

Abschlussbericht Max-Buchner-Forschungstiftung

Förderkennzeichen: **MBFSt-2770**

Zuwendungsempfänger: **Prof. Dr.-Ing. A. Seidel-Morgenstern
Lehrstuhl Chemische Verfahrenstechnik
Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg**

Vorhabensbezeichnung: **Bewertung des Potentials einer ein- und mehrstufigen
Reaktandendosierung in Kombination mit einer Temperaturmodulation am Beispiel der oxidativen Dehydrierung von
Propan zu Propylen**

Laufzeit des Vorhabens: **01.07.2008- 30.06.2010**

Einleitung und Vorarbeiten

Intensive Forschungsaktivitäten in der Reaktionstechnik orientieren derzeit auf simultan ablaufende Parallel- und Folgereaktionen mit dem Ziel einer Maximierung von Selektivität und Ausbeute gewünschter, jedoch limitierter Intermediärprodukte. Bei der Selektivoxidation von Kohlenwasserstoffen ist die Ausbeute der technisch bedeutsamen, aktivierten Olefine durch die Kinetik begrenzt, da diese leicht zu wertlosen Kohlenstoffoxiden überoxidiert werden können [Hodnett, 2000, Sheldon und van Santen, 1995]. Entwicklungsaktivitäten orientieren neben dem Einsatz von Katalysatoren mit optimierter Selektivität verstärkt auf die Intensivierung der Prozesse. In konventionellen Reaktoren, z.B. den etablierten Festbettreaktoren, erfolgt die Eduktzufuhr in den Reaktionsraum gemeinsam am Eintritt. In diesem Fall können die Reaktionsgeschwindigkeiten entlang des Reaktors lediglich durch die Variation der Temperatur beeinflusst und gesteuert werden. Eine weitere innovative Option der Prozessintensivierung stellt die Realisierung diskreter und kontinuierlicher Dosierkonzepte dar [Dixon, 2003, Sanchez Marcano und Tsotsis, 2003]. Diese eröffnen in einer stufenweisen Realisierung zusätzliche Möglichkeiten der Ausbeutesteigerung durch eine optimale örtliche Eduktzufuhr in den Reaktionsraum. Bisher kaum betrachtet wurde die Kombination von Dosierkonzepten mit einer sequentiellen Temperaturmodulation. Die kontrollierte bzw. optimierte Dosierung in den Reaktionsraum wurde in Magdeburg in theoretischen Studien anhand einfacher Modelle, die den Fall einer kontinuierlichen und diskreten stufenweisen Dosierung der Reaktanden implizieren, bewertet [Hamel et al., 2003, Seidel-Morgenstern, 2005, Thomas et al., 2004, Tota et al., 2004]. Umfangreiche experimentelle Arbeiten im Hinblick auf eine systematische Analyse des Betriebs von Festbett-Membranreaktoren, speziell mit kontinuierlicher Eduktdosierung unter Verwendung von Membranen, folgten am Beispiel der oxidativen Dehydrierung (ODH) von Ethan zu Ethylen [Klose et al., 2003, Klose et al., 2004b, Seidel-Morgenstern, 2005].

Ziel des Projekts

Ziel der ersten Förderphase war es, aufbauend auf den Vorarbeiten zur Ethanoxidation, das Potential von ein- und mehrstufigen kontinuierlichen Dosierung von Reaktanden in den Reaktionsraum für höhere Kohlenwasserstoffe abzuschätzen. Vor diesem Hintergrund sollte die aus industrieller Sicht

deutlich interessantere ODH von Propan zu Propylen, in der Propylen analog zum Ethylen als gewünschtes Intermediärprodukt limitiert ist, in einem mehrstufigen Prozess analysiert und damit die bisher durchgeführten Arbeiten erweitert und vertieft werden. Aufgrund des modularen Aufbaus der bestehenden Versuchsanlage sollte es möglich sein, den Einfluss unterschiedlicher lokaler Sauerstoffkonzentrationen, individueller spezifischer Verweilzeitprofile sowie eine sequentielle Temperaturmodulation experimentell zu bewerten. Als Basis für eine theoretische Vorabanalyse von Propan sollten kinetische Parameter durch Messungen im Festbettreaktor abgeleitet werden.

Bild 1 gibt einen Einblick in das Prinzip der Membranreaktorkaskade und der darin möglichen Kombinationen an Temperatur- und Dosierprofilen.

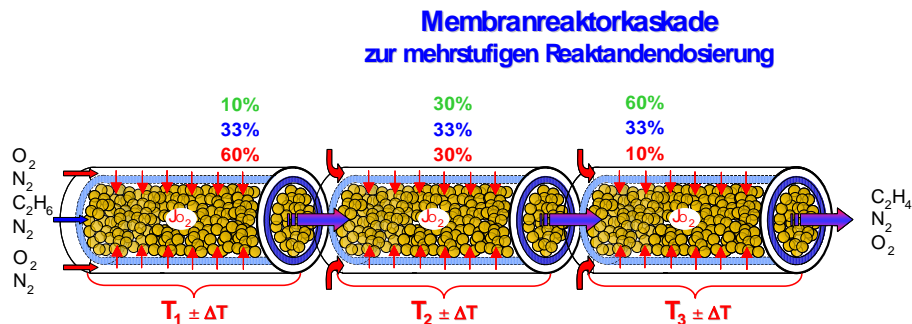


Bild 1: Mehrstufige Eduktdosierung in einer Membranreaktorkaskade in Kombination mit einer sequentiellen Temperaturmodulation

Ergebnisse des Projekts

Die oxidative Dehydrierung von Propan zu Propylen

Im Gegensatz zu Ethylen fällt Propylen bei den großen technischen Prozessen Steamcracken bzw. katalytisches Cracken „nur“ als Neben- bzw. Koppelprodukt (ca. 14%) an [Onken und Behr, 1996]. Die Verfügbarkeit sowie die Produktionshöhe von Propylen hängt damit hauptsächlich von der Nachfrage nach den Hauptprodukten ab [Winnacker et al., 2005]. Jedoch stieg in den letzten Jahren der Bedarf an Propylen, aufgrund der höheren Nachfrage nach Propylenfolgeprodukten, deutlich an. Überproportional wuchs auch der Bedarf an Polypropylen und Acrylnitril in den 1980er und 1990er Jahren, und dieser Trend setzt sich seither unvermindert fort, so dass inzwischen von einer „Propylenlücke“ gesprochen wird [Winnacker et al., 2005]. Vor diesem Hintergrund zeichnet sich derzeit eine intensive Suche nach weiteren Synthesewegen ab. Alternativ wurden Verfahren zur direkten Propandehydrierung entwickelt (z.B. Linde-PHD[®] bzw. Uhde-Star-Verfahren[®]), die naturgemäß gleichgewichtslimitiert, energetisch ineffizient und kostenintensiv sind [Winnacker et al., 2005]. Daher hat die Untersuchung neuer Reaktorkonzepte, u.a. die ODH von Propan zu Propylen in Membranreaktoren, durchaus ihre Berechtigung, da bei einer kontrollierten Dosierung sehr kleiner Sauerstoffmengen eine potentiell autotherme Reaktorbetriebsweise bei hohen Propylenselektivitäten vorstellbar ist [Hou et al., 2001, Ramos et al., 2000, Ramos et al., 2001, Ziaka et al., 1993].

Reaktionsnetzwerk

Das Reaktionsnetzwerk der ODH von Propan ist in Bild 2 dargestellt. Die ODH von Propan bietet den Vorteil, keiner Gleichgewichtslimitierung zu unterliegen und energetisch günstiger als das nicht oxidative Verfahren zu sein. Die Reaktion verläuft nach einem Mechanismus, bei dem

Parallelreaktionen und Folgereaktionen auftreten, und kann bereits bei geringeren Temperaturen als 500 °C realisiert werden. Die Katalysatoren benötigen wegen der Anwesenheit von Sauerstoff keine Regeneration, da sie nicht verkoken [Liebner et al., 2003]. Zum gewünschten Zielprodukt Propylen führen nach Bild 2 zwei Reaktionen: Zum einen kann Propylen durch die ODH von Propan (r_1) gebildet werden, und zum anderen auch durch den rein endothermen Reaktionsweg (r_5), d.h. durch thermische Dehydrierung. Letztere ist durch Anwesenheit von Sauerstoff thermodynamisch gehemmt, d.h. ein signifikanter Einfluss liegt erst bei sehr hohen Reaktionstemperaturen vor bzw. wenn kein Sauerstoff den nicht-oxidativen Prozess mehr inhibiert [Liebner, 2003].

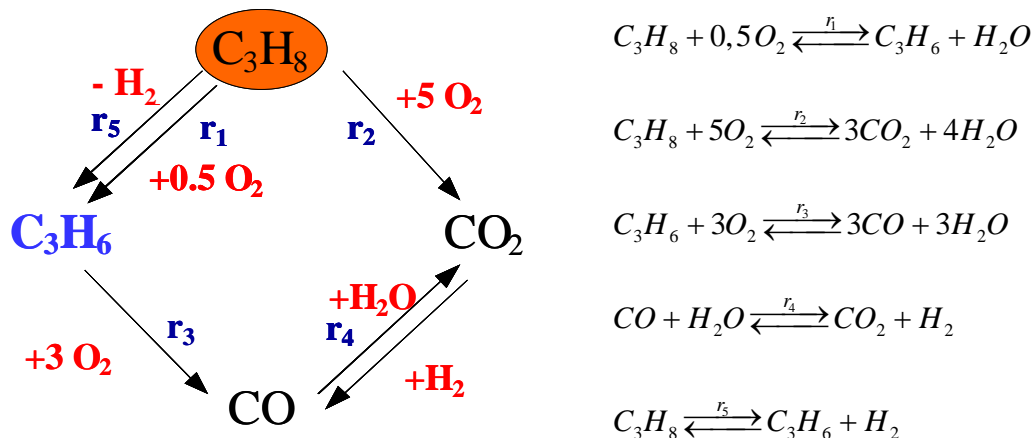


Bild 2: Reaktionsnetzwerk der ODH von Propan zu Propylen nach [Liebner, 2003]

Die Reaktion r_1 ist nach [Winnacker et al., 2005] hoch selektiv für Propylen. So besitzt die oxidative Dehydrierung von Propan durchaus Potential. CO_2 entsteht u.a. als Primärprodukt der Propanverbrennung in der Parallelreaktion r_2 . Diese Route wurde durch [Chen et al., 1999, Grabowski, 2006, Liebner et al., 2003] nachgewiesen und durch eigene kinetische Messungen bestätigt. CO wird als unerwünschtes Folgeprodukt der Propylenverbrennung (r_3) gebildet, d.h. die Weiteroxidation des Propylens zu CO gilt es durch eine geeignete Dosierstrategie zu vermeiden. Auf der Basis der vorgestellten Reaktionsmechanismen wurde eine kinetische Analyse bezüglich der kinetischen Parameter für den in dieser Arbeit eingesetzten VOx-Katalysator (1.4% V) durchgeführt [Klose et al., 2004a]. Die kinetischen Gleichungen und abgeleiteten Parameter sind dem Bericht der ersten Förderperiode zu entnehmen.

Parameterstudien zur Potentialbewertung des Membranreaktors für die ODH von Propan

Zunächst wurden auf der Basis der abgeschätzten kinetischen Parameter für die ODH von Propan und unter Verwendung eines reduzierten Reaktormodells (isotherm, isobar, Plug-Flow) Simulationsstudien durchgeführt, um für dieses Stoffsystem das Potential einer verteilten Dosierung von Sauerstoff zu bewerten und geeignete experimentelle Parameterbereiche für die Evaluierung des Membranreaktor-konzepts am Beispiel der ODH von Propan abzuschätzen. Da die Versuchsanlage, basierend auf den Ergebnissen des Stoffsystems Ethan, für ein ts/ss-Verhältnis von 1/8 konzipiert und realisiert wurde, wird sowohl in den Berechnungen als auch in den experimentellen Arbeiten im Folgenden dieses als

fester Parameter angenommen. Auch die Art der Reaktandendosierung bzw. Verdünnung wird übernommen.

In Bild 3 wird die Leistung des konventionellen Festbettreaktors mit der des einstufigen Membranreaktors anhand des Umsatzes an Propan und der Propylenselektivität in einem breiten Sauerstoff- und Kontaktzeitbereich für drei exemplarisch gewählte Temperaturen verglichen. Der in Bild 3 illustrierte Propanumsatz offenbart einen Vorteil für den PBMR bei hohen Sauerstoffmolenbrüchen, unabhängig von der Kontaktzeit. Dieser Vorteil geht jedoch bei niedrigen O_2 -Molenbrüchen verloren. Dieser Effekt ist bei 475 °C nur wenig, bei 525 °C aber bereits sehr deutlich ausgeprägt. In diesem Bereich scheint für die ODH von Propan der PBMR aufgrund der verteilten Sauerstoffzufuhr bereits limitiert zu sein, da dieses Fenster sich mit höherer Verweilzeit und steigender Reaktionstemperatur zu höheren Sauerstoffkonzentrationen verschiebt.

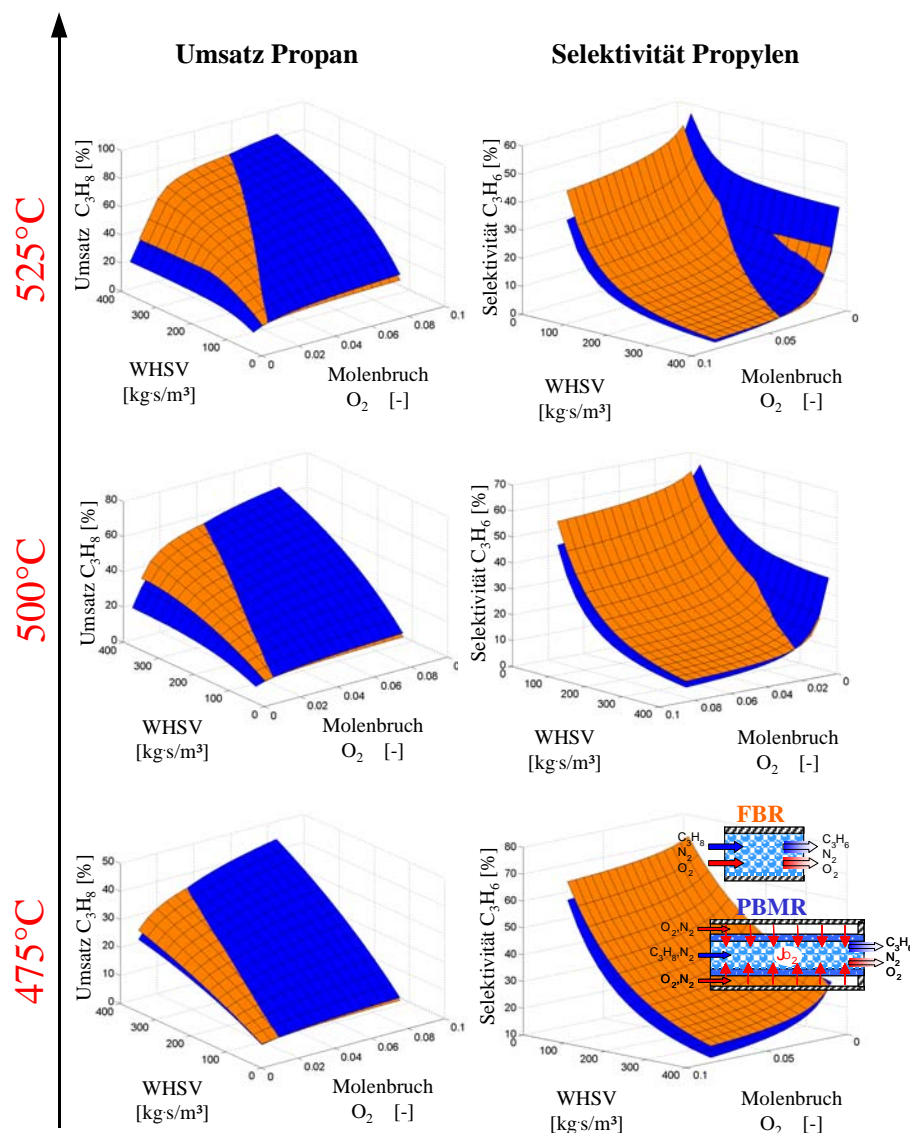


Bild 3: Simulationsstudie von FBR und einstufigem PBMR im Hinblick auf den Propanumsatz und die Propylenselektivität für 3 Temperaturen ($T = 475/500/525\text{ °C}$); $x_{C_3H_8}^{in} = 1,0\%$, $x_{O_2} = 0,5 - 8,0\%$, $W/F = 50 - 400\text{ kg/m}^3$, $TS/SS = 1/8$

Aufgrund des höheren Sauerstoffbedarfs bei der Totaloxidation des Propan bzw. der Folgeoxidation des Propylens ist die Limitierung der Reaktion im PBMR signifikanter ausgeprägt als bei der ODH von Ethan [Hamel et al., 2008]. Korrespondierend zum Propanumsatz gibt Bild 3 zusätzlich die Selektivität des gewünschten Intermediärprodukts Propylen für 475, 500 und 525 °C wieder. Für die gewählte Temperatur von 475 °C zeigt die Simulation keine Selektivitätsverbesserung im PBMR. Erst ab 500 °C und insbesondere bei 525 °C kann eine höhere Propylenselektivität im Vergleich zum FBR im sauerstoffkontrollierten Bereich und bei hohen Kontaktzeiten beobachtet werden. Es ist aber offensichtlich, dass die berechneten Flächen nahezu aufeinanderliegen, der Selektivitätsvorteil im PBMR dementsprechend nur gering ausgeprägt ist. Insgesamt zeigen die Simulationsstudien für den einstufigen Membranreaktor nur eine geringere Selektivitäts- und Ausbeutesteigerung im PBMR. So kann eine signifikante Leistungssteigerung für die ODH von Propan im einstufigen PBMR für die hier untersuchten Bedingungen im Vergleich zu [Ramos et al., 2000] nicht nachgewiesen werden, so dass im Folgenden zusätzlich eine mehrstufige Dosierung von Reaktanden untersucht werden soll.

Theoretische Bewertung einer mehrstufigen Dosierung

Vor dem Hintergrund der für den einstufigen PBMR erhaltenen Ergebnisse soll in diesem Abschnitt das Potential einer mehrstufigen Reaktandendosierung bewertet werden. Hierfür wird die in Bild 1 illustrierte Reihenschaltung dreier Festbettmembranreaktoren (PBMR-3) betrachtet, wobei statt Ethan nun Propan am Reaktoreintritt zugeführt wird. Um auch für die ODH von Propan den Einfluss der O₂-Konzentration und den der Verweilzeit systematisch zu untersuchen, wurde analog ein steigendes (10/30/60%), ein konstantes (33/33/33%) und ein fallendes (60/30/10%) Dosierprofil gewählt, das anlagentechnisch in Form entsprechender Experimente realisiert werden kann. Einen Überblick über die in der theoretischen Studie erhaltenen Ergebnisse gibt Bild 4. Der Propanumsatz für die drei vorgestellten Dosierstrategien als Funktion der W/F und des Sauerstoffmolenbruches ist Bild 4 a) zu entnehmen.

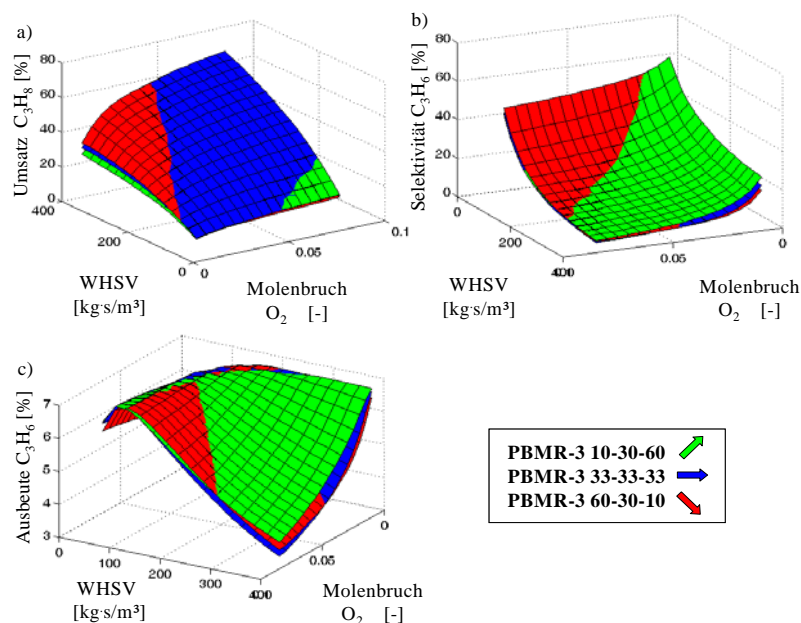


Bild 4: a) Umsatz Propan, b) Selektivität Propylen, c) Ausbeute Propylen für verschiedene Dosierprofile (steigend, 10/30/60%, konstant, 33/33/33%, fallend, 60/30/10%) in der Membranreaktorkaskade (PBMR-3); $x_{C_3H_8}^{in} = 1,0\%$, $x_{O_2}^{in} = 0,5 - 8,0\%$, $W/F = 50 - 400 \text{ kg/s/m}^3$, $T = 500^\circ\text{C}$, $TS/SS = 1/8$

Für die betrachtete Betriebstemperatur von 500 °C zeichnet sich das konstante Dosierprofil, das unter isothermen Bedingungen dem einstufigen PBMR entspricht, in einem breiten O₂-Konzentrations- und Verweilzeitbereich durch den höheren Propanumsatz aus. Im Bereich hoher Kontaktzeiten (W/F = 200-400 kgs/m³) und kleiner O₂-Molenbrüche ($x_{O_2} < 3\%$) offenbart das fallende Dosierprofil den höchsten Propanumsatz. Die in diesem Betriebsbereich vorliegende Limitierung des PBMR-3 an Sauerstoff kann am effektivsten durch das fallende Dosierprofil, das den höchsten Betrag an O₂ im ersten Kaskadensegment zur Verfügung stellt, kompensiert werden. Hinsichtlich des steigenden Dosierprofils ist eine Umsatzerhöhung nur im Sauerstoffüberschussbereich zu verzeichnen. Die Propylenselektivität der untersuchten Dosierprofile zeigt Bild 4 b). Es wird deutlich, dass das steigende Dosierprofil hier in einem großen Bereich dominiert, während das fallende und das konstante Dosierprofil zusammenfallen. Dieser Trend setzt sich auch in der Propylenausbeute (Bild 4 c) fort. Für hohe Kontaktzeiten und nahezu unabhängig von der Sauerstoffkonzentration ist ein deutliches Potential für das steigende Dosierprofil am Beispiel der ODH von Propan zu beobachten, wobei sich die anderen untersuchten Dosierprofile kaum unterscheiden. Das Umsatzdefizit dieses Profils kann somit durch eine wirklich deutliche Selektivitätssteigerung ausgeglichen werden. Die Reaktion r_5 läuft wie im Vorfeld diskutiert verstärkt in Abwesenheit von Sauerstoff ab. Ein Kriterium, das im Fall des steigenden Dosierprofils und insbesondere am Beginn der Reaktionszone für alle betrachteten Dosierprofile gegeben ist, da nur über die Membran Sauerstoff dem Reaktionsraum zugeführt wird.

Vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse und im Hinblick auf die experimentelle Untersuchung der ODH von Propan werden Bedingungen gewählt, die auf den Bereich hoher W/F bei niedrigen O₂-Konzentrationen fokussieren. Im Hinblick auf die experimentelle Umsetzung einer mehrstufigen Reaktandendosierung scheint vor allem das steigende Dosierprofil von besonderem Interesse zu sein.

Experimentelle Untersuchung der Reaktorkonzepte - ODH von Propan

Im folgenden Abschnitt soll eine experimentelle Evaluierung der zuvor in den Simulationsstudien beobachteten Trends anhand ausgewählter Experimente am Beispiel der ODH von Propan zu Propylen im Technikumsmaßstab unter Verwendung von Membranen industriell relevanter Dimension (L=104mm, di=21mm, Gesamtfluss<1500l/h) erfolgen. Hierfür sollen wie zuvor bei der ODH von Ethan die Ergebnisse des einstufigen Membranreaktors und die der dreistufigen Membranreaktor-kaskade mit den Ergebnissen des konventionellen Festbettreaktors als Referenzkonzept verglichen und diskutiert werden. Bezüglich der Membranauswahl kommt eine asymmetrische α -Al₂O₃-Membran mit einer 10 nm γ -Al₂O₃-Trennschicht (HITK) zum Einsatz. Der Versuchsplan für die ODH von Propan unterscheidet sich im Wesentlichen von dem der ODH von Ethan durch den deutlich niedrigeren Temperaturbereich von 350 - 525 °C. Für die untersuchten Sauerstoffmolenbrüche von $x_{O_2}^{in} = 0,5$ und 1% wird bereits bei 500 °C abgebrochen, um Rußbildung und damit eine Katalysatordeaktivierung zu vermeiden. Vor diesem Hintergrund wurde bei der Versuchsdurchführung nach jeder Messreihe der Katalysator mit reiner Luft bei 600 °C ca. eine Stunde regeneriert, um sicherzustellen, dass der Katalysator stets seine volle Aktivität besitzt. Zusätzlich wurde nach Beendigung der Messreihe das als erstes durchgeführte Einzelexperiment wiederholt. Bei dieser Vorgehensweise wurde keine Änderung der katalytischen Aktivität im Versuchszeitfenster beobachtet. Die Farbe des Katalysators änderte sich sowohl während der Experimente zur Kinetik als auch im PBMR und der PBMR-3 nicht, wodurch kein Wechsel des Katalysators erforderlich wurde.

Einstufiger Membranreaktor mit Keramikmembran - Einfluss der Sauerstoffkonzentration

Bei der ODH von Propan zu Propylen kommt dem Einfluss der Sauerstoffkonzentration im PBMR eine entscheidende Bedeutung zu. Vor diesem Hintergrund sind in Bild 5 a) der Propanumsatz und in Bild 5 b) die Propylenselektivität im PBMR und FBR als Funktion des Sauerstoffmolenbruchs ($x_{O_2}^{in} = 0,5 - 8\%$) für jeweils drei ausgewählte Kontaktzeiten ($W/F = 100, 200$ und 400 kgs/m^3) und für eine Versuchstemperatur von 500°C graphisch dargestellt. Im Bereich sehr kleiner Sauerstoffkonzentrationen ($x_{O_2} < 2\%$) besteht analog zur ODH von Ethan eine hohe Sensitivität gegenüber Umsatz und Selektivität. In diesem genannten Bereich werden unabhängig von der Verweilzeit höhere Umsätze im konventionellen FBR beobachtet, wie Bild 5 a) zu entnehmen ist. Diese Aussage deckt sich mit der in Bild 4 dargestellten Simulation für 500°C . Spiegelbildlich sinkt in diesem Sauerstofffenster die Propylenselektivität (Bild 5 b) für die untersuchten Reaktorkonzepte deutlich. Unabhängig von der eingestellten W/F werden in diesem sauerstoffkontrollierten Betriebsbereich und für die untersuchte Temperatur im PBMR höhere Selektivitäten an Propylen beobachtet. Der Selektivitätsvorteil im PBMR fällt hier wesentlich deutlicher als bei der ODH von Ethan aus.

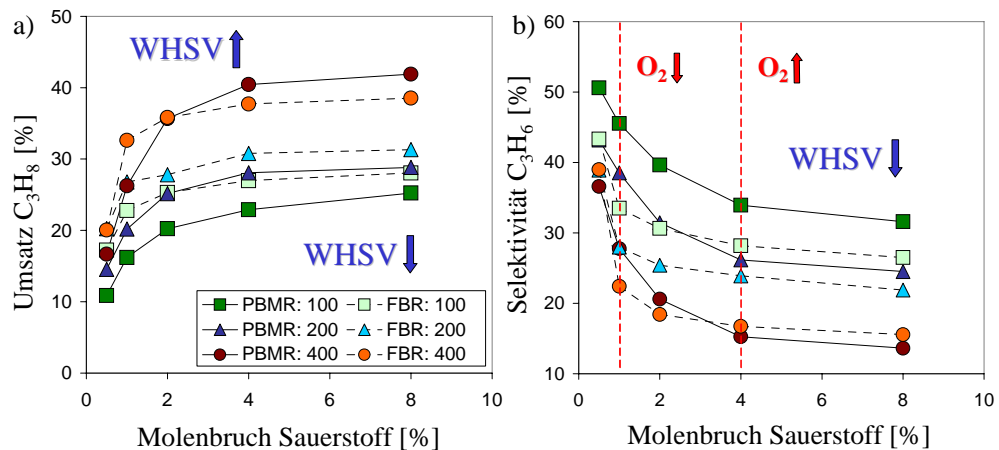


Bild 5: a) Umsatz Propan, b) Selektivität Propylen als Funktion des O_2 -Molenbruchs im PBMR/FBR; $x_{C_3H_8}^{in} = 1,0\%$, $x_{O_2}^{in} = 0,5-8\%$, $W/F = 100/200/400 \text{ kgs/m}^3$, $T = 500^\circ\text{C}$

Im Bereich des Sauerstoffüberschusses ($x_{O_2} > 2\%$) steigt der Umsatz im FBR und PBMR nur noch geringfügig an bzw. ist nur noch durch die Verweilzeit kontrolliert. Es zeigt sich auch hier ein Vorteil für den konventionellen FBR. Erst bei langen Kontaktzeiten ($W/F = 400 \text{ kgs/m}^3$) greift unter diesen Bedingungen die höhere mittlere Verweilzeit und der damit verbundene höhere Umsatz im PBMR (Verweilzeiteffekt). Bei $W/F = 200 \text{ kgs/m}^3$ fallen die Umsätze in beiden Reaktorkonzepten nahezu zusammen. Korrespondierend zum Propanumsatz sinkt für $x_{O_2} > 2\%$ die Selektivität des Zwischenprodukts Propylen nur noch minimal, wobei für kurze Kontaktzeiten ($W/F = 100$ bzw. 200 kgs/m^3) der Selektivitätsvorteil im PBMR auch für sehr große O_2 -Molenbrüche beachtlich erhalten werden kann. Bei der ODH von Ethan lagen im Bereich $O_2/C_3H_8 = 4$ die Selektivitäten von FBR und PBMR bereits auf vergleichbarem Niveau. Für die weitere Diskussion der Ergebnisse bezüglich der Einflussgrößen auf die Leistung von FBR und PBMR wird ein Sauerstoffmolenbruch von 1 bzw. 4% gewählt, der in Bild 5 b) bereits gekennzeichnet wurde.

Einfluss von Temperatur und Verweilzeit auf die Leistung von PBMR und FBR

Einen umfassenden Überblick über die experimentell ermittelten Propanumsätze sowie die Selektivitäten und die Ausbeuten aller im FBR bzw. PBMR registrierten Spezies als Funktion der Temperatur gibt Bild 6. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt für die exemplarisch gewählten Sauerstoffmolenbrüche von 1 bzw. 4% und für $W/F = 100, 200$ bzw. 400 kgs/m^3 . Vor dem Hintergrund der für den einstufigen PBMR durchgeführten Simulationsstudie bzw. der zuvor diskutierten Graphik wird auch für die ODH von Propan deutlich, dass eine verteilte Dosierung mittels PBMR unterschiedliche Trends bezüglich des eingestellten O_2 -Molenbruches bedingt. Wie in den Simulationsstudien vorhergesagt, zeigen die Bilder 6 a) bzw. b), dass im PBMR ein leicht höherer Propanumsatz zu verzeichnen ist, solange Sauerstoff als Reaktionspartner zur Verfügung steht.

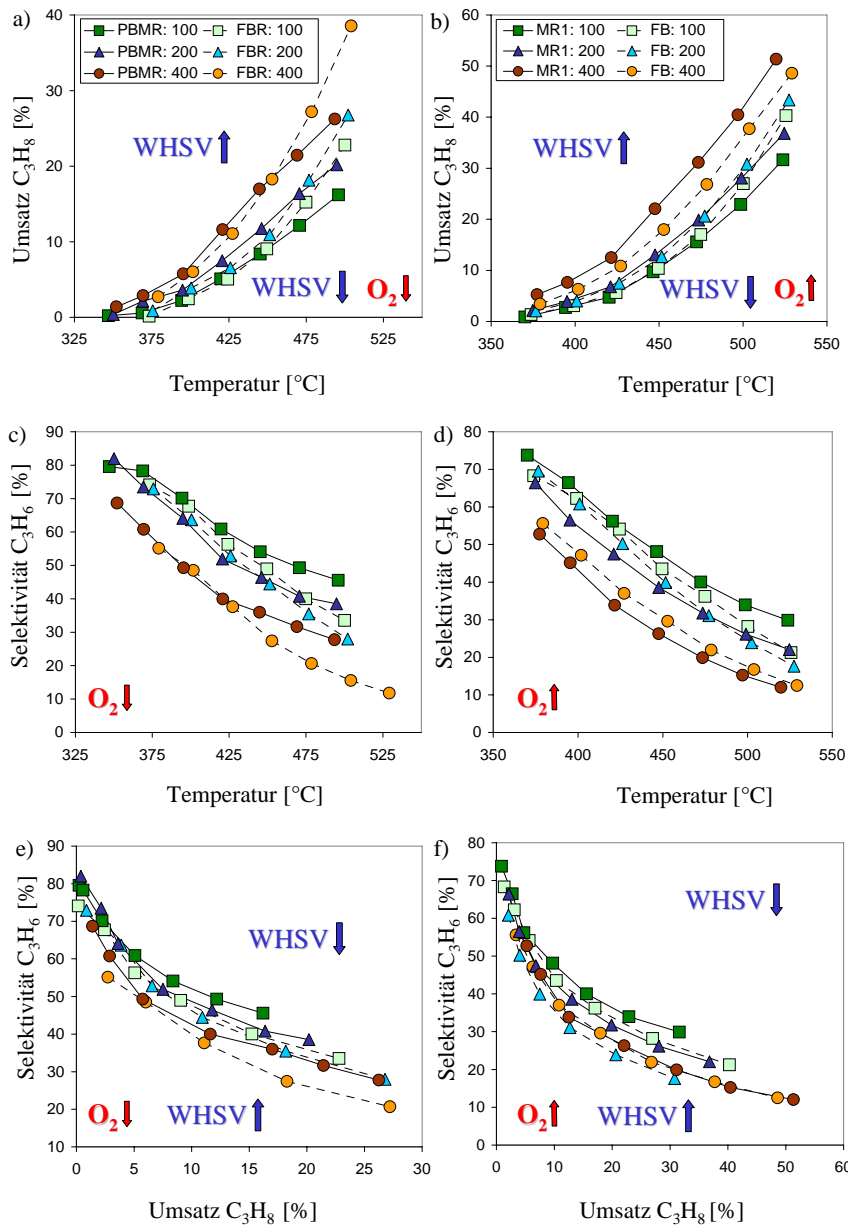


Bild 6: Bewertungsgrößen als Funktion der Temperatur im PBMR und FBR; $x_{C_3H_8}^{in} = 1,0\%$, $O_2/C_3H_8 = 1$ und 4 , $W/F = 100, 200$ und 400 kgs/m^3

So ist der PBMR durch höhere Propanumsätze im Bereich des Sauerstoffüberschusses (Bild 6 b) und hohe Reaktandenverweilzeiten ($W/F = 400 \text{ kgs/m}^3$) charakterisiert. Im Fall des betrachteten O_2/C_3H_8 -Verhältnisses = 1 (Bild 6 a) tritt jedoch ab einer Reaktionstemperatur von ca. $450 \text{ }^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit der Kontaktzeit bereits eine Limitierung an Sauerstoff im PBMR ein. Die Propylenselektivität kann im PBMR analog zur ODH von Ethan für Reaktionstemperaturen größer $400 \text{ }^\circ\text{C}$ im Sauerstoffunterschussbereich (Bild 6 c), aber auch im -überschussbereich (Bild 6 d) unabhängig von der gewählten Kontaktzeit gesteigert werden. Auch diese Beobachtung deckt sich mit den in Bild 4 dargestellten Ergebnissen der Simulationsstudie, die für Reaktionstemperaturen keinen Selektivitätsvorteil für den PBMR offenbarten. Der in Bild 6 e) illustrierte Selektivitäts-Umsatz-Plot zeigt, dass für das betrachtete O_2/C_3H_8 -Verhältnis = 1 eine Steigerung der Propylenselektivität bei einem vergleichbaren bzw. höheren Propanumsatz möglich ist und zu einer besseren Leistung des Membranreaktors führt. Es werden damit höhere Propylenselektivitäten bei vergleichbaren Propanumsätzen im PBMR erreicht. In Analogie zur ODH von Ethan fallen unter der Bedingung des Sauerstoffüberschusses die Ergebnisse von PBMR und FBR insbesondere für hohe Kontaktzeiten nahezu zusammen (Bild 6 f). Für kurze Kontaktzeiten ($W/F = 100/200 \text{ kgs/m}^3$) ist die Effizienz des PBMR für die ODH von Propan sogar höher.

Zweite Projektphase

In den durchgeführten Simulationsstudien hinsichtlich einer mehrstufigen Dosierung von Propan konnte gezeigt werden, dass ein steigendes Dosierprofil in einem breiten Parameterbereich signifikant höhere Selektivitäten und Ausbeuten an Propylen zur Folge hat. Das konstante und das fallende Dosierprofil zeichneten sich durch hohe Propanumsätze bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ aus. Eine Erhöhung des Propanumsatzes und damit der Propylenausbeuten schien für alle betrachteten Dosierstrategien theoretisch möglich, wird lokal für die Reaktion ausreichend Sauerstoff dosiert. Für die Experimente wurden somit Bedingungen gewählt, die sich durch hohe WHSV bei niedrigen O_2 -Molenbrüchen auszeichneten. Bild 7 gibt die experimentell beobachteten Propanumsätze und Propylenselektivitäten als Funktion der Temperatur (Bild 7 a,c) und zusätzlich bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ am Austritt eines jeden Kaskadensegments für die untersuchten Dosierprofile im Sauerstoffunterschussbereich wieder. Der in Bild 7 a) illustrierte Propanumsatz gibt die in den Simulationsstudien aufgezeigten Trends gut wieder ($T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$). So kann für das konstante bzw. das fallende Dosierprofil ($T > 425 \text{ }^\circ\text{C}$) der höchste Umsatz beobachtet werden. Beide Dosierprofile unterscheiden sich hinsichtlich Umsatz und Selektivität nur unwesentlich, da wie im Fall des einstufigen PBMR festgestellt wurde, dass bezüglich der ODH von Propan die Konzentrations- und Verweilzeiteffekte nur gering bzw. erst bei sehr hohen Temperaturen ausgeprägt sind. Für das dargestellte O_2/C_3H_8 -Verhältnis = 1 ist das steigende Profil für $T > 450 \text{ }^\circ\text{C}$ an Sauerstoff kinetisch limitiert, unterhalb von $450 \text{ }^\circ\text{C}$ liefert es aufgrund der höchsten mittleren Verweilzeit, insbesondere im ersten Abschnitt der Kaskade, die höchsten Umsätze, da Sauerstoff in ausreichenden Mengen zur Verfügung steht. Diese Trends sind nicht nur am Ende der Membranreaktorkaskade, sondern auch axial am Austritt eines jeden Segments zu beobachten, wie Bild 7 b) offenbart. Das fallende Dosierprofil, in dem 60% des Gesamtvolumenstroms im ersten Reaktorsegment zugegeben werden, zeichnet sich dementsprechend durch die höchsten Umsätze nach dem ersten Segment für $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ aus. Da nur 10% des Gesamtvolumenstroms im Fall des steigenden Dosierprofils in den ersten Reaktor dosiert werden, macht sich eine Limitierung an Sauerstoff für das dargestellte O_2/C_2H_6 -Verhältnis von 1 und insbesondere für die dargestellte

Temperatur von 500 °C sichtlich bemerkbar. Weiterhin wurde bei der Diskussion der Ergebnisse der Simulationsstudien im Bereich hoher Kontaktzeiten ein deutlicher Selektivitätsvorteil für das steigende Dosierprofil nahezu unabhängig vom O₂-Molenbruch prognostiziert. Für das konstante bzw. das fallende Dosierprofil wurden kaum Unterschiede beobachtet. Auch diese Aussage kann mittels der in Bild 7 c) illustrierten experimentellen Befunde bekräftigt werden. In dem untersuchten Temperaturbereich oberhalb von 450 °C zeichnet sich das steigende Dosierprofil, das durch die geringste lokale O₂-Konzentration charakterisiert ist, durch eine deutlich höhere Propylenselektivität aus. Das konstante bzw. das fallende Profil zeigen vergleichbare Propylenselektivitäten, die für T > 450 °C ca. 10% unterhalb des steigenden Dosierprofils liegen. Die in Bild 7 d) bei 500 °C illustrierten Propylenselektivitäten am Austritt des ersten Kaskadensegments zeigen das Potential insbesondere des steigenden Dosierprofils in Form sehr hoher Propylenselektivitäten. Folgereaktionen werden demzufolge effizient unterdrückt. Im zweiten und im dritten Reaktorsegment sinkt die Propylenselektivität. Der Vorteil des steigenden Dosierprofils kann bei der ODH von Propan im Vergleich zur ODH von Ethan jedoch bis zum Kaskadenaustritt erhalten bleiben. Hierzu trägt zum einen der hohe Sauerstoffbedarf zum Ablauf der Folge- bzw. Totaloxidationen von Propylen und Propan bei, die durch ein steigendes Dosierprofil unterdrückt werden können. Zum anderen sind die axialen Temperaturgradienten in der Membranreaktorkaskade für die untersuchten Sauerstoffbereiche deutlich geringer ausgeprägt als bei der ODH von Ethan.

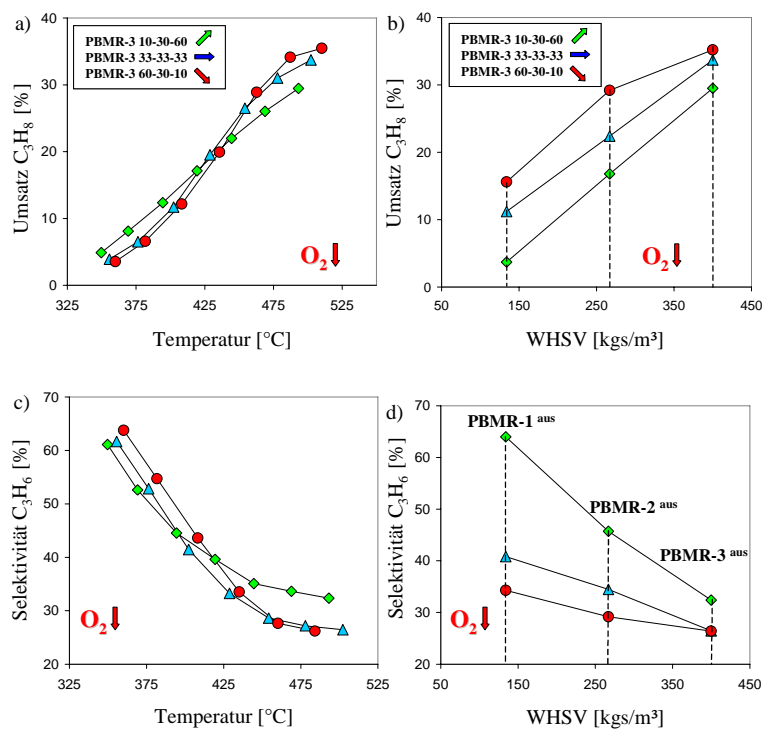


Bild 7: a) Propanumsatz und c) Propylenselektivität als Funktion der Temperatur in der Membranreaktorkaskade (PBMR-3) für verschiedene Dosierprofile (steigend, 10/30/60%, konstant, 33/33/33%, fallend, 60/30/10%); $x_{C_3H_8}^{in} = 1\%$, $O_2/C_3H_8 = 1$, b) Propanumsatz und d) Propylenselektivität am Austritt jedes einzelnen Segments der PBMR-3 für die untersuchten Dosierprofile bei T = 500 °C, WHSV = 400 kgs/m³

Es zeigt sich, dass, basierend auf dem deutlichen Selektivitätsvorteil des steigenden Dosierprofils, für die untersuchten Sauerstoff- und Temperaturbereiche dieses Dosierprofil die höchste Ausbeute an Propylen generiert. Diese kann bei 500 °C mit ca. 9,5% angegeben werden [Hamel, 2008].

Quantitativer Vergleich der untersuchten Reaktorkonfigurationen

Zusammenfassend soll in Tabelle 1 ein quantitativer Vergleich der experimentell ermittelten Bewertungsgrößen des einstufigen Membranreaktors (PBMR), der dreistufigen Membranreaktorkaskade (PBMR-3) und des konventionellen Festbettreaktors (FBR) für die ODH von Propan gegeben werden. Anhand von Tabelle 1 wird deutlich, dass durch eine verteilte Dosierung von Sauerstoff mittels Membranen die Selektivität des gewünschten Produkts Propylen signifikant für die untersuchten Bedingungen von 18,1% (FBR) auf 27,8% (PBMR) und die Propylenausbeute von 5,8% (FBR) auf 7,3% im einstufigen PBMR gesteigert werden kann. Die auf der Basis der abgeleiteten kinetischen Parameter durchgeführte Simulationsstudie zur ODH von Propan und die hierin aufgezeigten Trends können durch die experimentellen Befunde in Tabelle 1 belegt werden. Insbesondere das untersuchte steigende Dosierprofil (PBMR-3, 10/30/60%), das auch in der Simulation äußerst vielversprechend erschien, führt bei erhöhter Propylenselektivität (32,4%) und höherem Umsatz (29,5%) zu einer Ausbeutesteigerung auf 9,5% im Vergleich zum konventionellen FBR (5,8%) unter den gewählten Bedingungen.

Tabelle 1: Bewertungsgrößen der untersuchten Reaktorkonfigurationen; T = 500 °C, $x_{C_3H_8}^{in} = 1\%$, $O_2/C_3H_8 = 1$, WHSV = 400 kg/m³

Konfiguration	Umsatz C₃H₈ [%]	Selektivität C₃H₆ [%]	Ausbeute C₃H₆ [%]	Ausbeute CO [%]	Ausbeute CO₂ [%]
FBR	32,8	18,1	5,8	20,9	6,2
PBMR	26,3	27,8	7,3	14,7	4,2
PBMR-3 10/30/60%	29,5	32,4	9,5	14,3	5,7
PBMR-3 33/33/33%	33,7	26,5	8,9	18,1	6,7
PBMR-3 60/30/10%	34,1	26,2	8,9	18,1	7,1

Bewertung einer Temperaturmodulation für die ODH von Propan

In Analogie zur Ethanoxidation soll im Folgenden das Potential einer Kombination von sequentieller Temperaturmodulation mit einer mehrstufigen kontinuierlichen Dosierung für die vorgestellten Dosierprofile auch anhand der ODH von Propan abgeschätzt werden. Der Einfluss der Temperatur auf die Selektivität des gewünschten Intermediärprodukts in Form der Aktivierungsenergien wurde bereits prinzipiell für das System Ethan unter Verwendung der differentiellen Selektivität aufgezeigt. Vernachlässigt man aus Gründen der Übersichtlichkeit auch hier die Parallelreaktion r_2 bzw. zusätzlich die thermische Dehydrierung r_5 und konzentriert sich ausschließlich auf die erwünschte Reaktion r_1 bzw. die unerwünschte Folgereaktion r_3 , ergibt sich nachstehender Zusammenhang für die

temperaturabhängige differentielle Selektivität der auf der Basis von [Liebner, 2003] neu abgeschätzten Aktivierungsenergien:

$$S_{diff, C_3H_6} = 1 - \frac{k_{3\infty}}{k_{1\infty}} \cdot e^{\left(\frac{-E_{A3} + E_{A1}}{R_{uni} \cdot T}\right)} = 1 - \frac{k_{3\infty}}{k_{1\infty}} \cdot e^{\left(\frac{-89 \text{ kJ/mol} + 104 \text{ kJ/mol}}{R_{uni} \cdot T}\right)}$$

Demnach führt eine höhere Temperatur mittels der abgeschätzten Aktivierungsenergien zu einer höheren differentiellen Selektivität an Propylen. Folglich sollte eine Kombination aus steigendem Dosierprofil (10/30/60%), das die lokale O₂-Konzentration deutlich absenkt und damit unerwünschte Folgereaktionen effizient unterdrückt, und fallendem Temperaturprofil signifikant höhere Propylen-selektivitäten generieren.

Analog zur Temperaturmodulation am Beispiel der ODH von Ethan wurde für das System Propan ein steigendes (475/500/525 °C), ein konstantes (500/500/500 °C) und ein fallendes (525/500/475 °C) sequentielles Temperaturprofil realisiert und mit den entsprechenden Dosierprofilen kombiniert. Die Ergebnisse sind am Beispiel der Propylenselektivität für die Kombination aller Dosier- bzw. Temperaturprofile für ein O₂/C₂H₆-Verhältnis von 1 und einer WHSV von 400 kgs/m³ in Tabelle 2 illustriert. Es wird deutlich, dass für alle untersuchten Dosierprofile eine hohe Temperatur im ersten Kaskadensegment günstig ist. Die Selektivität an gewünschtem Propylen nimmt vom steigenden über das konstante zum fallenden Temperaturprofil hin zu. Der anhand der abgeschätzten Aktivierungsenergien in der betrachteten differentiellen Propylenselektivität aufgezeigte Zusammenhang kann somit bestätigt werden. In Analogie zur ODH von Ethan wird die höchste Propylenselektivität im Fall des steigenden Dosierprofils und in Kombination mit dem fallenden Temperaturprofil beobachtet. Die Selektivitätssteigerung für die gewählten Bedingungen dieser Kombination im Vergleich zum nicht modulierten Temperaturprofil um ca. 1,8% ist jedoch sehr gering und vor diesem Hintergrund nur als Tendenz zu betrachten. Als Grund hierfür sind die geringen Unterschiede in den Aktivierungsenergien zu nennen, die noch kleiner als bei der ODH von Ethan zu Ethylen ausfallen. Entsprechend geringer ist der zu beobachtende Effekt einer potentiellen Temperaturmodulation.

Tabelle 2: Bewertung einer Temperaturmodulation in der Membranreaktorkaskade am Beispiel ODH Propan; xC₃H₈ⁱⁿ = 1%, O₂/C₃H₈ = 1, WHSV = 400 kgs/m³

Dosierprofil	Temperaturprofil	Selektivität C ₃ H ₆ [%]		
		PBMR-3 10/30/60%	PBMR-3 33/33/33%	PBMR-3 60/30/10%
	steigend 475/500/525 °C	31,8	28,2	28,3
	konstant 500/500/500 °C	32,8	27,9	26,9
	fallend 525/500/575 °C	34,6	28,6	26,4

Zusammenfassung und Bewertung der ODH von Propan

Gegenstand dieser Arbeit waren experimentelle und modellbasierte Studien zur heterogenkatalysierten Generierung von Propylen mittels poröser, nicht-selektiver Membranen unter dem Aspekt einer gezielten Reaktionslenkung, d.h. eine Selektivitäts- und Umsatzsteigerung gewünschter aber limitierter Intermediärprodukte. Der Schwerpunkt wurde hierbei auf den sogenannten Distributor gelegt. Das in den theoretischen Vorbetrachtungen für die oxidative Dehydrierung (ODH) von Propan abgeschätzte Potential einer kontrollierten, verteilten Eduktzufuhr wurde in den vorliegenden Abschnitten u.a. experimentell unter Einsatz von Keramikmembranen in einer eigens hierfür konzipierten Technikumsanlage, in einem einstufigen Membranreaktor (PBMR), im konventionellen FBR und in einer dreistufigen Membranreaktorkaskade (PBMR-3) einschließlich des Einflusses gestufter Temperaturprofile experimentell evaluiert. Auf der Basis eines reduzierten Reaktormodells und einer abgeschätzten Reaktionskinetik wurden anschließend Simulationsstudien zur Bewertung der ODH von Propan zu Propylen bei verteilter Dosierung mittels Membranen durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass durchaus interessante Betriebsbedingungen im einstufigen PBMR im Hinblick auf eine Umsatz-, Selektivitäts- und Ausbeuteerhöhung gegenüber dem konventionellen FBR bei hohen Verweilzeiten und niedriger Sauerstoffkonzentration existieren. Die theoretischen Ergebnisse einer mehrstufigen, verteilten Dosierung von Sauerstoff in der PBMR-3 offenbarten ein deutliches Potential in Form maximaler differentieller Propylenselektivitäten für das steigende Dosierprofil (10/30/60%). Die im einstufigen Membranreaktor durchgeführten experimentellen Untersuchungen zeigten insbesondere für kleine O₂-Molenbrüche ($x_{O_2} = 1\%$) und für die höchste untersuchte WHSV von 400 kgs/m³ hohe Selektivitäten bzw. Ausbeuten an gewünschtem Propylen. Unter diesen Bedingungen konnte bei einer Reaktionstemperatur von 500 °C die Propylenselektivität von 18% im FBR auf 28% im PBMR und die korrespondierende Ausbeute von 5,8% (FBR) auf 7,3% (PBMR) gesteigert werden. Das in den Simulationsstudien beobachtete Potential des steigenden Dosierprofils konnte experimentell validiert werden und erlaubt eine weitere Steigerung der Propylenselektivität auf 32,4% bzw. 9,5% der Ausbeute an Propylen. Als Resümee muss an dieser Stelle kritisch angemerkt werden, dass die Ausbeute von 15% an Propylen im Steamcracker (aus Naphta, mit dem Zielprodukt Ethylen, [Baerns et al., 2006]) bzw. die 20 - 40% bei der thermischen Dehydrierung von Propan [Winnacker et al., 2005] unter diesen Bedingungen bzw. mit dem verwendeten Katalysator unter Verwendung von Membranreaktoren nicht erreicht werden können. Ein Vorteil der ODH von Propan in Membranreaktoren liegt jedoch darin, dass eine unerwünschte Kohlenstoffabscheidung, und damit verbunden eine Katalysatordeaktivierung, bei den vielen Versuchen über Monate nicht beobachtet wurde. Eine Regeneration der eingesetzten Katalysatoren, die bei der thermischen Dehydrierung von Propan durchgeführt werden muss, ist vor diesem Hintergrund nicht notwendig. Eine weitere Möglichkeit, die Propylenausbeute im untersuchten Reaktorkonzept deutlich zu steigern, liegt darin, den Grad der Vanadiumdotierung des Katalysators zu erhöhen. Mit dem so aktiver gestalteten Katalysator sollten höhere Umsätze bei gegebenenfalls vergleichbaren Propylenselektivitäten erreicht werden und Gegenstand weiterführender Untersuchungen sein.

Literatur

- [Baerns et al., 2006] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, Technische Chemie: Lehrbuch Wiley-VCH, Weinheim, ISBN: 978-3527310005, 2006
- [Chen et al., 1999] K. Chen, A. Khodakov, J. Yang, A.T. Bell, E. Iglesia, Isotopic tracer and kinetic studies of oxidative dehydrogenation pathways on vanadium oxide catalysts, Journal of Catalysis, 186, 1999
- [Dixon, 2003] A.G. Dixon, Recent research in catalytic inorganic membrane reactors, International Journal of Chemical Reactor Engineering, 1, 2003
- [Grabowski, 2006] R. Grabowski, Kinetics of oxidative dehydrogenation of C2-C3 alkanes on oxide catalysts, Catalysis Reviews, 48, 2006
- [Hamel, 2008] C. Hamel, Experimentelle und modellbasierte Studien zur Herstellung kurzketziger Alkene sowie von Synthesegas unter Verwendung poröser und dichter Membranen, docupoint, 2008
- [Hamel et al., 2003] C. Hamel, S. Thomas, K. Schädlich, A. Seidel-Morgenstern, Theoretical analysis of reactant dosing concepts to perform parallel-series reactions, Chemical Engineering Science, 58, 2003
- [Hamel et al., 2008] C. Hamel, A. Tota, F. Klose, E. Tsotsas, A. Seidel-Morgenstern, Analysis of single and multi-stage membrane reactors for the oxidation of short-chain alkanes - Simulation study and pilot scale experiments, Chemical Engineering Research & Design, 86, 7A, 2008
- [Hodnett, 2000] B.K. Hodnett, Heterogeneous catalytic oxidation : fundamental and technological aspects of the selective and total oxidation of organic compounds, John Wiley and Sons, LTD, ISBN: 0-471-48994-8 2000.
- [Hou et al., 2001] K. Hou, R. Hughes, R. Ramos, M. Menéndez, J. Santamaría, Simulation of a membrane reactor for oxidative dehydrogenation of propane, incorporating radial concentration and temperature profiles, Chemical Engineering Science, 56, 2001
- [Klose et al., 2004a] F. Klose, M. Joshi, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern, Selective oxidation of ethane over a VOx/Al2O3 catalyst – investigation of the reaction network, Applied Catalysis A: General, 260, 2004a
- [Klose et al., 2003] F. Klose, T. Wolff, S. Thomas, A. Seidel-Morgenstern, Concentration and residence time effects in packed bed membrane reactors, Catalysis Today, 82, 2003
- [Klose et al., 2004b] F. Klose, T. Wolff, S. Thomas, A. Seidel-Morgenstern, Operation modes of packed-bed membrane reactors in the catalytic oxidation of hydrocarbons, Applied Catalysis A: General, 257, 2004b

[Liebner, 2003] C. Liebner, Einführung der Polythermen Temperatur Rampen Methode für die Ermittlung kinetischer Daten, Universität Berlin, Dissertation, 2003

[Liebner et al., 2003] C. Liebner, D. Wolf, M. Baerns, M. Kolkowski, F.J. Keil, A high-speed method for obtaining kinetic data for exothermic or endothermic catalytic reactions under non-isothermal conditions illustrated for the ammonia synthesis, *Applied Catalysis A: General*, 240, 2003

[Onken und Behr, 1996] U. Onken, A. Behr, *Chemische Prozeßkunde* Thieme, Stuttgart, ISBN: 3-13-687601-6 1996

[Ramos et al., 2000] R. Ramos, M. Menéndez, J. Santamaría, Oxidative dehydrogenation of propane in an inert membrane reactor, *Catalysis Today*, 56, 2000

[Ramos et al., 2001] R. Ramos, M.P. Pina, M. Menéndez, J. Santamariá, G.S. Patience, Oxidative Dehydrogenation of Propane to propene, 2: Simulation of a commercial inert membrane reactor immersed in a fluidized bed, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 79, 2001

[Sanchez Marcano und Tsotsis, 2003] J.G. Sanchez Marcano, T.T. Tsotsis, *Membrane Reactors*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, 2003

[Seidel-Morgenstern, 2005] A. Seidel-Morgenstern, Analysis and experimental investigation of catalytic membrane reactors, in *Integrated chemical processes : synthesis, operation, analysis, and control* Wiley-VCH, Weinheim, ISBN: 3-527-30831-8 2005.

[Sheldon und van Santen, 1995] R.A. Sheldon, R.A. van Santen, *Catalytic Oxidation: Principles and Applications -A course of the Netherlands Institute for Catalysis Research*, World Scientific Publishing, 1995

[Thomas et al., 2004] S. Thomas, S. Pushpavanam, A. Seidel-Morgenstern, Performance improvements of parallel-series reactions in tubular reactors using reactant dosing concepts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 2004

[Tota et al., 2004] A. Tota, C. Hamel, S. Thomas, S. Joshi, F. Klose, A. Seidel-Morgenstern, Theoretical and experimental investigation of concentration and contact time in membrane reactors, *Chemical engineering research & design*, 82, 2004

[Winnacker et al., 2005] Winnacker, Küchler, R. Dittmeyer, Roland Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz, *Chemische Technik: Prozesse und Produkte*, Bd. 4: Energieträger, organische Grundstoffe, Wiley-VCH, Weinheim, ISBN: 3-527-30769-9, 2005

[Ziaka et al., 1993] Z.D. Ziaka, R.G. Minet, T.T. Tsotsis, A high temperature catalytic membrane reactor for propane dehydrogenation, *Journal of Membrane Science*, 77, 2-3, 1993