des Parameterfeldes

Katalysator:	7752
V_{Kat}:	11 ml
m_{Kat}:	9,9196 g
Belastung:	5 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,5
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2500 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0000
Propen	0,0000	0,0000
i-Butan	0,0318	0,0369
n-Butan	0,0977	0,2184
trans-Buten	0,0461	0,1614
1-Buten	0,1583	0,1215
i-Buten	0,2359	0,1616
cis-Buten	0,0389	0,0756
1.2-Butadien	0,0000	0,0000
Propin	0,0037	0,0000
1.3-Butadien	0,5157	0,0502
Vinylacetylen	0,0072	0,0000
Butin	0,0015	0,0000
Oligomere	0,0000	0,2297
Wasserstoff	0,6053	0,0669
Stickstoff	0,4729	0,4729

Anhang 12-3a: Versuch zur Bestimmung des Parameterfeldes

Katalysator:	7752
V_{Kat}:	18 ml
m_{Kat}:	14,5614 g
Belastung:	5 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,5
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 35 °C		Temperatur: 40 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propen	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
i-Butan	0,0468	0,1109	0,0460	0,1107	0,0460	0,1054	0,0457	0,1007
n-Butan	0,1434	0,5566	0,1414	0,5545	0,1414	0,5599	0,1404	0,5484
trans-Buten	0,0679	0,2193	0,0674	0,2346	0,0674	0,2593	0,0668	0,2598
1-Buten	0,2332	0,1990	0,2278	0,2074	0,2278	0,2107	0,2281	0,1974
i-Buten	0,3473	0,2713	0,3421	0,2744	0,3421	0,2905	0,3413	0,2830
cis-Buten	0,0571	0,1046	0,0561	0,1135	0,0561	0,1254	0,0558	0,1229
1.2-Butadien	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0053	0,0000	0,0052	0,0000	0,0052	0,0000	0,0053	0,0000
1.3-Butadien	0,7565	0,1326	0,7414	0,1182	0,7414	0,1071	0,7448	0,0987
Vinylacetylen	0,0109	0,0000	0,0097	0,0000	0,0097	0,0000	0,0102	0,0000
Butin	0,0013	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0020	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0460	0,0000	0,0060	0,0000	0,0283	0,0000	0,0088
Wasserstoff	1,1040	0,0402	1,0863	0,0534	1,0685	0,0611	1,0522	0,0461
Stickstoff	0,5241	0,5241	0,5775	0,5775	0,5705	0,5705	0,5612	0,4254

zu Anhang 12-3a: Versuch zur Bestimmung des Parameterfeldes

Katalysator:	7752
V_{Kat}:	18 ml
m_{Kat}:	14,5614 g
Belastung:	5 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,5
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 45 °C		Temperatur: 50 °C		Temperatur: 55 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propen	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
i-Butan	0,0457	0,0948	0,0463	0,0856	0,0463	0,0587	0,0478	0,0429
n-Butan	0,1404	0,5189	0,1422	0,4814	0,1422	0,3776	0,1454	0,2835
trans-Buten	0,0668	0,2457	0,0678	0,2430	0,0678	0,2101	0,0682	0,1753
1-Buten	0,2281	0,1864	0,2309	0,1903	0,2309	0,1345	0,2368	0,0991
i-Buten	0,3413	0,2680	0,3455	0,2614	0,3455	0,2069	0,3536	0,1648
cis-Buten	0,0558	0,1162	0,0564	0,1158	0,0564	0,1013	0,0570	0,0818
1.2-Butadien	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0053	0,0000	0,0054	0,0000	0,0054	0,0000	0,0054	0,0000
1.3-Butadien	0,7448	0,0925	0,7539	0,0878	0,7539	0,0528	0,7316	0,0387
Vinylacetylen	0,0102	0,0000	0,0105	0,0000	0,0105	0,0000	0,0108	0,0000
Butin	0,0020	0,0000	0,0019	0,0000	0,0019	0,0000	0,0023	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0763	0,0000	0,1329	0,0000	0,3749	0,0000	0,5606
Wasserstoff	1,0522	0,0510	1,0358	0,0605	1,0195	0,0570	1,0045	0,0695
Stickstoff	0,5612	0,5612	0,5148	0,5148	0,5086	0,5086	0,5047	0,5047

Anhang 12-3b: Versuch zur Bestimmung des Parameterfeldes

Katalysator:	7752
V_{Kat}:	18 ml
m_{Kat}:	14,5614 g
Belastung:	5 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 35 °C		Temperatur: 40 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propen	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
i-Butan	0,0462	0,0796	0,0462	0,0912	0,0460	0,0930	0,0460	0,0810
n-Butan	0,1416	0,4855	0,1416	0,4380	0,1413	0,3958	0,1413	0,3986
trans-Buten	0,0671	0,2779	0,0671	0,2504	0,0664	0,2101	0,0664	0,2460
1-Buten	0,2301	0,2112	0,2301	0,2827	0,2295	0,2729	0,2295	0,2925
i-Buten	0,3433	0,2811	0,3433	0,3016	0,3422	0,2794	0,3422	0,2971
cis-Buten	0,0563	0,1389	0,0563	0,1286	0,0562	0,1137	0,0562	0,1291
1.2-Butadien	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0053	0,0000	0,0053	0,0000	0,0053	0,0000	0,0053	0,0000
1.3-Butadien	0,7469	0,1059	0,7469	0,1466	0,7453	0,1961	0,7453	0,1277
Vinylacetylen	0,0105	0,0000	0,0105	0,0000	0,0106	0,0000	0,0106	0,0000
Butin	0,0022	0,0000	0,0022	0,0000	0,0022	0,0000	0,0022	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0228	0,0000	0,0042	0,0000	0,0501	0,0000	0,0448
Wasserstoff	0,9574	0,0798	0,9420	0,0804	0,9266	0,1215	0,9124	0,1149
Stickstoff	0,5639	0,5639	0,5569	0,5569	0,5587	0,5587	0,5520	0,5520

zu Anhang 12-3b: Versuch zur Bestimmung des Parameterfeldes

Katalysator:	7752
V_{Kat}:	18 ml
m_{Kat}:	14,5614 g
Belastung:	5 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 50 °C		Temperatur: 55 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propen	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
i-Butan	0,0465	0,0664	0,0472	0,0628	0,0462	0,0487
n-Butan	0,1418	0,3841	0,1446	0,3782	0,1415	0,2887
trans-Buten	0,0608	0,2504	0,0666	0,2586	0,0624	0,1902
1-Buten	0,2368	0,2455	0,2358	0,2556	0,2336	0,1928
i-Buten	0,3426	0,2913	0,3495	0,2865	0,3402	0,2182
cis-Buten	0,0563	0,1233	0,0572	0,1382	0,0560	0,1052
1.2-Butadien	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0054	0,0000	0,0051	0,0000	0,0055	0,0000
1.3-Butadien	0,7431	0,1430	0,7340	0,0937	0,7404	0,0648
Vinylacetylen	0,0110	0,0000	0,0111	0,0000	0,0106	0,0000
Butin	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000	0,0021	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0928	0,0000	0,1141	0,0000	0,3922
Wasserstoff	0,8983	0,0468	0,8841	0,0476	0,8711	0,0530
Stickstoff	0,5433	0,5433	0,5228	0,5228	0,5464	0,5464

Anhang 12-4a: Versuch zur Bestimmung des Parameterfeldes

Katalysator:	7752
V_{Kat}:	18 ml
m_{Kat}:	14,5614 g
Belastung:	3 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,5
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 40 °C		Temperatur: 50 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propen	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
i-Butan	0,0276	0,0410	0,0270	0,0427	0,0282	0,0392	0,0275	0,0287
n-Butan	0,0842	0,2427	0,0838	0,2716	0,0863	0,2671	0,0849	0,1933
trans-Buten	0,0355	0,1316	0,0365	0,1676	0,0373	0,1638	0,0297	0,1047
1-Buten	0,1423	0,1034	0,1412	0,1099	0,1436	0,1049	0,1455	0,0915
i-Buten	0,2051	0,1428	0,2082	0,1618	0,2091	0,1604	0,2044	0,1147
cis-Buten	0,0336	0,0686	0,0348	0,0820	0,0339	0,0836	0,0352	0,0631
1.2-Butadien	0,0010	0,0008	0,0010	0,0009	0,0010	0,0008	0,0010	0,0007
Propin	0,0035	0,0002	0,0033	0,0001	0,0034	0,0002	0,0034	0,0001
1.3-Butadien	0,4522	0,0377	0,4479	0,0382	0,4569	0,0316	0,4431	0,0184
Vinylacetylen	0,0061	0,0002	0,0063	0,0002	0,0068	0,0002	0,0064	0,0001
Butin	0,0007	0,0001	0,0014	0,0001	0,0014	0,0000	0,0014	0,0000
Oligomere	0,0000	0,1637	0,0000	0,0748	0,0000	0,1071	0,0000	0,2674
Wasserstoff	0,6598	0,0584	0,6386	0,0516	0,6191	0,0450	0,6003	0,0458
Stickstoff	0,5076	0,5076	0,4940	0,4940	0,4484	0,4484	0,2898	0,2898

Anhang 12-4b: Versuch zur Bestimmung des Parameterfeldes

Katalysator:	7752
V_{Kat}:	18 ml
m_{Kat}:	14,5614 g
Belastung:	3 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 40 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 50 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propen	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
i-Butan	0,0287	0,0360	0,0285	0,0355	0,0283	0,0313	0,0282	0,0248
n-Butan	0,0877	0,2433	0,0878	0,2348	0,0867	0,1965	0,0858	0,1353
trans-Buten	0,0302	0,1422	0,0300	0,1503	0,0302	0,1441	0,0311	0,1111
1-Buten	0,1505	0,1507	0,1503	0,1621	0,1491	0,1571	0,1463	0,1488
i-Buten	0,2067	0,1689	0,2106	0,1725	0,2090	0,1661	0,2035	0,1357
cis-Buten	0,0346	0,0896	0,0359	0,0936	0,0360	0,0893	0,0338	0,0672
1.2-Butadien	0,0010	0,0011	0,0010	0,0010	0,0010	0,0009	0,0010	0,0008
Propin	0,0036	0,0002	0,0035	0,0002	0,0035	0,0002	0,0034	0,0002
1.3-Butadien	0,4567	0,0379	0,4566	0,0467	0,4534	0,0343	0,4507	0,0336
Vinylacetylen	0,0063	0,0002	0,0070	0,0002	0,0066	0,0001	0,0066	0,0001
Butin	0,0015	0,0000	0,0014	0,0001	0,0014	0,0000	0,0014	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0959	0,0000	0,0732	0,0000	0,1341	0,0000	0,2517
Wasserstoff	0,5736	0,0482	0,5551	0,0212	0,5466	0,0435	0,5381	0,0345
Stickstoff	0,4760	0,4760	0,4514	0,4514	0,4598	0,4598	0,4798	0,4798

zu Anhang 12-4b: Versuch zur Bestimmung des Parameterfeldes

Katalysator:	7752
V_{Kat}:	18 ml
m_{Kat}:	14,5614 g
Belastung:	3 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 50 °C		Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propen	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
i-Butan	0,0282	0,0260	0,0277	0,0291	0,0278	0,0220
n-Butan	0,0858	0,1552	0,0843	0,1775	0,0856	0,1440
trans-Buten	0,0311	0,1171	0,0310	0,1257	0,0299	0,1157
1-Buten	0,1463	0,1225	0,1455	0,1247	0,1472	0,1062
i-Buten	0,2035	0,1323	0,2029	0,1389	0,2063	0,1175
cis-Buten	0,0338	0,0688	0,0333	0,0750	0,0356	0,0725
1.2-Butadien	0,0010	0,0007	0,0010	0,0008	0,0010	0,0008
Propin	0,0034	0,0001	0,0034	0,0002	0,0035	0,0001
1.3-Butadien	0,4507	0,0294	0,4484	0,0355	0,4486	0,0199
Vinylacetylen	0,0066	0,0001	0,0069	0,0001	0,0066	0,0001
Butin	0,0014	0,0000	0,0014	0,0000	0,0014	0,0000
Oligomere	0,0000	0,2545	0,0000	0,2040	0,0000	0,2886
Wasserstoff	0,5381	0,0344	0,5219	0,0201	0,5219	0,0178
Stickstoff	0,4798	0,4798	0,2840	0,2840	0,2681	0,2681

Anhang 12-4c: Versuch zur Bestimmung des Parameterfeldes

Katalysator:	7752
V_{Kat}:	18 ml
m_{Kat}:	14,5614 g
Belastung:	3 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 40 °C		Temperatur: 50 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propen	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
i-Butan	0,0282	0,0328	0,0282	0,0273	0,0279	0,0192	0,0276	0,0194
n-Butan	0,0869	0,1748	0,0869	0,1390	0,0856	0,0936	0,0847	0,0918
trans-Buten	0,0307	0,1053	0,0307	0,1108	0,0303	0,0827	0,0293	0,0851
1-Buten	0,1486	0,2288	0,1486	0,2450	0,1477	0,1749	0,1470	0,1836
i-Buten	0,2094	0,1838	0,2094	0,1788	0,2041	0,1273	0,2056	0,1285
cis-Buten	0,0361	0,0746	0,0361	0,0811	0,0342	0,0574	0,0355	0,0668
1.2-Butadien	0,0011	0,0010	0,0011	0,0009	0,0010	0,0008	0,0010	0,0008
Propin	0,0035	0,0004	0,0035	0,0003	0,0035	0,0003	0,0035	0,0002
1.3-Butadien	0,4542	0,0952	0,4542	0,0731	0,4524	0,0648	0,4473	0,0398
Vinylacetylen	0,0070	0,0003	0,0070	0,0002	0,0069	0,0001	0,0069	0,0001
Butin	0,0014	0,0001	0,0014	0,0001	0,0014	0,0001	0,0014	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0778	0,0000	0,1073	0,0000	0,2768	0,0000	0,2768
Wasserstoff	0,4442	0,0200	0,4299	0,0163	0,4168	0,0275	0,4041	0,0311
Stickstoff	0,4769	0,4769	0,4629	0,4629	0,4738	0,4738	0,2757	0,2757

Anhang 12-5a: Versuch zur Bestimmung des Parameterfeldes

Katalysator:	7752
V_{Kat}:	18 ml
m_{Kat}:	14,5614 g
Belastung:	3 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,5
Druck:	9,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 40 °C		Temperatur: 40 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propen	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
i-Butan	0,0275	0,0324	0,0275	0,0319	0,0278	0,0328	0,0278	0,0328
n-Butan	0,0837	0,2210	0,0837	0,2228	0,0861	0,2307	0,0861	0,2257
trans-Buten	0,0306	0,1414	0,0306	0,1400	0,0295	0,1328	0,0295	0,1342
1-Buten	0,1427	0,1360	0,1427	0,1344	0,1479	0,1324	0,1479	0,1255
i-Buten	0,2021	0,1602	0,2021	0,1627	0,2066	0,1580	0,2066	0,1575
cis-Buten	0,0347	0,0825	0,0347	0,0848	0,0356	0,0786	0,0356	0,0802
1.2-Butadien	0,0010	0,0009	0,0010	0,0009	0,0010	0,0009	0,0010	0,0009
Propin	0,0034	0,0002	0,0034	0,0002	0,0035	0,0001	0,0035	0,0001
1.3-Butadien	0,4390	0,0287	0,4390	0,0274	0,4495	0,0284	0,4495	0,0272
Vinylacetylen	0,0065	0,0002	0,0065	0,0002	0,0065	0,0002	0,0065	0,0002
Butin	0,0014	0,0001	0,0014	0,0001	0,0014	0,0000	0,0014	0,0000
Oligomere	0,0000	0,1212	0,0000	0,1213	0,0000	0,1459	0,0000	0,1558
Wasserstoff	0,6598	0,0856	0,6598	0,0864	0,6386	0,0631	0,6386	0,0419
Stickstoff	0,5447	0,5447	0,5447	0,5447	0,4857	0,4857	0,4857	0,4857

zu Anhang 12-5a: Versuch zur Bestimmung des Parameterfeldes

Katalysator:	7752
V_{Kat}:	18 ml
m_{Kat}:	14,5614 g
Belastung:	3 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,5
Druck:	9,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 50 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0000
Propen	0,0000	0,0000
i-Butan	0,0277	0,0269
n-Butan	0,0860	0,1868
trans-Buten	0,0315	0,1102
1-Buten	0,1460	0,0909
i-Buten	0,2061	0,1219
cis-Buten	0,0356	0,0649
1.2-Butadien	0,0011	0,0008
Propin	0,0035	0,0001
1.3-Butadien	0,4489	0,0187
Vinylacetylen	0,0067	0,0001
Butin	0,0014	0,0000
Oligomere	0,0000	0,2763
Wasserstoff	0,6191	0,0574
Stickstoff	0,2727	0,2727

Anhang 12-5b: Versuch zur Bestimmung des Parameterfeldes

Katalysator:	7752
V_{Kat}:	18 ml
m_{Kat}:	14,5614 g
Belastung:	3 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	9,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 40 °C		Temperatur: 40 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propen	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
i-Butan	0,0263	0,0313	0,0263	0,0310	0,0243	0,0276	0,0243	0,0268
n-Butan	0,0777	0,2097	0,0777	0,2123	0,0623	0,1608	0,0623	0,1727
trans-Buten	0,0317	0,1569	0,0317	0,1592	0,0311	0,1304	0,0311	0,1395
1-Buten	0,1369	0,1542	0,1369	0,1602	0,1261	0,1880	0,1261	0,2030
i-Buten	0,2030	0,2002	0,2030	0,2032	0,2131	0,1931	0,2131	0,2009
cis-Buten	0,0327	0,0936	0,0327	0,0962	0,0341	0,0885	0,0341	0,0983
1.2-Butadien	0,0008	0,0006	0,0008	0,0006	0,0003	0,0002	0,0003	0,0002
Propin	0,0029	0,0002	0,0029	0,0002	0,0020	0,0002	0,0020	0,0002
1.3-Butadien	0,4493	0,0567	0,4493	0,0586	0,4675	0,0641	0,4675	0,0676
Vinylacetylen	0,0074	0,0005	0,0074	0,0005	0,0092	0,0006	0,0092	0,0007
Butin	0,0015	0,0001	0,0015	0,0001	0,0016	0,0001	0,0016	0,0002
Oligomere	0,0000	0,0571	0,0000	0,0416	0,0000	0,0892	0,0000	0,0400
Wasserstoff	0,5736	0,0736	0,5736	0,0748	0,5551	0,0679	0,5551	0,0961
Stickstoff	0,5511	0,5511	0,5511	0,5511	0,5365	0,5365	0,5365	0,5365

zu Anhang 12-5b: Versuch zur Bestimmung des Parameterfeldes

Katalysator:	7752
V_{Kat}:	18 ml
m_{Kat}:	14,5614 g
Belastung:	3 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	9,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 50 °C		Temperatur: 50 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0004	0,0005	0,0004	0,0005
Propen	0,0016	0,0004	0,0016	0,0005
i-Butan	0,0245	0,0165	0,0245	0,0182
n-Butan	0,0624	0,0989	0,0624	0,1037
trans-Buten	0,0315	0,0840	0,0315	0,0852
1-Buten	0,1268	0,1111	0,1268	0,1193
i-Buten	0,2167	0,1137	0,2167	0,1221
cis-Buten	0,0339	0,0590	0,0339	0,0602
1.2-Butadien	0,0002	0,0001	0,0002	0,0001
Propin	0,0019	0,0001	0,0019	0,0001
1.3-Butadien	0,4744	0,0320	0,4744	0,0334
Vinylacetylen	0,0095	0,0003	0,0095	0,0003
Butin	0,0016	0,0001	0,0016	0,0001
Oligomere	0,0000	0,3442	0,0000	0,3272
Wasserstoff	0,5381	0,0741	0,5381	0,0688
Stickstoff	0,4970	0,4970	0,4970	0,4970

Anhang 12-5c: Versuch zur Bestimmung des Parameterfeldes

Katalysator:	7752
V_{Kat}:	18 ml
m_{Kat}:	14,5614 g
Belastung:	3 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	9,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 40 °C		Temperatur: 40 °C		Temperatur: 50 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0004	0,0006	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0002
Propen	0,0016	0,0010	0,0016	0,0010	0,0016	0,0010	0,0016	0,0006
i-Butan	0,0249	0,0255	0,0245	0,0201	0,0245	0,0201	0,0251	0,0150
n-Butan	0,0631	0,1145	0,0617	0,0783	0,0617	0,0788	0,0628	0,0636
trans-Buten	0,0318	0,1003	0,0310	0,0769	0,0310	0,0783	0,0326	0,0640
1-Buten	0,1301	0,2663	0,1277	0,2190	0,1277	0,2190	0,1295	0,1872
i-Buten	0,2221	0,2027	0,2179	0,1595	0,2179	0,1597	0,2225	0,1288
cis-Buten	0,0354	0,0746	0,0346	0,0560	0,0346	0,0574	0,0352	0,0520
1.2-Butadien	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001
Propin	0,0020	0,0003	0,0019	0,0002	0,0019	0,0002	0,0020	0,0001
1.3-Butadien	0,4868	0,1174	0,4771	0,0860	0,4771	0,0850	0,4875	0,0653
Vinylacetylen	0,0097	0,0006	0,0095	0,0004	0,0095	0,0004	0,0097	0,0003
Butin	0,0017	0,0002	0,0016	0,0001	0,0016	0,0001	0,0017	0,0001
Oligomere	0,0000	0,0739	0,0000	0,2161	0,0000	0,2135	0,0000	0,1067
Wasserstoff	0,4442	0,0444	0,4299	0,0533	0,4299	0,0536	0,4168	0,0365
Stickstoff	0,4763	0,4763	0,5018	0,5018	0,5018	0,5018	0,2449	0,2449

Anhang 12-6a: Versuch zur Bestimmung des Parameterfeldes

Katalysator:	7752
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	19,19 g
Belastung:	2,5 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 40 °C		Temperatur: 40 °C		Temperatur: 50 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0004	0,0013	0,0004	0,0009	0,0004	0,0010	0,0004	0,0007
Propen	0,0017	0,0006	0,0017	0,0006	0,0017	0,0006	0,0018	0,0006
i-Butan	0,0264	0,0359	0,0263	0,0338	0,0263	0,0331	0,0265	0,0294
n-Butan	0,0663	0,2123	0,0658	0,2037	0,0658	0,1938	0,0666	0,1695
trans-Buten	0,0348	0,1613	0,0347	0,1411	0,0347	0,1328	0,0337	0,1245
1-Buten	0,1356	0,1889	0,1343	0,2303	0,1343	0,2213	0,1371	0,2175
i-Buten	0,2340	0,2055	0,2323	0,2084	0,2323	0,1990	0,2349	0,1878
cis-Buten	0,0370	0,1031	0,0371	0,1000	0,0371	0,0943	0,0371	0,0883
1.2-Butadien	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
Propin	0,0021	0,0001	0,0020	0,0001	0,0020	0,0001	0,0020	0,0001
1.3-Butadien	0,5121	0,0550	0,5077	0,0687	0,5077	0,0664	0,5142	0,0525
Vinylacetylen	0,0102	0,0001	0,0104	0,0001	0,0104	0,0001	0,0103	0,0001
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0654	0,0000	0,0358	0,0000	0,0071	0,0000	0,1364
Wasserstoff	0,6081	0,0156	0,5885	0,0208	0,5885	0,0240	0,5705	0,0210
Stickstoff	0,4794	0,4794	0,4809	0,4809	0,4809	0,4809	0,4444	0,4444

zu Anhang 12-6a: Versuch zur Bestimmung des Parameterfeldes

Katalysator:	7752
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	19,19 g
Belastung:	2,5 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 50 °C		Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0004	0,0011	0,0004	0,0007	0,0004	0,0006
Propen	0,0018	0,0009	0,0017	0,0005	0,0017	0,0005
i-Butan	0,0265	0,0342	0,0262	0,0228	0,0262	0,0208
n-Butan	0,0666	0,1726	0,0659	0,1290	0,0659	0,1201
trans-Buten	0,0337	0,1235	0,0330	0,0994	0,0330	0,0955
1-Buten	0,1371	0,2267	0,1361	0,1607	0,1361	0,1480
i-Buten	0,2349	0,1995	0,2324	0,1421	0,2324	0,1311
cis-Buten	0,0371	0,0879	0,0369	0,0726	0,0369	0,0692
1.2-Butadien	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
Propin	0,0020	0,0001	0,0020	0,0001	0,0020	0,0001
1.3-Butadien	0,5142	0,0536	0,5090	0,0322	0,5090	0,0299
Vinylacetylen	0,0103	0,0001	0,0104	0,0001	0,0104	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,1244	0,0000	0,2869	0,0000	0,3181
Wasserstoff	0,5705	0,0174	0,5533	0,0184	0,5533	0,0193
Stickstoff	0,4444	0,4444	0,2570	0,2570	0,2570	0,2570

Anhang 12-6b: Versuch zur Bestimmung des Parameterfeldes

Katalysator:	7752
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	19,19 g
Belastung:	2,5 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 40 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0004	0,0009	0,0004	0,0009	0,0004	0,0006	0,0004	0,0007
Propen	0,0018	0,0009	0,0018	0,0010	0,0018	0,0008	0,0018	0,0009
i-Butan	0,0270	0,0339	0,0270	0,0349	0,0264	0,0279	0,0263	0,0286
n-Butan	0,0661	0,1666	0,0661	0,1539	0,0668	0,1246	0,0662	0,1278
trans-Buten	0,0326	0,1348	0,0326	0,1100	0,0308	0,1018	0,0331	0,1011
1-Buten	0,1374	0,2279	0,1374	0,2497	0,1386	0,3033	0,1370	0,2427
i-Buten	0,2354	0,2085	0,2354	0,2136	0,2331	0,2101	0,2340	0,1897
cis-Buten	0,0358	0,0892	0,0358	0,0748	0,0372	0,0876	0,0373	0,0747
1.2-Butadien	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0003	0,0002	0,0002
Propin	0,0019	0,0002	0,0019	0,0002	0,0021	0,0002	0,0020	0,0002
1.3-Butadien	0,5105	0,0949	0,5105	0,1263	0,5095	0,1110	0,5120	0,0936
Vinylacetylen	0,0104	0,0001	0,0104	0,0002	0,0104	0,0002	0,0104	0,0002
Butin	0,0017	0,0001	0,0017	0,0001	0,0017	0,0001	0,0017	0,0001
Oligomere	0,0000	0,0691	0,0000	0,0679	0,0000	0,0545	0,0000	0,1457
Wasserstoff	0,4657	0,0291	0,4657	0,0183	0,4657	0,0346	0,4508	0,0193
Stickstoff	0,4817	0,4817	0,4817	0,4817	0,4863	0,4863	0,4656	0,4656

zu Anhang 12-6b: Versuch zur Bestimmung des Parameterfeldes

Katalysator:	7752
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	19,19 g
Belastung:	2,5 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 50 °C		Temperatur: 50 °C		Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0004	0,0007	0,0004	0,0005	0,0004	0,0007	0,0004	0,0004
Propen	0,0017	0,0012	0,0017	0,0009	0,0017	0,0015	0,0017	0,0009
i-Butan	0,0259	0,0279	0,0259	0,0257	0,0253	0,0284	0,0253	0,0254
n-Butan	0,0649	0,1131	0,0649	0,1139	0,0638	0,0983	0,0638	0,0975
trans-Buten	0,0323	0,1025	0,0323	0,1058	0,0318	0,1026	0,0318	0,0919
1-Buten	0,1343	0,2905	0,1343	0,2926	0,1323	0,3186	0,1323	0,3293
i-Buten	0,2291	0,2079	0,2291	0,2049	0,2254	0,2174	0,2254	0,2102
cis-Buten	0,0361	0,0800	0,0361	0,0833	0,0359	0,0871	0,0359	0,0863
1.2-Butadien	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
Propin	0,0020	0,0002	0,0020	0,0002	0,0020	0,0002	0,0020	0,0002
1.3-Butadien	0,5017	0,0969	0,5017	0,0971	0,4938	0,0758	0,4938	0,0743
Vinylacetylen	0,0102	0,0002	0,0102	0,0002	0,0101	0,0001	0,0101	0,0001
Butin	0,0017	0,0001	0,0017	0,0001	0,0017	0,0000	0,0017	0,0002
Oligomere	0,0000	0,0989	0,0000	0,1719	0,0000	0,0032	0,0000	0,0117
Wasserstoff	0,4370	0,0248	0,4370	0,0249	0,4238	0,0206	0,4238	0,0231
Stickstoff	0,4955	0,4955	0,4955	0,4955	0,3191	0,3191	0,3191	0,3191

Anhang 12-7a: Versuch zur Bestimmung des Parameterfeldes

Katalysator:	Al_2O_3-Träger
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	19,3985 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propen	0,0001	0,0007	0,0001	0,0007	0,0001	0,0007	0,0001	0,0008
i-Butan	0,0117	0,0110	0,0117	0,0109	0,0116	0,0106	0,0116	0,0115
n-Butan	0,0516	0,0499	0,0516	0,0497	0,0503	0,0506	0,0503	0,0539
trans-Buten	0,0105	0,0171	0,0105	0,0182	0,0105	0,0195	0,0105	0,0173
1-Buten	0,1823	0,2287	0,1823	0,2322	0,1763	0,2599	0,1763	0,3006
i-Buten	0,2033	0,1857	0,2033	0,1848	0,1990	0,1864	0,1990	0,1994
cis-Buten	0,0420	0,0428	0,0420	0,0427	0,0403	0,0458	0,0403	0,0495
1.2-Butadien	0,0000	0,0002	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0029	0,0011	0,0029	0,0012	0,0026	0,0011	0,0026	0,0010
1.3-Butadien	0,5078	0,3727	0,5078	0,3658	0,4925	0,3432	0,4925	0,3385
Vinylacetylen	0,0090	0,0004	0,0090	0,0003	0,0087	0,0001	0,0087	0,0001
Butin	0,0017	0,0003	0,0017	0,0002	0,0016	0,0001	0,0016	0,0001
Oligomere	0,0000	0,0508	0,0000	0,0103	0,0000	0,1830	0,0000	0,1922
Wasserstoff	0,6339	0,8586	0,6339	0,8412	0,6339	0,3851	0,6339	0,5198
Stickstoff	0,3438	0,3438	0,3438	0,3438	0,4014	0,4014	0,4014	0,4014

zu Anhang 12-7a: Versuch zur Bestimmung des Parameterfeldes

Katalysator:	Al_2O_3-Träger
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	19,3985 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 55 °C		Temperatur: 55 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propen	0,0001	0,0008	0,0001	0,0008	0,0001	0,0007	0,0001	0,0009
i-Butan	0,0122	0,0103	0,0122	0,0099	0,0110	0,0099	0,0110	0,0106
sn-Butan	0,0530	0,0459	0,0530	0,0460	0,0500	0,0515	0,0500	0,0508
trans-Buten	0,0140	0,0170	0,0140	0,0206	0,0085	0,0162	0,0085	0,0235
1-Buten	0,1842	0,2834	0,1842	0,3014	0,1770	0,4361	0,1770	0,4261
i-Buten	0,2088	0,1674	0,2088	0,1628	0,1940	0,1757	0,1940	0,1785
cis-Buten	0,0423	0,0407	0,0423	0,0435	0,0403	0,0571	0,0403	0,0551
1.2-Butadien	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0031	0,0006	0,0031	0,0005	0,0032	0,0002	0,0032	0,0002
1.3-Butadien	0,5195	0,2430	0,5195	0,2093	0,4917	0,1060	0,4917	0,1081
Vinylacetylen	0,0092	0,0000	0,0092	0,0000	0,0089	0,0000	0,0089	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0855	0,0000	0,0829	0,0000	0,0344	0,0000	0,0375
Wasserstoff	0,6042	0,4156	0,6042	0,4818	0,5854	0,4341	0,5854	0,4702
Stickstoff	0,2837	0,2837	0,2837	0,2837	0,3997	0,3997	0,3997	0,3997

Anhang 12-7b: Versuch zur Bestimmung des Parameterfeldes

Katalysator:	Al_2O_3-Träger
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	19,3985 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propen	0,0001	0,0008	0,0001	0,0009	0,0001	0,0006	0,0001	0,0007
i-Butan	0,0117	0,0117	0,0117	0,0118	0,0120	0,0098	0,0120	0,0100
n-Butan	0,0516	0,0537	0,0516	0,0539	0,0520	0,0500	0,0520	0,0483
trans-Buten	0,0105	0,0185	0,0105	0,0192	0,0128	0,0164	0,0128	0,0172
1-Buten	0,1823	0,3007	0,1823	0,2995	0,1810	0,3197	0,1810	0,3114
i-Buten	0,2033	0,1993	0,2033	0,2007	0,2053	0,1722	0,2053	0,1712
cis-Buten	0,0420	0,0496	0,0420	0,0491	0,0418	0,0497	0,0418	0,0472
1.2-Butadien	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0029	0,0010	0,0029	0,0010	0,0029	0,0005	0,0029	0,0005
1.3-Butadien	0,5078	0,3382	0,5078	0,3438	0,5099	0,2249	0,5099	0,2281
Vinylacetylen	0,0090	0,0001	0,0090	0,0001	0,0091	0,0000	0,0091	0,0000
Butin	0,0017	0,0001	0,0017	0,0001	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0333	0,0000	0,0286	0,0000	0,1368	0,0000	0,1455
Wasserstoff	0,4959	0,4898	0,4959	0,5552	0,4727	0,2592	0,4727	0,2664
Stickstoff	0,3438	0,3438	0,3438	0,3438	0,3220	0,3220	0,3220	0,3220

zu Anhang 12-7b: Versuch zur Bestimmung des Parameterfeldes

Katalysator:	Al_2O_3-Träger
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	19,3985 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 55 °C		Temperatur: 55 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propen	0,0001	0,0005	0,0001	0,0005
i-Butan	0,0120	0,0087	0,0120	0,0087
n-Butan	0,0520	0,0453	0,0520	0,0455
trans-Buten	0,0128	0,0168	0,0128	0,0151
1-Buten	0,1810	0,3258	0,1810	0,3371
i-Buten	0,2053	0,1539	0,2053	0,1553
cis-Buten	0,0418	0,0482	0,0418	0,0498
1.2-Butadien	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0029	0,0004	0,0029	0,0003
1.3-Butadien	0,5099	0,1620	0,5099	0,1529
Vinylacetylen	0,0091	0,0000	0,0091	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,1995	0,0000	0,1971
Wasserstoff	0,4580	0,1656	0,4580	0,1672
Stickstoff	0,3158	0,3158	0,3158	0,3158

Anhang 13: Experimentelle Daten der Versuchsserie zur Untersuchung der Bedeutung der Eindringtiefe der Aktivkomponente

Anhang 13-1a: Untersuchungen an Probe 1

Katalysator:	Probe 1
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	14,3960 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0003	0,0012	0,0003	0,0012	0,0003	0,0007	0,0003	0,0007
Propen	0,0015	0,0004	0,0015	0,0004	0,0014	0,0008	0,0014	0,0008
i-Butan	0,0243	0,0355	0,0243	0,0354	0,0236	0,0267	0,0236	0,0275
n-Butan	0,0667	0,2395	0,0667	0,2392	0,0656	0,1377	0,0656	0,1424
trans-Buten	0,0248	0,1410	0,0248	0,1409	0,0228	0,0766	0,0228	0,0776
1-Buten	0,1426	0,2365	0,1426	0,2363	0,1426	0,3764	0,1426	0,3787
i-Buten	0,2246	0,2241	0,2246	0,2238	0,2280	0,2342	0,2280	0,2389
cis-Buten	0,0366	0,1322	0,0366	0,1320	0,0402	0,1104	0,0402	0,1111
1.2-Butadien	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
Propin	0,0022	0,0003	0,0022	0,0003	0,0019	0,0003	0,0019	0,0003
1.3-Butadien	0,5196	0,0604	0,5196	0,0603	0,5184	0,0828	0,5184	0,0824
Vinylacetylen	0,0108	0,0001	0,0108	0,0001	0,0108	0,0001	0,0108	0,0001
Butin	0,0018	0,0001	0,0018	0,0001	0,0018	0,0001	0,0018	0,0001
Oligomere	0,0000	-0,0193	0,0000	-0,0185	0,0000	0,0056	0,0000	-0,0024
Wasserstoff	0,6210	0,0039	0,6210	0,0041	0,5919	0,0031	0,5919	0,0034
Stickstoff	0,2771	0,2771	0,2771	0,2771	0,2633	0,2633	0,2633	0,2633

zu Anhang 13-1a: Untersuchungen an Probe 1

Katalysator:	Probe 1
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	14,3960 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0003	0,0006	0,0003	0,0005
Propen	0,0013	0,0007	0,0013	0,0006
i-Butan	0,0231	0,0233	0,0231	0,0210
n-Butan	0,0651	0,1087	0,0651	0,1042
trans-Buten	0,0215	0,0589	0,0215	0,0604
1-Buten	0,1420	0,3141	0,1420	0,3078
i-Buten	0,2259	0,1953	0,2259	0,1863
cis-Buten	0,0404	0,0892	0,0404	0,0904
1.2-Butadien	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
Propin	0,0017	0,0003	0,0017	0,0003
1.3-Butadien	0,5168	0,0511	0,5168	0,0505
Vinylacetylen	0,0109	0,0001	0,0109	0,0001
Butin	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000
Oligomere	0,0000	0,1638	0,0000	0,2938
Wasserstoff	0,5650	0,0070	0,5650	0,0071
Stickstoff	0,2669	0,2669	0,2669	0,2669

Anhang 13-1b: Untersuchungen an Probe 1 (Abb. 13)

Katalysator:	Probe 1
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	14,3960 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0003	0,0058	0,0003	0,0058	0,0003	0,0006	0,0003	0,0006
Propen	0,0015	0,0009	0,0015	0,0009	0,0014	0,0008	0,0014	0,0009
i-Butan	0,0243	0,0281	0,0243	0,0282	0,0236	0,0264	0,0236	0,0267
n-Butan	0,0667	0,1417	0,0667	0,1418	0,0656	0,1412	0,0656	0,1404
trans-Buten	0,0248	0,0804	0,0248	0,0803	0,0228	0,0733	0,0228	0,0737
1-Buten	0,1426	0,3688	0,1426	0,3695	0,1426	0,3606	0,1426	0,3578
i-Buten	0,2246	0,2325	0,2246	0,2327	0,2280	0,2207	0,2280	0,2201
cis-Buten	0,0366	0,1060	0,0366	0,1060	0,0402	0,1042	0,0402	0,1036
1.2-Butadien	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
Propin	0,0022	0,0003	0,0022	0,0003	0,0019	0,0004	0,0019	0,0004
1.3-Butadien	0,5196	0,0855	0,5196	0,0857	0,5184	0,0658	0,5184	0,0658
Vinylacetylen	0,0108	0,0001	0,0108	0,0001	0,0108	0,0001	0,0108	0,0001
Butin	0,0018	0,0001	0,0018	0,0001	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0078	0,0000	0,0069	0,0000	0,0446	0,0000	0,0485
Wasserstoff	0,4787	0,0082	0,4787	0,0083	0,4562	0,0113	0,4562	0,0106
Stickstoff	0,2771	0,2771	0,2771	0,2771	0,2633	0,2633	0,2633	0,2633

zu Anhang 13-1b: Untersuchungen an Probe 1 (Abb. 13)

Katalysator:	Probe 1
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	14,3960 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0003	0,0002	0,0003	0,0003
Propen	0,0013	0,0004	0,0013	0,0005
i-Butan	0,0231	0,0173	0,0231	0,0182
n-Butan	0,0651	0,1048	0,0651	0,1066
trans-Buten	0,0215	0,0659	0,0215	0,0691
1-Buten	0,1420	0,2705	0,1420	0,2802
i-Buten	0,2259	0,1604	0,2259	0,1654
cis-Buten	0,0404	0,0990	0,0404	0,1028
1.2-Butadien	0,0003	0,0003	0,0003	0,0004
Propin	0,0017	0,0003	0,0017	0,0003
1.3-Butadien	0,5168	0,0347	0,5168	0,0358
Vinylacetylen	0,0109	0,0001	0,0109	0,0001
Butin	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000
Oligomere	0,0000	0,2108	0,0000	0,1913
Wasserstoff	0,4355	0,0095	0,4355	0,0080
Stickstoff	0,2669	0,2669	0,2669	0,2669

Anhang 13-2a: Untersuchungen an Probe 1 / Splitt

Katalysator:	Probe 1 / Splitt
V_{Kat}:	21 ml
m_{Kat}:	12,1060 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0003	0,0008	0,0003	0,0008	0,0003	0,0004	0,0003	0,0004
Propen	0,0014	0,0005	0,0014	0,0005	0,0012	0,0008	0,0012	0,0008
i-Butan	0,0232	0,0255	0,0232	0,0258	0,0216	0,0211	0,0216	0,0211
n-Butan	0,0621	0,1131	0,0621	0,1148	0,0620	0,0853	0,0620	0,0880
trans-Buten	0,0226	0,1225	0,0226	0,1243	0,0193	0,0410	0,0193	0,0450
1-Buten	0,1349	0,2717	0,1349	0,2737	0,1360	0,3927	0,1360	0,3916
i-Buten	0,2166	0,2093	0,2166	0,2117	0,2126	0,2032	0,2126	0,2040
cis-Buten	0,0364	0,1690	0,0364	0,1702	0,0390	0,0838	0,0390	0,0866
1.2-Butadien	0,0003	0,0004	0,0003	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
Propin	0,0018	0,0002	0,0018	0,0002	0,0016	0,0001	0,0016	0,0001
1.3-Butadien	0,4868	0,0357	0,4868	0,0357	0,4906	0,0268	0,4906	0,0265
Vinylacetylen	0,0102	0,0000	0,0102	0,0000	0,0105	0,0000	0,0105	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0308	0,0000	0,0240	0,0000	0,1171	0,0000	0,1090
Wasserstoff	0,5908	0,0015	0,5908	0,0019	0,5631	0,0036	0,5631	0,0037
Stickstoff	0,2936	0,2936	0,2936	0,2936	0,2873	0,2873	0,2873	0,2873

zu Anhang 13-2a: Untersuchungen an Probe 1 / Splitt

Katalysator:	Probe 1 / Splitt
V_{Kat}:	21 ml
m_{Kat}:	12,1060 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0003	0,0003	0,0003	0,0004
Propen	0,0012	0,0006	0,0012	0,0007
i-Butan	0,0223	0,0186	0,0223	0,0194
n-Butan	0,0629	0,0780	0,0629	0,0815
trans-Buten	0,0194	0,0483	0,0194	0,0512
1-Buten	0,1386	0,3282	0,1386	0,3332
i-Buten	0,2114	0,1734	0,2114	0,1780
cis-Buten	0,0355	0,0777	0,0355	0,0804
1.2-Butadien	0,0003	0,0002	0,0003	0,0002
Propin	0,0019	0,0001	0,0019	0,0001
1.3-Butadien	0,4986	0,0203	0,4986	0,0190
Vinylacetylen	0,0106	0,0001	0,0106	0,0001
Butin	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000
Oligomere	0,0000	0,2025	0,0000	0,1897
Wasserstoff	0,5376	0,0051	0,5376	0,0041
Stickstoff	0,2624	0,2624	0,2624	0,2624

Anhang 13-2b: Untersuchungen an Probe 1 / Splitt (Abb. 13)

Katalysator:	Probe 1 / Splitt
V_{Kat}:	21 ml
m_{Kat}:	12,1060 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
Propen	0,0014	0,0009	0,0014	0,0010	0,0012	0,0008	0,0012	0,0009
i-Butan	0,0232	0,0221	0,0232	0,0226	0,0216	0,0219	0,0216	0,0228
n-Butan	0,0621	0,0934	0,0621	0,0944	0,0620	0,1022	0,0620	0,1023
trans-Buten	0,0226	0,0366	0,0226	0,0375	0,0193	0,0549	0,0193	0,0528
1-Buten	0,1349	0,4350	0,1349	0,4435	0,1360	0,3972	0,1360	0,4020
i-Buten	0,2166	0,2221	0,2166	0,2260	0,2126	0,2102	0,2126	0,2134
cis-Buten	0,0364	0,0968	0,0364	0,0976	0,0390	0,1062	0,0390	0,1050
1.2-Butadien	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
Propin	0,0018	0,0002	0,0018	0,0002	0,0016	0,0002	0,0016	0,0002
1.3-Butadien	0,4868	0,0342	0,4868	0,0351	0,4906	0,0289	0,4906	0,0288
Vinylacetylen	0,0102	0,0000	0,0102	0,0000	0,0105	0,0000	0,0105	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0468	0,0000	0,0348	0,0000	0,0574	0,0000	0,0559
Wasserstoff	0,4571	0,0040	0,4571	0,0040	0,4357	0,0053	0,4357	0,0048
Stickstoff	0,2936	0,2936	0,2936	0,2936	0,2873	0,2873	0,2873	0,2873

zu Anhang 13-2b: Untersuchungen an Probe 1 / Splitt (Abb. 13)

Katalysator:	Probe 1 / Splitt
V_{Kat}:	21 ml
m_{Kat}:	12,1060 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0003	0,0002
Propen	0,0012	0,0006
i-Butan	0,0223	0,0179
n-Butan	0,0629	0,0750
trans-Buten	0,0194	0,0459
1-Buten	0,1386	0,3613
i-Buten	0,2114	0,1744
cis-Buten	0,0355	0,0820
1.2-Butadien	0,0003	0,0003
Propin	0,0019	0,0002
1.3-Butadien	0,4986	0,0219
Vinylacetylen	0,0106	0,0000
Butin	0,0018	0,0000
Oligomere	0,0000	0,1690
Wasserstoff	0,4159	0,0051
Stickstoff	0,2624	0,2624

Anhang 13-3a: Untersuchungen an Probe 2

Katalysator:	Probe 2
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	14,5570 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0003	0,0009	0,0003	0,0009	0,0003	0,0008	0,0003	0,0008
Propen	0,0014	0,0004	0,0014	0,0004	0,0013	0,0005	0,0013	0,0004
i-Butan	0,0234	0,0003	0,0234	0,0292	0,0230	0,0278	0,0230	0,0268
n-Butan	0,0647	0,0013	0,0647	0,2092	0,0651	0,1835	0,0651	0,1830
trans-Buten	0,0229	0,0230	0,0229	0,1331	0,0215	0,1244	0,0215	0,1250
1-Buten	0,1406	0,0651	0,1406	0,2407	0,1417	0,2557	0,1417	0,2547
i-Buten	0,2249	0,0215	0,2249	0,2126	0,2243	0,2074	0,2243	0,2053
cis-Buten	0,0392	0,1417	0,0392	0,1399	0,0403	0,1417	0,0403	0,1423
1.2-Butadien	0,0003	0,2243	0,0003	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
Propin	0,0018	0,0403	0,0018	0,0003	0,0018	0,0002	0,0018	0,0002
1.3-Butadien	0,5114	0,0003	0,5114	0,0422	0,5144	0,0330	0,5144	0,0329
Vinylacetylen	0,0107	0,0018	0,0107	0,0001	0,0110	0,0001	0,0110	0,0001
Butin	0,0018	0,5144	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0110	0,0000	0,0137	0,0000	0,0446	0,0000	0,0451
Wasserstoff	0,6210	0,0018	0,6210	0,0047	0,5919	0,0057	0,5919	0,0054
Stickstoff	0,3017	0,0000	0,3017	0,3017	0,2848	0,2848	0,2848	0,2848

zu Anhang 13-3a: Untersuchungen an Probe 2

Katalysator:	Probe 2
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	14,5570 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0003	0,0004	0,0003	0,0004
Propen	0,0013	0,0006	0,0013	0,0006
i-Butan	0,0227	0,0182	0,0227	0,0191
n-Butan	0,0646	0,1264	0,0646	0,1330
trans-Buten	0,0209	0,0662	0,0209	0,0694
1-Buten	0,1414	0,2894	0,1414	0,2973
i-Buten	0,2231	0,1703	0,2231	0,1768
cis-Buten	0,0404	0,0901	0,0404	0,0944
1.2-Butadien	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
Propin	0,0017	0,0001	0,0017	0,0001
1.3-Butadien	0,5147	0,0256	0,5147	0,0261
Vinylacetylen	0,0110	0,0001	0,0110	0,0001
Butin	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000
Oligomere	0,0000	0,1844	0,0000	0,1618
Wasserstoff	0,5650	0,0081	0,5650	0,0084
Stickstoff	0,2807	0,2807	0,2807	0,2807

Anhang 13-3b: Untersuchungen an Probe 2 (Abb. 14)

Katalysator:	Probe 2
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	14,5570 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0003	0,0006	0,0003	0,0006	0,0003	0,0005	0,0003	0,0005
Propen	0,0014	0,0007	0,0014	0,0007	0,0013	0,0007	0,0013	0,0008
i-Butan	0,0234	0,0255	0,0234	0,0253	0,0230	0,0246	0,0230	0,0250
n-Butan	0,0647	0,1411	0,0647	0,1400	0,0651	0,1302	0,0651	0,1297
trans-Buten	0,0229	0,0695	0,0229	0,0693	0,0215	0,0737	0,0215	0,0729
1-Buten	0,1406	0,3494	0,1406	0,3511	0,1417	0,3532	0,1417	0,3534
i-Buten	0,2249	0,2197	0,2249	0,2201	0,2243	0,2106	0,2243	0,2115
cis-Buten	0,0392	0,1171	0,0392	0,1170	0,0403	0,1050	0,0403	0,1040
1.2-Butadien	0,0003	0,0004	0,0003	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
Propin	0,0018	0,0003	0,0018	0,0003	0,0018	0,0001	0,0018	0,0001
1.3-Butadien	0,5114	0,0720	0,5114	0,0707	0,5144	0,0539	0,5144	0,0540
Vinylacetylen	0,0107	0,0001	0,0107	0,0001	0,0110	0,0001	0,0110	0,0001
Butin	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0297	0,0000	0,0308	0,0000	0,0670	0,0000	0,0691
Wasserstoff	0,4787	0,0105	0,4787	0,0092	0,4562	0,0080	0,4562	0,0088
Stickstoff	0,3017	0,3017	0,3017	0,3017	0,2848	0,2848	0,2848	0,2848

zu Anhang 13-3b: Untersuchungen an Probe 2 (Abb. 14)

Katalysator:	Probe 2
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	14,5570 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0003	0,0003	0,0003	0,0004
Propen	0,0013	0,0004	0,0013	0,0006
i-Butan	0,0227	0,0207	0,0227	0,0233
n-Butan	0,0646	0,1308	0,0646	0,1343
trans-Buten	0,0209	0,0905	0,0209	0,0890
1-Buten	0,1414	0,2789	0,1414	0,2997
i-Buten	0,2231	0,1786	0,2231	0,1933
cis-Buten	0,0404	0,1166	0,0404	0,1196
1.2-Butadien	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
Propin	0,0017	0,0002	0,0017	0,0002
1.3-Butadien	0,5147	0,0315	0,5147	0,0342
Vinylacetylen	0,0110	0,0001	0,0110	0,0001
Butin	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000
Oligomere	0,0000	0,1338	0,0000	0,1054
Wasserstoff	0,4355	0,0090	0,4355	0,0075
Stickstoff	0,2807	0,2807	0,2807	0,2807

Anhang 13-4a: Untersuchungen an Probe 2 / Splitt

Katalysator:	Probe 2 / Splitt
V_{Kat}:	21 ml
m_{Kat}:	12,4970 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0003	0,0008	0,0003	0,0008	0,0003	0,0007	0,0003	0,0007
Propen	0,0014	0,0005	0,0014	0,0005	0,0015	0,0007	0,0015	0,0006
i-Butan	0,0232	0,0255	0,0232	0,0255	0,0243	0,0257	0,0243	0,0266
n-Butan	0,0635	0,1702	0,0635	0,1699	0,0626	0,1490	0,0626	0,1546
trans-Buten	0,0222	0,1255	0,0222	0,1251	0,0223	0,1002	0,0223	0,1050
1-Buten	0,1383	0,2359	0,1383	0,2354	0,1365	0,2582	0,1365	0,2654
i-Buten	0,2201	0,1945	0,2201	0,1940	0,2186	0,1844	0,2186	0,1913
cis-Buten	0,0381	0,1435	0,0381	0,1433	0,0351	0,1035	0,0351	0,1081
1.2-Butadien	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
Propin	0,0018	0,0001	0,0018	0,0001	0,0019	0,0001	0,0019	0,0001
1.3-Butadien	0,4990	0,0250	0,4990	0,0254	0,4810	0,0181	0,4810	0,0183
Vinylacetylen	0,0105	0,0000	0,0105	0,0000	0,0099	0,0000	0,0099	0,0000
Butin	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0609	0,0000	0,0619	0,0000	0,1086	0,0000	0,0861
Wasserstoff	0,5908	0,0020	0,5908	0,0020	0,5631	0,0029	0,5631	0,0032
Stickstoff	0,2496	0,2496	0,2496	0,2496	0,2880	0,2880	0,2880	0,2880

zu Anhang 13-4a: Untersuchungen an Probe 2 / Splitt

Katalysator:	Probe 2 / Splitt
V_{Kat}:	21 ml
m_{Kat}:	12,4970 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0003	0,0007	0,0003	0,0006
Propen	0,0015	0,0009	0,0015	0,0008
i-Butan	0,0240	0,0197	0,0240	0,0173
n-Butan	0,0624	0,0758	0,0624	0,0712
trans-Buten	0,0223	0,0546	0,0223	0,0582
1-Buten	0,1361	0,3007	0,1361	0,2817
i-Buten	0,2177	0,1579	0,2177	0,1459
cis-Buten	0,0353	0,0647	0,0353	0,0649
1.2-Butadien	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
Propin	0,0020	0,0001	0,0020	0,0001
1.3-Butadien	0,4793	0,0164	0,4793	0,0155
Vinylacetylen	0,0098	0,0000	0,0098	0,0000
Butin	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	0,2232	0,0000	0,2438
Wasserstoff	0,5376	0,0050	0,5376	0,0054
Stickstoff	0,2853	0,2853	0,2853	0,2853

Anhang 13-4b: Untersuchungen an Probe 2 / Splitt (Abb. 14)

Katalysator:	Probe 2 / Splitt
V_{Kat}:	21 ml
m_{Kat}:	12,4970 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0003	0,0004	0,0003	0,0004	0,0003	0,0004	0,0003	0,0003
Propen	0,0015	0,0033	0,0015	0,0036	0,0015	0,0010	0,0015	0,0008
i-Butan	0,0240	0,0232	0,0240	0,0234	0,0243	0,0232	0,0243	0,0228
n-Butan	0,0623	0,0866	0,0623	0,0863	0,0626	0,0939	0,0626	0,0948
trans-Buten	0,0236	0,0679	0,0236	0,0680	0,0223	0,0633	0,0223	0,0635
1-Buten	0,1352	0,3918	0,1352	0,3948	0,1365	0,3815	0,1365	0,3891
i-Buten	0,2177	0,1842	0,2177	0,1853	0,2186	0,1967	0,2186	0,1989
cis-Buten	0,0352	0,1086	0,0352	0,1078	0,0351	0,0845	0,0351	0,0857
1.2-Butadien	0,0002	0,0006	0,0002	0,0006	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
Propin	0,0020	0,0000	0,0020	0,0000	0,0019	0,0001	0,0019	0,0001
1.3-Butadien	0,4795	0,0292	0,4795	0,0291	0,4810	0,0246	0,4810	0,0250
Vinylacetylen	0,0098	0,0000	0,0098	0,0000	0,0099	0,0000	0,0099	0,0000
Butin	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0518	0,0000	0,0499	0,0000	0,0898	0,0000	0,0795
Wasserstoff	0,4571	0,0065	0,4571	0,0063	0,4357	0,0044	0,4357	0,0045
Stickstoff	0,3044	0,3044	0,3044	0,3044	0,2880	0,2880	0,2880	0,2880

zu Anhang 13-4b: Untersuchungen an Probe 2 / Splitt (Abb. 14)

Katalysator:	Probe 2 / Splitt
V_{Kat}:	21 ml
m_{Kat}:	12,4970 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0003	0,0005	0,0003	0,0005
Propen	0,0015	0,0020	0,0015	0,0021
i-Butan	0,0240	0,0220	0,0240	0,0218
n-Butan	0,0624	0,1057	0,0624	0,1053
trans-Buten	0,0223	0,0886	0,0223	0,0903
1-Buten	0,1361	0,3122	0,1361	0,3071
i-Buten	0,2177	0,1689	0,2177	0,1673
cis-Buten	0,0353	0,1116	0,0353	0,1116
1.2-Butadien	0,0002	0,0005	0,0002	0,0005
Propin	0,0020	0,0001	0,0020	0,0001
1.3-Butadien	0,4793	0,0148	0,4793	0,0145
Vinylacetylen	0,0098	0,0000	0,0098	0,0000
Butin	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	0,1024	0,0000	0,1066
Wasserstoff	0,4159	0,0037	0,4159	0,0033
Stickstoff	0,2853	0,2853	0,2853	0,2853

Anhang 13-5a: Untersuchungen an Probe 3 (Abb. 15)

Katalysator:	Probe 3
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	20,0350 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 40 °C		Temperatur: 40 °C		Temperatur: 50 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0004	0,0013	0,0004	0,0010	0,0004	0,0011	0,0004	0,0006
Propen	0,0017	0,0007	0,0019	0,0006	0,0019	0,0006	0,0017	0,0004
i-Butan	0,0260	0,0327	0,0266	0,0308	0,0266	0,0341	0,0255	0,0258
n-Butan	0,0650	0,1990	0,0652	0,2051	0,0652	0,2212	0,0645	0,1752
trans-Buten	0,0323	0,1714	0,0323	0,1773	0,0323	0,1860	0,0318	0,1706
1-Buten	0,1350	0,1957	0,1339	0,1860	0,1339	0,2091	0,1348	0,1910
i-Buten	0,2302	0,2091	0,2304	0,1986	0,2304	0,2190	0,2298	0,1902
cis-Buten	0,0364	0,1183	0,0360	0,1191	0,0360	0,1268	0,0365	0,1259
1.2-Butadien	0,0002	0,0002	0,0002	0,0003	0,0002	0,0003	0,0002	0,0002
Propin	0,0020	0,0001	0,0019	0,0001	0,0019	0,0001	0,0020	0,0001
1.3-Butadien	0,5037	0,0407	0,4999	0,0283	0,4999	0,0308	0,5038	0,0227
Vinylacetylen	0,0102	0,0001	0,0102	0,0000	0,0102	0,0000	0,0102	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0474	0,0000	0,0514	0,0000	-0,0065	0,0000	0,0860
Wasserstoff	0,6210	0,0107	0,6011	0,0191	0,6011	0,0199	0,5827	0,0139
Stickstoff	0,5141	0,5141	0,5085	0,5085	0,5085	0,5085	0,4913	0,4913

zu Anhang 13-5a: Untersuchungen an Probe 3 (Abb. 15)

Katalysator:	Probe 3
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	20,0350 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 50 °C		Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0004	0,0008	0,0005	0,0009	0,0005	0,0005
Propen	0,0017	0,0006	0,0015	0,0006	0,0015	0,0003
i-Butan	0,0255	0,0264	0,0262	0,0255	0,0262	0,0206
n-Butan	0,0645	0,1706	0,0678	0,1471	0,0678	0,1409
trans-Buten	0,0318	0,1731	0,0333	0,1502	0,0333	0,1490
1-Buten	0,1348	0,1814	0,1350	0,1476	0,1350	0,1402
i-Buten	0,2298	0,1855	0,2286	0,1624	0,2286	0,1468
cis-Buten	0,0365	0,1256	0,0365	0,1045	0,0365	0,1048
1.2-Butadien	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
Propin	0,0020	0,0001	0,0020	0,0001	0,0020	0,0001
1.3-Butadien	0,5038	0,0227	0,4886	0,0156	0,4886	0,0147
Vinylacetylen	0,0102	0,0000	0,0100	0,0000	0,0100	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0980	0,0000	0,1961	0,0000	0,2114
Wasserstoff	0,5827	0,0106	0,5650	0,0139	0,5650	0,0090
Stickstoff	0,4913	0,4913	0,3036	0,3036	0,3036	0,3036

Anhang 13-5b: Untersuchungen an Probe 3 (Abb. 15)

Katalysator:	Probe 3
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	20,0350 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 40 °C		Temperatur: 50 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0004	0,0006	0,0004	0,0006	0,0004	0,0005	0,0004	0,0004
Propen	0,0017	0,0010	0,0017	0,0010	0,0017	0,0012	0,0017	0,0013
i-Butan	0,0263	0,0297	0,0263	0,0285	0,0259	0,0261	0,0264	0,0241
n-Butan	0,0671	0,1480	0,0671	0,1428	0,0660	0,0880	0,0649	0,0815
trans-Buten	0,0313	0,1210	0,0313	0,1177	0,0316	0,0778	0,0312	0,0750
1-Buten	0,1384	0,3272	0,1384	0,3245	0,1359	0,3689	0,1346	0,3509
i-Buten	0,2349	0,2236	0,2349	0,2192	0,2310	0,2124	0,2306	0,1973
cis-Buten	0,0378	0,1119	0,0378	0,1100	0,0369	0,0707	0,0352	0,1136
1.2-Butadien	0,0002	0,0003	0,0002	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
Propin	0,0021	0,0001	0,0021	0,0001	0,0020	0,0001	0,0019	0,0001
1.3-Butadien	0,5139	0,0578	0,5139	0,0572	0,5052	0,0698	0,4993	0,0511
Vinylacetylen	0,0105	0,0000	0,0105	0,0000	0,0103	0,0001	0,0102	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0225	0,0000	0,0362	0,0000	0,0232	0,0000	0,0932
Wasserstoff	0,4787	0,0356	0,4787	0,0323	0,4633	0,0311	0,4491	0,0299
Stickstoff	0,4716	0,4716	0,4716	0,4716	0,4924	0,4924	0,4999	0,4999

zu Anhang 13-5b: Untersuchungen an Probe 3 (Abb. 15)

Katalysator:	Probe 3
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	20,0350 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0004	0,0003	0,0004	0,0003
Propen	0,0017	0,0012	0,0017	0,0012
i-Butan	0,0259	0,0251	0,0259	0,0232
n-Butan	0,0658	0,0787	0,0658	0,0753
trans-Buten	0,0314	0,0741	0,0314	0,0820
1-Buten	0,1355	0,4023	0,1355	0,3733
i-Buten	0,2260	0,2147	0,2260	0,2014
cis-Buten	0,0343	0,0812	0,0343	0,0816
1.2-Butadien	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
Propin	0,0020	0,0006	0,0020	0,0006
1.3-Butadien	0,5055	0,0515	0,5055	0,0467
Vinylacetylen	0,0103	0,0000	0,0103	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0845	0,0000	0,1135
Wasserstoff	0,4355	0,0143	0,4355	0,0165
Stickstoff	0,2873	0,2873	0,2873	0,2873

Anhang 13-6a: Untersuchungen an Probe 4 (Abb. 15)

Katalysator:	Probe 4
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	14,4460 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 40 °C		Temperatur: 40 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0004	0,0012	0,0004	0,0011	0,0004	0,0009	0,0004	0,0044
Propen	0,0016	0,0009	0,0016	0,0009	0,0018	0,0008	0,0018	0,0008
i-Butan	0,0265	0,0332	0,0265	0,0331	0,0266	0,0304	0,0266	0,0300
n-Butan	0,0683	0,1996	0,0683	0,2034	0,0672	0,1938	0,0672	0,1898
trans-Buten	0,0320	0,1615	0,0320	0,1665	0,0306	0,1613	0,0306	0,1578
1-Buten	0,1381	0,2531	0,1381	0,2571	0,1401	0,2407	0,1401	0,2361
i-Buten	0,2318	0,2261	0,2318	0,2283	0,2351	0,2121	0,2351	0,2080
cis-Buten	0,0354	0,1176	0,0354	0,1215	0,0373	0,1174	0,0373	0,1150
1.2-Butadien	0,0003	0,0002	0,0003	0,0003	0,0002	0,0003	0,0002	0,0003
Propin	0,0022	0,0001	0,0022	0,0001	0,0021	0,0001	0,0021	0,0001
1.3-Butadien	0,5136	0,0469	0,5136	0,0476	0,5127	0,0384	0,5127	0,0378
Vinylacetylen	0,0103	0,0001	0,0103	0,0001	0,0105	0,0001	0,0105	0,0001
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0086	0,0000	-0,0087	0,0000	0,0362	0,0000	0,0512
Wasserstoff	0,6210	0,0267	0,6210	0,0253	0,6011	0,0242	0,6011	0,0212
Stickstoff	0,4800	0,4800	0,4800	0,4800	0,4581	0,4581	0,4581	0,4581

zu Anhang 13-6a: Untersuchungen an Probe 4 (Abb. 15)

Katalysator:	Probe 4
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	14,4460 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 50 °C		Temperatur: 50 °C		Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0004	0,0006	0,0004	0,0006	0,0004	0,0005	0,0004	0,0006
Propen	0,0018	0,0007	0,0018	0,0007	0,0018	0,0005	0,0018	0,0006
i-Butan	0,0265	0,0234	0,0265	0,0226	0,0263	0,0207	0,0263	0,0248
n-Butan	0,0670	0,1491	0,0670	0,1414	0,0664	0,1371	0,0664	0,1446
trans-Buten	0,0309	0,1493	0,0309	0,1448	0,0298	0,1372	0,0298	0,1293
1-Buten	0,1387	0,2224	0,1387	0,2088	0,1391	0,1886	0,1391	0,2032
i-Buten	0,2337	0,1872	0,2337	0,1785	0,2325	0,1635	0,2325	0,1794
cis-Buten	0,0372	0,1189	0,0372	0,1133	0,0367	0,1114	0,0367	0,1083
1.2-Butadien	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
Propin	0,0020	0,0001	0,0020	0,0001	0,0020	0,0002	0,0020	0,0002
1.3-Butadien	0,5102	0,0266	0,5102	0,0252	0,5075	0,0181	0,5075	0,0188
Vinylacetylen	0,0104	0,0001	0,0104	0,0001	0,0104	0,0000	0,0104	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,1178	0,0000	0,1504	0,0000	0,1872	0,0000	0,1754
Wasserstoff	0,5827	0,0245	0,5827	0,0239	0,5650	0,0140	0,5650	0,0140
Stickstoff	0,4556	0,4556	0,4556	0,4556	0,2588	0,2588	0,2588	0,2588

Anhang 13-6b: Untersuchungen an Probe 4 (Abb. 15)

Katalysator:	Probe 4
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	14,4460 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 40 °C		Temperatur: 40 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0004	0,0005	0,0004	0,0005	0,0003	0,0004	0,0003	0,0004
Propen	0,0018	0,0011	0,0018	0,0011	0,0013	0,0012	0,0013	0,0015
i-Butan	0,0264	0,0292	0,0264	0,0287	0,0245	0,0272	0,0245	0,0267
n-Butan	0,0667	0,1387	0,0667	0,1376	0,0671	0,0982	0,0671	0,0890
trans-Buten	0,0298	0,1172	0,0298	0,1169	0,0304	0,0768	0,0304	0,0703
1-Buten	0,1398	0,3315	0,1398	0,3291	0,1392	0,4003	0,1392	0,3837
i-Buten	0,2334	0,2205	0,2334	0,2187	0,2320	0,2136	0,2320	0,2064
cis-Buten	0,0369	0,1047	0,0369	0,1046	0,0369	0,0654	0,0369	0,0599
1.2-Butadien	0,0002	0,0003	0,0002	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
Propin	0,0020	0,0002	0,0020	0,0002	0,0020	0,0002	0,0020	0,0002
1.3-Butadien	0,5090	0,0757	0,5090	0,0742	0,5124	0,0902	0,5124	0,0848
Vinylacetylen	0,0104	0,0001	0,0104	0,0001	0,0105	0,0001	0,0105	0,0001
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0144	0,0000	0,0196	0,0000	0,0551	0,0000	0,0984
Wasserstoff	0,4787	0,0601	0,4787	0,0558	0,4633	0,0385	0,4633	0,0409
Stickstoff	0,4871	0,4871	0,4871	0,4871	0,4731	0,4731	0,4731	0,4731

zu Anhang 13-6b: Untersuchungen an Probe 4 (Abb. 15)

Katalysator:	Probe 4
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	14,446 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 50 °C		Temperatur: 50 °C		Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0004	0,0003	0,0004	0,0003	0,0004	0,0002	0,0004	0,0018
Propen	0,0018	0,0011	0,0018	0,0011	0,0018	0,0010	0,0018	0,0010
i-Butan	0,0263	0,0252	0,0263	0,0249	0,0265	0,0214	0,0265	0,0213
n-Butan	0,0665	0,0725	0,0665	0,0708	0,0671	0,0617	0,0671	0,0618
trans-Buten	0,0296	0,0548	0,0296	0,0541	0,0309	0,0496	0,0309	0,0500
1-Buten	0,1397	0,4316	0,1397	0,4386	0,1400	0,3691	0,1400	0,3702
i-Buten	0,2329	0,2132	0,2329	0,2120	0,2349	0,1818	0,2349	0,1821
cis-Buten	0,0368	0,0603	0,0368	0,0620	0,0370	0,0612	0,0370	0,0614
1.2-Butadien	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
Propin	0,0020	0,0001	0,0020	0,0001	0,0021	0,0001	0,0021	0,0001
1.3-Butadien	0,5087	0,0704	0,5087	0,0628	0,5133	0,0404	0,5133	0,0405
Vinylacetylen	0,0104	0,0001	0,0104	0,0001	0,0104	0,0001	0,0104	0,0001
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0916	0,0000	0,0930	0,0000	0,2063	0,0000	0,1719
Wasserstoff	0,4491	0,0367	0,4491	0,0388	0,4355	0,0166	0,4355	0,0176
Stickstoff	0,4631	0,4631	0,4631	0,4631	0,2363	0,2363	0,2363	0,2363

Anhang 13-7a: Untersuchungen an Probe 5

Katalysator:	Probe 5
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	14,2720 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0003	0,0009	0,0003	0,0009	0,0003	0,0008	0,0003	0,0008
Propen	0,0014	0,0006	0,0014	0,0006	0,0014	0,0006	0,0014	0,0005
i-Butan	0,0237	0,0268	0,0237	0,0265	0,0236	0,0277	0,0236	0,0273
n-Butan	0,0661	0,1888	0,0661	0,1877	0,0656	0,1921	0,0656	0,1955
trans-Buten	0,0245	0,1533	0,0245	0,1523	0,0247	0,1534	0,0247	0,1589
1-Buten	0,1412	0,2839	0,1412	0,2825	0,1407	0,2380	0,1407	0,2418
i-Buten	0,2267	0,2176	0,2267	0,2160	0,2260	0,2161	0,2260	0,2191
cis-Buten	0,0393	0,1690	0,0393	0,1682	0,0402	0,1663	0,0402	0,1704
1.2-Butadien	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
Propin	0,0021	0,0017	0,0021	0,0002	0,0020	0,0002	0,0020	0,0002
1.3-Butadien	0,5154	0,0163	0,5154	0,0176	0,5143	0,0156	0,5143	0,0160
Vinylacetylen	0,0108	0,0000	0,0108	0,0000	0,0100	0,0000	0,0100	0,0000
Butin	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000
Oligomere	0,0000	-0,0248	0,0000	-0,0218	0,0000	0,0202	0,0000	0,0029
Wasserstoff	0,6210	0,0039	0,6210	0,0037	0,5919	0,0038	0,5919	0,0041
Stickstoff	0,2818	0,2818	0,2818	0,2818	0,2765	0,2765	0,2765	0,2765

zu Anhang 13-7a: Untersuchungen an Probe 5 (Abb. 15)

Katalysator:	Probe 5
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	14,2720 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ mol/h]
Propan	0,0003	0,0007	0,0003	0,0007
Propen	0,0014	0,0005	0,0014	0,0005
i-Butan	0,0236	0,0235	0,0236	0,0250
n-Butan	0,0649	0,1503	0,0649	0,1590
trans-Buten	0,0238	0,1330	0,0238	0,1377
1-Buten	0,1400	0,1866	0,1400	0,1995
i-Buten	0,2249	0,1772	0,2249	0,1878
cis-Buten	0,0394	0,1331	0,0394	0,1408
1.2-Butadien	0,0003	0,0002	0,0003	0,0002
Propin	0,0021	0,0001	0,0021	0,0002
1.3-Butadien	0,5099	0,0091	0,5099	0,0095
Vinylacetylen	0,0101	0,0000	0,0101	0,0000
Butin	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000
Oligomere	0,0000	0,1660	0,0000	0,1316
Wasserstoff	0,5650	0,0038	0,5650	0,0037
Stickstoff	0,2839	0,2839	0,2839	0,2839

Anhang 13-7b: Untersuchungen an Probe 5 (Abb. 15)

Katalysator:	Probe 5
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	14,2720 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0003	0,0005	0,0003	0,0005	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
Propen	0,0015	0,0009	0,0015	0,0009	0,0015	0,0011	0,0015	0,0012
i-Butan	0,0242	0,0281	0,0242	0,0278	0,0240	0,0251	0,0240	0,0248
n-Butan	0,0659	0,1583	0,0659	0,1565	0,0647	0,0881	0,0647	0,0846
trans-Buten	0,0248	0,1168	0,0248	0,1164	0,0254	0,0532	0,0254	0,0520
1-Buten	0,1421	0,3825	0,1421	0,3815	0,1389	0,4760	0,1389	0,4711
i-Buten	0,2285	0,2321	0,2285	0,2311	0,2252	0,2258	0,2252	0,2240
cis-Buten	0,0394	0,1465	0,0394	0,1457	0,0385	0,0802	0,0385	0,0783
1.2-Butadien	0,0003	0,0004	0,0003	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
Propin	0,0021	0,0003	0,0021	0,0003	0,0021	0,0002	0,0021	0,0002
1.3-Butadien	0,5180	0,0289	0,5180	0,0287	0,5089	0,0381	0,5089	0,0377
Vinylacetylen	0,0102	0,0000	0,0102	0,0000	0,0103	0,0000	0,0103	0,0000
Butin	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000
Oligomere	0,0000	-0,0426	0,0000	-0,0385	0,0000	0,0408	0,0000	0,0528
Wasserstoff	0,4787	0,0072	0,4787	0,0072	0,4562	0,0073	0,4562	0,0069
Stickstoff	0,2705	0,2705	0,2705	0,2705	0,2946	0,2946	0,2946	0,2946

zu Anhang 13-7b: Untersuchungen an Probe 5

Katalysator:	Probe 5
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	14,2720 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0003	0,0002	0,0003	0,0002
Propen	0,0015	0,0009	0,0015	0,0010
i-Butan	0,0241	0,0191	0,0241	0,0201
n-Butan	0,0649	0,0589	0,0649	0,0586
trans-Buten	0,0259	0,0374	0,0259	0,0339
1-Buten	0,1393	0,3866	0,1393	0,3887
i-Buten	0,2263	0,1783	0,2263	0,1811
cis-Buten	0,0386	0,0631	0,0386	0,0609
1.2-Butadien	0,0003	0,0002	0,0003	0,0002
Propin	0,0021	0,0002	0,0021	0,0001
1.3-Butadien	0,5143	0,0250	0,5143	0,0248
Vinylacetylen	0,0109	0,0000	0,0109	0,0000
Butin	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000
Oligomere	0,0000	0,2120	0,0000	0,2160
Wasserstoff	0,4355	0,0037	0,4355	0,0038
Stickstoff	0,2690	0,2690	0,2690	0,2690

Anhang 14: Experimentelle Daten der Versuchsserie zur Untersuchung des Einflusses der Textur

Anhang 14-1a: Untersuchungen an Probe 6

Katalysator:	Probe 6
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,9060 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0003	0,0033	0,0003	0,0033	0,0003	0,0012	0,0003	0,0011
Propen	0,0015	0,0023	0,0015	0,0023	0,0015	0,0048	0,0015	0,0045
i-Butan	0,0264	0,0365	0,0264	0,0365	0,0267	0,0297	0,0267	0,0289
n-Butan	0,0654	0,2200	0,0654	0,2198	0,0648	0,1032	0,0648	0,1068
trans-Buten	0,0210	0,1239	0,0210	0,1236	0,0210	0,0588	0,0210	0,0645
1-Buten	0,1680	0,2697	0,1680	0,2695	0,1736	0,3757	0,1736	0,3677
i-Buten	0,2196	0,2048	0,2196	0,2045	0,2165	0,2153	0,2165	0,2135
cis-Buten	0,0370	0,1172	0,0370	0,1171	0,0367	0,0823	0,0367	0,0862
1.2-Butadien	0,0004	0,0006	0,0004	0,0006	0,0004	0,0005	0,0004	0,0005
Propin	0,0035	0,0000	0,0035	0,0000	0,0039	0,0000	0,0039	0,0000
1.3-Butadien	0,4905	0,0332	0,4905	0,0330	0,4834	0,0231	0,4834	0,0224
Vinylacetylen	0,0087	0,0000	0,0087	0,0000	0,0081	0,0000	0,0081	0,0000
Butin	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0180	0,0000	0,0188	0,0000	0,1364	0,0000	0,1319
Wasserstoff	0,6210	0,0104	0,6210	0,0112	0,5919	0,0117	0,5919	0,0113
Stickstoff	0,2997	0,2997	0,2997	0,2997	0,2998	0,2998	0,2998	0,2998

zu Anhang 14-1a: Untersuchungen an Probe 6

Katalysator:	Probe 6
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,9060 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0008	0,0002	0,0008
Propen	0,0015	0,0025	0,0015	0,0025
i-Butan	0,0274	0,0231	0,0274	0,0226
n-Butan	0,0656	0,1077	0,0656	0,1029
trans-Buten	0,0200	0,0739	0,0200	0,0686
1-Buten	0,1819	0,3137	0,1819	0,3080
i-Buten	0,2181	0,1604	0,2181	0,1570
cis-Buten	0,0369	0,0847	0,0369	0,0803
1.2-Butadien	0,0005	0,0004	0,0005	0,0004
Propin	0,0041	0,0000	0,0041	0,0000
1.3-Butadien	0,4820	0,0149	0,4820	0,0146
Vinylacetylen	0,0079	0,0000	0,0079	0,0000
Butin	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	0,1915	0,0000	0,2120
Wasserstoff	0,5650	0,0142	0,5650	0,0128
Stickstoff	0,2721	0,2721	0,2721	0,2721

Anhang 14-1b: Untersuchungen an Probe 6 (Abb. 16)

Katalysator:	Probe 6
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,9060 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0003	0,0021	0,0003	0,0021	0,0003	0,0006	0,0003	0,0006
Propen	0,0015	0,0035	0,0015	0,0034	0,0015	0,0041	0,0015	0,0042
i-Butan	0,0264	0,0324	0,0264	0,0325	0,0267	0,0247	0,0267	0,0247
n-Butan	0,0654	0,1746	0,0654	0,1750	0,0648	0,0966	0,0648	0,0938
trans-Buten	0,0210	0,0921	0,0210	0,0923	0,0210	0,0605	0,0210	0,0615
1-Buten	0,1680	0,3313	0,1680	0,3354	0,1736	0,4066	0,1736	0,4003
i-Buten	0,2196	0,2004	0,2196	0,2018	0,2165	0,1897	0,2165	0,1868
cis-Buten	0,0370	0,1050	0,0370	0,1056	0,0367	0,0835	0,0367	0,0841
1.2-Butadien	0,0004	0,0005	0,0004	0,0005	0,0004	0,0005	0,0004	0,0005
Propin	0,0035	0,0000	0,0035	0,0000	0,0039	0,0000	0,0039	0,0000
1.3-Butadien	0,4905	0,0316	0,4905	0,0318	0,4834	0,0229	0,4834	0,0224
Vinylacetylen	0,0087	0,0000	0,0087	0,0000	0,0081	0,0000	0,0081	0,0000
Butin	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0473	0,0000	0,0418	0,0000	0,1094	0,0000	0,1174
Wasserstoff	0,4787	0,0193	0,4787	0,0177	0,4562	0,0127	0,4562	0,0112
Stickstoff	0,2997	0,2997	0,2997	0,2997	0,2998	0,2998	0,2998	0,2998

zu Anhang 14-1b: Untersuchungen an Probe 6 (Abb. 16)

Katalysator:	Probe 6
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,9060 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0003
Propen	0,0015	0,0031
i-Butan	0,0274	0,0213
n-Butan	0,0656	0,0774
trans-Buten	0,0200	0,0535
1-Buten	0,1819	0,3705
i-Buten	0,2181	0,1629
cis-Buten	0,0369	0,0765
1.2-Butadien	0,0005	0,0005
Propin	0,0041	0,0000
1.3-Butadien	0,4820	0,0147
Vinylacetylen	0,0079	0,0000
Butin	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	0,1939
Wasserstoff	0,4355	0,0112
Stickstoff	0,2721	0,2721

Anhang 14-2a: Untersuchungen an Probe 7

Katalysator:	Probe 7
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	10,1750 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0031	0,0002	0,0030	0,0002	0,0007	0,0002	0,0009
Propen	0,0015	0,0022	0,0015	0,0022	0,0013	0,0025	0,0013	0,0024
i-Butan	0,0278	0,0333	0,0278	0,0332	0,0257	0,0238	0,0257	0,0239
n-Butan	0,0664	0,2064	0,0664	0,2062	0,0643	0,1927	0,0643	0,1957
trans-Buten	0,0198	0,1251	0,0198	0,1252	0,0148	0,0504	0,0148	0,0525
1-Buten	0,1864	0,2495	0,1864	0,2497	0,1863	0,3541	0,1863	0,3440
i-Buten	0,2190	0,1967	0,2190	0,1968	0,2131	0,2000	0,2131	0,1991
cis-Buten	0,0377	0,1241	0,0377	0,1243	0,0389	0,1069	0,0389	0,1072
1.2-Butadien	0,0005	0,0006	0,0005	0,0006	0,0006	0,0008	0,0006	0,0008
Propin	0,0043	0,0001	0,0043	0,0000	0,0042	0,0000	0,0042	0,0000
1.3-Butadien	0,4869	0,0275	0,4869	0,0272	0,4850	0,0255	0,4850	0,0251
Vinylacetylen	0,0079	0,0000	0,0079	0,0000	0,0080	0,0000	0,0080	0,0000
Butin	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0647	0,0000	0,0647	0,0000	0,0598	0,0000	0,0650
Wasserstoff	0,6210	0,0068	0,6210	0,0068	0,6210	0,0137	0,6210	0,0101
Stickstoff	0,2670	0,2670	0,2670	0,2670	0,2992	0,2992	0,2992	0,2992

zu Anhang 14-2a: Untersuchungen an Probe 7

Katalysator:	Probe 7
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	10,1750 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0019	0,0002	0,0018	0,0002	0,0019	0,0002	0,0021
Propen	0,0012	0,0022	0,0012	0,0020	0,0013	0,0017	0,0013	0,0017
i-Butan	0,0251	0,0257	0,0251	0,0249	0,0259	0,0255	0,0259	0,0264
n-Butan	0,0641	0,1554	0,0641	0,1567	0,0651	0,1770	0,0651	0,1817
trans-Buten	0,0153	0,0982	0,0153	0,1022	0,0141	0,1160	0,0141	0,1185
1-Buten	0,1860	0,2637	0,1860	0,2626	0,1898	0,2519	0,1898	0,2460
i-Buten	0,2144	0,1762	0,2144	0,1770	0,2169	0,1783	0,2169	0,1811
cis-Buten	0,0401	0,1307	0,0401	0,1338	0,0398	0,1419	0,0398	0,1436
1.2-Butadien	0,0006	0,0007	0,0006	0,0007	0,0006	0,0008	0,0006	0,0008
Propin	0,0045	0,0000	0,0045	0,0001	0,0043	0,0001	0,0043	0,0001
1.3-Butadien	0,4888	0,0142	0,4888	0,0139	0,4951	0,0123	0,4951	0,0119
Vinylacetylen	0,0081	0,0000	0,0081	0,0000	0,0082	0,0000	0,0082	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,1321	0,0000	0,1251	0,0000	0,1049	0,0000	0,1023
Wasserstoff	0,5919	0,0072	0,5919	0,0069	0,5919	0,0043	0,5919	0,0082
Stickstoff	0,2772	0,2772	0,2772	0,2772	0,2516	0,2516	0,2516	0,2516

zu Anhang 14-2a: Untersuchungen an Probe 7

Katalysator:	Probe 7
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	10,1750 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0008	0,0002	0,0017
Propen	0,0008	0,0011	0,0008	0,0015
i-Butan	0,0251	0,0193	0,0251	0,0219
n-Butan	0,0624	0,1213	0,0624	0,1391
trans-Buten	0,0152	0,0840	0,0152	0,1100
1-Buten	0,1859	0,2443	0,1859	0,1899
i-Buten	0,2129	0,1489	0,2129	0,1464
cis-Buten	0,0392	0,1137	0,0392	0,1204
1.2-Butadien	0,0006	0,0006	0,0006	0,0007
Propin	0,0044	0,0000	0,0044	0,0000
1.3-Butadien	0,4842	0,0097	0,4842	0,0058
Vinylacetylen	0,0079	0,0000	0,0079	0,0000
Butin	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	0,2139	0,0000	0,2218
Wasserstoff	0,5650	0,0064	0,5650	0,0063
Stickstoff	0,2870	0,2870	0,2870	0,2870

Anhang 14-2b: Untersuchungen an Probe 7 (Abb. 16)

Katalysator:	Probe 7
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	10,1750 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0010	0,0002	0,0009	0,0003	0,0008	0,0002	0,0005
Propen	0,0013	0,0032	0,0013	0,0036	0,0015	0,0039	0,0012	0,0039
i-Butan	0,0262	0,0269	0,0262	0,0259	0,0264	0,0338	0,0251	0,0271
n-Butan	0,0651	0,1078	0,0651	0,0994	0,0654	0,1222	0,0641	0,1034
trans-Buten	0,0154	0,0519	0,0154	0,0504	0,0210	0,0371	0,0153	0,0479
1-Buten	0,1885	0,3964	0,1885	0,4277	0,1680	0,4233	0,1860	0,3995
i-Buten	0,2168	0,2002	0,2168	0,2084	0,2196	0,1910	0,2144	0,2277
cis-Buten	0,0396	0,0996	0,0396	0,1010	0,0370	0,0951	0,0401	0,1115
1.2-Butadien	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0004	0,0006	0,0006	0,0007
Propin	0,0045	0,0000	0,0045	0,0000	0,0035	0,0000	0,0045	0,0000
1.3-Butadien	0,4933	0,0532	0,4933	0,0394	0,4905	0,0406	0,4888	0,0307
Vinylacetylen	0,0082	0,0001	0,0082	0,0000	0,0087	0,0001	0,0081	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0016	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0930	0,0000	0,0840	0,0000	0,0637	0,0000	0,1014
Wasserstoff	0,4787	0,0122	0,4787	0,0108	0,4787	0,0247	0,4562	0,0070
Stickstoff	0,2653	0,2653	0,2653	0,2653	0,2997	0,2997	0,2772	0,2772

zu Anhang 14-2b: Untersuchungen an Probe 7 (Abb. 16)

Katalysator:	Probe 7
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	10,1750 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0005	0,0002	0,0010	0,0002	0,0010	0,0002	0,0004
Propen	0,0012	0,0039	0,0013	0,0026	0,0013	0,0029	0,0008	0,0018
i-Butan	0,0251	0,0276	0,0259	0,0248	0,0259	0,0259	0,0251	0,0190
n-Butan	0,0641	0,1037	0,0651	0,1412	0,0651	0,1410	0,0624	0,0952
trans-Buten	0,0153	0,0470	0,0141	0,0728	0,0141	0,0694	0,0152	0,0541
1-Buten	0,1860	0,4051	0,1898	0,3567	0,1898	0,3631	0,1859	0,3186
i-Buten	0,2144	0,2307	0,2169	0,1932	0,2169	0,1969	0,2129	0,1561
cis-Buten	0,0401	0,1112	0,0398	0,1286	0,0398	0,1268	0,0392	0,0966
1.2-Butadien	0,0006	0,0007	0,0006	0,0008	0,0006	0,0008	0,0006	0,0006
Propin	0,0045	0,0000	0,0043	0,0001	0,0043	0,0001	0,0044	0,0001
1.3-Butadien	0,4888	0,0308	0,4951	0,0222	0,4951	0,0223	0,4842	0,0158
Vinylacetylen	0,0081	0,0000	0,0082	0,0000	0,0082	0,0000	0,0079	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0965	0,0000	0,0824	0,0000	0,0813	0,0000	0,2067
Wasserstoff	0,4562	0,0065	0,4562	0,0127	0,4562	0,0113	0,4355	0,0068
Stickstoff	0,2772	0,2772	0,2516	0,2516	0,2516	0,2516	0,2870	0,2870

zu Anhang 14-2b: Untersuchungen an Probe 7 (Abb. 16)

Katalysator:	Probe 7
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	10,1750 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0002
Propen	0,0008	0,0022
i-Butan	0,0251	0,0186
n-Butan	0,0624	0,0696
trans-Buten	0,0152	0,0341
1-Buten	0,1859	0,3671
i-Buten	0,2129	0,1614
cis-Buten	0,0392	0,0801
1.2-Butadien	0,0006	0,0006
Propin	0,0044	0,0001
1.3-Butadien	0,4842	0,0200
Vinylacetylen	0,0079	0,0000
Butin	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	0,2161
Wasserstoff	0,4355	0,0168
Stickstoff	0,2870	0,2870

Anhang 14-3a: Untersuchungen an Probe 8

Katalysator:	Probe 8
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	10,3300 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0028	0,0002	0,0026	0,0002	0,0008	0,0002	0,0026
Propen	0,0012	0,0020	0,0012	0,0018	0,0013	0,0023	0,0013	0,0022
i-Butan	0,0252	0,0345	0,0252	0,0317	0,0261	0,0354	0,0261	0,0378
n-Butan	0,0653	0,2198	0,0653	0,2168	0,0656	0,1739	0,0656	0,2107
trans-Buten	0,0152	0,1047	0,0152	0,1040	0,0137	0,0615	0,0137	0,0746
1-Buten	0,1883	0,2882	0,1883	0,2940	0,1899	0,4277	0,1899	0,3596
i-Buten	0,2152	0,2009	0,2152	0,2024	0,2173	0,2155	0,2173	0,2106
cis-Buten	0,0411	0,1230	0,0411	0,1265	0,0399	0,1027	0,0399	0,1093
1.2-Butadien	0,0007	0,0007	0,0007	0,0007	0,0006	0,0009	0,0006	0,0008
Propin	0,0046	0,0001	0,0046	0,0001	0,0039	0,0002	0,0039	0,0002
1.3-Butadien	0,4953	0,0367	0,4953	0,0324	0,4918	0,0386	0,4918	0,0428
Vinylacetylen	0,0082	0,0000	0,0082	0,0000	0,0080	0,0001	0,0080	0,0001
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0331	0,0000	0,0316	0,0000	0,0035	0,0000	0,0039
Wasserstoff	0,6210	0,0078	0,6210	0,0082	0,6210	0,0101	0,6210	0,0096
Stickstoff	0,2637	0,2637	0,2637	0,2637	0,2676	0,2676	0,2676	0,2676

zu Anhang 14-3a: Untersuchungen an Probe 8

Katalysator:	Probe 8
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	10,3300 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0029	0,0002	0,0023	0,0002	0,0012	0,0002	0,0013
Propen	0,0013	0,0023	0,0013	0,0024	0,0014	0,0020	0,0014	0,0019
i-Butan	0,0262	0,0291	0,0262	0,0318	0,0261	0,0236	0,0261	0,0236
n-Butan	0,0661	0,2266	0,0661	0,2038	0,0655	0,1443	0,0655	0,1470
trans-Buten	0,0156	0,1080	0,0156	0,1227	0,0144	0,0962	0,0144	0,0965
1-Buten	0,1893	0,2862	0,1893	0,2809	0,1897	0,2198	0,1897	0,2243
i-Buten	0,2176	0,2075	0,2176	0,2062	0,2174	0,1532	0,2174	0,1544
cis-Buten	0,0404	0,1245	0,0404	0,1444	0,0396	0,1218	0,0396	0,1253
1.2-Butadien	0,0006	0,0007	0,0006	0,0007	0,0006	0,0007	0,0006	0,0007
Propin	0,0046	0,0001	0,0046	0,0001	0,0043	0,0001	0,0043	0,0001
1.3-Butadien	0,4954	0,0280	0,4954	0,0248	0,4937	0,0150	0,4937	0,0141
Vinylacetylen	0,0075	0,0000	0,0075	0,0000	0,0076	0,0000	0,0076	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0336	0,0000	0,0303	0,0000	0,2158	0,0000	0,1957
Wasserstoff	0,5919	0,0073	0,5919	0,0070	0,5650	0,0179	0,5650	0,0202
Stickstoff	0,2447	0,2447	0,2447	0,2447	0,2443	0,2443	0,2443	0,2443

zu Anhang 14-3a: Untersuchungen an Probe 8

Katalysator:	Probe 8
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	10,3300 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0015	0,0002	0,0015
Propen	0,0013	0,0016	0,0013	0,0016
i-Butan	0,0261	0,0252	0,0261	0,0237
n-Butan	0,0656	0,1690	0,0656	0,1711
trans-Buten	0,0137	0,1000	0,0137	0,1171
1-Buten	0,1899	0,2276	0,1899	0,2184
i-Buten	0,2173	0,1660	0,2173	0,1633
cis-Buten	0,0399	0,1235	0,0399	0,1336
1.2-Butadien	0,0006	0,0007	0,0006	0,0008
Propin	0,0039	0,0001	0,0039	0,0001
1.3-Butadien	0,4918	0,0099	0,4918	0,0072
Vinylacetylen	0,0080	0,0000	0,0080	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,1709	0,0000	0,1536
Wasserstoff	0,5650	0,0085	0,5650	0,0085
Stickstoff	0,2480	0,2480	0,2480	0,2480

Anhang 14-3b: Untersuchungen an Probe 8 (Abb. 16)

Katalysator:	Probe 8
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	10,3300 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0007	0,0002	0,0009	0,0002	0,0004	0,0002	0,0003
Propen	0,0013	0,0039	0,0013	0,0037	0,0013	0,0039	0,0013	0,0041
i-Butan	0,0261	0,0288	0,0261	0,0293	0,0262	0,0262	0,0262	0,0251
n-Butan	0,0660	0,1028	0,0660	0,1049	0,0661	0,0976	0,0661	0,0941
trans-Buten	0,0144	0,0397	0,0144	0,0405	0,0156	0,0423	0,0156	0,0383
1-Buten	0,1885	0,5130	0,1885	0,5020	0,1893	0,4785	0,1893	0,4826
i-Buten	0,2156	0,2325	0,2156	0,2308	0,2176	0,2149	0,2176	0,2086
cis-Buten	0,0399	0,0969	0,0399	0,0968	0,0404	0,0949	0,0404	0,0860
1.2-Butadien	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006
Propin	0,0042	0,0000	0,0042	0,0001	0,0046	0,0000	0,0046	0,0000
1.3-Butadien	0,4954	0,0390	0,4954	0,0450	0,4954	0,0310	0,4954	0,0309
Vinylacetylen	0,0076	0,0000	0,0076	0,0000	0,0075	0,0000	0,0075	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0129	0,0000	0,0150	0,0000	0,0624	0,0000	0,0749
Wasserstoff	0,4787	0,0204	0,4787	0,0197	0,4562	0,0077	0,4562	0,0077
Stickstoff	0,2648	0,2648	0,2648	0,2648	0,2447	0,2447	0,2447	0,2447

zu Anhang 14-3b: Untersuchungen an Probe 8

Katalysator:	Probe 8
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	10,3300 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0004	0,0002	0,0004
Propen	0,0013	0,0019	0,0013	0,0022
i-Butan	0,0261	0,0184	0,0261	0,0177
n-Butan	0,0653	0,0919	0,0653	0,0897
trans-Buten	0,0143	0,0544	0,0143	0,0580
1-Buten	0,1891	0,3220	0,1891	0,3093
i-Buten	0,2168	0,1503	0,2168	0,1466
cis-Buten	0,0395	0,1019	0,0395	0,0926
1.2-Butadien	0,0006	0,0007	0,0006	0,0007
Propin	0,0043	0,0000	0,0043	0,0000
1.3-Butadien	0,4923	0,0067	0,4923	0,0065
Vinylacetylen	0,0075	0,0000	0,0075	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,2236	0,0000	0,2445
Wasserstoff	0,4355	0,0200	0,4355	0,0178
Stickstoff	0,2502	0,2502	0,2502	0,2502

Anhang 14-4a: Untersuchungen an Probe 9

Katalysator:	Probe 9
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	13,2900 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0034	0,0002	0,0033	0,0002	0,0033	0,0002	0,0033
Propen	0,0015	0,0022	0,0015	0,0019	0,0015	0,0022	0,0015	0,0022
i-Butan	0,0276	0,0347	0,0276	0,0354	0,0275	0,0334	0,0275	0,0334
n-Butan	0,0663	0,2222	0,0663	0,2436	0,0649	0,2093	0,0649	0,2104
trans-Buten	0,0146	0,1349	0,0146	0,1220	0,0157	0,1557	0,0157	0,1567
1-Buten	0,1903	0,2681	0,1903	0,2625	0,1873	0,2577	0,1873	0,2526
i-Buten	0,2183	0,2158	0,2183	0,2122	0,2162	0,2138	0,2162	0,2128
cis-Buten	0,0386	0,1505	0,0386	0,1547	0,0372	0,1382	0,0372	0,1378
1.2-Butadien	0,0005	0,0007	0,0005	0,0007	0,0005	0,0007	0,0005	0,0007
Propin	0,0040	0,0001	0,0040	0,0001	0,0041	0,0001	0,0041	0,0001
1.3-Butadien	0,4897	0,0205	0,4897	0,0230	0,4815	0,0191	0,4815	0,0189
Vinylacetylen	0,0080	0,0000	0,0080	0,0000	0,0076	0,0000	0,0076	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0033	0,0000	-0,0063	0,0000	0,0066	0,0000	0,0101
Wasserstoff	0,6210	0,0060	0,6210	0,0053	0,6210	0,0041	0,6210	0,0056
Stickstoff	0,2649	0,2649	0,2649	0,2649	0,2952	0,2952	0,2952	0,2952

zu Anhang 14-4a: Untersuchungen an Probe 9

Katalysator:	Probe 9
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	13,2900 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0029	0,0002	0,0029	0,0002	0,0018	0,0002	0,0021
Propen	0,0015	0,0021	0,0015	0,0021	0,0015	0,0016	0,0015	0,0017
i-Butan	0,0278	0,0337	0,0278	0,0332	0,0273	0,0247	0,0273	0,0269
n-Butan	0,0660	0,2057	0,0660	0,2064	0,0644	0,1534	0,0644	0,1672
trans-Buten	0,0169	0,1546	0,0169	0,1602	0,0166	0,1392	0,0166	0,1545
1-Buten	0,1883	0,2293	0,1883	0,2271	0,1856	0,1685	0,1856	0,1739
i-Buten	0,2185	0,2016	0,2185	0,1986	0,2151	0,1499	0,2151	0,1620
cis-Buten	0,0374	0,1303	0,0374	0,1332	0,0369	0,1127	0,0369	0,1217
1.2-Butadien	0,0005	0,0006	0,0005	0,0006	0,0005	0,0006	0,0005	0,0006
Propin	0,0042	0,0001	0,0042	0,0001	0,0041	0,0000	0,0041	0,0000
1.3-Butadien	0,4852	0,0161	0,4852	0,0141	0,4791	0,0074	0,4791	0,0075
Vinylacetylen	0,0078	0,0000	0,0078	0,0000	0,0077	0,0000	0,0077	0,0000
Butin	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0579	0,0000	0,0529	0,0000	0,2015	0,0000	0,1579
Wasserstoff	0,5919	0,0058	0,5919	0,0053	0,5650	0,0065	0,5650	0,0049
Stickstoff	0,2650	0,2650	0,2650	0,2650	0,2860	0,2860	0,2860	0,2860

Anhang 14-4b: Untersuchungen an Probe 9 (Abb. 16)

Katalysator:	Probe 9
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	13,2900 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0007	0,0002	0,0007	0,0002	0,0004	0,0002	0,0004
Propen	0,0015	0,0052	0,0015	0,0051	0,0015	0,0041	0,0015	0,0044
i-Butan	0,0276	0,0293	0,0276	0,0290	0,0273	0,0259	0,0273	0,0263
n-Butan	0,0663	0,1062	0,0663	0,1040	0,0647	0,0897	0,0647	0,0900
trans-Buten	0,0146	0,0460	0,0146	0,0412	0,0149	0,0543	0,0149	0,0559
1-Buten	0,1903	0,4882	0,1903	0,4915	0,1878	0,4319	0,1878	0,4374
i-Buten	0,2183	0,2253	0,2183	0,2256	0,2155	0,1997	0,2155	0,2020
cis-Buten	0,0386	0,0994	0,0386	0,0993	0,0368	0,0981	0,0368	0,0988
1.2-Butadien	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
Propin	0,0040	0,0002	0,0040	0,0002	0,0041	0,0002	0,0041	0,0002
1.3-Butadien	0,4897	0,0440	0,4897	0,0438	0,4791	0,0294	0,4791	0,0298
Vinylacetylen	0,0080	0,0000	0,0080	0,0000	0,0077	0,0000	0,0077	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0157	0,0000	0,0196	0,0000	0,0799	0,0000	0,0713
Wasserstoff	0,4787	0,0096	0,4787	0,0084	0,4562	0,0095	0,4562	0,0061
Stickstoff	0,2649	0,2649	0,2649	0,2649	0,2932	0,2932	0,2932	0,2932

zu Anhang 14-4b: Untersuchungen an Probe 9 (Abb. 16)

Katalysator:	Probe 9
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	13,2900 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0004	0,0002	0,0003
Propen	0,0015	0,0029	0,0015	0,0030
i-Butan	0,0273	0,0192	0,0273	0,0187
n-Butan	0,0644	0,0781	0,0644	0,0658
trans-Buten	0,0166	0,0614	0,0166	0,0495
1-Buten	0,1856	0,2878	0,1856	0,3188
i-Buten	0,2151	0,1443	0,2151	0,1465
cis-Buten	0,0369	0,0862	0,0369	0,0794
1.2-Butadien	0,0005	0,0005	0,0005	0,0004
Propin	0,0041	0,0001	0,0041	0,0001
1.3-Butadien	0,4791	0,0166	0,4791	0,0175
Vinylacetylen	0,0077	0,0000	0,0077	0,0000
Butin	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	0,2526	0,0000	0,2518
Wasserstoff	0,4355	0,0077	0,4355	0,0074
Stickstoff	0,2860	0,2860	0,2860	0,2860

Anhang 15: Experimentelle Daten der Versuchsserie zur Untersuchung des Einflusses der Pd-Konzentration

Anhang 15-1a: Untersuchungen an Probe 10

Katalysator:	Probe 10
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,2750 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0030	0,0002	0,0030	0,0002	0,0030	0,0002	0,0029
Propen	0,0012	0,0026	0,0012	0,0026	0,0013	0,0029	0,0013	0,0029
i-Butan	0,0256	0,0314	0,0256	0,0316	0,0265	0,0317	0,0265	0,0317
n-Butan	0,0647	0,2267	0,0647	0,2296	0,0659	0,2275	0,0659	0,2227
trans-Buten	0,0170	0,1433	0,0170	0,1438	0,0112	0,1363	0,0112	0,1359
1-Buten	0,1791	0,2586	0,1791	0,2584	0,1941	0,2827	0,1941	0,2900
i-Buten	0,2066	0,2127	0,2066	0,2128	0,2174	0,2182	0,2174	0,2190
cis-Buten	0,0370	0,1401	0,0370	0,1425	0,0392	0,1460	0,0392	0,1445
1.2-Butadien	0,0006	0,0007	0,0006	0,0007	0,0006	0,0008	0,0006	0,0007
Propin	0,0041	0,0001	0,0041	0,0001	0,0045	0,0001	0,0045	0,0001
1.3-Butadien	0,4703	0,0167	0,4703	0,0117	0,4901	0,0126	0,4901	0,0121
Vinylacetylen	0,0078	0,0000	0,0078	0,0000	0,0081	0,0000	0,0081	0,0000
Butin	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	-0,0173	0,0000	-0,0178	0,0000	-0,0045	0,0000	-0,0046
Wasserstoff	0,6210	0,0195	0,6210	0,0202	0,6210	0,0139	0,6210	0,0140
Stickstoff	0,3545	0,3545	0,3545	0,3545	0,2661	0,2661	0,2661	0,2661

zu Anhang 15-1a: Untersuchungen an Probe 10

Katalysator:	Probe 10
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,2750 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0026	0,0002	0,0026	0,0002	0,0012	0,0002	0,0013
Propen	0,0013	0,0021	0,0013	0,0014	0,0013	0,0022	0,0013	0,0020
i-Butan	0,0265	0,0297	0,0265	0,0300	0,0267	0,0227	0,0267	0,0226
n-Butan	0,0659	0,2114	0,0659	0,2179	0,0655	0,1398	0,0655	0,1503
trans-Buten	0,0112	0,1379	0,0112	0,1442	0,0202	0,0971	0,0202	0,1081
1-Buten	0,1941	0,2385	0,1941	0,2325	0,1853	0,2479	0,1853	0,2214
i-Buten	0,2174	0,1978	0,2174	0,1980	0,2164	0,1603	0,2164	0,1585
cis-Buten	0,0392	0,1390	0,0392	0,1385	0,0385	0,1076	0,0385	0,1144
1.2-Butadien	0,0006	0,0007	0,0006	0,0007	0,0005	0,0006	0,0005	0,0006
Propin	0,0045	0,0000	0,0045	0,0001	0,0044	0,0001	0,0044	0,0000
1.3-Butadien	0,4901	0,0094	0,4901	0,0105	0,4887	0,0105	0,4887	0,0074
Vinylacetylen	0,0081	0,0000	0,0081	0,0000	0,0079	0,0000	0,0079	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0642	0,0000	0,0588	0,0000	0,1953	0,0000	0,1965
Wasserstoff	0,5919	0,0142	0,5919	0,0148	0,5650	0,0146	0,5650	0,0151
Stickstoff	0,2558	0,2558	0,2558	0,2558	0,2535	0,2535	0,2535	0,2535

Anhang 15-1b: Untersuchungen an Probe 10 (Abb. 17)

Katalysator:	Probe 10
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,2750 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0008	0,0002	0,0006	0,0002	0,0003	0,0002	0,0003
Propen	0,0013	0,0051	0,0013	0,0053	0,0013	0,0041	0,0013	0,0043
i-Butan	0,0267	0,0299	0,0267	0,0296	0,0267	0,0265	0,0267	0,0268
n-Butan	0,0651	0,1166	0,0651	0,1118	0,0651	0,0783	0,0651	0,0818
trans-Buten	0,0186	0,0606	0,0186	0,0561	0,0186	0,0382	0,0186	0,0403
1-Buten	0,1852	0,4897	0,1852	0,5012	0,1852	0,4980	0,1852	0,4987
i-Buten	0,2150	0,2292	0,2150	0,2289	0,2150	0,2109	0,2150	0,2121
cis-Buten	0,0385	0,0868	0,0385	0,0849	0,0385	0,0711	0,0385	0,0737
1.2-Butadien	0,0005	0,0006	0,0005	0,0006	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
Propin	0,0044	0,0002	0,0044	0,0002	0,0044	0,0002	0,0044	0,0001
1.3-Butadien	0,4836	0,0402	0,4836	0,0415	0,4836	0,0414	0,4836	0,0342
Vinylacetylen	0,0078	0,0000	0,0078	0,0000	0,0078	0,0000	0,0078	0,0000
Butin	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	-0,0029	0,0000	-0,0046	0,0000	0,0639	0,0000	0,0622
Wasserstoff	0,4787	0,0228	0,4787	0,0205	0,4562	0,0172	0,4562	0,0171
Stickstoff	0,2902	0,2902	0,2902	0,2902	0,2799	0,2799	0,2799	0,2799

zu Anhang 15-1b: Untersuchungen an Probe 10 (Abb. 17)

Katalysator:	Probe 10
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,2750 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0003	0,0002	0,0003	0,0002	0,0006	0,0002	0,0003
Propen	0,0013	0,0047	0,0013	0,0048	0,0013	0,0026	0,0013	0,0029
i-Butan	0,0268	0,0276	0,0268	0,0274	0,0267	0,0203	0,0267	0,0199
n-Butan	0,0659	0,0837	0,0659	0,0811	0,0655	0,0843	0,0655	0,0715
trans-Buten	0,0182	0,0429	0,0182	0,0413	0,0202	0,0515	0,0202	0,0344
1-Buten	0,1863	0,5176	0,1863	0,5185	0,1853	0,3334	0,1853	0,3565
i-Buten	0,2160	0,2175	0,2160	0,2162	0,2164	0,1533	0,2164	0,1560
cis-Buten	0,0382	0,0734	0,0382	0,0715	0,0385	0,0777	0,0385	0,0658
1.2-Butadien	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
Propin	0,0045	0,0000	0,0045	0,0000	0,0044	0,0001	0,0044	0,0001
1.3-Butadien	0,4853	0,0368	0,4853	0,0403	0,4887	0,0182	0,4887	0,0218
Vinylacetylen	0,0078	0,0001	0,0078	0,0001	0,0079	0,0000	0,0079	0,0000
Butin	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0396	0,0000	0,0413	0,0000	0,2332	0,0000	0,2481
Wasserstoff	0,4562	0,0167	0,4562	0,0171	0,4355	0,0159	0,4355	0,0146
Stickstoff	0,2717	0,2717	0,2717	0,2717	0,2535	0,2535	0,2535	0,2535

Anhang 15-2a: Untersuchungen an Probe 11

Katalysator:	Probe 11
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,0990 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0032	0,0002	0,0033	0,0002	0,0025	0,0002	0,0027
Propen	0,0015	0,0019	0,0015	0,0020	0,0015	0,0026	0,0015	0,0028
i-Butan	0,0273	0,0375	0,0273	0,0390	0,0273	0,0293	0,0273	0,0308
n-Butan	0,0650	0,2393	0,0650	0,2397	0,0648	0,1845	0,0648	0,1929
trans-Buten	0,0201	0,1057	0,0201	0,1038	0,0182	0,1443	0,0182	0,1518
1-Buten	0,1836	0,2407	0,1836	0,2431	0,1862	0,2474	0,1862	0,2545
i-Buten	0,2161	0,2122	0,2161	0,2077	0,2168	0,1966	0,2168	0,2058
cis-Buten	0,0371	0,1048	0,0371	0,1016	0,0370	0,1381	0,0370	0,1438
1.2-Butadien	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0006	0,0005	0,0006
Propin	0,0044	0,0006	0,0044	0,0007	0,0043	0,0000	0,0043	0,0000
1.3-Butadien	0,4816	0,0565	0,4816	0,0532	0,4805	0,0078	0,4805	0,0079
Vinylacetylen	0,0076	0,0001	0,0076	0,0001	0,0077	0,0000	0,0077	0,0000
Butin	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0405	0,0000	0,0460	0,0000	0,0648	0,0000	0,0358
Wasserstoff	0,6210	0,0293	0,6210	0,0376	0,5919	0,0129	0,5919	0,0104
Stickstoff	0,2940	0,2940	0,2940	0,2940	0,2834	0,2834	0,2834	0,2834

zu Anhang 15-2a: Untersuchungen an Probe 11

Katalysator:	Probe 11
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,0990 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0014	0,0002	0,0016
Propen	0,0015	0,0017	0,0015	0,0018
i-Butan	0,0278	0,0229	0,0278	0,0231
n-Butan	0,0658	0,1477	0,0658	0,1497
trans-Buten	0,0183	0,1168	0,0183	0,1273
1-Buten	0,1876	0,1983	0,1876	0,1796
i-Buten	0,2184	0,1523	0,2184	0,1504
cis-Buten	0,0373	0,1121	0,0373	0,1105
1.2-Butadien	0,0005	0,0006	0,0005	0,0005
Propin	0,0043	0,0000	0,0043	0,0000
1.3-Butadien	0,4872	0,0055	0,4872	0,0047
Vinylacetylen	0,0078	0,0000	0,0078	0,0000
Butin	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	0,2158	0,0000	0,2243
Wasserstoff	0,5650	0,0134	0,5650	0,0072
Stickstoff	0,2514	0,2514	0,2514	0,2514

Anhang 15-2b: Untersuchungen an Probe 11 (Abb. 17)

Katalysator:	Probe 11
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,0990 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0007	0,0002	0,0006	0,0002	0,0007	0,0002	0,0005
Propen	0,0015	0,0052	0,0015	0,0054	0,0015	0,0045	0,0015	0,0050
i-Butan	0,0273	0,0297	0,0273	0,0289	0,0273	0,0269	0,0273	0,0281
n-Butan	0,0650	0,1091	0,0650	0,1015	0,0648	0,1067	0,0648	0,0941
trans-Buten	0,0201	0,0603	0,0201	0,0544	0,0182	0,0665	0,0182	0,0556
1-Buten	0,1836	0,4688	0,1836	0,4882	0,1862	0,4458	0,1862	0,4740
i-Buten	0,2161	0,2194	0,2161	0,2212	0,2168	0,2025	0,2168	0,2176
cis-Buten	0,0371	0,0917	0,0371	0,0887	0,0370	0,0940	0,0370	0,0884
1.2-Butadien	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
Propin	0,0044	0,0002	0,0044	0,0001	0,0043	0,0001	0,0043	0,0001
1.3-Butadien	0,4816	0,0396	0,4816	0,0361	0,4805	0,0282	0,4805	0,0315
Vinylacetylen	0,0076	0,0000	0,0076	0,0000	0,0077	0,0000	0,0077	0,0000
Butin	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0178	0,0000	0,0185	0,0000	0,0457	0,0000	0,0432
Wasserstoff	0,4787	0,0162	0,4787	0,0153	0,4562	0,0135	0,4562	0,0137
Stickstoff	0,2940	0,2940	0,2940	0,2940	0,2834	0,2834	0,2834	0,2834

zu Anhang 15-2b: Untersuchungen an Probe 11 (Abb. 17)

Katalysator:	Probe 11
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,0990 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0005	0,0002	0,0005
Propen	0,0015	0,0025	0,0015	0,0024
i-Butan	0,0271	0,0171	0,0271	0,0166
n-Butan	0,0646	0,0779	0,0646	0,0763
trans-Buten	0,0180	0,0551	0,0180	0,0542
1-Buten	0,1821	0,2797	0,1821	0,2724
i-Buten	0,2126	0,1312	0,2126	0,1275
cis-Buten	0,0365	0,0740	0,0365	0,0724
1.2-Butadien	0,0005	0,0004	0,0005	0,0004
Propin	0,0042	0,0001	0,0042	0,0001
1.3-Butadien	0,4730	0,0134	0,4730	0,0129
Vinylacetylen	0,0077	0,0000	0,0077	0,0000
Butin	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	0,2741	0,0000	0,2858
Wasserstoff	0,4355	0,0171	0,4355	0,0178
Stickstoff	0,3081	0,3081	0,3081	0,3081

Anhang 15-3a: Untersuchungen an Probe 12

Katalysator:	Probe 12
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,1600 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0003	0,0000	0,0004	0,0000	0,0003	0,0000	0,0003
Propen	0,0002	0,0007	0,0002	0,0007	0,0001	0,0006	0,0001	0,0007
i-Butan	0,0138	0,0134	0,0138	0,0134	0,0124	0,0136	0,0124	0,0136
n-Butan	0,0546	0,1527	0,0546	0,1557	0,0530	0,1592	0,0530	0,1606
trans-Buten	0,0181	0,0921	0,0181	0,1011	0,0165	0,1136	0,0165	0,1046
1-Buten	0,1832	0,3294	0,1832	0,3167	0,1826	0,3257	0,1826	0,3280
i-Buten	0,2115	0,1924	0,2115	0,1922	0,2092	0,1927	0,2092	0,1959
cis-Buten	0,0413	0,1380	0,0413	0,1404	0,0415	0,1507	0,0415	0,1419
1.2-Butadien	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0034	0,0000	0,0034	0,0000	0,0033	0,0000	0,0033	0,0000
1.3-Butadien	0,5176	0,0197	0,5176	0,0173	0,5149	0,0132	0,5149	0,0150
Vinylacetylen	0,0089	0,0000	0,0089	0,0000	0,0089	0,0000	0,0089	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0829	0,0000	0,0835	0,0000	0,0458	0,0000	0,0585
Wasserstoff	0,6210	0,0063	0,6210	0,0093	0,6339	0,0089	0,6339	0,0068
Stickstoff	0,2815	0,2815	0,2815	0,2815	0,3020	0,3020	0,3020	0,3020

zu Anhang 15-3a: Untersuchungen an Probe 12

Katalysator:	Probe 12
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,1600 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0004	0,0000	0,0004	0,0000	0,0003	0,0000	0,0003
Propen	0,0002	0,0009	0,0002	0,0007	0,0002	0,0005	0,0002	0,0005
i-Butan	0,0128	0,0144	0,0128	0,0132	0,0128	0,0135	0,0128	0,0120
n-Butan	0,0533	0,1331	0,0533	0,1501	0,0539	0,1378	0,0539	0,1319
trans-Buten	0,0163	0,0784	0,0163	0,0975	0,0138	0,0935	0,0138	0,0943
1-Buten	0,1828	0,3789	0,1828	0,3378	0,1869	0,2725	0,1869	0,2673
i-Buten	0,2096	0,1991	0,2096	0,1915	0,2121	0,1586	0,2121	0,1605
cis-Buten	0,0415	0,1314	0,0415	0,1436	0,0419	0,1289	0,0419	0,1282
1.2-Butadien	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0032	0,0000	0,0032	0,0000	0,0031	0,0000	0,0031	0,0000
1.3-Butadien	0,5154	0,0182	0,5154	0,0145	0,5223	0,0081	0,5223	0,0078
Vinylacetylen	0,0089	0,0000	0,0089	0,0000	0,0090	0,0000	0,0090	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0693	0,0000	0,0658	0,0000	0,1779	0,0000	0,1894
Wasserstoff	0,5919	0,0065	0,5919	0,0064	0,5768	0,0221	0,5768	0,0056
Stickstoff	0,2886	0,2886	0,2886	0,2886	0,2556	0,2556	0,2556	0,2556

zu Anhang 15-3a: Untersuchungen an Probe 12

Katalysator:	Probe 12
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,1600 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0002
Propen	0,0001	0,0003
i-Butan	0,0126	0,0106
n-Butan	0,0538	0,1217
trans-Buten	0,0173	0,0869
1-Buten	0,1848	0,2661
i-Buten	0,2119	0,1519
cis-Buten	0,0418	0,1227
1.2-Butadien	0,0000	0,0000
Propin	0,0034	0,0000
1.3-Butadien	0,5231	0,0073
Vinylacetylen	0,0090	0,0000
Butin	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,2162
Wasserstoff	0,5768	0,0055
Stickstoff	0,2523	0,2523

Anhang 15-3b: Untersuchungen an Probe 12 (Abb. 17)

Katalysator:	Probe 12
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,1600 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000
Propen	0,0002	0,0011	0,0002	0,0011	0,0001	0,0011	0,0001	0,0011
i-Butan	0,0138	0,0129	0,0138	0,0127	0,0126	0,0132	0,0126	0,0130
n-Butan	0,0546	0,0735	0,0546	0,0575	0,0537	0,0772	0,0537	0,0692
trans-Buten	0,0181	0,0329	0,0181	0,0248	0,0168	0,0363	0,0168	0,0314
1-Buten	0,1832	0,5270	0,1832	0,5558	0,1849	0,5438	0,1849	0,5595
i-Buten	0,2115	0,2099	0,2115	0,2117	0,2120	0,2173	0,2120	0,2172
cis-Buten	0,0413	0,0799	0,0413	0,0649	0,0422	0,0815	0,0422	0,0763
1.2-Butadien	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0034	0,0001	0,0034	0,0001	0,0033	0,0001	0,0033	0,0001
1.3-Butadien	0,5176	0,0443	0,5176	0,0480	0,5216	0,0440	0,5216	0,0453
Vinylacetylen	0,0089	0,0000	0,0089	0,0000	0,0091	0,0000	0,0091	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0572	0,0000	0,0638	0,0000	0,0365	0,0000	0,0375
Wasserstoff	0,4787	0,0094	0,4787	0,0092	0,4873	0,0090	0,4873	0,0087
Stickstoff	0,2815	0,2815	0,2815	0,2815	0,2745	0,2745	0,2745	0,2745

zu Anhang 15-3b: Untersuchungen an Probe 12 (Abb. 17)

Katalysator:	Probe 12
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,1600 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propen	0,0002	0,0009	0,0002	0,0009	0,0001	0,0007	0,0001	0,0008
i-Butan	0,0128	0,0125	0,0128	0,0122	0,0125	0,0111	0,0125	0,0111
n-Butan	0,0533	0,0764	0,0533	0,0590	0,0528	0,0552	0,0528	0,0505
trans-Buten	0,0163	0,0359	0,0163	0,0280	0,0153	0,0208	0,0153	0,0193
1-Buten	0,1828	0,5081	0,1828	0,5417	0,1834	0,5019	0,1834	0,5029
i-Buten	0,2096	0,2031	0,2096	0,2063	0,2099	0,1879	0,2099	0,1873
cis-Buten	0,0415	0,0840	0,0415	0,0723	0,0412	0,0695	0,0412	0,0660
1.2-Butadien	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0032	0,0001	0,0032	0,0001	0,0031	0,0001	0,0031	0,0001
1.3-Butadien	0,5154	0,0370	0,5154	0,0389	0,5139	0,0341	0,5139	0,0335
Vinylacetylen	0,0089	0,0000	0,0089	0,0000	0,0089	0,0000	0,0089	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0678	0,0000	0,0693	0,0000	0,1250	0,0000	0,1343
Wasserstoff	0,4644	0,0081	0,4644	0,0075	0,4434	0,0063	0,4434	0,0064
Stickstoff	0,2886	0,2886	0,2886	0,2886	0,2850	0,2850	0,2850	0,2850

Anhang 15-4a: Untersuchungen an Probe 13

Katalysator:	Probe 13
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,7760 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0032	0,0000	0,0035	0,0002	0,0022	0,0002	0,0024
Propen	0,0000	0,0025	0,0000	0,0026	0,0013	0,0023	0,0013	0,0020
i-Butan	0,0032	0,0250	0,0032	0,0264	0,0257	0,0377	0,0257	0,0274
n-Butan	0,0652	0,2149	0,0652	0,2291	0,0649	0,1808	0,0649	0,1978
trans-Buten	0,0207	0,1327	0,0207	0,1411	0,0163	0,0759	0,0163	0,1387
1-Buten	0,1856	0,2521	0,1856	0,2563	0,1838	0,2842	0,1838	0,2271
i-Buten	0,2181	0,2138	0,2181	0,2219	0,2119	0,1924	0,2119	0,1847
cis-Buten	0,0379	0,1303	0,0379	0,1332	0,0390	0,0958	0,0390	0,1113
1.2-Butadien	0,0005	0,0006	0,0005	0,0006	0,0006	0,0007	0,0006	0,0008
Propin	0,0041	0,0001	0,0041	0,0001	0,0044	0,0009	0,0044	0,0001
1.3-Butadien	0,4878	0,0240	0,4878	0,0227	0,4798	0,0134	0,4798	0,0104
Vinylacetylen	0,0077	0,0000	0,0077	0,0000	0,0079	0,0001	0,0079	0,0000
Butin	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0001	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0433	0,0000	0,0148	0,0000	0,1337	0,0000	0,0984
Wasserstoff	0,6210	0,0121	0,6210	0,0098	0,5919	0,0144	0,5919	0,0150
Stickstoff	0,3235	0,3235	0,3235	0,3235	0,3021	0,3021	0,3021	0,3021

zu Anhang 15-4a: Untersuchungen an Probe 13

Katalysator:	Probe 13
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,7760 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0014	0,0002	0,0015
Propen	0,0013	0,0015	0,0013	0,0016
i-Butan	0,0260	0,0190	0,0260	0,0195
n-Butan	0,0669	0,1294	0,0669	0,1365
trans-Buten	0,0149	0,0947	0,0149	0,1016
1-Buten	0,1898	0,1653	0,1898	0,1718
i-Buten	0,2155	0,1338	0,2155	0,1317
cis-Buten	0,0405	0,1095	0,0405	0,1076
1.2-Butadien	0,0006	0,0006	0,0006	0,0007
Propin	0,0034	0,0001	0,0034	0,0001
1.3-Butadien	0,4925	0,0064	0,4925	0,0064
Vinylacetylen	0,0081	0,0000	0,0081	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,2992	0,0000	0,2804
Wasserstoff	0,5650	0,0080	0,5650	0,0068
Stickstoff	0,2453	0,2453	0,2453	0,2453

Anhang 15-4b: Untersuchungen an Probe 13 (Abb. 17)

Katalysator:	Probe 13
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,7760 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0003	0,0002	0,0004	0,0002	0,0008	0,0002	0,0004
Propen	0,0014	0,0037	0,0014	0,0045	0,0013	0,0037	0,0013	0,0040
i-Butan	0,0263	0,0254	0,0263	0,0267	0,0257	0,0259	0,0257	0,0251
n-Butan	0,0652	0,0958	0,0652	0,0980	0,0649	0,0927	0,0649	0,0913
trans-Buten	0,0143	0,0525	0,0143	0,0429	0,0163	0,0543	0,0163	0,0478
1-Buten	0,1868	0,4839	0,1868	0,4967	0,1838	0,4520	0,1838	0,4586
i-Buten	0,2124	0,2091	0,2124	0,2187	0,2119	0,2026	0,2119	0,2078
cis-Buten	0,0388	0,1026	0,0388	0,0902	0,0390	0,0935	0,0390	0,0927
1.2-Butadien	0,0006	0,0008	0,0006	0,0006	0,0006	0,0007	0,0006	0,0006
Propin	0,0044	0,0001	0,0044	0,0001	0,0044	0,0002	0,0044	0,0002
1.3-Butadien	0,4771	0,0280	0,4771	0,0324	0,4798	0,0288	0,4798	0,0314
Vinylacetylen	0,0077	0,0000	0,0077	0,0000	0,0079	0,0000	0,0079	0,0000
Butin	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0195	0,0000	0,0220	0,0000	0,0623	0,0000	0,0620
Wasserstoff	0,4787	0,0095	0,4787	0,0092	0,4562	0,0125	0,4562	0,0125
Stickstoff	0,3132	0,3132	0,3132	0,3132	0,3021	0,3021	0,3021	0,3021

zu Anhang 15-4b: Untersuchungen an Probe 13 (Abb. 17)

Katalysator:	Probe 13
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,7760 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0003	0,0002	0,0002
Propen	0,0013	0,0025	0,0013	0,0022
i-Butan	0,0260	0,0191	0,0260	0,0180
n-Butan	0,0669	0,0830	0,0669	0,0720
trans-Buten	0,0149	0,0459	0,0149	0,0363
1-Buten	0,1898	0,3417	0,1898	0,3679
i-Buten	0,2155	0,1567	0,2155	0,1586
cis-Buten	0,0405	0,0893	0,0405	0,0855
1.2-Butadien	0,0006	0,0007	0,0006	0,0007
Propin	0,0034	0,0001	0,0034	0,0001
1.3-Butadien	0,4925	0,0187	0,4925	0,0194
Vinylacetylen	0,0081	0,0000	0,0081	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,2257	0,0000	0,2233
Wasserstoff	0,4355	0,0122	0,4355	0,0083
Stickstoff	0,2453	0,2453	0,2453	0,2453

Anhang 15-5a: Untersuchungen an Probe 14

Katalysator:	Probe 14
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	13,1715 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0032	0,0000	0,0034	0,0002	0,0027	0,0002	0,0028
Propen	0,0000	0,0019	0,0000	0,0018	0,0014	0,0020	0,0014	0,0021
i-Butan	0,0053	0,0323	0,0053	0,0325	0,0261	0,0303	0,0261	0,0312
n-Butan	0,0662	0,2144	0,0662	0,2226	0,0649	0,2005	0,0649	0,2046
trans-Buten	0,0172	0,1468	0,0172	0,1506	0,0158	0,1480	0,0158	0,1495
1-Buten	0,1874	0,2551	0,1874	0,2545	0,1849	0,2358	0,1849	0,2398
i-Buten	0,2156	0,2060	0,2156	0,2089	0,2124	0,1967	0,2124	0,2012
cis-Buten	0,0394	0,1462	0,0394	0,1478	0,0383	0,1441	0,0383	0,1456
1.2-Butadien	0,0006	0,0008	0,0006	0,0008	0,0006	0,0007	0,0006	0,0007
Propin	0,0045	0,0001	0,0045	0,0001	0,0045	0,0001	0,0045	0,0001
1.3-Butadien	0,4887	0,0169	0,4887	0,0158	0,4810	0,0107	0,4810	0,0108
Vinylacetylen	0,0080	0,0000	0,0080	0,0000	0,0080	0,0000	0,0080	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0197	0,0000	0,0077	0,0000	0,0458	0,0000	0,0346
Wasserstoff	0,6210	0,0107	0,6210	0,0113	0,5919	0,0084	0,5919	0,0079
Stickstoff	0,3192	0,3192	0,3192	0,3192	0,2978	0,2978	0,2978	0,2978

zu Anhang 15-5a: Untersuchungen an Probe 14

Katalysator:	Probe 14
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	13,1715 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0026	0,0002	0,0027	0,0002	0,0013	0,0002	0,0016
Propen	0,0012	0,0024	0,0012	0,0024	0,0013	0,0017	0,0013	0,0015
i-Butan	0,0261	0,0301	0,0261	0,0306	0,0265	0,0218	0,0265	0,0219
n-Butan	0,0641	0,2022	0,0641	0,2092	0,0655	0,1327	0,0655	0,1530
trans-Buten	0,0101	0,1398	0,0101	0,1468	0,0142	0,0890	0,0142	0,1185
1-Buten	0,1887	0,2544	0,1887	0,2453	0,1905	0,2239	0,1905	0,1710
i-Buten	0,2141	0,2023	0,2141	0,2042	0,2181	0,1490	0,2181	0,1425
cis-Buten	0,0384	0,1447	0,0384	0,1473	0,0388	0,1058	0,0388	0,1142
1.2-Butadien	0,0006	0,0007	0,0006	0,0007	0,0005	0,0006	0,0005	0,0007
Propin	0,0030	0,0000	0,0030	0,0000	0,0043	0,0001	0,0043	0,0001
1.3-Butadien	0,4796	0,0094	0,4796	0,0093	0,4914	0,0091	0,4914	0,0057
Vinylacetylen	0,0078	0,0000	0,0078	0,0000	0,0080	0,0000	0,0080	0,0000
Butin	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0303	0,0000	0,0231	0,0000	0,2398	0,0000	0,2380
Wasserstoff	0,5919	0,0044	0,5919	0,0046	0,5650	0,0055	0,5650	0,0066
Stickstoff	0,3050	0,3050	0,3050	0,3050	0,2460	0,2460	0,2460	0,2460

Anhang 15-5b: Untersuchungen an Probe 14 (Abb. 17 und Abb. 18)

Katalysator:	Probe 14
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	13,1715 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0008	0,0000	0,0007	0,0002	0,0005	0,0002	0,0004
Propen	0,0000	0,0045	0,0000	0,0046	0,0014	0,0042	0,0014	0,0042
i-Butan	0,0053	0,0286	0,0053	0,0281	0,0261	0,0263	0,0261	0,0265
n-Butan	0,0662	0,1186	0,0662	0,1113	0,0649	0,0988	0,0649	0,0960
trans-Buten	0,0172	0,0636	0,0172	0,0590	0,0158	0,0552	0,0158	0,0498
1-Buten	0,1874	0,4588	0,1874	0,4654	0,1849	0,4402	0,1849	0,4682
i-Buten	0,2156	0,2259	0,2156	0,2228	0,2124	0,2054	0,2124	0,2103
cis-Buten	0,0394	0,1185	0,0394	0,1114	0,0383	0,0994	0,0383	0,0989
1.2-Butadien	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0005	0,0006	0,0005
Propin	0,0045	0,0002	0,0045	0,0002	0,0045	0,0002	0,0045	0,0001
1.3-Butadien	0,4887	0,0411	0,4887	0,0380	0,4810	0,0288	0,4810	0,0268
Vinylacetylen	0,0080	0,0000	0,0080	0,0000	0,0080	0,0000	0,0080	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	-0,0018	0,0000	0,0138	0,0000	0,0622	0,0000	0,0452
Wasserstoff	0,4787	0,0104	0,4787	0,0092	0,4562	0,0079	0,4562	0,0076
Stickstoff	0,3192	0,3192	0,3192	0,3192	0,2978	0,2978	0,2978	0,2978

zu Anhang 15-5b: Untersuchungen an Probe 14 (Abb. 17 und Abb. 18)

Katalysator:	Probe 14
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	13,1715 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0002	0,0002	0,0003
Propen	0,0013	0,0026	0,0013	0,0034
i-Butan	0,0265	0,0194	0,0265	0,0214
n-Butan	0,0655	0,0742	0,0655	0,0767
trans-Buten	0,0142	0,0435	0,0142	0,0448
1-Buten	0,1905	0,3670	0,1905	0,3794
i-Buten	0,2181	0,1609	0,2181	0,1709
cis-Buten	0,0388	0,0849	0,0388	0,0882
1.2-Butadien	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
Propin	0,0043	0,0001	0,0043	0,0001
1.3-Butadien	0,4914	0,0166	0,4914	0,0178
Vinylacetylen	0,0080	0,0000	0,0080	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,2142	0,0000	0,1936
Wasserstoff	0,4355	0,0046	0,4355	0,0080
Stickstoff	0,2460	0,2460	0,2460	0,2460

Anhang 15-6a: Untersuchungen an Probe 15

Katalysator:	Probe 15
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,8810 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0001	0,0003	0,0001	0,0003	0,0000	0,0003	0,0000	0,0003
Propen	0,0004	0,0008	0,0004	0,0008	0,0004	0,0008	0,0004	0,0007
i-Butan	0,0164	0,0136	0,0164	0,0136	0,0156	0,0134	0,0156	0,0133
n-Butan	0,0571	0,1551	0,0571	0,1569	0,0560	0,1404	0,0560	0,1499
trans-Buten	0,0176	0,0966	0,0176	0,0988	0,0167	0,0906	0,0167	0,1064
1-Buten	0,1844	0,3314	0,1844	0,3317	0,1836	0,3490	0,1836	0,3137
i-Buten	0,2135	0,1971	0,2135	0,1967	0,2104	0,1975	0,2104	0,1918
cis-Buten	0,0411	0,1478	0,0411	0,1448	0,0407	0,1452	0,0407	0,1501
1.2-Butadien	0,0002	0,0000	0,0002	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000
Propin	0,0037	0,0000	0,0037	0,0000	0,0036	0,0000	0,0036	0,0000
1.3-Butadien	0,5104	0,0152	0,5104	0,0162	0,5087	0,0146	0,5087	0,0123
Vinylacetylen	0,0087	0,0000	0,0087	0,0000	0,0087	0,0000	0,0087	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0646	0,0000	0,0621	0,0000	0,0657	0,0000	0,0732
Wasserstoff	0,6210	0,0052	0,6210	0,0052	0,5919	0,0052	0,5919	0,0051
Stickstoff	0,2794	0,2794	0,2794	0,2794	0,2872	0,2872	0,2872	0,2872

zu Anhang 15-6a: Untersuchungen an Probe 15

Katalysator:	Probe 15
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,8810 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0002	0,0000	0,0002
Propen	0,0002	0,0006	0,0002	0,0005
i-Butan	0,0145	0,0109	0,0145	0,0109
n-Butan	0,0549	0,1192	0,0549	0,1235
trans-Buten	0,0158	0,0690	0,0158	0,0853
1-Buten	0,1834	0,3061	0,1834	0,2863
i-Buten	0,2095	0,1602	0,2095	0,1575
cis-Buten	0,0407	0,0993	0,0407	0,1282
1.2-Butadien	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000
Propin	0,0034	0,0000	0,0034	0,0000
1.3-Butadien	0,5098	0,0123	0,5098	0,0087
Vinylacetylen	0,0087	0,0000	0,0087	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,1986	0,0000	0,1727
Wasserstoff	0,5650	0,0058	0,5650	0,0059
Stickstoff	0,2849	0,2849	0,2849	0,2849

Anhang 15-6b: Untersuchungen an Probe 15 (Abb. 18)

Katalysator:	Probe 15
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,8810 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0001	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propen	0,0004	0,0010	0,0004	0,0011	0,0004	0,0009	0,0004	0,0009
i-Butan	0,0164	0,0127	0,0164	0,0127	0,0156	0,0121	0,0156	0,0122
n-Butan	0,0571	0,0724	0,0571	0,0593	0,0560	0,0711	0,0560	0,0539
trans-Buten	0,0176	0,0306	0,0176	0,0276	0,0167	0,0338	0,0167	0,0258
1-Buten	0,1844	0,5354	0,1844	0,5555	0,1836	0,5049	0,1836	0,5417
i-Buten	0,2135	0,2096	0,2135	0,2120	0,2104	0,1962	0,2104	0,2033
cis-Buten	0,0411	0,0823	0,0411	0,0719	0,0407	0,0849	0,0407	0,0692
1.2-Butadien	0,0002	0,0000	0,0002	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000
Propin	0,0037	0,0001	0,0037	0,0001	0,0036	0,0001	0,0036	0,0001
1.3-Butadien	0,5104	0,0404	0,5104	0,0441	0,5087	0,0373	0,5087	0,0410
Vinylacetylen	0,0087	0,0000	0,0087	0,0000	0,0087	0,0000	0,0087	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0495	0,0000	0,0522	0,0000	0,0736	0,0000	0,0740
Wasserstoff	0,4787	0,0071	0,4787	0,0071	0,4562	0,0069	0,4562	0,0066
Stickstoff	0,2794	0,2794	0,2794	0,2794	0,2872	0,2872	0,2872	0,2872

zu Anhang 15-6b: Untersuchungen an Probe 15 (Abb. 18)

Katalysator:	Probe 15
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,8810 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propen	0,0002	0,0006	0,0002	0,0005
i-Butan	0,0145	0,0092	0,0145	0,0080
n-Butan	0,0549	0,0540	0,0549	0,0442
trans-Buten	0,0158	0,0246	0,0158	0,0197
1-Buten	0,1834	0,4014	0,1834	0,4091
i-Buten	0,2095	0,1546	0,2095	0,1387
cis-Buten	0,0407	0,0672	0,0407	0,0582
1.2-Butadien	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000
Propin	0,0034	0,0001	0,0034	0,0001
1.3-Butadien	0,5098	0,0279	0,5098	0,0274
Vinylacetylen	0,0087	0,0000	0,0087	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,2295	0,0000	0,2460
Wasserstoff	0,4355	0,0068	0,4355	0,0063
Stickstoff	0,2849	0,2849	0,2849	0,2849

Anhang 15-7a: Untersuchungen an Probe 16

Katalysator:	Probe 16
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,1150 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0028	0,0002	0,0030	0,0002	0,0003	0,0002	0,0004
Propen	0,0013	0,0027	0,0013	0,0026	0,0013	0,0009	0,0013	0,0008
i-Butan	0,0267	0,0338	0,0267	0,0340	0,0267	0,0156	0,0267	0,0154
n-Butan	0,0658	0,2114	0,0658	0,2182	0,0659	0,1560	0,0659	0,1647
trans-Buten	0,0184	0,1391	0,0184	0,1431	0,0172	0,1042	0,0172	0,1124
1-Buten	0,1853	0,3001	0,1853	0,2944	0,1876	0,4070	0,1876	0,3895
i-Buten	0,2151	0,2228	0,2151	0,2231	0,2163	0,2213	0,2163	0,2203
cis-Buten	0,0383	0,1574	0,0383	0,1554	0,0383	0,1401	0,0383	0,1493
1.2-Butadien	0,0005	0,0007	0,0005	0,0007	0,0005	0,0001	0,0005	0,0001
Propin	0,0043	0,0001	0,0043	0,0001	0,0045	0,0001	0,0045	0,0001
1.3-Butadien	0,4847	0,0303	0,4847	0,0298	0,4858	0,0287	0,4858	0,0257
Vinylacetylen	0,0080	0,0000	0,0080	0,0000	0,0080	0,0000	0,0080	0,0000
Butin	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	-0,0459	0,0000	-0,0483	0,0000	-0,0412	0,0000	-0,0467
Wasserstoff	0,6210	0,0053	0,6210	0,0056	0,6210	0,0066	0,6210	0,0066
Stickstoff	0,2867	0,2867	0,2867	0,2867	0,2793	0,2793	0,2793	0,2793

zu Anhang 15-7a: Untersuchungen an Probe 16

Katalysator:	Probe 16
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,1150 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0026	0,0002	0,0025	0,0002	0,0016	0,0002	0,0020
Propen	0,0013	0,0024	0,0013	0,0023	0,0013	0,0022	0,0013	0,0021
i-Butan	0,0266	0,0296	0,0266	0,0296	0,0267	0,0251	0,0267	0,0267
n-Butan	0,0656	0,1889	0,0656	0,1887	0,0655	0,1447	0,0655	0,1628
trans-Buten	0,0176	0,1351	0,0176	0,1388	0,0183	0,1115	0,0183	0,1291
1-Buten	0,1860	0,2480	0,1860	0,2511	0,1860	0,2397	0,1860	0,2174
i-Buten	0,2142	0,1942	0,2142	0,1959	0,2154	0,1685	0,2154	0,1720
cis-Buten	0,0378	0,1386	0,0378	0,1416	0,0382	0,1184	0,0382	0,1251
1.2-Butadien	0,0005	0,0006	0,0005	0,0007	0,0005	0,0006	0,0005	0,0006
Propin	0,0045	0,0001	0,0045	0,0000	0,0044	0,0000	0,0044	0,0000
1.3-Butadien	0,4837	0,0107	0,4837	0,0093	0,4850	0,0091	0,4850	0,0077
Vinylacetylen	0,0080	0,0000	0,0080	0,0000	0,0080	0,0000	0,0080	0,0000
Butin	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0694	0,0000	0,0612	0,0000	0,1696	0,0000	0,1509
Wasserstoff	0,5919	0,0064	0,5919	0,0063	0,5650	0,0055	0,5650	0,0059
Stickstoff	0,2818	0,2818	0,2818	0,2818	0,2659	0,2659	0,2659	0,2659

zu Anhang 15-7a: Untersuchungen an Probe 16

Katalysator:	Probe 16
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,1150 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ mol/h]
Propan	0,0002	0,0008	0,0002	0,0009
Propen	0,0013	0,0033	0,0013	0,0027
i-Butan	0,0265	0,0232	0,0265	0,0232
n-Butan	0,0653	0,0858	0,0653	0,1001
trans-Buten	0,0181	0,0532	0,0181	0,0611
1-Buten	0,1843	0,3813	0,1843	0,3570
i-Buten	0,2133	0,1775	0,2133	0,1768
cis-Buten	0,0378	0,0799	0,0378	0,0893
1.2-Butadien	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
Propin	0,0044	0,0000	0,0044	0,0000
1.3-Butadien	0,4801	0,0238	0,4801	0,0214
Vinylacetylen	0,0079	0,0000	0,0079	0,0000
Butin	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	0,1617	0,0000	0,1567
Wasserstoff	0,5650	0,0058	0,5650	0,0070
Stickstoff	0,2848	0,2848	0,2848	0,2848

Anhang 15-7b: Untersuchungen an Probe 16 (Abb. 18)

Katalysator:	Probe 16
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,1150 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0003	0,0002	0,0003	0,0002	0,0007	0,0002	0,0004
Propen	0,0013	0,0038	0,0013	0,0042	0,0013	0,0028	0,0013	0,0028
i-Butan	0,0266	0,0283	0,0266	0,0288	0,0266	0,0287	0,0266	0,0284
n-Butan	0,0651	0,0969	0,0651	0,0970	0,0656	0,1111	0,0656	0,0900
trans-Buten	0,0177	0,0571	0,0177	0,0502	0,0176	0,0630	0,0176	0,0476
1-Buten	0,1843	0,5365	0,1843	0,5406	0,1860	0,4709	0,1860	0,5204
i-Buten	0,2133	0,2296	0,2133	0,2309	0,2142	0,2184	0,2142	0,2227
cis-Buten	0,0377	0,1101	0,0377	0,1010	0,0378	0,1035	0,0378	0,0899
1.2-Butadien	0,0005	0,0007	0,0005	0,0007	0,0005	0,0006	0,0005	0,0005
Propin	0,0044	0,0001	0,0044	0,0000	0,0045	0,0001	0,0045	0,0000
1.3-Butadien	0,4795	0,0289	0,4795	0,0331	0,4837	0,0291	0,4837	0,0302
Vinylacetylen	0,0079	0,0000	0,0079	0,0000	0,0080	0,0000	0,0080	0,0000
Butin	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	-0,0452	0,0000	-0,0378	0,0000	0,0131	0,0000	0,0126
Wasserstoff	0,4787	0,0065	0,4787	0,0071	0,4562	0,0062	0,4562	0,0068
Stickstoff	0,3069	0,3069	0,3069	0,3069	0,2818	0,2818	0,2818	0,2818

zu Anhang 15-7b: Untersuchungen an Probe 16 (Abb. 18)

Katalysator:	Probe 16
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,1150 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0002	0,0014	0,0002	0,0004	0,0002	0,0004	0,0002	0,0001
Propen	0,0013	0,0021	0,0013	0,0020	0,0013	0,0017	0,0013	0,0012
i-Butan	0,0267	0,0230	0,0267	0,0197	0,0265	0,0171	0,0265	0,0122
n-Butan	0,0655	0,0970	0,0655	0,0776	0,0653	0,0803	0,0653	0,0519
trans-Buten	0,0183	0,0713	0,0183	0,0518	0,0181	0,0464	0,0181	0,0283
1-Buten	0,1860	0,3059	0,1860	0,3368	0,1843	0,3262	0,1843	0,3822
i-Buten	0,2154	0,1652	0,2154	0,1564	0,2133	0,1497	0,2133	0,1484
cis-Buten	0,0382	0,0905	0,0382	0,0837	0,0378	0,0780	0,0378	0,0636
1.2-Butadien	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0004	0,0005	0,0002
Propin	0,0044	0,0001	0,0044	0,0001	0,0044	0,0000	0,0044	0,0000
1.3-Butadien	0,4850	0,0142	0,4850	0,0163	0,4801	0,0188	0,4801	0,0228
Vinylacetylen	0,0080	0,0000	0,0080	0,0000	0,0079	0,0000	0,0079	0,0000
Butin	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000	0,0016	0,0000
Oligomere	0,0000	0,2140	0,0000	0,2266	0,0000	0,2360	0,0000	0,2367
Wasserstoff	0,4355	0,0066	0,4355	0,0069	0,4355	0,0085	0,4355	0,0085
Stickstoff	0,2659	0,2659	0,2659	0,2659	0,2848	0,2848	0,2848	0,2848

Anhang 16: Experimentelle Daten der Versuchsserie zur Untersuchung des Einflusses der Palladiumdispersität

Anhang 16-1a: Untersuchungen an Probe 17

Katalysator:	Probe 17
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,0793 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0006	0,0000	0,0006	0,0000	0,0004	0,0000	0,0004
Propen	0,0001	0,0004	0,0001	0,0004	0,0001	0,0007	0,0001	0,0007
i-Butan	0,0123	0,0165	0,0123	0,0166	0,0125	0,0170	0,0125	0,0163
n-Butan	0,0530	0,2418	0,0530	0,2421	0,0539	0,1825	0,0539	0,1775
trans-Buten	0,0195	0,0700	0,0195	0,0701	0,0185	0,1079	0,0185	0,1087
1-Buten	0,1796	0,3123	0,1796	0,3128	0,1838	0,3590	0,1838	0,3479
i-Buten	0,2094	0,2123	0,2094	0,2125	0,2118	0,2149	0,2118	0,2101
cis-Buten	0,0419	0,0928	0,0419	0,0928	0,0425	0,1531	0,0425	0,1511
1.2-Butadien	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0034	0,0004	0,0034	0,0004	0,0034	0,0001	0,0034	0,0001
1.3-Butadien	0,5154	0,1139	0,5154	0,1139	0,5247	0,0368	0,5247	0,0287
Vinylacetylen	0,0089	0,0002	0,0089	0,0002	0,0091	0,0001	0,0091	0,0000
Butin	0,0017	0,0001	0,0017	0,0001	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	-0,0214	0,0000	-0,0221	0,0000	-0,0158	0,0000	0,0095
Wasserstoff	0,6339	0,0280	0,6339	0,0309	0,6042	0,0143	0,6042	0,0145
Stickstoff	0,2998	0,2998	0,2998	0,2998	0,2562	0,2562	0,2562	0,2562

zu Anhang 16-1a: Untersuchungen an Probe 17

Katalysator:	Probe 17
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,0793 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0002	0,0000	0,0002
Propen	0,0001	0,0004	0,0001	0,0006
i-Butan	0,0126	0,0124	0,0126	0,0132
n-Butan	0,0540	0,1440	0,0540	0,1415
trans-Buten	0,0139	0,1005	0,0139	0,0932
1-Buten	0,1875	0,3082	0,1875	0,3068
i-Buten	0,2122	0,1780	0,2122	0,1802
cis-Buten	0,0425	0,1460	0,0425	0,1381
1.2-Butadien	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0032	0,0001	0,0032	0,0000
1.3-Butadien	0,5260	0,0142	0,5260	0,0143
Vinylacetylen	0,0092	0,0000	0,0092	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,1108	0,0000	0,1300
Wasserstoff	0,5768	0,0148	0,5768	0,0245
Stickstoff	0,2456	0,2456	0,2456	0,2456

Anhang 16-1b: Untersuchungen an Probe 17 (Abb. 19)

Katalysator:	Probe 17
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,0793 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0004	0,0000	0,0004	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001
Propen	0,0001	0,0006	0,0001	0,0006	0,0001	0,0008	0,0001	0,0009
i-Butan	0,0123	0,0263	0,0123	0,0247	0,0126	0,0138	0,0126	0,0134
n-Butan	0,0530	0,1738	0,0530	0,1638	0,0542	0,0920	0,0542	0,0811
trans-Buten	0,0195	0,0558	0,0195	0,0551	0,0158	0,0394	0,0158	0,0335
1-Buten	0,1796	0,3089	0,1796	0,3095	0,1867	0,4912	0,1867	0,5052
i-Buten	0,2094	0,1938	0,2094	0,1948	0,2131	0,2135	0,2131	0,2107
cis-Buten	0,0419	0,0856	0,0419	0,0851	0,0426	0,0889	0,0426	0,0827
1.2-Butadien	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0034	0,0006	0,0034	0,0006	0,0032	0,0002	0,0032	0,0002
1.3-Butadien	0,5154	0,1628	0,5154	0,1712	0,5261	0,0617	0,5261	0,0653
Vinylacetylen	0,0089	0,0002	0,0089	0,0002	0,0091	0,0001	0,0091	0,0001
Butin	0,0017	0,0001	0,0017	0,0001	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0225	0,0000	0,0245	0,0000	0,0521	0,0000	0,0576
Wasserstoff	0,4873	0,0274	0,4873	0,0267	0,4644	0,0184	0,4644	0,0176
Stickstoff	0,2998	0,2998	0,2998	0,2998	0,2502	0,2502	0,2502	0,2502

zu Anhang 16-1b: Untersuchungen an Probe 17 (Abb. 19)

Katalysator:	Probe 17
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,0793 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propen	0,0001	0,0006	0,0001	0,0008
i-Butan	0,0125	0,0103	0,0125	0,0112
n-Butan	0,0536	0,0596	0,0536	0,0581
trans-Buten	0,0157	0,0294	0,0157	0,0263
1-Buten	0,1847	0,4568	0,1847	0,4822
i-Buten	0,2086	0,1764	0,2086	0,1861
cis-Buten	0,0439	0,0724	0,0439	0,0708
1.2-Butadien	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0033	0,0001	0,0033	0,0001
1.3-Butadien	0,5215	0,0412	0,5215	0,0429
Vinylacetylen	0,0090	0,0000	0,0090	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,1602	0,0000	0,1390
Wasserstoff	0,4434	0,0180	0,4434	0,0182
Stickstoff	0,2613	0,2613	0,2613	0,2613

Anhang 16-2a: Untersuchungen an Probe 18

Katalysator:	Probe 18
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,1230 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0004	0,0000	0,0004	0,0000	0,0003	0,0000	0,0003
Propen	0,0001	0,0006	0,0001	0,0006	0,0001	0,0005	0,0001	0,0006
i-Butan	0,0114	0,0141	0,0114	0,0141	0,0124	0,0139	0,0121	0,0132
n-Butan	0,0531	0,1646	0,0531	0,1646	0,0538	0,1235	0,0530	0,1338
trans-Buten	0,0146	0,0937	0,0146	0,0938	0,0147	0,0529	0,0122	0,0704
1-Buten	0,1822	0,3589	0,1822	0,3583	0,1860	0,4881	0,1850	0,3692
i-Buten	0,2055	0,2062	0,2055	0,2060	0,2102	0,2210	0,2089	0,1919
cis-Buten	0,0449	0,1616	0,0449	0,1615	0,0428	0,1257	0,0431	0,1328
1.2-Butadien	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0031	0,0001	0,0031	0,0001	0,0032	0,0001	0,0030	0,0001
1.3-Butadien	0,5219	0,0269	0,5219	0,0267	0,5293	0,0348	0,5204	0,0321
Vinylacetylen	0,0093	0,0001	0,0093	0,0001	0,0093	0,0001	0,0092	0,0000
Butin	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0111	0,0000	0,0119	0,0000	0,0015	0,0000	0,0754
Wasserstoff	0,6296	0,0312	0,6296	0,0276	0,6210	0,0140	0,6001	0,0158
Stickstoff	0,2945	0,2945	0,2945	0,2945	0,2639	0,2639	0,2824	0,2824

zu Anhang 16-2a: Untersuchungen an Probe 18

Katalysator:	Probe 18
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,1230 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 45 °C		Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0003	0,0000	0,0001	0,0000	0,0002
Propen	0,0001	0,0006	0,0001	0,0006	0,0001	0,0004
i-Butan	0,0121	0,0135	0,0123	0,0092	0,0123	0,0091
n-Butan	0,0530	0,1491	0,0532	0,0806	0,0532	0,1042
trans-Buten	0,0122	0,0946	0,0136	0,0542	0,0136	0,0847
1-Buten	0,1850	0,3339	0,1852	0,3047	0,1852	0,2438
i-Buten	0,2089	0,1922	0,2106	0,1433	0,2106	0,1358
cis-Buten	0,0431	0,1550	0,0430	0,0952	0,0430	0,1226
1.2-Butadien	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0030	0,0001	0,0031	0,0001	0,0031	0,0000
1.3-Butadien	0,5204	0,0161	0,5267	0,0200	0,5267	0,0060
Vinylacetylen	0,0092	0,0000	0,0094	0,0000	0,0094	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0650	0,0000	0,2670	0,0000	0,2605
Wasserstoff	0,6001	0,0168	0,5729	0,0147	0,5729	0,0157
Stickstoff	0,2824	0,2824	0,2532	0,2532	0,2532	0,2532

Anhang 16-2b: Untersuchungen an Probe 18 (Abb. 19)

Katalysator:	Probe 18
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,1230 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000
Propen	0,0001	0,0008	0,0001	0,0009	0,0001	0,0010	0,0001	0,0008
i-Butan	0,0114	0,0124	0,0114	0,0121	0,0124	0,0137	0,0121	0,0115
n-Butan	0,0531	0,0726	0,0531	0,0713	0,0538	0,0926	0,0530	0,0631
trans-Buten	0,0146	0,0280	0,0146	0,0247	0,0147	0,0342	0,0122	0,0249
1-Buten	0,1822	0,5019	0,1822	0,4996	0,1860	0,5442	0,1850	0,5071
i-Buten	0,2055	0,2109	0,2055	0,2116	0,2102	0,2297	0,2089	0,2008
cis-Buten	0,0449	0,0771	0,0449	0,0802	0,0428	0,0951	0,0431	0,0727
1.2-Butadien	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0031	0,0002	0,0031	0,0002	0,0032	0,0001	0,0030	0,0001
1.3-Butadien	0,5219	0,0725	0,5219	0,0710	0,5293	0,0484	0,5204	0,0422
Vinylacetylen	0,0093	0,0001	0,0093	0,0001	0,0093	0,0001	0,0092	0,0000
Butin	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0647	0,0000	0,0700	0,0000	0,0121	0,0000	0,1037
Wasserstoff	0,4916	0,0302	0,4916	0,0327	0,4787	0,0199	0,4686	0,0189
Stickstoff	0,2945	0,2945	0,2945	0,2945	0,2639	0,2639	0,2824	0,2824

zu Anhang 16-2b: Untersuchungen an Probe 18 (Abb. 19)

Katalysator:	Probe 18
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,1230 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 45 °C		Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propen	0,0001	0,0009	0,0001	0,0006	0,0001	0,0006
i-Butan	0,0121	0,0113	0,0123	0,0090	0,0123	0,0093
n-Butan	0,0530	0,0583	0,0532	0,0546	0,0532	0,0463
trans-Buten	0,0122	0,0240	0,0136	0,0259	0,0136	0,0182
1-Buten	0,1850	0,5129	0,1852	0,4175	0,1852	0,4312
i-Buten	0,2089	0,2000	0,2106	0,1641	0,2106	0,1626
cis-Buten	0,0431	0,0692	0,0430	0,0685	0,0430	0,0583
1.2-Butadien	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0030	0,0001	0,0031	0,0001	0,0031	0,0001
1.3-Butadien	0,5204	0,0414	0,5267	0,0310	0,5267	0,0339
Vinylacetylen	0,0092	0,0000	0,0094	0,0000	0,0094	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000
Oligomere	0,0000	0,1079	0,0000	0,2243	0,0000	0,2341
Wasserstoff	0,4686	0,0186	0,4473	0,0179	0,4473	0,0149
Stickstoff	0,2824	0,2824	0,2532	0,2532	0,2532	0,2532

Anhang 16-3a: Untersuchungen an Probe 19

Katalysator:	Probe 19
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,6646 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0005	0,0000	0,0005	0,0000	0,0003	0,0000	0,0003
Propen	0,0001	0,0007	0,0001	0,0006	0,0001	0,0007	0,0001	0,0007
i-Butan	0,0123	0,0248	0,0123	0,0231	0,0121	0,0168	0,0121	0,0135
n-Butan	0,0526	0,1925	0,0526	0,1908	0,0518	0,1652	0,0518	0,1520
trans-Buten	0,0159	0,0665	0,0159	0,0722	0,0164	0,0945	0,0164	0,1069
1-Buten	0,1819	0,3963	0,1819	0,3870	0,1793	0,3401	0,1793	0,3307
i-Buten	0,2086	0,2078	0,2086	0,2101	0,2051	0,1973	0,2051	0,1975
cis-Buten	0,0417	0,1138	0,0417	0,1140	0,0413	0,1424	0,0413	0,1596
1.2-Butadien	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0034	0,0002	0,0034	0,0002	0,0034	0,0001	0,0034	0,0000
1.3-Butadien	0,5168	0,0549	0,5168	0,0591	0,5111	0,0236	0,5111	0,0122
Vinylacetylen	0,0091	0,0000	0,0091	0,0000	0,0091	0,0000	0,0091	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	-0,0153	0,0000	-0,0142	0,0000	0,0339	0,0000	0,0386
Wasserstoff	0,6339	0,0169	0,6339	0,0155	0,6042	0,0090	0,6042	0,0087
Stickstoff	0,3023	0,3023	0,3023	0,3023	0,3171	0,3171	0,3171	0,3171

zu Anhang 16-3a: Untersuchungen an Probe 19

Katalysator:	Probe 19
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,6646 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1:1,3
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0002
Propen	0,0001	0,0005
i-Butan	0,0122	0,0093
n-Butan	0,0524	0,1093
trans-Buten	0,0139	0,0928
1-Buten	0,1824	0,2358
i-Buten	0,2074	0,1382
cis-Buten	0,0419	0,1233
1.2-Butadien	0,0000	0,0000
Propin	0,0032	0,0000
1.3-Butadien	0,5182	0,0082
Vinylacetylen	0,0092	0,0000
Butin	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,2394
Wasserstoff	0,5768	0,0103
Stickstoff	0,2855	0,2855

Anhang 16-3b: Untersuchungen an Probe 19 (Abb. 19)

Katalysator:	Probe 19
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,6646 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 30 °C		Temperatur: 30 °C		Temperatur: 45 °C		Temperatur: 45 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000
Propen	0,0001	0,0009	0,0001	0,0010	0,0001	0,0009	0,0001	0,0009
i-Butan	0,0124	0,0148	0,0124	0,0154	0,0121	0,0130	0,0121	0,0127
n-Butan	0,0531	0,0759	0,0531	0,0787	0,0518	0,0809	0,0518	0,0587
trans-Buten	0,0157	0,0493	0,0157	0,0505	0,0164	0,0385	0,0164	0,0209
1-Buten	0,1833	0,5329	0,1833	0,5435	0,1793	0,5387	0,1793	0,5879
i-Buten	0,2101	0,2197	0,2101	0,2253	0,2051	0,2166	0,2051	0,2218
cis-Buten	0,0426	0,0804	0,0426	0,0820	0,0413	0,0927	0,0413	0,0744
1.2-Butadien	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0032	0,0002	0,0032	0,0002	0,0034	0,0001	0,0034	0,0001
1.3-Butadien	0,5244	0,0657	0,5244	0,0685	0,5111	0,0366	0,5111	0,0418
Vinylacetylen	0,0093	0,0000	0,0093	0,0000	0,0091	0,0000	0,0091	0,0000
Butin	0,0018	0,0000	0,0018	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,0148	0,0000	0,0042	0,0000	0,0125	0,0000	0,0162
Wasserstoff	0,4959	0,0171	0,4959	0,0146	0,4727	0,0097	0,4727	0,0095
Stickstoff	0,2790	0,2790	0,2790	0,2790	0,3171	0,3171	0,3171	0,3171

zu Anhang 16-3b: Untersuchungen an Probe 19 (Abb. 19)

Katalysator:	Probe 19
V_{Kat}:	22 ml
m_{Kat}:	11,6646 g
Belastung:	2,7 kg/(l_{Kat}*h)
molaresBD/H_2-Verhältnis:	1
Druck:	13,2 bar_{abs}
Drehzahl:	2200 min^{-1}

	Temperatur: 60 °C		Temperatur: 60 °C	
	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]	$\dot{n}_j^0$ [mol/h]	$\dot{n}_j$ [mol/h]
Propan	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propen	0,0001	0,0006	0,0001	0,0007
i-Butan	0,0120	0,0099	0,0120	0,0102
n-Butan	0,0517	0,0512	0,0517	0,0467
trans-Buten	0,0140	0,0128	0,0140	0,0124
1-Buten	0,1794	0,4518	0,1794	0,4848
i-Buten	0,2043	0,1713	0,2043	0,1799
cis-Buten	0,0412	0,0662	0,0412	0,0655
1.2-Butadien	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Propin	0,0028	0,0001	0,0028	0,0001
1.3-Butadien	0,5085	0,0295	0,5085	0,0295
Vinylacetylen	0,0085	0,0000	0,0085	0,0000
Butin	0,0017	0,0000	0,0017	0,0000
Oligomere	0,0000	0,1832	0,0000	0,1557
Wasserstoff	0,4512	0,0135	0,4512	0,0126
Stickstoff	0,3218	0,3218	0,3218	0,3218

Anhang 17: Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

Abb. 1: Wichtige Phasenführungen bei Dreiphasenprozessen [24] 12
Abb. 2: Konzentrationsverlauf einer Dreiphasenreaktion [10] 14
Abb. 3: Reaktionsschema für die Hydrierung von technischer C_4-Fraktion 18
Abb. 4: Mechanismus der 1.3-Butadien-Hydrierung [45] 20
Abb. 5: Bindungszustände des Olefins an der Palladiumoberfläche [54] 21
Abb. 6: Geometrische Varianten der Adsorption von 1.3-Butadien auf Pd [41] 21
Abb. 7: Vereinfachtes Reaktionsschema für die Hydrierung von 1.3-Butadien [46] 29
Abb. 8: Schematischer Aufbau der Versuchsanlage 39
Abb. 9: Minimalraumreaktor [69] 41
Abb. 10: Untersuchung der Abhängigkeit des Umsatzes an 1.3-Butadien bei der selektiven Hydrierung einer technischen C_4-Rohfraktion von der Drehzahl 48
Abb. 11: Umsetzung des 1.3-Butadiens am Trägermaterial
Abb. 12: Selektivität bezüglich der Butenbildung bei der Umsetzung des 1.3-Butadiens am Trägermaterial 50
Abb. 13: Einfluß der Korngröße auf den Umsatz, die Selektivität S2 und die Bildung von Oligomeren bei unterschiedlichen Temperaturen für einen Katalysator mit homogener Palladium-Verteilung (Probe 1) im Vergleich zum Standardkatalysator 57
Abb. 14: Einfluß der Korngröße auf den Umsatz, die Selektivität S2 und die Bildung von Oligomeren bei unterschiedlichen Temperaturen für einen Katalysator mit peripherer Palladium-Verteilung (Probe 2) im Vergleich zum Standardkatalysator 58
Abb. 15: Einfluß der Eindringtiefe der Aktivkomponente und der geometrischen Oberfläche auf den Umsatz, die Selektivität S2 und die Bildung von Oligomeren für die Proben 3 bis 5 im Vergleich zum Standardkatalysator 60
Abb. 16: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität für Katalysatoren mit unterschiedlicher Textur 63
Abb. 17: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität für Katalysatoren mit unterschiedlicher Pd-Konzentration (Pd-Gehalt ≤ 0,6 Ma%) 67

Abb. 18: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität für Katalysatoren mit unterschiedlicher Pd-Konzentration (Pd-Gehalt ≥ 0,6 Ma%) 68
Abb. 19: Einfluß der Metalldispersität auf Umsatz und Selektivität (Bel.: 2,7 kg/l*h ; H_2:BD=1:1 ; Druck: 12 barÜ) 71
Abb. 20: Ablaufplan für die Bestimmung der Modellparameter 80
Abb. 21: Gegenüberstellung Reaktionsgeschwindigkeiten in mol/(g∗h) aus dem Experiment mit den mit Hilfe des Modells berechneten Werten 82

Tabelle 1: Adsorptionsstöchiometrien an Palladium-Oberflächenatomen [54] 22
Tabelle 2: Übersicht zu den Daten der eingesetzten Katalysatoren 55
Tabelle 3: Übersicht zur Porenradienverteilung der untersuchten Katalysatoren 62
Tabelle 4: Übersicht zur Textur und zur Palladiumkonzentration der untersuchten Katalysatoren 65
Tabelle 5: Übersicht zur Textur der für die Untersuchung des Einflusses der Metalldispersität eingesetzten Katalysatoren 70
Tabelle 6: Bestimmte Modellparameter bei 40 °C (k_1, k_2, k_4, k_5 in [mol/g_{Kat}*h*bar²], k_3 in [mol/g_{Kat}*h*bar]) 81

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß die vorliegende Arbeit nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt wurde.

Merseburg, den 22. Februar 2000
gez. *Silke Richter*

Wissenschaftlicher Werdegang

Sept. 1985 - Aug. 1987	Erweiterte Oberschule „Friedrich Engels“ in Senftenberg Abschluß: Abitur Abschlußnote: Mit Auszeichnung bestanden
Sept. 1987 - Aug. 1988	Vorimmatrikulationspraktikum in der Abteilung Forschung/ Verfahrensentwicklung im Synthesewerk Schwarzheide
Sept. 1988 - Sept. 1993	Studium der Verfahrenstechnik an der Technischen Hochschule Merseburg (ab 1. April 1993 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) Abschluß: Diplomingenieur Abschlußnote: gut
seit Nov. 1993	Promotionsstudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Nov. 1993 - Jan. 1997	Freie Mitarbeiterin in der Abteilung Forschung und Entwicklung der KataLeuna GmbH
Feb. 1997	Industriepraktikum in der KataLeuna GmbH
März 1997 - Aug. 1997	Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Fachbereich Verfahrenstechnik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Sept. 1997 - März 1999	Stipendiatin der Graduiertenförderung des Landes Sachsen-Anhalt
seit Jan. 2000	Mitarbeiterin in der Abteilung Forschung und Entwicklung/ Technischer Service der Mitsubishi Polyester Film GmbH Wiesbaden

Merseburg, den 22. Februar 2000
gez. *Silke Richter*