

# **Teilprojekt C3.2**

## **Dehydrierung von Ethylbenzol**

**Prof. Dr. F. Schmidt**

**SÜD-CHEMIE AG - Heufeld**

## **1. Einleitung und Motivation**

Die Produktion von Styrol durch heterogen katalysierte Dehydrierung von Ethylbenzol ist ein großtechnisch bereits seit Beginn der dreißiger Jahre durchgeführtes Verfahren mit enormer wirtschaftlicher Bedeutung. Die weltweite Herstellungskapazität betrug im Jahre 1992 ca. 17 Mio t/a, im Jahr 1997 wird mit einer Steigerung auf 22,5 Mio t/a gerechnet [1].

Die technische Realisierung des Prozesses erfolgt in adiabatisch oder quasi-isotherm betriebenen Reaktoren bei Temperaturen zwischen 560 und 640°C. Dabei ist die Zugabe von Wasser unerlässlich, um die Formierung der aktiven Katalysatorphase zu begünstigen und die Desaktivierung durch Verkokung zu verlangsamen. Als Katalysatoren kommen Vollkontakte auf der Basis von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{K}_2\text{O}$  zum Einsatz, die mit einer Vielzahl weiterer Metalloxide (Ce-, Cr-, Mo-, Mg-, Al-, Cu-, V-, Ca-Oxide) promotiert sein können [2, 3].

Die Entwicklung dieser Katalysatorsysteme beruht vorwiegend auf der langjährigen Erfahrung der Katalysatorhersteller. Die experimentelle Überprüfung der Aktivität erfolgt dabei üblicherweise durch einfache Umsatz- und Ausbeutemessung in Labor-Integralreaktoren. Diese Vorgehensweise hat zu Katalysatoren geführt, die heute als weitgehend ausgereift gelten können. Weitere Verbesserungen scheinen nur durch genauere Kenntnis der mikro- und makrokinetischen Reaktionsvorgänge bzw. durch alternative Verfahrenskonzepte realisierbar.

Die Ziele des Projektes C3.2 sind daher die Ermittlung eines detaillierten kinetischen Modells der katalytischen Ethylbenzoldehydrierung an einem aktuellen, kommerziellen Katalysator sowie die Bestimmung der Faktoren, welche die im industriellen Betrieb beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich beeinflussen. Basierend auf einem solchen Modell können Katalysator und Verfahren gezielt optimiert und ggf. zu erwartende Vorteile alternativer Reaktorkonzepte im Hinblick auf Selektivität und Ausbeute genauer untersucht werden.

Die bereits weitgehend abgeschlossene Untersuchung der Makrokinetik erfolgte in einem polytropen Rohrreaktor der Süd-Chemie AG unter industriell üblichen Bedingungen [15]. Zur wesentlich aufwendigeren Vermessung der Mikrokinetik wurde am Lehrstuhl für Technische Chemie I eine Laborapparatur mit einem gradientenfreien Kreislaufreaktor aufgebaut.

## **2. Makrokinetische Untersuchungen im Festbettreaktor**

Die verwendete Festbett-Laboranlage wurde im ersten FORKAT Status-Bericht bereits eingehend beschrieben [17].

### **2.1 Äußere Transporteinflüsse**

Zur Untersuchung der Reaktion auf Stoffübergangshemmung wurden Versuche unter Variation der Strömungsgeschwindigkeit durchgeführt. Durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit läßt sich die Dicke des stagnierenden Grenzfilms um die Katalysatorpartikel, und damit der Stoffübergangswiderstand verringern.

Liegt Stoffübergangshemmung vor, nähern sich Umsatz und Ausbeute bei Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit, aber unveränderter modifizierter Verweilzeit, asymptotisch dem Grenzwert, der ohne Stoffübergangseinfluß erreicht wird.

Die Experimente wurden mit Katalysatorextrudat von 2,8 mm Durchmesser auf vier Temperaturniveaus (560 - 620°C) bei jeweils drei verschiedenen Gasgeschwindigkeiten unter Konstanzhaltung der übrigen Parameter durchgeführt. Abb. 1 zeigt beispielhaft den Verlauf der Styrolausbeute als Funktion des Ethylbenzol-Durchsatzes. Ab einem Durchsatz von 86,7 g EB/h erreicht die Styrolausbeute einen konstanten Wert. Dieses Verhalten konnte bei allen untersuchten Reaktionstemperaturen beobachtet werden. Die Selektivität zu Styrol bleibt dagegen unbeeinflusst vom äußeren Stoffübergang (Abb. 1). Es kann also hier festgehalten werden, daß für Durchsätze jenseits von 86,7 g EB/h keine Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch den äußeren

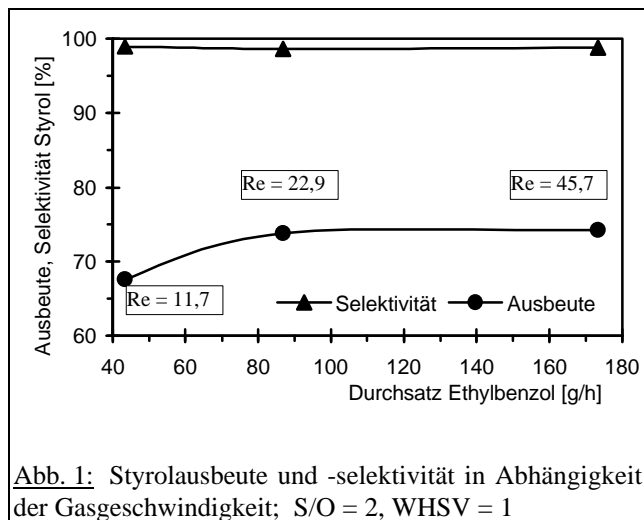


Abb. 1: Styrolausbeute und -selektivität in Abhängigkeit der Gasgeschwindigkeit; S/O = 2, WHSV = 1

Stoffübergang mehr auftritt. Dies gilt insbesondere auch für industriell übliche Bedingungen, wo weit höhere Strömungsgeschwindigkeiten vorliegen.

## 2.2 Innere Transporteinflüsse

Der Nachweis einer Behinderung der Reaktion durch Porendiffusion erfolgt durch Einsatz unterschiedlicher Katalysatorkorngrößen. Umsatz und Ausbeute steigen bei Vorliegen einer Stofftransportlimitierung im Korn mit Verringerung der Korngröße, d.h. Verkürzung der Diffusionswege. Neben den unvermahlenden Extrudaten wurden bei den Experimenten zwei weitere Fraktionen mit 0,63 - 1 mm und 1 - 2 mm Korngröße eingesetzt. Die Gasgeschwindigkeit wurde so gewählt, daß auch bei Verwendung der kleinsten Kornfraktion kein zu hoher Druckverlust auftrat. In Abb. 2 ist die Styrolausbeute für eine Reaktionstemperatur von 566°C über der Katalysatorkorngröße aufgetragen. Es ist eine deutliche Zunahme der Styrolausbeute mit abnehmender Partikelgröße festzustellen. Auch dieses Verhalten wurde bei vier verschiedenen Temperaturen überprüft und bestätigt. Die Temperatur von 566°C stellt auch im technischen Verfahren die untere

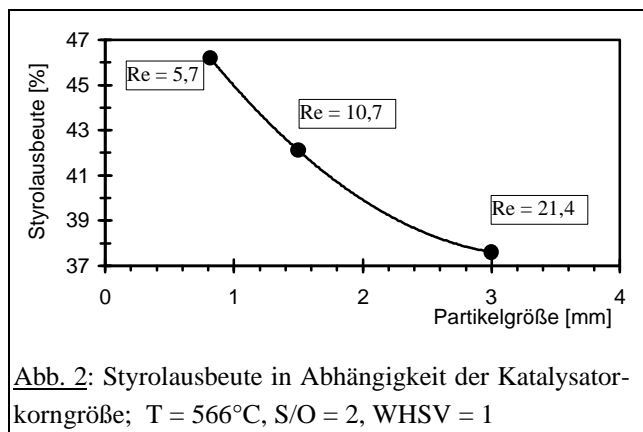


Abb. 2: Styrolausbeute in Abhängigkeit der Katalysatorkorngröße; T = 566°C, S/O = 2, WHSV = 1

Grenze dar. Dennoch tritt schon bei dieser Temperatur eine Limitierung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit durch die im Vergleich zur Reaktion deutlich langsamere Porendiffusion auf. Die Verwendung kleinerer Katalysatorkorngrößen im industriellen Prozeß würde somit zu einer deutlichen Umsatzsteigerung führen. Dies ist jedoch aufgrund des damit verbundenen hohen Druckverlustes unrentabel (Energiekosten). Die Lösung dieses Problems sind neu entwickelte Katalysatorformen (stern- oder sattelförmig, etc.) mit kürzeren Diffusionswegen bei unveränderter Schüttdichte und Pelletgröße.

Ergänzend zu den Versuchen mit unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeit und Katalysator-Partikelgröße wurden auf der Basis eines in der Literatur beschriebenen kinetischen Modells auch detaillierte Simulationsrechnungen zum Einfluß von Wärme- und Stofftransportlimitierungen durchgeführt (Lösung der Partikel-Bilanzgleichungen). Die Ergebnisse dieser Rechnungen bestätigen die bereits vorgestellten experimentellen Befunde. Abb. 3 zeigt beispielhaft

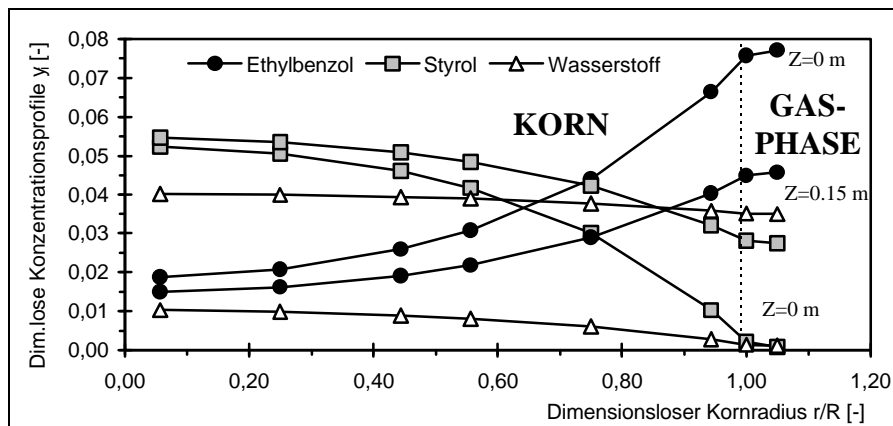


Abb. 3: Berechnete dimensionslose Konzentrationsprofile im Korn, Anfang ( $z = 0\text{ m}$ ) und Mitte ( $z = 0,15\text{ m}$ ) der Schüttung;  $T = 621^\circ\text{C}$ ,  $\text{WHSV} = 1$ ,  $\text{S/O} = 2$

für ein Experiment die vorhergesagten dimensionslosen Konzentrationsgradienten von Ethylbenzol, Styrol und Wasserstoff über dem dimensionslosen Kornradius für die Bedingungen am Reaktoreintritt sowie nach der Hälfte der Katalysatorschüttung. Für

diese Berechnungen wurden die in der Literatur angegebenen Geschwindigkeitskonstanten so angepaßt, daß die in den Festbettreaktor-Experimenten beobachteten Umsatzgrade vom Modell in etwa nachvollzogen werden konnten.

Die Simulation sagt einen deutlichen Rückgang der Ethylbenzolkonzentration und einen korrespondierenden Anstieg der Styrolkonzentration in Richtung der Kornmitte voraus. Die Profile für Wasserstoff sind aufgrund des größeren Diffusionskoeffizienten erheblich flacher. Berechnet man auf der Basis dieser Profile den Katalysator-Nutzungsgrad für die Umsetzung von Ethylbenzol, so ergeben sich Werte im Bereich von 0,8, d.h. die effektive Umsetzungsgeschwindigkeit erreicht unter den gezeigten Bedingungen etwa 80 % der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit. Die Simulation bestätigt auch, daß Filmdiffusionseffekte nur eine untergeordnete Rolle spielen, wie die in Abb. 3 dargestellten geringen Konzentrationsunterschiede zwischen Kornoberfläche ( $r/R = 1$ ) und Gasphase ( $r/R > 1$ ) dokumentieren. Der berechnete Film-Nutzungsgrad für die Umsetzung von Ethylbenzol ist stets größer als 0,97. Weiterhin besagt die Simulation, daß der Wärmetransport im Korn keinen signifikanten Einfluß auf die Umsetzung hat. Die vorhergesagte Temperatur im Korn ist bis auf weniger als  $1/10^\circ\text{C}$  konstant. Die Temperaturunterschiede zwischen der Kornoberfläche und dem umgebenden Fluid erreichen Werte bis zu etwa  $0,5^\circ\text{C}$ . Damit ist eine merkliche Beeinflussung der Reaktion durch den äußeren Wärmeübergang ebenfalls auszuschließen.

### 3. Mikrokinetische Untersuchungen im Kreislaufreaktor

Die Ermittlung der intrinsischen Reaktionskinetik im Festbettreaktor ist wegen der dort auftretenden Konzentrations- und vor allem Temperaturgradienten (bis zu  $\pm 10\text{ K}$ ) sehr erschwert. Diese verfälschen die Versuchsergebnisse, bzw. verhindern eine eindeutige Zuordnung der gemessenen Umsatzgrade und Ausbeuten zu definierten Reaktionsbedingungen. Im Rahmen einer mikrokinetischen Auswertung der Meßdaten müßten diese Gradienten durch eine aufwendige

Reaktormodellierung unter Einbeziehen der gemessenen Temperaturprofile berücksichtigt werden.

Derartige Probleme können durch Einsatz eines gradientenfreien Kreislaufreaktors vermieden werden. Aufgrund des differentiellen Umsatzes pro Durchgang durch die Katalysatorschüttung ist eine sehr einfache, direkte Ermittlung der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten möglich (algebraische Gleichungen).

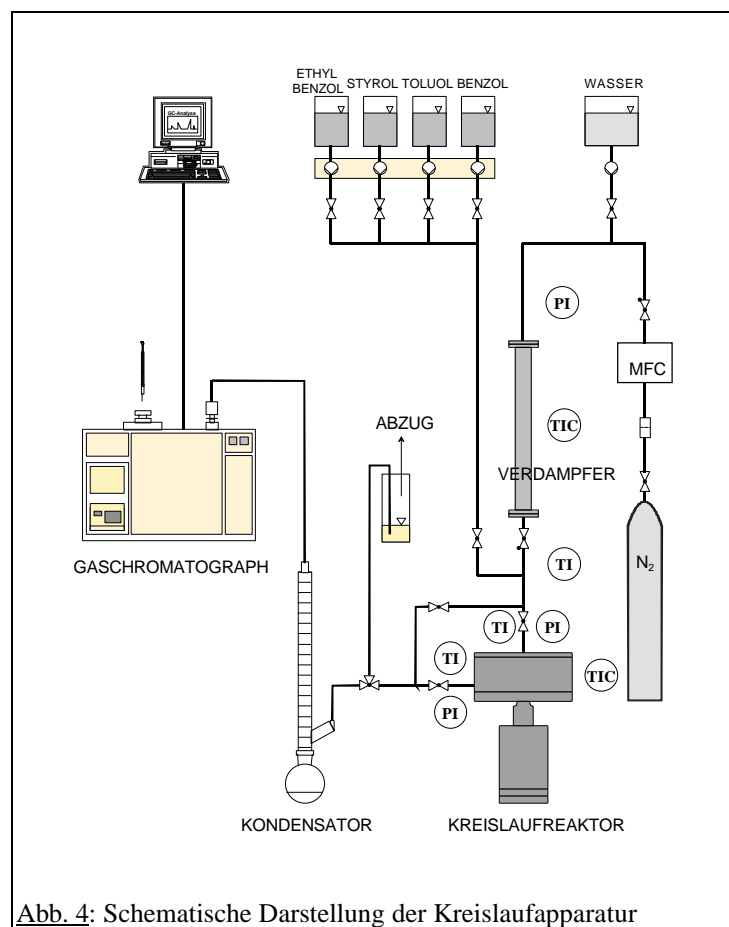
Bedingt durch die Rückführung eines im Verhältnis zum Zulauf großen Kreislaufstromes sind zudem die Konzentrationsunterschiede zwischen Zu- und Ablauf des Reaktors ausreichend groß, so daß der Analysenfehler klein gehalten werden kann.

### 3.1 Versuchsanlage

Die in Abb. 4 schematisch dargestellte Anlage besteht aus folgenden Komponenten:

- Eduktdosierung
- Verdampfer
- Reaktor
- Kondensator
- Gaschromatograph mit Rechnerauswertung

Zur Dosierung der flüssigen organischen Komponenten bzw. von Wasser werden zwei pulsationsarme Schlauchpumpen verwendet. Das Wasser wird im Verdampfer in die Gasphase überführt, überhitzt und im Anschluß mit den organischen Feedkomponenten gemischt, die dabei ebenfalls verdampfen. Nach dem Passieren des Reaktors, der mittels einer Bypassleitung auch umgangen werden kann, kondensieren die bei Raumtemperatur flüssigen Reaktanden in einem Spiralkühler aus, die gasförmigen Produkte werden direkt der gaschromatographischen Analyse zugeführt (automatische Probennahmeventile).



ebenfalls verdampfen. Nach dem Passieren des Reaktors, der mittels einer Bypassleitung auch umgangen werden kann, kondensieren die bei Raumtemperatur flüssigen Reaktanden in einem Spiralkühler aus, die gasförmigen Produkte werden direkt der gaschromatographischen Analyse zugeführt (automatische Probennahmeventile).

Der aus Edelstahl gefertigte Kreislaufreaktor mit innerem Kreislauf (Typ Berty) besitzt ein Gesamtvolumen von etwa 555 cm<sup>3</sup>. Der Antrieb des Laufrades erfolgt nach dem Spaltrohrmotorprinzip, d.h. Rotor und Stator sind durch ein Spaltrohr räumlich voneinander getrennt, wobei der Rotor zusammen mit dem Reaktor gekapselt ist. Durch eine Stickstoffspülung wer-

Abb. 4: Schematische Darstellung der Kreislaufapparatur

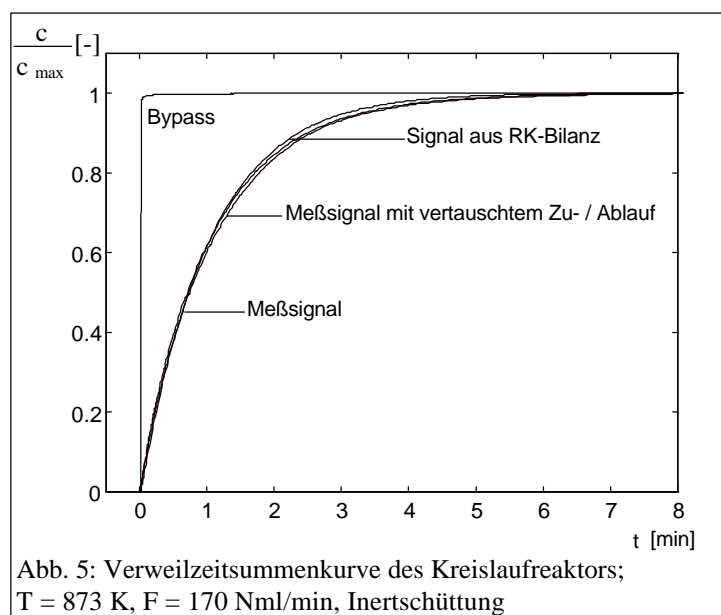
den sowohl unerwünschte Reaktionen als auch das Auskondensieren von Flüssigkeiten im Spaltrrohr verhindert. Das Reaktionsgemisch tritt am Kopf des Reaktors ein und durchströmt unmittelbar die axial angebrachte Katalysatorschüttung. Danach wird das Gas vom Laufrad nach außen beschleunigt (bis zu  $15000 \text{ min}^{-1}$ ) und über Bohrungen wieder nach oben gefördert. Der Austritt des Reaktionsgemisches wird durch eine horizontale Bohrung unterhalb der Katalysatorschüttung ermöglicht. Durch die Zulauf- und Ablaufbohrung erfolgt auch die Temperatur- und Druckmessung oberhalb und unterhalb der Katalysatorschüttung. Dazu sind über jeder der Öffnungen ein Thermoelement sowie eine Edelstahlleitung installiert, die zu einem piezoresistiven Druckaufnehmer führt. Der Reaktor wird über einen regelbaren Heizmantel temperiert.

## 3.2 Fluidynamische Idealitätsprüfung

### 3.2.1 Verweilzeitverhalten

Zur Bilanzierung des Kreislaufreaktors werden üblicherweise die Bilanzgleichungen des ideal durchmischten, kontinuierlich betriebenen Rührkessels (kRK) herangezogen. Dazu muß jedoch sichergestellt sein, daß der Inhalt des Kreislaufreaktors vollständig durchmischt ist, d.h. daß im gesamten Reaktorvolumen die gleichen Konzentrationen und die gleiche Temperatur vorliegen [4, 5]. Die Vermischung im Kreislaufreaktor ist abhängig von der Geometrie des Innenraums und der Höhe des Kreislaufverhältnisses. Für aussagekräftige kinetische Messungen ist es daher zwingend erforderlich, das Verweilzeitverhalten des Kreislaufreaktors genau zu analysieren. Die Messungen hierzu wurden bei verschiedenen Temperaturen, Volumenströmen und Laufraddrehzahlen durchgeführt. Weiterhin wurde zu jeder Einstellung eine Bypassmessung durchgeführt und darüber hinaus die Verweilzeitsummenkurve jeweils zur Kontrolle mit vertauschtem Zu- und Ablauf aufgezeichnet. Zum Vergleich der gemessenen Verweilzeitsummenkurven des Reaktors mit der Verweilzeitsummenkurve des kRK wird letztere jeweils aus dem Verlauf des zugehörigen Bypass-Signales berechnet, um Rohrleitungseffekte auszublenden.

Die Auswertung der gemessenen Verweilzeitsummenkurven ergab, daß der Inhalt des Kreis-



laufreaktors bereits ab einer Drehzahl von  $40 \text{ Hz}$  als ideal durchmischt betrachtet werden kann. Abb. 5 zeigt hierzu die Verweilzeitsummenkurven für einen typischen Betriebspunkt. Neben dem Bypasssignal und der daraus berechneten Verweilzeitsummenkurve des kRK ist in Abb. 5 auch die gemessene Verweilzeitsummenkurve des Kreislaufreaktors sowie das Meßsignal bei vertauschtem Zu- und Ablauf dargestellt. Die drei Kurven weisen eine sehr gute Übereinstimmung auf. Man kann daraus schließen, daß weder Totzonen noch Bypass- oder Kurzschluß-

strömungen im Reaktor auftreten. Die Übereinstimmung des hydrodynamischen Verhaltens der verwendeten Kreislaufapparatur mit dem eines ideal durchmischten, kontinuierlich betriebenen Rührkessels ist demnach gegeben.

### 3.2.2 Kreislaufverhältnis

Die Bestimmung des Kreislaufverhältnisses im Reaktor erfolgt durch Messung des Druckverlustes über der Katalysatorschüttung. Mit Hilfe der Ergun'schen Gleichung wird daraus die Leerrohrgeschwindigkeit des Fluids und somit der Volumenstrom durch die Schüttung berechnet. Abb. 6 zeigt den Druckverlust über der Schüttung und das berechnete Kreislaufverhältnis in Abhängigkeit der Laufradfrequenz.

Wie oben ausgeführt, wäre ohne chemische Reaktionen eine Laufradfrequenz von 40 Hz - und

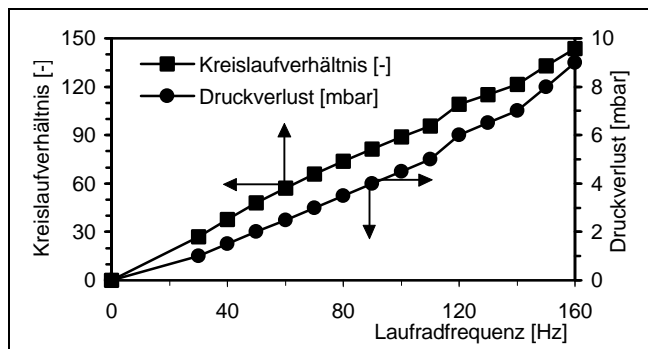


Abb. 6: Kreislaufverhältnis und Druckverlust in Abhängigkeit von der Laufradfrequenz ;  
 $m_{KAT} = 5 \text{ g}$ ,  $WHSV = 2$ ,  $S/O = 2$ ,  $T = 893 \text{ K}$

damit ein Kreislaufverhältnis von etwa 37 - ausreichend, um eine ideale Durchmischung des Reaktionsraums zu gewährleisten. Das Auftreten chemischer Reaktionen im Katalysatorbett erfordert jedoch höhere Kreislaufverhältnisse, will man die dadurch entstehenden Konzentrations- und Temperaturgradienten unter einem vorgegebenen Grenzwert, z.B. der Meßgenauigkeit, halten. Die Berechnung des hierzu erforderlichen Kreislaufver-

hältnisses kann nach der Methode von LUFT und HERBERTZ [6] erfolgen. Wird ein Temperaturgradient von 1 K und ein relativer Konzentrationsfehler von 1 % über der Schüttung zugelassen, so errechnet sich z.B. für einen Umsatzgrad von 85 % das geforderte Mindestkreislaufverhältnis zu:

$$\phi_{\min}^{\Delta C} = 84 \quad \phi_{\min}^{\Delta T} = 30$$

Zur Bestimmung des optimalen Kreislaufverhältnisses ist es erforderlich, eine weitere Fehler-

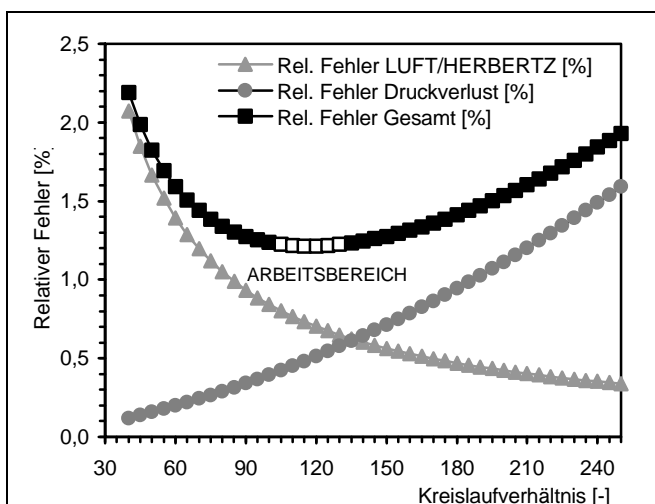


Abb. 7: Verfahren zur Bestimmung des optimalen Kreislaufverhältnisses

quelle zu berücksichtigen. Mit steigendem Volumenstrom durch die Katalysatorschüttung steigt auch der Druckverlust, der ebenfalls zu einer Veränderung der Partialdrücke in der Schüttung und damit zu Konzentrationsgradienten führt. Es ist daher notwendig, den druckverlustbedingten Fehler mit dem Kriterium von LUFT und HERBERTZ zu vergleichen und auf diese Weise das optimale Kreislaufverhältnis zu ermitteln. In Abb. 7 sind die relativen Fehler aufgrund des Druckverlustes sowie der Reaktion in der Schüttung in Abhängigkeit des Kreislauf-

verhältnisses aufgetragen. Die Addition der beiden gegenläufigen Fehler ergibt den Gesamtfehler. Beim Minimum dieses Gesamtfehlers liegt der gesuchte Arbeitsbereich, d.h. das optimale Kreislaufverhältnis.

Gemäß Abb. 7 erstreckt sich der Bereich für das optimale Kreislaufverhältnis von 105 bis 130. Der hier zu erwartende relative Gesamtfehler beträgt etwa 1,2 %. Das Kreislaufverhältnis für die kinetischen Experimente wurde einheitlich auf 130 festgelegt.

### 3.3 Einfluß von Blindreaktionen

Bei heterogen katalysierten Reaktionen können neben der erwünschten Reaktion am Katalysator auch sog. Blindreaktionen auftreten. Darunter sind sowohl homogen in der Gasphase ablaufende als auch wandkatalysierte Reaktionen zu verstehen. Für das vorliegende Reaktionssystem konnte durch Leerreaktorversuche ein erheblicher Einfluß von Blindreaktionen festgestellt werden. Um eine Unterscheidung zwischen Homogenreaktionen und wandkatalysierten

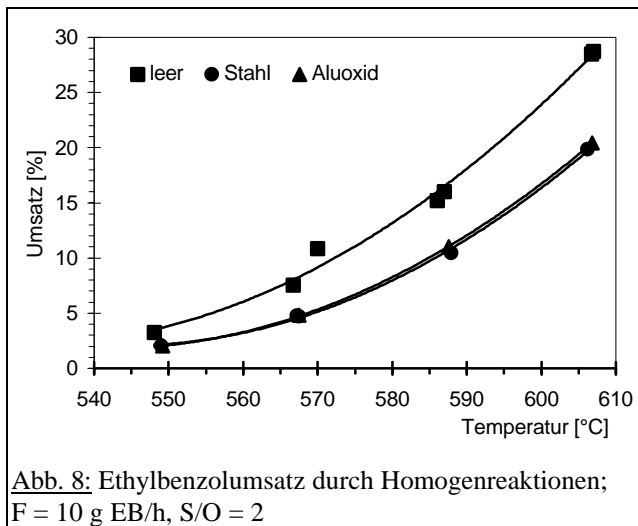


Abb. 8: Ethylbenzolumsatz durch Homogenreaktionen; F = 10 g EB/h, S/O = 2

Reaktionen zu ermöglichen, wurden weitere Experimente mit inertem Schüttungsmaterial ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sowie einer Schüttung aus dem Reaktorwerkstoff (Edelstahl) durchgeführt. In Abb. 8 sind die betreffenden Umsatzgrade in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Die Füllung des Reaktors mit Edelstahl führte zu einer Erhöhung der Wandfläche um ca. 73% bzw. zu einer Verringerung des Leerraumanteils im Reaktor um etwa 3%. Für die Aluminiumoxidschüttung lagen

die Werte bei +58% bzw. -1,6%. In Abb. 8 ist ein deutlicher Umsatzgradrückgang (bis zu 8%) bei Einbringung einer Schüttung in den Reaktor zu erkennen.

Die geringfügige Erniedrigung des Leerraumanteils kann für einen so deutlichen Effekt keinesfalls allein verantwortlich sein. Die festgestellte Umsatzerniedrigung muß daher auf die Erhöhung der Wandfläche zurückgeführt werden, die offenbar (durch vermehrte Wandstöße) zur

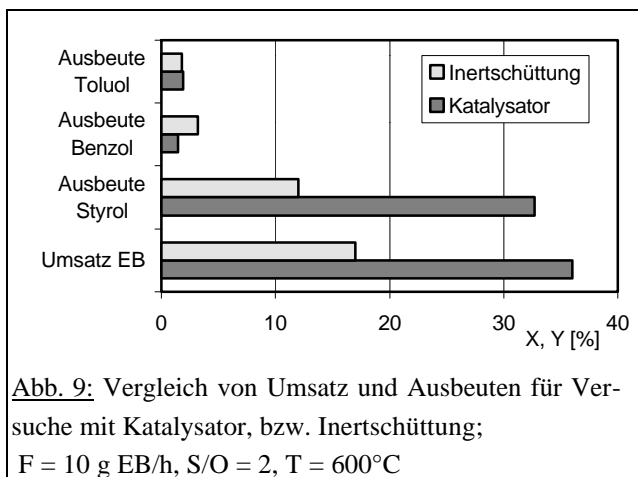


Abb. 9: Vergleich von Umsatz und Ausbeuten für Versuche mit Katalysator, bzw. Inertschüttung; F = 10 g EB/h, S/O = 2, T = 600°C

Unterdrückung der radikalisch ablaufenden Homogenreaktionen beiträgt.

Homogenreaktionen machen sich wegen des höheren Leerraumanteils im Kreislaufreaktor wesentlich stärker bemerkbar als im Festbett-Rohrreaktor, wodurch die Möglichkeit gegeben ist, diese in separaten Experimenten kinetisch zu vermessen. Abb. 9 zeigt einen Vergleich des Ethylbenzolumsatzgrades und der Produktausbeuten eines heterogen katalysierten Versuchs mit den entsprechenden Werten für einen Versuch mit inertem Schüttungsmaterial



( $T = 600^{\circ}\text{C}$ ). Die Werte für den katalysierten Versuch wurden nach einer Laufzeit von 120 h gemessen, d.h. nach Abschluß der Katalysatorformierungsphase.

Neben dem unerwartet hohen Ethylbenzol-Umsatzgrad und der beträchtlichen Styrolausbeute fällt bei dem Versuch mit Inertschüttung vor allem auf, daß die für Benzol und Toluol gemessenen Ausbeuten durchaus auf dem Niveau des heterogen katalysierten Vergleichsversuchs liegen. Im Fall von Benzol wird dieses sogar deutlich übertroffen. Dies deutet darauf hin, daß die Nebenreaktionen zu Benzol und Toluol zumindest zum Teil Homogenreaktionen sind, die in Anwesenheit des Katalysators wegen der Selektivitätslenkung zu Styrol nur indirekt gehemmt werden.

### 3.4 Katalysatordeaktivierung

Obwohl in der Literatur umfangreiche Untersuchungen zum kinetischen Verhalten der Mischoxidkatalysatoren für die Ethylbenzoldehydrierung existieren (vgl. u.a. [2, 7, 8]), in denen auch Desaktivierungseffekte diskutiert werden, gibt es bisher kaum kinetische Modelle, die dieses Verhalten explizit berücksichtigen. Es wird vielmehr in den meisten Fällen davon ausgegangen, daß Desaktivierungseffekte bei den genannten Katalysatoren kaum eine Rolle spielen. Dies ist vor allem auf die Durchführung der zugrunde liegenden kinetischen Messungen zurückzuführen, die meist in Festbettreaktoren erfolgt. Hierbei kann die durch das Katalysatorbett fortschreitende Desaktivierung durch Konzentrationsmessung an Ausgang oft nicht nachgewiesen werden, da Umsatz und Ausbeuten so lange konstant bleiben, bis die „Desaktivierungsfront“ die gesamte Schüttung durchwandert hat.

Die Experimente im Kreislaufreaktor geben - aufgrund des gradientenfreien Betriebs und der daraus resultierenden gleichmäßigen Desaktivierung der gesamten Schüttung - genaueren Aufschluß über das Alterungsverhalten des verwendeten Katalysators. Dies ist in Abb. 10 anhand des Ethylbenzol-Umsatzgrades als Aktivitätsgröße, für verschiedene Temperaturen dargestellt.

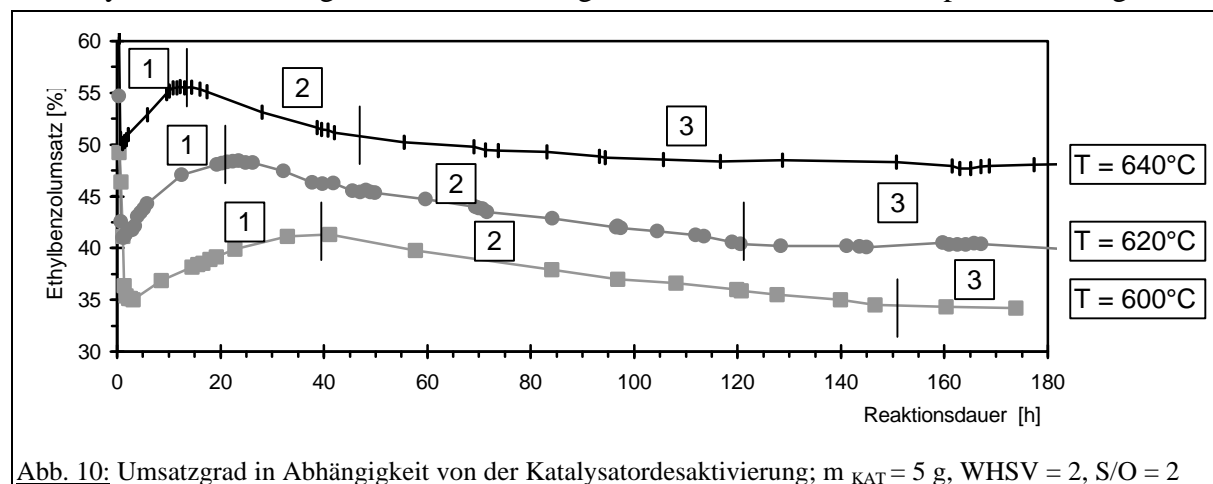


Abb. 10: Umsatzgrad in Abhängigkeit von der Katalysatordeaktivierung;  $m_{\text{KAT}} = 5 \text{ g}$ ,  $\text{WHSV} = 2$ ,  $\text{S/O} = 2$

Für alle vermessenen Temperaturen ist qualitativ der gleiche Aktivitätsverlauf zu beobachten. Es sind prinzipiell drei Phasen festzustellen, die auch in großtechnischen Anlagen, jedoch in wesentlich größeren Zeiträumen (mehrere Monate bis Jahre), zu beobachten sind. Im ersten Schritt erfolgt die Bildung der aktiven Katalysatorphase durch Reaktion des Wasserdampfes mit Kaliumoxid zu einem metastabilen Feststoffgemisch aus  $\text{KFeO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$  [2]. Diese sogenannte Formierung ist an einem steilen Anstieg der Umsatzgradverläufe zu erken-

nen. Nach Erreichen der maximalen Aktivität fallen die Kurven (im Kreislaufreaktor) schnell wieder ab. Der Übergang in die dritte Phase ist durch ein Abflachen der Umsatzprofile zu erkennen. In diesen beiden Phasen erfolgt laut Literaturangabe [2] der Kaliumverlust über die Gasphase, die Umwandlung in ein Zweiphasensystem aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{KOH}$  und außerdem eine allmähliche Verkokung des Katalysators.

Die Kurvenverläufe für die verschiedenen Temperaturen unterscheiden sich - außer durch die Unterschiede im Umsatzgradniveau - lediglich durch die Geschwindigkeit mit der die einzelnen Phasen durchlaufen werden, wobei gilt: je höher die Reaktionsgeschwindigkeit, desto schneller verläuft die Änderung. Dies könnte u.a. darauf hindeuten, daß ein quantitativer Zusammenhang zwischen der Desaktivierung und der insgesamt umgesetzten Stoffmenge besteht.

Für die Styrolausbeute wird ein dem Umsatzgrad entsprechender Verlauf in Abhängigkeit der Reaktionszeit ermittelt (Abb. 11).

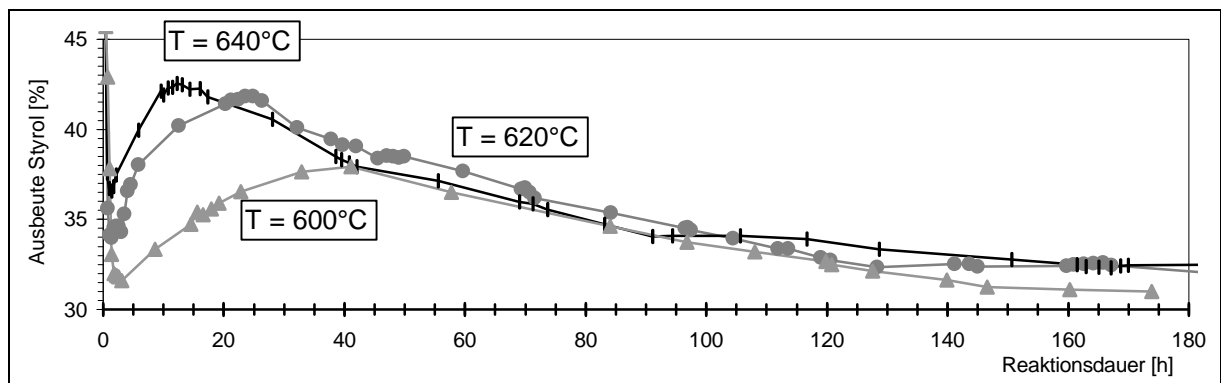


Abb. 11: Styrolausbeute in Abhängigkeit der Katalysator-desaktivierung;  $m_{\text{KAT}} = 5 \text{ g}$ ,  $\text{WHSV} = 2$ ,  $\text{S/O} = 2$

Die gemessene Benzol-ausbeute steigt mit der Reaktionszeit mehr oder weniger linear an. Dieser Effekt ist bei höheren Temperaturen deutlicher ausgeprägt (Abb. 12). Die Toluol-ausbeute hingegen scheint bei allen Temperaturen unabhängig von der Katalysator-desaktivierung zu sein (Abb. 13).

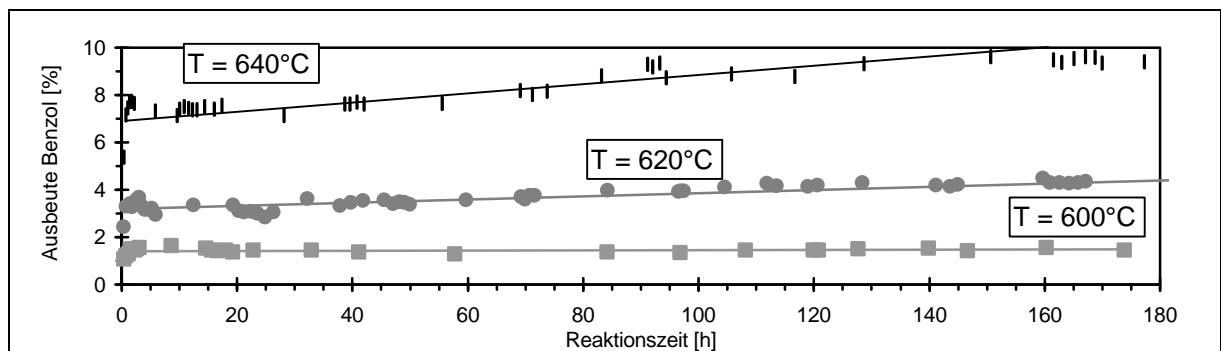
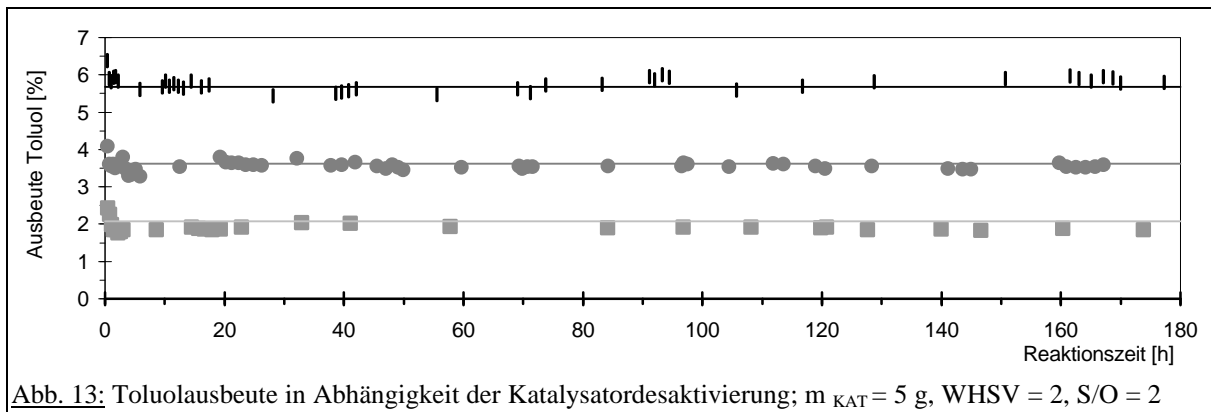


Abb. 12: Benzol-ausbeute in Abhängigkeit der Katalysator-desaktivierung;  $m_{\text{KAT}} = 5 \text{ g}$ ,  $\text{WHSV} = 2$ ,  $\text{S/O} = 2$



### 3.5 Produktspektrum und kinetische Untersuchungen

Neben der Bildung des Hauptproduktes Styrol und den bereits erwähnten Nebenreaktionen zu Benzol und Toluol kommt es bei der katalytischen Dehydrierung von Ethylbenzol zu einer großen Anzahl weiterer Reaktionen, durch die eine Vielzahl von Nebenprodukten entstehen. Neben der Rückstandsbildung (Verkokung) werden in der Literatur vor allem Vergasungsreaktionen zu CO bzw. CO<sub>2</sub> - aus Methan, Ethan und Ethen, die wiederum bei der Dealkylierung von Ethylbenzol bzw. Styrol entstehen - diskutiert. Die genauere Untersuchung der Produktsammensetzung ergab darüber hinaus - vor allem bei höheren Reaktionstemperaturen - ca. 20 weitere aromatische Reaktionsprodukte. Diese Analysen wurden mit einem GC-MS-System durchgeführt. In Abb. 14 ist die quantitative Zusammensetzung des Produktspektrums für einige Versuche wiedergegeben. Dabei wurden die Proben erst nach Ablauf der Katalysatorformierung sowie der ersten Desaktivierungsphase entnommen. Zur besseren Übersicht sind die Produkte in Gruppen nach Anzahl der vorhandenen Benzolringe zusammengefasst.

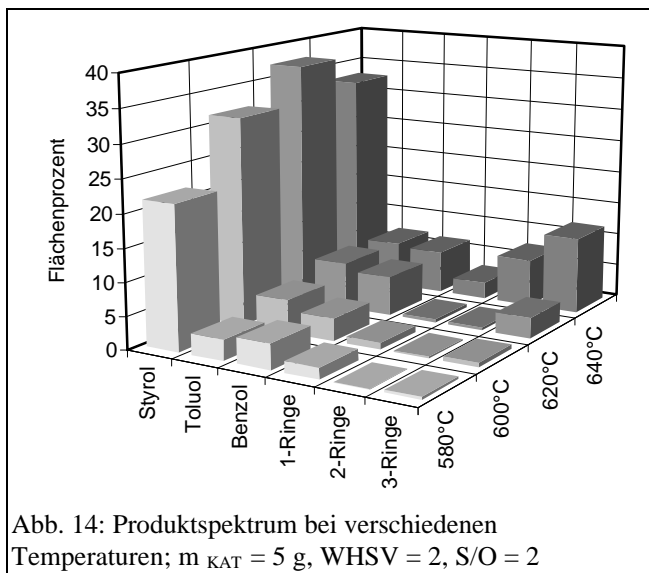
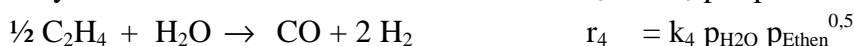
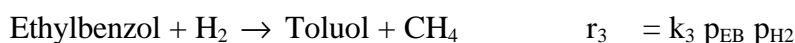
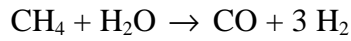


Abb. 14: Produktspektrum bei verschiedenen Temperaturen;  $m_{\text{KAT}} = 5 \text{ g}$ ,  $\text{WHSV} = 2$ ,  $\text{S/O} = 2$

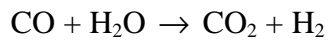
Die Ergebnisse unterstreichen, daß höher-siedende Aromaten (v.a. 3-Ring-Systeme wie Anthracen und Phenanthren) zumindest bei Temperaturen über 600°C im Rahmen der kinetischen Modellierung berücksichtigt werden sollten, insbesondere weil diese Stoffe zum Teil Koks vorläufer darstellen und somit auch die Katalysatordeaktivierung beeinflussen. Auffallend ist weiterhin die Stagnation bzw. der Rückgang der Styrol-, Benzol-, und Toluolbildung zugunsten der Höhersieder bei Überschreiten von 620°C.

Zur Beschreibung des gesamten Reaktionssystems wurden in der Literatur bisher in der Regel nur sechs Reaktionen mit folgenden Geschwindigkeitsansätzen herangezogen [9-12]:





$$r_5 = k_5 p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{Methan}}$$



$$r_6 = k_6 (P/T^3) p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}}$$

Die Kinetik der reversiblen Hauptreaktion wird dabei durch Hougen-Watson-Geschwindigkeitsansätze beschrieben. Diese Ansätze unterscheiden sich bei den verschiedenen Autoren lediglich durch den Adsorptionsterm. Die Geschwindigkeiten der übrigen irreversiblen Reaktionen werden über einfache Potenzansätze ausgedrückt. Einige dieser Ansätze konnten durch die Versuchsergebnisse aus dem Kreislaufreaktor bisher nicht verifiziert werden. So wird z.B. die Toluolbildung in der Literatur als von der Wasserstoff- und Ethylbenzolkonzentration abhängige Reaktion 2. Ordnung postuliert. Da sowohl die Wasserstoff- als auch die Ethylbenzolkonzentration starken zeitlichen Änderungen unterworfen sind, kann die zeitlich konstante Toluolausbeute mit dem Literaturansatz so nicht beschrieben werden.

Die Ausbeuteverläufe für Benzol dagegen bestätigen qualitativ die Bildung aus Ethylbenzol nach dem publizierten Reaktionsgeschwindigkeitsansatz 1. Ordnung ( $r_{\text{Ben}} = k p_{\text{EB}}$ ). Die Konzentrationszunahme von Ethylbenzol - durch verminderte Umsetzung zu Styrol aufgrund der Katalysatordeaktivierung - geht mit Zunahme der Benzol- und Toluol- Ausbeute einher. Die Darstellung von Benzol durch Abspaltung der Vinylgruppe aus Styrol scheint also zumindest bei den hier eingestellten Versuchsbedingungen von untergeordneter Bedeutung zu sein. Messungen unter Variation der Verweilzeit zeigen allerdings, daß sowohl für die Benzol- als auch für die Toluolbildung bei höheren Verweilzeiten die Entstehung aus Styrol signifikante Größenordnungen annehmen kann. Dies zeigt Abb. 15. Der Umsatzgrad fällt erwartungsgemäß mit abnehmender

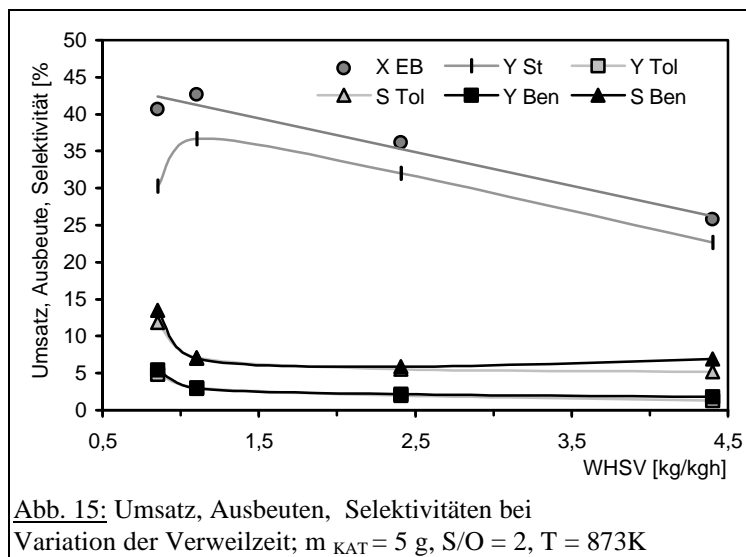


Abb. 15: Umsatz, Ausbeuten, Selektivitäten bei Variation der Verweilzeit;  $m_{\text{KAT}} = 5 \text{ g}$ ,  $S/O = 2$ ,  $T = 873\text{K}$

Verweilzeit, d.h. größerer WHSV.

Dies geht mit einem entsprechenden Rückgang der Ausbeute an Styrol einher, wobei die Ausbeuten von Benzol und Toluol auf einem konstanten Niveau bleiben und deren Selektivitäten aufgrund des sinkenden Umsatzgrades geringfügig steigen.

Bei sehr langen Verweilzeiten läßt sich jedoch ein anderer Effekt feststellen. Die Ausbeute an Styrol sinkt zugunsten der Nebenprodukte Benzol und Toluol.

Der deutliche Anstieg der Nebenprodukte bei längeren Verweilzeiten deutet auf eine (evtl. auch homogene) Folgereaktion des entstandenen Styrols hin. Dies bestätigt der gleichzeitig beobachtete Abfall der Styrolkonzentration, der nicht ausschließlich durch den geringfügigen Umsatzrückgang (Rückreaktion zu Ethylbenzol) verursacht werden kann. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die bisher bekannten kinetischen Modelle erweitert werden müssen. So sollte die Entstehung bisher nicht berücksichtigter höhersiedender Aromaten (Koksprecursor), wie z.B. Naphtalin, Biphenyle, Stilben, Anthracen, Phenanthren, etc., zumindest in gelumpfter Form in die Modellierung einbezogen werden. Gleiches gilt für die

ablaufenden Homogenreaktionen. Darüber hinaus müssen die Bildungsreaktionen der bekannten Nebenprodukte (Benzol, Toluol) überprüft werden (Bildung aus Ethylbenzol oder Styrol).

#### **4. Zusammenfassung und Ausblick**

Im bisherigen Verlauf des Projekts C3.2 - zu dem die Arbeiten im Frühjahr 1995 aufgenommen wurden - erfolgten eingehende Untersuchungen zur Makrokinetik der Ethylbenzoldehydrierung unter industriellen Bedingungen. Eine Meßapparatur mit Kreislaufreaktor wurde konzipiert, errichtet und in fluiddynamischen Voruntersuchungen auf ihre Eignung überprüft. In dieser Apparatur wurde der Einfluß von Homogenreaktionen und das Desaktivierungsverhalten des Katalysators untersucht sowie kinetische Messungen durchgeführt. Die Auswertung der Meßdaten und die kinetische Modellierung ist derzeit noch in vollem Gange. Hierzu sind, im Rahmen der verbleibenden Laufzeit des Projektes, eine Reihe weiterer Experimente erforderlich (u.a. mit Produkt-Zudosierung), um ein ausreichend abgesichertes kinetisches Modell als verlässliche Grundlage für detaillierte Simulationsrechnungen zu entwickeln.

Parallel zu den Arbeiten im Teilprojekt C3.2 wurde am Lehrstuhl TC I mit der Entwicklung eines alternativen Reaktorkonzeptes für die heterogen katalysierte Ethylbenzoldehydrierung unter Verwendung von Pd-Compositemembranen begonnen. In diesem Zusammenhang wurden zwei Diplomarbeiten sowie eine Studienarbeit durchgeführt (Simulationsstudien sowie erste experimentelle Arbeiten) [13, 14, 16]. Zwei weitere Diplomarbeiten auf diesem Gebiet wurden vor kurzem begonnen. Diese Problemstellung soll im Rahmen eines Fortsetzungsantrages (FORKAT II) verstärkt untersucht werden.

#### **Literatur**

- [1] Dewitt & Co. Inc., Int. Styrol Seminar, Süd-Chemie Gruppe, München 1996
- [2] M. Muhler, R. Schlögl, G. Ertl, *J. Catal.*, **138** (1992)
- [3] T. Hirano, *Appl. Catal.*, **26** (1986)
- [4] A. Wildermann, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1994
- [5] K. Georgakopoulos, R. Broucek, *Chem. Ing. Sci.*, **42** (1987), 11
- [6] G. Luft, H.-A. Herbertz, *Chem.-Ing.-Tech.* **41** (1969)
- [7] J. U. Choi, Dissertation, Universität Stuttgart, 1991
- [8] Y. S. Bhat, *Ind. Chem. Eng.*, **30** (1988), 3
- [9] B. K. Abdalla et al., *Appl. Catal.*, **113** (1993)
- [10] J.G.P. Sheel, C.M. Crowe, *Can. J. Chem. Eng.*, **47** (1969)
- [11] S. Carra, L. Forni, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **4** (1965), 28
- [12] N.N. Lebedev et al., *Kinet. Katal.*, **18** (1978)
- [13] R. Bauernschmitt, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1996
- [14] C. Herrmann, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1996
- [15] S. Sperner, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1996
- [16] M. Maier, Studienarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1997
- [17] Bayerischer Forschungsverbund Katalyse, Projekt C3.2, 1. Status-Bericht, 1995