



Beeinflussung der Produktselektivität homogen und heterogen katalysierter Reaktionen

Habilitationsschrift

von Prof. Dr.-Ing. Christof Hamel
geboren am 27. Januar 1978 in Schönebeck

zur Verleihung des akademischen Grades

Doktor Ing. habilitus

(Dr. Ing. habil.)

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Habitationskommission:

Prof. Dr. rer. nat. habil. Helmut Weiß	(Vorsitz)
Prof. Dr.-Ing. habil. Andreas Seidel-Morgenstern	(Gutachter)
Prof. Dr. rer. nat. habil. Jürgen Caro	(Gutachter)
Prof. Dr. rer. nat. habil. Reinhard Schomäcker	(Gutachter)
Prof. Dr. rer. nat. Franziska Scheffler	(Mitglied)
Prof. Dr.-Ing. habil. Kai Sundmacher	(Mitglied)

eingereicht am 7. Juli 2015

Habitationskolloquium am 13. November 2015

Schriftliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Informationen sind als solche kenntlich gemacht.

Insbesondere habe ich nicht die Hilfe einer kommerziellen Habilitationsberatung in Anspruch genommen.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form als Habilitationsschrift eingereicht. Teil A ist als Ganzes auch noch nicht veröffentlicht.

Magdeburg, 07.07.2015

Prof. Dr.-Ing. Christof Hamel

Dankworte

Die in der vorliegenden Habilitationsschrift einfließenden, ausgewählten Ergebnisse resultieren aus meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme und als wissenschaftlicher Oberassistent und Leiter der Arbeitsgruppe Reaktionstechnik an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg.

Ich möchte mich daher bei allen Personen aus beiden Umfeldern bedanken, die mich während dieser Zeit unterstützt und zum Gelingen der Arbeiten maßgeblich beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt an erster Stelle Herrn Prof. Dr. Andreas Seidel-Morgenstern für seine großzügige Unterstützung, die eingeräumten Freiheiten, Rat und das ständige Interesse an den vielfältigen Themenstellungen. Herrn Prof. Dr. Helmut Weiß danke ich für die Übernahme des Vorsitzes des Habilitationsverfahrens.

Herrn Prof. Dr. Jürgen Caro und Prof. Dr. Reinhard Schomäcker danke ich ganz herzlich für die Übernahme des Korreferates und für die hervorragende Zusammenarbeit im BMBF-Projekt NMT03C0343K und im Transregio SFB 63. In diesem Zusammenhang möchte ich mich ausdrücklich auch bei allen Mitgliedern dieser Projekte für die gute, gemeinsame Arbeit und insbesondere für die unbürokratische Bereitstellung von Daten bzw. Parameter bedanken.

Ich danke den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Physikalisch-Chemische Grundlagen der Prozesstechnik und den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Chemische Verfahrenstechnik für die Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre der letzten Jahre. Danken möchte hierbei insbesondere Prof. Martin Elsner, Dr. Frank Klose, Dr. Milind Joshi, Dr. Tanya Wolff, Dr. Ákos Tóta, Henning Haida, Luise Borchert und Jutta Wilke, auch für die schöne gemeinsame Zeit. Ferner gilt mein Dank Marion Hesse, Sophia Pistorius, Stephanie Bauer und Nancy Ziebel für die schnelle unkomplizierte Hilfe in komplizierten organisatorischen Angelegenheiten.

Der wichtigste Dank gilt natürlich den/„meinen“ Doktoranden der Arbeitsgruppe Reaktionstechnik, die ich „mit betreuen durfte“ und ohne die die vielen Beispiele aus der homo- und heterogenen Katalyse nicht zu Stande gekommen wären. Hierbei sollen explizit hervorgehoben werden Dr. Volker Zahn, Tino Lehmann, Dr. Alvarado Perea, Dr. Daniel Stoltenberg, Jens Markert, Thomas Munkelt, Kaidi Gao, Gregor Kiedorf, Andreas Jörke, Matthias Felischak und Martin Gerlach sowie die über 90 Studenten deren Bachelor- Master- und Diplomarbeit ich mit betreuen bzw. begutachten durfte.

Auch den technischen Angestellten aus der Mechanik- bzw. Elektrowerkstatt des Max-Planck-Instituts sowie der Otto-von-Guericke-Universität gilt ein großer Dank für ihre ständige Hilfsbereitschaft beim Aufbau und Weiterentwicklung der Versuchsanlagen.

Ein ganz besonderer Dank an dieser Stelle gilt natürlich Frau Anett Raasch, Herrn Gregor Kiedorf und Herrn Prof. Martin Elsner für ihre kritische Durchsicht, konstruktiven Vorschläge und tatkräftige Mithilfe insbesondere in der Endphase dieser Arbeit.

Der größte Dank gebührt jedoch meiner Familie und insbesondere meiner Frau Lysann und meinen Kindern Alessa und Pascal, die unter meiner physischen und psychischen Abwesenheit in den letzten Jahren zu leiden hatten und nun wieder auf tatkräftige Unterstützung hoffen dürfen.

Abstract

Trotz intensiver Forschung in der Verfahrens- und Prozesstechnik, Stoffumwandlungsprozesse in chemischen Reaktoren stetig zu verbessern, existieren eine Reihe noch nicht vollständig gelöster Probleme. Die Reaktionsgeschwindigkeiten chemischer Reaktionen, die zu den gewünschten Produkten führen sollen, sind oft zu gering, um einen wirtschaftlichen Prozess zu entwickeln. Der Umsatz ist bei der Durchführung von vielen chemischen Reaktionen thermodynamisch limitiert und in komplexen Reaktionsnetzwerken sind die Selektivität und damit die Ausbeute an gewünschten Produkten begrenzt.

In dieser Habilitationsschrift wird deshalb ein Beitrag zur Verbesserung der Selektivität der Bildung von gewünschten Produkten in komplexen Reaktionsnetzwerken durch die modell- und experimentellbasierte Untersuchung instruktiver Fallbeispiele geleistet. Es werden Lösungsvorschläge für Selektivitäts- bzw. Ausbeuteprobleme bei Vorliegen komplexer Netzwerke aus mehreren katalysierten Parallel- und Folgereaktionen durch Analyse der Reaktionskinetik abgeleitet. Systematisch werden dabei die drei aufeinander aufbauenden Ebenen



betrachtet. Die "Prozessebene" wird dabei vereinfachend auf den Reaktor und eine nachgeschaltete Trenneinheit mit Rückführung beschränkt, um ein besseres Verständnis für Rückführungsstrategien herbeizuführen.

Die vorliegende Arbeit ist durch einen kumulativen Charakter gekennzeichnet. Im **Teil A** werden **Hauptergebnisse** sowohl publizierter als auch noch unveröffentlichter bzw. laufender Arbeiten zusammenfassend dargestellt und diskutiert. Der **Teil B** der Arbeit enthält **Kopien ausgewählter bereits veröffentlichter Artikel** und **Buchkapitel** des Autors, denen weitere Detailergebnisse entnommen werden können.

Im **Teil A Kapitel 1** werden essentielle **Grundlagen** einer reaktionstechnischen Analyse gelegt. Insbesondere wird in die Problematik begrenzter Selektivitäten und der Möglichkeit der Selektivitätslenkung eingeführt. Es werden formalisierte Reaktionsnetzwerke und Pseudospezies betrachtet, um entscheidende Zusammenhänge zwischen Katalysator, Kinetik und zeitlichen bzw. lokalen Konzentrations- und Temperaturprofilen auf Reaktor- und Prozessebene zu beschreiben und zu verallgemeinern. Der Reaktionskinetik kommt bei der Steuerung lokaler Reaktionsgeschwindigkeiten eine Schlüsselrolle zu. Es werden mechanistische, kinetische Modelle abgeleitet und mittels moderner dynamischer Versuchsplanung parametrisiert bzw. reduziert. Damit wird die Basis für eine konsequente mathematische Modellierung der betrachteten Systeme geschaffen.

Die entwickelten Methoden und Strategien werden im **Kapitel 2** auf anwendungsrelevante Beispiele aus der **homogenen Katalyse in Form der Hydroformylierung** und in **Kapitel 3** auf Beispiele aus der **heterogenen Katalyse in Form von Selektivoxidationen** übertragen und bewertet. Aus den Ergebnissen resultiert eine systematische Betrachtung der Ebenen: Katalysator, Reaktor und Prozess mit Recyclingstrategien für Beispiele von Gas-Flüssig- bzw. Gas-Feststoff-Reaktionen. Abschließend wird eine detaillierte **Zusammenfassung** aller Ergebnisse gegeben.

Inhaltsverzeichnis

Teil A: Steuerung der Selektivität von Reaktionsprozessen auf Katalysator-, Reaktor- und Prozessebene

1 Grundlagen zur Selektivität homogen u. heterogen katalysierten Reaktionen	1
1.1 Problemstellungen in der Chemischen Verfahrenstechnik	1
1.2 Illustration des Selektivitäts-/Ausbeuteproblems	4
1.2.1 Zielstellung und Ausgangshypothese	5
1.3 Grundlegende Begriffe, Definitionen, Einflussfaktoren und Zusammenhänge zur Selektivitätsproblematik	8
1.3.1 Definition und Bedeutung wichtiger Bewertungsgrößen	10
1.4 <u>Katalysatorebene</u> - Selektivität in der homogenen und heterogenen Katalyse	16
1.4.1 Homogene und heterogene Katalyse im Vergleich	16
1.4.2 Selektivitätssteuerung in der homogenen und heterogenen Katalyse	18
1.5 <u>Reaktorebene</u> - Selektivität in Parallel- und Folgereaktionen	19
1.5.1 Instruktives schematisches Reaktionsnetzwerk und Modellkinetik	20
1.5.2 Selektivität in Parallelreaktionen	21
1.5.3 Selektivität in Folgereaktionen	27
1.5.4 Simultane Parallel-/Folgereaktionen	29
1.6 <u>Prozessebene</u> - Beeinflussung der Selektivität durch Recyclingstrategien	34
1.7 Selektivität und Stofftransporteinflüsse	39
1.7.1 Einfluss des extrapartikulären Stofftransports	40
1.7.2 Einfluss des intrapartikulären Stofftransports	43
Literatur Kapitel 1	47
2 Homogen katalysierte Reaktionen	51
2.1 Temperaturgesteuerte Mehrphasensysteme - Homogene Katalyse	52
2.1.1 Thermomorphe Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme (TMS)	53
2.1.2 Mizellare Lösungsmittelsysteme (MLS)	55
2.2 Hydroformylierung	55
2.2.1 Lösungsansätze zur homogen katalysierten Hydroformylierung	57
2.3 <u>Katalysatorebene</u> - Beeinflussung der Selektivität in der Hydroformylierung	57
2.3.1 Aktivität und Selektivität von Katalysator-Liganden-Komplexen	58
2.4 Netzwerk, Kinetik und kinetische Modelle für die Hydroformylierung von 1-Dodecen	64
2.4.1 Werkzeug zur Versuchsplanung und Modellreduktion	64
2.4.2 Identifikation des Reaktionsnetzwerks	68

2.4.3 Mechanismus der Hydroformylierung und erweiterter katalytischer Zyklus	74
2.4.4 Mechanistische kinetische Modelle für die Hydroformylierung von 1-Dodecen	78
2.4.5 Selektive Modellreduktion für die Hydroformylierung von 1-Dodecen	82
2.4.6 Validierung der Kinetik der Hydroformylierung von 1-Dodecen im CSTR	92
2.4.7 Vergleich und Prüfung der Übertragbarkeit der Kinetik der Hydroformylierung von 1-Dodecen vom TMS auf das MLS-System	94
2.5 <u>Reaktorebene</u> - Beeinflussung der Selektivität mittels optimaler Trajektorie	98
2.5.1 Fallstudien zum Einfluss der Temperatur und des CO-Partialdrucks auf die Tridecanalselektivität	98
2.5.2 Optimale Trajektorie zur Maximierung der Tridecanalselektivität	101
2.6 <u>Prozessebene</u> - Beeinflussung der Selektivität durch Recyclingstrategien	103
Literatur Kapitel 2	106
3 Heterogen katalysierte Reaktionen	111
3.1 <u>Katalysatorebene</u> - Beeinflussung der Selektivität in Selektivoxidationen	113
3.1.1 Direktsynthese von Ethen zu Propen (ETP)	114
3.1.2 Oxidative Dehydrierung von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen	117
3.2 <u>Reaktorebene</u> - Beeinflussung der Selektivität mittels Dosierung	124
3.2.1 Konzept der verteilten Reaktandendosierung - Membranreaktoren	124
3.2.2 Kompatibilität von Reaktion und transmembranem Stofftransport	126
3.2.3 Einstufige Distributoren zur selektiven Herstellung von Alkenen	134
3.2.4 Mehrstufige Distributoren zur selektiven Herstellung von Alkenen	143
3.2.5 Kopplung von oxidativer und thermischer Propandehydrierung in einem Apparat - zyklischer Reaktorbetrieb	151
3.3 <u>Prozessebene</u> - Beeinflussung der Selektivität durch Recyclingstrategien	156
3.3.1 Multikomponentendosierung mit Rückführungsstrategie am Beispiel der oxidativen Dehydrierung von Propan	156
3.3.2 Potential und Übertragbarkeit der Multikomponentendosierung mit Rückführungsstrategie auf die Selektivoxidation von Propan und n-Butan	160
Literatur Kapitel 3	167
Zusammenfassung	175
Literatur Zusammenfassung	185
Symbolverzeichnis	187

Teil B: Kopien ausgewählter veröffentlichter Artikel und Buchkapitel

Kapitel 1 - Grundlegende Betrachtungen

Hamel, C., S. Thomas, K. Schädlich, A. Seidel-Morgenstern: Theoretical analysis of reactant dosing concepts to perform parallel-series reactions, *Chemical Engineering Science*, 58, 4483-4492, 2003

Tóta, Á., C. Hamel, S. Thomas, M. Joshi, F. Klose, A. Seidel-Morgenstern: Theoretical and Experimental Investigation of Concentration and Contact Time Effects in Membrane Reactors, *Chemical Engineering Research and Design*, 82, 236-244, 2004

Hamel, C., M. Bron, P. Claus, A. Seidel-Morgenstern: Experimental and model based study of the hydrogenation of acrolein to allyl alcohol in fixed-bed and membrane reactors, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 3, Seq. No.: A10, 2005

Thomas, S., C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern: Basic Problems of Chemical Reaction Engineering and Potential of Membrane Reactors, Chapter 1 in *Seidel-Morgenstern, A.: Membrane Reactors: Distributing reactants to Improve Selectivity and Yield*, Wiley-VCH, ISBN-13: 978-3527320394, 1-28, 2010

Klose, F., C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern: Comparison of different membrane reactors, Chapter 9 in *Seidel-Morgenstern, A.: Membrane Reactors: Distributing reactants to Improve Selectivity and Yield*, Wiley-VCH, ISBN-13: 978-3527320394, 263-268, 2010

Kapitel 2 - Homogen katalysierte Reaktionen

Hoang Minh, D., G. Wozny, J. Markert, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern, H. Arellano-Garcia, Y. Brunsch, A. Behr: Model-Based Optimal Design of Experiments for Determining Reaction Network Structures *Computer Aided Chemical Engineering*, Volume 31, Elsevier, 705-709, 2012

Markert, J., Y. Brunsch, T. Munkelt, G. Kiedorf, A. Behr, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern: Analysis of the reaction network for the Rh-catalyzed hydroformylation of 1-dodecene in a thermomorphic multicomponent solvent system, *Applied Catalysis A*, 462-463, 287-295, 2013

Kiedorf, G., D. Hoang Minh, J. Markert, A. Müller, A. Jörke, H. Arellano-Garcia, A. Seidel-Morgenstern, C. Hamel: Kinetic description of the hydroformylation of 1-dodecene in a thermomorphic solvent system by using rhodium-biphephos-catalyst, 115, 31-48, 2014

Hentschel, B., G. Kiedorf, M. Gerlach, J. Markert, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern, H. Freund, K. Sundmacher: Model-based identification and experimental validation of the optimal reaction route of the hydroformylation of 1-dodecene, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, 1755-1765, 2015

Jörke, A., A. Seidel-Morgenstern, C. Hamel: Isomerization of 1-decene: Estimation of thermodynamic properties, equilibrium composition calculation and experimental validation using a Rh-BIPHEPHOS catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 260, 513-523, 2015

Jörke, A., S. Triemer, A. Seidel-Morgenstern, C. Hamel: Kinetic Investigation Exploiting Local Parameter Subset Selection: Isomerization of 1-Decene using a Rh-Biphephos Catalyst, *Chemie Ingenieur Technik*, 87, 6, 713-725, 2015

Kapitel 3 - Heterogene katalysierte Reaktionen

Klose, F., M. Joshi, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern: Selective oxidation of ethane over a $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst: investigation of the reaction network. *Applied Catalysis A* 260, 1, 101-110, 2004

Hamel, C., A. Seidel-Morgenstern, T. Schiestel, S. Werth, H. Wang, C. Tablet, J. Caro: Experimental and modeling study of the O_2 -enrichment by perovskite fibers. *AIChE Journal* 52, 9, 3118-3125, 2006

Hamel, C., Á. Tóta, 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, 7, 753-764, 2008

Hamel, C., Á. Tóta, F. Klose, E. Tsotsas, A. Seidel-Morgenstern: Packed-Bed Membrane Reactors, Chapter 5 in Seidel-Morgenstern, A.: *Membrane Reactors: Distributing reactants to Improve Selectivity and Yield*, Wiley-VCH, ISBN-13: 978-3527320394, 133-167, 2010

Hamel, C., T. Wolff, A. Seidel-Morgenstern: Compatibility of Transport and Reaction in Membrane Reactors Used for the Oxidative Dehydrogenation of Short-Chain Hydrocarbons, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 9, Seq. No.: A12, 2011

Hamel, C., T. Wolff, S. Pushpavanam, A. Seidel-Morgenstern: Multi-component Dosing in Membrane Reactors Including Recycling – Concept and Demonstration for the Oxidative Dehydrogenation of Propane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 12895–12903, 2011

Alvarado Perea, L., T. Wolff, P. Veit, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern: Alumino-mesostructured Ni catalysts for the direct conversion of ethene to propene, *Journal of Catalysis* 305, 154–168, 2013

Teil A: Zusammenfassende Darstellung der Arbeiten

1 Grundlagen zur Selektivität in katalysierten Reaktionen

Gegenwärtig sind durch die Chemische Industrie mehr als 30.000 Spezialchemikalien verfügbar, die aus ca. 300 chemischen Zwischenprodukten industriell hergestellt werden (Moulijn, Makkee et al. 2001). Die Mehrzahl dieser Zwischenprodukte wird dabei lediglich auf der Basis von ca. 20 einfach aufgebauten Grundchemikalien wie Ethen, Propen, Butan, Ammoniak, Methanol, Schwefelsäure und Chlor synthetisiert. Zur effizienten Durchführung der Produktsynthesen, charakterisiert durch ein breites Spektrum an Reaktionen, wurden zahlreiche, jeweils spezifische Reaktortypen entwickelt und hinsichtlich ihrer Betriebsbedingungen optimiert, die in unterschiedlichen Bereichen der chemischen Industrie eingesetzt werden. Die Auslegung eines effizienten und nachhaltigen Syntheseprozesses ist dabei eine Schlüsseldisziplin der Chemischen Verfahrenstechnik. Darstellungen des technologischen Fortschritts sowie bedeutende Reaktorkonzepte sind der einschlägigen Literatur zu entnehmen, u.a. (Froment and Bischoff 1990; Levenspiel 1999; Baerns, Behr et al. 2013; Behr 2008; Behr, Agar et al. 2010; Fogler 2010; Salmi, Mikkola et al. 2010).

1.1 Problemstellungen in der Chemischen Verfahrenstechnik

Zur Auswahl, Auslegung und Optimierung eines Apparates bzw. Prozesses ist eine primäre Analyse des Reaktionssystems in Form einer Quantifizierung der Reaktionsgeschwindigkeiten notwendig. Damit können Aussagen im Hinblick auf das gewünschte Produkt, aber auch zu Nebenprodukten, die ggf. aufwendig abgetrennt werden müssen, getroffen werden. Bereits in der ersten Entwicklungsphase müssen die spezifischen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Edukte und Produkte in einem breiten Temperatur-, Konzentrations- und Verweilzeitbereich betrachtet werden, um u.a. Synergien durch Integration von Reaktion und Trennung in einem Apparat zu gewährleisten (Agar and Ruppel 1988, Sundmacher, Kienle et al. 2005). Letzteres ist nur durch Superposition der Betriebsfenster von Reaktion, Trennung und Materialbeständigkeit gegeben. Das Spektrum entwickelter Reaktionsapparate und Betriebsweisen ist systemspezifisch und damit auch unübersichtlich breit.

Reaktionen und Reaktoren werden oft hinsichtlich der vorliegenden Phasen klassifiziert (Levenspiel 1999; Baerns, Behr et al. 2006). Liegen Edukte, Produkte und der ggf. benötigte Katalysator nur in einer einzigen Phase vor, so spricht man von einem homogenen Reaktionssystem. Hingegen sind heterogene Systeme dadurch gekennzeichnet, dass verschiedene Phasen vorliegen, z.B. zwei Gase reagieren an einem festen Katalysator. Damit kommt dem Stofftransport über die Phasengrenzflächen und in den Phasen selbst eine entscheidende Rolle zu, um lokale Temperatur- und Konzentrationsgradienten zu vermeiden. Vor diesem Hintergrund sollen in dieser Habilitationsschrift Prozesse in homogenen (Kapitel 2) und heterogenen Mehrphasensystemen (Kapitel 3) an Fallbeispielen genauer untersucht und bewertet werden. Hierzu werden instruktive Fallbeispiele systematisch betrachtet und diskutiert.

Eine weitere Klassifizierung chemischer Prozesse kann hinsichtlich der Betriebsweise vorgenommen werden. Man differenziert im Wesentlichen zwischen dem diskontinuierlichen (Batch) und kontinuierlichen Betrieb. Dazwischen ist der sogenannte Semi-Batch-Betrieb einzuordnen. Dieser wird oft zur Durchführung stark exothermer Reaktionen, die mit einer erheblichen Wärmetönung verbunden sind, eingesetzt. Dabei werden ein oder mehrere Reaktanden zeitlich nachdosiert. Dieser Betrieb bildet einen wichtigen Gegenstand der hier diskutierten Arbeiten, da geeignete Dosier- oder Temperaturprofile sowohl temporär in Rührkesseln als auch lokal in Rohrreaktoren eingestellt und zur Steuerung der lokalen Konzentrations- und Temperaturprofile effizient genutzt werden können. (Agar and Ruppel 1988; Levenspiel 1999).

Trotz großer Bemühungen in der Chemischen Verfahrenstechnik, die Leistung von Reaktoren stetig zu verbessern, existieren **4 noch nicht ausreichend gelöste Probleme:**

Problem 1:

Die **Reaktionsgeschwindigkeiten chemischer Reaktionen**, die zu den gewünschten Produkten führen, sind für einen wirtschaftlichen Prozess **oft zu gering**.

Problem 2:

Die **Energieeffizienz** von endothermen/exothermen Reaktionen ist industriell nicht relevant.

Problem 3:

Der **Umsatz** ist in vielen chemischen Reaktionen **thermodynamisch limitiert**, d.h. Produkte reagieren zu den Ausgangsstoffen zurück (**reversible Reaktionen**).

Problem 4:

In **komplexen Reaktionsnetzwerken** ist die **Selektivität** und damit die **Ausbeute** gewünschter Produkte **stark limitiert**.

Vor diesem Hintergrund wurden in den letzten Jahrzehnten eine große Anzahl von vielversprechenden neuen Ansätzen und innovativen Reaktorkonzepten vorgeschlagen und entwickelt (Agar 1999; Sundmacher, Kienle et al. 2005; Dittmeyer and Caro 2008; Seidel-Morgenstern 2010).

Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit (Problem 1) ist dabei das Hauptaufgabenfeld der Katalyse. Dabei sind deutliche Fortschritte in den letzten Jahren sowohl in der homogenen (u.a. Behr 2008; Bhaduri and Mukesh 2014) als auch in der heterogenen Katalyse (Dittmeyer and Caro 2008) zu verzeichnen.

Zur Beschleunigung gewünschter Reaktionen bzw. zur Beeinflussung der Selektivität eines in einem komplexen Reaktionsnetzwerk gebildeten Zielprodukts durch reaktionstechnische Maßnahmen sollte ein geeigneter, die Reaktion spezifisch beeinflussender Katalysator gefunden werden. Der Katalysator kann dabei in der gleichen Phase wie die Reaktanden vorliegen (homogene Katalyse). Dies erschwert in der Regel die Trennung von Katalysator und Produkt (Kapitel 2). In kontinuierlichen Reaktionsprozessen wird deshalb der oft teure Katalysator auf der äußeren und inneren Oberfläche poröser Trägermaterialien immobilisiert (heterogene Katalyse, Kapitel 3).

Die effiziente Nutzung von Reaktionswärmern (Problem 2) bzw. die Verwertung von Abwärmern in komplexen Großprozessen, wie beispielsweise der Dampfreformierung, werden bereits seit Langem bei der Entwicklung neuer Reaktivprozesse berücksichtigt. Ein herausragendes Beispiel ist dabei die Etablierung autothermer Reaktorkonzepte, wobei endotherme und exotherme Reaktionen in einem Apparat integriert werden und somit ein intensiver Energietransfer gewährleistet werden kann. Dabei handelt es sich oft um periodisch betriebene Reaktoren (Eigenberger, Ertl et al. 1997; Eigenberger, Kolios et al. 2007). Beispiele dieser neuen Reaktortypen beinhalten den Strömungsumkehrreaktor (Matros and Busimovic 1996), Loop-Reaktoren (Sheintuch and Nekhamkina 2001; Sheintuch and Nekhamkina 2005) oder den Simulated-Moving-Bed-Reaktor (Zahn, Yi et al. 2011; Zahn 2012).

Neben der Energieintegration (Problem 2) stellte die Überwindung des chemischen Gleichgewichts in reversiblen Reaktionen (Problem 3) in den letzten 20 Jahren den Schwerpunkt bei der Entwicklung sogenannter Multifunktionaler Reaktoren dar (Agar and Ruppel 1988; Agar 1999). Diese sind dadurch charakterisiert, dass zusätzlich zur Reaktion ein oder mehrere Transportprozesse in einem Apparat integriert sind. Multifunktionale Reaktoren sind ein wichtiges Werkzeug zur Prozessintensivierung in der Chemischen Industrie (Agar 1999; Zafir and Gavriilidis 2003), gestalten Prozesse effizienter und kompakter bzw. tragen zur Reduktion der Betriebskosten bei (Dautzenberg and Mukherjee 2001). Ein bereits industriell etabliertes Multifunktionales Reaktorkonzept stellt die Reaktivdestillation dar, wobei Reaktion und destillative Trennung in einem Apparat gekoppelt werden und insbesondere bei Veresterungen die Rückreaktion deutlich unterdrückt werden kann (Sundmacher, Kienle et al. 2005). Die Integration weiterer Trennprozesse in einem Reaktionsapparat wird in Übersichten von (Dittmeyer 2001; Krishna 2002; Sundmacher, Kienle et al. 2005; Dittmeyer and Caro 2008; Seidel-Morgenstern 2010) beschrieben.

Der als **Problem 4** dargestellte Aspekt der begrenzten Ausbeuten bzw. Selektivität stellt dabei insbesondere in komplexen Reaktionsnetzwerken eines der schwierigsten Probleme in der chemischen Technik dar. Ziel von neuen Konzepten ist es, die Menge an gewünschtem Produkt durch Einsatz und Optimierung geeigneter Katalysatoren und durch günstige Reaktions- und Prozessbedingungen zu maximieren und somit die Bildung unerwünschter Nebenprodukte, die in der Regel mit einem erhöhten Aufwand in der Produktaufbereitung verbunden ist, zu reduzieren.

Insbesondere dieser Aspekt **soll im Folgenden durch grundlegende Betrachtung in dieser Habilitationsschrift genauer diskutiert werden.**

1.2 Illustration des Selektivitäts-/Ausbeuteproblems

In komplexen Reaktionssystemen mit mehreren Parallel- und Folgereaktionen, in denen aus einem Reaktand (A) außer einem gewünschten Zielprodukt (C) auch unerwünschte Nebenprodukte (NP) gebildet werden, spielt zusätzlich zur Maximierung des Umsatzes der Reaktanden (X_A) und damit der optimalen Ausnutzung des wertvollen Rohstoffes die Steuerung der Reaktionen eine entscheidende Rolle. Bei günstiger Reaktionsführung kann eine oft aufwändige und kostenintensive Abtrennung von Nebenprodukten aus Qualitäts- oder Umweltschutzgründen vermieden und damit zur Nachhaltigkeit beigetragen werden (Baerns, Behr et al. 2006). Das Schema einer Reaktor-Trenn-Einheit ist in Bild 1.1 illustriert. Für eine einzige Reaktion $A \rightarrow C$, ist das Ziel, eine möglichst hohe, auf das Reaktionsvolumen bezogene Reaktorleistung zu realisieren. Bei einer Reaktion mit positiver Reaktionsordnung bezüglich des Edukts A ist in der Regel ein höheres Reaktorvolumen bzw. eine höhere Verweilzeit notwendig, um einen höheren Umsatz X_A an A zu erzielen. Wird die Eintrittskonzentration an A erhöht, steigt typischer Weise die Reaktionsgeschwindigkeit an und das zu installierende Reaktorvolumen kann kleiner ausfallen. Die Kosten für die in Bild 1.1 dargestellte Abtrennung des unzureichend konvertierten Reaktanden A und dessen Recycling steigen dann entsprechend an. In Abhängigkeit der Betriebskosten für die Trennung und der Investkosten (Reaktor) existiert im Fall der einfachen Reaktion $A \rightarrow C$ ein optimaler Umsatz in Abhängigkeit der Invest- und Betriebskosten (Baerns, Behr et al. 2006).

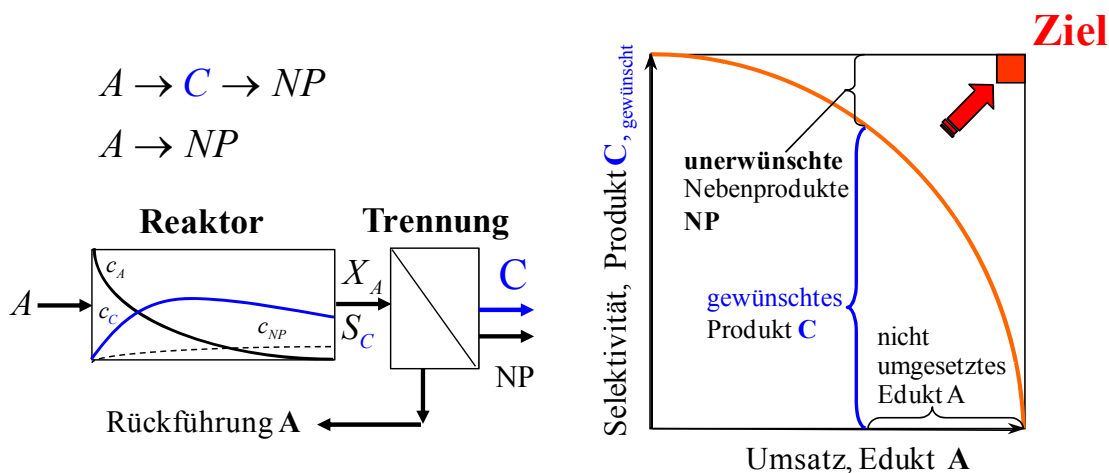


Bild 1.1: Festbettreaktor mit nachgeschalteter Trenneinheit und Reaktandenrückführung

Bild 1.2: Selektivitäts-Umsatz-Diagramm als typisches Beispiel für eine Partialoxidation mit Parallel-/Folgereaktionen

Finden simultan eine Folge- ($A \rightarrow C \rightarrow NP$) und Parallelreaktion ($A \rightarrow NP$) zu unerwünschten Nebenprodukten statt, sollte eine der Reaktionskinetik entsprechende, optimale Konzentrations- und Temperaturführung zur Maximierung der Selektivität (S) und damit der Ausbeute als Produkt von Umsatz und Selektivität realisiert werden. Lässt sich das in Bild 1.1 gebildete gewünschte Produkt C kostengünstig vom Ausgangsstoff A abtrennen, z.B. bei der Methanolsynthese durch Abscheidung des flüssigen Methanols vom Synthesegas (Onken and Behr 1996), kann ein niedriger

Umsatz bzw. ein hoher Rücklauf von A akzeptabel sein. Der Umsatz ist dann von untergeordneter Bedeutung und insbesondere die Selektivität ist zu maximieren, um die zugeführten Rohstoffe im Gesamtprozess effizient zu nutzen.

Die Realisierung maximaler Selektivitäten gewinnt zunehmend an Bedeutung, je stärker die Bildung von Nebenprodukten erfolgt und je problematischer deren Abtrennung ist.

Ein bedeutendes Beispiel des Selektivitäts-Umsatz-Problems liefern Partialoxidationen, die (Hodnett 2000) für eine große Zahl kurzketziger Kohlenwasserstoffe (u.a. Alkane zu Alkenen) diskutiert. Weitere Beispiele interessanter Selektivoxidationen zu technisch bedeutsamen aktivierten Olefinen und Oxo-Produkten geben (Coronas, Menendez et al. 1995; Ramos, Menéndez et al. 2000; Al-Juaied, Lafarga et al. 2001; Kölsch, Noack et al. 2002; Klose, Wolff et al. 2004; Alonso, Lorences et al. 2005; Wang, Tablet et al. 2006). Ziel ist es, eine maximale Selektivität an gewünschten intermediären Produkten (z.B. Alken) zu erreichen. Die realisierbare Selektivität ist jedoch begrenzt (Bild 1.2), da Parallel- und Folgeoxidationsreaktionen ablaufen. Die gebildeten unerwünschten Nebenprodukte (Kohlenstoffoxide) reduzieren folglich die Zielproduktselektivität (S_C), wie Bild 1.1 für Komponente C mit einem typischen Intermediatverhalten illustriert. Weiterhin lassen sich die Edukte und Produkte bei diesem Typ von Reaktion nur mit deutlichem Aufwand voneinander trennen, so dass ein möglichst vollständiger Umsatz an Reaktanden zu realisieren ist, um das Trennproblem sowie die Rückführströme zu minimieren.

Häufiges Ziel ist ein Pareto-Optimum und somit die rechte obere Ecke des in Bild 1.2 dargestellten Selektivitäts-Umsatz-Diagramms, die „dream corner“, charakterisiert durch einen Umsatz und eine Selektivität von 100% bei Minimierung unerwünschter Nebenprodukte. Die unterhalb der Kurve liegende „Attainable Region“ ist explizit von der Reaktionskinetik der vorliegenden Reaktionen abhängig (Horn 1964; Seidel-Morgenstern 2005).

Das skizzierte Problem ist in ähnlicher Art und Weise auch bei selektiven Hydrierungen zu verzeichnen. Beide Reaktionstypen werden u.a. in dieser Arbeit näher beleuchtet.

1.2.1 Zielstellung und Ausgangshypothese

Vor dem Hintergrund des beschriebenen Selektivitäts-/Ausbeuteproblems ist eine Steigerung von Umsatz und Selektivität ein zentrales Forschungsthema. Erfolgreich entwickelte neue Katalysatorsysteme sind u.a. in (Dittmeyer and Caro 2008) dargestellt. Nichtsdestotrotz gibt es noch viele bedeutende Reaktionen, für die noch keine zufriedenstellenden Katalysatoren existieren. Eine wirkliche Alternative zur Katalyse stellt im Hinblick auf die Steigerung von Selektivität und Ausbeute die Entwicklung besserer Reaktoren für gegenwärtig verfügbare, langzeitstabile Katalysatorsysteme dar. Hierfür ist ein detailliertes Verständnis der Reaktionskinetik von essentieller Bedeutung, um die lokalen Konzentrations- und Temperaturprofile im Reaktor und innerhalb des Gesamtprozesses durch geeignete Rückführungsstrategien zur Prozessintensivierung in geeigneter Weise modellbasiert gezielt zu steuern.

Hieraus leitet sich die **Zielstellung der Arbeit** ab. Durch **systematische Betrachtung modell- und experimentellbasierter Fallbeispiele in komplexen Reaktionsnetzwerken einen substantiellen Beitrag zur Beeinflussung bzw. Steuerung der Selektivität von gewünschten aber kinetisch bzw. thermodynamisch limitierten Produkten zu leisten.**

Zielstellung

Eine **systematische Betrachtung und Erarbeitung von Lösungsvorschlägen für das skizzierte Selektivitäts- bzw. Ausbeuteproblem** bei der Herstellung von Zielkomponenten in komplexen Netzwerken ist, wie in Bild 1.3 illustriert, auf drei aufeinander aufbauenden Ebenen möglich:

- **Katalysatorebene** - Selektivität in der Katalyse
- **Reaktorebene** - Beeinflussung der Selektivität, u.a. durch gezielte Dosierung
- **Prozessebene** - Beeinflussung der Selektivität durch Recyclingstrategien

Diese umfassende Herangehensweise ist in der gegenwärtigen Literatur nicht selbstverständlich. Sie erlaubt jedoch jede einzelne Ebene an sich bzw. das Zusammenspiel auf allen Ebenen zu optimieren, Gewinn und Verlust an Umsatz bzw. Selektivität und Freiheitsgraden abzuschätzen. Das Zusammenwirken alle drei Ebenen soll deshalb in dieser Arbeit konsequent betrachtet werden.

Auf **Katalysatorebene** wird der Einsatz von Katalysatoren mit hoher Selektivität genauer betrachtet und diskutiert. Wichtigstes Instrument bei Vorliegen von hinreichend selektiven und insbesondere langzeitstabilen Katalysatoren ist aus „Ingenieurssicht“ die Umsatz- und Selektivitätssteuerung auf **Reaktorebene** durch Auswahl geeigneter Reaktortypen und darüber hinaus durch geeignete Dosierkonzepte wie Bild 1.3 schematisch illustriert. Demnach kann durch die Reaktorauswahl bzw. dessen Funktionalisierung neben bekannten Temperaturführungsstrategien in Form eines lokal oder temporär steuerbaren Wärmestroms \dot{q} insbesondere der lokal oder temporär steuerbare Stoffstrom einer Komponente i (j_i) als zusätzlicher Freiheitsgrad genutzt werden. Die kontrollierte Beeinflussung der Temperatur- bzw. Konzentrationsprofile auf Reaktorebene durch temporäre bzw. lokale Steuerung im Sinne einer maximalen Selektivität an gewünschtem Produkt entlang der Reaktionskoordinate bedarf grundlegender Kenntnisse zur Reaktionskinetik. Diese stellt für einen ausgewählten, optimierten und langzeitstabilen Katalysator auf Katalysatorebene den essentiellen Schlüssel dar. Vor diesem Hintergrund kommt der Reaktionskinetik, beschrieben durch kinetische, zum Teil mechanistische Ansätze, in dieser Habilitationsschrift eine essentielle Bedeutung zu. Bei Betrachtung des Gesamtprozesses eröffnet sich auf **Prozessebene** eine zusätzliche Möglichkeit, die Selektivität durch Recyclingstrategien im Hinblick auf gleichgewichtslimitierte Reaktionen oder unerwünschte Folgereaktionen durch Konzentrationsführungsstrategien weiter signifikant zu beeinflussen. Eine

diskrete oder kontinuierliche Rückführung nicht konvertierter Reaktanden oder unerwünschter Zwischenprodukte gestattet, die im Reaktor und am aktiven Zentrum des Katalysators vorliegenden Konzentrationsprofile, zielgerichtet zu beeinflussen. Durch das Rücklaufverhältnis und die Konzentration der Komponenten im Rücklaufstrom wird ein neuer Freiheitsgrad generiert. Dabei können Konzentrationseffekte auf die Reaktionsgeschwindigkeit verstärkt werden, die sich durch eine alleinige Optimierung des Reaktionssystems auf Katalysator- oder Reaktorebene nicht realisieren lassen. Defizite, die auf einer Ebene existieren, können auf einer anderen Ebene kompensiert werden. Die beschriebene Strategie könnte in existierende Anlagen mit Reaktor und nachgeschalteter Trenneinheit, wie Bild 1.2 illustriert, ggf. sogar nachträglich integriert werden.

Zum Verständnis dieser systematischen Herangehensweise wird der Aspekt Selektivität bzw. Selektivitätslenkung zunächst am Beispiel eines instruktiven Reaktionsnetzwerks aus Parallel- und Folgereaktion auf Katalysator-, Reaktor- und Prozessebene behandelt und bewertet. Die Erkenntnisse in Teil 2 und 3 dieser Arbeit werden anschließend auf konkrete Beispiele aus der homogenen und heterogenen Katalyse übertragen.

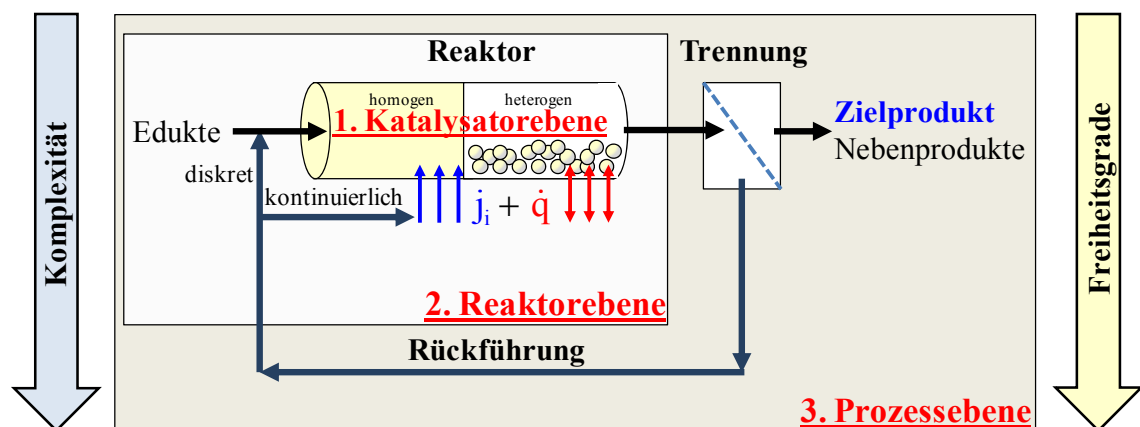


Bild 1.3: Beeinflussung der Selektivität und Ausbeute auf der Katalysator-, Reaktor- und Prozessebene in seiner Gesamtheit

Zur Charakterisierung der Selektivitäts-Umsatz-Problematik sowie zur Ableitung von Lösungsvorschlägen auf den drei spezifizierten Ebenen sollen im folgenden Kapitel zunächst grundlegenden Begriffe, Definitionen, Einflussfaktoren und Zusammenhänge der Technischen Chemie und Chemischen Verfahrenstechnik vorgestellt und kurz diskutiert werden.

1.3 Grundlegende Begriffe, Definitionen, Einflussfaktoren und Zusammenhänge zur Selektivitätsproblematik

Grundlegende Aspekte zur Analyse und Optimierung chemischer Reaktoren und Prozesse können der Literatur entnommen werden (Levenspiel 1999; Baerns, Behr et al. 2006; Behr, Agar et al. 2010). Im Folgenden soll lediglich eine kurze Darstellung wichtiger Größen und Zusammenhänge gegeben werden, die unmittelbar für diese Arbeit von Interesse sind.

1.3.1 Die Reaktionsgeschwindigkeit

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist die Schlüsselinformation zur Quantifizierung und damit Intensivierung einer chemischen Reaktion und beschreibt letztendlich die Reaktorleistung. Sie gilt es durch die Steuergrößen Katalysator, Temperatur und Konzentration lokal im Sinne der gewünschten Reaktion positiv zu beeinflussen. Die grundlegende Definition der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion ihrer Einflussgrößen kann aus der allgemeinen Stoffmengenbilanz (Gl. 1.1) als Ausgangspunkt für ein konstantes Reaktionsvolumen V hergeleitet werden. Hierin ist c_i die Konzentration der Komponente i , t die Zeit, j_i die Diffusionsstromdichte der Komponente i , $v_{i,j}$ die stöchiometrische Matrix und r_j die volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit in Reaktion j , wobei M Reaktionen ablaufen können.

$$\frac{dc_i}{dt} = -\operatorname{div} \vec{j}_i + \sum_{j=1}^M v_{i,j} \cdot r_j \quad i=1,N \text{ und } j=1,M \quad (1.1)$$

Im Fall des idealisierten diskontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktors (Batch), der im Bild 1.4 dargestellt ist, existieren keine Zu- oder Abflüsse. Die Divergenz der Stoffstromdichte j_i ergibt sich zu Null.

$$\text{Batch} \quad \frac{dc_i}{dt} = \sum_{j=1}^M v_{i,j} \cdot r_j ; \quad \text{mit } c_i(t=0) = c_i^0 \quad i=1,N \text{ und } j=1,M \quad (1.2)$$

Die zeitliche Abreaktion im Batch in Bild 1.4 ist dabei adäquat zur örtlichen Abreaktion von A im idealisierten kontinuierlichen Rohrreaktor (**Plug Flow Tubular Reactor**). Der ideale Strömungsrohrreaktor (keine Rückvermischung) lässt sich bildlich durch einen entlang der Rohrlänge transportierten Batch-Reaktors darstellen (Behr, Agar et al. 2010).

Folglich ist die mathematische Lösung der Stoffmengenbilanz im stationären Fall nach Einführung der Verweilzeit τ , für ein konstantes Volumen V bzw. Volumenstrom \dot{V} für den eindimensionalen Fall (Laufkoordinate z) identisch. Die Verweilzeit τ im PFTR entspricht der Echtzeit t im Batch.

$$\text{PFTR} \quad \frac{dc_i}{dz} = \frac{A}{\dot{V}} \cdot \sum_{j=1}^M v_{i,j} \cdot r_j ; \quad \text{mit } c_i(z=0) = c_i^0 \quad i=1,N \text{ und } j=1,M \quad (1.3)$$

$$\text{mit } \tau = \frac{A}{\dot{V}} \cdot z \quad (1.4)$$

$$\text{PFTR} \quad \frac{dc_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^M v_{i,j} \cdot r_j \quad i=1,N \text{ und } j=1,M \quad (1.5)$$

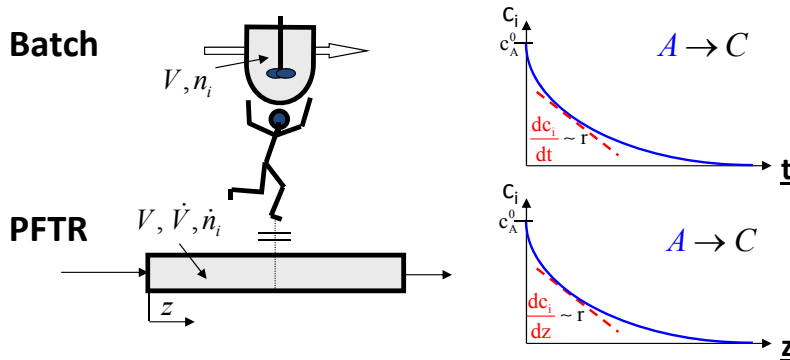


Bild 1.4: Vergleich der Konzentrationsverläufe im idealisierten diskontinuierlichen Rührkesselreaktor (Batch) und im kontinuierlichen Rohrreaktor (PFTR)

Die Reaktionsgeschwindigkeit entspricht dabei der Stoffmengenbilanz (Gl. 1.2) eines idealen diskontinuierlichen Rührkesselreaktors (Batch) für $j=1$ ablaufende Reaktionen.

$$r = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \quad \text{in mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s}) \quad i=1,N \text{ und } j=1 \quad (1.6)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit stellt, wie in Bild 1.4 skizziert, den Anstieg des Konzentrationsverlaufs im Batch über der Zeit und im PFTR über dem Ort dar.

Die Verwendung des stöchiometrischen Koeffizienten v_i garantiert, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht von der betrachteten Komponente i abhängt und die Massenbilanz erfüllt ist. Die Bezugsgröße der Reaktionsgeschwindigkeit hängt formal vom betrachteten System bzw. den vorliegenden Phasen ab. In einem homogenen System, in dem alle Komponenten in einer Phase vorliegen, wird oft das Reaktionsvolumen V als Bezugsgröße für die Reaktionsgeschwindigkeit r verwendet. In der heterogenen Katalyse ist jedoch die Masse m_{Kat} bei partikulären Katalysatoren oder die Oberfläche z.B. bei Monolithen A_{Kat} einfacher messtechnisch zugänglich und wird deshalb als Bezugssystem gewählt, um die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig vom Maßstab, in dem sie quantifiziert wurde, mathematisch zu beschreiben. Die Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich wie folgt in Abhängigkeit des Maßstabs ineinander umrechnen:

$$r \cdot V = r_{m_{\text{Kat}}} \cdot m_{\text{Kat}} = r_{A_{\text{Kat}}} \cdot A_{\text{Kat}} \quad (1.7)$$

Für eine heterogen katalysierte Reaktion kann damit formuliert werden:

$$r_{m_{\text{Kat}}} = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{1}{m_{\text{Kat}}} \frac{dn_i}{dt} \quad \text{in mol/kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{s} \quad i=1,N \text{ und } j=1 \quad (1.8)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit selbst ist nach (Levenspiel 1999) eine Funktion der Konzentration, d.h. der Stoffmenge an Komponente i und der Temperatur.

$$r_{m_{\text{Kat}}} = r_{m_{\text{Kat}}}(\mathbf{T}, \mathbf{n}_i) \quad i=1,N \quad (1.9)$$

Hieraus folgt, dass die zeitliche Änderung der Stoffmenge n_i von Komponente i bzw. einem gewünschten Produkt und damit dessen Selektivität auf Katalysatorebene durch die Art und Menge des Katalysators sowie auf Reaktor-/Prozessebene durch die Temperatur und die Konzentration bzw. Stoffmenge von Edukten und Produkten entlang der Reaktionskoordinate (Zeit oder Ort) beeinflusst werden kann.

$$\frac{dn_i}{dt} = m_{\text{Kat}} \cdot v_i \cdot r_{m_{\text{Kat}}}(\mathbf{T}, \mathbf{n}_i) \quad i=1,N \text{ und } j=1 \quad (1.10)$$

Einfluss auf: **Katalysatorebene** **Reaktorebene/Prozessebene**

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit kann dabei durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben werden (Baerns, Behr et al. 2006), wobei k_∞ den Stoßfaktor, R_{uni} die universelle Gaskonstante und E_A die Aktivierungsenergie darstellt.

$$k_j = k_{\infty,j} \cdot e^{-\frac{E_{A,j}}{R_{\text{uni}} \cdot T}} \quad j=1,M \quad (1.11)$$

Wie die Stoffmengenänderung dabei mit dem Umsatz, der Selektivität und der Ausbeute verknüpft ist, wird im folgenden Kapitel erläutert.

1.3.1 Definition und Bedeutung wichtiger Bewertungsgrößen

Um den Einfluss der Stoffmengenänderung gewünschter und unerwünschter Reaktionen in komplexen Parallel-/Folgereaktionsnetzwerken mathematisch zu quantifizieren, werden nachfolgend Bewertungsgrößen chemischer Reaktionen und Reaktoren, u.a. die Selektivität, der Umsatz und die Ausbeute als charakteristische Größen der jeweiligen Prozessbedingungen, eingeführt und ihre Verwendung diskutiert. Hierdurch ist eine objektive Bewertung der zu untersuchenden Einflussparameter auf die Reaktion gegeben.

Von erheblicher Bedeutung in dieser Habilitationsschrift ist die Selektivität einer Reaktion, wobei hinsichtlich der Leistungsbewertung eines Reaktors zwischen integraler Selektivität eines Produkts S_{Produkt} und der lokalen Selektivität S_{diff} differenziert werden kann.

Reaktorbezogene Bewertungsgrößen

Integrale Selektivität

Die integrale Selektivität beschreibt, welcher Anteil des betrachteten Ausgangsstoffes zum gewünschten Produkt umgesetzt wird. Sie ist bestimmt durch das molare Verhältnis des gewünschten Reaktionsproduktes zur umgesetzten Menge eines in der Regel wertvolleren oder im Unterschuss vorliegenden Edukts. Sie trifft somit über den gesamten Reaktionsapparat (siehe Bild 1.4), also integral, eine eindeutige Aussage über den eingeschlagenen Reaktionsweg und stellt deshalb die zentrale Bewertungsgröße bei Vorliegen von Parallel- und Folgereaktionen dar.

$$\text{Batch: } S_{\text{Produkt}}(t) = \frac{\text{gebildetes "gewünschtes" Produkt}}{\text{umgesetzte Stoffmenge}} = \frac{n_{\text{Produkt}}(t) \cdot (-v_{\text{Edukt}})}{(n_{\text{Edukt}}^{t=0} - n_{\text{Edukt}}(t)) \cdot (v_{\text{Produkt}})} \quad (1.12)$$

$$\text{PFTR: } S_{\text{Produkt}}(z) = \frac{\dot{n}_{\text{Produkt}}(z) \cdot (-v_{\text{Edukt}})}{(\dot{n}_{\text{Edukt}}^{z=0} - \dot{n}_{\text{Edukt}}(z)) \cdot (v_{\text{Produkt}})}$$

Differentielle Selektivität

Die in Folge zusätzlicher Dosierung von Komponenten, d.h. die im vorherigen Kapitel angesprochene Steuerung der zeitlichen Konzentrationsprofile im Semi-Batch bzw. örtlichen Konzentrationsprofile im PFTR haben signifikanten Einfluss auf die hierdurch korrespondierenden lokalen Reaktionsgeschwindigkeiten. Der Effekt einer Dosierung auf den qualitativen Verlauf der Konzentration eines abreagierenden Edukts ist in Bild 1.5 dargestellt. Die Analogie der Beeinflussung der lokalen Konzentration ist zeitlich (Semi-Batch) und örtlich (PFTR) zu erkennen. Es entsteht ein weiterer Freiheitsgrad, der sich durch einen zusätzlichen Dosierterm \dot{n}_i^{Dos}/V in den Gl. 1.2 bzw. 1.5 auszeichnet. Diese zusätzlich dosierte Stoffmenge kann dabei genutzt werden, um den Konzentrationsverlauf der Edukte entlang der Reaktionskoordinate auf Reaktor- bzw. Prozessebene optimal, im Sinne maximaler Selektivität und Ausbeute, einzustellen.

$$\frac{dc_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^M v_{i,j} \cdot r_j(c_i, T) + \frac{\dot{n}_i^{\text{Dos}}}{V} \quad i=1,N \text{ und } j=1,M \quad (1.13)$$

Unter Verwendung der differentiellen Selektivität S_{diff} kann nun der Einfluss der lokalen Reaktionsgeschwindigkeit an jedem Punkt im Reaktor mathematisch quantifiziert und damit einer Optimierung zugänglich gemacht werden. Die differentielle Selektivität entspricht dem Verhältnis der Bruttobildungs- zur Bruttoverbrauchsgeschwindigkeit des gewünschten Produktes bzw. des eingesetzten Edukts. Für die differentielle Selektivität gilt für j Reaktionen nach (Baerns, Behr et al. 2006):

$$S_{\text{diff,Produkt}}(t \text{ oder } z) = \frac{\sum_{j=1}^M v_{\text{Produkt},j} \cdot r_j(t \text{ oder } z)}{\sum_{j=1}^M (-v_{\text{Edukt},j}) \cdot r_j(t \text{ oder } z)} \quad (1.14)$$

Die differentielle Selektivität ist damit von der temporär bzw. lokal vorhandenen Konzentration und der Temperatur im Reaktor abhängig und daher eine Zustandsfunktion, deren Änderung entlang der Reaktionskoordinate (Zeit t oder Länge L) durch die Reaktionsgeschwindigkeiten definiert ist (siehe Bild 1.5). Im Vergleich dazu ist die integrale Selektivität S durch die gesamte Konzentrations- und Temperaturführung bestimmt (Baerns, Behr et al. 2006).

Vor diesem Hintergrund spielen integrale und differentielle Selektivität eine entscheidende Rolle und werden sowohl im Teil Grundlagen sowie am Beispiel der homogenen und heterogenen Mehrphasensysteme in Kapitel 2 bzw. 3 eine Schlüsselrolle im Hinblick auf die Prozessintensivierung einnehmen.

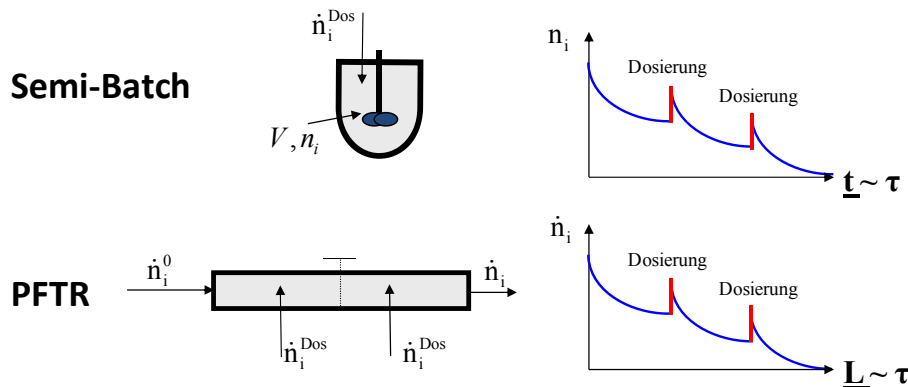


Bild 1.5: Vergleich der Konzentrationsverläufe im idealisierten halb-kontinuierlichen Rührkesselreaktor (Semi-Batch) und im kontinuierlichen Rohrreaktor (PFTR) mit diskontinuierlicher Zwischendosierung

Umsatz

Als weitere Bewertungsgröße chemischer Reaktoren wird der Umsatz X eingeführt (Gl. 1.15). Der Umsatz einer Reaktion ist das Verhältnis der im Reaktor umgesetzten Menge eines Reaktionspartners zur zugeführten Menge dieser Komponente (siehe Bild 1.5). Er wird in der Regel auf das wertvollere bzw. stöchiometrisch begrenzte Edukt bezogen, da dies im Unterschuss vorliegt (Jakubith 1998). Er trifft eine Aussage über die wirtschaftliche Ausnutzung der Rohstoffe, wie im Kapitel 1.2 bereits diskutiert.

$$\text{Batch} \quad X_{\text{Edukt}}(t) = \frac{\text{umgesetzte Stoffmenge}}{\text{eingesetzte Stoffmenge}} = \frac{n_{\text{Edukt}}^{t=0} - n_{\text{Edukt}}(t)}{n_{\text{Edukt}}^{t=0}} \quad (1.15)$$

$$\text{PFTR} \quad X_{\text{Edukt}}(z) = \frac{\dot{n}_{\text{Edukt}}^{z=0} - \dot{n}_{\text{Edukt}}(z)}{\dot{n}_{\text{Edukt}}^{z=0}}$$

Ausbeute

Das Produkt von integraler Selektivität und Umsatz bestimmt die Ausbeute A.

$$A_{\text{Produkt}} = \text{Umsatz} \cdot \text{Selektivität} = \frac{\dot{n}_{\text{Produkt}} \cdot (-v_{\text{Edukt}})}{\dot{n}_{\text{Edukt}}^0 \cdot (v_{\text{Produkt}})} = X_{\text{Edukt}} \cdot S_{\text{Produkt}} \quad (1.16)$$

Die Ausbeute einer Reaktion ist das Verhältnis der gebildeten Menge eines Reaktionsprodukts zur eingesetzten Menge des stöchiometrisch begrenzten Edukts unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Faktoren (Hagen 1996). Als Produkt von Umsatz und integraler Selektivität des gewünschten Produkts ergibt die Ausbeute die Lage des Betriebspunkts im Pareto-Diagramm in Bild 1.2.

Raum-Zeit-Ausbeute

Die Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) kann als Kennzahl für den Reaktor herangezogen werden. Diese Größe gibt die Menge an gebildetem gewünschtem Produkt je Volumen- und Zeiteinheit an. Dadurch kann die Wirtschaftlichkeit eines Stoffumwandlungsverfahrens bei entsprechendem Reaktionsvolumen (V) und Reaktionszeit (t) ermittelt bzw. unterschiedliche Reaktortypen miteinander objektiv verglichen werden (Behr, Agar et al. 2010).

$$RZA_{\text{Produkt}} = \frac{\text{gewünschte Produktmenge}}{\text{Reaktionsvolumen} \cdot \text{Zeit}} = \frac{n_{\text{Produkt}}}{V \cdot t} \quad (1.17)$$

Verweilzeit

Zusätzlich zu den oben definierten Leistungsgrößen ist die mittlere hydrodynamische Verweilzeit ein wichtiges Vergleichskriterium für unterschiedlichste Apparate in der Verfahrenstechnik. Die Verweilzeit wurde bereits in Gl. 1.4 eingeführt. Sie ist das Verhältnis von Reaktorvolumen zum Zulaufvolumenstrom. Sie beschreibt verbal, wie viel Zeit den Molekülen im Reaktionsraum im Mittel zur Reaktion bleibt. Bei der heterogenen Gaskatalyse, die in Kapitel 3 dieser Arbeit genauer betrachtet werden soll, ist es zweckmäßig, einen Bezug zur Katalysatormasse m_{Kat} herzustellen. Das Verhältnis W/F (Weight catalyst/total Flow rate) ist demnach eine modifizierte Verweilzeit, bei der anstelle des Reaktorvolumens die Katalysatormasse als Bezugsgröße herangezogen wird (Gl. 1.19). Da das Reaktorvolumen und die Katalysatormasse spezifische Größen sind, die während eines Prozesses konstant gehalten werden, kann W/F als äquivalente Verweil- oder Kontaktzeit angesehen werden.

$$\tau^* = \frac{V}{\dot{V}} \quad (1.18) \quad W/F = \frac{m_{\text{Kat}}}{\dot{V}} \sim \tau^* \quad (1.19)$$

Ändert sich der Gesamtvolumenstrom im Reaktor aufgrund einer Volumenexpansion oder -kontraktion durch ablaufende Reaktionen bzw. werden ein oder mehrere Komponenten entlang der Reaktionszone des Reaktors diskret oder kontinuierlich

zugeführt (siehe Bild 1.5), so ändert sich die lokale Verweilzeit der Reaktanden. In diesem Fall kann die mittlere hydrodynamische Verweilzeit, τ^* , nach Gl. 1.18 mathematisch beschrieben werden.

$$\tau^* = \frac{V}{\int_0^L \dot{V}(\xi) \cdot d\xi} \quad (1.20)$$

Im Fall einer diskreten oder kontinuierlichen Zufuhr von Edukten entlang der Reaktionskoordinate ξ , die mit der Zeit im Rührkessel und mit dem Ort im Strömungrohr korrespondiert, steigt der Molen- bzw. Volumenstrom durch Dosierung der Komponenten entlang der Reaktorlänge an, falls die Edukte nicht sofort durch Reaktion verbraucht werden. Folglich sind die Eduktverweilzeiten der Komponenten im Reaktionsraum nicht identisch, da die separat zugeführten Edukte unterschiedlich lange Wege im Rohrreaktor zurücklegen.

Katalysatorbezogene Bewertungsgrößen

In Analogie zu den oben vorgestellten Bewertungsgrößen eines chemischen Reaktors sollen im Folgenden katalysatorbezogene Kenngrößen zur späteren Bewertung in Kapitel 2 dieser Arbeit vorgestellt werden.

"Umsatzzahl" - Turnover Number (TON)

Für homogen oder heterogen katalysierte Reaktionen ist es notwendig, die Leistungsfähigkeit bzw. die Produktivität des Katalysators in Form der Turnover Number (TON) zu bewerten, da sich diese proportional zu den entstehenden Betriebskosten in Bezug auf den eingesetzten Katalysator verhält (Behr 2008). Die Turnover Number ist definiert als:

$$\text{TON} = \frac{\text{umgesetzte Stoffmenge}}{\text{eingesetzte Stoffmenge aktiver Katalysator}} = \frac{n_{\text{Edukt}}^{t=0} - n_{\text{Edukt}}(t)}{n_{\text{Kat}}^{t=0}} \quad (1.21)$$

Bei der Berechnung der TON ist es wichtig, die aktive Menge an Katalysator zu kennen. Katalysatordeaktivierung führt automatisch zu anderen TONs. Die TON gibt die Produktivität eines Katalysators an. Für große Produktionschargen sollte die TON größer als 20.000 sein und für kleinere Produktionschargen größer als 1.000, um beispielsweise bei einem 0,01 Mol-% Katalysator, (vgl. Kapitel 2) einen vollständigen Umsatz zu erreichen (Behr 2008).

Umsatzfrequenz - Turnover Frequency (TOF)

Aus der Umsatzzahl kann die Umsatzfrequenz (TOF) abgeleitet werden, die Aussagen über die Aktivität des Katalysators und damit über die notwendige Kontaktzeit in einem technischen Apparat bzw. über dessen Durchsatz trifft:

$$\text{TOF} = \frac{\text{TON}}{\text{Zeit}} = \frac{\text{umgesetzte Stoffmenge}}{\text{eingesetzte Stoffmenge aktiver Katalysator} \cdot \text{Zeit}} = \frac{n_{\text{Edukt}}^{t=0} - n_{\text{Edukt}}(t)}{n_{\text{Kat}}^{t=0} \cdot t} \quad (1.22)$$

Die Turnover Frequency (TOF) sollte nach (Behr 2008) für kleine Produktionen mit hoher Wertschöpfung mindestens 500 h^{-1} und bei großen Produktmengen mit geringer Wertschöpfung größer als 10.000 h^{-1} sein.

Selektivität in der Katalyse

Auch auf Katalysatorebene selbst kann die Selektivität durch die Wahl des Katalysators bzw. Liganden gezielt gesteuert werden. Nähere Aussagen hierzu werden im nächsten Kapitel getroffen. Dabei differenziert die **Chemoselektivität** an welcher Funktionalität eine Reaktion abläuft (Behr 2008). Die beiden Funktionalitäten müssen dabei nicht in zwei unterschiedlichen Molekülen vorliegen, sondern können auch im gleichen Molekül, z.B. bei Vorliegen zweier Doppelbindungen, auftreten.

Die **Regioselektivität** gibt an, an welcher Position einer funktionellen Gruppe, z.B. einer Doppelbindung, die Reaktion stattfindet. Diesem Aspekt kommt bei der Hydroformylierung von Olefinen in Kapitel 2 dieser Arbeit eine signifikante Rolle zu, da bei der Hydroformylierung unsymmetrischer Alkene entscheidend ist, an welchem Kohlenstoffatom die Carbonylgruppe addiert, wodurch ein n- bzw. iso-Aldehyd gebildet werden kann (Behr 2008).

Diastereomere sind im Gegensatz zu Enantiomeren Isomere, die sich nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten. Cis-Trans-Isomere sind hierfür ein klassisches Beispiel. Auch in diesem Fall kann ein geeigneter Katalysator die **Diastereoselektivität** beeinflussen. Auch dieses Selektivitätsproblem wird in Kapitel 2 bei der Isomerisierung langkettiger Olefine als bedeutendste Nebenreaktion der Hydroformylierung eine Rolle spielen.

In den folgenden Kapiteln werden die hier vorgestellten Bewertungsgrößen jeweils konkret zur Diskussion der Selektivität in der homogenen und heterogenen Katalyse eingesetzt.

1.4 Katalysatorebene - Selektivität in der homogenen und heterogenen Katalyse

In Kapitel 1.1 wurde als einer von vier Schwerpunkten noch nicht vollständig gelöster Probleme in der Chemischen Technik erörtert, dass die Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Reaktionen, die zu den gewünschten Produkten führen, oft zu gering sind, um einen wirtschaftlichen Prozess zu entwickeln. Die Katalyse bzw. der Einsatz effizienter Katalysatoren trägt dazu bei, die Reaktionsgeschwindigkeit durch Bildung energetisch günstigerer Zwischenzustände signifikant zu erhöhen.

1.4.1 Homogene und heterogene Katalyse im Vergleich

In der **homogenen Katalyse** bzw. in der nicht-immobilisierten Enzymkatalyse werden Katalysatoren in gelöster Form eingesetzt, so dass das Gesamtreaktionssystem aus einer homogenen Phase besteht (Behr 2008). Als Katalysator kann eine Säure, Base sowie in der selektiven homogenen Katalyse ein löslicher Übergangsmetallkomplex fungieren. Dieser Übergangsmetallkomplekxkatalysator kann in der Regel simpel und gut reproduzierbar, meist jedoch erst im Reaktionsgemisch selbst hergestellt werden und zeichnet sich durch eine hohe Aktivität bei niedriger Reaktionstemperatur aus. Da in der vorliegenden homogenen Phase die Stofftransportlimitierung der Edukte und Produkte eine vernachlässigbare Rolle spielt und prinzipiell alle gelösten Metallatome der Reaktion zur Verfügung stehen, werden hohe Aktivitäten und TONs erreicht. Das vorliegende homogene System wirkt sich aber nach Ende der Reaktion mit erheblichen Nachteilen auf die Trennung von Katalysator und Produkt und damit auf die Rückführung der oft teuren Katalysatorkomplexe aus. Hierzu werden in der Regel thermische Trennverfahren eingesetzt, die aber ggf. den Katalysator-Liganden-Komplex aufgrund der Trennbedingungen (Destillation) schädigen können (Behr 2008).

In der **heterogenen Katalyse** liegt in der Regel der Katalysator als Feststoff und die Reaktanden/Produkte als Gas und/oder Flüssigkeit vor (Baerns, Behr et al. 2006; Behr, Agar et al. 2010). Somit spielt hier die Trennung des Katalysators vom Produkt eine eher untergeordnete Rolle. Flüssige Produkte werden abfiltriert. Gasförmige Reaktanden durchströmen lediglich den festen Katalysator, der z.B. in Festbett- oder Membranreaktoren komplett im Reaktionsraum fixiert ist, so dass sich eine Trennung erübrigt. Das Vorliegen mindestens zweier Phasen setzt aber einen hinreichenden Stofftransport über die Phasengrenzflächen und in den Phasen selbst, z.B. in den Poren, in denen sich die aktiven Zentren befinden, voraus, so dass in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen Diffusionslimitierung auftreten kann. Das Zusammenspiel von Stofftransport- und Reaktionsgeschwindigkeit ist somit in der heterogenen Katalyse in Bezug auf die Selektivität von herausragender Bedeutung, deshalb wird im Kapitel 1.7 gesondert auf diese Problematik eingegangen. Die direkte Charakterisierung heterogener Katalysatoren (z.B. BET, XRD,...) ist oft schwieriger als eine spektroskopische Untersuchung von homogenen Systemen. Dies gilt auch für die reproduzierbare Herstellung und die oft notwendigen hohen Temperaturen und Drücke während der Reaktion. Eine Auswahl von Vor- und Nachteilen in der homogenen und heterogenen Katalyse nach (Hagen 1996; Behr, Agar et al. 2010) gibt Tabelle 1.1 in

einer Gegenüberstellung. Die Selektivitätssteuerung mit Hilfe heterogener und homogener Katalysatoren wird in Kapitel 1.4.2 im Allgemeinen sowie in Kapitel 2 und 3 konkret am Beispiel eigener untersuchter Systeme explizit untersucht. Dabei kommt insbesondere den heterogen katalysierten Reaktionen aufgrund der oft verbesserungswürdigen Selektivität eine besondere Rolle zu, wenn es darum geht, die Selektivität weiter auf Reaktor- oder Prozessebene zu verbessern.

Tabelle 1.1: Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile in der homogenen bzw. heterogenen Katalyse - Auswahl nach (Hagen 1996; Behr, Agar et al. 2010)

Vergleichskriterium	homogene Katalyse	heterogene Katalyse
Aktivität	sehr hoch	systemabhängig
Selektivität (Kap. 1.4.2)	sehr hoch	verbesserungsfähig
Reaktionsbedingungen	mild (50-200°C)	hart (oft >250°C)
Stofftransportlimitierung	vernachlässigbar	oft signifikant
Aktive Zentren	alle Metallatome	Oberflächenatome
Struktur	bekannt	oft undefiniert
Mechanismus/Zyklus	gut bekannt	oft unbekannt
Trennung Kat./Produkt	aufwendig	simpel
Kosten	oft hoch	gering

Gemeinsam ist heterogen- und homogenkatalysierten Reaktionen, dass sich ihre Funktion in Form katalytischer Zyklen darstellen und somit letztendlich auch mathematisch beschreiben lässt, um entsprechende kinetische Ansätze zu formulieren. Ein allgemeiner katalytischer Zyklus, der auch die Grundlage für den in dieser Arbeit entwickelten erweiterten Zyklus für die Hydroformylierung bildet, ist in Bild 1.6 dargestellt. Nach der Theorie des Übergangszustands beschleunigt der Katalysator die Reaktion durch Veränderung des Reaktionswegs, indem ein aktiver Zwischenkomplex gebildet wird, der sich durch eine geringere Aktivierungsenergie auszeichnet als die nicht-katalysierte Reaktion. Nach der Produktbildung wird dieses eliminiert, der Katalysator ist wieder im "resting state" und kann erneut ein Edukt binden.

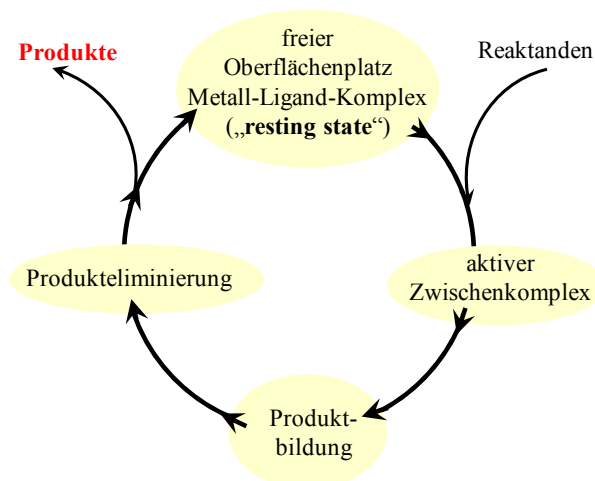


Bild 1.6: Darstellung eines allgemeinen Zyklus in der Katalyse

1.4.2 Selektivitätssteuerung in der homogenen und heterogenen Katalyse

Durch den Einsatz von Katalysatoren können bereits auf Katalysatorebene die Selektivität, wie im Kapitel 1.3.1 vorgestellt, sowie das komplette Produktspektrum bei Einsatz identischer Edukte gesteuert bzw. in die gewünschte Richtung gelenkt werden.

Selektivität - Heterogene Katalyse

Ein klassisches und aufgrund seiner Verwendungsmöglichkeiten bedeutendes Beispiel überhaupt ist die katalytische Umsetzung von CO und H₂, d.h. Synthesegas (Onken and Behr 1996). Dieser Aspekt erlaubt der Chemieindustrie durch die Wahl des Katalysators die unterschiedlichsten Produkte herzustellen. So können, wie in Bild 1.7 illustriert, unter Verwendung von Ni Methan, Cu/ZnO Methanol, Ru Glycol und Fe, Co Alkane, Alkene, Wachse und Alkohole synthetisiert werden (Behr 2008). In dieser Arbeit werden zu diesem Aspekt in Teil 3 die heterogenen Selektivoxidationen von Ethan zu Ethen, Propan zu Propen an Übergangsmetallen sowie die Direktsynthese von Ethen zu Propen an bifunktionellen Ni-MCM-41 geträgerten Katalysatoren im Detail untersucht.

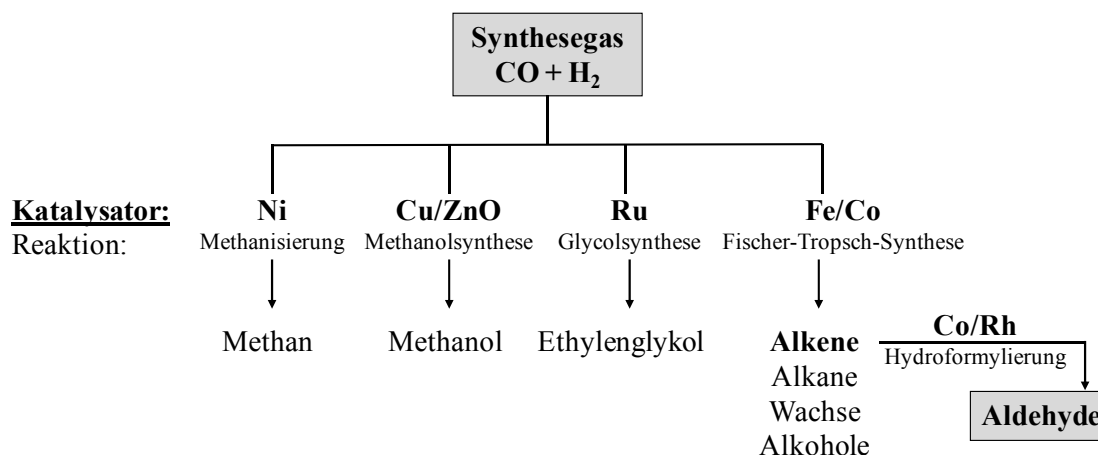


Bild 1.7: Potential der Reaktionslenkung in der Katalyse am Beispiel Synthesegas

Zusätzlich ist in Bild 1.7 die Folgereaktion des Alkens an CO- oder Rh-Katalysatoren zu den entsprechenden Aldehyden skizziert. Es handelt sich dabei um die Hydroformylierung des Alkens mit Synthesegas, die Otto Roelen auf der Suche nach geeigneten Co-Katalysatoren für die heterogen katalysierte Fischer-Tropsch-Synthese erstmalig entdeckte. Bei seinen Screening-Experimenten hatte sich aus festem Co und Synthesegas ein Hydridocobaltcarbonylkomplex ausgebildet, der die homogen katalysierte Hydroformylierung von Ethen zu Propanal selektiv unterstützte (Behr 2008; Hibbel, Wiebus et al. 2013). Diese Reaktion ist hier explizit hervorgehoben, da sie Schwerpunkt des 2. Kapitels dieser Habilitationsschrift ist.

Selektivität - Homogene Katalyse

In der homogenen Katalyse eröffnet sich durch die Wahl unterschiedlicher Liganden ein zusätzlicher Freiheitsgrad in Bezug auf die Selektivitätssteuerung. Vor diesem Hintergrund ist eine hohe Regio- und Enantioselektivität realisierbar. So können beispielsweise in der Butadien-Cyclooligomerisierung durch Ni mit unterschiedlichen Liganden selektiv die entsprechenden Oligomere des Butadiens synthetisiert werden (Behr 2008). Zur Steuerung der Selektivität werden u.a. organische Ligandenverbindungen eingesetzt, die über Sauerstoff oder Phosphor am Metall gebunden sind und deren organischer Rest variiert werden kann, wobei zwei an ein organisches Gerüst gebundene Phosphoratome einen "Chelatliganden" darstellen. Letzterer wird auch in dieser Arbeit am Beispiel der Rh-katalysierten Hydroformylierung verwendet. Die Wahl des Liganden ist bedeutend für die n/iso-Selektivität des korrespondierenden Aldehyds und wird vor diesem Hintergrund im 2. Kapitel der Arbeit am Beispiel der Hydroformylierung von 1-Dodecen anhand experimenteller Befunde diskutiert.

Die Liganden tragen dabei zu einer Selektivitätssteuerung sowohl der Chemo- als auch der Regioselektivität bei und wirken sich u.a. auch positiv auf die Löslichkeit, die Stabilisierung des sich ausbildenden Metallkomplexes sowie auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus (Cole-Hamilton and Tooze 2006).

1.5 Reaktorebene - Selektivität in Parallel- und Folgereaktionen

Die Reaktionsgeschwindigkeit bildet, wie in Kapitel 1.3 diskutiert, die Grundlage und den Schlüssel jeglicher Prozessintensivierung und Reaktionslenkung auf Reaktor- und Prozessebene. Vor diesem Hintergrund sollen in diesem Kapitel zunächst aus didaktischen Gründen einfache formalkinetische Ansätze verwendet werden, um den Einfluss der lokalen Konzentration und Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit (Gl. 1.10) einer gewünschten Reaktion in Parallel- und Folgereaktionen ersichtlich zu machen. Im Gegensatz zu den Langmuir-Hinshelwood- bzw. Hougen-Watson-Ansätzen in Kapitel 2 und 3 dieser Arbeit gestatten diese eine anschauliche mathematische Ableitung und Bewertung geeigneter Dosierstrategien anhand der differentiellen Selektivitäten.

Zusammenfassende Darstellung der Publikationen

Hamel, C., S. Thomas, K. Schädlich, A. Seidel-Morgenstern: Theoretical analysis of reactant dosing concepts to perform parallel-series reactions, *Chemical Engineering Science*, 58, 4483-4492, 2003

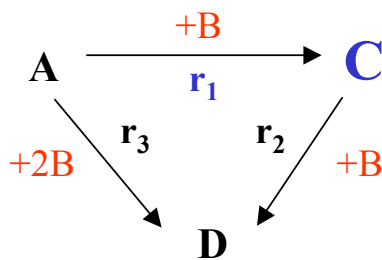
Tóta, Á., **C. Hamel**, S. Thomas, M. Joshi, F. Klose, A. Seidel-Morgenstern: Theoretical and Experimental Investigation of Concentration and Contact Time Effects in Membrane Reactors, *Chemical Engineering Research and Design*, 82, 236-244, 2004

Hamel, C., M. Bron, P. Claus, A. Seidel-Morgenstern: Experimental and model based study of the hydrogenation of acrolein to allyl alcohol in fixed-bed and membrane reactors, International Journal of Chemical Reactor Engineering, 3, Seq. No.: A10, 2005

Thomas, S., C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern: Basic Problems of Chemical Reaction Engineering and Potential of Membrane Reactors, Chapter 1 in Seidel-Morgenstern, A.: Membrane Reactors: Distributing reactants to Improve Selectivity and Yield, Wiley-VCH, ISBN-13: 978-3527320394, 1-28, 2010

1.5.1 Instruktives schematisches Reaktionsnetzwerk und Modellkinetik

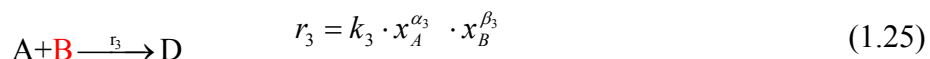
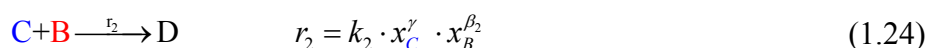
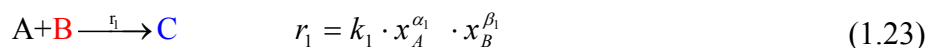
Zur Diskussion grundlegender Gesetzmäßigkeiten zur Selektivitäts-/Ausbeutesteigerung in komplexen Reaktionen und zur Bewertung des Potentials einer gezielten zeitlichen bzw. örtlichen Reaktandendosierung (vgl. Kap. 1.3.1, Bild 1.5) wird das in Bild 1.8 postulierte Parallel- und Folgereaktionsnetzwerk zunächst definiert, das in seiner Struktur auf Selektivoxidationen ($B \cong O_2$) kurzketziger Kohlenwasserstoffe (vgl. Kap. 3), Selektivhydrierungen von Aldehyden ($B \cong H_2$) oder die Hydroformylierung langkettiger Alkene (vgl. Kap. 2) direkt übertragbar ist, wobei C das gewünschte aber limitierte Zielprodukt darstellt (Sheldon and van Santen 1995; Hodnett 2000). In Reaktion r_1 wird das gewünschte Produkt C gebildet, das konsekutiv in der unerwünschten Folgereaktion r_2 verbraucht wird.



Weiterhin wird postuliert, dass eine unerwünschte Parallelreaktion Reaktion r_3 ablaufen kann, die ebenfalls zum wertlosen Endprodukt D führt. Für die Quantifizierung des gesamten Reaktionsnetzwerks müssen die ablaufenden Parallel- und Folgereaktionen simultan berücksichtigt werden.

Bild 1.8: Parallel-/Folgereaktionsnetzwerk

Der komplexe Ablauf der Reaktionen r_1 - r_3 in diesem Netzwerk kann unter Verwendung einfacher formalkinetischer Ansätze unter Berücksichtigung isobarer Reaktionsbedingungen und einem Systemdruck von $p^0 = 1$ bar wie folgt charakterisiert werden:



Dabei ist x_i der Molenbruch der Komponente i und α , β sowie γ bezeichnen die Reaktionsordnungen der Komponenten. Im Hinblick auf eine mathematische Analyse bzw. die Ableitung analytischer Lösungen für einen instruktiven Spezialfall der Dosierung kann das in Bild 1.8 dargestellte Dreiecksschema in drei grundlegende Fälle differenziert werden: **Parallelreaktion**, $r_2 = 0$, **Folgereaktion**, $r_3 = 0$, und die **simultane Folge- und Parallelreaktion**, $r_1 \neq r_2 \neq r_3 \neq 0$.

1.5.2 Selektivität in Parallelreaktionen - Einfluss von Konzentration und Kinetik

Anhand des in Bild 1.8 dargestellten Dreiecksschemas ergibt sich die Parallelreaktion ($r_1 + r_3$) für $r_2=0$. Daraus folgt für die differentielle Selektivität an gewünschtem Produkt C nach Gl. 1.14 unter Verwendung der postulierten formalkinetischen Potenzansätze:

$$S_{diff,C} = \frac{r_1}{r_1 + r_3} = \frac{1}{1 + \frac{r_3}{r_1}} = \frac{1}{1 + \frac{k_3(T)}{k_1(T)} \cdot x_A^{\alpha_3 - \alpha_1} \cdot x_B^{\beta_3 - \beta_1}} \quad (1.26)$$

Unter der Annahme, dass die Reaktionsordnungen durch $\alpha = \beta = 1$ beschrieben sind, ist die Selektivität im Fall der Parallelreaktion von der Reaktandenkonzentration unabhängig und könnte nur auf Katalysatorebene und bei Vorliegen unterschiedlicher Aktivierungsenergien durch die Temperatur beeinflusst werden. Sind $\alpha \neq \beta \neq 1$ können in Parallelreaktionen folgende Fallunterscheidungen im Hinblick auf eine Selektivitätssteigerung bezüglich der Reaktionsordnungen α und β getroffen werden:

$$\begin{array}{l} \text{Fall A:} \\ \alpha_3 - \alpha_1 > 0 \end{array} \quad S_{diff,C} = \frac{1}{1 + \frac{k_3}{k_1} \cdot x_A^{\sum \alpha_i > 0} \cdot x_B^{\sum \beta_i > 0}} \quad \begin{array}{l} \text{Fall B:} \\ \alpha_3 - \alpha_1 < 0 \end{array} \quad S_{diff,C} = \frac{1}{1 + \frac{k_3}{k_1} \cdot x_A^{\sum \alpha_i < 0} \cdot x_B^{\sum \beta_i < 0}} \quad (1.27)$$

Eine positive Beeinflussung des gewünschten Produktes C in einer Parallelreaktion bei konstanter Temperatur ist im Fall A ($\alpha_3 - \alpha_1 > 0$ bzw. $\beta_3 - \beta_1 > 0$) durch eine lokale Absenkung der Konzentration von A entlang der Reaktionskoordinate möglich, d.h. durch eine zeitliche oder örtliche Dosierung der Komponente A. Diese drückt sich insbesondere durch die Minimierung des Verhältnisses r_3/r_1 aus. So wurde am Beispiel der Ethenoxidation gezeigt, dass bei Dosierung von Ethylen entlang des Reaktionsweges und damit der Absenkung der lokalen Ethylenkonzentration die Selektivität zum Zwischenprodukt Ethylenoxid erheblich gesteigert werden konnte (Lafarga and Varma 2000). (Behr, Agar et al. 2010) diskutieren das Beispiel einer unerwünschten Dimerisierung für den Fall A ($\alpha_3 - \alpha_1 > 0$), die durch Absenkung der lokalen Konzentration an A entlang der Reaktionskoordinate ξ ebenfalls unterdrückt werden könnte. Bild 1.9 zeigt nach (Behr, Agar et al. 2010) unterschiedliche Reaktorkonzepte bzw. Dosierstrategien, die sich darin qualitativ entwickelnden Konzentrationsprofile sowie die realisierbare integrale Selektivität bei einem Umsatz von 95%. Die höchste lokale Konzentration an A liegt dabei im Rohrreaktor (Co-Feed) vor (63%). Im Rührkessel kommt es aufgrund der Rückvermischung mit den Produkten zu einer Konzentrationsabsenkung und damit zu einer höheren Selektivität an gewünschtem Produkt (82%). Diese lässt sich mit einer diskreten Verteilung von A zwischen den einzelnen Reaktoren einer Rührkesselkaskade (86%) und insbesondere im Fall einer Zwischeneinspritzung zwischen einzelnen Rohrsegmenten mit sinkendem Dosierprofil an A weiter verbessern (87%). Mit einer kontinuierlichen Dosierung (Dos-Feed) und in Verbindung mit einer sinkenden Produktmenge an A über die Reaktorlänge lässt sich eine maximale Selektivität von 90% im Vergleich zu den anderen Reaktorkonzepten herbeiführen.

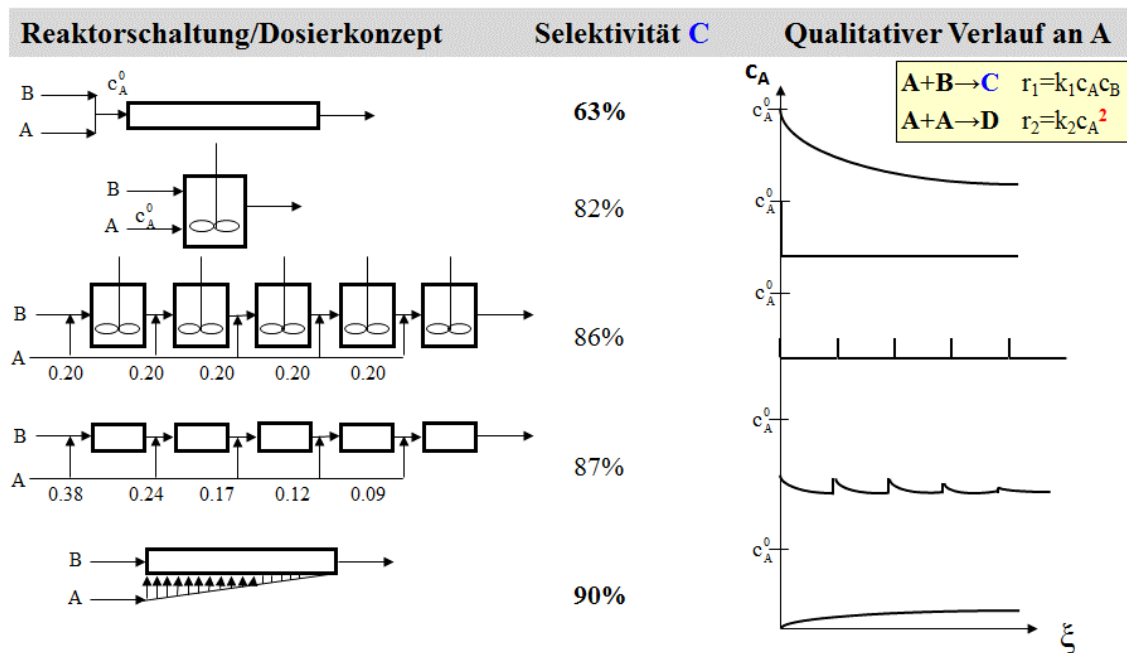


Bild 1.9: Integrale Selektivität des Zielprodukts C für verschiedene Reaktorkonzepte/ Dosierstrategien bei einem Umsatz von 95%; Parameter $k_1=k_2$ nach (Behr, Agar et al. 2010)

Liegt, wie im Fall B skizziert, die Konstellation $\alpha_3-\alpha_1/\beta_3-\beta_1 < 0$ vor, ist die Erhöhung der Konzentration an Komponente A und B bzw. die kontinuierliche Nachdosierung entlang der Reaktionskoordinate ξ (Zeit oder Ort) günstig, d.h. ein positiver Einfluss auf die differentielle Selektivität an C ist zu verzeichnen. Dieser Aspekt gewinnt mit Erhöhung der entlang der Reaktionskoordinate zugeführten Menge an A zusätzlich an Bedeutung, wenn B im Überschuss vorliegt und die Reaktionskinetik ausschließlich durch die Exponenten der Komponente A beeinflusst werden kann. Die hierbei vorliegende Konstellation der Reaktionsordnung ist im Hinblick auf das im Folgenden diskutierte Beispiel der Selektivhydrierung von Acrolein essentiell und führt zu einer deutlichen Selektivitäts- und Ausbeuteerhöhung an Allylalkohol. Auch der Aspekt der Temperaturabhängigkeit soll an diesem Beispiel diskutiert werden.

Eduktdosierung am Beispiel der Parallelreaktion der Hydrierung von Acrolein

Im folgenden Kapitel werden instruktive Studien zur Parallelreaktion der Hydrierung von Acrolein zu Allylalkohol in einem Rohrreaktor, dem alle Reaktanden gemeinsam am Reaktoreintritt zugegeben werden (**Co-feed**), verglichen mit einer getrennten Reaktandendosierung, wobei hier jeweils eine Komponente entlang der Reaktionskoordinate (Länge) kontinuierlich dem Reaktionsraum zugeführt wird (**Dos-feed**). Ziel ist es, den Konzentrationsverlauf der Edukte entlang des Reaktionsweges auf der Reaktorebene optimal, im Sinne einer maximalen Selektivität und Ausbeute, basierend auf Gl. 1.13 einzustellen. Das Reaktionsnetzwerk, die für die Diskussion nötigen Reaktionsordnungen sowie die Aktivierungsenergien, ermittelt für formalkinetische Potenz-

ansätze nach (Hamel, Bron et al. 2005; Bron, Teschner et al. 2007) an einem Ag/SiO₂-Katalysator, sind Bild 1.10 zu entnehmen.

Mehr Informationen zur konventionellen Herstellung von Allylkohol, alternative Herstellungswege, sämtliche kinetischen Parameter sowie Angaben zum Katalysator selbst sind in (Hamel, Bron et al. 2005) zusammengefasst.

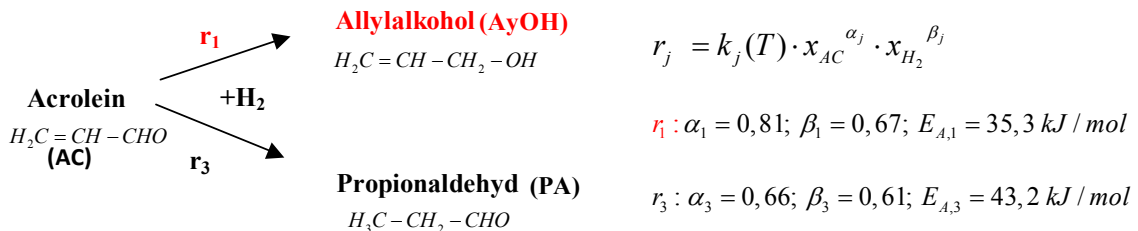


Bild 1.10: Reaktionsnetzwerk, Reaktionsordnungen und Aktivierungsenergien der Hydrierung von Acrolein nach (Hamel, Bron et al. 2005; Bron, Teschner et al. 2007)

Die differentielle Selektivität bezüglich des gewünschten Allylkohols $S_{diff, AyOH}$ für die Parallelreaktion ergibt sich nach Gl. 1.26 zu:

$$S_{diff, AyOH} = \frac{r_1}{r_1 + r_3} = \frac{1}{1 + \frac{r_3}{r_1}} = \frac{1}{1 + \frac{k_3(T)}{k_1(T)} \cdot x_{AyOH}^{\alpha_3 - \alpha_1} \cdot x_{H_2}^{\beta_3 - \beta_1}} \quad (1.28)$$

Demnach kann eine Erhöhung der Selektivität von Allylkohol durch Minimierung des Verhältnisses der Reaktionsgeschwindigkeiten r_2 zu r_1 nach Gl 1.28 erreicht werden:

$$\alpha_2 - \alpha_1 < 0 \quad \frac{r_3}{r_1} = \frac{k_3(T)}{k_1(T)} \cdot x_{AyOH}^{0,66-0,81} \cdot x_{H_2}^{0,61-0,67} \quad (1.29)$$

Einfluss der lokalen Reaktandenkonzentration auf die Selektivität

Folglich sollte bei einer Erhöhung der lokalen Konzentration an Acrolein, die durch eine ausschließlich kontinuierlich verteilte Zugabe an Wasserstoff entlang der Reaktionskoordinate, z.B. mit einer geeigneten Membran erreicht wird, zu einer Steigerung der Selektivität an Allylkohol führen. Der Einfluss der Wasserstoffkonzentration ist weitgehend vernachlässigbar, da die Exponenten hier nahezu identisch sind und der Reaktor mit einem hohen Wasserstoffüberschuss ($p_{H_2}/p_{AC} = 20$) betrieben wird. Diese Aussage ist sehr wichtig in Bezug auf die im Folgenden durchgeführte theoretische Studie zur kontinuierlich verteilten Dosierung von Wasserstoff. Bild 1.11 zeigt den qualitativen Verlauf der Konzentrationsprofile an Acrolein und Wasserstoff sowie die örtliche Verweilzeit bei gemeinsamer Reaktandenzufuhr am Eintritt eines Rohrreaktors (**Co-feed**) und bei getrennter Zufuhr, wobei Acrolein am Eintritt und Wasserstoff ausschließlich kontinuierlich entlang der Reaktionskoordinate ξ dosiert wird.

Zunächst soll der im **Co-feed** -Mode betriebene Festbettrohrreaktor betrachtet werden, d.h. Acrolein und Wasserstoff werden gemeinsam am Reaktoreintritt dem Reaktionsraum zugeführt. Aufgrund der chemischen Reaktion sinkt die Konzentration

beider Komponenten zum Austritt hin ab. Da Wasserstoff im Überschuss vorliegt, ist in Bild 1.11 nur ein leicht sinkendes H_2 -Profil angedeutet.

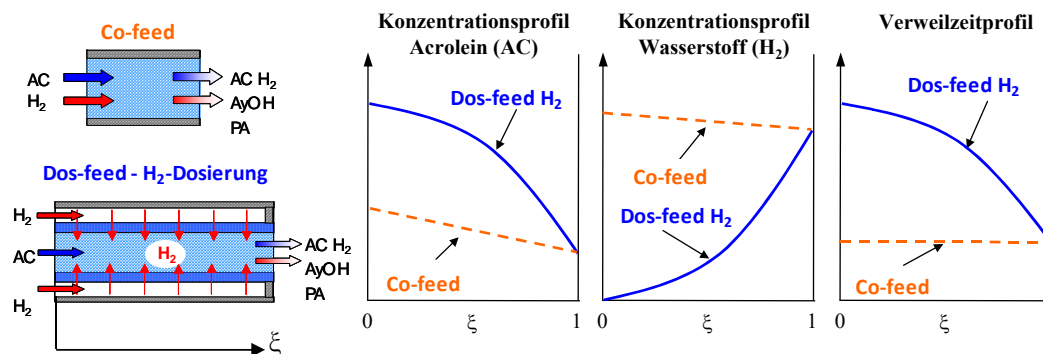


Bild 1.11: Prinzipieller Verlauf der Konzentrationsprofile von Acrolein, Wasserstoff sowie der Verweilzeit bei gemeinsamer (Co-feed) und getrennter Reaktandenzufuhr, d.h. kontinuierlich verteilte Dosierung von Wasserstoff über der Reaktionskoordinate ξ

Im konkreten Fall der Hydrierung von Acrolein liegt eine molzahlverringende Reaktion vor, d.h. unter Reduktion des Volumenstroms verbunden mit einer zum Reaktoraustritt ansteigenden Reaktandenverweilzeit (vgl. Gl. 1.18), die als leicht ansteigendes Profil illustriert wurde.

Ganz unterschiedliche interne Profile liegen im Fall einer verteilten Reaktandendosierung (Dos-feed) vor. Aufgrund der getrennten Eduktodosierung wird allein Acrolein dem Reaktor am Eintritt ($\xi=0$) zugeführt. Da Wasserstoff im dargestellten Fall ausschließlich kontinuierlich verteilt zugegeben wird, ist die Acroleinkonzentration im Dos-feed am Reaktoreintritt maximal und sinkt mit zugeführter Menge an Wasserstoff bzw. zusätzlich durch Reaktion über der Reaktorlänge. Damit wird im Vergleich zum Co-feed die Acroleinkonzentration lokal zusätzlich erhöht, was in Bezug auf die in Gl. 1.28 diskutierte differentielle Selektivität an Allylalkohol sehr günstig ist.

Die entsprechenden Wasserstoffprofile verhalten sich spiegelbildlich im Vergleich zum Acrolein. Die H_2 -Konzentration ist bei getrennter Reaktandenzufuhr am Reaktoreintritt null und steigt dann sehr stark an. Dies führt einerseits zu einer breiten Reaktionszone, andererseits ist aufgrund des steigenden Volumenstroms eine höhere Verweilzeit zu beobachten. Die anfänglich höhere Verweilzeit im Dos-feed resultiert in deutlich höheren Umsätzen im Vergleich zum konventionellen Co-feed -Mode. Eine höhere Selektivität bezüglich Allylalkohol im Dos-feed sollte folglich die Ausbeute am gewünschten Produkt Allylalkohol deutlich erhöhen. Ohne Reaktion sind die Konzentrationen am Austritt bzw. die Verweilzeiten beider Reaktortypen identisch. Dieser Aspekt wird als Vergleichskriterium beider Reaktor-/Dosierkonzepte herangezogen.

Basierend auf den in Bild 1.10 vorgestellten kinetischen Parametern ergeben sich unter reaktiven Bedingungen durch numerische Lösung des Differentialgleichungssystems (Hamel, Bron et al. 2005) die in Bild 1.12 dargestellte differentielle Selektivität an

Allylkohol (a) sowie die integrale Allylkoholselektivität, die in einem klassischen Selektivität-Umsatz-Diagramm illustriert ist (b).

Es wird deutlich, dass im Vergleich zu den Dosierstrategien (Dos-feed – AC-Dosierung) und „Co-Feed-Mode“ bei der vorliegenden Reaktionsordnung $\alpha_3 - \alpha_1 < 0$ ausschließlich durch die kontinuierlich verteilte Zufuhr von Wasserstoff (Dos-feed - H₂-Dosierung) die differentielle und integrale Selektivität gesteigert werden kann. Insbesondere am Anfang der Reaktionszone, die sich aufgrund des Dosierkonzepts durch sehr hohe Acroleinkonzentrationen auszeichnet, wird eine sehr hohe differentielle Selektivität an gewünschtem Allylkohol (AyOH) und spiegelbildlich die geringste Selektivität an unerwünschtem Propionaldehyd (PA) erreicht. In diesem Bereich ist die lokale Reaktionsgeschwindigkeit r_1 maximiert und damit das Verhältnis r_3/r_1 minimiert, was das Ziel in Gl. 1.29 darstellt. Die lokalen Reaktionsgeschwindigkeiten wurden somit durch Steuerung der lokalen Konzentrationen mittels verteilter Dosierung im Hinblick auf das Selektivitätsproblem positiv gesteuert. Diese Aussage lässt auch der Selektivität-Umsatz-Plot in Bild 1.12b zu. Im gesamten Umsatzbereich werden im Fall der kontinuierlichen Wasserstoffverteilung und damit korrespondierend der Erhöhung der lokalen Acroleinkonzentration die höchsten Selektivitäten für Dos-feed - H₂-Dosierung an gewünschtem Allylkohol realisiert. Die Richtung der anfänglich in Bild 1.2 dargestellten gewünschten Prozessintensivierung, die „rechte obere Ecke“ des Selektivität-Umsatz-Plots, die durch hohe Ausbeuten des gewünschten Produkts gekennzeichnet ist, kann für dieses System offensichtlich gut realisiert werden.

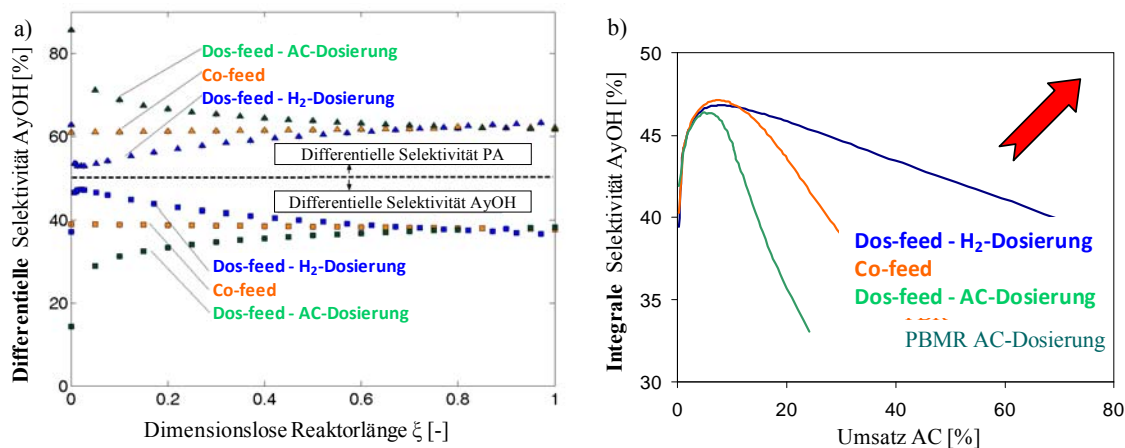


Bild 1.12: a) Differentielle Selektivität von Allylkohol ($S_{diff, AyOH}$, Gl. 1.28) und Propionaldehyd ($1 - S_{diff, AyOH}$) als Funktion der Reaktorlänge b) Selektivität-Umsatz-Plot bei Variation der H₂-Konzentration im Co-feed und bei Dosierung von Acrolein bzw. H₂; Parameter: T = 250 °C, $p_{ges} = 0.5$ MPa, $p_{H_2}:p_{AC}$ 20:1, $m_{Kat} / \dot{n}_{ges}^{in} = 3,7$ (g^h)/mol

Einfluss der Temperatur auf die Selektivität

In Bild 1.13 a) ist die Ausbeute an Acrolein als Funktion der Verweilzeit und der Temperatur für einen „hohen“ Wasserstoffpartialdruck von 0,48 MPa dreidimensional illustriert. Unter diesen Bedingungen zeigt die kontinuierliche Verteilung von

Wasserstoff (Dos-feed) eine signifikant höhere Ausbeute gegenüber dem Co-feed-Mode. Das Potential einer möglichen Reaktionsführung bei höheren Temperaturen, insbesondere über 250 °C, ist ebenfalls gut erkennbar. Die Ausbeutesteigerung an Allylkohol ist jedoch in diesem Fall ausschließlich auf den höheren Umsatz, d.h. auf die größere kinetische Aktivität der Reaktionen zurückzuführen, da die Selektivität von Allylkohol mit steigender Temperatur sinkt. Dies ist in den unterschiedlichen Aktivierungsenergien der Parallelreaktionen r_1 bzw. r_3 begründet und wird formal durch den in Gl. 1.30 gegebenen Zusammenhang deutlich, wobei grundsätzlich drei Fälle hinsichtlich des Einflusses der Temperatur unterschieden werden können:

$$S_{diff, AyOH} = \frac{1}{1 + \frac{r_3(T)}{r_1(T)}} = \frac{1}{1 + \frac{k_{\infty,3}}{k_{\infty,1}} \cdot \exp\left(\frac{E_{A,1} - E_{A,3}}{R_{uni} \cdot T}\right) \cdot p_{AyOH}^{\alpha_3 - \alpha_1} \cdot p_{H_2}^{\beta_3 - \beta_1}} \quad (1.30)$$

Im einfachsten Fall sind die Aktivierungsenergien der gewünschten Reaktion, $E_{A,1}$, und der unerwünschten Parallelreaktion, $E_{A,3}$, gleich, d.h. es liegt keine Abhängigkeit bezüglich der Temperatur vor. Bei der Hydrierung von Acrolein zu Allylkohol ist $E_{A,1} = 35,3 \text{ kJ/mol} < E_{A,3} = 43,2 \text{ kJ/mol}$, d.h. mit steigender Temperatur steigt das Verhältnis $k_{\infty,3}/k_{\infty,1}$ und die differentielle Selektivität des gewünschten Produkts Allylkohol nimmt unter diesen Bedingungen ab, wie Bild 1.13 b) illustriert. Vor diesem Hintergrund sollte diese Reaktion bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden, um die ungewünschte Parallelreaktion r_3 zu unterdrücken. Hingegen könnte für die theoretische Konstellation $E_{A,1} > E_{A,3}$ mit steigender Temperatur tatsächlich die Allylkoholselektivität erhöht und in Verbindung mit den unter diesen Bedingungen höheren Umsätzen die Ausbeute an Allylkohol maximiert werden. Diese Möglichkeit ist aber für dieses Stoffsystem durch die „Natur“ nicht vorgesehen. Die Konstellation $E_{A,1} > E_{A,3}$ in den Folgereaktionen ist jedoch bei der oxidativen Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen gegeben und wird u.a. in dieser Arbeit am Beispiel der ODH von Ethan und Propan in Kapitel 3 untersucht.

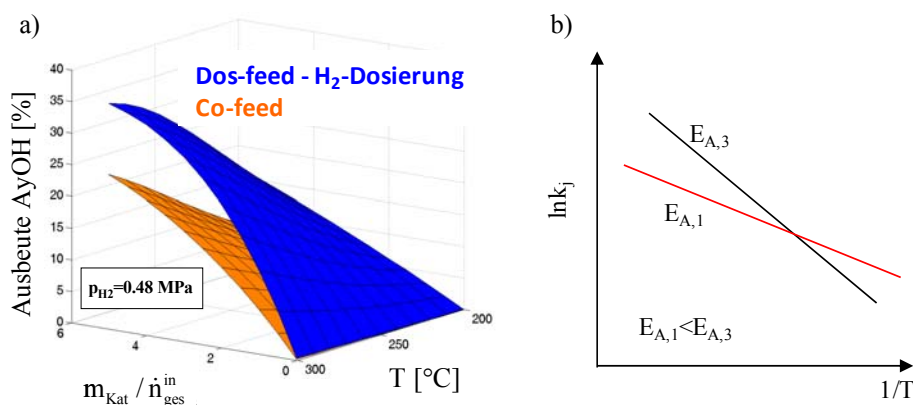


Bild 1.13: a) Ausbeute an Allylkohol als Funktion von Temperatur und Verweilzeit
 b) Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit zweier Reaktionen im Arrhenius-Plot; Parameter: $p_{H_2}^{in} = 0,48 \text{ MPa}$ $p_{H_2}:p_{AC}=20:1$, $m_{Kat} / \dot{n}_{ges}^{in} = 3,7(\text{g}\cdot\text{h})/\text{mol}$

1.5.3 Selektivität in Folgereaktionen - Einfluss von Konzentration und Kinetik

An dieser Stelle soll nun das in Bild 1.8 dargestellte Dreiecksschema auf eine ausschließliche Folgereaktion ($r_1 + r_2$; $r_3=0$) reduziert und im Hinblick auf die gezielte lokale Beeinflussung von Reaktionsgeschwindigkeiten durch Dosierstrategien bewertet werden. Danach gilt für die differentielle Selektivität nach Gl. 1.14 an gewünschtem Produkt C unter Verwendung der postulierten formalkinetischen Potenzansätze:

$$S_{diff,C} = \frac{r_1 - r_2}{r_1} = 1 - \frac{r_2}{r_1} = 1 - \frac{k_2(T)}{k_1(T)} \cdot \frac{x_C^\gamma}{x_A^{\alpha_1}} \cdot x_B^{\beta_2 - \beta_1} \quad (1.31)$$

Danach kann die differentielle Selektivität an gewünschtem Zwischenprodukt (Intermediat) durch hohe Konzentrationen an A im Reaktor erhöht werden. Vor diesem Hintergrund sollte eine Rückvermischung mit den Produkten vermieden werden, weshalb "rückvermischungsfreie" Rohr- und keine Rührkesselreaktoren Anwendung finden sollten (Levenspiel 1999; Baerns, Behr et al. 2006). Es besteht weiterhin die Möglichkeit, A entlang des Reaktionsweges zu dosieren, was auf Reaktorebene jedoch den Umsatz drastisch reduziert. Folglich kann diese Strategie nur auf Prozessebene durch entsprechende Rückführungskonzepte verwirklicht werden. Die Thematik wird deshalb als Dosierung von Multi-Komponenten-Gemischen gesondert in Kapitel 1.6 als Selektivitätssteigerung auf Prozessebene diskutiert. Weiterhin kann $S_{diff,C}$ in Gl. 1.31 durch Reduktion der Konzentration der in der Reaktion gebildeten Komponente erfolgen. Hierfür bietet sich die Kombination von Reaktion und Stofftrennung in einem Multifunktionalen Reaktorkonzept an (Agar and Ruppel 1988). In Abhängigkeit der Stoff- und Betriebsparameter kann eine Abtrennung u.a. durch Reaktivdestillation, -adsorption, -kristallisation oder in einem Extraktor mit geeigneter, d.h. für das Produkt C selektiver Trennmembran erfolgen (Krishna 2002; Sundmacher, Kienle et al. 2005; Seidel-Morgenstern 2010).

Einfluss von Reaktionsordnung und lokaler Konzentration auf die Selektivität

Neben Reaktand A und Produkt C ist der zweite Reaktand B von erheblicher Bedeutung, da er sowohl die gewünschte Reaktion r_1 aber insbesondere Einfluss auf die unerwünschte Folgereaktion r_2 und somit auf die Selektivität des gewünschten Intermediats C ausübt. Dabei hängt unter isothermen Bedingungen die Selektivität einer komplexen Reaktion bezüglich eines gewünschten Zwischenproduktes entscheidend von den Reaktionsordnungen der gewünschten und der unerwünschten Reaktionen ab (Westerterp, van Swaaij et al. 1984; Lu, Dixon et al. 1997; Lu, Dixon et al. 1997; Lu, Dixon et al. 1997). Auf diesen Kenntnissen aufbauend, wurde in eigenen theoretischen Arbeiten (Hamel, Thomas et al. 2003; Thomas 2003; Thomas, Pushpavanam et al. 2004; Tota, Hamel et al. 2004; Hamel, Tota et al. 2008; Hamel, Wolff et al. 2011) unter anderem der Nachweis erbracht, dass für eine erfolgreiche Dosierung von B folgende Voraussetzung erfüllt sein muss: die Reaktionsordnung der zudosierten Komponente B β_1 in der gewünschten Reaktion muss kleiner sein als die Reaktionsordnung β_2 in der unerwünschten Reaktion. Eine Erhöhung der differentiellen Selektivität durch eine gezielte Dosierstrategie in Form einer Verringerung der lokalen oder zeitlichen

Konzentration der Komponente B ist ausschließlich im Fall $\beta_2 > \beta_1$ gegeben. Die prinzipiellen Verläufe der Molenbrüche an gewünschtem Produkt C und unerwünschtem Folgeprodukt D als Funktion der Reaktionsordnung sind in Bild 1.14a) für drei Reaktionsordnungen bezüglich der verteilten Komponente B (β_2) durch numerische Lösung des vorliegenden Differentialgleichungssystems (Hamel, Thomas et al. 2003) gegeben. Der Molenbruch $x_B=0,0146$ resultiert aus der analytischen Lösung eines Spezialfalls, der im nächsten Kapitel diskutiert werden soll. Er stellt den optimalen Wert für die gewählten Betriebsbedingungen dar. Die Selektivität an C nimmt dabei mit steigender Reaktionsordnung (β_2) zu. Die Ergebnisse von in der Literatur publizierten kinetischen Studien zeigen, dass für heterogen katalysierte Oxidationsreaktionen diese Voraussetzung im Hinblick auf den Einfluss des lokalen Sauerstoffpartialdrucks in der Gasphase häufig erfüllt ist (Mezaki and Inoue 1991; Huang, Li et al. 2002). Die lokale Sauerstoffkonzentration am aktiven Zentrum des Katalysators ist dabei von entscheidender Bedeutung (Hodnett 2000) und kann durch Stofftransportlimitierung beeinflusst sein. Ein Aspekt, der separat im Kapitel 1.7 behandelt werden soll.

Der Einfluss der lokalen Konzentration der kontinuierlich dosierten Komponente B innerhalb der Folgereaktion kann anhand der in Bild 1.14b) dargestellten parametrischen Rechnungen bei Variation von x_B quantifiziert werden. Im Fall einer hohen lokalen Konzentration an B ($x_B = 0,05$) wird das Edukt A sehr schnell zu C und weiter zum Folgeprodukt D umgesetzt, wobei C das klassische Maximum eines Intermediats durchläuft. Für einen sehr niedrigen Molenbruch an B ($x_B = 0,005$) ist auch die gewünschte Reaktion r_1 an B und somit der Umsatz an A limitiert. Eine optimal eingestellte Konzentration an B mit $x_{B,opt} = 0,0146$ schiebt das Maximum an Zwischenprodukt C zum Reaktoraustritt. Somit wird durch eine verteilte, kontrollierte Dosierung an B der Einfluss der Folgereaktion r_2 sehr effizient unterdrückt. Die Minimierung des Verhältnisses $k_2(T)/k_1(T)$ durch eine geeignete Temperaturführung im Reaktor, wurde am Beispiel der Hydrierung von Acrolein zu Allylalkohol skizziert und soll explizit für die oxidative Dehydrierung von Ethan und Propan in Kapitel 3 diskutiert werden.

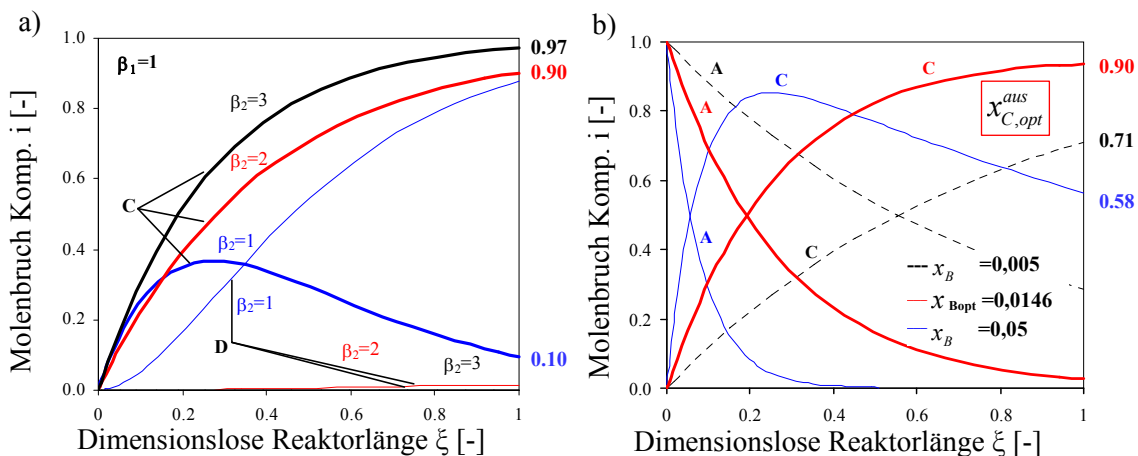
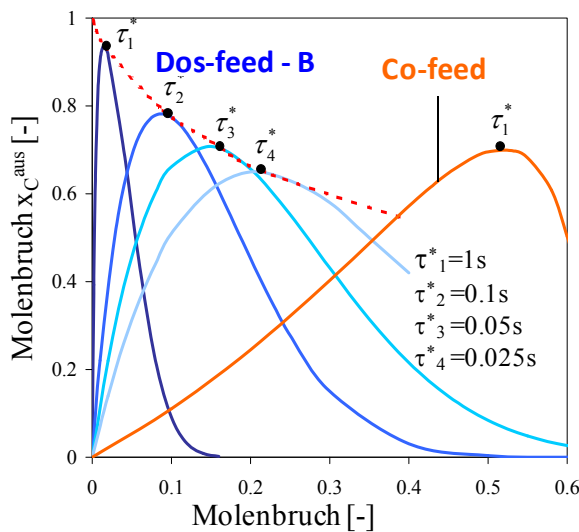


Bild 1.14: a) Einfluss der Reaktionsordnung der unerwünschten Folgereaktion β_2 auf die Produktzusammensetzung b) Einfluss des lokalen Molenbruchs der dosierten Komponente x_B ; Reaktionsordnung: $\alpha_1 = \beta_1 = \gamma = 1$, $\beta_2 = 2$, $\tau^* = 1$ s; Kinetik nach (Hamel, Thomas et al. 2003)

Einfluss von Verweilzeit und lokaler Konzentration auf die Selektivität

Die lokale Konzentration der verteilt dosierten Komponente kann nur im Zusammenwirken mit der Verweilzeit zu einer optimalen Reaktorleistung oder hier des Molenbruchs der gewünschten Komponente C am Reaktoraustritt führen. Bild 1.15 (Parameter Bild 1.14) illustriert diesen bzw. x_C als Funktion des Molenbruchs an B für verschiedene Verweilzeiten. Die klare Abhängigkeit von Konzentration und Verweilzeit wird durch die gestrichelte rote Linie impliziert. Für die hier betrachteten Verweilzeiten steigt zunächst mit steigender Konzentration an B der Molenbruch an C, da im Bereich geringer Molenbrüche an x_B die Reaktion limitiert ist, d.h. nur geringe Umsätze an A sind zu verzeichnen. Hohe Konzentrationen an B forcieren die Folgereaktion r_2 erheblich, wodurch der Molenbruch an C absinkt. Die Position der Maxima an C als Funktion



der Verweilzeit muss sich mit steigender Verweilzeit zu kleineren x_B verschieben, was anhand einer analytischen Lösung im nächsten Kapitel in Gl.1.45 gezeigt werden kann. Bild 1.14 offenbart weiterhin den Grenzfall ($x_B \rightarrow 0, \tau^* \rightarrow \infty$). Zusätzlich enthält die Abbildung die Lösung für den Co-Feed-Mode. Das Potential der verteilten Edukt dosierung ist demnach in Folgereaktionen signifikant.

Bild 1.15: Verweilzeiteinfluss auf x_C^{aus}

1.5.4 Simultane Parallel-/Folgereaktionen - Ein Spezialfall

Abschließend soll nun das gesamte in Bild 1.8 eingeführte Netzwerk aus simultan ablaufender Parallel- und Folgereaktion analysiert werden. Dabei gestattet die dosierte Verteilung des Reaktanden B, einen Grenzfall zu betrachten, für den explizit analytische Lösungen abgeleitet werden können.

Die Raffinesse dieses Spezialfalls, der in Bild 1.16 skizziert ist, liegt darin, dass die Konzentration der entlang der Reaktionskoordinate verteilt dosierten Komponente B (\bar{x}_B) im Reaktor als konstant angenommen wird. Diese fundamentale Bedingung ist nur dann erfüllt, wenn in den Reaktionen $r_1 - r_3$ nur so viel B verbraucht wird, wie unmittelbar nachdosiert wird, d.h. $j_B^*(\xi) = (r_1^*(\xi) + r_2^*(\xi) + 2 \cdot r_3^*(\xi))$. Basierend auf dieser Annahme ist auch der Gesamtolenstrom konstant und es gelingt, eine Entkopplung des Differentialgleichungssystems und damit eine analytische Lösung herbeizuführen. Komponente A wird exklusiv am Eintritt zugeführt RB: ($x_A^0 = 1 - \bar{x}_B, x_C^0 = 0, x_D^0 = 0$). Für die Reaktionsordnungen wird postuliert: $\alpha_1 = \alpha_3 = \gamma = 1$.

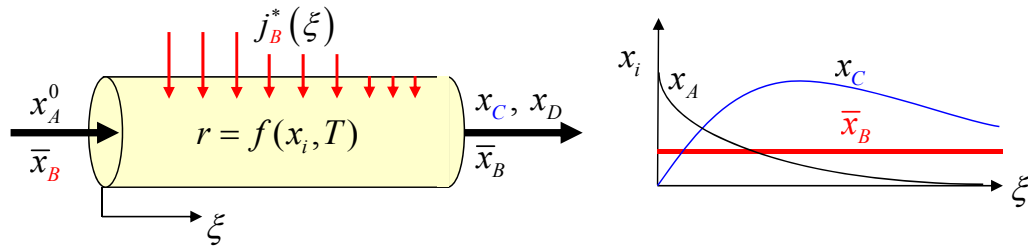


Bild 1.16: Spezialfall der verteilten Dosierung $j_B^*(\xi) = (r_1^*(\xi) + r_2^*(\xi) + 2 \cdot r_3^*(\xi))$

Nach (Hamel, Thomas et al. 2003) wird für die Ableitung analytischer Lösungen die Stoffmengenbilanz der Komponente i durch Einführung des Molenbruchs als dimensionslose Konzentration und ξ als dimensionslose Reaktionskoordinate entdimensioniert.

Komponente i :
$$\frac{dx_i}{d\xi} = \tau^* \cdot \sum_{j=1}^M \nu_{i,j} \cdot r_j^* \quad i=1,N \text{ und } j=1,M \quad (1.32)$$

Für das in Bild 1.8 postulierte Reaktionsnetzwerk und unter Verwendung formal-kinetischer Ansätze gilt für die Differentialgleichungen der einzelnen Komponenten:

Komp. A:
$$\frac{dx_A}{d\xi} = -\left(k_1^* \cdot x_A \cdot \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* \cdot x_A \cdot \bar{x}_B^{\beta_3}\right) \cdot \tau^* \quad (1.33)$$

Komp. B:
$$\frac{d\bar{x}_B}{d\xi} = 0 \text{ Bedingung Spezialfall} \quad (1.34)$$

Komp. C:
$$\frac{dx_C}{d\xi} = \left(k_1^* \cdot x_A \cdot \bar{x}_B^{\beta_1} - k_2^* \cdot x_C \cdot \bar{x}_B^{\beta_2}\right) \cdot \tau^* \quad (1.35)$$

Komp. D:
$$\frac{dx_D}{d\xi} = \left(k_2^* \cdot x_C \cdot \bar{x}_B^{\beta_2} + k_3^* \cdot x_A \cdot \bar{x}_B^{\beta_3}\right) \cdot \tau^* \quad (1.36)$$

Die analytische Lösung des Systems gewöhnlicher Differentialgleichungen (Gl. 1.33-1.36) durch Integration wird aufgrund der Komplexität der entstehenden mathematischen Zusammenhänge mit Hilfe der Laplace-Transformation durchgeführt (Hamel, Thomas et al. 2003). Die Molenbrüche der Komponenten können danach wie folgt als Funktion der dimensionslosen Reaktorcoordinate berechnet werden:

Komp. A:
$$x_A(\xi) = (1 - \bar{x}_B) \cdot e^{-\left(k_1^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_3}\right) \cdot \tau^* \cdot \xi} \quad (1.37)$$

Komp. C:
$$x_C(\xi) = \frac{k_1^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1} \cdot (1 - \bar{x}_B)}{k_1^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_3} - k_2^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_2}} \cdot \left(e^{-k_2^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_2} \cdot \tau^* \cdot \xi} - e^{-\left(k_1^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_3}\right) \cdot \tau^* \cdot \xi} \right) \quad (1.38)$$

Komp. D:
$$x_D(\xi) = 1 - x_A(\xi) - \bar{x}_B - x_C(\xi) \quad (1.39)$$

Für $j_B^*(\xi)$ muss für die Nebenbedingung $\bar{x}_B = \text{konst.}$ an jeder Stelle im Reaktor gelten:

$$\text{Komp. B: } j_B^*(\xi) = (k_1^* \cdot x_A(\xi) \cdot \bar{x}_B^{\beta_1} + k_2^* \cdot x_C(\xi) \cdot \bar{x}_B^{\beta_2} + 2 \cdot k_3^* \cdot x_A(\xi) \cdot \bar{x}_B^{\beta_3}) \cdot \tau^* \quad (1.40)$$

Nur zwei Lösungen des DGL-Systems (Gl.1.37-1.39) sind linear unabhängig und können in einer Prozessführung beeinflusst bzw. gesteuert werden. Bezüglich des Molenbruches \bar{x}_B existiert ein Optimum.

Eine Maximierung des gewünschten Zwischenproduktes C für den Spezialfall im Parallel-/Folgereaktionsnetzwerk ist durch Optimierung der dosierten Komponente B möglich. Die Maximierung des gewünschten Intermediärproduktes C ist durch die Suche nach einem lokalen Extremum des Molenbruchs der Komponente C am Reaktoraustritt ($\xi=1$) charakterisiert.

$$x_C^{aus}(\bar{x}_B, \tau^*) = \frac{k_1^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1} \cdot (1 - \bar{x}_B)}{k_1^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_3} - k_2^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_2}} \cdot \left(e^{-k_2^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_2} \cdot \tau^*} - e^{-(k_1^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_3}) \cdot \tau^*} \right) \quad (1.41)$$

Die getrennte Reaktandenzufuhr von A am Reaktoreintritt und die über der dimensionslosen Koordinate ξ verteilte Dosierung von B ermöglicht, die lokale Konzentration von B und die Verweilzeit unabhängig voneinander einzustellen. Vor diesem Hintergrund kann der Molenbruch der Komponente C am Reaktoraustritt x_C^{aus} durch beide Größen beeinflusst werden und wird mathematisch durch das totale Differential quantifiziert.

$$dx_C^{aus} = \frac{\partial x_C^{aus}}{\partial \tau^*} \Big|_{\bar{x}_B} d\tau^* + \frac{\partial x_C^{aus}}{\partial \bar{x}_B} \Big|_{\tau} d\bar{x}_B \quad (1.42)$$

Für ein im Reaktor konstantes \bar{x}_B kann damit eine optimale Verweilzeit τ_{opt}^* durch Berechnung der partiellen Ableitung von $dx_C^{aus}/d\tau^*$ aus Gl. 1.41 bestimmt werden:

$$\frac{dx_C^{aus}}{d\tau_{opt}^*} \Big|_{\bar{x}_B} = \frac{k_1^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1} \cdot (1 - \bar{x}_B)}{k_1^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_3} - k_2^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_2}} \cdot \left(\begin{array}{l} -k_2^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_2} \cdot e^{-k_2^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_2} \cdot \tau_{opt}^*} \\ + (k_1^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_3}) \cdot e^{-(k_1^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_3}) \cdot \tau_{opt}^*} \end{array} \right) \quad (1.43)$$

Unter Berücksichtigung der notwendigen Bedingung eines Extremums $dx_C^{aus}/d\tau_{opt}^* = 0$ gilt für τ_{opt}^* :

$$\tau_{opt}^* = \frac{\ln \left(\frac{k_2^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_2}}{k_1^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_3}} \right)}{k_2^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_2} - k_1^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1} - k_3^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_3}} \quad (1.44)$$

Die zweite Ableitung des Extremums hat ein negatives Vorzeichen und garantiert das Vorliegen eines lokalen Maximums (Bronstein, Semendjajew et al. 2003). Durch Einsetzen der Gl. 1.44 in Gl. 1.41 folgt die optimale Trajektorie x_C^{aus} .

$$x_{C,opt}^{aus}(\bar{x}_B) = \frac{(1 - \bar{x}_B) \cdot e^{\left(\frac{\ln(k_{12}^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1 - \beta_2} + k_{32}^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_3 - \beta_2})}{1 - k_{12}^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1 - \beta_2} - k_{32}^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_3 - \beta_2}} \right)}}{k_{12}^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1 - \beta_2} + k_{32}^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_3 - \beta_2}} \quad \text{mit } k_{12}^* = \frac{k_1^*}{k_2^*} \quad \text{und} \quad k_{32}^* = \frac{k_3^*}{k_2^*} \quad (1.45)$$

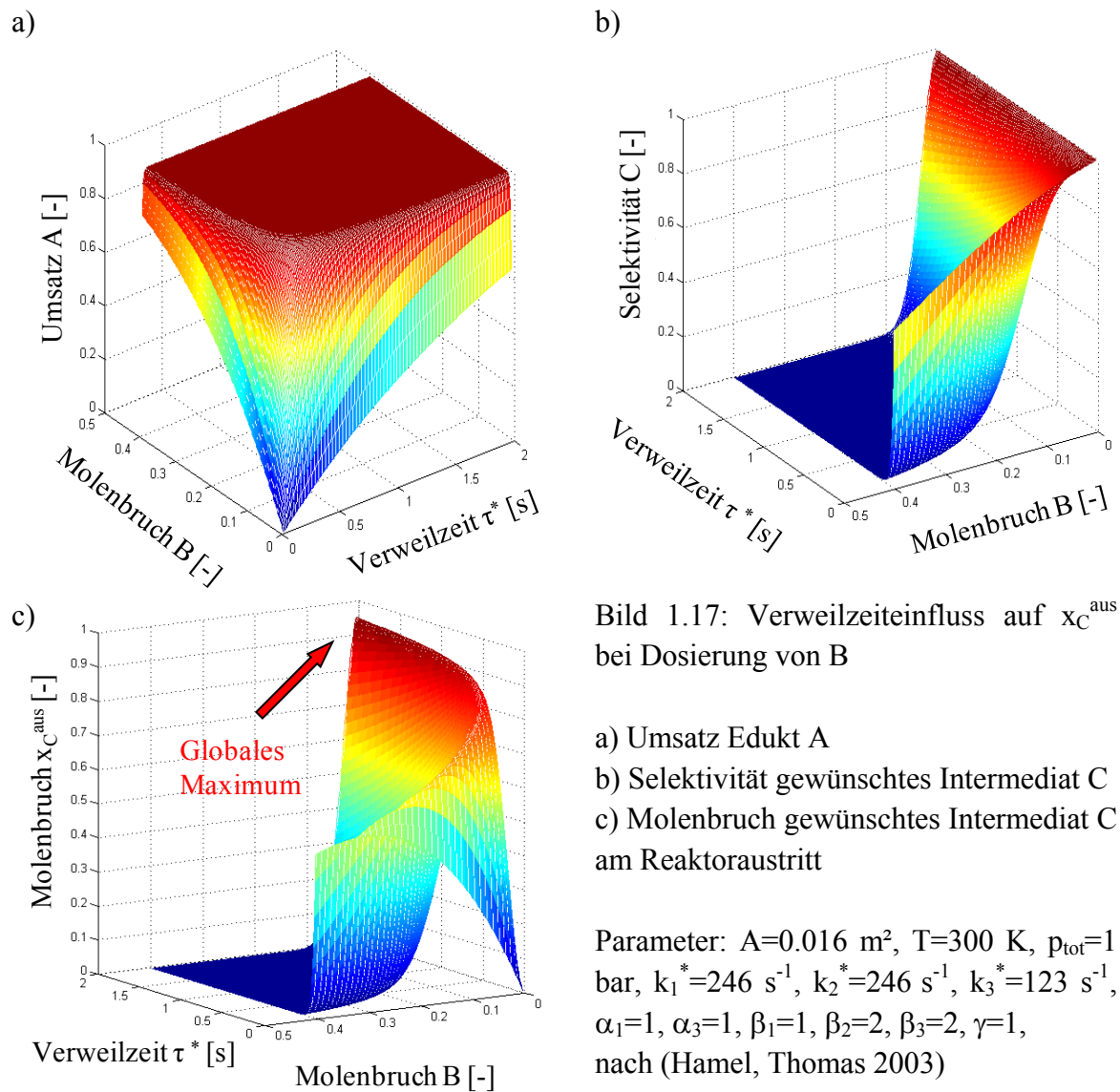
Das globale Maximum der Komponente C bei optimaler Verweilzeit τ_{opt}^* wird durch das Differenzieren der Gl. 1.45 nach \bar{x}_B erhalten:

$$\frac{dx_{C,opt}^{aus}}{d\bar{x}_B} = \left(k_{12}^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1 - \beta_2} + k_{32}^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_3 - \beta_2} \right) \left(\frac{1}{1 - k_{12}^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1 - \beta_2} - k_{32}^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_3 - \beta_2}} \right) \cdot \left[\frac{(\bar{x}_B - \bar{x}_B^2) \cdot (\beta_1 - \beta_3) \cdot \frac{\beta_2 - \beta_1}{\beta_3 - \beta_1} \bar{x}_B^{\beta_1 - \beta_3} + \frac{\beta_2 - \beta_3}{\beta_3 - \beta_1}}{1 + k_{13}^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1 - \beta_3}} + k_{13}^* \cdot \frac{\beta_2 - \beta_1}{\beta_3 - \beta_1} \frac{\bar{x}_B^{\beta_1 - \beta_3}}{1 - k_{12}^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1 - \beta_2} - k_{32}^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_3 - \beta_2}} \right] \cdot \left[1 + \frac{k_1^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_3}}{k_2^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_2} - k_1^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1} - k_3^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_3}} \ln(k_{12}^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1 - \beta_2} + k_{32}^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_3 - \beta_2}) \right] \quad (1.46)$$

Für die Ausbeute an C bei optimaler lokaler Konzentration an B gilt:

$$A_C(\bar{x}_{B,opt}) = \frac{x_{C,opt}^{aus}}{x_A^0} = \left(k_{12}^* \cdot \bar{x}_{B,opt}^{\beta_1 - \beta_2} + k_{32}^* \cdot \bar{x}_{B,opt}^{\beta_3 - \beta_2} \right) \cdot e^{\left(\frac{\ln(k_{12}^* \cdot \bar{x}_{B,opt}^{\beta_1 - \beta_2} + k_{32}^* \cdot \bar{x}_{B,opt}^{\beta_3 - \beta_2})}{1 - k_{12}^* \cdot \bar{x}_{B,opt}^{\beta_1 - \beta_2} - k_{32}^* \cdot \bar{x}_{B,opt}^{\beta_3 - \beta_2}} \right)} \quad (1.47)$$

Setzt man die parametrischen Rechnungen aus Kapitel 1.5.2 für das gesamte Parallel-Folgereaktionsnetzwerk mit Hilfe der analytischen Lösungen (Gl. 1.37-39) in einem breiten Verweilzeit- und Konzentrationsbereich an Komponente B fort, kann Bild 1.17 erstellt werden. Diese Darstellung zeigt das komplexe Zusammenspiel von Verweilzeit und Konzentration in Bezug auf die Effizienz einer Dosierung von Reaktanden. Der Umsatz (Bild 1.17a) bzw. korrespondierend die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt mit geringerer Verweilzeit der Reaktanden und deren Konzentration im Reaktor ab. Die Selektivität (Bild 1.17b) an gewünschtem Zwischenprodukt C ist bei großen Verweilzeiten nur durch sehr geringe Konzentrationen an B zufriedenstellend einzustellen. Nur durch eine sehr geringe Reaktandenkonzentration an B kann entsprechend die Folgereaktion von C zum unerwünschten Produkt D signifikant unterdrückt werden. Umgekehrt sind bei hohen Konzentrationen an B kurze Verweilzeiten nötig, um entsprechende Selektivitäten an C zu realisieren, die jedoch mit einem Einbruch des Umsatzes in diesem Parameterbereich korrespondiert. Die optimale Trajektorie kann nach Gl. 1.45 berechnet werden. So muss eine niedrige Konzentration an B durch eine höhere Verweilzeit kompensiert werden, um eine optimale Reaktorleistung und damit eine optimale Ausbeute als Produkt von Umsatz und Selektivität zu erzielen.



Fazit:

Insgesamt kann für Folgereaktionen, die in komplexen Parallel-/Folgereaktionsnetzwerken dominieren, folgendes Resümee gezogen werden: Durch eine verteilte kontrollierte Dosierung eines Edukts und die damit verbundene Absenkung der örtlichen Reaktandenkonzentration kann für den Fall, dass die Reaktionsordnung der zudosierten Komponente in der gewünschten Reaktion kleiner ist als die Reaktionsordnung dieser Komponente in der unerwünschten Folgereaktion ($\beta_1 < \beta_2$), die **Selektivität, der Umsatz und damit die Ausbeute des Intermediats signifikant auf Reaktorebene gesteigert** werden. Damit sind vielversprechende Grundlagen für industriell relevante Reaktionen im Kapitel 3 dieser Arbeit gelegt wurden.

1.6 Prozessebene - Selektivitätssteuerung durch Recyclingstrategien

Neben der bisher betrachteten Beeinflussung und gezielten Steuerung der Selektivität gewünschter Zwischenprodukte auf Katalysator- und Reaktorebene soll im folgenden Kapitel eine Selektivitätslenkung auf Prozessebene mit weiteren Freiheitsgraden betrachtet werden. Wie einführend in Bild 1.3 skizziert, wird nun neben dem eigentlichen Reaktor auch die nachgeschaltete Trennung der Produkte von nicht umgesetzten Edukten und deren gezielte Rückführung vor dem Hintergrund einer Selektivitätsbeeinflussung untersucht. Dieses Konzept kann dabei sowohl zur gezielten Steuerung gleichgewichtslimitierter Reaktionen (Kapitel 2 Hydroformylierung von Olefinen) als auch in irreversiblen Parallel-/Folgereaktionsnetzwerken (Kapitel oxidative Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen) erfolgreich angewandt werden. Letzterer Typ von Reaktion soll im Folgenden aufbauend auf dem in Bild 1.8 quantifizierten Modellnetzwerk der Selektivoxidation von Alkanen zunächst formalkinetisch betrachtet werden.

Zusammenfassende Darstellung der Publikation

Hamel, C., T. Wolff, S. Pushpavanam, A. Seidel-Morgenstern: Multi-component Dosing in Membrane Reactors Including Recycling – Concept and Demonstration for the Oxidative Dehydrogenation of Propane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 12895–12903, 2011

In Kapitel 1.5.2 in Gl. 1.31 wurde bereits für den Fall einer ausschließlichen Folge-reaktion ($r_1 + r_2; r_3=0$) die differentielle Selektivität des gewünschten Zwischenprodukts C abgeleitet und die Möglichkeit sowohl eines selektiven Produktabzugs von C aus dem Reaktionsraum heraus als auch eine gezielte Dosierung und damit Absenkung der lokalen Konzentration an B diskutiert. Bezüglich der Konzentration A existiert in der Literatur (Levenspiel 1999; Behr, Agar et al. 2010) die Aussage Rohrreaktoren, d.h. ideale Verdränger einzusetzen, um Rückvermischung und damit eine Reduktion der Anfangskonzentration zu vermeiden.

$$S_{diff,C} = \frac{r_1 - r_2}{r_1} = 1 - \frac{r_2}{r_1} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{x_C^\gamma}{x_A^{\alpha_1}} \cdot x_B^{\beta_2 - \beta_1} \quad (1.31)$$

Die Möglichkeit, die Komponente A zusätzlich entlang des Reaktionsweges und zusammen mit dem verteilten Edukt B zu dosieren und damit das Konzept einer Dosierung von Multikomponenten-Gemischen auf Prozessebene zur Selektivitätssteigerung zu realisieren, illustriert Bild 1.18. Das Recyclingverhältnis R stellt dabei einen neuen Freiheitsgrad dar. Ein hoher Umsatz an A kann nach Definition 1.15 nur realisiert werden, wenn die zusätzlich an A dosierte und konstant im Kreislauf geführte Menge A^{Dos} , die nicht konvertiert werden darf (hier Nebenbedingung), in einer nachgeschalteten Trenneinheit (membranbasiert oder thermischer Trennprozess) separiert und recycelt wird. Folglich muss der Bilanzraum für diese integrale Betrachtung für den Umsatz die Trenneinheit für die Rückführung mit beinhalten. Diese Strategie aus gemeinsamer Dosierung von B und im Kreislauf geführtem und zusätzlich dosiertem A führt zu einer signifikanten Erhöhung der differentiellen und integralen Selektivität.

Zusätzlich führen die mit diesem Konzept realisierbaren hohen lokalen Konzentrationen an A zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit und damit einem höheren Umsatz, was in Verbindung mit der Selektivität die Gesamtausbeute auf der Prozessebene steigert, wie folgende theoretische Betrachtungen an diesem Modellsystem zeigen.

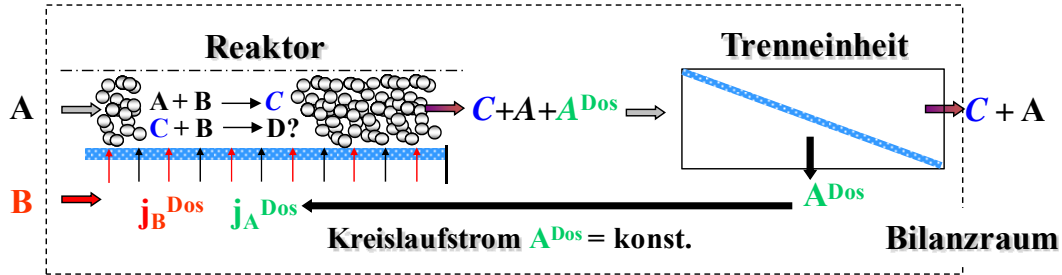


Bild 1.18: Prinzip einer Multikomponentendosierung inklusive Kreislaufrückführung einer zusätzlich zu B verteilt dosierten konstanten Menge A^{Dos}

In der folgenden Machbarkeitsstudie wird konkret auf das im Kapitel 1.5 vorgestellte Reaktionsnetzwerk (Bild 1.18) sowie die quantifizierten formalkinetischen Ansätze einschließlich der kinetischen Parameter und Reaktionsordnungen zurückgegriffen, d.h. $\alpha_1 = \alpha_3 = \beta_1 = \gamma = 1$, $\beta_2 = \beta_3 = 2$. Um in diesem Beispiel auch einen objektiven Vergleich zwischen einer kontinuierlichen und einer diskreten Dosierung von Reaktanden herbeiführen zu können, wird das bisher verwendete mathematische Modell erweitert. Unter Annahme von M ablaufenden Reaktionen mit der Reaktionsgeschwindigkeit r_j in Reaktion j kann unter stationären Bedingungen die Stoffmengenbilanz für die Komponente i einschließlich einer zusätzlich dosierten Kreislaufstromdichte $j_{recycle,i}$ formuliert werden:

$$\frac{d\dot{n}_i}{d\xi} = A \cdot Z_{total} \cdot \sum_{j=1}^M \nu_{i,j} \cdot r_j + U \cdot Z_{total} \cdot (j_i(\xi) + j_{recycle,i}(\xi)) \quad i=1,N; j=1,M; \quad (1.48)$$

mit $\xi = z / Z_{total}$ (1.49)

Z_{total} entspricht dabei der Gesamtreaktorlänge, A ist der Querschnitt und U der Umfang der Reaktoreinheit. Für die Randbedingungen gilt:

Recycling und kontinuierliche Dosierung (Dos-Feed):

$$\dot{n}_i(\xi = 0) = \dot{n}_i^0, \quad j_{recycle,i} \neq 0 \quad (1.50)$$

Recycling und diskrete Dosierung (Co-Feed):

$$\dot{n}_i(\xi = 0) = \dot{n}_i^0 + \dot{n}_{recycle,i}, \quad j_{recycle,i} = 0 \quad (1.51)$$

Weitere Details zur Modellierung sowie die kinetischen Parameter sind (Hamel, Wolff et al. 2011) zu entnehmen.

In Bild 1.19 sind die Verläufe der Molenströme über die dimensionslose Reaktionskoordinate ξ für die ausschließliche Reaktanzzufuhr am Reaktoreintritt und ohne Dosierung (Co-Feed-Mode) der verteilten Dosierung allein von B (Dos-Feed-B) sowie der Multikomponentendosierung von A und B (Dos-Feed-B+A^{Dos}) entlang ξ gegenübergestellt. Letztere werden dabei durch das Recyclingverhältnis R definiert.

$$R = \frac{A^{Dos}}{A^0} \quad (1.52)$$

Es drückt somit das Verhältnis der zusätzlich im Kreislauf geführten Menge A^{Dos} zur in den Reaktor als reines Edukt am Reaktoreintritt gegebenen Menge A⁰ bei $\xi=0$ aus.

Die Verläufe der Molenströme bei kontinuierlicher Einzeldosierung von B (R=0) und Multikomponentendosierung (R≠0) unterscheiden sich dabei erheblich vom konventionellen Co-Feed-Mode. Basierend auf der getrennten kontinuierlichen Dosierung von Reaktanden resultiert eine höhere lokale Konzentration an A und eine niedrigere lokale Konzentration an B in der Reaktionszone. Dieser Effekt ist bei der Multikomponentendosierung insbesondere mit steigendem Recyclingverhältnis R noch stärker ausgeprägt. Folglich wird der größte Molenstrom an gewünschtem Produkt C und der niedrigste an unerwünschtem Folgeprodukt D am Austritt für das höchste Recyclingverhältnis R=0,5 beobachtet. Grund ist eine signifikante Verbesserung der differentiellen Selektivität an C mit zunehmendem Recyclingverhältnis R. Die hohe lokale Konzentration an A erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit und damit simultan den Umsatz von A.

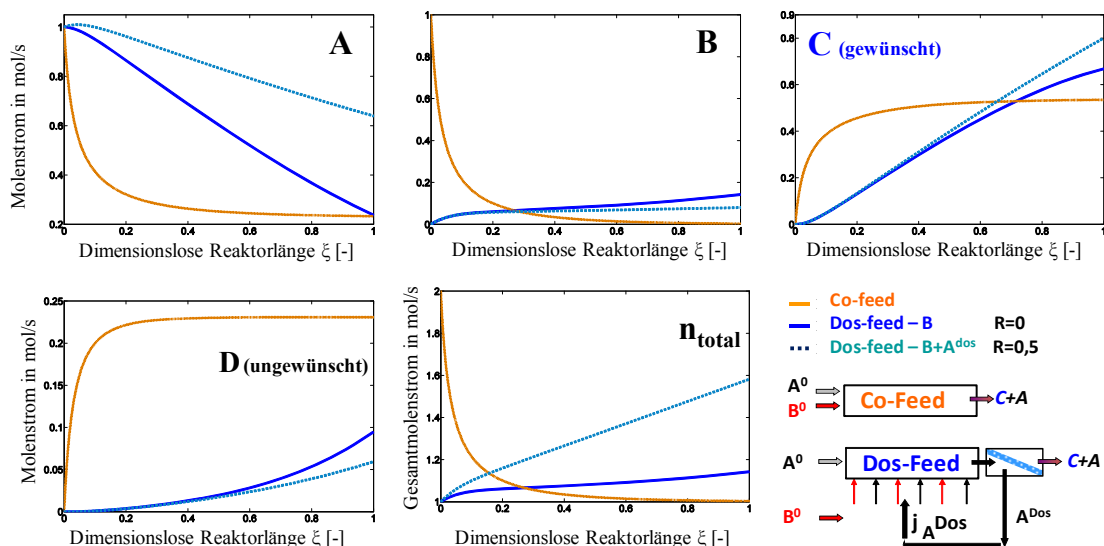


Bild 1.19: Verlauf der Molenströme und des Gesamtmolenstroms über der dimensionslosen Reaktorlänge ξ bei Co-Feed, Einzel- und Multikomponentendosierung; Parameter: $k_1=k_2$; $k_3=0.5 k_1$; $\alpha_1=\alpha_3=\beta_1=\gamma=1$, $\beta_2=\beta_3=2$

Die
1.8

$$dS_c = \frac{r_1 - r_2}{r_1 + r_3} = \frac{1 - \frac{r_2}{r_1}}{1 + \frac{r_3}{r_1}} = \frac{1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{x_C^{\gamma_1}}{x_A^{\alpha_1}} \cdot x_B^{\beta_2 - \beta_1}}{1 + \frac{k_3}{k_1} \cdot x_A^{\alpha_3 - \alpha_1} \cdot x_B^{\beta_3 - \beta_1}}$$

(1.53)

differenzielle Selektivität für das in Bild vorgestellte Reaktionsnetzwerk einer simultan ablaufenden Folge- und Parallelreaktion ist in Gl. 1.53 gegeben.

Für die in Bild 1.19 vorliegenden lokalen Konzentrationen an A und B ist somit bei kontinuierlicher Multikomponentendosierung eine signifikante positive Selektivitätssteigerung zu erwarten, wie Bild 1.20 offenbart. Demnach steigt die differentielle/lokale Selektivität mit steigendem Recyclingverhältnis R an und ist für R=1, d.h. im Kreislauf wird genau so viel A geführt, wie dem Reaktor über die Bilanzgrenze zugegeben wird, fast über die gesamte Reaktionskoordinate konstant. Die simultan ablaufende Parallelreaktion r₃ reduziert nach Gl. 1.53 die Selektivität, so dass diese keine Werte von 1 annehmen kann.

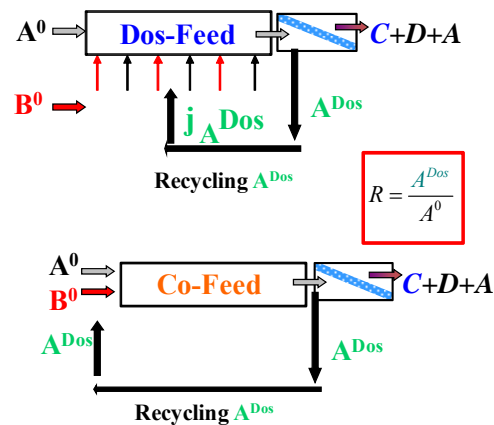
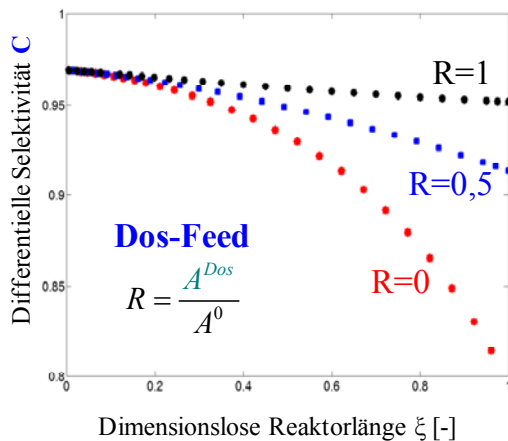


Bild 1.20: Differentielle Selektivität C kontinuierlicher Verwendung einer Multikomponentendosierung für verschiedene Recyclingverhältnisse; Parameter: Bild 1.19

Bild 1.21: Vergleich der Konzepte kontinuierliche Mehrkomponentendosierung (Dos-Feed) und diskrete Dosierung (Co-Feed) mit Rückführungsstrategie von A^{Dos}

Abschließend soll nun ein objektiver Vergleich und damit eine Bewertung der Konzepte: „kontinuierliche Mehrkomponentendosierung (Dos-Feed)“ und „diskrete Dosierung (Co-Feed) mit Rückführungsstrategie von A^{Dos}“ herbeigeführt werden. Die Reaktandenführung ist in Bild 1.21 schematisch dargestellt. Dabei muss für einen belastbaren Vergleich der Konzepte gelten, dass die Menge an A^{Dos}, die sich im Rückführkreislauf befindet, identisch ist. Basierend auf der Lösung des Differentialgleichungssystems Gl. 1.48 und der entsprechenden Randbedingungen Gl. 1.50 und 1.51 für die kontinuierliche bzw. diskrete Multikomponentendosierung ergeben sich die in Tabelle 1.2 zusammengefassten integralen Leistungsgrößen. Danach kann die Ausbeute an Zwischenprodukt C mit Hilfe einer Multikomponentendosierung

und einem Recyclingverhältnis von $R=1$ von 53% auf 67% im Vergleich zum konventionellen Co-Feed-Mode erhöht werden, da Umsatz A und Selektivität C signifikant steigen. Bewertet man den Co-Feed-Mode allein und führt hier analog den Rücklaufstrom A^{Dos} in diskreter Art und Weise ein, so ist mit steigendem R ebenfalls eine Erhöhung der Leistungsgrößen zu beobachten. Die Selektivität und der Umsatz lassen sich jedoch vor dem Hintergrund von Tabelle 1.2 mittels kontinuierlicher Multikomponentendosierung mit Rückführung wesentlich effizienter steigern. Dazu tragen vor allem die lokalen Konzentrationsverläufe von A und B bei, die mittels kontinuierlicher Dosierung signifikanter eingestellt werden können, was eine positive "Manipulation" der lokalen Reaktionsgeschwindigkeiten erlaubt.

Tabelle 1.2: Umsatz, Selektivität und Ausbeute für die kontinuierliche bzw. diskrete Multikomponentendosierung; Parameter: Bild 1.18 und (Hamel, Wolff et al. 2011)

$R = \frac{A^{Dos}}{A^0}$	Umsatz A in %	Selektivität C in %	Ausbeute C in %
Recyclingverhältnis R	kontinuierliche Dosierung (Dos-Feed - B + A^{Dos})		
0	76	88	67
0,5	86	93	80
1	91	95	86
	diskontinuierliche Dosierung (Co-Feed) + A^{Dos}		
0	75	70	53
0,5	80	75	60
1	81	77	63

Fazit:

Die Ergebnisse dieser theoretischen Machbarkeitsstudie einer kontinuierlichen **Multikomponentendosierung mit Recyclingstrategie** offenbaren **deutlich Potential auf Prozessebene**. Das eingeführte Recyclingverhältnis R stellt dabei einen neuen Freiheitsgrad dar. Eine experimentelle Überprüfung soll deshalb in Kapitel 3 am Beispiel der Selektivoxidation von Alkanen durchgeführt werden. Eine diskontinuierliche Multikomponentendosierung mit Recyclingstrategie wird im Kapitel 2 am Beispiel der Hydroformylierung von 1-Dodecen vorgestellt, um die Lage von Isomerengleichgewichten positiv im Hinblick auf die Bildung gewünschter endständiger Aldehyde zu beeinflussen.

1.7 Selektivität und Stofftransporteinflüsse

In der bisherigen Betrachtung zur Selektivität in chemischen Reaktionen am Beispiel des in Bild 1.18 verifizierten Netzwerks aus Parallel- und Folgereaktion wurde von einem homogenen katalytischen System ausgegangen, d.h. die als Funktion der Reaktionskoordinate ξ vorliegende Konzentration entspricht der am Reaktionsort bzw. aktiven Zentrum des Katalysators. Es liegt eine reine Betrachtung der Mikrokinetik vor. Insbesondere in heterogen katalysierten Reaktionen hängt die Geschwindigkeit der Stoffumwandlung aber nicht nur von der Kinetik der eigentlichen chemischen Reaktion ab. Der Einfluss des Stofftransports bzw. eine in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen vorliegenden Stofftransportlimitierung führt in diesem Fall zu anderen lokalen Konzentrationen und damit Reaktionsgeschwindigkeit am Reaktionsort, wie Bild 1.22 für den Fall einer Fluid/Fluid- und heterogen katalysierten Gas/Feststoff-Reaktion illustriert. Der eigentlichen Reaktion sind somit Stofftransportvorgänge über die Phasengrenzen und in den Phasen selbst durch Diffusion und Verteilungsgleichgewichte vorgelagert. Das Zusammenwirken der Kinetik von Stofftransport und Reaktion wird deshalb als Makrokinetik bezeichnet (Baerns, Behr et al. 2006; Behr, Agar et al. 2010). Da die von der lokalen Konzentration abhängigen Reaktionsgeschwindigkeiten direkt die differentielle Selektivität (Gl. 1.14) beeinflussen, liegt eine deutliche Abhängigkeit zwischen Selektivität und Stofftransport vor. Dieser Aspekt soll im Folgenden am Beispiel der schwierigeren heterogen katalysierten Reaktion für die Fälle einer Limitierung durch äußere und innere Transportvorgänge am Beispiel einer Parallel- und einer Folgereaktion genauer betrachtet werden.

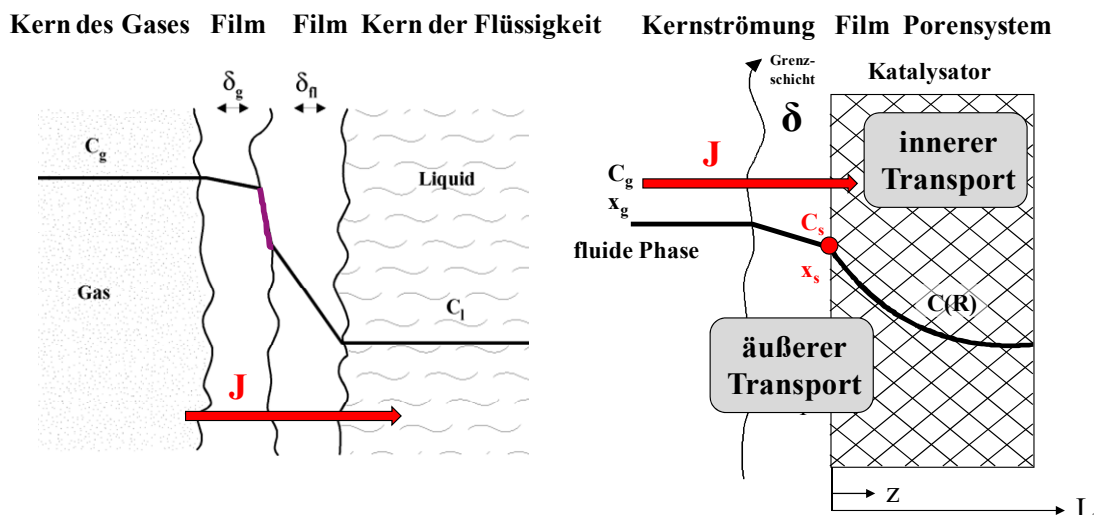


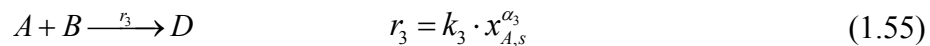
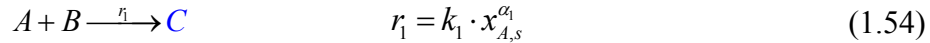
Bild 1.22: Einfluss des Stofftransports auf die lokale Konzentration am Reaktionsort in der homogenen und heterogenen Katalyse

1.7.1 Selektivität - Einfluss des äußeren Stofftransports

Zunächst soll der Einfluss einer äußeren Stofftransportlimitierung untersucht werden. Dieser Fall liegt vor, wenn der Katalysator nicht-porös ist, es sich z.B. um einen Schalenkatalysator handelt.

Parallelreaktion

Die Parallelreaktion ($r_1 + r_3$) des in Bild 1.8 dargestellten Dreiecksschemas ergibt sich für $r_2=0$. Für die Reaktionskinetik gilt nach Gl. 1.23 und 1.25 für B im Überschuss:



Unter stationären Bedingungen muss gelten, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten durch die lokale Konzentration/Molenbruch auf der Oberfläche bestimmt sind, d.h. die durch den Stoffstrom J mit dem Stoffübergangskoeffizienten β_g zur spezifischen Oberfläche a transportierte Menge an Edukt wird unmittelbar in der effektiven Bruttoreaktionsgeschwindigkeit $r_{\text{Brutto},A,\text{eff}}$ als Summe der $r_1 + r_3$ verbraucht.

$$r_{\text{Brutto},A,\text{eff}} = k_1 \cdot x_{A,s}^{\alpha_1} + k_3 \cdot x_{A,s}^{\alpha_3} = \beta_g \cdot a \cdot (x_{A,g} - x_{A,s}) \quad (1.56)$$

Der Stofftransport soll mittels linearem Triebkraftansatz beschrieben werden. Bezüglich einer detaillierteren Modellierung des Stofftransports wird auf einschlägige Fachliteratur verwiesen (Bird, Stewart et al. 2006; Kraume 2012). Für die differentielle Selektivität der gewünschten Komponente C bzw. des unerwünschten Parallelprodukts D gilt:

$$S_{\text{diff},C} = \frac{k_1 \cdot x_{A,s}^{\alpha_1}}{\beta_g \cdot a \cdot (x_{A,g} - x_{A,s})} \quad (1.57)$$

$$S_{\text{diff},D} = \frac{k_3 \cdot x_{A,s}^{\alpha_3}}{\beta_g \cdot a \cdot (x_{A,g} - x_{A,s})} \quad (1.58)$$

Um die differentielle Selektivität der gewünschten Komponente C zu maximieren, muss das Verhältnis der differentiellen Selektivität $R_{S_{\text{diff},C,D}(s)}$ bezogen auf die Oberfläche von gewünschtem zu ungewünschtem Produkt nach (Baerns, Behr et al. 2006) maximiert werden. Dieses Verhältnis stellt bei Vorliegen einer Stofftransportlimitierung eine effektive Größe dar, da es sich auf die Bedingungen auf der Oberfläche bezieht ($x_{A,s}$).

$$R_{S_{\text{diff},C,D}(s)} = \frac{S_{\text{diff},C}}{S_{\text{diff},D}} = \frac{k_1 \cdot x_{A,s}^{\alpha_1}}{k_3 \cdot x_{A,s}^{\alpha_3}} = \frac{k_1}{k_3} \cdot x_{A,s}^{\alpha_1 - \alpha_3} \quad (1.59)$$

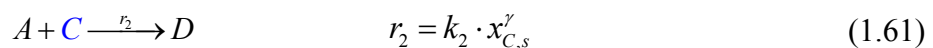
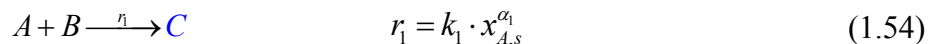
Bezieht man das in Gl. 1.59 dargestellte Verhältnis nun auf den Fall, dass keine Stofftransportlimitierung vorliegt, d.h. die Konzentration in der Gasphase entspricht der auf der Oberfläche, da im Film kein Widerstand vorliegt $R_{S_{\text{diff},C,D}(g)} (x_{A,s}=x_{A,g})$ gilt:

$$\frac{R_{S_{\text{diff},C,D}(s)}}{R_{S_{\text{diff},C,D}(g)}} = \left(\frac{x_{A,s}}{x_{A,g}} \right)^{\alpha_1 - \alpha_3} \quad (1.60)$$

Das Verhältnis der Selektivitäten hängt demnach in Abhängigkeit des Quotienten des Molenbruchs $x_{A,s}/x_{A,g}$ analog zur Diskussion in den vorangegangenen Kapiteln von der Konstellation der Reaktionsordnungen ab. Weisen beide Reaktionen die gleiche Reaktionsordnung auf ($\alpha_1=\alpha_3$), ist $R_{S_{diff,C,D}(s)}=R_{S_{diff,C,D}(g)}$. Folglich hat eine Stofftransportlimitierung keine Auswirkung auf die Selektivität. Ist die Reaktionsordnung in der gewünschten Reaktion r_1 größer als in der unerwünschten Parallelreaktion r_2 , d.h. $\alpha_1>\alpha_3$ und damit $R_{S_{diff,C,D}(s)}<R_{S_{diff,C,D}(g)}$, so verringert sich die Selektivität an C durch den Einfluss einer Stofftransportlimitierung. Die höhere Reaktionsordnung in der gewünschten Reaktion α_1 führt dazu, dass die Reaktion bei kleinen Konzentrationen an A stärker "leidet" bzw. sich die Reaktionsgeschwindigkeit stärker verringert. Eine Überlagerung von Reaktion und Stofftransportlimitierung senkt die lokale Konzentration und damit die Bildungsgeschwindigkeit r_1 an gewünschtem Produkt C weiter und damit die Selektivität an C. In diesem Fall ($\alpha_1>\alpha_3$) muss der Stoffübergang, z.B. durch eine Erhöhung der Anströmgeschwindigkeit, intensiviert werden. Weiterhin ist die Temperatur eine Steuergröße, da die Reaktionsgeschwindigkeit nach der Arrhenius-Gleichung (Gl. 1.11) exponentiell, der Diffusionskoeffizient jedoch nur mit $T^{1,5}$ von der Temperatur abhängt. Dabei ist jedoch die Aktivierungsenergie $E_{A,1}$ und $E_{A,3}$ zu beachten, wie in Bild 1.23b illustriert wurde. Für die dritte zu betrachtende Konstellation der Reaktionsordnung $\alpha_1<\alpha_3$ wirkt sich eine Stofftransportlimitierung und damit die Absenkung der Konzentration auf der Oberfläche des Katalysators sogar positiv auf die Selektivität aus und entspricht der bereits diskutierten verteilten Dosierung.

Folgereaktion

Im Fall einer ausschließlichen Folgereaktion ($r_1 + r_2; r_3=0$) gilt nach Gl. 1.23 und 1.24, wenn B im Überschuss vorliegt:



Auch im Fall der Folgereaktion gilt unter Annahme stationärer Bedingungen, dass die Rate des Stofftransports von A aus der Gasphase zur Oberfläche bzw. von C von der Oberfläche in die Gasphase gleich der Abreaktion von A bzw. der Bildungsreaktion von C auf der Katalysatoroberfläche ist.

$$k_1 \cdot x_{A,s}^{\alpha_1} = \beta_{g,1} \cdot a \cdot (x_{A,g} - x_{A,s}) \quad (1.62)$$

$$k_1 \cdot x_{A,s}^{\alpha_1} - k_2 \cdot x_{C,s}^{\gamma} = \beta_{g,2} \cdot a \cdot (x_{C,s} - x_{C,g}) \quad (1.63)$$

Um die Gleichungen 1.62-1.63 nach den Molenbrüchen an A und C auf der Oberfläche analytisch aufzulösen, wird die Reaktionsordnung $\alpha_1=\gamma=1$ gesetzt.

$$x_{A,s} = \frac{\beta_{g,1} \cdot a \cdot x_{A,g}}{(k_1 + \beta_{g,1} \cdot a)} = \frac{x_{A,g}}{(1 + \frac{k_1}{\beta_{g,1} \cdot a})} \quad (1.64)$$

$$x_{C,s} = \frac{x_{C,g}}{1 + \frac{k_2}{\beta_{g,2} \cdot a}} + \frac{k_1 \cdot x_{A,s}}{k_2 + \beta_{g,2} \cdot a} = \frac{x_{C,g}}{1 + Da_{II,2}} + \frac{\frac{k_1 \cdot x_{A,g}}{(1 + \frac{k_1}{\beta_{g,1} \cdot a})}}{k_2 + \beta_{g,2} \cdot a} \quad (1.65)$$

$$x_{C,s} = \frac{x_{C,g}}{1 + \frac{k_2}{\beta_{g,2} \cdot a}} + \frac{\frac{k_1}{\beta_{g,1} \cdot a} \cdot x_{A,g}}{\left(1 + \frac{k_1}{\beta_{g,1} \cdot a}\right) \cdot \left(1 + \frac{k_2}{\beta_{g,2} \cdot a}\right)}$$

Damit ergibt sich für Gl. 1.31 unter Berücksichtigung von Stofftransportlimitierung und der Einführung der Damköhlerzahl 2. Ordnung Da_{II} :

$$S_{diff,C} = 1 - \frac{r_2}{r_1} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{x_{C,s}}{x_{A,s}} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{\frac{x_{C,g}}{1 + \frac{k_2}{\beta_{g,2} \cdot a}} + \frac{\frac{k_1}{\beta_{g,1} \cdot a} \cdot x_{A,g}}{\left(1 + \frac{k_1}{\beta_{g,1} \cdot a}\right) \cdot \left(1 + \frac{k_2}{\beta_{g,2} \cdot a}\right)}}{\frac{x_{A,g}}{\left(1 + \frac{k_1}{\beta_{g,1} \cdot a}\right)}} \quad (1.66)$$

$$S_{diff,C} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{\frac{x_{C,g}}{1 + Da_{II,2}} + \frac{Da_{II,1} \cdot x_{A,g}}{\left(1 + Da_{II,1}\right) \cdot \left(1 + Da_{II,2}\right)}}{\frac{x_{A,g}}{\left(1 + Da_{II,1}\right)}} \quad \text{mit} \quad Da_{II,i} = \frac{k_i}{\beta_{g,i} \cdot a}$$

In Gl. 1.66 ist ersichtlich, dass bei hoher Reaktionsgeschwindigkeit ($k_2 \gg \beta_{g,2} \cdot a$) in der Folgereaktion r_2 eine deutliche Beeinflussung durch den überlagerten Stofftransport im Film eintritt, d.h. die differentielle Selektivität zum gewünschten Produkt C reduziert wird. Des Weiteren ist aus Gl. 1.66 zu erkennen, dass sich hohe Konzentrationen an C auf der Oberfläche ($x_{C,s}$) als nachteilig erweisen. Folglich ist die lokale Konzentration an C auf der Oberfläche durch eine Intensivierung des Stoffübergangs, z.B. durch Erhöhung der Anströmgeschwindigkeit, abzusenken. Auch eine Erhöhung der Triebkraft für den Stofftransport an C durch eine niedrigere Konzentration an C in der Gasphase ($x_{C,g}$), z.B. durch Verdünnung der Kernströmung, ist denkbar.

Ist die Geschwindigkeit des äußeren Stofftransports erheblich größer als die der chemischen Reaktion, d.h. $\beta_{g,i} \cdot a \gg k_i$, reduziert sich Gl. 1.66 auf die Gl. 1.31 in Kapitel 1.5.1 ohne Berücksichtigung des Stofftransports ($x_{i,s} = x_{i,g}$). Es gelten dann die in diesem Kapitel formulierten Aussagen bezüglich der Selektivitätssteuerung.

$$S_{diff,C} = 1 - \frac{r_2}{r_1} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{x_{C,s}}{x_{A,s}} \quad \text{für} \quad \beta_{g,i} \cdot a \gg k_i \quad S_{diff,C} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{x_{C,g}}{x_{A,g}} \quad (1.67)$$

Liegt das zweite Edukt B nicht im Überschuss vor, gilt Gl. 1.31.

$$S_{diff,C} = \frac{r_1 - r_2}{r_1} = 1 - \frac{r_2}{r_1} = 1 - \frac{k_2(T)}{k_1(T)} \cdot \frac{x_C^\gamma}{x_A^{\alpha_1}} \cdot x_B^{\beta_2 - \beta_1} \quad (1.31)$$

Bezüglich der Komponente B wirkt sich eine Stofftransporthemmung positiv aus, da durch den Konzentrationsabfall an B über der Grenzschicht die lokale Konzentration an B auf der Oberfläche, d.h. am aktiven Zentrum, nochmals reduziert wird. Ein Aspekt, der für die Reaktionsordnung $\beta_1 < \beta_2$ anhand einer verteilten Dosierung bereits in Kapitel 1.5.2 diskutiert wurde.

1.7.2 Selektivität - Einfluss des inneren Stofftransports

Im zweiten Teil der Betrachtung des Stofftransports soll nun der Einfluss einer inneren Stofftransportlimitierung im Hinblick auf die Selektivität eines gewünschten Produkts C untersucht werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dabei oft durch den Einfluss von Porendiffusion limitiert, da die Diffusionsrate bei hohen Temperaturen kleiner ist als die Reaktionsgeschwindigkeit. Folglich bildet sich im porösen Katalysator (siehe Bild 1.32) ein Konzentrationsgradient aus, der im Vergleich zum linearen äußeren Stofftransport durch einen Konzentrationsverlauf als sinh-Funktion gekennzeichnet ist. Vor diesem Hintergrund ist eine Ableitung von Zusammenhängen auf analytischer Basis deutlich schwieriger.

Parallelreaktion

Für die Betrachtung des Einflusses einer inneren Stofftransporthemmung auf die Selektivität an C in einer Parallelreaktion muss nach Gl. 1.26 das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten r_3/r_1 als Funktion der Konzentrationen am aktiven Zentrum auf der inneren Oberfläche (s) minimiert werden. In Abhängigkeit der Konzentration auf der inneren Oberfläche s gilt damit:

$$S_{diff,C} = \frac{r_1}{r_1 + r_3} = \frac{1}{1 + \frac{r_3}{r_1}} = \frac{1}{1 + \frac{k_3}{k_1} \cdot x_{A,s}^{\alpha_3 - \alpha_1} \cdot x_{B,s}^{\beta_3 - \beta_1}} \quad (1.68)$$

Betrachtet man das in Bild 1.32 dargestellte Katalysatorelement z.B. als einseitig geschlossene Platte der Stärke L, kann die Änderung der Konzentration über die Laufkoordinate z durch folgende Differentialgleichungen im stationären Zustand beschrieben werden:

$$D_{A,eff} \cdot \frac{d^2 x_{A,s}(z)}{dz^2} = k_1 \cdot x_{A,s}^{\alpha_1}(z) \cdot x_{B,s}^{\beta_1}(z) + k_3 \cdot x_{A,s}^{\alpha_3}(z) \cdot x_{B,s}^{\beta_3}(z) \quad (1.69)$$

$$D_{B,eff} \cdot \frac{d^2 x_{B,s}(z)}{dz^2} = k_1 \cdot x_{A,s}^{\alpha_1}(z) \cdot x_{B,s}^{\beta_1}(z) + k_3 \cdot x_{A,s}^{\alpha_3}(z) \cdot x_{B,s}^{\beta_3}(z) \quad (1.70)$$

Die Molenbrüche der Komponenten stellen dabei eine Funktion der Ortskoordinate z dar (siehe Bild 1.32). Für die differentielle Selektivität ergibt sich folgender Lösungsansatz:

$$S_{diff,C} = \frac{1}{1 + \frac{r_3}{r_1}} = \frac{1}{1 + \frac{k_3}{k_1} \cdot \frac{\int_0^L x_{A,s}^{\alpha_3}(z) \cdot x_{B,s}^{\beta_3}(z) \cdot dz}{\int_0^L x_{A,s}^{\alpha_1}(z) \cdot x_{B,s}^{\beta_1}(z) \cdot dz}} \quad (1.71)$$

Eine triviale analytische Lösung ist vor diesem Hintergrund nicht mehr gegeben. Unter der Annahme, dass die Reaktionsordnungen bezüglich Komponente A in beiden Parallelreaktionen identisch sind ($\alpha_1=\alpha_3$) und B im Überschuss vorliegt, laufen nach Gl. 1.68 beide Reaktionen mit und ohne Einfluss von Stofftransportlimitierung an jeder Stelle im Katalysator mit identischer Geschwindigkeit ab. Die differentielle Selektivität hängt dann nicht mehr von der lokalen Reaktandenkonzentration ab, sondern kann z.B. bei unterschiedlichen Aktivierungsenergien durch die Temperatur gesteuert werden.

$$S_{diff,C} = \frac{1}{1 + \frac{k_3(T)}{k_1(T)}} \quad (1.72)$$

Folgereaktion

Für die differentielle Selektivität des gewünschten Zwischenprodukts C einer heterogen katalysierten Reaktion auf der inneren Oberfläche eines Katalysators (s) gilt:

$$S_{diff,C} = \frac{r_1 - r_2}{r_1} = 1 - \frac{r_2}{r_1} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{x_{C,s}^\gamma}{x_{A,s}^{\alpha_1}} \cdot x_{B,s}^{\beta_2 - \beta_1} \quad (1.73)$$

Liegt eine Überlagerung der chemischen Reaktion durch Porendiffusionslimitierung vor, kommt es zur Ausbildung der in Bild 1.32 schematisch illustrierten nicht-linearen Konzentrationsverläufe. Vor diesem Hintergrund werden durch den Einfluss des Stofftransports die lokalen Konzentrationen der Komponenten im Katalysator, damit die lokalen Reaktionsgeschwindigkeit und letztendlich die differentielle Selektivität beeinflusst. Die Berechnung der Konzentrationsverläufe im Katalysator erfolgt durch Lösen der Stoffmengenbilanzen im stationären Zustand, die durch ein System gekoppelter Differentialgleichungen charakterisiert sind.

$$D_{A,eff} \cdot \frac{d^2 x_{A,s}(z)}{dz^2} = k_1 \cdot x_{A,s}^{\alpha_1}(z) \cdot x_B^{\beta_1}(z) \quad (1.74)$$

$$D_{B,eff} \cdot \frac{d^2 x_{B,s}(z)}{dz^2} = +k_1 \cdot x_{A,s}^{\alpha_1}(z) \cdot x_B^{\beta_1}(z) + k_2 \cdot x_{C,s}^\gamma(z) \cdot x_{B,s}^{\beta_2}(z) \quad (1.75)$$

$$D_{C,eff} \cdot \frac{d^2 x_{C,s}(z)}{dz^2} = -k_1 \cdot x_{A,s}^{\alpha_1}(z) \cdot x_B^{\beta_1}(z) + k_2 \cdot x_{C,s}^\gamma(z) \cdot x_{B,s}^{\beta_2}(z) \quad (1.76)$$

Wird wie im Fall der Parallelreaktion angenommen, dass B im Überschuss und bezüglich A eine Kinetik erster Ordnung ($\alpha_1=\alpha_3=1$) vorliegt, folgt für die differentielle Selektivität an C:

$$S_{diff,C} = \frac{r_1 - r_2}{r_1} = \frac{\int_0^L (k_1 \cdot x_{A,s}(z) - k_2 \cdot x_{C,s}(z)) \cdot dz}{\int_0^L k_1 \cdot x_{A,s}(z) \cdot dz} \quad (1.77)$$

Für den Fall einer sehr starken Diffusionshemmung und unter der Annahme, dass die Diffusionskoeffizienten aller Komponenten gleich sind, kann nach (Baerns, Behr et al. 2006) die differentielle Selektivität des Zwischenprodukts wie folgt vereinfacht abgeschätzt werden:

$$S_{diff,C} = \frac{r_1 - r_2}{r_1} = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{k_2(T)}{k_1(T)}}} - \sqrt{\frac{k_2(T)}{k_1(T)}} \cdot \frac{x_{C,s}}{x_{A,s}} \quad (1.78)$$

Vergleicht man nun die Selektivität mit Diffusionslimitierung (Gl. 1.78) mit Gl. 1.31/1.73 ohne Einfluss von Stofftransport, so ist ersichtlich, dass die "1" im ersten Term bei Vorliegen von Porendiffusion um $\sqrt{k_2/k_1}$ im Nenner signifikant verringert wird. Im zweiten Term geht das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten nun als Wurzelausdruck ein. Eine gezielte Steuerung der Selektivität kann in Analogie zum vorherigen Kapitel sowohl durch die Temperatur und damit der Geschwindigkeitskonstanten als auch durch eine Intensivierung des Stofftransports und damit der Absenkung der Produktkonzentration an C in der Pore erfolgen.

Fazit:

Die am Beispiel einer Gas/Feststoff-Reaktion erfolgten Überlegungen zum Einfluss des Stoffübergangs und einer Diffusionshemmung innerhalb der Phasen können analog auf Fluid/Fluid-Reaktionen übertragen werden.

Die Betrachtung des Einflusses einer Stofftransportlimitierung auf die chemische Reaktion für komplexe Reaktionsnetzwerke ist schwierig und in der Regel mit Unsicherheiten behaftet. Nur selten ist eine geschlossene analytische Lösung möglich. In der Regel müssen die gekoppelten Stoff- und Wärmebilanzen in heterogenen Systemen mit simultan ablaufenden Parallel- und Folgereaktionen numerisch gelöst werden.

Vor diesem Hintergrund werden im Kapitel 2 dieser Habilitationsschrift heterogene Modelle, die zwischen Gas- und Flüssigphase differenzieren, genutzt, um eine kinetische Modellierung der Hydroformylierung von langkettigen Olefinen (flüssig) mit Synthesegas mathematisch zu quantifizieren und kinetische Modelle, möglichst frei von Stofftransporteinflüssen, abzuleiten. Hierzu ist eine primäre Betrachtung des reinen Stofftransports und der Löslichkeitsgleichgewichte unter nicht-reaktiven Bedingungen unerlässlich.

In Kapitel 3 der Arbeit werden heterogen katalysierte Reaktionen im Hinblick auf eine Selektivitätssteuerung unter Verwendung von Membranen untersucht. Hierbei kommt

dem Einfluss des Stofftransports eine wichtige Rolle zu, um u.a. Aussagen über die Kompatibilität von Reaktion und transmembranem Stofftransport zu treffen.

Weitere Informationen im Hinblick auf einen selektiven Stofftransport in porösen Materialien zur Trennung von Produktgemischen chemischer Reaktionen sind folgenden Veröffentlichungen zu entnehmen:

Yang, J., J. Čermáková, P. Uchytíl, **C. Hamel**, A. Seidel-Morgenstern: Gas phase transport, adsorption and surface diffusion in a porous glass membrane. *Catalysis Today* 104, 2-4, 344-351, 2005

Weyd, M., H. Richter, I. Voigt, **C. Hamel**, A. Seidel-Morgenstern: Transport and separation properties of asymmetrically structured zeolite membranes in pervaporation. *Desalination* 199, 1-3, 308-309, 2006

Weyd, M., H. Richter, P. Puhlfürß, I. Voigt, **C. Hamel**, A. Seidel-Morgenstern: Transport of binary water-ethanol mixtures through a multilayer hydrophobic zeolite membrane. *Journal of Membrane Science* 307, 2, 239-248, 2008

Munkelt, T., C. Küster, **C. Hamel**, D. Enke, A. Seidel-Morgenstern: Rückgewinnung und Enantiomerentrennung chiraler Anästhetika mittels modifizierter poröser Gläser, *Chemie Ingenieur Technik*, Volume 85, 11, 1686–1693, 2013

Die im Grundlagenkapitel 1 am Beispiel eines instruktiven, vereinfachten Reaktionsnetzwerks aus Parallel- und Folgereaktion gewonnenen Erkenntnisse sollen in den folgenden Kapiteln 2 und 3 konkret auf Probleme aus der homogenen und heterogenen Katalyse übertragen werden, wobei systematisch eine Beeinflussung von Umsatz, Selektivität und Ausbeute auf Katalysator-, Reaktor- und Prozessebene behandelt und bewertet werden soll.

Literatur Kapitel 1

- Agar, D. W. (1999). "Multifunctional reactors: Old preconceptions and new dimensions." *Chemical Engineering Science* 54 (10): 1299-1305.
- Agar, D. W. and D. W. Ruppel (1988). "Multifunktionale Reaktoren für die heterogene Katalyse." *Chemie Ingenieur Technik* 60: 731-741.
- Al-Juaied, M. A., D. Lafarga, et al. (2001). "Ethylene epoxidation in a catalytic packed-bed membrane reactor: experiments and model." *Chemical Engineering Science* 56: 395-402.
- Alonso, M., M. J. Lorences, et al. (2005). "Membrane pilot reactor applied to selective oxidation reactions." *Catalysis Today* 104: 177-184.
- Baerns, M., A. Behr, et al. (2013). "Technische Chemie: Lehrbuch." Wiley-VCH, Weinheim, ISBN: 978-3527310005.
- Behr, A. (2008). "Angewandte homogene Katalyse." Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN: 978-3527316663.
- Behr, A., D. Agar, et al. (2010). "Einführung in die Technische Chemie." Spektrum Akademischer Verlag 1. Auflage, ISBN-10: 3827420733.
- Behr, A. and P. Neubert (2012). "Applied Homogeneous Catalysis." Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN: 978-3527326334.
- Behr, A., D. Obst, et al. (2003). "Highly selective tandem isomerization-hydroformylation reaction of trans-4-octene to n-nonanal with rhodium-BIPHEPHOS catalysis." *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* 206(1-2): 179-184.
- Bhaduri, S. and D. Mukesh (2014). "Homogeneous Catalysis." Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim ISBN: 978-1118139257.
- Bird, R. B., W. E. A. Stewart, et al. (2006). "Transport Phenomena." John Wiley & Sons Revised 2nd Edition, ISBN: 978-047011539.
- Bron, M., D. Teschner, et al. (2007). "Silver as acrolein hydrogenation catalyst: intricate effects of catalyst nature and reactant partial pressures." *Physical Chemistry Chemical Physics* 9: 3559-3569.
- Bronstein, I. N., K. A. Semendjajew, et al. (2003). "Teubner-Taschenbuch der Mathematik: Teubner - Taschenbuch der Mathematik." Teubner, ISBN: 3-519-20012-9.
- Cole-Hamilton, D. and R. Tooze (2006). "Catalyst Separation, Recovery and Recycling." Springer, ISBN: 978-1-4020-4086-3.
- Coronas, J., M. Menendez, et al. (1995). "Use of a ceramic membrane reactor for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene and higher hydrocarbons." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34: 4229-4234.
- Dautzenberg, F. M. and M. Mukherjee (2001). "Process intensification using multifunctional reactors." *Chemical Engineering Science* 56: 251-267.
- Dittmeyer, R. (2001). "Membranreaktorkonzepte in der heterogenen Katalyse." Universität Erlangen-Nürnberg, Habilitationsschrift.
- Dittmeyer, R. and J. Caro (2008). "Handbook of Heterogeneous Catalysis." Wiley-VCH 8(8), ISBN: 3527320393.
- Eigenberger, G., G. Ertl, et al. (1997). "Catalytic Fixed bed reactors, Handbook of heterogeneous catalysis." Wiley-VCH, Weinheim, ISBN: 3-527-29212-8 Vol. 3.
- Eigenberger, G., G. Kolios, et al. (2007). "Thermal pattern formation and process intensification in chemical reaction engineering." *Chemical Engineering Science* 62: 4825-4841.
- Fogler, H. S. (2010). "Essentials of Chemical Reaction Engineering." Prentice Hall, ISBN: 978-0137146123.

- Froment, G. F. and K. B. Bischoff (1990). "Chemical reactor analysis and design." Wiley Series in Chemical Engineering, ISBN: 0-471-51044-0.
- Hagen, J. (1996). "Technische Katalyse Eine Einführung." VCH Weinheim, ISBN: 3-527-28723-X.
- Hamel, C., M. Bron, et al. (2005). "Experimental and model based study of the hydrogenation of acrolein to allyl alcohol." *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 3: A10.
- Hamel, C., S. Thomas, et al. (2003). "Theoretical analysis of reactant dosing concepts to perform parallel-series reactions." *Chemical Engineering Science* 58: 4483-4492.
- Hamel, C., A. Tota, et al. (2008). "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): 753-764.
- Hamel, C., T. Wolff, et al. (2011). "Multi-component Dosing in Membrane Reactors Including Recycling - Concept and Demonstration for the Oxidative Dehydrogenation of Propane." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50: 12895-12903.
- Hibbel, J., E. Wiebus, et al. (2013). "75 Jahre Hydroformylierung – Oxoreaktoren und Oxoanlagen der Ruhrchemie AG und der Oxea GmbH von 1938 bis 2013." *Chemie Ingenieur Technik* 85: 1853–1871.
- Hodnett, B. K. (2000). "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
- Horn, F. (1964). "Attainable and non-attainable regions in chemical reaction technique." *Chemical Reaction Engineering (Proceedings of the 3rd European Symposium)* 1: 293-303.
- Huang, X.-F., C.-Y. Li, et al. (2002). "Transient kinetics of n-butane oxidation to maleic anhydride over a VPO catalyst." *AIChE Journal* 48: 846-855.
- Jakubith, M. (1998). "Grundoperationen und chemische Reaktionstechnik." Wiley-VCH, Weinheim, ISBN: 3-527-28870-8.
- Klose, F., T. Wolff, et al. (2004). "Operation modes of packed-bed membrane reactors in the catalytic oxidation of hydrocarbons." *Applied Catalysis A: General* 257: 193-199.
- Kölsch, P., M. Noack, et al. (2002). "Development of a membrane reactor for the partial oxidation of hydrocarbons: direct oxidation of propane to acrolein." *Journal of Membrane Science* 198: 119-128.
- Kraume, M. (2012). "Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik: Grundlagen und apparative Umsetzungen." Springer 2. Auflage, ISBN: 978-3642251481.
- Krishna, R. (2002). "Reactive separations: more ways to skin a cat." *Chemical Engineering Science* 57(9): 1491-1504.
- Lafarga, D. and A. Varma (2000). "Ethylene epoxidation in a catalytic packed-bed membrane reactor: effects of reactor configuration and 1,2-dichloroethane addition." *Chemical Engineering Science* 55: 749-758.
- Levenspiel, O. (1999). "Chemical Reaction Engineering." John Wiley & Sons, ISBN: 978-0471254249.
- Lu, Y., A. G. Dixon, et al. (1997). "Analysis and optimization of cross-flow reactors with staged feed policies - Isothermal operation with parallel-series, irreversible reaction systems." *Chemical Engineering Science* 52: 1349-1363.
- Lu, Y. P., A. G. Dixon, et al. (1997). "Analysis and optimization of cross-flow reactors for oxidative coupling of methane." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36(3): 559-567.
- Lu, Y. P., A. G. Dixon, et al. (1997). "Analysis and optimization of cross-flow reactors with distributed reactant feed and product removal." *Catalysis Today* 35(4): 443-450.
- Matros, Y. S. and G. A. Busimovic (1996). "Catalytic processes under unsteady state conditions." *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38: 1-68.
- Mezaki, R. and H. Inoue (1991). "Rate equations of solid-catalyzed reactions." University of Tokyo Press, ISBN: 0860084817.

- Moulijn, J. A., M. Makkee, et al. (2001). "High-throughput experimentation in catalyst testing and in kinetic studies for heterogeneous catalysis." Wiley & Sons, ISBN: 0471630098.
- Onken, U. and A. Behr (1996). "Chemische Prozeßkunde " Thieme, Stuttgart, ISBN: 3-13-687601-6.
- Ramos, R., M. Menéndez, et al. (2000). "Oxidative dehydrogenation of propane in an inert membrane reactor." *Catalysis Today* 56: 239-245.
- Salmi, T., J.-P. Mikkola, et al. (2010). "Chemical Reaction Engineering and Reactor Technology " CRC Press, ISBN: 978-1420092684.
- Seidel-Morgenstern, A. (2005). "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.
- Seidel-Morgenstern, A. (2010). "Membrane Reactors: Distributing reactants to Improve Selectivity and Yield." Wiley-VCH, ISBN: 3527320393.
- Sheintuch, M. and O. Nekhamkina (2001). "Pattern formation in models of fixed-bed reactors." *Catalysis Today* 70: 369-382.
- Sheintuch, M. and O. Nekhamkina (2005). "The asymptotes of loop reactors." *AIChE J.* 52: 224-234.
- Sheldon, R. A. and R. A. van Santen (1995). "Catalytic Oxidation: Principles and Applications -A course of the Netherlands Institute for Catalysis Research." World Scientific Publishing, ISBN: 978-9814579711.
- Sundmacher, K., A. Kienle, et al. (2005). "Integrated Chemical Processes: Synthesis, Operation, Analysis, and Control." Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: ISBN: 978-3527308316.
- Thomas, S. (2003). "Kontrollierte Eduktzufuhr in Membranreaktoren zur Optimierung der Ausbeute gewünschter Produkte in Parallel- und Folgereaktionen." Otto-von-Guericke Universität Magdeburg, Dissertation.
- Thomas, S., S. Pushpavanam, et al. (2004). "Performance improvements of parallel-series reactions in tubular reactors using reactant dosing concepts." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43: 969-979.
- Tota, A., C. Hamel, et al. (2004). "Theoretical and experimental investigation of concentration and contact time in membrane reactors." *Chemical engineering research & design* 82: 236-244.
- Vogl, C., E. Paetzold, et al. (2005). "Highly selective hydroformylation of internal and terminal olefins to terminal aldehydes using a rhodium-BIPHEPHOS-catalyst system." *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* 232(1-2): 41-44.
- Wang, H., C. Tablet, et al. (2006). "Hollow fiber membrane reactors for the oxidative activation of ethane." *Catalysis Today* 118: 98-103.
- Westerterp, K. R., W. P. M. van Swaaij, et al. (1984). "Chemical Reactor design and operation." John Wiley & Sons, ISBN: 0471901830.
- Zahn, V. M. (2012). "Adiabatic simulated moving bed reactor: principle, nonlinear analysis and experimental demonstration." Shaker Verlag, ISBN: 978-3844015348, 3844012012.
- Zahn, V. M., C.-U. Yi, et al. (2011). "Analysis and Demonstration of a Control Concept for a Heat Integrated Simulated Moving Bed Reactor." *Journal of Membrane Science* 66: 4901-4912.
- Zanfir, M. and A. Gavriilidis (2003). "Catalytic combustion assisted methane steam reforming in a catalytic plate reactor." *Chemical Engineering Science* 58: 3947-3960.

2 Homogen katalysierte Reaktionen

Aufbauend auf den bisher gelegten Grundlagen zur Bewertung der Selektivität anhand eines schematischen Parallel-Folgereaktionsnetzwerks, das aus didaktischen Gründen zunächst diskutiert wurde, um den Einfluss der Kinetik auf die differentielle Selektivität als Funktion von Katalysator, Konzentration und Temperatur zu quantifizieren, soll im Kapitel 2 dieser Habilitationsschrift konkret die Hydroformylierung langkettiger Olefine und ihre selektive Beeinflussung diskutiert werden. Die Ergebnisse resultieren aus dem SFB/TR 63 „Integrierte Chemische Prozesse in flüssigen Mehrphasensystemen“. Die Grundlagen zur homogenen Katalyse wurden bereits in Kapitel 1.4 gelegt. Auch im Fall der **homogenen Katalyse** am Beispiel der **Hydroformylierung** ist analog zu Teil 1 eine geeignete Steuerung der Selektivität des gewünschten endständigen Aldehyds auf

Katalysatorebene Reaktorebene und Prozessebene

zu überprüfen. Vor diesem Hintergrund werden zunächst Aussagen zur Hydroformylierung und den verwendeten temperaturgesteuerten Lösungsmittelsystemen inklusive Rückführungsstrategien getroffen. Danach wird die Katalysatorebene insbesondere im Hinblick auf den Ligandeneinfluss betrachtet. Um die Selektivität des gewünschten n-Aldehyds auf Reaktorebene gezielt einzustellen, ist eine Netzwerkidentifikation und Analyse unabdingbar. Aufbauend auf dem identifizierten Reaktionsnetzwerk sind dann mechanistische kinetische Modelle auf der Basis eines erweiterten Katalysezyklusses allgemeingültig abzuleiten und für die gegebenen Versuchsbedingungen mittels mathematischer Methoden zu reduzieren. Anhand der für reduzierte kinetische Modelle identifizierten kinetischen Parameter kann abschließend eine Selektivitätsbetrachtung bzw. Steuerung durch optimale Temperatur- und Konzentrationsführungsstrategien auf Reaktor- und Prozessebene durch Rückführungsstrategien herbeigeführt werden.

Zusammenfassende Darstellung der Publikationen

Hoang Minh, D., G. Wozny, J. Markert, **C. Hamel**, A. Seidel-Morgenstern, H. Arellano-Garcia, Y. Brunsch, A. Behr: Model-Based Optimal Design of Experiments for Determining Reaction Network Structures Computer Aided Chemical Engineering, Volume 31, Elsevier, 705-709, 2012

Markert, J., Y. Brunsch, T. Munkelt, G. Kiedorf, A. Behr, **C. Hamel**, A. Seidel-Morgenstern: Analysis of the reaction network for the Rh-catalyzed hydroformylation of 1-dodecene in a thermomorphic multicomponent solvent system, Applied Catalysis A, 462-463, 287-295, 2013

Kiedorf, G., D. Hoang Minh, J. Markert, A., Müller, A. Jörke, H. Arellano-Garcia, A. Seidel-Morgenstern, **C. Hamel**: Kinetic description of the hydroformylation of 1-dodecene in a thermomorphic solvent system by using rhodium-biphenos-catalyst, 115, 31-48, 2014

Hentschel, B., G. Kiedorf, M. Gerlach, J. Markert, **C. Hamel**, A. Seidel-Morgenstern, H. Freund, K. Sundmacher: Model-based identification and experimental validation of the optimal reaction route of the hydroformylation of 1-dodecene, Industrial & Engineering Chemistry Research, 54, 1755-1765, 2015

Jörke, A., A. Seidel-Morgenstern, **C. Hamel**: Isomerization of 1-decene: Estimation of thermodynamic properties, equilibrium composition calculation and experimental validation using a Rh-BIPHEPHOS catalyst, Chemical Engineering Journal, 260, 513-523, 2015

Jörke, A., S. Triemer, A. Seidel-Morgenstern, **C. Hamel**: Kinetic Investigation Exploiting Local Parameter Subset Selection: Isomerization of 1-Decene using a Rh-Biphenos Catalyst, Chemie Ingenieur Technik, 87, 6, 713-725, 2015

2.1 Temperaturgesteuerte Mehrphasensysteme - Homogene Katalyse

In Teil 1 wurde bereits die Bedeutung der Katalyse als Schlüsseltechnologie zur Wertschöpfung in der chemischen Industrie dargelegt. Der in Kapitel 1.4 (Tabelle 1.1) geführte direkte Vergleich zwischen homogener und heterogener Katalyse offenbarte, dass in der homogenen Übergangsmetallkatalyse hochselektive Katalysatorsysteme zur Verfügung stehen. Der Einfluss einer Stofftransportlimitierung ist innerhalb der homogenen Phase oft vernachlässigbar, so dass prinzipiell alle gelösten Metallatome der Reaktion zur Verfügung stehen und hohe Aktivitäten und TONs erreicht werden (Behr 2008). Die technologische Herausforderung besteht vielmehr darin, eine effiziente Katalysatorabtrennung vom Produkt und damit die Rückführung des preisintensiven Katalysator-Liganden-Komplexes herbeizuführen (Cole-Hamilton and Tooze 2006; Behr 2008; Brunsch and Behr 2013).

Die Problematik der Katalysatorrückführung in homogen katalysierten Reaktionen ist dabei Ausgangspunkt des SFB/TR 63. Ein Lösungsansatz wird dabei durch die Verwendung temperaturgesteuerter Lösungsmittelsysteme auf verschiedenen Ebenen des Gesamtprozesses der Hydroformylierung einschließlich der Produktaufbereitung und Rückführung an den Standorten Berlin, Dortmund und Magdeburg verfolgt.

Vor diesem Hintergrund werden zwei innovative Lösungsmittelsysteme in dieser Arbeit untersucht. Die betrachteten Lösungsmittelsysteme setzen sich aus einer flüssigen polaren Phase (z.B. DMF oder Wasser) und einer unpolaren Phase (z.B. Dekan), die nicht mischbar sind, zusammen. Durch Zugabe einer dritten, mittelpolaren Lösungsmittelkomponente, die sowohl mit der polaren als auch der unpolaren Phase mischbar ist, wird bei Erhöhung der Temperatur die vorliegende Mischungslücke geschlossen, so dass bei Reaktionstemperatur eine einphasige Reaktionsführung realisiert wird. Der Schwerpunkt der Diskussion von der Katalysator- über die Reaktor- zur Prozessebene liegt dabei auf den thermomorphen Mehrkomponenten-Lösungsmittelsystemen (TMS), wobei durch dessen Einsatz aktiv in den Reaktionsablauf eingegriffen und gleichzeitig eine einfache Katalysatorrückführung ermöglicht wird. Bild 2.1 gibt einen Überblick über den Gesamtprozess unter Einsatz eines TMS-Systems.

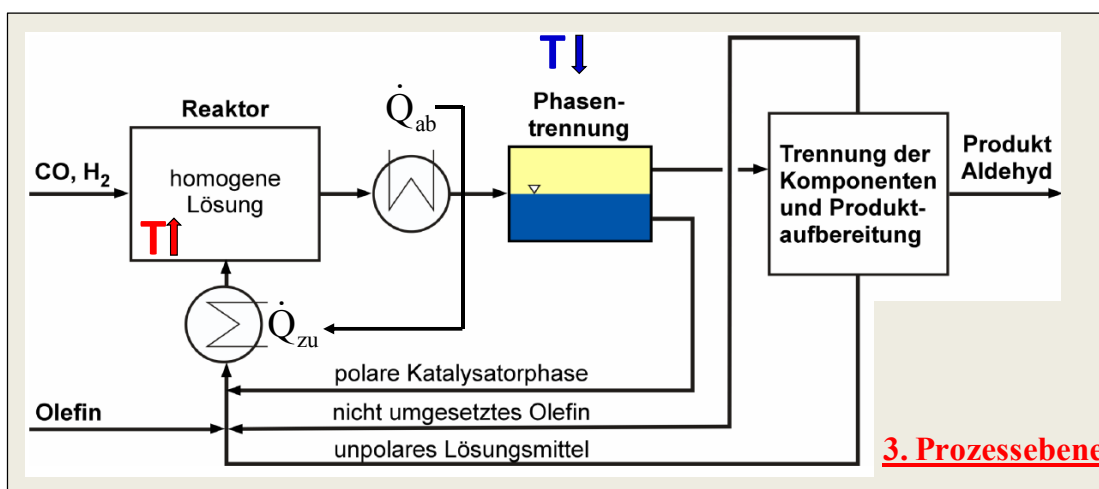


Bild 2.1: Gesamtprozess der Hydroformylierung langkettiger Olefine unter Einsatz thermomorphen Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme (TMS) [Antrag SFB/TR 63]

2.1.1 Thermomorphe Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme (TMS)

Die Eleganz des TMS-Systems liegt darin, dass unter Reaktionsbedingungen, d.h. bei hoher Temperatur, das Lösungsmittelgemisch aus Edukten, Produkten und Hilfsstoffen als eine homogene Phase mit den oben genannten Vorteilen vorliegt. Nach der Reaktion wird das Produktgemisch abgekühlt und die entstehende Wärmemenge direkt zur Aufheizung der Produkte zurückgeführt. Bei niedriger Temperatur wird im TMS-System eine automatische Phasenseparation herbeigeführt, wobei der entsprechend sorgfältig ausgewählte Katalysatorkomplex sich in der polaren Phase befindet und, wie in Bild 2.1 dargestellt, hierin immobilisiert in den Reaktor zurückgeführt wird. Eine nachgeschaltete Trenneinheit erlaubt neben der Gewinnung des Produkts (gewünschter *n*-Aldehyd) die Rückführung des unpolaren Lösungsmittels sowie nicht konvertierten Olefins und trägt damit zu einer Steigerung der Effizienz des Gesamtprozesses bei.

Nach (Behr, Henze et al. 2005; Behr 2008; Zhou, Qi et al. 2013) sind Konzepte zur Realisierung von homogen katalysierten Reaktionen in Zweiphasen-Verfahren durch die gezielte Einstellung der Löslichkeit des Katalysators sowie der Edukte und Produkte in den koexistierenden Phasen charakterisiert. Durch die Wahl von Lösungsmitteln, Lösungsmittelgemischen oder den Zusatz von Lösevermittlern muss danach ein System gefunden werden, das sowohl für die Reaktion als auch für die Trennung geeignet ist. Dabei werden in klassischen TMS-Systemen drei verschiedene Lösungsmittel mit unterschiedlichen Polaritäten verwendet. Die Auswahl der geeigneten Substanzen ist von vielen Einflüssen abhängig, wie z.B. chemische Stabilität, geringe Toxizität oder die Gesamtkosten. Der Aufbau und die Funktionsweise eines TMS-Systems soll anhand von Bild 2.2 kurz erläutert werden. Solvent A ist eine polare Substanz, welche mit dem unpolaren Lösungsmittel B nicht bzw. nur sehr gering mischbar ist. In A liegt für gewöhnlich der polare Übergangsmetall-Katalysator-Komplex vor, während sich die unpolaren Reaktionsedukte in B lösen. Das dritte Solvent C, dessen Polarität sich zwischen A und B befindet, fungiert als Lösungsvermittler. In Abhängigkeit der Zusammensetzung der drei Lösungsmittel entsteht in Abhängigkeit der Temperatur entweder ein homogenes oder heterogenes Reaktionsgemisch. Im gezeigten Beispiel verkleinert sich die Mischungslücke mit steigender Temperatur. Somit ist das TMS-System idealerweise bei Reaktionstemperatur ein- und bei Separationstemperatur zweiphasig. Die Zusammensetzung beider Phasen ergibt sich aus den Schnittpunkten der Konode mit der Binodalkurve. Bei einer geschlossenen Mischungslücke (Bild 2.2 Typ I, links) kommt es deshalb zu keiner vollständigen Trennung, da sich immer Katalysator und Solvent A bzw. C in der Produktphase befinden. Zur Realisierung einer höheren Reinheit des Produktes oder zur Minimierung des Katalysatoraustrags (Leaching) muss eine weitere Auftrennung (z.B. Destillation, Extraktion) nachgeschaltet werden. Um direkt eine vollständige Trennung zu erzielen, ist ein Lösungsgemisch mit offener Mischungslücke (Bild 2.2 Typ II, rechts) zu bevorzugen. Hierbei ist deutlich erkennbar, dass die Produktphase, bei ausbleibender Quervermischung, keinen Katalysator bzw. Solvent A oder C mehr enthält (Behr, Henze et al. 2005; Behr und Roll 2005; Behr, Henze et al. 2008).

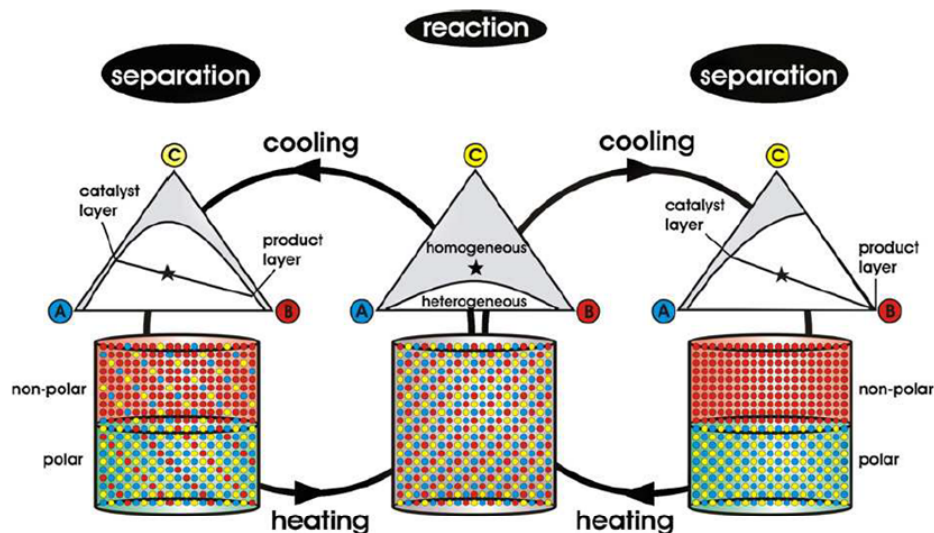


Bild 2.2: Idee der Katalysatorabtrennung in thermomorphen Mehrkomponenten-Lösungsmittelsystemen (TMS) nach (Behr, Henze et al. 2008)

Das in dieser Arbeit verwendete TMS-System ist in Bild 2.3 dargestellt und nutzt als polares Lösungsmittel DMF=A, als unpolare Komponente Decan=B sowie als Lösungsvermittler das eigentliche Edukt der Hydroformylierung 1-Dodecen=C bzw. die Produkte (isomere Dodecene und Tridecanal). Im Vergleich zum Olefin wirkt der gebildete Aldehyd stärker lösungsvermittelnd und verkleinert somit die Mischungslücke für die Trennung nach der Reaktion zusätzlich. Die Zusammensetzung, die den Betriebspunkt der durchgeführten kinetischen Betrachtungen vorgibt, lautet 1-Dodecen/DMF/Decan=20/32/48w-%. Die Untersuchungen in dieser Arbeit bauen dabei auf Vorarbeiten zum Lösungsmittel- sowie Katalysator-Liganden-System u.a. von (Behr, Obst et al. 2003; Behr, Obst et al. 2004; Behr, Obst et al. 2005; Behr und Wintzer 2011; Schäfer, Brunsch et al. 2012; Brunsch und Behr 2013) auf. Die Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte im TMS-System wurden systematisch in (Schäfer, Brunsch et al. 2012) untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass entsprechend Bild 2.3 oberhalb von 90°C ein homogenes und bei Raumtemperatur von ca. 25°C ein heterogenes System zur Phasenseparation ausgebildet wird.

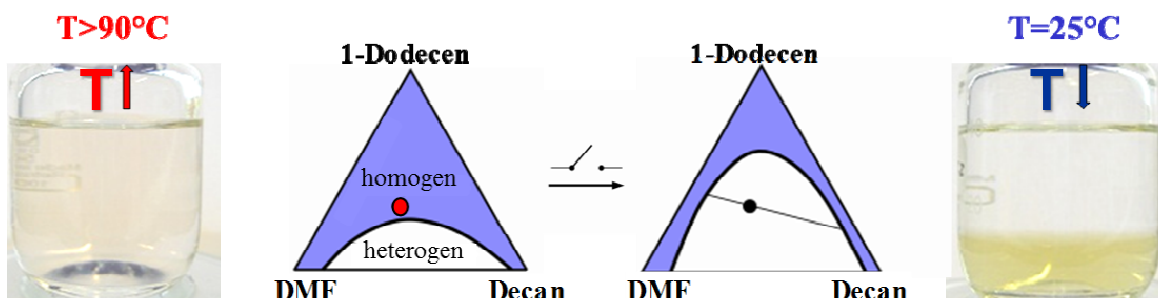


Bild 2.3: Thermomorphes Mehrkomponenten-Lösungsmittelsystem (TMS) bestehend aus 1-Dodecen/DMF/Decan

2.1.2 Mizellare Lösungsmittelsysteme (MLS)

Neben dem temperaturgesteuerten TMS-System soll der Einsatz eines mizellaren Lösungsmittelsystems (MLS) als zweites innovatives Konzept untersucht werden. Wasser bildet in diesem Fall die polare Komponente. Der Einsatz von Tensiden führt dabei zur Reduzierung der Grenzflächenspannung bzw. Erhöhung der Phasengrenzfläche zwischen Olefin und wässriger Katalysatorphase (Dwars, Paetzold et al. 2005; Schomäcker, Schwarze et al. 2011) und damit, im Gegensatz zu rein zweiphasigen Systemen, zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit (Hamerla, Paul et al. 2013). Signifikanter Nachteil dieses Systems ist das Vorliegen verschiedener Phasenzustände als Funktion der Konzentration (Tensid) und der Temperatur sowie der oft limitierende Stofftransport über die Phasengrenzen. Für die Katalysatorrückführung können hingegen ähnliche Temperaturabhängigkeiten wie im TMS-System genutzt werden. Die Zusammensetzung im MLS-System beträgt für den in dieser Arbeit gewählten Betriebspunkt 1-Dodecen/Wasser/Tensid=46/46/8w-%. Auch hier bauen die Untersuchungen auf Vorarbeiten u.a. von (Haumann, Koch et al. 2002; Schomäcker, Schwarze et al. 2011; Hamerla, Schwarze et al. 2012; Schwarze, Schmidt et al. 2012; Hamerla, Rost et al. 2013; Nowothnick, Rost et al. 2013; Rost, Brunsch et al. 2013; Rost, Müller et al. 2013, Schwarze, Pogrzeba et al. 2015) auf und werden in Kap. 2.4.5 erörtert.

2.2 Hydroformylierung

Die Hydroformylierung ist eine der bedeutendsten technischen, homogen katalysierten Reaktionen. Die gebildeten gewünschten endständigen Aldehyde werden als Ausgangsstoffe für die Produktion von Waschmitteln, Lösungsmitteln oder Weichmachern für Kunststoffe eingesetzt (Koeken, van den Broeke et al. 2011). Formal ist die Hydroformylierung die Reaktion einer ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindung mit Synthesegas, das heißt einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff, wie bereits im Kapitel 1.4.2, Reaktionslenkung in der Katalyse, diskutiert wurde, zu einem Aldehyd. Die Formylgruppe addiert dabei bevorzugt an das niedriger substituierte C-Atom der Doppelbindung (Behr 2008). Die damit einhergehende Regioselektivität der Reaktion, die in Bild 2.4 für die Bildung eines n- bzw. iso-Aldehyds illustriert ist, wird maßgeblich durch den Katalysator und dessen Liganden beeinflusst. Dieser wichtige Aspekt soll deshalb separat in Kapitel 2.3 Steuerung der Selektivität auf Katalysatorebene, behandelt werden. Ebenfalls ist zu klären, ob es sich bei der Hydroformylierung im TMS-System wirklich um ein "simples Parallelreaktionschema" handelt, wie Bild 2.4 vereinfacht suggeriert.

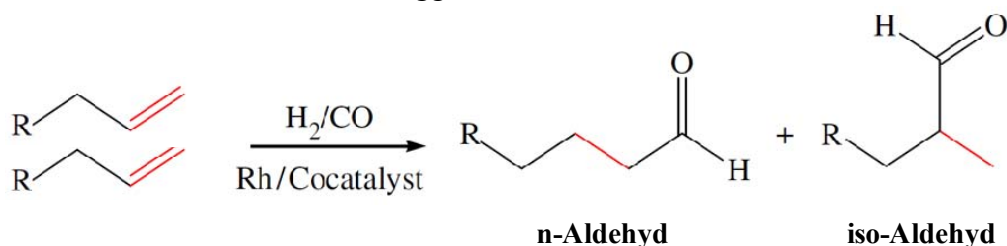


Bild 2.4: Schematische Darstellung einer allgemeinen Reaktionsgleichung für die Hydroformylierung eines endständigen Olefins nach (Shaharun, Dutta et al. 2010)

Die Entdeckung der Hydroformylierung durch Otto Roelen in den Laboratorien der Ruhrchemie AG ist auf einen Zufallsbefund zurückzuführen. Roelen hatte bei der Suche nach Rückführstrategien unerwünschter Nebenprodukte, u.a. Ethen in der Fischer-Tropsch-Synthese, Propanal entdeckt. Der verwendete heterogene kobalthaltige Feststoffkatalysator hatte Cobalt-Hydridocarbonyle gebildet, die die erste Hydroformylierung von Ethen mit Synthesegas zum Propanal katalysierten. Einen interessanten Überblick zur geschichtlichen Entwicklung der Hydroformylierung und der Pionierarbeit Roelens zum Thema "75 Jahre Hydroformylierung – Oxoreaktoren und Oxoanlagen der Ruhrchemie AG und der Oxea GmbH von 1938 bis 2013" gibt (Hibbel, Wiebus et al. 2013).

Eine ähnlich detaillierte Übersicht insbesondere vor dem Hintergrund der Katalysatorentwicklung gibt (Behr 2008) (siehe Tabelle 2.1). Danach wurde in der ersten Katalysatorgeneration der Hydroformylierung Cobalt als Zentralatom in technischen Verfahren wie dem "BASF-Prozess" eingesetzt. In diesem sehr aufwendigen Verfahren kamen Temperaturen von 120 - 180 °C und Drücke von 270 - 300 bar zum Einsatz. Das erreichte n/iso-Verhältnis wird mit 80:20 angegeben (Behr 2008). Phosphin-Liganden erlaubten später "mildere" Reaktionsbedingungen, d.h. Drücke von 40 - 80 bar, die im Shell-Prozess realisiert sind. Unter anderem die Union Carbide Corporation ersetzte Cobalt durch das wesentlich aktivere Rhodium und reduzierte damit Temperatur und Druck auf 85 - 95 °C bzw. 15 - 18 bar bei einem n/iso-Selektivitätsverhältnis von ca. 92:8. Durch diese sehr niedrigen Drücke wird dieses Verfahren auch "Low-Pressure-Oxo-Verfahren" (LPO) genannt. In der aktuellen Katalysatorgeneration wird Rhodium mit wasserlöslichen Phosphinliganden eingesetzt. Der am häufigsten verwendete Ligand ist das Natriumsalz der Triphenylphosphintrisulfonsäure (TPPTS), welcher im gegenwärtig am häufigsten eingesetzten Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Prozess (RCH-RP) eingesetzt wird (Hibbel, Wiebus et al. 2013).

Tabelle 2.1: Vergleich industrieller Hydroformylierungsverfahren nach (Behr 2008)

	BASF-Prozess	Shell-Prozess	LPO	RCH-RP
Katalysator	Co	Co/PR ₃	Rh/PR ₃	Rh/TPPTS
Temperatur	120 - 180 °C	150 - 190 °C	85 - 95 °C	110 - 130 °C
Druck	270 - 300 bar	40 - 80 bar	15 - 18 bar	40 - 60 bar
n/iso-Verhältnis	80 : 20	88 : 12	92 : 8	95 : 5
Kat.-Recycling	Fällung	thermisch	thermisch	flüssig/flüssig

2.2.1 Herausforderungen und Lösungsansätze der homogen katalysierten Hydroformylierung

Der zuvor genannte RCH-RP-Prozess kann als Durchbruch in Bezug auf die Katalysatorrückgewinnung bezeichnet werden, da durch Anwendung einer wässrig-organischen Flüssig-Flüssig-Zweiphasentechnik der im Wasser gelöste Katalysator-Ligand-Komplex von den in der organischen Phase enthaltenen Produkten abgetrennt und in den Reaktor im geschlossenen Kreislauf zurückgeführt wird (Cole-Hamilton und Tooze 2006; Behr 2008; Hibbel, Wiebus et al. 2013). Er ist jedoch auf kurz-kettige Olefine wie Propen und Buten beschränkt, da langkettige Alkene sich nur geringfügig in der wässrigen Katalysatorphase (hohe Polaritätsdifferenz, da lange unpolare Kohlenwasserstoffkette) lösen (Beller, Cornils et al. 1995; Wachsen, Himmler et al. 1998; Haumann, Koch et al. 2002; Dwars, Paetzold et al. 2005; Desset, Reader et al. 2009).

Die Abtrennung der in der Hydroformylierung gebildeten Aldehyde vom Rh-Ligand-Komplex ist ein Problem von erheblicher Bedeutung im industriellen Maßstab (Fang, Jin et al. 2007; Janssen, Wilting et al. 2010; Fang, Jana et al. 2011). Gegenwärtig werden die bei der Hydroformylierung langkettiger Alkene gebildeten Aldehyde vom Katalysatorsystem durch Vakuumdestillation getrennt. Die thermische Beanspruchung der teuren temperaturempfindlichen Katalysatorsysteme führt jedoch zu einer schnellen Deaktivierung der Katalysatorkomplexe, so dass diese kontinuierlich nachdosiert werden müssen (Behr 2008; Brunsch und Behr 2013).

Vor diesem Hintergrund wurden in den letzten Jahren neue innovative Katalysator-Ligand-Komplexe sowie Lösungsmittelsysteme entwickelt, von denen zwei (TMS/MLS) bereits vorgestellt und in dieser Arbeit betrachtet werden sollen. Nichtsdestotrotz konnten andere Arbeitsgruppen zeigen, dass hohe Aldehydausbeuten unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten (Webb, Sellin et al. 2003; Deshpande, Kelkar et al. 2011; Jakuttis, Schoenweiz et al. 2011), überkritischem Kohlendioxid (Guha, Jin et al. 2007; Subramaniam 2010; Koeken, van den Broeke et al. 2011; Subramaniam and Akien 2012) und Kombinationen dieser Lösungsmittel (Haji and Erkey 2002; Hintermair, Zhao et al. 2007; Mokhadinyana, Desset et al. 2012; Ye, Freund et al. 2012) realisierbar sind.

2.3 Katalysatorebene - Beeinflussung der Selektivität in der Hydroformylierung

Zunächst soll die Steuerung der Selektivität bei der Hydroformylierung zum gewünschten endständigen Aldehyd auf Katalysatorebene betrachtet werden, um bereits hier ein maximales n-/iso-Verhältnis an Aldehyd einzustellen. Für einen geeigneten Katalysator-Liganden-Komplex im TMS-System sollen dann kinetische Modelle und Parameter abgeleitet werden, um eine weitere Optimierung hinsichtlich der Selektivität auf Reaktor- und Prozessebene durchführen zu können.

2.3.1 Aktivität und Selektivität von Katalysator-Liganden-Komplexen

Aktivität des Metalls

Die von Roelen gefundene Hydroformylierung wurde, wie in Kap. 2.2 beschrieben, durch einen Cobalt-Hydridocarbonyl-Komplex ($\text{HCo}(\text{CO})_4$) synthetisiert (Behr 2008; Hibbel, Wiebus et al. 2013). Diese Metallkomplexe, die aus einem Übergangsmetall M, Kohlenmonoxid CO und Wasserstoff H bestehen und die allgemeine Strukturformel $[\text{H}_x\text{M}_y(\text{CO})_z]$ besitzen, werden als unmodifizierte Katalysatoren bezeichnet. Hierzu gehört auch der Katalysator-Precursor-Komplex $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$, der in dieser Arbeit verwendet wird (Van Leeuwen und Claver 2006). Ein detailliertes Screening bezüglich des Einflusses des Katalysator-Precursors auf die Hydroformylierung hinsichtlich Aktivität und Selektivität ist in (Brunsch 2013) zusammengefasst. Durch Substitution von CO gegen andere selektive Liganden können die Katalysatorkomplexe spezifisch und produktbezogen modifiziert werden. Die Metalle der 8. Nebengruppe zeigen eine katalytische Aktivität bei der Hydroformylierung, die stark variiert, wie Tabelle 2.2 zeigt (Behr 2008).

Tabelle 2.2: Relative katalytische Aktivitäten von Übergangsmetallen nach (Behr 2008)

Metall	Rh	Co	Ir	Ru	Mn	Fe
Aktivität	1000	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}

Aufgrund dieser Aktivitätsunterschiede wird nur Rhodium (Rh), das um den Faktor 1000 aktiver ist als Cobalt (Co), als Zentralatom von verschiedenen modifizierten Komplexen in industriellen Prozessen verwendet, da mit diesen Katalysatoren relativ milde Reaktionsbedingungen, wie in Tabelle 2.1 spezifiziert, realisiert werden können.

Aktivität - Lage der Doppelbindung

Des Weiteren kann eine unterschiedliche Aktivität der Hydroformylierung in Bezug auf die Lage der Doppelbindung im Molekül konstatiert werden. Hierbei sind lineare endständige Alkene aktiver als lineare innenständige, wobei diese wiederum reaktiver sind als verzweigte Alkene (Behr 2008). Die Reihenfolge der Aktivität gibt Bild 2.5.

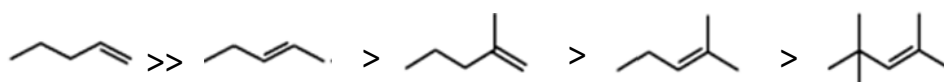


Bild 2.5: Folge der Reaktivität der Hydroformylierung von Alkenen nach (Behr 2008)

Hintergrund der geringeren Aktivität ist in diesem Fall das Vorliegen einer Tandemreaktion aus (Rück-)Isomerisierung und Hydroformylierung. Triebkraft für die Isomerisierung als gleichgewichtslimitierte Reaktion ist dabei die Hydroformylierung, die zu einer Verschiebung der Gleichgewichtslage führt (Jörke et al. 2015). Das Isomerengleichgewicht wird dabei sehr schnell eingestellt, d.h es ist nicht durch den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt charakterisiert, wie Untersuchungen einer isomerisierenden Hydroformylierung einer bekannten Mischung isomerer Decene

offenbarte (Forascepi-Marinas 2014). Thermodynamisch bevorzugt sind die innenständigen Doppelbindungen, wie in (Jörke et al. 2015) gezeigt werden konnte, jedoch nicht die innenständigste Doppelbindung (Behr, Obst et al. 2003; Behr, Obst et al. 2004; Behr, Obst et al. 2005). Die Hydroformylierung zum endständigen Aldehyd setzt somit die Wanderung der Doppelbindung von innen zum Kettenende mit thermodynamisch bedingten kleinen Gleichgewichtskonstanten und damit Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten voraus (Jörke et al. 2015). Dieser Aspekt wird später gesondert bei der Hydroformylierung von Isomeren und im Hinblick auf die Hydroformylierung von Oleoverbindungen mit innenständiger Doppelbindung diskutiert. Einen kurzen Einblick gibt vorab Bild 2.6. Hierin ist die Hydroformylierung der Modellsubstanz 1-Decen (2.6a) und der eines definierten Gemisches isomerer Decene (1-Decen \approx 1,5; cis-2-Decen \approx 9; trans-2-Decen \approx 16; 3-Decen \approx 23,5; 4,5-Decen \approx 44; Dekan \approx 2, in w-%) im diskontinuierlichen Rührkesselreaktor (BR) gegenübergestellt. Die Hydroformylierung von 1-Decen zeigt nach ca. 60min für die gewählten Versuchsbedingungen einen vollständigen Umsatz an Edukt 1-Decen. Neben dem gewünschten n-Aldehyd Undecanal werden vor allem Isomere des Decen gebildet, die als Pseudokomponente iso-Decen zusammengefasst sind. Im Vergleich dazu liefert der Einsatz dieses Gemischs an Decen-Isomeren als Edukt selbst nach über 8000 Minuten Reaktionszeit keinen vollständigen Umsatz unter gleichen Versuchsbedingungen. Folglich ist die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit des innenständigen Decens als gekoppelter Mechanismus von Isomerisierung und Hydroformylierung erheblich geringer. Es wird sowohl endständiges Undecanal als auch isomeres Aldehyd im Verhältnis 1:1 gebildet (Bild 2.6b). Durch Erhöhung der Katalysatormasse sowie des Katalysator-Ligand-Verhältnisses kann die isomerisierende Hydroformylierung signifikant hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit sowie der Selektivität des gewünschten terminalen Aldehyds optimiert werden, wie durch (Forascepi-Marinas 2014) gezeigt werden konnte.

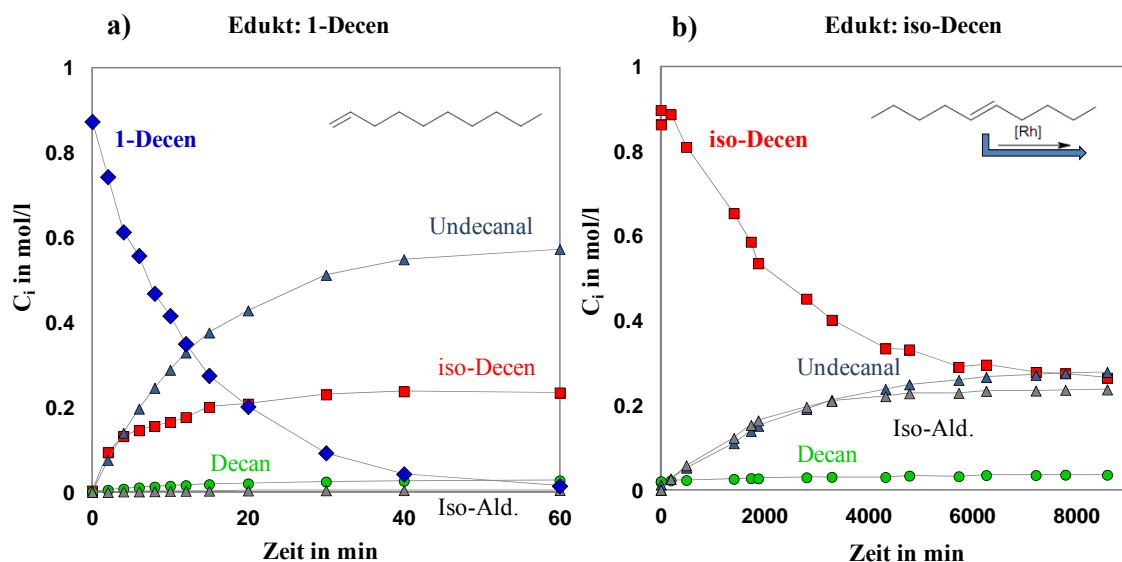


Bild 2.6: Vergleich der Hydroformylierung hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeiten von end- (a) und innenständigem Decen (b) im TMS-System; Parameter: $T=105^{\circ}\text{C}$, $p^0=20\text{bar}$, $\text{CO}/\text{H}_2=1$, Ligand (Biphephos):Katalysator 3.3:1 mol_L/mol_{Kat}

Selektivität - Ligandenauswahl

Neben dem Übergangsmetall als Zentralatom spielt die Auswahl eines geeigneten Katalysatorliganden insbesondere vor dem Aspekt der Selektivität eine essentielle Rolle. Einige Liganden ermöglichen eine Hydroformylierung ohne jegliche Isomerisierung, andere hingegen isomerisieren zuerst interne Olefine und hydroformylieren diese anschließend zu enständigen Aldehyden, wie das Beispiel der isomerisierenden Hydroformylierung von 1-Decen mit Biphephos in Bild 2.6 illustriert (Forascepi-Marinas 2014). Des Weiteren können Nebenreaktionen, u.a. die Hydrierung des Olefins, durch den Katalysatorkomplex beeinflusst werden. Unterschiedliche Reaktionsmechanismen, die mit den verschiedenen Katalysatorliganden einhergehen, besitzen auch voneinander abweichende inhibierende Reaktionsschritte, weshalb die damit verbundenen differentiellen Reaktionskinetiken jeweils eine separate Betrachtung erfordern (Vogl, Paetzold et al. 2005) bzw. in den folgenden Kapiteln untersucht werden.

Die Liganden tragen somit, wie in Kapitel 1.4.2 bereits dargelegt, zu einer Steuerung sowohl der Chemo- als auch der Regioselektivität bei. Daneben wirken sie sich positiv auf die Löslichkeit, die Stabilisierung des sich ausbildenden Metallkomplexes sowie auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus (Cole-Hamilton und Tooze 2006). Den Einfluss des Liganden auf die Reaktionsgeschwindigkeit zeigt das Beispiel der Hydroformylierung von 1-Dodecen im diskontinuierlichen Rührkesselreaktor in Bild 2.7 für den unmodifizierten Katalysatorprecursor $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (2.7a) und den zweizähligen Liganden Biphephos (2.7b).

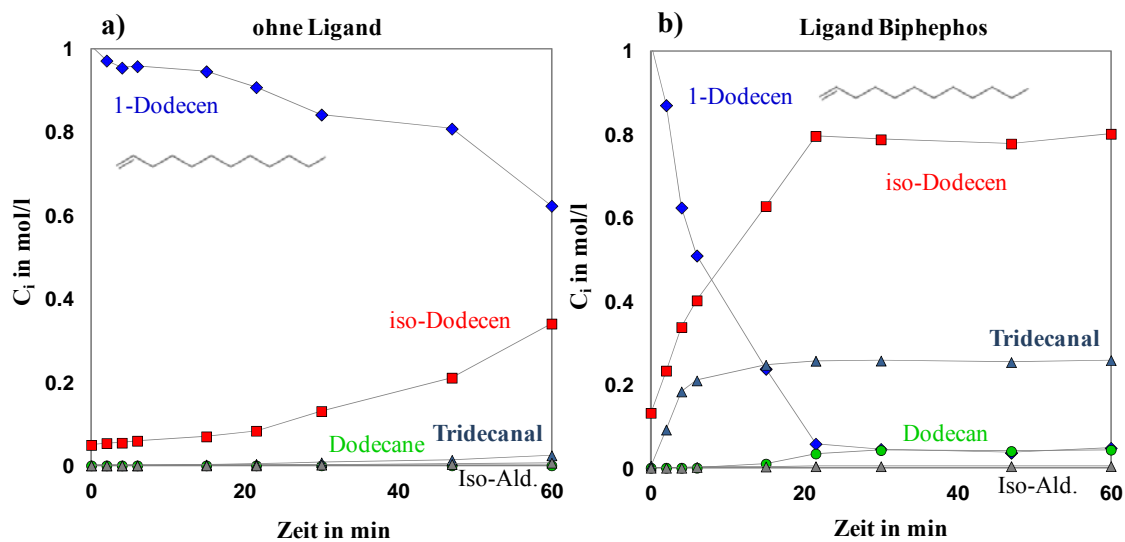


Bild 2.7: Vergleich eines modifizierten und unmodifizierten Rh-Komplexes auf die Hydroformylierung im TMS-System; Parameter: $T=110^\circ\text{C}$, $p^0=15\text{bar}$, $\text{CO}/\text{H}_2=1$, Ligand:Kat 3.3:1 mol_L/mol_{Kat}

Demnach ist eine signifikant geringere Abreaktion von 1-Dodecen am unmodifizierten Katalysator zu verzeichnen. Der Umsatz ist kleiner als 40% nach 60 min. Das Hauptreaktionsprodukt ist durch isomere Dodecene gekennzeichnet. Das endständige Tridecanal sowie die isomeren Aldehyde werden nur in geringen Mengen gebildet. Ähnliche Ergebnisse wurden von (Brunsch 2013) beobachtet. Danach zeigte sich, dass

das unmodifizierte $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ hier in Toluol als Lösungsmittel nach 2h einen Umsatz an 1-Dodecen von 50% sowie ein n/iso-Verhältnis an Aldehyd von 40:60 (Brunsch 2013) aufwies. Unter Verwendung des Liganden Biphephos (Bild 2.7b) ist ein deutlich größerer Gradient hinsichtlich der zeitlichen Änderung von 1-Dodecen und korrespondierend damit eine größere Reaktionsgeschwindigkeit insbesondere hinsichtlich der Isomerisierung zu verzeichnen. Der Ligand hat damit einen erheblichen Einfluss auf die Aktivierung der Hydroformylierung. Das n/iso-Produktverhältnis (Tridecanal/isomere Aldehyde) ist sehr hoch, d.h. es liegt eine hohe Regioselektivität bei Verwendung von Biphephos vor. Da nur lineare Aldehyde von industrieller Bedeutung sind, werden Liganden im Hinblick auf die Selektivität für das n-Produkt optimiert (Steinborn 2010). Bei der Verwendung von Diphosphiten als Chelatliganden am Rhodium werden zwar geringere Reaktionsgeschwindigkeit als mit Monophosphiten ermittelt, aber sehr hohe Selektivitäten in Bezug auf das lineare Aldehyd erzielt (Van Leeuwen und Claver 2006). Die stark ausgeprägte Regioselektivität der Diphosphit-Verbindungen wie Biphephos wird einerseits durch die sterisch anspruchsvollen Reste und andererseits durch den zweizähligen Liganden bewirkt. Pro Biphephosmolekül koordinieren zwei Phosphoratome am Rhodium-Zentralion und schirmen dies durch die geringe Flexibilität des Restes stärker ab. Damit wird die Selektivität zu Gunsten des sterisch weniger anspruchsvollen n-Aldehyds gelenkt (Van Leeuwen und Claver 2006).

Vor diesem Hintergrund kommt der sorgfältigen Auswahl und der eingesetzten Menge an Ligand eine Schlüsselrolle zu. In primär durchgeführten kinetischen Experimenten wurde deshalb der Einfluss unterschiedlicher Liganden auf die Hydroformylierung von 1-Dodecen untersucht (Markert, Brunsch et al. 2012; Brunsch 2013). Hierzu wurden vier vielversprechende Liganden im TMS-System betrachtet, die in Bild 2.8 in ihrer chemischen Struktur illustriert sind.

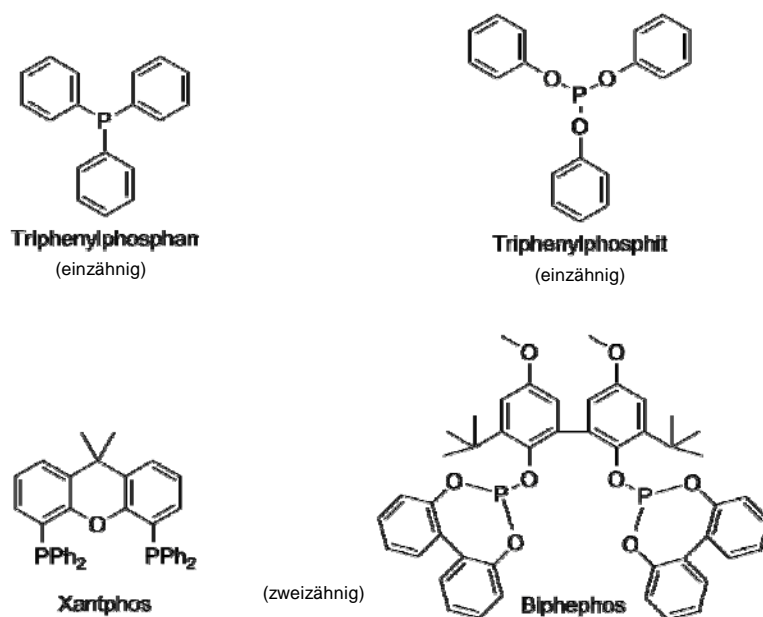


Bild 2.8: Chemische Struktur von vier untersuchten Liganden für die Hydroformylierung von 1-Dodecen im TMS-System (Markert, Brunsch et al. 2012)

Die bereits industriell eingesetzten einzähnigen Phosphan- und Phosphitliganden (siehe Tabelle 2.3) sowie die zweizähnigen Liganden Xantphos und Biphephos, die aufgrund ihrer räumlichen Struktur und der damit verbundenen Koordinationsmöglichkeit der Olefine sehr hohe Selektivitäten zum endständigen Aldehyd herbeiführen sollen (Behr, Obst et al. 2003; Vogl, Paetzold et al. 2005), wurden von (Markert, Brunsch et al. 2013) untersucht. Die Ergebnisse dieser Vorbetrachtungen zum Einfluss des verwendeten Liganden im TMS-System sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst. Gesamtausbeuten an Aldehyd von über 95% werden für die untersuchten einzähnigen Liganden (Triphenylphosphit und Triphenylphosphan) beobachtet. Es werden ca. 2% isomere Aldehyde und kaum Hydrierprodukt Dodecan gefunden. Demgegenüber liegt die Selektivität an gewünschtem endständigen Aldehyd Tridecanal lediglich knapp über 60%, verbunden mit einem geringen n/iso-Verhältnis bei Verwendung der einzähnigen Liganden. Die untersuchten zweizähnigen Liganden (Xantphos und Biphephos) sind durch geringere Ausbeuten an Aldehyd, aber durch signifikant höhere Selektivitäten (deutlich über 80%) an gewünschtem Tridecanal charakterisiert. Das Ausbeutedefizit im Vergleich zu den einzähnigen Liganden ist zum einen auf die niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit beim Xantphos, aber vor allem durch signifikante Nebenreaktionen bedingt. Hierzu ist die Hydrierung zum Dodecan, aber auch die Bildung ungewünschter isomerer Dodecene, die bei Biphephos zu einer Ausbeute von ca. 11% führen, zu nennen. Aufgrund des höheren industriellen Bedarfs an linearen/endständigen Aldehyden (Behr 2008) wird Biphephos aufgrund des höchsten n/iso-Verhältnisses von 98/2 in dieser Arbeit für weitere Untersuchungen gewählt.

Tabelle 2.3: Hydroformylierung von 1-Dodecen im **TMS-System** 1-Dodecen/DMF/Dekan=15/42,5/42,5w-% für 4 ausgewählte Liganden (T=100°C, p=30 bar, CO/H₂=1/1, Kat/Olefin=1/1000, Katalysator/Ligand=1/5) nach 2 h; (Markert, Brunsch et al. 2013)

Ligand	Umsatz (%)	Ausbeute Aldehyde (%)	Ausbeute iso-Dodec. (%)	Ausbeute Dodecan (%)	Selektivität Tridecanal (%)	n/iso (-)
Triphenylphosphan	>99	97	2	1	67	70/30
Triphenylphosphit	99	95	3	1	62	64/36
Xantphos	75	65	8	2	84	97/3
Biphephos	99	84	11	4	83	98/2

Auch hinsichtlich des Verhältnisses von Katalysator zu Ligand sowie Katalysator zu eingesetztem Olefin kann die Ausbeute und Selektivität zu Tridecanal auf Katalysatorebene optimiert werden. Experimentelle Vorarbeiten zu diesem Aspekt sind in (Markert, Brunsch et al. 2013) und (Brunsch und Behr 2013) zu finden. Demnach steigt mit zunehmender Ligandenkonzentration die Ausbeute zu Tridecanal bei einem Katalysator/Ligand-Verhältnis von 1/1 auf 1/2 von 60 auf über 80% an. Höhere Anteile an Ligand (1/5) lieferten vergleichbare Ergebnisse, so dass mit einem Verhältnis von über 1/2 gearbeitet werden sollte (Rost, Brunsch et al. 2013). In Analogie konnte durch Variation des Katalysator/Olefin-Verhältnisses gezeigt werden, dass mit steigender

Katalysatorkonzentration die Ausbeute an Tridecanal steigt, wobei für Verhältnisse kleiner 1/1000 kaum noch ein signifikanter Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit vorliegt (Markert, Brunsch et al. 2013).

Der Einsatz von Biphephos ist jedoch aufgrund der leichten Hydrolysierbarkeit sowie der Temperatur- und Oxidationsempfindlichkeit des Liganden auf das vorgestellte TMS-System beschränkt (Rost 2013). Für das in dieser Arbeit als Vergleichssystem betrachtete mizellare Lösungsmittelsystem bildet der Ligand Sulfo-Xantphos mit dem eingesetzten Rhodium-Precursor einen gut wasserlöslichen und hydrolysestabilen Komplex und ist deshalb sehr gut für die Mehrphasenkatalyse in wässrigen Tensidlösungen geeignet. Untersuchungen von (Hamerla, Rost et al. 2013; Rost, Brunsch et al. 2013) ergaben für das nichtionische technische Tensid Marlophen NP 9 die in Tabelle 2.4 zusammengefassten Bewertungsgrößen. Durch den Einsatz von Sulfo-Xantphos konnten nach 180 min ein n/iso-Verhältnis von 98:2 bei einem Umsatz von 34% bzw. eine TOF nach 60min von 642 h⁻¹ (Rost, Brunsch et al. 2013) erreicht werden. Als Aspekt für den im Vergleich zum TMS-System geringeren Umsatz (vgl. Tabelle 2.2) können Stofftransporteinflüsse bzw. die limitierte Phasengrenzfläche sowie das komplexe Phasenverhalten herangeführt werden (Hamerla, Paul et al. 2013; Hamerla, Rost et al. 2013). Dodecenisomere wurden hingegen kaum beobachtet, so dass sich das MLS-System mit dem Rh-Sulfo-Xantphos-Komplex durch eine außerordentlich hohe Selektivität auszeichnet bzw. sich der nachgeschaltete Trennaufwand zur Produkttrennung von unerwünschten Nebenprodukten signifikant reduziert (Hamerla, Rost et al. 2013; Rost, Brunsch et al. 2013).

Tabelle 2.4: Hydroformylierung von 1-Dodecen im **MLS-System** 1-Dodecen/Wasser/Tensid (Marlophen NP 9), T=110°C, p=40 bar, CO/H₂=1/1, nach 180 (Hamerla, Rost et al. 2013)

Ligand	Umsatz (%)	TOF (h ⁻¹)	n/iso (-)
ohne	75	740	31/69
TPPTS	27	169	73/27
Sulfo-Xantphos	34	642	98/2

Fazit:

Die **Bildung** unerwünschter **isomerer Dodecene** stellt offensichtlich **im TMS-System mit dem Liganden Biphephos** die **Hauptnebenreaktion** dar. Im **MLS-System** liefert der **Ligand Sulfo-Xantphos** **deutlich weniger isomere Dodecene**. **Stofftransportlimitierung reduziert jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit**. Eine Steuerung der Selektivität zum Tridecanal auf Reaktor- und Prozessebene durch Reduktion der Isomerisierung und Hydrierung ist vor diesem Hintergrund ein Ziel dieser Habilitationsschrift.

2.4 Netzwerk, Kinetik und kinetische Modelle für die Hydroformylierung von 1-Dodecen

Um eine gezielte positive Beeinflussung der Selektivität des gewünschten linearen Aldehyds auf Reaktor- und Prozessebene herbeizuführen, ist wie in den in Kapitel 1 dargelegten Grundlagen eine genaue Kenntnis des Reaktionsnetzwerks und damit korrespondierend der Reaktionskinetik von essentieller Bedeutung. Durch gezielte Eingriffe hinsichtlich Konzentration und Temperatur als Funktion der Reaktionskoordinate kann eine Steuerung der Selektivität vorgenommen werden. Vor diesem Hintergrund soll zunächst das Reaktionsnetzwerk der homogen katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen im TMS-System untersucht und darauf aufbauend ein erweiterter katalytischer Zyklus abgeleitet werden, der alle wesentlichen Nebenreaktionen vereint. Dieser bildet die Grundlage für die Ableitung allgemeingültiger, mechanistischer, kinetischer Modelle, d.h. ohne Einführung geschwindigkeitsbestimmender Schritte. Um die Anzahl der Experimente auf ein Minimum zu beschränken bzw. die mechanistischen überparametrisierten Modelle zu reduzieren und gute Konfidenzen zu erhalten, wird die Subset-Selection-Methode eingesetzt.

2.4.1 Werkzeug zur Versuchsplanung und Modellreduktion

Die Identifikation von belastbaren Modellparametern in komplexen kinetischen Modellen, wie sie in Form von mechanistischen Modellen bei der Hydroformylierung vorliegen, stellt eine besondere Herausforderung dar, da die Modellanpassung nur auf Basis von Experimenten durchgeführt werden kann. Ob die zu ermittelnden Parameter in Versuchsreihen schätzbar sind und eine hohe Sensitivität aufzeigen, ergibt sich dabei erst nach Auswertung der experimentellen Ergebnisse in der Parameteranpassung oder durch eine sensitivitätsbasierte Modellanalyse (Cintrón-Arias, Banks et al. 2009). Um von Beginn an sicherzustellen, dass gut geplante Experimente zielführende Ergebnisse erbringen, werden durch eine gezielte modellbasierte Versuchsplanung Experimente vorgeschlagen, bei denen die Parameter mit maximaler Sensitivität schätzbar sind. Hierzu wird als Maß für die Schätzbarkeit die Sensitivität der zu messenden Zustände gegenüber den Parametern analysiert. Durch eine Sensitivitätsanalyse kann eine notwendige Anzahl an Experimenten generiert werden, in denen die Parameter insgesamt eine hohe Sensitivität aufweisen. Dadurch wird der experimentelle Aufwand reduziert, die Konfidenzintervalle und die Aussagekraft der Parameter aber deutlich verbessert.

Im Vergleich zu reinen Batch-Experimenten konnte die für die Identifikation erforderliche Versuchsanzahl durch dynamische Experimente mittels Versuchsplanung durch Sensitivitätsanalysen drastisch reduziert werden. Dabei wurde zur optimalen Versuchsplanung und zur Identifizierung von komplexen Reaktionsmechanismen eine vollständige Methodik entwickelt (Hoang, Wozny et al. 2012), die drei Schritte umfasst und sich wie folgt darstellt: Im ersten Schritt werden die theoretisch abgeleiteten Reaktionsmechanismen/-ansätze auf ihre Identifizierbarkeit hin analysiert.

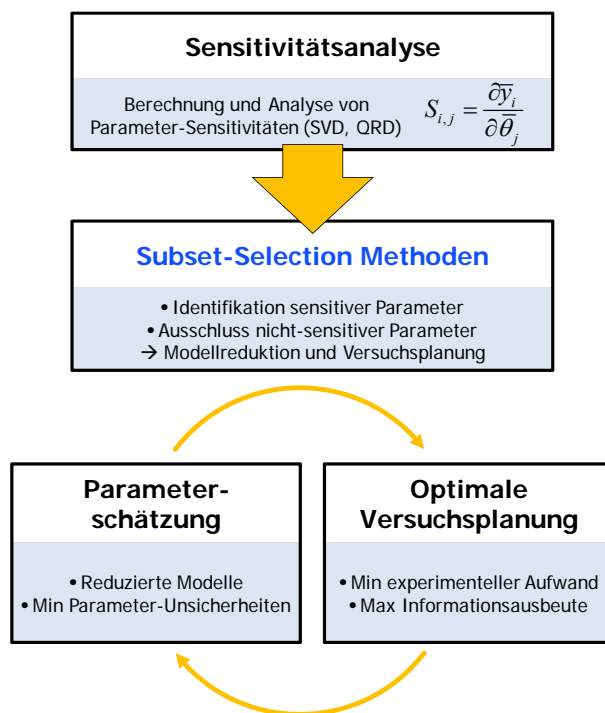


Bild 2.9: Methodik der Versuchsplanung und Modellreduktion

Hierbei können mit der Subset-Selection-Methode (Hoang, Wozny et al. 2012; Kiedorf, Minh et al. 2014) Parameter identifiziert werden, die nicht sensitiv sind. Diese werden aus dem Modell ausgeschlossen, wodurch eine anschließende Parameterschätzung durch Reduktion der Unbekannten auf der Basis relativ weniger experimenteller Daten ermöglicht wird. Im zweiten Schritt werden Experimente durchgeführt, die den Versuchsbereich gemäß den Techniken der klassischen Versuchsplanung abdecken. Mittels der gewonnenen Daten konnten viele der kinetischen Parameter abgeschätzt werden. Für alle anderen, die noch hohe Konfidenzen aufweisen, wurde im dritten Schritt die Methodik der optimalen Versuchsplanung angewendet.

Hierbei wurden optimale dynamische Steuertrajektorien ermittelt, die experimentell realisiert wurden, um einzelne Reaktionsmechanismen und Parameter gezielt anzuregen (Minh et al. 2012).

Im Detail basiert die dynamische Versuchsplanung und Parameterreduktion auf der Sensitivitätsmatrix S_{sp} (Gl. 2.4). Diese erlaubt die Identifikation und damit Trennung freier Modellparameter in gut konditionierte und schlecht konditionierte Subsets mit dem Ziel, durch eine direkte vorwärtsgerichtete mathematische Analyse schlecht konditionierte bzw. nicht identifizierbare Parameter auszuschließen. Das Ergebnis ist ein reduziertes Modell, das lediglich sensitive Parameter enthält, die sensitiv durch gezielte geplante Experimente angeregt werden können. Speziell für die Parameteranpassung wird die Abweichung zwischen Modell und Experiment nach der Least-Squares-Methode gewichtet. Als Zielfunktion fungiert dabei die Summe der quadrierten Differenzen der Modelldaten zu den experimentellen Messdaten an allen Messpunkten. Die verwendete Zielfunktion (Objective Function, OF) gibt Gleichung 2.1.

$$OF(\bar{\theta}) = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{m=1}^{N_{Ex}} \sum_{n=1}^{N_{sp}} (c_{i,m,n}^{Ex}(t_n) - c_{i,m,n}(\bar{\theta}, t_n))^2 \quad (2.1)$$

Die experimentell gewonnenen Daten stellen dabei den Konzentrationsvektor $c_{i,m,n}^{Ex}$ mit N_{SP} analysierten Proben in jedem individuell durchgeführten Experiment N_{EX} dar. Die durch Modelle als Funktion der Versuchszeit t_n und des Vektors der zu bestimmenden Parameter $\bar{\theta}$ vorhergesagten Konzentrationen sind durch den Vektor $c_{i,m,n}(\bar{\theta}, t_n)$ charakterisiert. Ziel ist die Minimierung der Zielfunktion OF durch Optimierung des Parametervektors $\bar{\theta}$. Das Minimum ist gegeben durch:

$$\nabla OF(\bar{\theta}) = 0 \quad (2.2)$$

Die Lösung des Problems, d.h. die Optimierung, erfolgt nach der Gradientenmethoden mittels Newton-Algorithmus (Press, Teukolsky et al. 2007; Deuffhard und Hohmann 2011). Dieser kann durch eine Taylorreihe approximiert werden, wobei die Terme höherer Ordnung vernachlässigt werden können, wenn die Inverse der Hessematrix $H(\bar{\theta})$ existiert. Zur vereinfachten Berechnung der Hessematrix kann diese durch die Jacobimatrix $J(\bar{\theta})$, im linearen Bereich, d.h. bei Vernachlässigung der Ableitungen höherer Ordnung (Nocedal und Wright 1999), approximiert werden. Optimale Parameterwerte können gefunden werden, wenn die Jakobimatrix der Zielfunktion invertierbar ist.

$$\nabla^2 OF(\bar{\theta}) = 2J^T \cdot J = H \rightarrow (\nabla^2 OF(\bar{\theta}))^{-1} \approx (2J^T J)^{-1} = \frac{1}{2} J^{-1} (J^T)^{-1} = \frac{1}{2} J^{-1} (J^{-1})^T = H^{-1} \quad (2.3)$$

Weiterhin lässt sich zeigen, dass eine Invertibilitätsanalyse der Jacobimatrix J gleich der dynamischen Sensitivitätsmatrix S_{sp} , die ein Teil der Jacobi-Matrix bzw. der inneren Ableitung J bezüglich der zu schätzenden Parameter $\bar{\theta}$ (Körkel 2002) ist.

$$S_{sp} = \begin{bmatrix} \left[\begin{array}{ccc} [\bar{s}_1 & \dots & \bar{s}_{N_\theta}]_{t_1} \\ & \vdots & \\ [\bar{s}_1 & \dots & \bar{s}_{N_\theta}]_{t_{N_P}} \end{array} \right]_1 \\ \vdots \\ \left[\begin{array}{ccc} [\bar{s}_1 & \dots & \bar{s}_{N_\theta}]_{t_1} \\ & \vdots & \\ [\bar{s}_1 & \dots & \bar{s}_{N_\theta}]_{t_{N_P}} \end{array} \right]_{N_{Ex}} \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^{N_c \cdot N_P \cdot N_{Ex} \times N_\theta} \text{ mit } \bar{s}_i = \frac{\partial c}{\partial \theta_i}, i: 1, \dots, N_\theta \quad (2.4)$$

Die Sensitivitätsmatrix S_{sp} wird durch Aufreihung aller Sensitivitäten \bar{s}_i aller Variablen nach den entsprechenden Parametern $\bar{\theta}_i$ für jeden Punkt einer Probennahme P in jedem Experiment Ex gebildet. Die Sensitivitätsmatrix ist abhängig von den gewählten Anfangsbedingungen und den temporären Kontrollprofilen (c_i , T) im Experiment. Folglich ist, in Analogie zu den einzelnen sich durch Reaktion ändernden Konzentrationen, die Sensitivität eines Zustandes gegenüber einem Parameter nicht konstant, sondern ändert sich mit der Reaktionszeit. Somit ergeben sich zu jedem Zeitpunkt t separate Sensitivitätswerte, die zu einer zeitaufgelösten Sensitivitätsmatrix zusammengefasst bzw. konkret für die Versuchsplanung durch geschickte Manipulation von Temperatur und Konzentration genutzt werden können, um maximale Parametersensitivitäten generieren zu können (Hoang, Wozny et al. 2012; Kiedorf, Minh et al. 2014).

Alle Parameter sind quantifizierbar, wenn die Sensitivitätsmatrix S_{sp} invertierbar ist. Somit besteht die Identifikation gut konditionierter Parameter aus zwei Schritten, wobei über mehrere Matrixoperationen wie Singulärwert-Zerlegung (SVD) und der QR-Orthogonalisierung die Anzahl und Reihenfolge der sensitiven Parameter bestimmt wird. Im ersten Schritt wird die Sensitivitätsmatrix S_{sp} für die SVD-Zerlegung durch ein Produkt der orthogonalen Matrizen A und B mit der Diagonalmatrix Λ ausgedrückt, die durch die Singulärwerte λ_i gebildet wird:

$$S_{sp} = A\Lambda B \quad \text{mit} \quad \Lambda = \begin{bmatrix} \lambda_1 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \lambda_{N_\theta} \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

Über diese Singulärwerte ist die Konditionszahl κ_i als Verhältnis des größten zum jeweiligen Singulärwert i nach Gl. 2.6 berechenbar.

$$\kappa_i = \frac{\lambda_{\max}}{\lambda_i} \quad (2.6)$$

Eine Matrix ist gut konditioniert bzw. invertierbar, wenn die Konditionszahl kleiner als eine Toleranzschwelle (Abbruchkriterium) ist, die u.a. nach (Saad 2003; Grah 2004) durch die Gleichung 2.7 gegeben ist:

$$\kappa_i \leq 1000 \quad (2.7)$$

Damit ist die Anzahl N_θ^r der gut konditionierten Parameter durch die Zahl derer gegeben, die Gl. 2.7 erfüllen. Die verbleibende Frage ist, welche Parameter gut konditioniert sind. Diese lässt sich im zweiten Schritt unter Verwendung einer den Rang bestimmenden QR-Zerlegung nach (Hong und Pan 1992) beantworten:

$$S_{sp}P = QR \quad (2.8)$$

$Q \in \mathbb{R}^{N_c \cdot N_p \cdot N_{Ex} \times N_\theta}$ ist die orthogonale, $Q^T Q = I_{N_\theta}$, $R \in \mathbb{R}^{N_\theta \times N_\theta}$ ist die obere Dreiecksmatrix und $P \in \mathbb{R}^{N_\theta \times N_\theta}$ ist die Permutationsmatrix (Hong und Pan 1992). Die bedeutendste Information der gebildeten Permutationsmatrix ist, dass in dieser Matrix die Spalten der Sensitivitätsmatrix $S_{sp}P$ in geordneter Form vom sensitivsten zum weniger sensitiven Parameter explizit zugänglich sind. Es gilt:

$$\lambda_{p_1} \geq \lambda_{p_2} \geq \dots \geq \lambda_{p_{N_\theta}} \quad (2.9)$$

Wenn die geordnete Sensitivitätsmatrix $S_{sp}P$ durch Verwendung der ersten Spalte N_θ^r des Matrixprodukts $S_{sp}P$ reduziert wird, können die gut konditionierten Parameter eindeutig identifiziert, zugeordnet und somit eine Modellreduktion herbeigeführt werden. Die vorgestellte Methode gestattet komplexe Modelle, die für die Hydroformylierung abgeleitet werden sollen, rationell in reduzierte Modelle, die ausschließlich sensitive Parameter beinhalten, zu überführen. Durch die Berechnung der Parametersensitivitäten und der Kombination von SVD und QR-Zerlegung ist es somit auch möglich zu bestimmen, welche Parameter wann im Reaktionsverlauf unter vorgegebenen Reaktionsbedingungen sichtbar sind. Indem die Versuchsbedingungen variiert und zusätzliche Experimente in der Sensitivitätsanalyse eingebunden werden, konnten u.a. dynamische Experimente zur Netzwerkidentifikation in den folgenden Kapiteln geplant werden, in denen die größtmögliche Anzahl an zu schätzenden Parametern sichtbar ist. Die beschriebene Sensitivitätsanalyse ermöglicht eine gezielte Versuchsplanung, bei welcher im Voraus der Informationsgehalt von Experimenten eingeschätzt und optimiert werden kann. Dadurch wird der experimentelle Aufwand verringert, die Zuverlässigkeit der erhaltenen Parameter durch eine hohe Sensitivität aber verbessert. Zu beachten ist dabei, dass die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse stark von den verwendeten Parameterstartwerten abhängen.

2.4.2 Identifikation des Reaktionsnetzwerks

Zur Identifikation des Reaktionsnetzwerks zunächst im TMS-System in einem breiten Betriebsfenster der Hydroformylierung ist es im Allgemeinen instruktiv, auch Reaktionsbedingungen bewusst zu betrachten, die die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten forcieren. Aus diesem Grund werden im Folgenden, basierend auf den zuvor vorgestellten mathematischen Werkzeugen zur Versuchsplanung, dynamische Experimente durchgeführt, um gezielt die Bildung von Nebenprodukten anzuregen. Hierzu gehört u.a. eine hohe Versuchstemperatur von 110°C.

Versuchsbedingungen

Der Gesamtdruck an Synthesegas bei einer Zusammensetzung $\text{CO}/\text{H}_2=1/1$ wurde zwischen 10-40 bar untersucht sowie der Partialdruck der Komponenten in der Gasphase durch Perturbationen mit reinem CO bzw. reinem H_2 gestört. Die Zusammensetzung des TMS-Systems entspricht 1-Dodecen/DMF/Dekan=20/32/48w-%. Damit wird ein höherer Olefinanteil als in den Voruntersuchungen gewählt, um Parallelreaktionen genauer identifizieren zu können. Der Anteil an Dekan wird entsprechend angepasst, um das TMS-Prinzip aufrecht erhalten zu können. Die Netzwerkanalyse erfolgt für den Ligand Biphephos, der bei der Betrachtung der Katalysatorebene die höchste Selektivität zum endständigen Aldehyd aufwies. Das molare Katalysator/Ligand-Verhältnis ist mit 1/3,3 und das molare Katalysator/Olefin-Verhältnis ist mit 1/10000 festgelegt, um die zeitlichen Konzentrationsverläufe bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit analytisch verfolgen zu können (Markert, Brunsch et al. 2013).

Experimentelles Equipment und Methoden

Zur Identifikation des Reaktionsnetzwerks bei der Hydroformylierung langkettiger Olefine sowie für die detaillierte Untersuchung der Reaktionskinetik wurden diskontinuierliche, halbkontinuierliche und dynamische Experimente durch Perturbation entlang der Reaktionskoordinate durchgeführt. Hierzu standen ein Reaktionskalorimeter (Mettler Toledo) mit Gasdosiersystem sowie ein Multi-Reaktorsystem (Parr) mit 6 parallelisierten Reaktoren für Versuche zur Verfügung (Bild 2.10)



Bild 2.10: Versuchsaapparaturen: Reaktionskalorimeter (links, Semi-Batch) für dynamische Experimente und Multi-Reaktorsystem für Screeningversuche (rechts, Batch)

Die in Bild 2.10 illustrierten Versuchsanordnungen wurden spezifisch entwickelt und zielgerichtet eingesetzt. Das Reaktionskalorimeter (Volumen: 1,8 Liter, $T_{\max}=150^{\circ}\text{C}$, $p_{\max}=100\text{bar}$) gestattet eine präzise Temperaturführung sowie die Realisierung von Temperaturrampen im Versuch, die Gasdosiereinheit gezielte Störungen des Reaktionssystems mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid während der Reaktion. Vor diesem Hintergrund ist das System hervorragend für dynamische Untersuchungen mit hohem Informationsgehalt geeignet. Aufgrund des großen Volumens ist der Einsatz aber auf wenige Versuche beschränkt. Das Multi-Reaktorsystem hingegen ermöglicht aufgrund der Parallellisierung von 6 Reaktoren mit einem Volumen von 0,105 Liter kinetische Experimente in einem breiten Temperatur ($T=95-115^{\circ}\text{C}$), Druck (0,5-2MPa) und Partialdruckbereich von reiner Wasserstoff- bis reiner CO-Atmosphäre. Zusätzlich zeigt Bild 2.10 den entwickelten Reaktorkopf in seiner letzten Ausbaustufe. Dieser gestattet es, den aktiven Katalysatorkomplex Rh-Biphosphos ("resting state") unter Synthesegas zu formen und anschließend Olefin mittels Druckschleuse zu injizieren, um eine definierte Anfangsbedingung für die kinetische Auswertung zu schaffen, d.h. Nebenreaktionen während der Katalysatorformierung zu unterdrücken. Eine ausführlichere Beschreibung der Versuchsanordnungen, der verwendeten Chemikalien, der Analytik und der Versuchsdurchführung ist (Markert, Brunsch et al. 2013; Kiedorf, Minh et al. 2014, Jörke, Triemer et al. 2015) zu entnehmen.

Vergleich einer diskontinuierlichen und semi-kontinuierlichen Prozessführung

Um einen ersten Eindruck über die in der Hydroformylierung im TMS-System ablaufenden Reaktionen zu bekommen, soll zunächst ein instruktiver Vergleich einer diskontinuierlichen und semi-kontinuierlichen Prozessführung im Reaktionskalorimeter herbeigeführt werden. Bild 2.11 stellt dabei Temperatur, Gesamtdruck und Konzentrationsverläufe über der Zeit gegenüber. Die Führung des Experiments beginnt zunächst mit einer Aufheizphase ($t<0$) aller Edukte unter N_2 -Atmosphäre. Die eigentliche Reaktionszeit ($t=0$) wird in beiden Reaktorbetriebsweisen mit der Druckaufgabe des Synthesegases gestartet. Im Fall des reinen diskontinuierlichen Betriebs (Batch) sinkt der Gesamtdruck von 15bar ($t=0$) sehr schnell über der Reaktionszeit ab. Korrespondierend dazu verhält sich der Konzentrationsverlauf des Edukts 1-Dodecen. Gebildet wird das gewünschte lineare Aldehyd Tridecanal durch Hydroformylierung von 1-Dodecen. Parallel findet jedoch die Isomerisierung des linearen zu den isomeren Dodecenen statt, die hier als eine Pseudokomponente iso-Dodecen zusammengefasst sind. Auf diese Pseudospezies wird später gesondert eingegangen. Unter den Bedingungen eines Batch-Prozesses, d.h. ein geringer mittlerer Gesamtdruck über der Zeit, der mit einem geringen Partialdruck an CO korrespondiert, stellt die unerwünschte Isomerisierung die Haupt-/ (Neben-)reaktion im TMS-System dar. Weiterhin wird 1-Dodecen zum Dodecan hydriert und es werden geringe Mengen an isomeren Aldehyden, die ebenfalls als Pseudokomponenten iso-Aldehyd zusammengefasst sind, detektiert. Das Experiment endet mit dem "Shut down", d.h. dem Abkühlen und anschließenden Entfernen des Reaktionsgemischs.

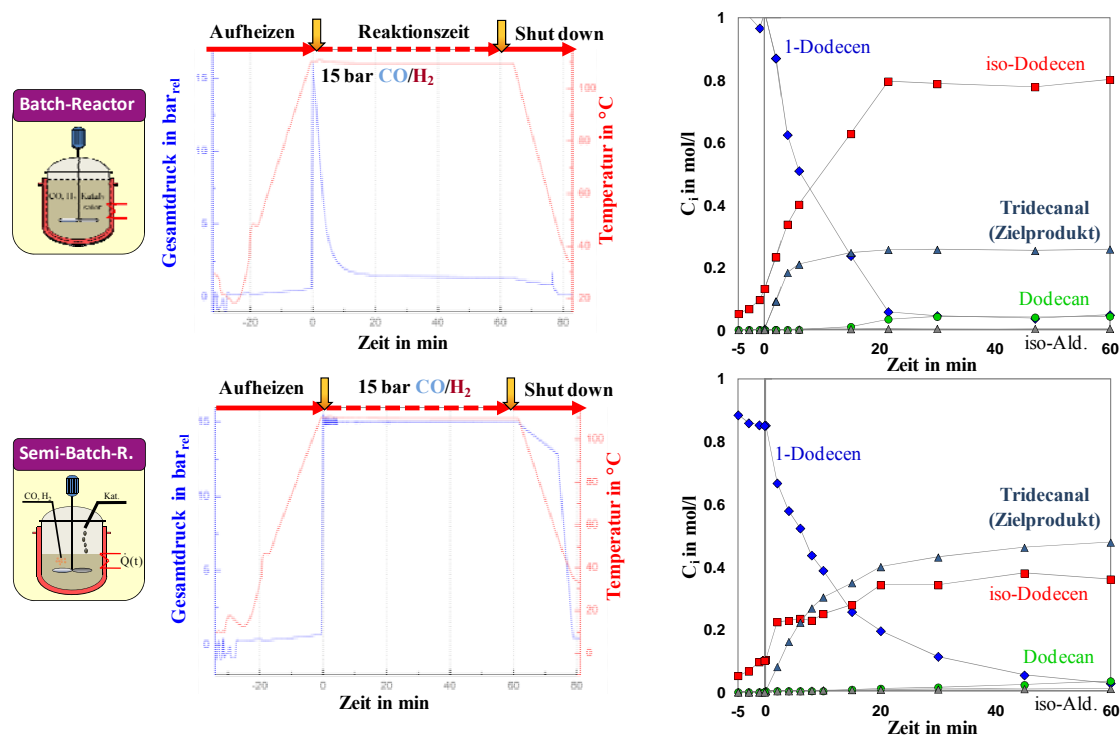


Bild 2.11: Vergleich einer diskontinuierlichen (oben, Batch) und semi-kontinuierlichen (semi-Batch, unten) Prozessführung im TMS-System; Parameter: $T=110^{\circ}\text{C}$, $p^0=15\text{bar}$, $\text{CO}/\text{H}_2=1$, Ligand:Kat 3.3:1 $\text{mol}_L/\text{mol}_{\text{Kat}}$, Olefin:Kat 10000:1 $\text{mol}_{\text{Ol}}/\text{mol}_{\text{Kat}}$

Demgegenüber wird bei einer halbkontinuierlichen Prozessführung (Bild 2.11 unten) der Gesamtdruck von 15bar und damit auch der Partialdruck von Kohlenmonoxid über der Reaktionszeit durch Nachdosierung konstant gehalten, wenn Synthesegas äquimolar verbraucht wird, d.h. die Hydrierung vernachlässigbar ist. Die Abreaktion des 1-Dodecens erfolgt mit geringerer Reaktionsgeschwindigkeit. Der endständige Aldehyd Tridecanal ist aber nun das Hauptprodukt, da die Bildung von iso-Dodecen signifikant langsamer abläuft und mehr Tridecanal direkt aus 1-Dodecen gebildet werden kann. Offensichtlich inhibiert ein hoher CO-Partialdruck insbesondere die unerwünschte Nebenreaktion der Isomerisierung, aber auch der Hydrierung, da weniger Dodecan im Vergleich zum Batch-Versuch gefunden wurde. Eine Übersicht der Bewertungsgrößen im Semi-Batch nach einer Versuchszeit von 60 min gibt Tabelle 2.5.

Tabelle 2.5: Hydroformylierung von 1-Dodecen im Semi-Batch ($t=60\text{min}$); Parameter: $T=110^{\circ}\text{C}$, $p^0=15\text{bar}=\text{konstant}$, $\text{CO}/\text{H}_2=1$, Ligand:Kat 3.3:1 $\text{mol}_L/\text{mol}_{\text{Kat}}$, Olefin:Kat 10000:1 $\text{mol}_{\text{Ol}}/\text{mol}_{\text{Kat}}$

Umsatz (%)	Ausbeute (%)	Selektivität % linearer Aldehyd	n/iso-Verhältnis (-)	Ausbeute Dodecan (%)	Ausbeute iso-Dodecen (%)
97.2	53.3	54.8	98/2	3.6	35.2

Aus Tabelle 2.5 wird das Potential für die Hydroformylierung von 1-Dodecen mit dem bereits auf Katalysatorebene diskutierten sehr selektiven Rh-Biphephos-Komplex ersichtlich. Es entsteht vor allem der gewünschte lineare Aldehyd. Die Hydrierung und

signifikant die Isomerisierung von 1-Dodecen stellen Nebenreaktionen dar, die die Selektivität und Ausbeute zu Tridecanal deutlich reduzieren.

Bezüglich des Reaktionsnetzwerks stellt sich dabei die Frage:

Erfolgt die Bildung des Hydrierprodukts Dodecan und die des verzweigten Aldehyds ausschließlich aus dem Edukt 1-Dodecen oder werden diese auch als Folgeprodukt aus den Isomeren des Dodecens gebildet?

Um diese Frage bereits durch wenige Experimente zu beantworten, wurden, basierend auf der vorgestellten modellbasierten Versuchsplanung, dynamische Experimente durchgeführt, wobei entlang der Reaktionskoordinate (Zeit) Störungen (Perturbationen) in der Gasphasenzusammensetzung vorgenommen werden sollen.

Netzwerkanalyse durch dynamische Reaktionsführung

Zunächst wurde der Einfluss von Wasserstoff auf die Isomerisierung und Hydrierung untersucht. Bild 2.12 (links) zeigt das Ergebnis einer Perturbation mit 25bar Wasserstoff nach einer Hydroformylierung bei 15bar Synthesegas im Semi-Batch. Bis 15 min entsprechen die Reaktionsbedingungen denen in Bild 2.7 (unten). Die Perturbation mit H₂ intensiviert die Isomerisierungsgeschwindigkeit des 1-Dodecen, so dass dieses zu Tridecanal und insbesondere nach Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks zu iso-Dodecen umgesetzt wird. Danach zeigt das iso-Dodecen ein typisches Intermediatverhalten, d.h. es wird in einer Folgereaktionen vor allem zu Dodecan hydriert. Weiterhin wurde mehr iso-Aldehyd detektiert, d.h. es können offensichtlich geringe Mengen an iso-Dodecen direkt zum iso-Aldehyd hydroformyliert werden. Die Tridecanalbildung verläuft nach ca. 20min weiter, obwohl kein 1-Dodecen mehr vorhanden ist. Daraus lässt sich schließen, dass es sich bei der Isomerisierung um eine reversible Reaktion handelt. Die Doppelbindung kann offensichtlich "zurückwandern" und ein endständiger Aldehyd gebildet werden, wie bereits am Beispiel der Hydroformylierung von isomeren Decenen in Bild 2.6 aufgezeigt wurde (Jörke, et al. 2015). Um diese Befunde weiter zu untermauern, wurde ein weiteres Perturbationsexperiment durchgeführt. Dieses, in Bild 2.12 (rechts) dargestellte Experiment, startet mit einer Hydrierung mit reinem Wasserstoff bei 15bar. Es wird bewusst eine andere Anfangsbedingung gewählt. Nach ca. 10 min wird der Gesamtdruck an Wasserstoff auf 25 bar weiter erhöht, um nach ca. 25 min die Gasatmosphäre komplett gegen Synthesegas bei 25 bar (CO/H₂=1:1) auszutauschen. In diesem einzigen Experiment können alle Nebenreaktionen illustriert werden. Der Start des Experiments mit reinem Wasserstoff offenbart, dass 1-Dodecen nicht bevorzugt hydriert, sondern vielmehr mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit isomerisiert wird. Die Isomerisierungsgeschwindigkeit ist höher als in allen bisher diskutierten Experimenten. Folglich wird nur wenig 1-Dodecen direkt zu Dodecan hydriert. Die Erhöhung des Wasserstoffdrucks führt zur Hydrierung von iso-Dodecen zu Dodecan, so dass diese Folgereaktion eindeutig nachgewiesen ist. Der Katalysatorkomplex kann somit lineare und isomere Dodecene hydrieren. Die zweite Perturbation mit Synthesegas nach ca. 50 min zeigt eine Reduktion der Hydriergeschwindigkeit sowie die Bildung von isomeren Aldehyden. Somit scheint eine direkte Hydroformylierung des iso-Dodecen zum iso-Aldehyd

möglich zu sein. Ein gekoppelter Mechanismus aus Rückisomerisierung mit anschließender Hydroformylierung zum iso-Aldehyd kann parallel vorliegen (Vogl, Paetzold et al. 2005), erscheint jedoch unter den untersuchten Bedingungen nur mit einer sehr geringen Reaktionsgeschwindigkeit abzulaufen. Weiterhin wurden sehr geringe Mengen an Tridecanal beobachtet, die durchaus durch einen gekoppelten Mechanismus aus Rückisomerisierung mit in-situ-Hydroformylierung des 1-Dodecen zum Tridecanal gebildet worden sein können. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ist aber sehr gering, wie das Beispiel der Hydroformylierung von isomeren Decen in Bild 2.6 zeigt.

Perturbation = ↓

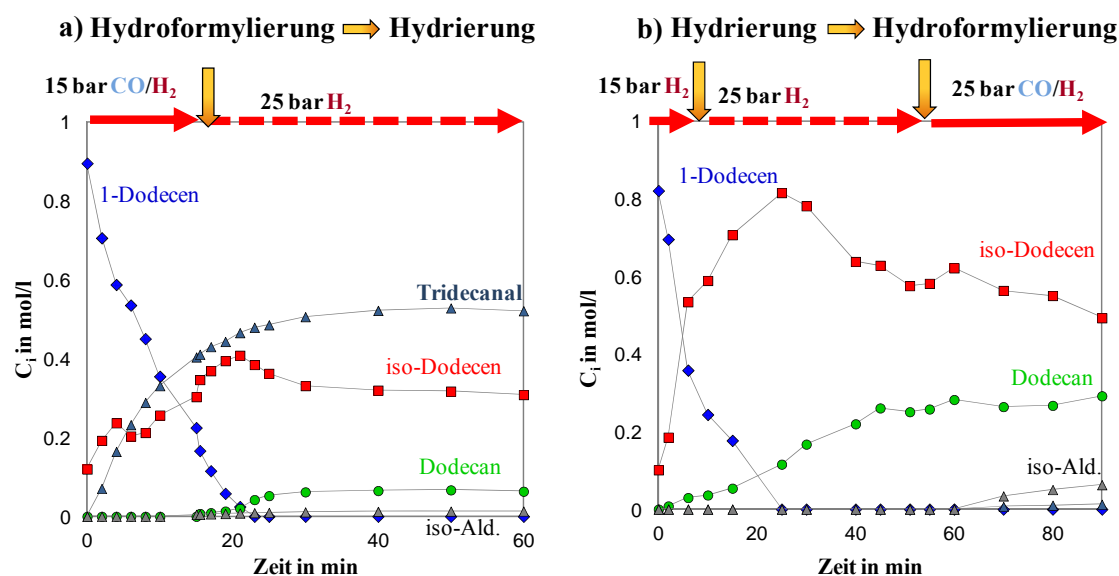


Bild 2.12: Perturbation mit Wasserstoff (a) und Perturbation mit Wasserstoff und sequentiell Synthesegas (b); Parameter: $T=110^{\circ}\text{C}$, Ligand:Kat 3.3:1 mol_L/mol_{Kat}, Olefin:Kat 10000:1 mol_{Ol}/mol_{Kat}; (Markert, Brunsch et al. 2013)

Zusammenfassend kann auf der Basis von lediglich zwei instruktiven dynamischen Experimenten festgehalten werden, dass das Reaktionsnetzwerk der Hydroformylierung von 1-Dodecen im TMS-System deutlich komplexer ist als ursprünglich in Bild 2.4 dargestellt. Vielmehr liegt ein Netzwerk aus 6 Parallel- und Folgereaktionen vor, womit die Analogie zum Grundlagenkapitel 1 (Bild 1.8) wieder hergestellt ist. Das postulierte Reaktionsnetzwerk der Hydroformylierung von 1-Dodecen im TMS-System ist in Bild 2.13 dargestellt. Die gewünschte Hauptreaktion $r_{\text{hf},b}$ ist die Hydroformylierung von 1-Dodecen (nOL) zum Tridecanal (nAD). Als zweite Haupt- bzw. wichtigste Nebenreaktion läuft die reversible Isomerisierung r_{iso} ab, die die Pseudokomponente iso-Dodecen (iOL) bildet. Die Reaktionsgeschwindigkeiten beider parallel ablaufender Reaktionen scheinen unter den untersuchten Bedingungen eine ähnliche Größenordnung zu haben. Weiterhin kann 1-Dodecen zu Dodecan (AL) über $r_{\text{hg},b}$ direkt hydriert werden. Die gebildete Pseudospezies iso-Dodecen kann zum 1-Dodecen zurückisomerisieren, wenn die Triebkraft dazu gegeben ist (Oehme, Paetzold et al. 2003; Vogl, Paetzold et al. 2005; Jörke et al. 2015), oder sie kann in Folgereaktionen mittels $r_{\text{hg},a}$ hydriert bzw. über $r_{\text{hf},a}$ hydroformyliert werden.

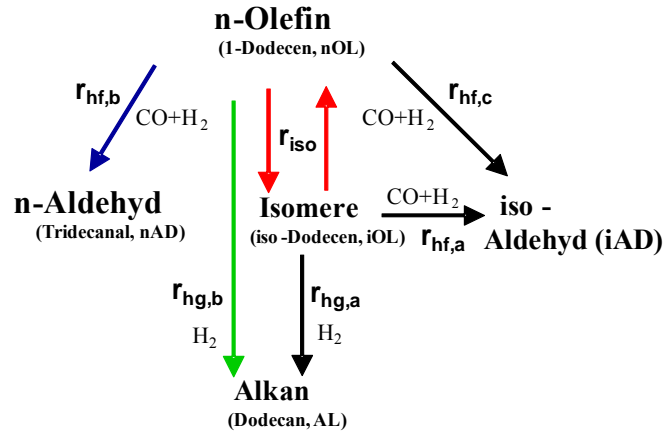


Bild 2.13: Reaktionsnetzwerk der Hydroformylierung von 1-Dodecen im TMS-System

Bei den letzten zwei genannten Reaktionen kann auch ein gekoppelter Mechanismus aus Rückisomerisierung mit anschließender Hydrierung ($r_{\text{iso}} + r_{\text{hg,b}}$) oder Hydroformylierung ($r_{\text{iso}} + r_{\text{hg,c}}$) vorliegen, der mit den zur Verfügung stehenden analytischen Methoden (Gaschromatographie) aber nicht nachgewiesen werden kann. Genau dieses Problem der begrenzten analytischen Möglichkeiten bzw. ein Defizit im Vorhandensein von Kalibrierstandards führte zur Einführung der Pseudokomponenten iso-Dodecen (iOL) und iso-Aldehyd (iAD). Bild 2.14 gibt einen Einblick in die Isomerisierung unter N_2 -Atmosphäre von 1-Dodecen (a) sowie 1-Decen, für das Kalibrierstandards kommerziell erhältlich sind und die Isomere somit eindeutig zugeordnet werden können (Jörke, et al. 2015). Der Katalysator wurde dabei durch Vorbehandlung mit Synthesegas in die aktive Spezies ("resting state") überführt.

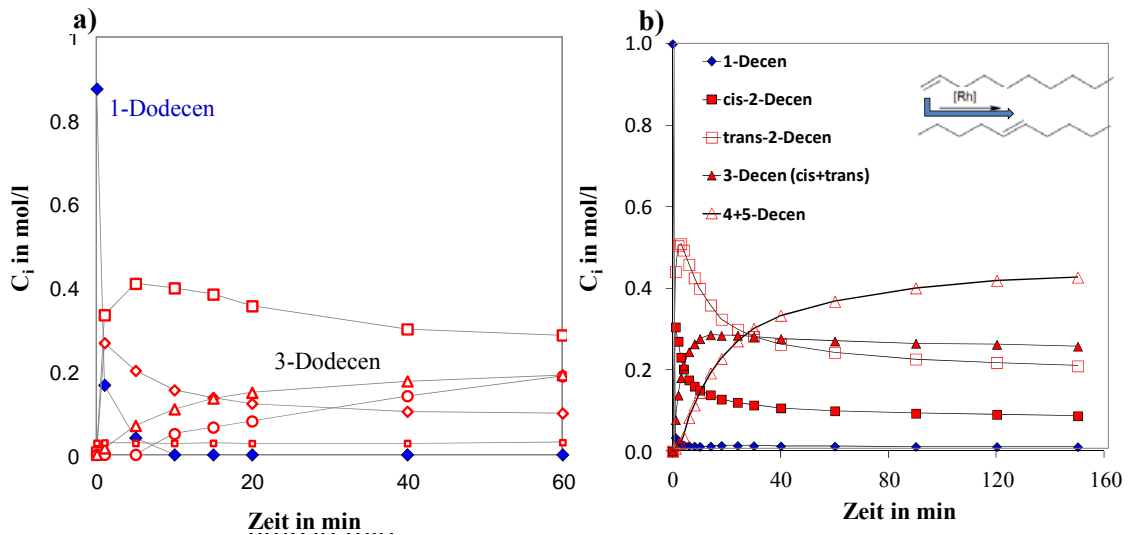


Bild 2.14: Isomerisierung von 1-Dodecen (a) und 1-Decen (b) im TMS-System (Batch); Parameter: $T=110^\circ\text{C}$, $p^0_{\text{N}_2}=15\text{bar}$, Olefin:Kat 10000:1 mol_{OI}/mol_C Ligand:Kat 3.3:1 mol_I/mol_{Kat} für 1-Dodecen, Ligand:Kat 10:1 mol_I/mol_{Kat} für 1-Decen

Nach wenigen Minuten ist das Olefin mit endständiger Doppelbindung vollständig zu Isomeren umgesetzt. Im Fall des Edukts 1-Dodecen kann nur 3-Dodecen als Isomer zugeordnet werden, da hierfür ein Standard kommerziell erhältlich ist. Für das Olefin Decen sind nahezu alle Standards erhältlich. Entsprechend mehr Isomere können

zugeordnet werden. Aus den Konzentrationsverläufen wird deutlich, dass die Isomerisierung auch für Decen sehr schnell verläuft. So ist bereits ein Großteil des n-Decens nach 5 Minuten isomerisiert; nach 20 Minuten ist n-Decen vollständig in Isomere überführt. Ebenso ist anhand der Messdaten sichtbar, wie sich die Doppelbindung zu inneren Positionen im Molekül verlagert, da inständige Olefine eine höhere thermodynamische Stabilität als endständige aufweisen. Am Anfang bildet sich aus dem endständigen Decen zunächst cis- und trans-2-Decen, welche anschließend wesentlich langsamer zu 3-, 4- und 5-Decen umgesetzt werden. Die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen den verschiedenen Isomeren ist nach ca. 90 min Reaktionszeit noch nicht abgeschlossen (Jörke et al. 2015). Diese Beobachtungen sind auf Dodecen übertragbar und lassen auch hier analoge Aussagen bezüglich der Wanderung der Doppelbindung zu. Berücksichtigt man nun im Fall des Dodecens alle 6 Isomere, wobei aufgrund der Anschaulichkeit nicht zwischen cis- und trans-Isomeren differenziert werden soll, die durch Isomerisierung ineinander übergehen sowie individuell hydriert bzw. hydroformyliert werden können, ergibt sich das in Bild 2.15 illustrierte Reaktionsnetzwerk. Hieraus resultieren 22 Reaktionsgeschwindigkeiten, für die Parameter zur mathematischen Quantifizierung geschätzt werden müssten. Da jedoch die einzelnen isomeren Dodecene sowie isomeren Aldehyde im Fall 1-Dodecen nicht zugänglich sind, wird im Folgenden von dem in Bild 2.13 postulierten reduzierten Reaktionsnetzwerk unter Verwendung der Pseudospezies "iso-Dodecen" und "iso-Aldehyd" ausgegangen. Ob diese vereinfachende Annahme zulässig ist, wird sich bei der Validierung der abzuleitenden Reaktionskinetik zeigen. Alkohole, Höhsieder und Carbonsäuren als Folgeprodukte der gebildeten Aldehyde wurden im TMS-System für die gewählten Versuchsbedingungen und vor allem Versuchszeiten von max. 150 min nicht gefunden und damit nicht in das Reaktionsnetzwerk integriert.

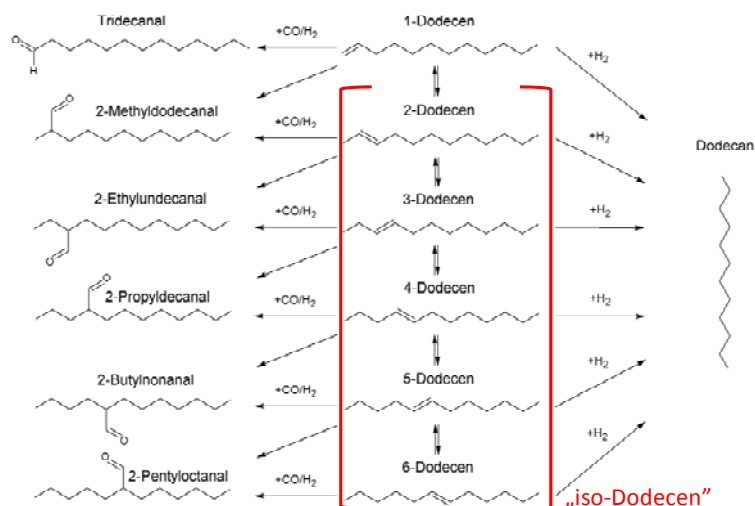


Bild 2.15: Vollständiges Reaktionsnetzwerk der Hydroformylierung von 1-Dodecen

2.4.3 Mechanismus der Hydroformylierung und erweiterter katalytischer Zyklus

Basierend auf dem in Bild 2.13 illustrierten Reaktionsnetzwerk soll im Folgenden ein katalytischer Zyklus entwickelt werden, der die Isomerisierung, Hydrierung und

Hydroformylierung in sich vereint und damit den Ausgangspunkt zur Ableitung mechanistischer kinetischer Modelle liefert.

Dem Katalysezyklus soll jedoch noch ein Katalysatorgleichgewicht vorgelagert werden, das die Bildung der aktiven Katalysatorspezies ("resting state") aus dem Rh-Precursor beschreibt, wobei deren Bildung bzw. Gleichgewichtslage stark vom eingestellten CO-Partialdruck abhängt. Um diesen Einfluss genauer herauszuarbeiten, wurde erneut ein Perturbationsversuch durchgeführt, der in Bild 2.16 dargestellt ist. Zunächst wird für ca. 7 min eine Hydroformylierung mit reduziertem Synthesegasdruck bei 5 bar durchgeführt, um die Geschwindigkeit der Abreaktion des Edukts zu reduzieren. 1-Dodecen wird dabei isomerisiert und hydroformyliert, wie zuvor beschrieben. In einer ersten Perturbation mit reinem CO wird der Gesamtdruck um 10 bar erhöht. Offensichtlich kommen dabei alle Reaktionen zum Erliegen. Hintergrund ist die Ausbildung inaktiver Rh-Dimere und Rh-Dicarbonyle, die die Konzentration an aktiver Katalysatorspezies drastisch reduzieren (Kamer, van Rooy et al. 2004; Van Leeuwen und Claver 2006; Deshpande, Kelkar et al. 2011). Vor diesem Hintergrund ist die Bildung dieser beiden inaktiven Spezies direkt in den zu entwickelnden katalytischen Zyklus zu implementieren und in den kinetischen Modellen explizit abzubilden, um den Einfluss von CO auch jede Reaktion individuell mathematisch beschreiben zu können. Eine zweite Störung durch eine Druckerhöhung um 20 bar mit reinem Wasserstoff nach ca. 12,5 min zeigt, dass die Bildung inaktiver Rh-Dimere und Rh-Dicarbonyle reversibel ist. Die Gleichgewichtslage wird bei Anhebung des H₂-Partialdrucks zugunsten der aktiven Katalysatorspezies verschoben. Folglich wird 1-Dodecen weiter zu Tridecanal und Dodecan konvertiert. Gleiches gilt für das iso-Dodecen. Daneben wurden unter diesen Versuchsbedingungen etwas höhere Konzentrationen an iso-Aldehyd beobachtet.

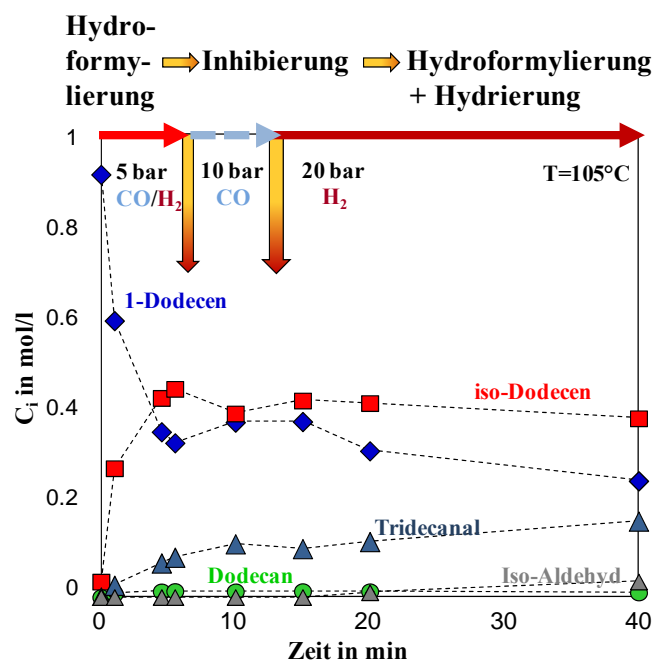


Bild 2.16: Inhibierender Einfluss von CO, Perturbation mit CO und serieller Perturbation mit Wasserstoff; Parameter: T=105°C, p⁰=5bar, CO/H₂=1, Ligand:Kat 3.3:1 mol_L/mol_{Kat}; Olefin:Kat 10000:1 mol_{Ol}/mol_{Kat}

Erweiterter katalytischer Zyklus

Der Katalysatorzyklus für die Rh-katalysierte Hydroformylierung in seiner Grundform geht auf Wilkinson und dessen Untersuchungen eines Rhodium-Triphenylphosphin-Systems zurück (Evans, Osborn et al. 1968). Die im Hydroformylierungszyklus vorliegenden Elementarreaktionen sind nicht ligandenspezifisch, sondern können auf andere Katalysatorkomplexe übertragen werden. Somit kann der grundlegende Zyklus nach Wilkinson aufgrund der Größe und Form des Liganden auch für zweizählige Liganden wie das in dieser Arbeit betrachtete Biphephos (TMS) bzw. Sulfo-Xantphos (MLS) Anwendung finden. Beim Einsatz eines drei- bzw. vierzähligen Liganden könnte die Selektivität des endständigen Tridecanals noch weiter gesteigert werden, wobei in diesem Fall eine sterische Hinderung der Moleküle auftritt und somit der Umsatz deutlich sinkt (Behr 2008).

Der Katalysatorzyklus für die reine Hydroformylierung (blau) wurde um die beobachteten Nebenreaktionen der Isomerisierung (rot), Hydrierung (grün) und das vorgelagerte Katalysatorgleichgewicht (schwarz) erweitert. Damit ist sichergestellt, dass bei der kinetischen und mathematischen Modellierung des Reaktors alle Reaktionen nur auf eine Gesamtmenge an aktivem Katalysator zugreifen können und damit die Katalysatormassenbilanz erfüllt ist. Der erweiterte katalytische Zyklus für das in Bild 2.13 illustrierte Reaktionsnetzwerk, der Allgemeingültigkeit für Olefine besitzt, ist in Bild 2.17 illustriert.

Das vorgelagerte Katalysatorgleichgewicht beschreibt die Bildung der aktiven Katalysatorspezies ("resting state") aus dem Precursor $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$. Durch die Zugabe von Precursor und Ligand in das Lösungsmittelsystem werden die Acetylacetonat-Ionen durch Biphephos verdrängt und unter Aufgabe von Synthesegas der koordinativ gesättigte Präkatalysator (1) mit der stabilen Elektronenkonfiguration von 18 Außenelektronen gebildet. Der abgespaltene Acetylacetonato-Ligand kann nicht hydroformyliert werden und verhält sich nach (Brunsch 2013) inert. Das dem Zyklus vorgelagerte Katalysatorgleichgewicht bildet durch Dissoziation eines CO-Liganden die aktive Spezies, der so genannte "resting state", mit einer quadratisch planaren Struktur, die koordinativ ungesättigt ist (Hagen 1996). Neben der Aktivierung kann der Präkatalysator abhängig vom H_2 - bzw. CO-Partialdruck dimerisieren und damit in einen inaktiven Zustand übergehen, d.h. hohe CO-Partialdrücke führen zur Verschiebung des Gleichgewichts von Präkatalysator (1) zum inaktiven Rh-Dimer, wie zuvor diskutiert und anhand der Perturbation mit CO in Bild 2.16 aufgezeigt. Im eigentlichen Reaktionszyklus assoziiert an die aktive Spezies ein n-Alken (Hydridoalkenkomplex), wodurch die Doppelbindung aktiviert und erneut ein konformativ gesättigter 18ve-Komplex (2) gebildet wird. Durch Umlagerung wird das Alken in die H-Rh-Bindung inseriert. Die Insertion kann dabei in anti-Markownikow- oder Markownikow-Weise erfolgen, wobei lediglich zuletzt genannte eine tatsächliche Isomerisierung ermöglicht. Abhängig davon welches C-Atom der Doppelbindung am Rhodium bindet, entsteht das n- oder das iso-Aldehyd, d.h. es kann damit spiegelbildlich ein analoger Zyklus für das Isomer erfolgen, wie in (Markert, Brunsch et al. 2013) publiziert wurde.

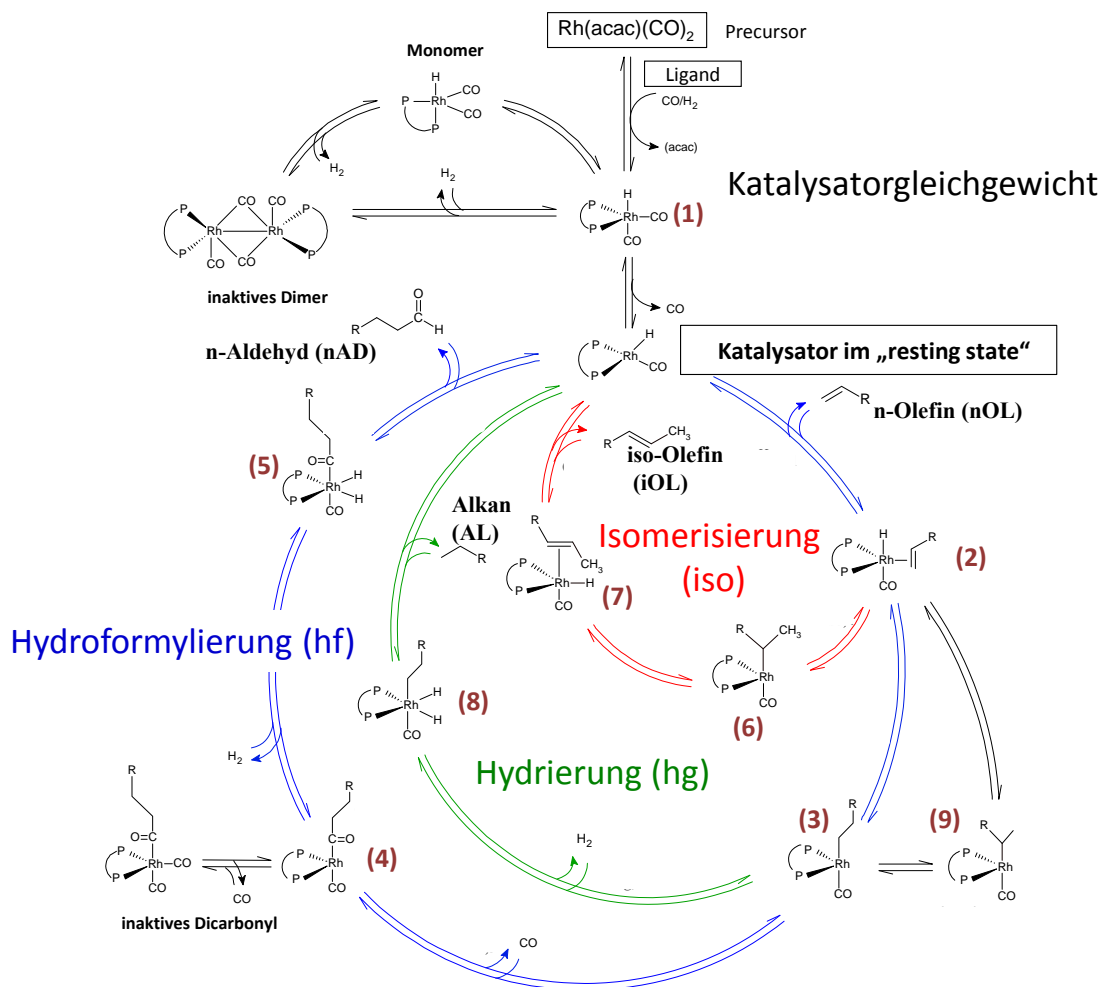


Bild 2.17: Erweiterter katalytischer Zyklus der Hydroformylierung von Olefinen

Assoziiert das zentrale C-Atom nur kurzzeitig am Rhodium und dekoordiniert erneut, isomerisiert die Doppelbindung zu einer innenständigen Position (Isomerisierungszyklus, rot). Nach der Umlagerung zu Spezies 3 koordiniert ein weiterer CO-Ligand am Katalysator und wird unter Einschub zwischen Rhodium und Substrat an die Alkylkette addiert (Acylkomplex, 4). Koordiniert ein weiterer CO-Ligand an Spezies (4), ein Vorgang, der durch hohe CO-Partialdrücke begünstigt wird, entsteht ein inaktives Rh-Dicarbonyl. Das Auftreten dieser Spezies wurde bereits durch NMR-Techniken nachgewiesen (Kamer, van Rooy et al. 2004; Van Leeuwen and Claver 2006; Deshpande, Kelkar et al. 2011; Selent, Franke et al. 2011). Findet hingegen an Spezies (4) eine Addition des Wasserstoffs unter Bildung von Hydridionen statt, oxidiert das Zentralion Rhodium auf die Oxidationstufe +III, wodurch erneut ein konformativ gesättigter 18ve-Komplex entsteht (5). Im letzten Schritt wird das gebildete Aldehyd unter Reduktion des Rhodiums zu +I eliminiert und damit die aktive Katalysatorspezies zurückgebildet (Hydroformylierungszyklus, blau) (Bhaduri und Mukesh 2014). Durch diesen letzten Schritt schließt sich der Katalysatorkreislauf und der Reaktionsmechanismus für die Hydroformylierung ist abgeschlossen (Behr 2008; Bhaduri and Mukesh 2014). Erfolgt die oxidative Addition des Wasserstoffs vor der

Insertion des Kohlenstoffmonoxids, wird das Substrat hydriert (8) und anschließend reaktiv eliminiert (Hydrierungszyklus, grün).

Die Identifikation dieses Zyklus stellt ein wichtiges Ergebnis dar, denn er bildet die Basis für die Ableitung mechanistischer kinetischer Modelle für die identifizierten im Zyklus integrierten Teilreaktionen.

2.4.4 Mechanistische kinetische Modelle für die Hydroformylierung von 1-Dodecen

Der Katalysezyklus mit vorgelagertem Katalysatorgleichgewicht für die Bildung der aktiven Katalysatorspezies im „resting state“ aus dem Precursor war nun die Basis für die Ableitung reversibler, mechanistischer kinetischer Modelle für alle Haupt- und Nebenreaktionen unter Verwendung klassischer Methoden (Kiedorf, Minh et al. 2014).

Eine detaillierte Studie der Veröffentlichungen bis 2010 offenbarte, dass nur wenige kinetische und kaum mechanistische Ansätze publiziert wurden. Für die Hydroformylierung von Octen (Deshpande, Purwanto et al. 1996; Shaharun, Dutta et al. 2010) bzw. 1-Dodecen (Bhanage, Divekar et al. 2000; Yang, Bi et al. 2002; Zhang, Mao et al. 2002) wurden empirische oder semi-empirische Geschwindigkeitsansätze verwendet, wobei Nebenreaktionen wie die Isomerisierung und Hydrierung vernachlässigt wurden (Purwanto and Delmas 1995; Deshpande, Purwanto et al. 1996; Purwanto, Deshpande et al. 1996; Bhanage, Divekar et al. 1997; Deshpande, Purwanto et al. 1997). Einige mechanistische Modelle wurden für die Umsetzung von Propen (Murzin, Bernas et al. 2010) und Decen (Divekar, Bhanage et al. 1994) vorgeschlagen. Nach 2010 wurden mechanistische Modelle zur Beschreibung der Hydroformylierung kurzkettiger Alkene wie Propen (Murzin, Bernas et al. 2012) sowie für Octen (Deshpande, Kelkar et al. 2011; Koeken, van den Broeke et al. 2011) entwickelt. Vor diesem Hintergrund wird in dieser Arbeit das Reaktionsnetzwerk sowie die Reaktionskinetik der Hydroformylierung anhand mechanistischer Modellansätze für das Modellsystem 1-Dodecen untersucht. Es wird ein allgemeingültiges Modell für Olefine entwickelt, d.h. es werden keine geschwindigkeitsbestimmenden Schritte angenommen. Jeder einzelne Schritt ist reversibel und durch die Lage des Gleichgewichts bestimmt, das durch die Betriebsparameter (Temperatur, Partialdrücke H_2 und CO) auch im Sinne einer Selektivitätssteuerung gezielt beeinflusst werden kann. Hierfür ist die Reaktionskinetik der Schlüssel!

Katalysatorgleichgewicht

Zur Quantifizierung der Menge an aktivem Katalysator, der sich im "resting state" befindet, muss die zuvor beschriebene Inhibierung durch Kohlenmonoxid mathematisch abgebildet werden. Für die folgende Modellierung ist dabei entscheidend, welche Menge an Katalysator im aktiven Zustand ("resting state") $c_{Kat,rs}$, als Präkatalysator (1) $c_{Kat,1}$ oder als inaktives Rh-Dimer $c_{Kat,Dimer}$ aus dem Precursor $Rh(acac)(CO)_2$ $c_{Rh,Precursor}$ gebildet wird. Die Massenbilanz für die Rh-Spezies im vorgelagerten Katalysatorgleichgewicht lautet vereinfacht, wenn nach (Kiedorf, Minh et al. 2014) nur 1mol

$c_{\text{Kat,Dimer}}$ und damit die analytische Lösung der Katalysatorbilanz vereinfacht als lineare Gleichung herbeigeführt wird:

$$c_{\text{Rh,Precursor}} = c_{\text{Kat,rs}} + c_{\text{Kat,l}} + c_{\text{Kat,Dimer}} \quad (2.10)$$

Unter der Annahme, dass die Umwandlungen des Katalysators wesentlich schneller als die Reaktionen im Katalysezyklus ablaufen, liegt jederzeit ein Gleichgewicht zwischen Dimer, Präkatalysator und "resting state" vor. Somit kann das Massenwirkungsgesetz für die einzelnen Reaktionen angewendet werden. Nach Substitution der Katalysatorkonzentration des Dimers und des Präkatalysators durch die Katalysatorkonzentration im "resting state" bzw. der Einführung der Gleichgewichtskonstanten $K_{1,rs}$ und $K_{1,Dimer}$ kann für die Konzentration des Precursors

$$c_{\text{Rh,Precursor}} = c_{\text{Kat,rs}} + \frac{c_{\text{Kat,rs}} \cdot c_{\text{CO,l}}}{K_{1,rs}} + \frac{K_{1,Dimer} \cdot c_{\text{Kat,rs}} \cdot c_{\text{CO,l}}}{K_{1,rs} \cdot c_{\text{H}_2,l}} \quad (2.11)$$

bzw. nach Umformung direkt die Konzentration des Katalysators im "resting state" als Funktion des CO-Partialdrucks und damit der Inhibierung von CO angegeben werden.

$$c_{\text{Kat,rs}} = \frac{c_{\text{Rh,Precursor}}}{\left(1 + K_{\text{eq,Kat},\alpha} \cdot c_{\text{CO,l}} + K_{\text{eq,Kat},\beta} \cdot \frac{c_{\text{CO,l}}}{c_{\text{H}_2,l}} \right)} \quad \text{mit } K_{\text{eq,Kat},\alpha} = \frac{1}{K_{1,rs}}, \quad K_{\text{eq,Kat},\beta} = \frac{K_{1,Dimer}}{K_{1,rs}} \quad (2.12)$$

Die nun als Funktion der CO-Konzentration berechenbare Konzentration an aktivem Katalysator bildet den gemeinsamen Ausgangspunkt/Mengenanteil für die katalytischen Zyklen der Isomerisierung, Hydrierung und Hydroformylierung. Das hier vorgelagerte postulierte Gleichgewicht stellt lediglich eine Annahme dar. Das Auftreten von Tetracarbonylen oder die Koordination von zwei zweizähligen Liganden ist weiterhin möglich. Diese können zukünftig im Katalysatorgleichgewicht berücksichtigt werden, wenn Sie messtechnisch oder durch quantenchemische Rechnungen zugänglich sind. Den Ausgangspunkt für die Ableitung mechanistischer Modelle ohne geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in katalytischen Zyklen bildet der allgemeine Ansatz nach (Murzin und Salmi 2005; Helfferich 2004). Die einzelnen Elementarschritte werden dabei als Teilschrittfrequenzen ω für alle individuellen Schritte, d.h. ω^f beschreibt die Einbaureaktion in und ω^b beschreibt die Reaktion des Ausbaus aus dem Zyklus, definiert. Der Nenner ist durch die Christiansen-Matrix charakterisiert. Sie ist proportional zur Konzentration der Spezies der einzelnen Elementarschritte. Die Reihen lassen sich den einzelnen Spezies zu ordnen bzw. können bei Vernachlässigung einzelner Spezies gezielt eliminiert werden (Helfferich 2004). Dieser Ansatz ist so allgemein formuliert, dass auch ein Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus aus der klassischen heterogenen Katalyse damit abgeleitet werden kann (Murzin and Salmi 2005). Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist der Frequenzansatz nur für den kleinsten katalytischen Zyklus der in Bild 2.17 dargestellten Isomerisierung mit der Geschwindigkeit r_{iso} hier exemplarisch in Gl. 2.13 illustriert.

Isomerisierung - n-Olefin

$$r_{iso} = \frac{\omega_{hf,1}^f \omega_{iso,1}^f \omega_{iso,2}^f \omega_{iso,3}^f - \omega_{hf,1}^b \omega_{iso,1}^b \omega_{iso,2}^b \omega_{iso,3}^b}{\begin{pmatrix} \omega_{iso,1}^f \omega_{iso,2}^f \omega_{iso,3}^f + \omega_{hf,1}^b \omega_{iso,2}^f \omega_{iso,3}^f + \omega_{hf,1}^b \omega_{iso,1}^f \omega_{iso,3}^f + \omega_{hf,1}^b \omega_{iso,1}^f \omega_{iso,2}^f \\ + \omega_{hf,1}^f \omega_{iso,2}^f \omega_{iso,3}^f + \omega_{hf,1}^f \omega_{iso,1}^b \omega_{iso,3}^f + \omega_{hf,1}^f \omega_{iso,1}^b \omega_{iso,2}^f + \omega_{iso,1}^b \omega_{iso,2}^b \omega_{iso,3}^b \\ + \omega_{hf,1}^f \omega_{iso,1}^f \omega_{iso,3}^f + \omega_{hf,1}^f \omega_{iso,1}^f \omega_{iso,2}^b + \omega_{iso,1}^f \omega_{iso,2}^b \omega_{iso,3}^b + \omega_{hf,1}^b \omega_{iso,2}^b \omega_{iso,3}^b \\ + \omega_{hf,1}^f \omega_{iso,1}^f \omega_{iso,2}^f + \omega_{iso,1}^f \omega_{iso,2}^f \omega_{iso,3}^b + \omega_{hf,1}^b \omega_{iso,2}^f \omega_{iso,3}^b + \omega_{hf,1}^b \omega_{iso,1}^b \omega_{iso,3}^b \end{pmatrix}} \quad (2.13)$$

Nach Substitution der Frequenzen ω durch die Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationsabhängigkeit des Elementarschritts folgt:

$$r_{iso} = \frac{k_{hf,1}^f k_{iso,1}^f k_{iso,2}^f k_{iso,3}^f c_{nOL} - k_{hf,1}^b k_{iso,1}^b k_{iso,2}^b k_{iso,3}^b c_{iOL}}{\begin{pmatrix} k_{iso,1}^f k_{iso,2}^f k_{iso,3}^f & + k_{hf,1}^b k_{iso,2}^f k_{iso,3}^f & + k_{hf,1}^b k_{iso,1}^f k_{iso,3}^f & + k_{hf,1}^b k_{iso,1}^f k_{iso,2}^f \\ + k_{hf,1}^f k_{iso,2}^f k_{iso,3}^f c_{nOL} & + k_{hf,1}^f k_{iso,1}^b k_{iso,3}^f c_{nOL} & + k_{hf,1}^f k_{iso,1}^b k_{iso,2}^f c_{nOL} & + k_{iso,1}^b k_{iso,2}^b k_{iso,3}^b c_{iOL} \\ + k_{hf,1}^f k_{iso,1}^f k_{iso,3}^f c_{nOL} & + k_{hf,1}^f k_{iso,1}^f k_{iso,2}^b c_{nOL} & + k_{iso,1}^f k_{iso,2}^b k_{iso,3}^b c_{iOL} & + k_{hf,1}^b k_{iso,2}^b k_{iso,3}^b c_{iOL} \\ + k_{hf,1}^f k_{iso,1}^f k_{iso,2}^f c_{nOL} & + k_{iso,1}^f k_{iso,2}^f k_{iso,3}^b c_{iOL} & + k_{hf,1}^b k_{iso,2}^f k_{iso,3}^b c_{iOL} & + k_{hf,1}^b k_{iso,1}^b k_{iso,3}^b c_{iOL} \end{pmatrix}} \quad (2.14)$$

Durch weitere Vereinfachung, d.h. Division des Terms $k_{iso,1}^f k_{iso,2}^f k_{iso,3}^f$, ergibt sich:

$$r_{iso} = \frac{k_{hf,1}^f \left(c_{nOL} - \frac{k_{hf,1}^b k_{iso,1}^b k_{iso,2}^b k_{iso,3}^b}{k_{hf,1}^f k_{iso,1}^f k_{iso,2}^f k_{iso,3}^f} c_{iOL} \right)}{\begin{pmatrix} 1 & + \frac{k_{hf,1}^b}{k_{iso,1}^f} & + \frac{k_{hf,1}^b k_{iso,1}^b}{k_{iso,1}^f k_{iso,2}^f} & + \frac{k_{hf,1}^b k_{iso,1}^b k_{iso,2}^b}{k_{iso,1}^f k_{iso,2}^f k_{iso,3}^f} \\ + \frac{k_{hf,1}^f}{k_{iso,1}^f} c_{nOL} & + \frac{k_{hf,1}^f k_{iso,1}^b}{k_{iso,1}^f k_{iso,2}^f} c_{nOL} & + \frac{k_{hf,1}^f k_{iso,1}^b k_{iso,2}^b}{k_{iso,1}^f k_{iso,2}^f k_{iso,3}^f} c_{nOL} & + \frac{k_{iso,1}^b k_{iso,2}^b k_{iso,3}^b}{k_{iso,1}^f k_{iso,2}^f k_{iso,3}^f} c_{iOL} \\ + \frac{k_{hf,1}^f}{k_{iso,2}^f} c_{nOL} & + \frac{k_{hf,1}^f k_{iso,2}^b}{k_{iso,2}^f k_{iso,3}^f} c_{nOL} & + \frac{k_{iso,2}^b k_{iso,3}^b}{k_{iso,2}^f k_{iso,3}^f} c_{iOL} & + \frac{k_{hf,1}^b k_{iso,2}^b k_{iso,3}^b}{k_{iso,1}^f k_{iso,2}^f k_{iso,3}^f} c_{iOL} \\ + \frac{k_{hf,1}^f}{k_{iso,3}^f} c_{nOL} & + \frac{k_{iso,3}^b}{k_{iso,3}^f} c_{iOL} & + \frac{k_{hf,1}^b k_{iso,3}^b}{k_{iso,1}^f k_{iso,3}^f} c_{iOL} & + \frac{k_{hf,1}^b k_{iso,1}^b k_{iso,3}^b}{k_{iso,1}^f k_{iso,2}^f k_{iso,3}^f} c_{iOL} \end{pmatrix}} \quad (2.15)$$

Diese Gleichung kann durch eine Gesamtgeschwindigkeitskonstante für die Isomerisierung k_{iso} , durch Einführung der Gleichgewichtskonstante $K_{eq,iso}$ sowie der Inhibierungskonstanten $K_{\alpha,\dots,\gamma}$ deutlich vereinfacht werden, wie Gl. 2.16 final zeigt.

$$r_{iso} = \frac{k_{iso} \cdot \left(c_{nOL} - \frac{c_{iOL}}{K_{eq,iso}} \right)}{\left(1 + K_{\alpha,iso} \cdot c_{nOL} + K_{\beta,iso} \cdot c_{iOL} + K_{\gamma,iso} \right)} \quad (2.16)$$

Analog können mit dieser Methodik die Geschwindigkeitsansätze für die in Bild 2.17 eingeführten katalytischen Zyklen der Hydrierung und Hydroformylierung wie folgt abgeleitet werden:

Hydrierung - n-Olefin (2.17)

$$r_{hg,b} = \frac{k_{hf,1}^f k_{hf,2}^f k_{hg,1}^f k_{hg,2}^f c_{nOL} c_{H_2} - k_{hf,1}^b k_{hf,2}^b k_{hg,1}^b k_{hg,2}^b c_{AL}}{\begin{pmatrix} k_{hf,2}^f k_{hg,1}^f k_{hg,2}^f c_{H_2} & + k_{hf,1}^b k_{hg,1}^f k_{hg,2}^f c_{H_2} & + k_{hf,1}^b k_{hf,2}^b k_{hg,2}^f & + k_{hf,1}^b k_{hf,2}^b k_{hg,1}^b \\ + k_{hf,1}^f k_{hg,1}^f k_{hg,2}^f c_{nOL} c_{H_2} & + k_{hf,1}^f k_{hf,2}^b k_{hg,2}^f c_{nOL} & + k_{hf,1}^f k_{hf,2}^b k_{hg,1}^b c_{nOL} & + k_{hf,2}^b k_{hg,1}^b k_{hg,2}^b c_{AL} \\ + k_{hf,1}^f k_{hf,2}^f k_{hg,2}^f c_{nOL} & + k_{hf,1}^f k_{hf,2}^f k_{hg,1}^b c_{nOL} & + k_{hf,2}^f k_{hg,1}^b k_{hg,2}^b c_{AL} & + k_{hf,1}^b k_{hg,1}^b k_{hg,2}^b c_{AL} \\ + k_{hf,1}^f k_{hf,2}^f k_{hg,1}^b c_{nOL} c_{H_2} & + k_{hf,2}^f k_{hg,1}^b c_{AL} c_{H_2} & + k_{hf,1}^f k_{hg,1}^b k_{hg,2}^b c_{AL} c_{H_2} & + k_{hf,1}^b k_{hf,2}^b k_{hg,2}^b c_{AL} \end{pmatrix}}$$

Mit der Einführung der Bruttogeschwindigkeitskonstante, der Gleichgewichtskonstante sowie der Inhibierungskonstanten reduziert sich Gl. 2.18 zu:

$$r_{hg,b} = \frac{k_{hg,b} \cdot \left(c_{nOL} \cdot c_{H_2,l} - \frac{c_{AL}}{K_{eq,hg,b}} \right)}{\begin{pmatrix} 1 + K_{\alpha,hg,b} \cdot c_{nOL} + K_{\beta,hg,b} \cdot c_{nOL} \cdot c_{H_2,l} \\ + K_{\gamma,hg,b} \cdot c_{AL} + K_{\delta,hg,b} \cdot c_{H_2,l} + K_{\epsilon,hg,b} \cdot c_{AL} \cdot c_{H_2,l} \end{pmatrix}} \quad (2.18)$$

Hydroformylierung - n-Olefin (2.19)

$$r_{hf,b} = \frac{k_{hf,1}^f k_{hf,2}^f k_{hf,3}^f k_{hf,4}^f k_{hf,5}^f c_{nOL} c_{H_2} c_{CO} - k_{hf,1}^b k_{hf,2}^b k_{hf,3}^b k_{hf,4}^b k_{hf,5}^b c_{nAD}}{\begin{pmatrix} k_{hf,2}^f k_{hf,3}^f k_{hf,4}^f k_{hf,5}^f c_{H_2} c_{CO} & + k_{hf,1}^b k_{hf,3}^f k_{hf,4}^f k_{hf,5}^f c_{H_2} c_{CO} & + k_{hf,1}^b k_{hf,2}^b k_{hf,4}^f k_{hf,5}^f c_{H_2} \\ + k_{hf,1}^b k_{hf,2}^b k_{hf,3}^f k_{hf,5}^f & + k_{hf,1}^b k_{hf,2}^b k_{hf,3}^b k_{hf,4}^f & + k_{hf,1}^f k_{hf,3}^f k_{hf,4}^f k_{hf,5}^f c_{nOL} c_{H_2} c_{CO} \\ + k_{hf,1}^f k_{hf,2}^b k_{hf,4}^f k_{hf,5}^f c_{nOL} c_{H_2} & + k_{hf,1}^f k_{hf,2}^b k_{hf,3}^f k_{hf,5}^f c_{nOL} & + k_{hf,1}^f k_{hf,2}^b k_{hf,3}^b k_{hf,4}^f c_{nOL} \\ + k_{hf,2}^b k_{hf,3}^b k_{hf,4}^f k_{hf,5}^f c_{nAD} & + k_{hf,1}^f k_{hf,2}^f k_{hf,4}^f k_{hf,5}^f c_{nOL} c_{H_2} & + k_{hf,1}^f k_{hf,2}^f k_{hf,3}^f k_{hf,5}^f c_{nOL} \\ + k_{hf,1}^f k_{hf,2}^f k_{hf,3}^b k_{hf,4}^f \cdot c_{nOL} & + k_{hf,2}^f k_{hf,3}^b k_{hf,4}^f k_{hf,5}^f c_{nAD} & + k_{hf,1}^b k_{hf,3}^b k_{hf,4}^f k_{hf,5}^f c_{nAD} \\ + k_{hf,1}^f k_{hf,2}^f k_{hf,3}^f k_{hf,5}^f c_{nOL} c_{CO} & + k_{hf,1}^f k_{hf,2}^f k_{hf,3}^b k_{hf,4}^f c_{nOL} c_{CO} & + k_{hf,2}^f k_{hf,3}^b k_{hf,4}^f k_{hf,5}^f c_{CO} c_{nAD} \\ + k_{hf,1}^b k_{hf,3}^f k_{hf,4}^f k_{hf,5}^f c_{CO} c_{nAD} & + k_{hf,1}^b k_{hf,2}^b k_{hf,4}^f k_{hf,5}^f c_{nAD} & + k_{hf,1}^f k_{hf,2}^f k_{hf,3}^f k_{hf,4}^f c_{nOL} c_{H_2} c_{CO} \\ + k_{hf,2}^f k_{hf,3}^f k_{hf,4}^f k_{hf,5}^f c_{H_2} c_{CO} c_{nAD} & + k_{hf,1}^b k_{hf,3}^f k_{hf,4}^f k_{hf,5}^f c_{H_2} c_{CO} c_{nAD} & + k_{hf,1}^b k_{hf,2}^f k_{hf,4}^f k_{hf,5}^f c_{H_2} c_{nAD} \\ + k_{hf,1}^b k_{hf,2}^b k_{hf,3}^b k_{hf,5}^f c_{nAD} & & \end{pmatrix}}$$

Mit der Einführung der Bruttogeschwindigkeitskonstante, der Gleichgewichtskonstante sowie der Inhibierungskonstanten reduziert sich Gl. 2.19 zu:

$$r_{hf,b} = \frac{k_{hf,b} \cdot \left(c_{nOL} \cdot c_{H_2,l} \cdot c_{CO,l} - \frac{c_{nAD}}{K_{eq,hf,b}} \right)}{\begin{pmatrix} 1 + K_{\alpha,hf,b} \cdot c_{nOL} + K_{\beta,hf,b} \cdot c_{nOL} \cdot c_{CO,l} + K_{\gamma,hf,b} \cdot c_{nOL} \cdot c_{H_2,l} \cdot c_{CO,l} \\ + K_{\delta,hf,b} \cdot c_{nAD} + K_{\epsilon,hf,b} \cdot c_{H_2,l} \cdot c_{CO,l} \cdot c_{nAD} + K_{\zeta,hf,b} \cdot c_{nOL} \cdot c_{H_2,l} \\ + K_{\eta,hf,b} \cdot c_{H_2,l} \cdot c_{nAD} + K_{\theta,hf,b} \cdot c_{H_2,l} + K_{\iota,hf,b} \cdot c_{H_2,l} \cdot c_{CO,l} \\ + K_{\kappa,hf,b} \cdot c_{CO,l} \cdot c_{nAD} \end{pmatrix}} \quad (2.20)$$

Für die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hydrierung und Hydroformylierung der Pseudokomponente iso-Dodecen werden aufgrund der Unzulänglichkeiten in der

Analytik, die bereits beschrieben wurden, einfache formalkinetische Potenzansätze verwendet. Diese ergeben sich zu:

Hydrierung - iso-Olefin

$$r_{hg,a} = k_{hg,a} \cdot c_{iOL} \cdot c_{H_2,l} \quad (2.21)$$

Hydroformylierung - iso-Olefin

$$r_{hf,a} = k_{hf,a} \cdot c_{iOL} \cdot c_{H_2,l} \cdot c_{CO,l} \quad (2.22)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante erfolgt mit einem reparametrisierten Arrhenius-Ansatz mit einer Referenztemperatur $T_{ref}=105^\circ\text{C}$:

$$k_j = k_{j,\infty}^{ref} \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,j}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{ref}}\right)\right) \quad (2.23)$$

Die abgeleiteten, allgemein formulierten mechanistischen Modelle für die Sub-Netzwerke bzw. katalytische Zyklen der Isomerisierung (Gl.2.16), der Hydrierung (Gl.2.18) und der Hydroformylierung (Gl.2.20) des endständigen Olefins sind in einem breiten Parameterbereich gültig. Daher enthalten sie eine große Zahl von freien, d.h. anzupassenden, Parametern. Nicht alle sind aber unter den Bedingungen (Temperatur, Partialdrücke der Komponenten), die durch das TMS- oder MLS-System vorgeben, sind sensitiv oder experimentell zugänglich. Vor diesem Hintergrund ist eine Modellreduktion für das konkret vorliegende Reaktionssystem sinnvoll und soll im nächsten Kapitel auf der Basis detaillierter experimenteller sowie modellbasierter Untersuchungen durchgeführt werden.

2.4.5 Selektive Modellreduktion für die Hydroformylierung von 1-Dodecen

Bevor die abgeleiteten mechanistischen Modelle auf der Basis detaillierter experimenteller Studien reduziert und entsprechende Parameter geschätzt werden können, soll zunächst das verwendete Reaktormodell sowie die Methodik der Netzwerkzerlegung vorgestellt werden, die es erst möglich macht, ein komplexes Reaktionsnetzwerk in seiner Gesamtheit zu beschreiben.

Reaktormodell und Stoffübergang

Zur mathematischen Quantifizierung der Konzentrationsverläufe aller Komponenten in der Gas- und Flüssigphase als Basis für die Parameterschätzung mittels der Zielfunktion (Gl. 2.1) wurde ein heterogenes, isothermes Modell eines ideal vermischten Rührkesselreaktors verwendet, d.h. es wird hinsichtlich Gas- und Flüssigphase differenziert (vgl. 2.24). Das Modell kann sowohl einen CSTR als auch einen Semi-Batch-Reaktor (Konvektionsterm=0) abbilden. Die Reaktion findet dabei ausschließlich in der Flüssigphase nach vorgelagertem Stoffübergang statt, der durch die Zweifilmtheorie beschrieben wird (Baerns, Behr et al. 2006). Die entsprechenden Bilanzen können einschließlich der Anfangsbedingungen wie folgt formuliert werden:

Gasphase (i = H₂, CO):

$$\frac{dc_{i,g}}{dt} = -k_{\text{eff},i} (c_{i,l} - c_{i,l}^*) + \frac{(c_{i,g}^0 - c_{i,g})}{\tau} + \frac{\dot{n}_i^{\text{Dos}}}{V_g}; \quad \frac{dp_{\text{tot}}}{dt} = RT \sum_i \frac{dc_{i,g}}{dt}$$

mit der Schließbedingung $J_{i,g} = J_{i,l}$

$$c_{i,l}^* = \frac{\frac{p_i}{RT} \frac{V_g}{V_l} + c_{i,l}}{1 + \frac{H_i}{RT} \frac{V_g}{V_l}} \quad (2.24)$$

$$AB: c_{i,g}(t=0) = c_{i,g}^0; p_{\text{tot}}(t=0) = p_{\text{tot}}^0$$

Flüssigphase (i = H₂, CO / nOL, iOL, nAD, iAD, AL):

$$\frac{dc_{i,l}}{dt} = k_{\text{eff},i} \cdot (c_{i,l}^* - c_{i,l}) + \frac{(c_{i,l}^0 - c_{i,l})}{\tau} + c_{\text{Kat},rs} \cdot \tilde{M}_{\text{Kat}} \cdot \sum_{j=1}^M \nu_{i,j} \cdot r_j(\bar{\theta}, T, c_{i,l}) \quad (2.25)$$

$$AB: c_{i,l}(t=0) = c_{i,l}^0$$

In der Flüssigphase (Gl. 2.25) finden damit M Reaktionen statt, deren Reaktionsgeschwindigkeit r in Reaktion j zuvor abgeleitet wurden. Die Konzentration des Katalysators im "resting state" wird durch Gl. 2.12 beschrieben und ist unmittelbar von den vorliegenden Konzentrationen an CO und H₂ abhängig, die durch die Gasphase eingestellt werden können. Damit besteht ein Instrument zur direkten Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit entlang der Reaktionskoordinate, das zur Steuerung der Selektivität später gezielt eingesetzt wird.

Neben der Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeit r_j und dem darin enthaltenen Parametervektor $\bar{\theta}$ erfordert die Lösung des Differenzialgleichungssystems konkrete Kenntnisse über die Löslichkeit des Synthesegases p_i^* sowie der Stoffübergangskoeffizienten $k_{\text{eff},i}$ von CO und H₂, die in (Kiedorf, Minh et al. 2014) für das TMS-System nach der von (Radhakrishnan, Ramachandran et al. 1983; Deshpande, Purwanto et al. 1996; Purwanto, Deshpande et al. 1996; Bhanage, Divekar et al. 1997) publizierten Methodik abgeschätzt wurden. Die ermittelte Löslichkeit wurde wie folgt korreliert:

$$p_{i,g}^* = c_{i,l}^* \cdot H_i \quad \text{mit} \quad H_i = H_i^0 \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,\text{sol},i}}{R \cdot T}\right) \quad (2.26)$$

Die beobachteten Trends bezüglich der Löslichkeit von CO und H₂ als Funktion des Partialdrucks und der Temperatur entsprechen (Behr, Obst et al. 2004; Behr, Obst et al. 2005). Die bestimmten Parameter für die temperaturabhängigen Löslichkeitsgleichgewichte H_i^0 , $E_{A,\text{sol},i}$ sowie die Stofftransportkoeffizienten $k_{\text{eff},i}$ sind (Kiedorf, Minh et al. 2014) zu entnehmen. Die Parameterevaluierung in Bild 4 in (Kiedorf, Minh et al. 2014) zeigt eine gute Übereinstimmung von Experiment und Modell.

Netzwerkzerlegung

In Kapitel 2.4.2, Identifikation des Reaktionsnetzwerks, wurde die Komplexität des Reaktionsnetzwerkes der Hydroformylierung anhand des Katalysatorzyklus und der Modellgleichungen dargelegt. Durch die Komplexität und die daraus hervorgehende Anzahl an zu schätzenden Parametern ist es in der Parameteranpassung schwierig, alle Parameter in einem Schritt simultan anzupassen, da mehrere lokale Optima auftreten können (Edgar und Himmelblau 1988; Englezos und Kalogerakis 2000; Hu, Lowry et al. 2011; Marin und Yablonsky 2011). Daher wird im Folgenden das Gesamtreaktionsnetzwerk in Bild 2.17 in Subnetzwerke unterteilt, die sowohl in der Sensitivitätsanalyse als auch in der Parameterschätzung separat betrachtet werden. Die identifizierten sechs Reaktionsgeschwindigkeiten bilden Subnetzwerke (I-IV) mit steigender Komplexität bis zum Erreichen des Gesamtreaktionsnetzwerks in Bild 2.17:

<u>Subnetzwerk</u>	Name	Abkürzung der Reaktionsge.
• I	Isomerisierung 1-Dodecen	r_{iso}
• II	Hydrierung iso-Dodecen	$r_{iso}, r_{hg,a}$
• III	Hydrierung 1-Dodecen	$r_{iso}, r_{hg,a}, r_{hg,b}$
• IV	Hydroformylierung iso-Dodecen	$r_{iso}, r_{hg,a}, r_{hg,b}, r_{hf,a}$

Gesamtnetzwerk

- V Hydroformylierung 1-Dodecen $r_{iso}, r_{hg,a}, r_{hg,b}, r_{hf,a}, r_{hf,b}, r_{hf,c}$

Demnach erfolgt die Unterteilung des Reaktionsnetzwerks der Hydroformylierung in die aufeinander aufbauenden Subnetzwerke Isomerisierung, Hydrierung und Hydroformylierung dem "bottom-up approach", u.a. von (Hu, Lowry et al. 2011). Die Isomerisierung wird zuerst betrachtet, da diese das weniger komplexe Netzwerk darstellt und als einzige Reaktion unabhängig von den anderen beobachtet werden kann. Die Versuche wurden unter Stickstoff- oder Kohlenstoffmonoxidatmosphäre durchgeführt, wodurch weder Hydrierungs- noch die Hydroformylierungsreaktionen ablaufen und somit nur der Verlauf der Isomerisierung individuell quantifiziert werden kann. Auf Basis dieser Versuche können die Parameter der Isomerisierung separat von den weiteren Parametern angepasst werden. Für die Untersuchung der Hydrierung werden die Versuche mit Wasserstoff durchgeführt, so dass neben der Hydrierung ebenfalls die Isomerisierung der Edukte stattfindet. Um die Parameter zu schätzen, ist es daher nötig, die Isomerisierung in den Berechnungen bereits zu berücksichtigen, wobei die bereits angepassten Isomerisierungsparameter als möglichst konstant eingesetzt und nicht erneut angepasst werden sollten. Im letzten Schritt, der Untersuchung der Hydroformylierung unter Synthesegasatmosphäre werden alle Reaktionen beobachtet. Nach der Netzwerkzerlegung gehen die bereits ermittelten Parameter der Isomerisierung und Hydrierung in den Berechnungen erneut ein, so dass alleinig die Parameter der Hydroformylierung angepasst werden können.

Über die oben aufgezeigte Methodik der Netzwerkzerlegung ist es somit möglich, die Parameteranpassung eines komplexen Gesamtnetzwerks schrittweise über weniger komplexe Subnetzwerke durchzuführen (Hu, Lowry et al. 2011).

Sequentielle Analyse der Subnetzwerke und Modellreduktion

Für die Umsetzung der Strategie einer Netzwerkzerlegung zur individuellen Untersuchung von Isomerisierung, Hydrierung und Hydroformylierung ist es zwingend notwendig, in allen Experimenten mit der identischen katalytischen Spezies im "resting state" (Bild 2.17) zu starten. In (Kiedorf, Minh et al. 2014) wurden deshalb Untersuchungen zu Art (CO , H_2 , N_2) und Dauer der Katalysatorformierung durchgeführt, um den "resting state" reproduzierbar herstellen zu können. Desweiteren sind hierin die Art, Anzahl, Versuchsbedingungen und -durchführung detailliert beschrieben, so dass hier nur auf wesentliche Ergebnisse eingegangen werden soll.

Subnetzwerk I - Isomerisierung 1-Dodecen (r_{iso})

Bereits in Kapitel 2.4.2 konnte anhand der durchgeführten Perturbationsexperimente eine signifikante Abhängigkeit der Isomerisierung vom CO -Partialdruck abgeleitet werden. Eine weitere starke Abhängigkeit von der Temperatur ist in Bild 2.18a) für $95/115^\circ\text{C}$ unter N_2 -Atmosphäre gegeben. Danach wird unter Stickstoff, d.h. wenn keine CO -Hemmung vorliegt, bei 115°C 1-Dodecen direkt zum Isomer umgesetzt. Der inhibierende Effekt von CO wird in Bild 2.18b) nochmals deutlich. Hohe Partialdrücke an CO führen zur Rückbildung des "resting states" in inaktive Rh -Dimere (Bild 2.17) und reduzieren damit die Konzentration an aktivem Katalysator nach Gl. 2.12. Neben den experimentellen Befunden sind in Bild 2.18 die berechneten Konzentrationsverläufe mittels Reaktormodell (Gl. 2.24-2.26) sowie des reduzierten kinetischen Modells (Gl. 2.27) dargestellt, die das Experiment gut mathematisch beschreiben können.

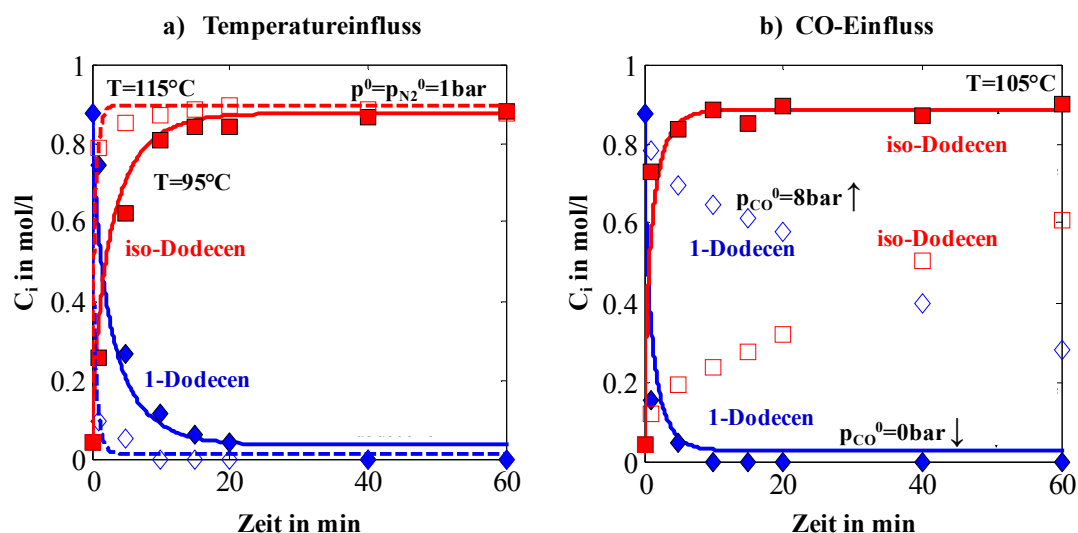


Bild 2.18: Einfluss der Temperatur (a) und des CO -Partialdrucks (b) auf die Isomerisierung von 1-Dodecen (Subnetzwerk I, r_{iso}); Parameter: Ligand:Kat 3.3:1 mol_L/mol_{Kat}, Olefin:Kat 10000:1 mol_{Ol}/mol_{Kat}; a) $p^0 = p_{\text{N}_2}^0 = 1 \text{ bar}$, $T = 95/115^\circ\text{C}$: Modell=Linien (nOL —/—, iOL - - -), Experiment=Symbole (nOL ◆/◇, iOL ■/□), b) $T = 105^\circ\text{C}$, $p_{\text{CO}}^0 = 0/8 \text{ bar}$; (Kiedorf, Minh et al. 2014)

Zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit der Isomerisierung r_{iso} (Gl. 2.16 mit 2.23) ist die Bestimmung der kinetischen Parameter $E_{A,iso}$ und $k_{iso,\infty}^{ref}$, der Gleichgewichtskonstanten $K_{eq,iso}$ und der Inhibierungskonstanten $K_{\alpha,iso}$, $K_{\beta,iso}$ und $K_{\gamma,iso}$ notwendig. Anhand der in Kapitel 2.4.1 vorgestellten Werkzeuge waren somit sechs Parameter auf ihre Sensitivität bzw. Identifizierbarkeit simultan zu überprüfen und zu schätzen. Die durchgeführte Analyse mit Singulärwertzerlegung unter Verwendung der Konditionszahl (Gl. 2.5-2.9) offenbarte, dass der Parameter $K_{\gamma,iso}$ schlecht konditioniert bzw. unter den gewählten experimentellen Bedingungen nicht sensitiv ist und damit aus Gl. 2.16 eliminiert werden kann. Damit kann der kinetische Ansatz der Isomerisierung reduziert werden.

Reduziertes Modell

aus Gl. 2.16:

$$r_{iso} = \frac{k_{iso,\infty}^{ref} \exp\left(\frac{-E_{A,iso}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{ref}}\right)\right) \cdot \left(c_{nOL} - \frac{c_{iOL}}{K_{eq,iso}}\right)}{\left(1 + K_{\alpha,iso} \cdot c_{nOL} + K_{\beta,iso} \cdot c_{iOL}\right)} \quad (2.27)$$

Die in Gleichung 2.27 bestimmte Aktivierungsenergie, Gleichgewichts- und Inhibitionskonstanten werden fixiert und in das nächst höhere Subnetzwerk übergeben. Lediglich der Faktor $k_{iso,\infty}^{ref}$ wird im nächsten Netzwerk wieder zur Anpassung freigegeben. Er dient dort als Startwert für die Parameterschätzung. Für die von (Jörke, Triemer 2015) untersuchte Kinetik der Hydroformylierung von 1-Decen konnte durch einen verbesserten Versuchsaufbau, der ein noch inerteeres Arbeiten gestattet, auf diesen Schritt verzichtet und damit die kinetischen Parameter durch die Subnetzwerke in das Hauptreaktionsnetzwerk direkt weiter werden.

Die ermittelte Aktivierungsenergie der Isomerisierung von $E_{A,iso} = 137$ kJ/mol ist die höchste im gesamten Reaktionsnetzwerk, wie später gezeigt werden kann. Folglich muss zur Optimierung der Selektivität des linearen Aldehyds, die mit einer Reduktion der Isomerisierung als unerwünschte Nebenreaktion einhergeht, eine niedrige Temperatur in Kombination mit einem erhöhten CO-Partialdruck gewählt werden!

Subnetzwerk II - Hydrierung der Pseudospezies iso-Dodecen ($r_{hg,a}$)

Im nächsten Schritt wurde die Hydrierung der Pseudospezies iso-Dodecen untersucht, bei der nach Bild 2.13 simultan die Isomerisierung ablaufen kann, die zuvor betrachtet wurde. Eingesetzt wurde als Edukt ein selbst hergestelltes Gemisch von Isomeren, das, wie Bild 2.14 zeigt, aufgrund fehlender Kalibrierstandards und einer unzureichenden chromatographischen Trennung nur unzureichend charakterisiert und deshalb als Pseudokomponente iso-Dodecen zusammengefasst wurde. Kinetische Experimente wurden für $T=95-105^\circ\text{C}$ und $p_{H_2}=5-15\text{bar}$ durchgeführt. Aufgrund der Limitierung in der Analyse der einzelnen Isomere wurde mit Gl. 2.21 lediglich ein simpler formalkinetischer Ansatz für die Beschreibung der Reaktionskinetik verwendet und für diesen die Parameter $E_{A,hg,a}$ und $k_{hg,a,\infty}^{ref}$ geschätzt. Analog zu Subnetzwerk I wird die Aktivierungsenergie ($E_{A,hg,a}=102$ kJ/mol) fixiert und $k_{hg,a,\infty}^{ref}$ im nächsten Netzwerk als Startwert verwendet. Die Validierung der Parameter anhand der experimentellen Daten gibt Bild 7 in (Kiedorf, Minh et al. 2014).

Subnetzwerk III - Hydrierung 1-Dodecen ($r_{hg,b}$)

Dieses Subnetzwerk enthält nun die bereits quantifizierte Reaktionsgeschwindigkeit der Isomerisierung (r_{iso}) und der Folgehydrierung des Zwischenprodukts iso-Dodecen ($r_{hg,a}$). Zur Bestimmung der Kinetik der Hydrierung von 1-Dodecen nach Gl. 2.17 wurden Experimente in einem Bereich von $T=95-115^\circ\text{C}$ und $p_{\text{H}_2}=5-20\text{bar}$ durchgeführt. Zusätzlich wurde der Einfluss von CO, durch Variation der Synthesegaszusammensetzung ($\text{CO}/\text{H}_2=1/10, 1/16$), überprüft. Der Einfluss der Temperatur und des Gesamtwasserstoffpartialdrucks ist in Bild 2.19 den Ergebnissen der kinetischen Modellierung nach Modellreduktion gegenübergestellt. Neben der Hydrierung von 1-Dodecen zum Dodecan zeichnet sich vor allem die Isomerisierung im TMS-System durch deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeiten aus. Entsprechend mehr iso-Dodecen im Vergleich zu Dodecan wird gebildet. Die **Isomerisierung** stellt somit in der Hydrierung des Olefins eine **Schlüsselreaktion** dar! Sie bildet die Hauptreaktion. Bei 115°C isomerisiert zunächst nahezu die gesamte eingesetzte Menge an 1-Dodecen. Dies korrespondiert mit der hohen Aktivierungsenergie, die in Subnetzwerk I abgeleitet wurde. Danach zeigt iso-Dodecen ein Intermediatverhalten und wird durch die in Subnetzwerk II quantifizierte Reaktionsgeschwindigkeit $r_{hg,a}$ zu Dodecan in der Folgereaktion konvertiert. Aber auch ein gekoppelter Mechanismus von Rückisomerisierung und in-situ-Hydrierung des 1-Dodecan ist denkbar (Vogl, Paetzold et al. 2005). Die Rate der Hydrierung steigt mit Erhöhung des Gesamtdrucks (H_2) entsprechend an, wie Bild 2.19b) zeigt. Dabei wird offensichtlich mehr Dodecan direkt aus 1-Dodecen gebildet. Die Überprüfung des Einflusses von CO zeigte ähnliche Trends, wie zuvor beobachtet wurde. CO inhibiert die Rate der Isomerisierung, aber auch die der Hydrierung.

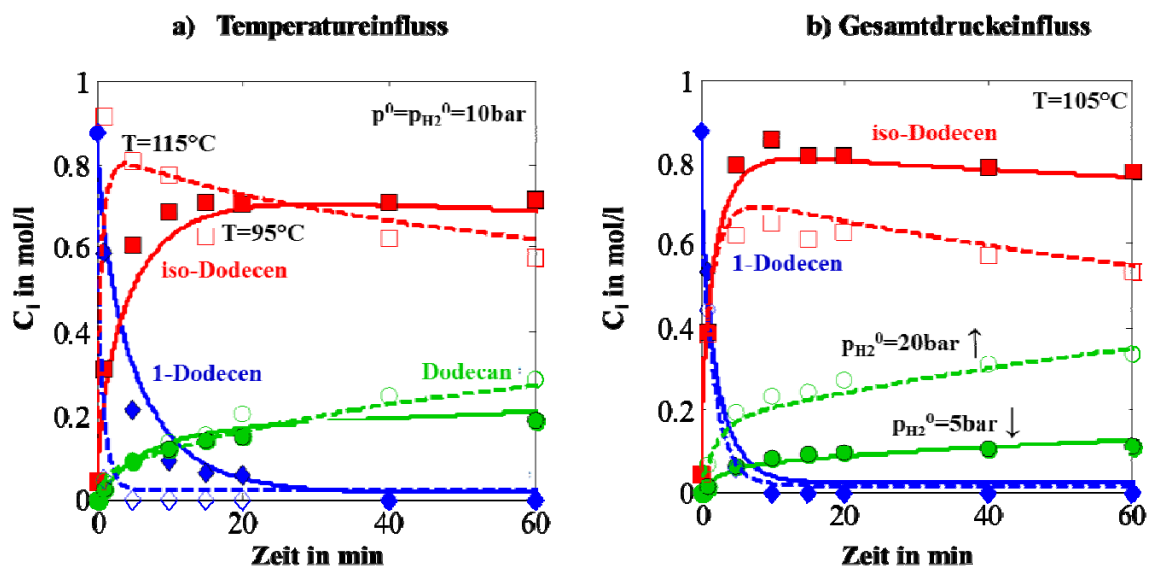


Bild 2.19: Einfluss der Temperatur (a) und des Gesamtdrucks (b) auf die **Hydrierung von 1-Dodecen** (Subnetzwerk III, $r_{hg,b}$); Parameter: Ligand:Kat 3.3:1 mol_L/mol_{Kat}, Olefin:Kat 10000:1 mol_{Ol}/mol_{Kat}; a) $p^0=p_{\text{H}_2}^0=10\text{bar}$, $T=95/115^\circ\text{C}$: Modell=Linien (nOL —/—, iOL —/—, AL —/—), Experiment=Symbole (nOL ◆/◇, iOL ■/□, AL ●/○), b) $T=105^\circ\text{C}$, $p^0=p_{\text{H}_2}^0=5/20\text{bar}$; (Kiedorf, Minh et al. 2014)

Zur Quantifizierung der Reaktionsrate der Hydrierung von 1-Dodecen ($r_{hg,b}$) soll das in Gl. 2.18 abgeleitete mechanistische Modell reduziert und die entsprechend verbleibenden Parameter geschätzt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Isomerisierung r_{iso} nach Gl. 2.27 und der Hydrierung der isomeren Dodecene $r_{hg,a}$ werden hierfür mit den bereits bestimmten Parametern berechnet. Lediglich $k_{iso,\infty}^{ref}$ und $k_{hg,a,\infty}^{ref}$ werden als Startwerte verwendet und neu angepasst, so dass hier die kinetischen Parameter $k_{hg,b,\infty}^{ref}$ und $E_{A,hg,b}$ sowie die Inhibierungskonstanten $K_{\alpha,hg,b} \dots K_{\delta,hg,b}$ anzupassen sind. Die Gleichgewichtskonstante $K_{eq,hg,b}$ ist aus thermodynamischen Daten nach (Yaws 1998) temperaturabhängig berechnet worden. Analog zur Isomerisierung konnte das mechanistische Modell (Gl. 2.18) mittels Sensitivitätsanalyse signifikant wie folgt reduziert werden:

Reduziertes Modell aus Gl. 2.17:

$$r_{hg,b} = \frac{k_{hg,b,\infty}^{ref} \exp\left(\frac{-E_{A,hg,b}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{ref}}\right)\right) \cdot \left(c_{nOL} \cdot c_{H_2,l} - \frac{c_{AL}}{K_{eq,hg,b}(T)}\right)}{\left(1 + K_{\alpha,hg,b} \cdot c_{nOL} + K_{\gamma,hg,b} \cdot c_{AL} + K_{\delta,hg,b} \cdot c_{H_2,l}\right)} \quad (2.28)$$

Die Übereinstimmung von Experiment und Modell bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken nach Bild 2.19 ist gut. Das zeigen auch die Paritätsplots in Bild 8 in (Kiedorf, Minh et al. 2014). Die ermittelte Aktivierungsenergie von $E_{A,hg,b} = 76$ kJ/mol ist deutlich kleiner als die der Isomerisierung und gibt damit die Möglichkeit der Reduktion der Isomerisierung durch eine Prozessführung bei niedriger Temperatur oder Temperaturrampen mit positivem Anstieg.

Subnetzwerk IV - Hydroformylierung 1-Dodecen ($r_{hf,a}$)

Als letztes Subnetzwerk wurde die Hydroformylierung der Pseudospesies iso-Dodecen untersucht, in dem nach Bild 2.13 alle zuvor betrachteten Reaktionen simultan ablaufen können. Kinetische Experimente wurden für $T=95-115^\circ\text{C}$ und $p^0=10-20$ bar Synthesegas durchgeführt (siehe Bild 9 in (Kiedorf, Minh et al. 2014)). Aufgrund der Limitierung in der Analyse der einzelnen Isomere sollte mit Gl. 2.22 ein Potenzansatz für die Beschreibung der Reaktionskinetik verwendet und für diesen die Parameter $E_{A,hf,a}$ und $k_{hf,a,\infty}^{ref}$ geschätzt werden. Die experimentell beobachteten Ergebnisse mit isomerem Dodecen als Edukt ließen jedoch aufgrund der Konfidenzen keine belastbare Parameterschätzung zu, so dass $r_{hf,a}$ in Verbindung mit dem Gesamtnetzwerk V abgeschätzt werden soll.

Gesamtnetzwerk V - Hydroformylierung 1-Dodecen ($r_{hf,a}$, $r_{hf,b}$, $r_{hf,c}$)

Abschließend wurde die Hydroformylierung von 1-Dodecen für das in Bild 2.13 abgebildete Gesamtnetzwerk betrachtet. Die kinetischen Experimente wurden im Parameterbereich $T=95-115^\circ\text{C}$ und $p^0=10-20$ bar Synthesegas durchgeführt, wobei zusätzlich auch die Zusammensetzung des Synthesegases in einem breiten Bereich von reinem H_2 bis reinem CO ($p_{H_2}/p_{CO}=0/1; 1/4; 1/2; 2/1; 4/1$ und $1/0$) untersucht wurde.

Einige ausgewählte Ergebnisse zur Untersuchung des Temperatur- und Druckeinflusses sind in Bild 2.20 bzw. zum CO -Einfluss in Bild 2.21a) zusammenfassend dargestellt. In

Analogie zu den Ergebnissen der Perturbationsexperimente läuft bei hoher Temperatur ($T=115^\circ\text{C}$) bevorzugt die Isomerisierung von 1-Dodecen ab und weniger Tridecanal kann unter diesen Bedingungen direkt aus 1-Dodecen gebildet werden (Bild 2.20a). Wird der Gesamtdruck von 10 auf 20bar und damit auch der Partialdruck an CO erhöht, kann die Isomerisierungsgeschwindigkeit, wie in Bild 2.18b) illustriert, signifikant reduziert werden. Der Einfluss des CO-Partialdrucks auf alle Reaktionen ist in Bild 2.21 über einen breiten Bereich der Synthesegaszusammensetzung ersichtlich. Demnach findet für $p_{\text{CO}}=0$ bar neben der Hydrierung vor allem die Isomerisierung des Edukts 1-Dodecen statt. Mit steigendem CO-Partialdruck sinkt die Geschwindigkeit der Isomerisierung r_{iso} sowie der Hydrierung $r_{\text{hg},b}$ und die Hydroformylierungsgeschwindigkeit wird intensiviert. Die maximale Konzentration an Tridecanal wird für das stöchiometrische Verhältnis $p_{\text{H}_2}/p_{\text{CO}}=1/1$ beobachtet. Mit weiter steigendem CO-Partialdruck sinkt der Umsatz an 1-Dodecen sowie die Geschwindigkeit aller Reaktionen. Unter diesen Bedingungen kommt es nach Bild 2.17 zur Ausbildung inaktiver Rh-Dimere und Rh-Dicarbonyle (Kamer, van Rooy et al. 2004; Deshpande, Kelkar et al. 2011). Dieser Zusammenhang soll im Folgenden unter Verwendung von Gl. 2.12 durch Bestimmung von $K_{eq,Kat,\alpha}$ und $K_{eq,Kat,\beta}$ mathematisch quantifiziert werden, um zu berechnen, wieviel des eingesetzten Katalysators sich im "resting state" $c_{Kat,rs}$ befindet. Diese Parameter sollen gemeinsam in Verbindung mit einer Modellreduktion für die Hydroformylierung $r_{\text{hf},b}$ (Gl. 2.20) parametrisiert werden. Zur Beschreibung der Isomerisierung r_{iso} sowie der Hydrierung von n- bzw. iso-Dodecen ($r_{\text{hg},b}$; $r_{\text{hg},a}$) werden die bereits reduzierten kinetischen Ansätze der Gl. 2.27, 2.28 und 2.22 herangezogen und nur $k_{\text{iso},\infty}^{ref}$, $k_{\text{hg},a,\infty}^{ref}$ und $k_{\text{hg},b,\infty}^{ref}$ werden neu angepasst bzw. als Startwert verwendet.

Für die Hydroformylierung des n- bzw. iso-Dodecen ($r_{\text{hf},b}$; $r_{\text{hf},a}$ nach Gl. 2.22) ist auf der Basis der experimentellen Daten nun analog zu den Subnetzwerken eine Modellreduktion und Parameterschätzung auf der Basis der in Kapitel 2.4.1 vorgestellten Methodik vorzunehmen, um damit $E_{A,\text{hf},a}$, $E_{A,\text{hf},b}$, $k_{\text{hf},a,\infty}^{ref}$, $k_{\text{hf},b,\infty}^{ref}$ sowie $K_{\alpha,\text{hf},b}, \dots, K_{\delta,\text{hf},b}$ abzuschätzen. Damit konnte der komplexe mechanistische Ansatz (Gl. 2.20) auf lediglich fünf freie Parameter wie folgt reduziert werden:

Reduziertes Modell
aus Gl. 2.20

$$r_{\text{hf},b} = \frac{k_{\text{hf},b,\infty}^{ref} \exp\left(\frac{-E_{A,\text{hf},b}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{ref}}\right)\right) \cdot c_{nOL} \cdot c_{\text{H}_2,l} \cdot c_{\text{CO},l}}{\left(1 + K_{\alpha,\text{hf},b} \cdot c_{nOL} + K_{\delta,\text{hf},b} \cdot c_{nAD} + K_{\theta,\text{hf},b} \cdot c_{\text{H}_2,l}\right)} \quad (2.29)$$

Alle bestimmten Parameter sind in Tabelle 2 in (Kiedorf, Minh et al. 2014) anschaulich zusammengefasst. Die Modell-/Parametervalidierung in Bild 2.20 bzw. in den Paritätsplots Bild 12 in (Kiedorf, Minh et al. 2014) gelingt über einen breiten Temperatur- und Druckbereich und gestattet somit eine gute mathematische Beschreibung des komplexen Parallel- und Folgereaktionsnetzwerks (Bild 2.13) in einem breiten Betriebsfenster und bildet damit die Grundlage für eine Optimierung auf Reaktor- und Prozessebene der nachfolgenden Kapitel.

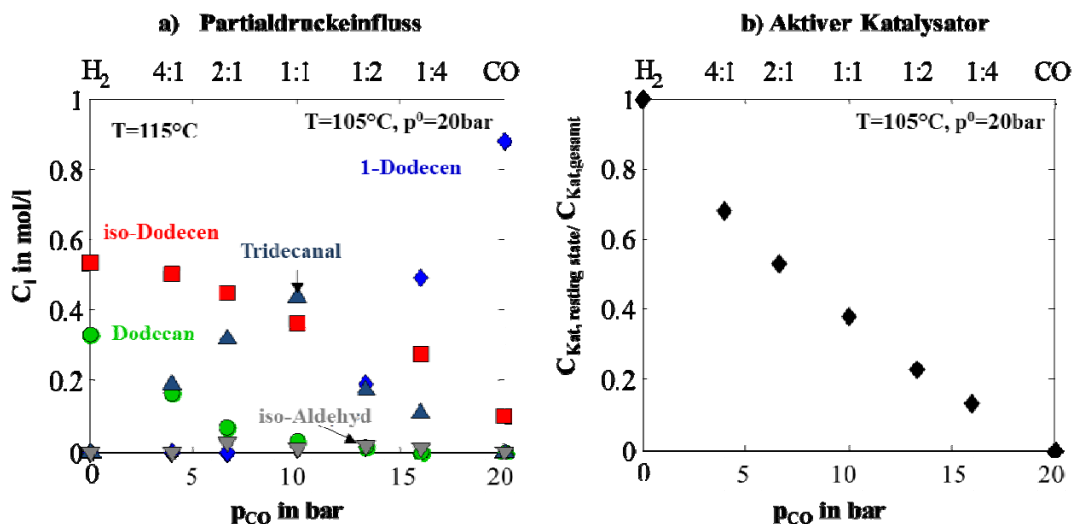
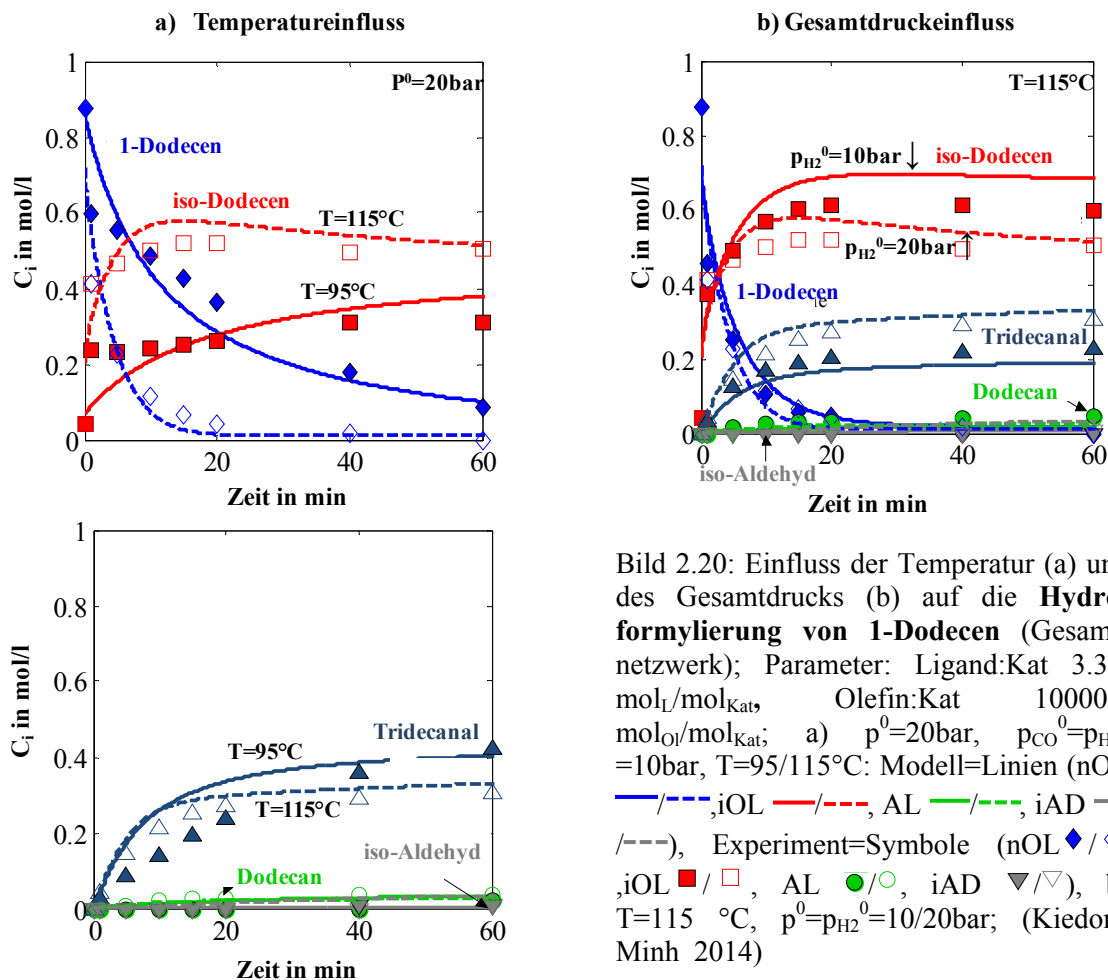


Bild 2.21: Einfluss CO-Partialdruck (a) und Anteil aktiver Katalysator (b) auf die Hydroformylierung von 1-Dodecen (Gesamtnetzwerk); Parameter: Ligand:Kat 3.3:1 mol_L/mol_{Kat}, Olefin:Kat 10000:1 mol_{Ol}/mol_{Kat}; $p^0=20\text{bar}$, $T=105^\circ\text{C}$, $t=60\text{min}$; Experiment (nOL $\blacklozenge/\blacklozenge$, iOL \blacksquare/\square , AL \bullet/\circ , iAD $\blacktriangledown/\triangledown$); (Kiedorf, Minh et al. 2014)

Durch Gl. 2.12 kann nun auch mittels $K_{eq, Kat, \alpha}$ und $K_{eq, Kat, \beta}$ der Einfluss von CO auf die aktive Katalysatorkonzentration einer Synthesegaszusammensetzung von reinem

Wasserstoff bis reinem CO mathematisch quantifiziert werden, wie Bild 2.21b) wiedergibt. Danach beträgt der Anteil an Katalysator im "resting state" bei einem typischen Hydroformylierungsversuch ($p^0=20\text{bar}$, $p_{\text{H}_2}=p_{\text{CO}}^0=10\text{bar}$, $T=105^\circ\text{C}$) lediglich 35%. Natürlich ist diese Abschätzung aufgrund der Fehler in $K_{eq,Kat,a}$ und $K_{eq,Kat,\beta}$ recht ungenau, dennoch kann ein Trend beschrieben werden. Vor diesem Hintergrund ist eine experimentelle Prüfung mittels NMR-Techniken unabdingbar und geplant.

Diskussion der reduzierten Modelle und quantifizierten Parameter - Folgerungen

Grundsätzlich kann die Strategie der Netzwerkzerlegung für die Hydroformylierung von 1-Dodecen als erfolgreich betrachtet werden, da bis auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_{j,\infty}^{ref}$ alle Parameter im Netzwerk mit steigender Komplexität ohne erneute Anpassung verwendet werden konnten. In der aufbauenden Arbeit von (Triemer 2014; Jörke 2015; Hentschel 2015) zur Kinetik der Hydroformylierung von 1-Decen konnte durch einen verbesserten Versuchsaufbau (absolut inerte Bedingungen) sowie durch die Verfügbarkeit von Kalibrierstandards für alle Isomere und damit der Aufspaltung der Pseudokomponente iso-Olefin auf eine erneute Anpassung der $k_{j,\infty}^{ref}$ verzichtet werden. Die in der Hydroformylierung von 1-Dodecen quantifizierten Parameter konnten direkt als Startwerte in die dynamische Versuchsplanung implementiert werden, wodurch sich der experimentelle Umfang der Untersuchungen noch einmal drastisch reduzierte.

Die Reaktionsgeschwindigkeit $r_{\text{hf,c}}$ einer direkten Hydroformylierung von 1-Dodecen zu iso-Aldehyd (vgl. Bild 2.13) konnte in dieser Arbeit nur als Folgereaktion von Isomerisierung r_{iso} und Hydroformylierung des iso-Dodecens $r_{\text{hf,a}}$ mathematisch als Linearkombination abgebildet werden.

Eine Bewertung der Aktivierungsenergien zeigt, dass die Isomerisierung mit $E_{A,iso}=137$ kJ/mol im Vergleich zur Hydroformylierung von 1-Dodecen ($E_{A,hf,b} = 113$ kJ/mol) bzw. iso-Dodecen ($E_{A,hf,a} = 121$ kJ/mol) sowie zur Hydrierung von 1-Dodecen ($E_{A,hg,b} = 76$ kJ/mol) bzw. iso-Dodecen ($E_{A,hg,a} = 102$ kJ/mol) die höchste Aktivierungsenergie aufweist, d.h. erst bei höherer Temperatur abläuft, wie in den Experimenten explizit nachgewiesen werden konnte.

Die experimentell beobachteten Transienten von 1-Dodecen, Dodecan und Tridecanal konnten in einem breiten Parameterraum wiedergegeben werden. Tridecanal und iso-Dodecen werden parallel aus dem Edukt gebildet, wobei bei hohen Temperaturen und Gesamtdrücken das iso-Dodecen verstärkt gebildet wird bzw. ein Intermediatverhalten zeigt, d.h. es reagiert ggf. zum Dodecan bzw. zum iso-Aldehyd weiter. Ebenfalls findet ein Mechanismus der Rückisomerisierung mit in-situ-Hydroformylierung zum Tridecanal statt. Dieser Mechanismus ist durch Defizite bei der Beschreibung der Isomerisierung mittels der Pseudokomponente "iso-Dodecen" unter Hydrierungs- und Hydroformylierungsbedingungen nicht endgültig quantifiziert. Entsprechend resultieren Abweichungen zwischen Modell und Experiment bei den zeitlichen Verläufen des iso-Dodecens (Bild 2.20b), so dass in weiteren Arbeiten der Mechanismus der Isomerisierung genauer quantifiziert werden muss. Dies gelang bereits auf der Basis thermodynamischer Berechnungen sowie einer verbesserten Analytik in (Jörke et al.

2015) am Beispiel Decen. Weiterhin ist anzumerken, dass die Kinetik bisher lediglich für eine Lösungsmittelzusammensetzung bestimmt wurde. Eigene Untersuchungen, die sich mit (Brunsch 2013) decken, zeigen, dass ein Einfluss des Lösungsmittels existiert. Dieser Aspekt wird bisher durch die bestimmten Geschwindigkeitskonstanten vereinfacht abgebildet. Zukünftig müssen vom Lösungsmittel unabhängige Geschwindigkeitskonstanten unter Verwendung von Aktivitätskoeffizienten identifiziert werden.

Fazit:

Da die Isomerisierung die Hauptnebenreaktion im Netzwerk darstellt, kann die Ausbeute an gewünschtem linearen Aldehyd **Tridecanal** durch eine **gezielte** Prozessoptimierung in Form einer **Temperaturführung** gestaltet werden. Eine **niedrige Temperatur** oder ein **ansteigendes Temperaturprofil**, um die Reaktionsgeschwindigkeit r_{iso} spezifisch bei hoher Anfangskonzentration von 1-Dodecen zu reduzieren, erscheint vielversprechend. Weiterhin ist ein **erhöhter CO-Partialdruck**, d.h. ein Verhältnis $p_{\text{CO}}/p_{\text{H}_2} > 1/1$, **günstig**, um die Isomerisierung als Nebenreaktion zu reduzieren. Dieser kann durch einen **mit der Reaktionskoordinate fallenden CO-Partialdruck** realisiert werden, um eine primäre Isomerisierung zu vermeiden und möglichst Tridecanal direkt aus 1-Dodecen zu bilden. Die niedrigeren Gesamtreaktionsgeschwindigkeiten können durch eine längere Versuchszeit kompensiert werden. **Damit ist die Basis für die Selektivitätsbeeinflussung auf Reaktor- und Prozessebene** in den Kapiteln 2.5 und 2.6 gelegt.

2.4.6 Validierung der Kinetik der Hydroformylierung von 1-Dodecen im CSTR

Abschließend sollte die zuvor ermittelte Reaktionskinetik einschließlich der kinetischen Parameter im Betriebspunkt eines kontinuierlichen Rührkesselreaktors (Gl. 2-25, CSTR) überprüft werden. Dazu wurde, wie in Bild 2.22 illustriert, das Reaktionskalorimeter um zwei HPLC-Pumpen sowie eine Füllstandsregelung mit anschließender Phasentrennung und Purge installiert, um auch die Flüssigphase kontinuierlich dosieren bzw. kontrolliert entnehmen zu können. Für die Dosierung der flüssigen Edukte sind zwei unabhängige Pumpen notwendig, um 1-Dodecen gemeinsam mit Decan sowie den polaren Katalysatorkomplex aus Rh-Biphephos gelöst in DMF dem Reaktor zuzuführen. Anderenfalls würde bei Raumtemperatur, wie im TMS-System gewünscht, eine automatische Phasenseparation auftreten, was eine kontrollierte Dosierung des gesamten flüssigen Feeds ausschließt. Die Gasphase wurde wie in Bild 2.11 durch einen Druckregler konstant auf 20bar eingestellt. Basierend auf den bisher durchgeführten diskontinuierlichen und semi-kontinuierlichen Versuchen wurde die reale Versuchszeit von 90min auf eine adäquate Verweilzeit τ (Gl. 1.18) im CSTR transformiert und für das Reaktorvolumen die entsprechenden Volumenströme der flüssigen Phase bestimmt. Der Versuch wurde bei $t=0$ unter Batch-Bedingungen gestartet und nach 30min auf eine kontinuierliche Reaktionsführung umgestellt, d.h. das System läuft in den Grenzfall eines stationären CSTRs. Für die Berechnung des CSTR wurde Gl. 2.25 um einen zusätzlichen Konvektionsterm $(c_{i,l}^0 - c_{i,l})/\tau$ auf der rechten Seite erweitert. Für den

gewählten Betriebspunkt kann die abgeleitete Kinetik das Experiment gut für Tridecanal, Dodecan und iso-Dodecen beschreiben. Die Kinetik kann somit auch unter kontinuierlichen Bedingungen validiert werden.

Nichtsdestotrotz ist anzumerken, dass die Geschwindigkeit der Hydroformylierung der Pseudospezies iso-Dodecen $r_{hf,a}$ in der Berechnung zu null gesetzt wurde, da sonst überproportional viel iso-Aldehyd entsteht. Der Grund liegt in der kinetischen Abschätzung mittels Batch-Experimenten. In Bild 2.11 ist ersichtlich, dass iso-Dodecen über der Zeit gebildet wird. Synthesegas wird dabei sehr schnell verbraucht, d.h. bei hohen iso-Dodecen-Konzentrationen ist kaum noch Synthesegas im Batch vorhanden. Folglich ist die Reaktionsgeschwindigkeit in Gl. 2.21 klein. Bei den hier vorliegenden Bedingungen mit $p^0=20\text{bar}=\text{konstant}$ und mit vorgelagertem Batch-Versuch wird $r_{hf,a}$ signifikant überschätzt. Vor diesem Hintergrund sollten weitere kinetische Untersuchungen unter Semi-Batch-Bedingungen durchgeführt werden (Hentschel et al. 2015).

Weiterhin fällt in Bild 2.22 auf, dass die Simulation offensichtlich die Konzentration von 1-Dodecen unterschätzt. Dass scheinbar noch 1-Dodecen im Experiment gefunden wird, ist aber auf Probleme in der chromatographischen Trennung zurückzuführen, da sich 1-Dodecen exakt mit 5-Dodecen im Chromatogramm überlagert, wie (Markert, Brunsch et al. 2012) zeigten.

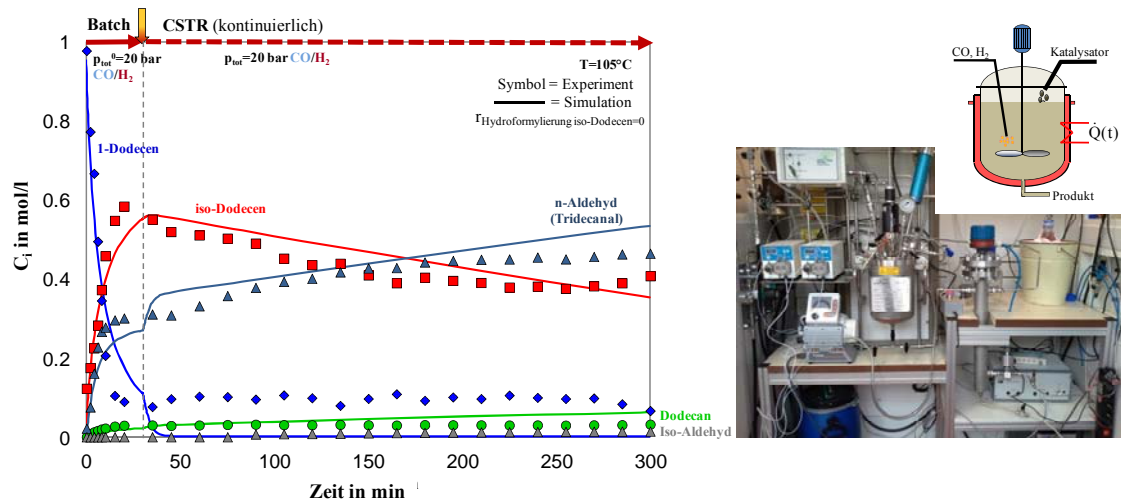


Bild 2.22: Validierung der Reaktionskinetik im kontinuierlichen Rührkesselreaktor (CSTR) Parameter: $T=105^{\circ}\text{C}$, $p^0=20\text{bar}=\text{konstant}$, $\text{CO}/\text{H}_2=1$ Verweilzeit $\tau=60\text{min}$, $V_R=900\text{ml}$, $\dot{V}_{1\text{-Dodeccen}+\text{Decan}}=7,63\text{ml}/\text{min}$; $\dot{V}_{\text{DMF}+\text{Kat}}=2,37\text{ml}/\text{min}$, Ligand:Kat 3.3:1 mol_L/mol_{Kat}, Olefin:Kat 10000:1 mol_O/mol_{Kat}

Betriebsbedingt durch Vor- und Nachbereitung musste der Versuch nach 300min abgebrochen werden. Aus den Konzentrationsverläufen in Bild. 2.22 ist ersichtlich, dass der stationäre Betriebspunkt noch nicht erreicht war. Letzteres sollte zukünftig erfolgen, um den stationären Punkt $t \rightarrow \infty$ anhand der Kinetik überprüfen zu können.

2.4.7 Vergleich und Prüfung der Übertragbarkeit der Kinetik der Hydroformylierung von 1-Dodecen vom TMS auf das MLS-System

Im Kapitel 2.3.1 wurde bereits auf die Aktivität und Selektivität von Katalysator-Liganden-Komplexen eingegangen, die zweizähligen Liganden Biphephos für das TMS-System und Sulfo-Xantphos als wasserlöslicher, hydrolysestabiler Ligand für das MLS-System (Tensid: Marlipal 24/70) vorgestellt sowie das Phasenverhalten und die Zusammensetzung beider Lösungsmittelsysteme (Kap. 2.1.2) diskutiert, die nun im Hinblick auf die Übertragbarkeit der Reaktionskinetik der Hydroformylierung verglichen werden sollen.

In Bild 2.23 ist die Hydroformylierung im Batch-Reaktor für beide Lösungsmittelsysteme gegenübergestellt. Bis auf die Katalysatorkonzentration (TMS: $c_{\text{Kat}}=0,01\%$ und MLS: $c_{\text{Kat}}=0,04\%$) sind in beiden Versuchen identische Reaktionsbedingungen eingestellt. Qualitativ ist ein ähnlicher Konzentrationsverlauf der Komponenten als Funktion der Zeit zu verzeichnen. Ein Blick auf die Zeitskala im MLS-System offenbart, dass signifikant niedrigere Reaktionsgeschwindigkeiten in diesem Lösungsmittelsystem vorliegen, die auf den Einfluss von Stofftransportlimitierung, dem vorliegenden Phasenverhalten und der geringen volumenbezogenen Oberfläche des MLS-Systems zurückgeführt werden können (Hamerla, Paul et al. 2013; Hamerla, Rost et al. 2013; Schwarze et al. 2015). Demgegenüber wird deutlich weniger 1-Dodecen zu iso-Dodecen isomerisiert und damit die Ausbeute an Tridecanal nicht reduziert. Die Isomerisierung ist im MLS-System von untergeordneter Bedeutung. Im TMS-System sind hingegen deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeiten und damit Reaktionszeiten realisierbar. Die Isomerisierung stellt aufgrund ihrer Funktion als Hauptnebenreaktion eine Schlüsselreaktion dar, da sie zu einer Ausbeutereduktion im TMS-System führt.

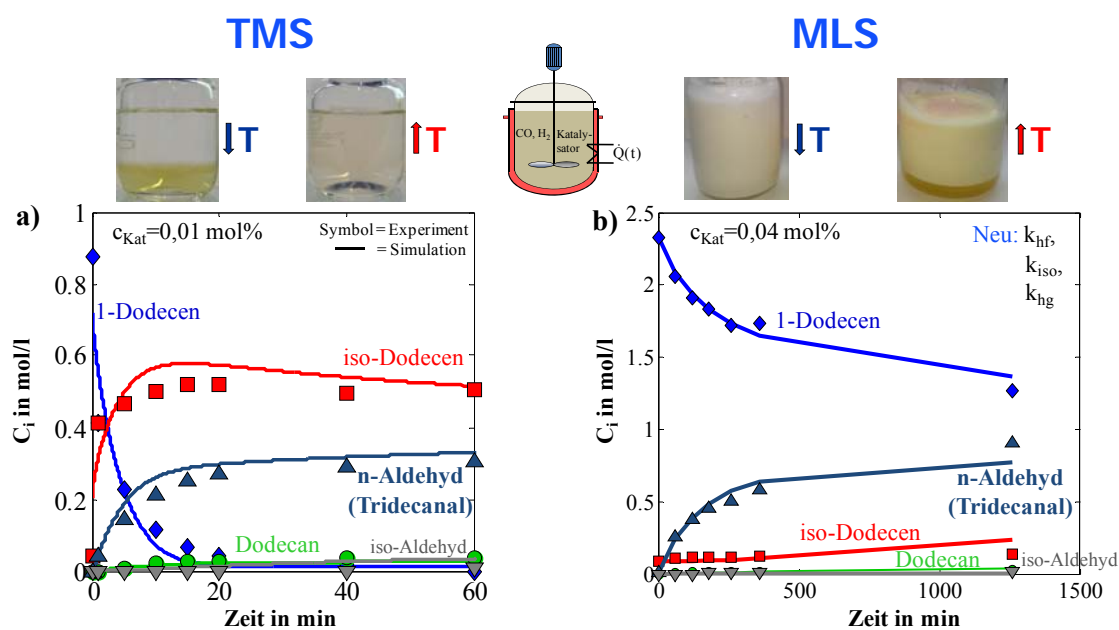


Bild 2.23: Vergleich der Hydroformylierung von 1-Dodecen im diskontinuierlichen Rührkesselreaktor im TMS- (a) und MLS-System (b), Parameter: $T=115^\circ\text{C}$; $p_{\text{tot}}^0=20\text{bar}$; Ligand:Kat=3,3:1 mol_L/mol_{Kat}; $p_{\text{H}_2}/p_{\text{CO}}=1:1$

Betrachtet man die Hydroformylierung von 1-Dodecen bzw. die Bildung von Tridecanal im MLS-System nun für unterschiedliche Temperaturen, wie Bild 2.24a-b) für das Temperaturspektrum 70-115°C illustriert, so wird der komplexe Zusammenhang von Temperatur, Phasenverhalten und der Reaktionsgeschwindigkeit offensichtlich. Nach (Hamerla, Paul et al. 2013) liegen bei der Hydroformylierung vier Phasen in Form einer Gasphase, einer wässrigen, einer organischen und einer bi-kontinuierlichen Phase bzw. Mikroemulsion mit hohem Tensid-Anteil vor, wodurch im Vergleich zur homogenen Katalyse im TMS-System erhebliche Limitierungen durch Stofftransport und Stoffübergang resultieren, da das Synthesegas und Olefin erst in die bi-kontinuierliche Phase als Reaktionsort über die deutlich begrenzte Phasengrenzfläche transportiert werden muss (Hamerla, Paul et al. 2013; Hamerla, Rost et al. 2013).

Mit steigender Temperatur von 70°C über 80°C zu 90°C nehmen die Reaktionsgeschwindigkeit und damit korrespondierend der Gradient des Konzentrationsverlaufs als Funktion der Zeit zu. Entsprechend mehr 1-Dodecen wird verbraucht bzw. Tridecanal gebildet, da die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur exponentiell steigt (vgl. Arrhenius-Ansatz Gl. 2.23). Für 90°C werden die höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet. Hier liegt laut Phasendiagramm, das durch den ‘Kahlweit’schen Phasenfisch’ (Rosen und Kunjappu 2012) beschrieben ist, ein Dreiphasengebiet mit hoher Tensidkonzentration in Form einer Schwammstruktur vor, das durch Koexistenz einer Öl-Exzessphase und einer Wasser-Exzessphase parallel zu einer bi-kontinuierlichen, tensidreichen Mittelphase charakterisiert ist (Hamerla, Paul et al. 2013).

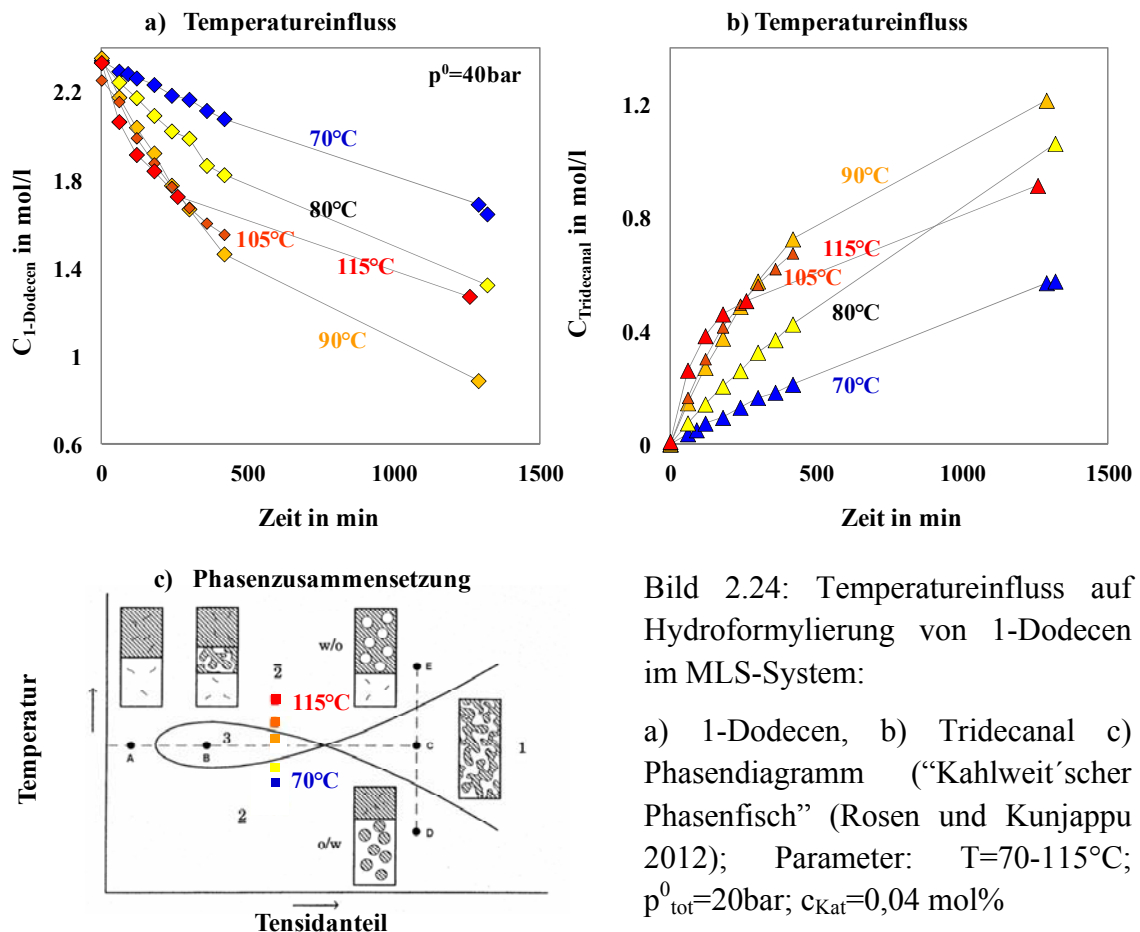


Bild 2.24: Temperatureinfluss auf Hydroformylierung von 1-Dodecen im MLS-System:

a) 1-Dodecen, b) Tridecanal c) Phasendiagramm (‘Kahlweit’scher Phasenfisch’ (Rosen und Kunjappu 2012); Parameter: $T=70\text{-}115^\circ\text{C}$; $p^0_{\text{tot}}=20\text{bar}$; $c_{\text{Kat}}=0,04\text{ mol}\%$

Nach (Schomäcker, Schwarze et al. 2011; Hamerla, Paul et al. 2013; Hamerla, Rost et al. 2013; Nowothnick, Rost et al. 2013; Rost, Müller et al. 2013; Schwarze, Pogrzeba et al. 2015) reichert sich der Rhodium-Katalysator-Komplex in der bi-kontinuierlichen Phase mit hoher Tensidkonzentration an, wodurch, neben einer höheren spezifischen Stoffaustauschfläche und damit einem intensivierten Stofftransport, eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit in Bezug auf die Hydroformylierung vorliegt. Nach (Hamerla, Rost et al. 2013) verschiebt sich diese Phase mit steigendem Aldehydanteil zu niedrigeren Temperaturen, so dass während der Reaktion eine Temperaturtransiente eingestellt werden müsste, um im Bereich der bi-kontinuierlichen Phase zu verbleiben. Für die betrachteten Temperaturen von 105-115°C stellt sich eine Wasser-in-Öl-Emulsion und damit, wie für die untersuchte Temperatur von 70°C, ein Zweiphasengebiet (Öl-in-Wasser-Emulsion) ein. Das Zusammenspiel hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit von Reaktions-, Stofftransportrate und Phasenverhalten ist somit äußerst komplex und bedarf weiterer Untersuchungen.

Abschließend soll noch die Leistungsfähigkeit beider Lösungsmittelsysteme im Hinblick auf die Hydroformylierung und die gewählten Katalysator-Liganden-Komplexe unter Zuhilfenahme der TON sowie der TOF, die in Kapitel 1.3.1 eingeführt wurden, im verwendeten Reaktionskalorimeter abgeschätzt werden. Tabelle 2.6 stellt die im TMS- bzw. MLS-System bestimmten Bewertungsgrößen nach 90min im Batch bei 105°C gegenüber. Danach können im TMS-System deutlich höhere Umsätze an 1-Dodecen und damit Ausbeuten an Tridecanal von ca. 66% unter diesen Bedingungen erreicht werden. Grund ist die Einphasigkeit bei Reaktionstemperatur. Folglich sind keine limitierenden Transportfaktoren vorhanden bzw. begrenzen die Stoffaustauschfläche. Letztere führen im mizellaren System zu Limitierungen, niedrigeren Umsätzen und einer Ausbeute von ca. 7%. Im Gegensatz zur Ausbeute wird im MLS eine Selektivität an Tridecanal von 96,2% im Vergleich zu 67,8% im TMS für die untersuchten Bedingungen erreicht, da Nebenreaktionen - und hier ist insbesondere die Isomerisierung zu nennen - reduziert sind. Letzteres gilt auch für das nachgeschaltete Trennproblem der n-/iso-Olefin- bzw. -Aldehydtrennung. Dominiert das Trennproblem (vgl. Bild 1.1) und damit die Rückführung von isomeren Olefinen die eigentliche Reaktion, wäre somit das MLS-System im Vorteil.

Ergänzend sind in Tabelle 2.6 die TON und TOF für beide Lösungsmittelsysteme im Vergleich dargestellt. Nach (Behr 2008) wurden in Abschnitt 1.3.1 Richtgrößen für die Bewertung der TON und TOF vorgestellt. Danach soll die TON bei kleineren Produktionschargen, von denen im vorliegenden Fall des verwendeten Reaktionskalorimeters im Labor ausgegangen werden kann, größer als 1.000 sein, um einen Vollumsatz zu erreichen. Für das TMS-System ist dieser Wert mit über 9.000 überschritten. Die Werte im MLS liegen darunter. Eine weitere Bewertungsgröße, die die Höhe des Durchsatzes und so indirekt die Höhe der Wertschöpfung wiedergibt, ist die TOF. Für geringe Produktmengen mit hoher Wertschöpfung soll dieser Wert nach (Behr 2008) mindestens 500 h⁻¹ betragen. Aufgrund der größeren Molmenge an Katalysator im mizellaren Lösungsmittel-System sollte dieser Wert vergrößert werden. Im TMS-System liegt diese über 6000 h⁻¹. Die Wertschöpfung ist in diesem Fall signifikant

höher. Analog verhalten sich die Raum-Zeit-Ausbeuten (RZA). So kann im TMS-System eine RZA von 562 bzw. von 164 mol/m³h für das MLS-System bezüglich des verwendeten Reaktionskalorimeters berechnet werden (siehe Tabelle 2.6)

Tabelle 2.6: Vergleich der Hydroformylierung von 1-Dodecen im diskontinuierlichen Rührkesselreaktor im TMS- und MLS-System (t=90min); Parameter: T=105°C, $p_{\text{tot_TMS}}^0 = 40\text{bar}$, $p_{\text{tot_MLS}}^0 = 20\text{bar}$, $c_{\text{Kat_TMS}} = 0,01 \text{ mol\%}$, $c_{\text{Kat_MLS}} = 0,04 \text{ mol\%}$

Lösungsmittel-system	Ausbeute (%) Tridecanal	Selektivität % linearer Aldehyd	TON (-)	TOF (h ⁻¹)	RZA (mol/m ³ h)
TMS	65,9	67,8	9413	6276	562
MLS	7,3	96,2	242	167	164

Abschließend soll die Übertragbarkeit des für das TMS-System abgeleitete kinetischen Modells, d.h. die reduzierten kinetischen Gl. 2.12-2.29, auf das MLS-System überprüft werden. Hierzu wurden analog zum TMS-System die Stoffübergangskoeffizienten sowie die Gaslöslichkeit für CO und H₂ im MLS-System als Funktion der Temperatur im Reaktionskalorimeter vermessen und die Parameter für die Löslichkeitsgleichgewichte in Gl. 2.26 neu bestimmt. Kinetische Experimente wurden in Analogie zum TMS-System für die Isomerisierung, Hydrierung und Hydroformylierung in einem Druckbereich von 20, 40 und 60bar sowie für die Temperaturen T=95°C, 105°C und 115°C durchgeführt (Felischak 2013). Zur Prüfung der Übertragbarkeit, der basierend auf dem katalytischen Zyklus abgeleiteten mechanistischen und reduzierten Modell, wurden die für das TMS-System bestimmten Inhibitions-, Gleichgewichtskonstanten und Aktivierungsenergien in den Gl. 2.12, 2.21-2.22, 2.27-2.29 konstant gehalten. Für die Beschreibung des Stofftransports in den Phasen selbst und über die Phasengrenzflächen im MLS-System, die in (Hamerla, Paul et al. 2013) beschrieben sind, liegt gegenwärtig jedoch noch kein mathematisches Modell bzw. Parameter vor. Vor diesem Hintergrund ist dieser Einfluss, analog zum Lösungsmiteleinfluss im TMS-System, in den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit enthalten. Ein Vergleich von Experiment und Modell gibt Bild 2.23b), wobei lediglich die Prefaktoren im Arrhenius-Ansatz (Gl 2.26) für alle 5 Reaktionen bei 115°C neu angepasst wurden. Die Gegenüberstellung von Experiment und Modell zeigt, dass die Transienten aller Komponenten qualitativ und quantitativ gut wiedergegeben werden können. Folglich lässt sich das für das TMS-System reduzierte Modell und die darin enthaltenen Gleichgewichts- und Inhibierungskonstanten, die den Einfluss der Konzentration der flüssigen und gelösten Edukte bzw. Produkte beschreiben bzw. deren identifizierten Größenordnungen, gut auf das MLS-System und den ebenfalls zweizähnigen Liganden Sulfo-Xantphos übertragen. Einzig der Stofftransport bzw. die limitierte Phasengrenzfläche als Temperaturfunktion des Phasendiagramms führt zu einer Reduktion aller Reaktionsgeschwindigkeiten im MLS-System von mehreren Größenordnungen. So reduziert sich u.a. die Geschwindigkeit der Hydroformylierung von 1-Dodecen zum Tridecanal zu $k_{\text{hf,b,MLS}} = k_{\text{hf,b,TMS}}/625$.

2.5 Reaktorebene - Selektivitätsbeeinflussung mittels optimaler Trajektorie

In den vorangegangenen Kapiteln wurde anhand von Voruntersuchungen bereits auf Katalysatorebene eine Beeinflussung der Selektivität in temperaturgesteuerten Mehrkomponenten-Lösungsmittelsystemen für die Hydroformylierung von 1-Dodecen diskutiert. Dabei wurden die Komplexe mit zweizähligen Liganden in Form von Rh-Biphosphos für das TMS- und Sulfo-Xantphos für das MLS-System als selektiv, stabil und recyclingfähig identifiziert. Durch ihren Einsatz kann bereits auf Katalysatorebene eine hohe Selektivität erreicht werden, d.h. das lineare wird im Vergleich zum verzweigten Aldehyd bevorzugt gebildet (siehe Tab. 2.5, TMS: n/iso=98:2). Für diesen Typus von Komplex wurde ein Reaktionsnetzwerk identifiziert und ein kinetisches Modell sowie Parameter für die Haupt- und Nebenreaktionen quantifiziert. Die Hauptnebenreaktion stellt die Isomerisierung dar, die als Parallelreaktion zur gewünschten Hydroformylierung des 1-Dodecens zum Tridecanal signifikant isomere Dodecene bildet und folglich die Selektivität und Ausbeute an linearem Aldehyd Tridecanal reduziert. Eine gezielte Beeinflussung der integralen und differentiellen Selektivität an n-Aldehyd auf Reaktor- und Prozessebene, wie in Kapitel 1 bereits dargelegt, kann durch eine Steuerung der Konzentration sowie der Temperatur integral bzw. entlang der Reaktionskoordinate erfolgen. Die Reaktionskoordinate stellt im Rührkessel für dieses Stoffsystem die Zeit dar.

Ziel ist es dabei im Folgenden die Geschwindigkeit der Isomerisierung r_{iso} zu reduzieren und die der Hydroformylierung des n-Olefins $r_{hf,b}$ im TMS-System zu erhöhen. Die Basis dafür bilden die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen, in denen bereits erkannt wurde, dass **bei niedriger Reaktionstemperatur** hinsichtlich der Geschwindigkeit r_{iso} spezifisch reduziert werden kann, da diese die höchste Aktivierungsenergie aller Reaktionen aufweist. Ein **erhöhter CO-Partialdruck** stellte sich ebenfalls als günstig heraus, um die Isomerisierung zu inhibieren.

2.5.1 Fallstudien zum Einfluss der Temperatur und des CO-Partialdrucks auf die Tridecanalselektivität

Um den Einfluss der Temperatur und des CO-Partialdrucks auf die Selektivität von Tridecanal in der Hydroformylierung näher herauszuarbeiten, wurden anhand von Simulationen instruktive Fallstudien durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 2.7 zusammengefasst bzw. in Bild 2.25 für zwei ausgewählte Fälle (Fall I: isothermer Batch und Fall V: gestuftes Temperatur- und CO-Profil im Semi-Batch) illustriert sind. Fall I stellt dabei den Referenzfall eines diskontinuierlichen Rührkesselreaktors (Batch) mit einer festen Synthesegaszusammensetzung von CO:H₂=1:1 (Bild 2.25a) und einer konstanten mittleren Temperatur von 105°C (Bild 2.25b) dar. Der Gesamt- bzw. CO-Partialdruck (Bild 2.25a) sinkt korrespondierend mit der Transienten des 1-Dodecens (Bild 2.25c) ab. Damit verringert sich sehr schnell die Triebkraft für die Hydroformylierung und die Isomerisierung von 1-Dodecen, so dass ein Dodecenumsatz von 95% nach 60min (siehe Tabelle 2.7) beobachtet wird. Der temporär geringe CO-

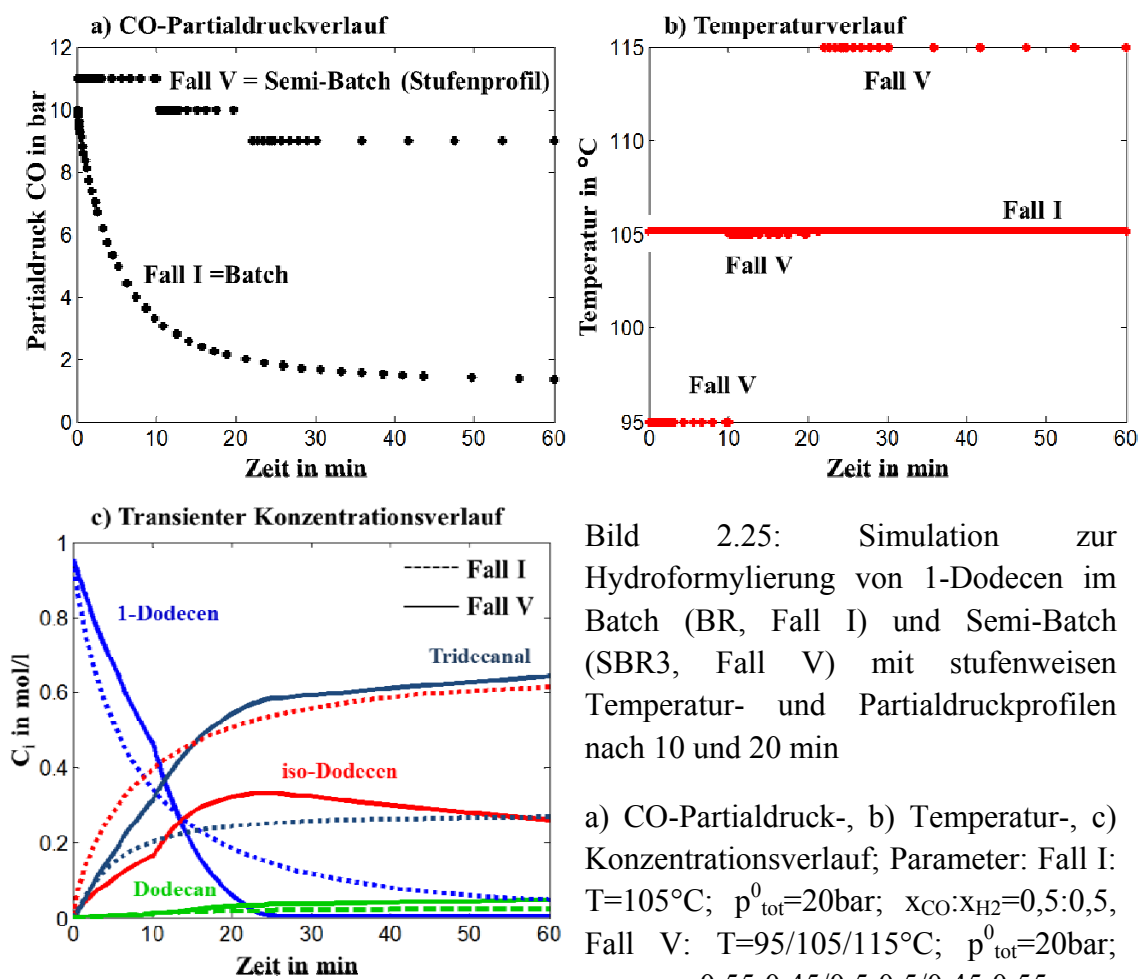
Partialdruck und die hohe Temperatur von konstant 105°C reduzieren im Fall I die Tridecanalselektivität auf lediglich 28%, da die Isomerisierung unter diesen Bedingungen die Hauptreaktion darstellt (siehe Bild 2.25c, gestrichelte Linie). Wird, wie im Fall II betrachtet, der Anteil an CO im Feedgas auf $x_{CO}:x_{H_2}=0,6:0,4$ erhöht, kann die Tridecanalselektivität bereits auf ca. 33% gesteigert werden. Die Reaktion ist dann aber an H_2 unter diesen Bedingungen limitiert, so dass sich der Umsatz von 95% auf 75% reduziert.

Vor diesem Hintergrund erscheint ein semi-kontinuierlicher Betrieb (SBR) sinnvoll, da hier durch kontinuierliche Synthesegaszufuhr der Gesamtdruck in der Gasphase im Reaktor konstant gehalten werden kann. Die Reaktorleistung eines isothermen Semi-Batch-Reaktors (SBR) ist in Tabelle 2.7 als Fall III dargestellt. Der konstant hohe Synthesegasdruck von 20bar führt zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten. Der Umsatz an 1-Dodecen ist größer als 99%. Der konstant hohe Gesamtdruck korrespondiert mit einem hohen CO-Partialdruck, der den Einfluss der Isomerisierung deutlich reduziert (siehe Bild 2.18b) und damit zu einem deutlichen Anstieg der Tridecanalselektivität von 29,7% (Batch) zu 56,3% führt. Um den in Bild 2.18a) aufgezeigten Temperatureinfluss der Isomerisierung näher herauszuarbeiten, wird im Fall IV ein ansteigendes gestuftes Temperaturprofil von $T=95/105/115^\circ\text{C}$ nach 10 bzw. 20 min eingestellt. Mit diesem ansteigenden Temperaturprofil kann erreicht werden, dass von Beginn an mehr Tridecanal aus 1-Dodecen gebildet wird. Die Geschwindigkeit der Isomerisierung wird reduziert, da diese die höchste Aktivierungsenergie aufweist. Eine hohe Reaktionstemperatur von 115°C nach 20min in Bild 2.25c) ist günstig, um die Rückisomerisierung und damit die Bildung von weiterem Tridecanal aus iso-Dodecen zu fördern, was sehr deutlich am Intermediatverhalten des iso-Dodecen zu erkennen ist. Die Selektivität an Tridecanal kann durch den Einsatz eines ansteigenden Temperaturprofils (Fall IV) im Vergleich ohne (Fall II) von 56,3% auf 67,2% weiter gesteigert werden.

Tabelle 2.7: Simulation zur Hydroformylierung von 1-Dodecen im Batch (BR) und Semi-Batch (SBR) und Semi-Batch (SBR3) mit stufenweisen T, p_{CO} -, p_{H_2} -Profilen nach 10 und 20 min, Leistungsgrößen nach 60min; Parameter: Gesamtdruck $p^0=20\text{bar}$

Fall	Betrieb	Temperatur (°C)	Gesamt- druck (bar)	$x_{CO}:x_{H_2}$ (-)	Umsatz 1-Dodecen (%)	Selektivität Tridecanal (%)	Ausbeute Tridecanal (%)
I	BR	105	$p \neq p^0$	0,5:0,5	95	29,7	28,2
II	BR	105	$p \neq p^0$	0,6:0,4	75,4	32,7	24,7
III	SBR	105	$p = p^0$	0,5:0,5	99,7	56,3	56,2
IV	SBR3	95/105/115	$p = p^0$	0,5:0,5	99,6	67,2	66,9
V	SBR3	95/105/115	$p = p^0$	0,55:0,45/ 0,5:0,5/ 0,45:0,55	99,6	67,8	67,5

In **Fall V** wird abschließend das **steigende Temperaturprofil** $T=95/105/115^{\circ}\text{C}$ mit einem **mit der Reaktionskoordinate fallenden CO-Partialdruck** $x_{\text{CO}}:x_{\text{H}_2}=0,55:0,45/0,5:0,5/0,45:0,55$ **kombiniert**, um die Isomerisierung hinsichtlich beider Kontrollvariablen am Anfang der Reaktion, die mit den höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten verbunden ist, signifikant zu beeinflussen. Dieser Fall V mit entlang der Reaktionskoordinate fallendem CO-Partialdruck und steigendem Temperaturprofil sowie die resultierenden Konzentrationsverläufe sind zusätzlich vergleichend zum Batch (Fall I) in Bild 2.25 dargestellt. Im Vergleich zum Batch als Referenzsystem kann beachtlich mehr Tridecanal durch eine signifikante Reduktion der Isomerisierung gebildet werden. Die höchste Selektivität von 67,8% und Ausbeute von 67,5% kann für die betrachteten und nicht optimierten Bedingungen erreicht werden.



Fazit:

In Analogie zu den hier angewandten mehrstufigen temporären Temperatur- und Dosierprofilen erfolgt im Kapitel 3 dieser Habilitationsschrift eine Übertragung auf mehrstufige Membranreaktoren mit örtlich verteilter Dosierung von Sauerstoff und gestuften Temperaturprofilen, um die Selektivität gewünschter Produkte auf Reaktorebene zu erhöhen.

2.5.2 Optimale Trajektorie zur Maximierung der Tridecanalselektivität

Zuvor wurde die Steuerung der Selektivität an Tridecanal mittels zeitdiskreter Temperatur- und Druckprofile unter nicht optimierten Bedingungen diskutiert und bewertet. Im Folgenden soll eine optimale Trajektorie vorgestellt werden, die in (Hentschel, Kiedorf et al. 2015) mit der in der Arbeitsgruppe Sundmacher entwickelten Reaktorentwurfsmethodik zur Ermittlung optimaler Temperatur- und Dosierprofile berechnet und experimentell validiert wurde.

Die Grundidee dieser Methodik wurde von (Freund und Sundmacher 2008) entwickelt und hier auf die Hydroformylierung von 1-Dodecen unter den Restriktionen des vorhandenen Reaktionskalorimeters RC1 im semi-kontinuierlichen Rührkesselreaktor angewendet. Der Idee dieser Methode liegt ein Fluidelement zugrunde, das entlang der Reaktionskoordinate (Länge im Rohrreaktor oder Zeit im Rührkesselreaktor, siehe Teil I Bild 1.5) verfolgt wird und dessen Zusammensetzung oder Temperatur sich entlang dieser Koordinate verändert. Korrespondierend dazu verändern sich die Geschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen individuell. Deren gezielte Steuerung kann jedoch durch die Einstellung der Stoff- und Energieflüsse als Funktion der Reaktionskoordinate erfolgen. Die Identifikation optimaler Flüsse ohne jegliche kinetische, stoffliche oder apparative Limitierung ist die Lösung des vorliegenden Optimalsteuerungsproblems (Hentschel, Peschel et al. 2013). Im folgenden Schritt werden Ansätze für den Stoff- und Energietransport berücksichtigt, die eine Limitierung der Flüsse durch die entsprechenden Reaktions- und Stofftransportkinetiken herbeiführen. Im letzten Schritt erfolgt die technische Realisierung der ermittelten optimalen Temperatur- und Konzentrationsprofile unter Berücksichtigung der Restriktionen eines technischen Apparats (Reaktorauswahl, -design), im konkreten Fall der des zur Verfügung stehenden Reaktionskalorimeters. Die Methodik wurde bisher für diverse (Mehrphasen-) Systeme erfolgreich eingesetzt (Peschel, Freund et al. 2010; Peschel, Hentschel et al. 2011; Peschel, Hentschel et al. 2012; Hentschel, Peschel et al. 2013).

Basierend auf der vorgestellten Methodik wurde in (Hentschel, Kiedorf et al. 2015) unter den Restriktionen des Reaktionskalorimeters, die durch eine endliche Heizrate sowie Dosierzeit der Magnetventile bei der Steuerung von Wärme- und Stoffflüssen charakterisiert sind, eine Optimalsteuerung der Hydroformylierung von 1-Dodecen im TMS-System quantifiziert. In Bild 2.26a) sind die ermittelten optimalen Temperatur- und Partialdrucktransienten sowie in Bild 2.26b) ein Vergleich der optimalen Trajektorie mit dem Referenzsystem des isothermen diskontinuierlichen Rührkessels (Batch) gegenübergestellt. In Analogie zu den bereits diskutierten Fallstudien ist der Reaktionsverlauf durch mehrere Abschnitte beschreibbar. Am Beginn der Reaktionszone, die aufgrund der höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten besonders sensitiv für Kontrolleingriffe ist, liegt eine hohe 1-Dodecen-Konzentration und ein hohes n/iso-Aldehyd-Verhältnis vor. Die optimalen Steuerprofile in diesem Bereich (siehe Bild 2.26a) sind durch geringe Reaktionstemperaturen und ein hohes CO/H₂-Verhältnis in der Gasphase gekennzeichnet (vgl. Fall 5 in Tab. 2.7). Diese Bedingungen sind positiv für die Hauptreaktion der Hydroformylierung von 1-Dodecen zu

Tridecanal, da die Isomerisierungsgeschwindigkeit bei niedriger Temperatur, aufgrund der höchsten Aktivierungsenergie im Reaktionsnetzwerk, reduziert wird. Gleiches gilt für den erhöhten CO-Partialdruck (siehe Bild 2.18 a und b). Nach ca. 40min springt die Temperatur auf die maximal zulässige Temperatur des Katalysator-Liganden-Komplexes, und ein geringeres CO/H₂-Verhältnis wird in Bild 2.26a) als optimal berechnet. Diese Bedingungen forcieren die Rückreaktion von isomerem Dodecen zu 1-Dodecen, das in-situ zu einer weiteren Produktbildung zum gewünschten n-Aldehyd führt, wie bereits in Bild 2.20 diskutiert. Diese optimale Trajektorie, die eine kontinuierliche Beeinflussung der Selektivität an Tridecanal entlang der Reaktionskoordinate durch kontinuierliche Änderung der Stoff und Wärmeströme gestattet, konnte in Bild 2.26b) validiert werden. Danach kann die Tridecanalselektivität von ca. 30% im Referenzsystem Batch auf nahezu 80% mittels Optimalsteuerung durch Reduktion der Nebenreaktionen (Isomerisierung) erhöht werden.

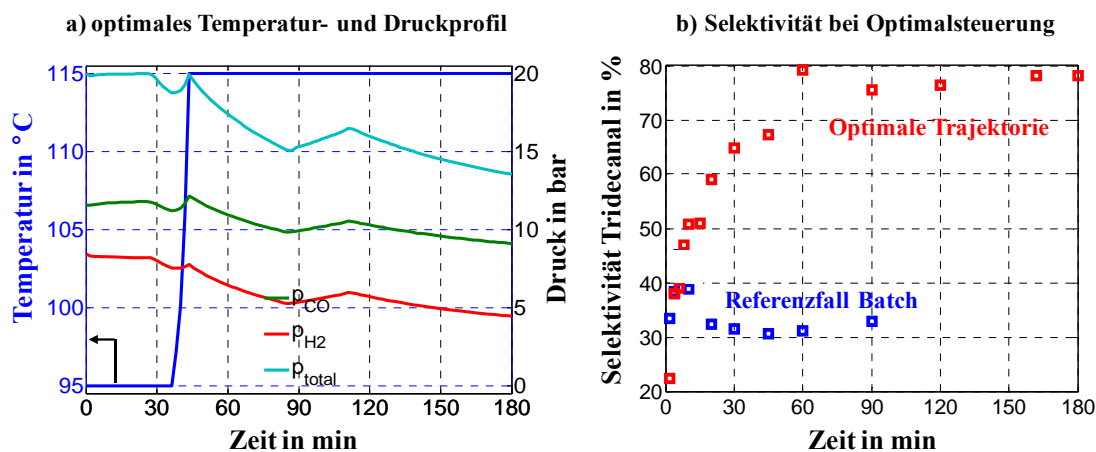
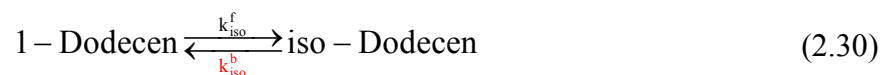


Bild 2.26: Optimalsteuerung der Hydroformylierung von 1-Dodecen: a) optimale Temperatur- und Partialdrucktransienten, b) Vergleich der optimalen Trajektorie mit Batch und Semi-Batch im TMS-System; Parameter: $T=105^{\circ}\text{C}$; $p_{tot}^0=20\text{bar}$

2.6 Prozessebene - Selektivitätsbeeinflussung durch Recyclingstrategien

Neben einer Beeinflussung der Selektivität auf Katalysator- und Reaktorebene bietet sich insbesondere für den komplexen Gesamtprozess der Hydroformylierung mit Trennoperationen und Rückführungsströmen, die vereinfacht in Bild 2.1 vorgestellt wurden, eine Selektivitätssteuerung auf Prozessebene mit Recyclingstrategie an. Der grundlegende Gedanke dieses Ansatzes wurde bereits in Kapitel 1.6 zur Selektivitätssteigerung in Parallel- und insbesondere Folgereaktionen betrachtet und von den Grundlagen her für irreversible Reaktionen diskutiert.

Am Beispiel der Hydroformylierung von 1-Dodecen soll dieser Ansatz nun auf reversible Reaktionen übertragen werden, wobei hier die reversible Isomerisierungsreaktion r_{iso} klar im Vordergrund steht. Löst man die Isomerisierung aus dem in Bild 2.13 postulierten Reaktionsnetzwerk heraus, gilt:



Ziel ist es, die Selektivität an Tridecanal durch Minimierung der Isomerisierungsgeschwindigkeiten r_{iso} zu erhöhen. Folglich muss das chemische Gleichgewicht der Isomerisierung in Gl. 2.30 auf die linke Seite der Gleichung verschoben, d.h. die Geschwindigkeit der Rückisomerisierung $k_{\text{iso}}^{\text{b}}$ intensiviert werden. Die Triebkraft für diese Reaktion ist neben einer hohen Temperatur, die in den Kapiteln zuvor diskutiert wurde, eine hohe Konzentration an iso-Dodecen im Feed. Wird iso-Dodecen mit 1-Dodecen gemeinsam dem Reaktor zugeführt, wie Bild 2.27 illustriert, kann aufgrund der veränderten Gleichgewichtslage weniger 1-Dodecen zu iso-Dodecen isomerisieren. Ergo, mehr 1-Dodecen wird direkt zum gewünschten linearen Aldehyd 1-Dodecen umgesetzt und damit die Selektivität und Ausbeute verbessert. Das Prinzip dieser Rückführungsstrategie illustriert Bild 2.27 mit dem Recyclingverhältnis R , wobei der Anteil an Decan im Feed durch iso-Dodecen nach Gl. 2.30 ersetzt wird.

$$R = \frac{n_{\text{iso-Dodecen}}^0}{n_{\text{Decan}}^0} \quad (2.31)$$

In Analogie zu Kapitel 1.6 soll für eine systematische Studie vereinfachend davon ausgegangen werden, dass eine konstante Molmenge an isomerem Dodecen $n_{\text{iso-Dodecen}}^0$ im Kreislauf geführt wird, die in einer dem Reaktor nachgeschalteten Trenneinheit ideal abgetrennt und zurückgeführt wird, so dass neben den Reaktionsprodukten nur die Menge an iso-Dodecen den Prozess verlässt, die tatsächlich unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen gebildet wurde. Das Recyclingverhältnis R steigt demzufolge mit steigender Stoffmenge an iso-Dodecen im Kreislauf an. Um vergleichbare Stoffmengenströme und damit Verweilzeiten zu realisieren, wird dabei der Anteil an Decan durch 1-Dodecen ersetzt. Hinsichtlich der eigentlichen Reaktion ist diese Annahme gültig, wenn Decan keinen Lösungsmiteleinfluss auf die Reaktionsgeschwin-

digkeiten ausübt (siehe Kapitel 2.4.4). Das Prinzip des thermomorphen Lösungsmittelsystems wird jedoch verletzt, es sei denn die Lösungsmittelzusammensetzung wird an den höheren Anteil an iso-Dodecen angepasst. Neben dem Prinzip der Rückführung von iso-Dodecen ist in Bild 2.27 (rechts) der Verlauf der Selektivität an Tridecanal über 60min für 105°C dargestellt. Im Referenzfall des Batch-Reaktors werden nach 30min ca. 30% erreicht, wie bereits in Tabelle 2.7 Fall I diskutiert wurde. Das Recyclingverhältnis $R=0/1$ stellt den Semi-Batchfall mit $p_{tot}^0=p_{tot}=20\text{bar}=\text{konstant}$, d.h. kein iso-Dodecen wird recycelt. Die Tridecanalselektivität beträgt über 56% nach 60min. Werden nun 50% des Decans durch iso-Dodecen ersetzt und im Kreislauf zurückgeführt, d.h. $R=1/1$, kann die Selektivität bereits auf über 80% gesteigert werden und erreicht dabei eine Größenordnung, die mit der optimalen Trajektorie vergleichbar ist. Wird nun der absolute Grenzfall betrachtet, in dem der gesamte Feed an Decan durch iso-Dodecen ersetzt wird, ergibt sich ein Recyclingverhältnis $R=1/0$. Die Selektivität an Tridecanal erreicht unter diesen Bedingungen fast 90%. Das Prinzip des TMS-Systems ist jedoch "komplett ausgehebelt".

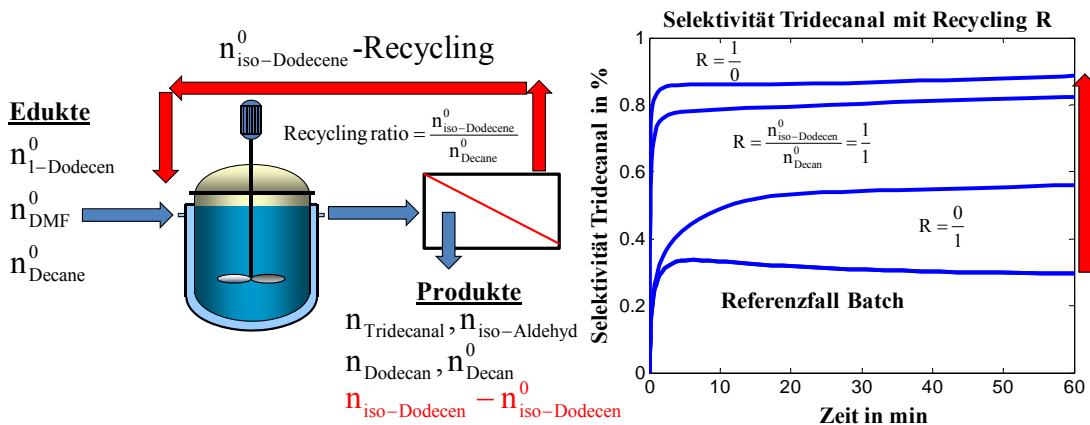


Bild 2.27: Prinzip der Selektivitätssteuerung durch Rückführung von iso-Dodecen und Selektivität an Tridecanal für das Referenzsystem (Batch) sowie im Semi-Batch mit unterschiedlichen Recyclingverhältnissen R im TMS-System; Parameter: $T=105^\circ\text{C}$; $p_{tot}^0=20\text{bar}$ (Batch) und $p_{tot}^0=p_{tot}=20\text{bar}=\text{konstant}$ im Semi-Batch, $x_{\text{CO}}:x_{\text{H}_2}=0,5:0,5$

Die korrespondierende Ausbeute sowie die Konzentrationsverläufe an iso-Dodecen sind für alle betrachteten Recyclingverhältnisse und den Referenzfall in Bild 2.28 dargestellt. Da mit Ausnahme des Referenzfalls alle Recyclingverhältnisse nach 60min einen Vollumsatz an 1-Dodecen erreichen, sind die Werte der Selektivität mit den Ausbeuten an Tridecanal vergleichbar. Die Transienten in Bild 2.28b) zeigen, dass relativ hohe Konzentrationen an iso-Dodecen durch Kreislauffahrweise eingestellt werden müssen, um das Gleichgewicht zu 1-Dodecen zu verschieben und damit eine Isomerisierung des eigentlich dem Reaktor zugeführten 1-Dodecen zu verhindern und damit mehr Tridecanal primär aus 1-Dodecen zu bilden.

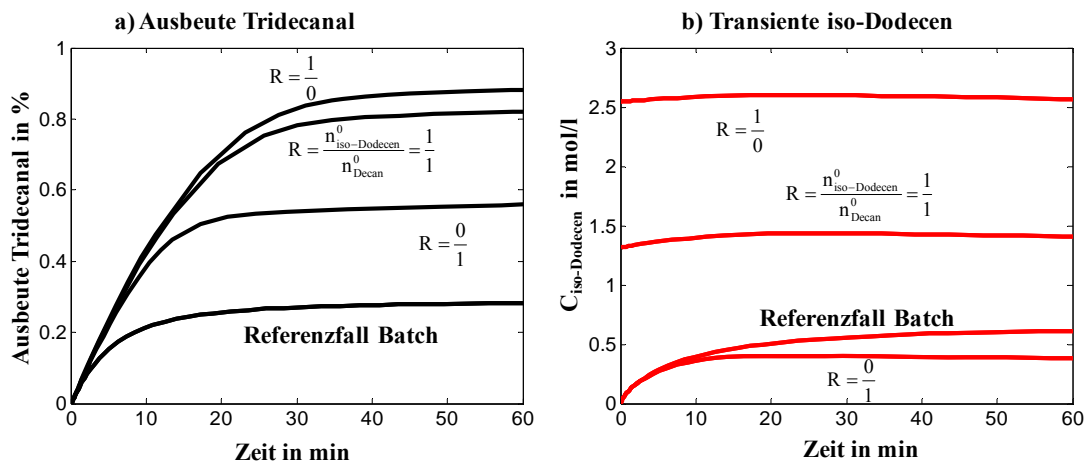


Bild 2.28: Prinzip der Selektivitätssteuerung durch Rückführung von iso-Dodecenen: a) Ausbeute Tridecanal und b) Konzentrationsverläufe iso-Dodecenen im Batch sowie im Semi-Batch mit Recyclingverhältnis R im TMS-System; Parameter: Bild 2.27

Fazit:

Das betrachtete **Recyclingverhältnis von $R=1/1$** erscheint, unter nicht optimierten Bedingungen, mit einer **Tridecanalselektivität von über 80%** als am vielversprechendsten. Eine **Kombination der Rückführungsstrategie von iso-Dodecenen**, um die primäre **Isomerisierung zu reduzieren**, unter Einbeziehung des freien Parameters R in die Ermittlung der optimalen Trajektorie sowie eine erneute Optimierung der Stoff- und Wärmeströme wird zu einer **weiteren signifikanten Steigerung der Selektivität** führen. Die Lösungsmittelzusammensetzung des TMS-Systems ist dafür entsprechend anzupassen.

Literatur Kapitel 2

- Baerns, M., A. Behr, et al. (2006). "Technische Chemie: Lehrbuch " Wiley-VCH, Weinheim, ISBN: 978-3527310005.
- Behr, A. (2008). "Angewandte homogene Katalyse." Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN-13: 978-3527316663
- Behr, A., G. Henze, et al. (2008). "Advances in thermomorphic liquid/liquid recycling of homogeneous transition metal catalysts." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 285: 20-28
- Behr, A., G. Henze, et al. (2005). "Selection process of new solvents in temperature-dependent multi-component solvent systems and its application in isomerising hydroformylation." *Green Chemistry* 7(9): 645-649.
- Behr, A., D. Obst, et al. (2004). "Kinetic of isomerizing hydroformylation of trans-4-octene." *Chemie Ingenieur Technik* 76(7): 904-910.
- Behr, A., D. Obst, et al. (2003). "Highly selective tandem isomerization-hydroformylation reaction of trans-4-octene to n-nonanal with rhodium-BIPHEPHOS catalysis." *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* 206(1-2): 179-184.
- Behr, A., D. Obst, et al. (2005). "Isomerizing hydroformylation of trans-4-octene to n-nonanal in multiphase systems: acceleration effect of propylene carbonate." *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* 226(2): 215-219.
- Behr, A. and R. Roll (2005). "Temperature-controlled multicomponent-solvent systems for homogenous transition-metal-catalysed reactions." *Chemie Ingenieur Technik* 77(6): 748-752.
- Behr, A. and A. Wintzer (2011). "Construction Kit for the Solvent Selection in Homogeneous Catalyzed Reactions." *Chemie Ingenieur Technik* 83(9): 1356-1370.
- Beller, M., B. Cornils, et al. (1995). "Progress in Hydroformylation and Carbonylation." *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 104(1): 17-85.
- Bhaduri, S. and D. Mukesh (2014). "Homogeneous Catalysis." Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim ISBN: 978-1118139257.
- Bhanage, B. M., S. S. Divekar, et al. (1997). "Kinetics of hydroformylation of 1-dodecene using homogeneous HRh(CO)(PPh₃)₃ catalyst." *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* 115(2): 247-257.
- Bhanage, B. M., S. S. Divekar, et al. (2000). "Selectivity in sulfonation of triphenyl phosphine." *Organic Process Research & Development* 4(5): 342-345.
- Brunsch, Y. (2013). "Temperaturgesteuertes Katalysatorrecycling für die homogen katalysierte Hydroformylierung langkettiger Alkene." Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen der Technischen Universität Dortmund, Dissertation.
- Brunsch, Y. and A. Behr (2013). "Temperature-Controlled Catalyst Recycling in Homogeneous Transition-Metal Catalysis: Minimization of Catalyst Leaching." *Angew. Chem. Int. Ed.* 52(5): 1586-1589.
- Cintrón-Arias, A., A. H. T. Banks, et al. (2009). "A sensitivity matrix based methodology for inverse problem formulation." *Journal of Inverse and Ill-posed Problems* 17(6): 1-20.
- Cole-Hamilton, D. and R. Tooze (2006). "Catalyst Separation, Recovery and Recycling." Springer, ISBN: 978-1-4020-4086-3.
- Deshpande, R. M., A. A. Kelkar, et al. (2011). "Kinetics of hydroformylation of 1-octene in ionic liquid-organic biphasic media using rhodium sulfoxantphos catalyst." *Chemical Engineering Science* 66(8): 1631-1639.
- Deshpande, R. M., Purwanto, et al. (1996). "Kinetics of hydroformylation of 1-octene using [Rh(COD)Cl]₂-TPPTS complex catalyst in a two-phase system in the presence of a cosolvent." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35(11): 3927-3933.

- Deshpande, R. M., Purwanto, et al. (1997). "Effect of pH on rate and selectivity behavior in biphasic hydroformylation of 1-octene." *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 126(2-3): 133-140.
- Desset, S. L., S. W. Reader, et al. (2009). "Aqueous-biphasic hydroformylation of alkenes promoted by "weak" surfactants." *Green Chemistry* 11(5): 630-637.
- Deuffhard, P. and A. Hohmann, Eds. (2011). "Numerische Mathematik 1." De Gruyter Verlag.
- Divekar, S. S., B. M. Bhanage, et al. (1994). "Selectivity in Hydroformylation of 1-Decene by Homogeneous Catalysis." *Journal of Molecular Catalysis* 91(1): L1-L6.
- Dwars, T., E. Paetzold, et al. (2005). "Reactions in micellar systems." *Angewandte Chemie-International Edition* 44(44): 7174-7199.
- Edgar, T. F. and D. M. Himmelblau (1988). "Optimization of Chemical Processes." McGraw-Hill Education, ISBN: 0070189927.
- Englezos, P. and N. Kalogerakis (2000). "Applied Parameter Estimation for Engineers." CRC Press, ISBN: 0849389566.
- Evans, D., J. A. Osborn, et al. (1968). "Hydroformylation of Alkenes by Use of Rhodium Complex Catalysts." *J. Chem. Soc. A*: 3133-3142.
- Fang, J., R. Jana, et al. (2011). "Continuous homogeneous hydroformylation with bulky rhodium catalyst complexes retained by nano-filtration membranes." *Applied Catalysis a-General* 393(1-2): 294-301.
- Fang, J., H. Jin, et al. (2007). "Economic and environmental impact analyses of catalytic olefin hydroformylation in CO₂-expanded liquid (CXL) media." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46(25): 8687-8692.
- Felischak, M. (2013). "Vergleich kinetischer Untersuchungen der Hydroformylierung von 1-Dodecen zwischen einem thermomorphen und einem mizellaren Lösungsmittelsystem." Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Bachelor Thesis.
- Forascepi-Marinis, J. (2014). "Isomerisierende Hydroformylierung von langkettigen Olefinen am Beispiel von isomeren Decen-Gemischen." Otto-von-Guericke-Universität, Magdeburg, Diplomarbeit.
- Freund, H. and K. Sundmacher (2008). "Towards a methodology for the systematic analysis and design of efficient chemical processes - Part 1: From unit operations to elementary process functions." *Chem. Eng. Process.* 47 2051-2060.
- Grah, A. (2004). "Entwicklung und Anwendung modularer Software zur Simulation und Parameterschätzung in gaskatalytischen Festbettreaktoren." Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Dissertation.
- Guha, D., H. Jin, et al. (2007). "Mass transfer effects during homogeneous 1-octene hydroformylation in CO₂-expanded solvent: Modeling and experiments." *Chemical Engineering Science* 62(18-20): 4967-4975.
- Hagen, J. (1996). "Technische Katalyse Eine Einführung." VCH Weinheim, ISBN: 3-527-28723-X.
- Haji, S. and C. Erkey (2002). "Investigation of rhodium catalyzed hydroformylation of ethylene in supercritical carbon dioxide by in situ FTIR spectroscopy." *Tetrahedron* 58(20): 3929-3941.
- Hamerla, T., N. Paul, et al. (2013). "Aufklärung der Stofftransportwege in mizellaren Mehrphasenreaktionen am Beispiel der Hydroformylierung." *Chemie Ingenieur Technik* 85(10): 1530-1539.
- Hamerla, T., A. Rost, et al. (2013). "Hydroformylation of 1-dodecene with water-soluble rhodium catalysts with bidentate ligands in multiphase systems." *ChemCat-Chem* 5: 1854-1862.
- Hamerla, T., M. Schwarze, et al. (2012). "Catalysis in modified liquid-liquid multiphase systems." *Chemie-Ingenieur-Technik* 84: 1861-1872.
- Haumann, M., H. Koch, et al. (2002). "Hydroformylation of 1-dodecene using Rh-TPPTS in a microemulsion." *Applied Catalysis A-General* 225(1-2): 239-249.

- Helfferrich, F. (2004). "Kinetics of multistep reactions." Elsevier Science, B001GS70X0.
- Hentschel, B., Kiedorf, et al. (2015). "Model-based identification and experimental validation of the optimal reaction route of the hydroformylation of 1-dodecene." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54(6): 1755-1765, DOI: 10.1021/ie504388t.
- Hentschel, B., A. Peschel, et al. (2013). "Simultaneous design of optimal reaction and process concept for multiphase systems." *Chemical Engineering Science* 115: 69-87, doi.org/10.1016/j.ces.2013.1009.1046.
- Hentschel, B., A. Peschel, et al. (2013). "Model-based prediction of optimal conditions for 1-octene hydroformylation." *Chemical Engineering Science* 115: 58-68, doi.org/10.1016/j.ces.2013.1003.1051.
- Hibbel, J., E. Wiebus, et al. (2013). "75 Jahre Hydroformylierung – Oxoreaktoren und Oxoanlagen der Ruhrchemie AG und der Oxea GmbH von 1938 bis 2013." *Chemie Ingenieur Technik* 85: 1853–1871.
- Hintermair, U., G. Y. Zhao, et al. (2007). "Supported ionic liquid phase catalysis with supercritical flow." *Chemical Communications*(14): 1462-1464.
- Hoang, M. D., G. Wozny, et al. (2012). "Model-Based Optimal Design of Experiments for Determining Reaction Network Structures." *Symposia on Process Systems Engineering*, Singapore Paper 294: 705-709.
- Hong, Y. P. and C.-T. Pan (1992). "Rank-Revealing QR Factorizations and the Singular Value Decomposition", *Mathematics of Computation* 58(197): 213-232.
- Hu, W. B., B. Lowry, et al. (2011). "Kinetic study of glycerol oxidation network over Pt-Bi/C catalyst." *Applied Catalysis B-Environmental* 106(1-2): 123-132.
- Jakuttis, M., A. Schoenweiz, et al. (2011). "Rhodium-Phosphite SILP Catalysis for the Highly Selective Hydroformylation of Mixed C-4 Feedstocks." *Angewandte Chemie-International Edition* 50(19): 4492-4495.
- Janssen, M., J. Wilting, et al. (2010). "Continuous Rhodium-Catalyzed Hydroformylation of 1-Octene with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) Enlarged Triphenylphosphine." *Angewandte Chemie-International Edition* 49(42): 7738-7741.
- A. Jörke, A. Seidel-Morgenstern, C. Hamel (2015). "Rh-BIPHEPHOS catalyzed isomerization of 1-decene: Estimation of thermodynamic properties, equilibrium composition calculation and experimental investigation." *Chemical Engineering Journal* 260: 513-523
- Jörke, A., C. Hamel, et al. (2014). "Kinetic analysis of the hydroformylation of 1-decene in a thermomorphic multicomponent solvent system: subnetworks, model reduction and parameter estimation." *CHISA*, Prag: 23. - 27. August.
- Kamer, P. C. J., A. van Rooy, et al. (2004). "In situ mechanistic studies in rhodium catalyzed hydroformylation of alkenes." *Coordination Chemistry Reviews* 248(21-24): 2409-2424.
- Kamer, P. C. J., A. van Rooy, et al. (2004). "In situ mechanistic studies in rhodium catalyzed hydroformylation of alkenes." *Coordination Chemistry Reviews* 248(21-24): 2409-2424.
- Kiedorf, G., D. H. Minh, et al. (2014). "Kinetic description of the hydroformylation of 1-dodecene in a thermomorphic solvent system by using rhodium-biphephos-catalyst." *Chem. Eng. Sci.* 115: 31–48
- Koeken, A. C. J., L. J. P. van den Broeke, et al. (2011). "Triphenylphosphine modified rhodium catalyst for hydroformylation in supercritical carbon dioxide." *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 346(1-2): 94-101.
- Koeken, A. C. J., L. J. P. van den Broeke, et al. (2011). "Full kinetic description of 1-octene hydroformylation in a supercritical medium." *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 346(1-2): 1-11.
- Körkel, S. (2002). "Numerische Methoden für Optimale Versuchsplanungsprobleme bei nichtlinearen DAE-Modellen." Universität Heidelberg, Dissertation.
- Marin, G. B. and G. S. Yablonsky (2011). "Kinetics of Chemical Reactions: decoding complexity." Wiley-VCH, ISBN: 978-3527317639.
- Markert, J., Y. Brunsch, et al. (2013). "Analysis of the reaction network for the Rh-catalyzed hydroformylation of 1-dodecene in a thermomorphic multicomponent solvent system." *Applied Catalysis A* 462–463: 287–295.

- Mokhadinyana, M., S. L. Desset, et al. (2012). "Cooperative Ligand Effects in Phase-Switching Homogeneous Catalysts." *Angewandte Chemie-International Edition* 51(7): 1648-1652.
- Murzin, D. Y., A. Bernas, et al. (2010). "Kinetic modelling of regioselectivity in alkenes hydroformylation over rhodium." *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 315(2): 148-154.
- Murzin, D. Y., A. Bernas, et al. (2012). "Mechanistic Modell of Kinetics of Propene Hydroformylation with Rh Catalyst." *AIChE J.* 58(7): 2192-2201.
- Murzin, D. Y. and T. Salmi (2005). "Catalytic Kinetics." Elsevier Science, ISBN-13: 978-0444516053.
- Nocedal, J. and S. Wright, Eds. (1999). "Numerical optimization." Springer Verlag, ISBN: 978-0387400655.
- Nowothnick, H., A. Rost, et al. (2013). "Comparison of phase transfer agents in the aqueous biphasic hydroformylation of higher alkenes." *Catal. Sci. Technol.* 3: 600-605.
- Oehme, G., E. Paetzold, et al. (2003). "Phosphinoethyl-sulfonatoalkylthioethers and diphenyl- ω -sulfonatoalkylphosphines as ligands and polyoxyethylene-polyoxy-propylene- polyoxyethylene triblock co-polymers as promoters in the rhodium-catalyzed hydroformylation of 1-dodecene in aqueous two-phase systems " *J. Mol. Catal. A: Chem.* 200: 95-103.
- Peschel, A., H. Freund, et al. (2010). "Methodology for the design of optimal chemical reactors based on the concept of elementary process functions." *Ind. Eng. Chem. Res.* 49: 10535-10548.
- Peschel, A., B. Hentschel, et al. (2011). "Optimal reactor design for the hydroformylation of long chain alkenes in biphasic liquid systems." *Computer Aided Chemical Engineering* 29: 1246-1250.
- Peschel, A., B. Hentschel, et al. (2012). "Design of optimal multiphase reactors exemplified on the hydroformylation of long chain alkenes." *Chemical Engineering Journal* 188: 126-141.
- Press, W. H., S. A. Teukolsky, et al., Eds. (2007). "Numerical Recipes: The art of scientific Computing." Cambridge University Press, Auflage: 3, ISBN: 978-0521880688.
- Purwanto, R. M. Deshpande, et al. (1996). "Solubility of hydrogen, carbon monoxide, and 1-octene in various solvents and solvent mixtures." *Journal of Chemical and Engineering Data* 41(6): 1414-1417.
- Purwanto, P. and H. Delmas (1995). "Gas-Liquid-Liquid Reaction-Engineering - Hydroformylation of 1-Octene Using a Water-Soluble Rhodium Complex Catalyst." *Catalysis Today* 24(1-2): 135-140.
- Radhakrishnan, K., P. A. Ramachandran, et al. (1983). "Solubility of Hydrogen in Methanol, Nitrobenzene and Their Mixtures. Experimental Data and Correlation." *Journal Chemical Engineering Data* 28: 1-4.
- Rosen, M. J. and J. T. Kunjappu (2012). "Surfactants and Interfacial Phenomena." John Wiley & Sons, Auflage: 4, ISBN: 978-0470541944.
- Rost, A. (2013). "Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von 1-Dodecen mit zweizähligen Liganden in Mikroemulsionen" Technische Universität Berlin, Dissertation.
- Rost, A., Y. Brunsch, et al. (2014). "Comparison of the Activity of a Rhodium-Biphephos Catalyst in Thermomorphic Solvent Mixtures and Microemulsions" *Chemical Engineering & Technology*, 37(6): 1055-1064.
- Rost, A., M. Müller, et al. (2013). "Development of a continuous process for the hydroformylation of long chain olefins in aqueous multiphase systems." *Journal Chemical Engineering*, 67: 130-135.
- Saad, Y. (2003). "Iterative Methods for Sparse Linear Systems." SIAM Society for Industrial & Applied Mathematics, 2nd edition, ISBN: 978-0898715347.
- Schafer, E., Y. Brunsch, et al. (2012). "Hydroformylation of 1-Dodecene in the Thermomorphic Solvent System Dimethylformamide/Decane. Phase Behavior-Reaction Performance-Catalyst Recycling." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51(31): 10296-10306.
- Schäfer, E., Y. Brunsch, et al. (2012). "Hydroformylation of 1-Dodecene in the TMS; DMF/Decane, Phase Behavior- Reaction Performance - Catalyst Recycling." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51: 10296-10306.

- Schomäcker, R., M. Schwarze, et al. (2011). "Micellar solutions and microemulsions as media for catalytic reactions." *Chemie-Ingenieur-Technik* 83: 1343-1355.
- Schwarze, M., M. Schmidt, et al. (2012). "Micellar enhanced ultrafiltration of a rhodium catalyst." *Journal of Membrane Science*, 421-422: 165-171.
- Schwarze, M., T. Pogrzeba, K. Seifert, T. Hamerla, R. Schomäcker (2015). "Recent developments in hydrogenation and hydroformylation in surfactant systems Original Research Article." *Catalysis Today*, Volume 247, Pages 55-63
- Selent, D., R. Franke, et al. (2011). "A New Diphosphite Promoting Highly Regioselective Rhodium-Catalyzed Hydroformylation." *Organometallics* 30(17): 4509-4514.
- Shaharun, M. S., B. K. Dutta, et al. (2010). "Hydroformylation of 1-octene using rhodium-phosphite catalyst in a thermomorphic solvent system." *Chemical Engineering Science* 65(1): 273-281.
- Steinborn, D. (2010). "Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse." Vieweg und Teubner Verlag, Auflage: 2, ISBN: 978-3834805812.
- Subramaniam, B. (2010). "Exploiting Neoteric Solvents for Sustainable Catalysis and Reaction Engineering: Opportunities and Challenges." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49(21): 10218-10229.
- Subramanian, B. and G. Akien (2012). "Sustainable catalytic reaction engineering with gas-expanded liquids." *Current Options in Chemical Engineering* 1: 336-341.
- Triemer, S. (2014). "Experimentelle und modellbasierte Studien zur Untersuchung der Hydroformylierung von Modellolefinen mit in- und endständiger Doppelbindung." Otto von Guericke University Magdeburg, Bachelor Thesis.
- Van Leeuwen, P. and C. Claver (2002). "Rhodium Catalyzed Hydroformylation (Catalysis by Metal Complexes)." Springer, ISBN: 978-1402004216.
- Vogl, C., E. Paetzold, et al. (2005). "Highly selective hydroformylation of internal and terminal olefins to terminal aldehydes using a rhodium-BIPHEPHOS-catalyst system." *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* 232(1-2): 41-44.
- Wachsen, O., K. Himmler, et al. (1998). "Aqueous biphasic catalysis: Where the reaction takes place." *Catalysis Today* 42(4): 373-379.
- Webb, P. B., M. F. Sellin, et al. (2003). "Continuous flow hydroformylation of alkenes in supercritical fluid-ionic liquid biphasic systems." *Journal of the American Chemical Society* 125(50): 15577-15588.
- Yang, C., X. Y. Bi, et al. (2002). "Effect of reaction engineering factors on biphasic hydroformylation of 1-dodecene catalyzed by water-soluble rhodium complex." *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 187(1): 35-46.
- Yaws, C. L. (1998). "Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamics, Environmental Transport, Safety & Health Related Properties for Organic & Physical, ... Inorganic Chemicals " McGraw Hill Book Co.
- Ye, K. M., H. Freund, et al. (2012). "Prediction of multicomponent phase behavior of CO₂-expanded liquids using CEoS/GE models and comparison with experimental data." *Journal of Supercritical Fluids* 67: 41-52.
- Zhang, Y. Q., Z. S. Mao, et al. (2002). "Macro-kinetics of biphasic hydroformylation of 1-dodecene catalyzed by water-soluble rhodium complex." *Catalysis Today* 74(1-2): 23-35.
- Zhou, T., Z. Qi, et al. (2013). "Model-based method for the screening of solvents for chemical reactions." *Chemical Engineering Science* 115: 177-185, doi.org/10.1016/j.ces.2013.1011.1020i.

3 Heterogen katalysierte Reaktionen

Im dritten Kapitel der Habilitationsschrift soll nun eine Bewertung der Selektivität am Beispiel heterogen katalysierter Reaktionen diskutiert werden. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der membranunterstützten Herstellung kurzkettiger Olefine wie Ethen und Propen durch oxidative Dehydrierung der entsprechenden Alkane, der Selektivoxidation von Propan zu Acrolein bzw. von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid (MSA) sowie der Kopplung von Steamreforming und partieller Oxidation von Methan zu Synthesegas. Daneben soll auch ein Weg der Direktsynthese von Ethen zu Propen vorgestellt werden. Die Ergebnisse resultieren sowohl aus internen Arbeiten als auch aus Arbeiten der DFG Membranforschergruppe FOR 448 und dem BMBF-Projekt "NMT03C0343K".

Die Grundlagen zur Beeinflussung der Selektivität in Parallel- und Folgereaktionsnetzwerken im Hinblick auf die heterogene Katalyse wurden in Kapitel 1 gelegt. Auch im Fall heterogen katalysierter Systeme ist in Analogie zu Kapitel 1 eine geeignete Steuerung der Selektivität des gewünschten, aber zum Beispiel in Selektivoxidationen durch Folgereaktionen limitierten Zwischenprodukts auf

Katalysatorebene,
Reaktorebene
und **Prozessebene** zu überprüfen.

Deshalb werden im dritten Teil dieser Arbeit zunächst auf Katalysatorebene der Einfluss der Acidität auf die Isomerisierung durch gezielte Aluminierung von Ni/MCM41 zur Direktsynthese von Propen sowie der Einfluss des Übergangsmetalls bei der Selektivoxidation von kurzkettigen Alkenen betrachtet, um einen geeigneten Kandidaten für die Reaktor- und Prozessebene zu identifizieren. Die postulierten Reaktionsnetzwerke und formulierten kinetischen Modelle bzw. kinetischen Parameter bilden auch hier den Schlüssel der Selektivitätsbetrachtung bzw. -steuerung auf der Basis von Temperatur- und Konzentrationsführungsstrategien auf Reaktor- und Prozessebene durch Rückführungsstrategien.

Auf der Reaktorebene soll der Einsatz von porösen und dichten Membranen zur verteilten Edukt dosierung und damit zur Einstellung von gezielten Konzentrations- und Temperaturprofilen auf die Steuerung der Selektivität von Intermediaten für die Herstellung von Synthesegas und kurzkettiger Olefine überprüft werden. Dabei kommt der Kompatibilität von Reaktion und selektivem Stofftransport in der Membran eine entscheidende Rolle zu. Eine Steigerung der Selektivität gewünschter Intermediate ist auf Reaktorebene durch ein- und mehrstufige kontinuierliche Dosierkonzepte, analog zur optimalen Trajektorie bei der Hydroformylierung von 1-Dodecen, zu überprüfen und zu bewerten. Abschließend soll für das Beispiel der oxidativen Dehydrierung von Propan zu Propen der Einfluss einer Rückführungsstrategie von Propan zur Selektivitätserhöhung auf Prozessebene, nach den in Kap. 1.6 gelegten Grundlagen, überprüft werden. Dabei ist die Verallgemeinerung des Konzepts durch Evaluierung der Übertragbarkeit auf andere Systeme wie der Synthese von Acrolein und MSA durch Selektivoxidation zu bewerten.

Zusammenfassende Darstellung der Publikationen

Klose, F., M. Joshi, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern: Selective oxidation of ethane over a VO_x/γ-Al₂O₃ catalyst: investigation of the reaction network. Applied Catalysis A 260, 1, 101-110, 2004

Hamel, C., A. Seidel-Morgenstern, T. Schiestel, S. Werth, H. Wang, C. Tablet, J. Caro: Experimental and modeling study of the O₂-enrichment by perovskite fibers. AIChE Journal 52, 9, 3118-3125, 2006

Hamel, C., Á. Tóta, 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, 7, 753-764, 2008

Hamel, C., Á. Tóta, F. Klose, E. Tsotsas, A. Seidel-Morgenstern: Packed-Bed Membrane Reactors, Chapter 5 in Seidel-Morgenstern, A.: Membrane Reactors: Distributing reactants to Improve Selectivity and Yield, Wiley-VCH, ISBN-13: 978-3527320394, 133-167, 2010

Hamel, C., T. Wolff, A. Seidel-Morgenstern: Compatibility of Transport and Reaction in Membrane Reactors Used for the Oxidative Dehydrogenation of Short-Chain Hydrocarbons, International Journal of Chemical Reactor Engineering 9, Seq. No.: A12, 2011

Hamel, C., T. Wolff, S. Pushpavanam, A. Seidel-Morgenstern: Multi-component Dosing in Membrane Reactors Including Recycling – Concept and Demonstration for the Oxidative Dehydrogenation of Propane. Industrial & Engineering Chemistry Research, 50, 12895–12903, 2011

Alvarado Perea, L., T. Wolff, P. Veit, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern: Alumino-mesostructured Ni catalysts for the direct conversion of ethene to propene, Journal of Catalysis 305, 154–168, 2013

3.1 Katalysatorebene - Beeinflussung der Selektivität bei Selektiv oxidationen

Im Fall der heterogen katalysierten oxidativen Dehydrierung (ODH), der Partialoxidation (POX) und dem Steamreforming liegt der Katalysator als Feststoff und die Edukte bzw. Produkte in der Gasphase vor. Der in Kapitel 1.4 illustrierte direkte Vergleich zwischen homogener und heterogener Katalyse zeigte, dass die Trennung des Katalysators vom Produkt in der heterogenen Katalyse kaum eine Rolle spielt, da die gasförmigen Reaktanden den festen Katalysator lediglich durchströmen. Auf eine adäquate Diskussion zur Immobilisierung von Katalysatoren im Vergleich zur homogenen Katalyse in Kapitel 2 kann vor diesem Hintergrund verzichtet werden. Das Vorliegen von Feststoff- und Gasphasen setzt einen hinreichenden Stofftransport über die Phasengrenzflächen und in den Poren zu den aktiven Zentren voraus. Ist die Kompatibilität von Stofftransport- und Reaktionsgeschwindigkeit durch Diffusionslimitierung nicht gegeben, resultiert in der heterogenen Katalyse ein direkter Einfluss auf die Selektivität, wie in Kapitel 1.7 für verschiedene Fälle diskutiert wurde. Da naturgemäß in der heterogenen Katalyse im Vergleich zur homogenen deutlich geringere Selektivität auf Katalysatorebene vorliegt, kommt der Selektivitätssteigerung auf Reaktor- oder Prozessebene eine besondere Rolle zu.

Im Folgenden soll die Beeinflussung der Selektivität auf Katalysatorebene am Beispiel von Arbeiten zur Direktsynthese von Ethen zu Propen sowie der ODH von Ethan zu Ethen bzw. Propan zu Propen betrachtet werden.

Bedeutung und Problematik

Die kurzkettigen Olefine Ethen und Propen gehören durch ihre aktive Doppelbindung zu den bedeutendsten Primärprodukten in der Petrochemie (Baerns, Behr et al. 2006). Sie sind Ausgangsstoff für eine Vielzahl organischer Verbindungen und insbesondere für Kunststoffprodukte wie Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid bis hin zu Polyester (Baerns, Behr et al. 2006).

Gegenwärtig wird großtechnisch kein Verfahren zur oxidativen Dehydrierung von Ethan zu Ethen realisiert. Konventionelle Cracker der Erdölraffinerien produzieren Ethen wirtschaftlich und in großen Mengen, z.B. aus Naphta (Onken and Behr 1996). Im Gegensatz zu Ethen wird Propen im Steamcracken bzw. katalytischen Cracken „nur“ als Nebenprodukt gebildet (Onken und Behr 1996). Die Verfügbarkeit sowie die Produktionshöhe von Propen hängt damit hauptsächlich von der Nachfrage nach den Hauptprodukten ab (Winnacker, Küchler et al. 2005). Jedoch stieg in den letzten Jahren der Bedarf an Propen, aufgrund der höheren Nachfrage nach Propenfolgeprodukten, deutlich an, wie bereits am Beispiel der Direktsynthese von Ethen zu Propen (ETP) im vorherigen Kapitel erörtert wurde.

Folglich existieren damit zwei Routen, den wachsenden Bedarf an Propen zu decken: Die ETP von Ethen offeriert, Ethen als Produkt des Crackers zu Propen zu konvertieren und damit flexibel auf die Nachfrage des Marktes reagieren zu können. Die zweite Option besteht in der ODH von Propan zu Propen in Verbindung mit der Untersuchung

neuer Reaktorkonzepte, u.a. durch verteilte Dosierung in Membranreaktoren, da bei einer kontrollierten Sauerstoffdosierung eine potentiell autotherme Reaktorbetriebsweise bei hohen Propenselektivitäten denkbar ist (Ziaka, Minet et al. 1993; Ramos, Menéndez et al. 2000; Hou, Hughes et al. 2001; Ramos, Pina et al. 2001)

3.1.1 Direktsynthese von Ethen zu Propen (ETP)

Innerhalb der letzten 20 Jahre ist die Nachfrage an Propenderivaten wie z.B. Polypropylen (57%), Acrylnitril (6%) und Propenoxiden (12%) deutlich angestiegen (Winnacker, Küchler et al. 2005). Überproportional wuchs dabei der Bedarf an Polypropylen und Acrylnitril in den 1980er und 1990er Jahren. Dieser Trend setzt sich seither unvermindert fort, so dass inzwischen von einer „Propenlücke“ gesprochen wird (Winnacker, Küchler et al. 2005). Die weltweite Propenkapazität katalytischer Crackanlagen in Raffinerien betrug im Jahr 2000 ca. 18 Mio. t/Jahr (Oil&Gas 2000) und in Deutschland 2006 ca. 3,41 Mio. t/Jahr (VCI 2006). Vor diesem Hintergrund zeichnet sich derzeit eine intensive Suche nach weiteren Synthesewegen ab. Der Hauptteil der Propenproduktion resultiert dabei als Nebenprodukt in Erdölraffinerien (FCC) bzw. dem Steamcracker und nur ca. 6–8% der Gesamtproduktionsmenge an Propen werden über Technologien wie die Olefin-Metathese oder die thermische Propandehydrierung (STAR-/Oleflex-/Catofinprozess) hergestellt (Behr, Agar et al. 2010)), die naturgemäß gleichgewichtslimitiert, energetisch ineffizient und kostenintensiv sind (Winnacker, Küchler et al. 2005). Um zukünftig den schnell wachsenden Markt an Propen decken zu können, müssen neue effizientere Katalysatorsysteme und bedarfsspezifische Produktionsverfahren entwickelt werden. Eine attraktive Möglichkeit, die es gestattet, sich flexibel auf den gegenwärtigen Propenbedarf am Weltmarkt einzustellen, ist die direkte Herstellung von Propen aus Ethen (ETP), das als Hauptprodukt im konventionellen, technologisch ausgereiften Steamcracker entsteht und somit flexibel nach Marktlage zu Propen mittels ETP konvertiert werden kann. Auf dem Gebiet der ETP wird momentan sehr aktiv geforscht. Katalysatoren wie ZSM-5 (Lin, Zhang et al. 2009), SAPO-34 (Oikawa, Shibata et al. 2006; Zhou, Wang et al. 2008), $W(H_3)/Al_2O_3$ (Taoufik, Le Roux et al. 2007), Ni-MCM-41 und Ni-*AIMCM*-41 (Iwamoto und Kosugi 2007; Ikeda, Kawamura et al. 2008; Iwamoto 2008; Lehmann, Wolff et al. 2011; Lehmann, Wolff et al. 2012; Alvarado Perea, Wolff et al. 2013) zeigen eine hohe Aktivität und Selektivität für die Direktsynthese von Propen aus Ethen auf **Katalysatorebene**.

(Iwamoto und Kosugi 2007; Ikeda, Kawamura et al. 2008) berichten, dass diese Reaktion über verschiedene Teilschritte an bifunktionalen nickelhaltigen Trägerkatalysatoren abläuft. Bei dem Träger handelt es sich um ein hochgradig geordnetes mesopores Molekularsieb auf Silikatbasis mit gleichmäßiger Porenstruktur (MCM-41). Sowohl die Struktur als auch der von (Iwamoto 2008) postulierte Mechanismus ist in Bild 3.1 dargestellt.

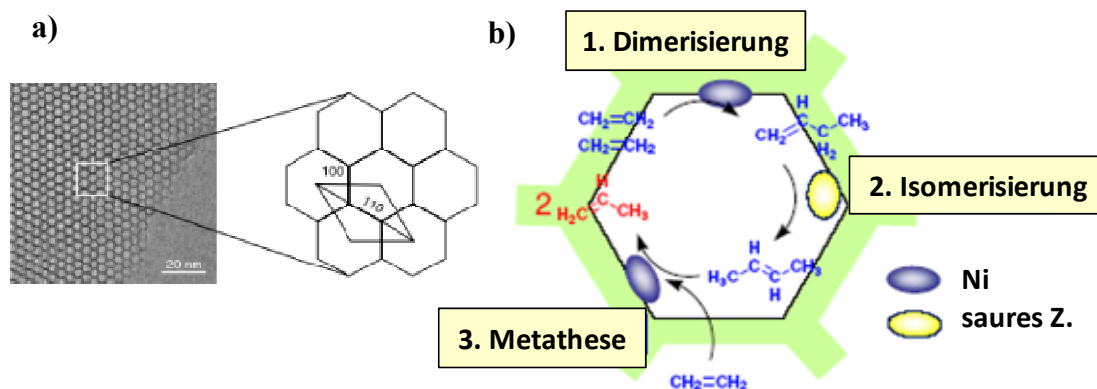
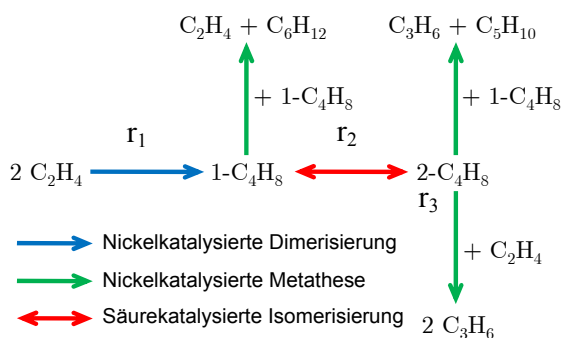


Bild 3.1: Mesoporöse Struktur von MCM-41 (a) nach (Lehmann, Wolff et al. 2011) und Mechanismus der ETP (b) postuliert nach (Iwamoto 2008)

Nach Bild 3.1 bzw. dem in Bild 3.2 dargestellten Reaktionsnetzwerk nach (Lehmann, Wolff et al. 2011) läuft die ETP-Reaktion über drei Teilschritte ab. Als erstes erfolgt eine nickelkatalysierte Dimerisierung von Ethen zu 1-Buten nach Reaktion r_1 . In einer



säurekatalysierten Folgereaktion r_2 , die durch eine Stellungsisomerisierung charakterisiert ist, wird 1-Buten zu 2-Buten an einem sauren Zentrum des zeolithischen Trägers MCM-41 isomerisiert. Im dritten Reaktionsschritt r_3 findet nach (Iwamoto und Kosugi 2007) eine Metathese zwischen einem weiteren Molekül Ethen und 2-Buten statt. In unerwünschten Nebenreaktionen kann nach (Lehmann, Wolff et al. 2011) 1-Buten zu Hexen und 2-Buten zu Pentenen umgesetzt werden.

Bild 3.2: Netzwerk der ETP nach (Lehmann, Wolff et al. 2011)

Ziel war neben der Synthese, in der sowohl klassischen Strategien, wie der Imprägnierung oder Chemical Vapor Deposition, vor allem der Templatenaustausch (TIE) zum Einsatz kam (Lehmann, Wolff et al. 2011; Alvarado Perea, Wolff et al. 2013), die Charakterisierung (Lehmann, Wolff et al. 2012) und Bewertung von mesoporös geträgerten Nickel-Katalysatoren sowie Nickelsilikaten zur Direktsynthese von Ethen zu Propen. Ein besonderes Augenmerk wurde dabei auf die gezielte Aluminiumierung des zeolithischen Trägermaterials zur selektiven Beeinflussung der Säurezentren, die entscheidend für die in Bild 3.1 dargestellte Isomerisierung des 1-Butens (r_2), d.h. für die Diastereoselektivität ist, gelegt.

Für die sauer katalysierte Isomerisierung von 1-Buten sind die Brønsted-sauren Zentren von entscheidender Bedeutung. Nach (Corma, Fornes et al. 1994; Hartmann, Pöpl et al. 1996) ist MCM-41 neutral bis leicht sauer und die Acidität des mesoporösen Materials kann durch gezielten Einbau von Aluminium in die Gitterstruktur erhöht

werden. Schwach- bis mittelsaure Zeolithe können dabei durch Ionenaustausch nach (Hagen 1996) hergestellt werden.

Für die Aluminierung existieren verschiedene Verfahren, u.a. die Post-Aluminierung (Mokaya und Jones 1997) und die Direkt-Aluminierung, die in dieser Arbeit genutzt wurde (Noreña-Franco, Hernandez-Perez et al. 2002; Alvarado Perea, Wolff et al. 2013). Als Aluminiumquelle wurde dabei NaAlO_2 eingesetzt, um unterschiedliche Si/Al-Verhältnisse von 150, 60, 16 und 5 gezielt einzustellen. Auch für die Inkorporation von Ni existieren verschiedene Verfahren (Lehmann, Wolff et al. 2011; Alvarado Perea, Wolff et al. 2013), wobei hier die TIE-Methode nach (Yonemitsu, Tanaka et al. 1997) genutzt wurde. Die hergestellten Ni- AlMCM-41 -Katalysatoren wurden mittels N_2 -Adsorption, XRD, Pyridin-DRIFTS, NMR, H_2 -TRP charakterisiert und in einem Laborfestbettreaktor im Hinblick auf Aktivität und Selektivität untersucht (Lehmann, Wolff et al. 2012; Alvarado Perea, Wolff et al. 2013). Mit steigendem Al-Gehalt sinkt die spezifische Oberfläche nur gering (ca. $1000\text{m}^2/\text{g}$) sowie die Reflexe im XRD, die charakteristisch für die hexagonale Struktur sind. Eine Ausnahme bildet das Si/Al-Verhältnis von 5. Hier scheint die Struktur des Katalysators zu kollabieren und die BET-Oberfläche erreicht nur noch ca. $500\text{m}^2/\text{g}$. Alle präparierten Katalysatoren zeigten schwache bis mittelstarke Lewis- und Brønsted-saure Zentren, wobei die Acidität wie beabsichtigt mit steigendem Al-Anteil steigt. Ohne Al (Si/Al= ∞) bzw. für das geringste Si/Al-Verhältnis von 5 wurde die geringste Acidität durch die Pyridin-DRIFTS beobachtet (Alvarado Perea, Wolff et al. 2013). Die im Festbettreaktor ermittelten Selektivitäten und der Umsatz an Ethen für die präparierten Si/Al-Verhältnisse von 150, 60, 16 bzw. 5 sind in Bild 3.3 dargestellt. Der Katalysator ohne Al (Si/Al= ∞) zeigt dabei in Bild 3.3a) kaum katalytische Aktivität. Korrespondierend ist nahezu kein Umsatz an Ethen zu verzeichnen. Mit steigendem Al-Gehalt, d.h. mit steigender Acidität nimmt der Umsatz deutlich zu und erreicht für Si/Al=60 bzw. 16 einen Ethenumsatz von ca. 70% bei 400°C . Das Si/Al-Verhältnis von 5 zeigt nur geringe Aktivität, was auf die geringe spezifische Oberfläche zurückzuführen ist.

Ein ähnlicher Trend kann bezüglich der Selektivität des gewünschten Produkts Propen beobachtet werden. Auch hier kann durch gezielte Aluminierung mit steigender Acidität die Selektivität von Propen auf Katalysatorebene gesteigert werden. Der Grund hierfür ist die Intensivierung der Isomerisierung r_2 , d.h. der gezielten Beeinflussung der Diastereoselektivität. Die Selektivität von 1-Buten und 2-Buten als Funktion der Temperatur in Bild 3.3c) und d) zeigt deutlich, wie mit abnehmendem Si/Al-Verhältnis, d.h. mit steigender Acidität, mehr 2-Buten durch eine gesteigerte Isomerisierungsgeschwindigkeit aus 1-Buten gebildet werden kann, welches in der folgenden Metathese zu Propen konvertiert wird (Alvarado Perea, Wolff et al. 2013).

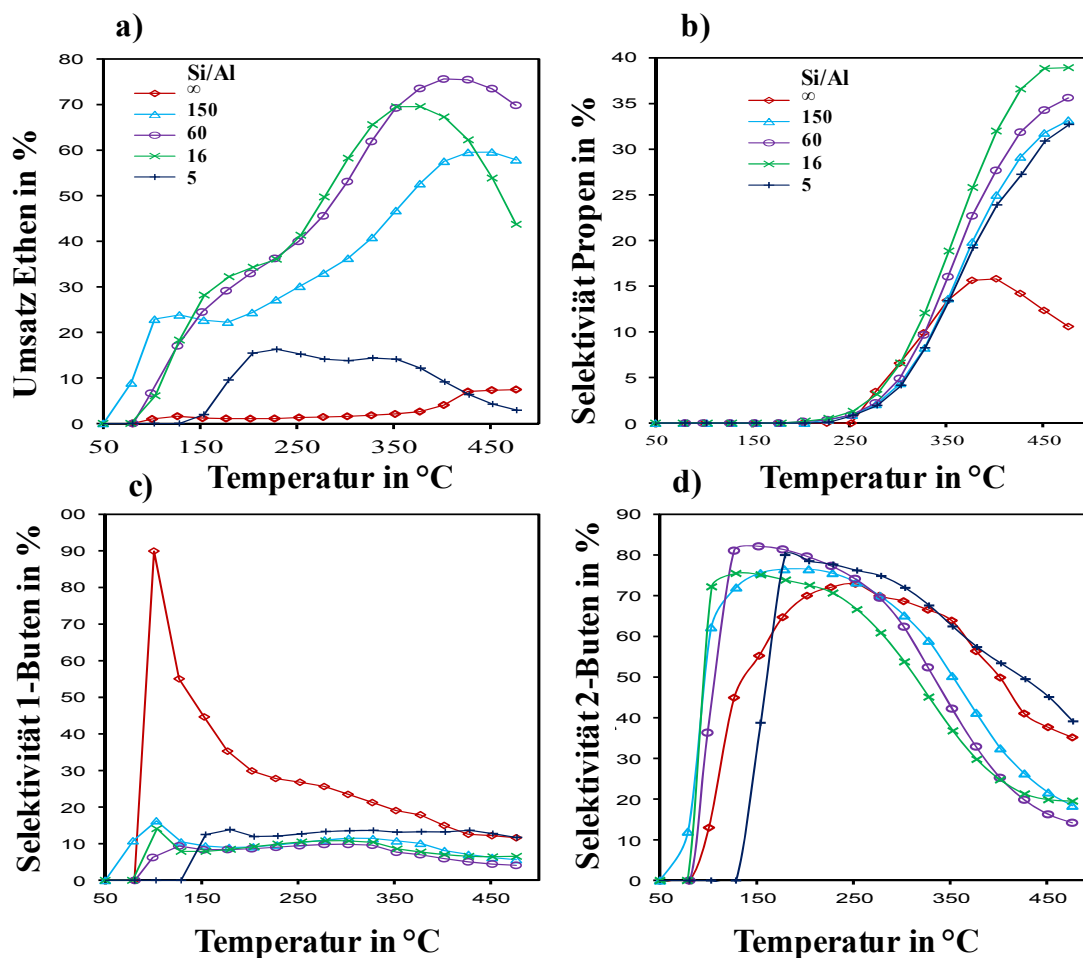


Bild 3.3: Variation des Si/Al-Verhältnisses: a) Umsatz Ethen, b) Selektivität Propen, c) Selektivität 1-Buten, d) Selektivität 2-Buten; Parameter: $x_{C_2H_4}^0=10\%$ in N_2 , $m_{Kat}=0.5g$, $GHSV=1,4 l/(h \cdot g_{Kat})$; (Alvarado Perea, Wolff et al. 2013)

3.1.2 Oxidative Dehydrierung von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen

Im Vergleich zur ETP soll im Folgenden die oxidative Dehydrierung von Ethan zu Ethen bzw. Propan zu Propen an dieser Stelle genauer auf **Katalysatorebene** betrachtet werden, da der hier zu identifizierende Katalysator mit optimierter Selektivität die Basis für die Steuerung der Selektivität auf der Reaktor- und Prozessebene in den aufbauenden Kapiteln bildet. Vor diesem Hintergrund soll kurz auf die Bedeutung von Ethen und Propen eingegangen und das Reaktionsnetzwerk vorgestellt werden. Im Anschluss wird ein Katalysator mit optimierter Selektivität identifiziert, charakterisiert und im Hinblick auf die Reaktionskinetik diskutiert.

Reaktionsnetzwerk der oxidativen Dehydrierung von Ethan und Propan

Zur Untersuchung der ODH von Alkanen mit dem Ziel der Selektivitätssteigerung der gewünschten, korrespondierenden Alkene auf Katalysator-, Reaktor- und Prozessebene bieten die Modellolefine Ethan und Propan gegenüber langkettigen Kohlenwasserstoffen für die experimentelle und modellbasierte Untersuchung signifikante Vorteile, da das Produktspektrum klein und gut definiert ist. Die in Bild 3.4 illustrierten

Reaktionsnetzwerke sind einerseits überschaubar, was die theoretische Betrachtung auf Reaktor- und Prozessebene signifikant vereinfacht (Klose, Joshi et al. 2004; Joshi 2007). Andererseits sind diese in ihrer Struktur auf simultan ablaufende Parallel- und Folgereaktionen und damit auf die in Kapitel 1 und 2 dieser Habilitationsschrift diskutierten Netzwerke übertragbar (Tota, Hamel et al. 2004; Grabowski 2006; Hamel, Wolff et al. 2011; Hamel, Wolff et al. 2011; Kiedorf, Minh et al. 2013). Das Reaktionsnetzwerk für die ODH von Ethan (Bild 3.4a) wurde in detaillierten kinetischen Analysen in (Hamel 2002; Klose, Wolff et al. 2003; Klose, Joshi et al. 2004; Joshi, Tota et al. 2006; Joshi 2007) ermittelt. Das Reaktionsnetzwerk der ODH von Propan in Bild 3.4b) ist an Untersuchungen von (Liebner 2003; Liebner, Wolf et al. 2003) an vergleichbaren Katalysatorsystemen angelehnt und konnte durch eigene Studien bestätigt werden (Seidel-Morgenstern 2010; Hamel, Wolff et al. 2011; Hamel, Wolff et al. 2011). In allen Reaktionen tritt Sauerstoff (Modellspezies B in Kapitel 1, Bild 1.8) als Reaktand auf. Bei der gewünschten Reaktion, r_1 , handelt sich um eine Selektivoxidation das Alkans zu Alken (Hodnett 2000). Die Parallelreaktion, r_2 , limitiert dabei die erreichbare Alkenselektivität auf ca. 85% (Tota, Hlushkou et al. 2007) und ist u.a. durch den Katalysatorträger Al_2O_3 selbst definiert. Zusätzlich reduzieren die unerwünschten Folgereaktionen, r_3 - r_5 , die Selektivität an gewünschtem Intermediärprodukt Ethen bzw. Propen. Zum gewünschten Intermediat Propen führt des Weiteren die endotherme thermische Dehydrierung $r_{1,b}$. Letztere ist durch Anwesenheit von Sauerstoff thermodynamisch gehemmt, d.h. ein signifikanter Einfluss liegt erst bei hoher Temperatur bzw. Sauerstoffmangel vor (Liebner 2003). Nach Bild 3.4 ist Reaktion r_4 durch einen reversiblen Mechanismus bestimmt. Die Reaktion r_1 ist nach (Winnacker, Küchler et al. 2005) hoch selektiv für Propen. So besitzt die ODH von Propan im Gegensatz zu Ethan durchaus Potential für eine wirtschaftliche Applikation.

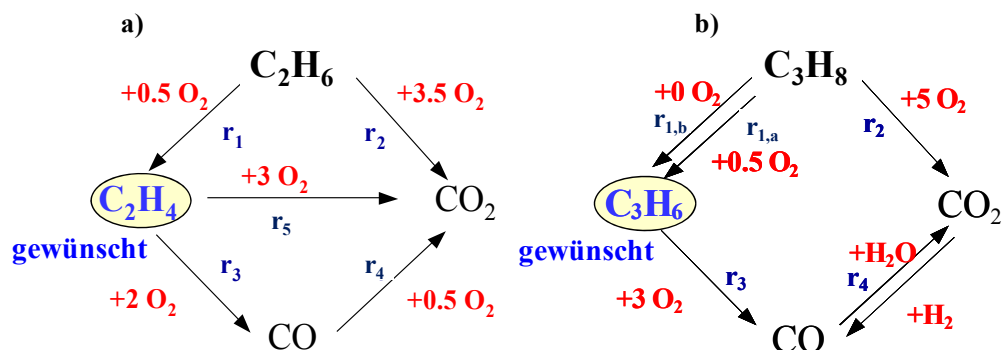


Bild 3.4: Reaktionsnetzwerk der oxidativen Dehydrierung von Ethan (a) nach (Klose, Joshi et al. 2004; Joshi 2007) und Propan (b) nach (Liebner 2003)

Ziel der Steuerung der Reaktionsgeschwindigkeiten in den Reaktionsnetzwerken ist es deshalb, möglichst viel Alkan umzusetzen, um das in den Grundlagen in Bild 1.1 geschilderte Trennproblem zu minimieren und die Selektivität auf Katalysatorebene zu maximieren, um wertlose Nebenprodukte wie CO/CO_2 zu reduzieren, um der in Bild 1.2 illustrierten "oberen rechten Ecke" im Selektivitäts-Umsatz-Diagramm näher zu kommen. Vor diesem Hintergrund ist die Identifikation eines Katalysators mit hoher Selektivität im nächsten Abschnitt essentiell.

Katalysatoridentifikation - Maximierung der Ethenselektivität

Die Auswahl eines Katalysators mit maximaler Selektivität bei hoher Aktivität soll exemplarisch am Modellsystem der ODH von Ethan zu Ethen erfolgen, wobei der als „geeignet“ identifizierte Kandidat auch für die ODH von Propan eingesetzt werden soll.

In Bild 3.5 sind der Ethanumsatz (a) die Ethen-Selektivität (b) bzw. -Ausbeute (c) über der Temperatur sowie ein Selektivitäts-Umsatz-Diagramm (d) für die Übergangsmetall-oxide V, Fe, Cr, und Mn mit vergleichbarem Dotierungsgrad sowie für den undotierten Träger γ -Al₂O₃ als Ergebnis von Aktivitätsmessungen im Festbettreaktor dargestellt (Klose, Joshi et al. 2004; Seidel-Morgenstern 2010). Demnach offenbaren die mit Cr, Mn und Fe dotierten Katalysatoren einen hohen Umsatz unter 600°C, während sich V erst oberhalb von 600°C durch den höchsten Umsatz auszeichnet. Demgegenüber ist die Selektivität aller Übergangsmetalloxide zum gewünschten Intermediat Ethen abgesehen von V mit kleiner 50% sehr gering. Lediglich V liefert im untersuchten Temperaturbereich mit 90% zwischen 450-550°C bzw. mit über 60% bei 600°C hohe Selektivitäten bezüglich des gewünschten Produkts Ethen im konventionellen Festbettreaktor. Folglich werden die höchste Ethenausbeute (Bild 3.5c) und hohe Ethenselektivitäten bei hohen Ethanumsätzen (Bild 3.5d) für das Übergangsmetalloxid Vanadium beobachtet, so dass V für weitere Betrachtungen zur Steigerung der Selektivität auf Reaktor- und Prozessebene als geeignetes System ausgewählt wird. Interessant in Bild 3.5 sind die beobachteten katalytischen Ergebnisse für den reinen Träger γ -Al₂O₃. Dieser katalysiert vor allem für Temperaturen größer 500°C die Totaloxidation, so dass eine hohe Selektivität für das thermodynamisch favorisierte Totaloxidationsprodukt CO₂ vorliegt. Für die Beeinflussung der Ethenselektivität auf Katalysatorebene sind somit Grenzen gesetzt, da bereits der reine Träger γ -Al₂O₃ die Parallelreaktion r_2 in den in Bild 3.4 illustrierten Reaktionsnetzwerken unterstützt und folglich die integrale Selektivität zu Ethen reduziert. Da in der Parallelreaktion r_2 stöchiometrisch mehr Sauerstoff als in der gewünschten Reaktion der Ethenbildung r_1 benötigt wird, ist jedoch durch Absenkung der lokalen Sauerstoffkonzentration durch eine geeignete Reaktionsführung auf Reaktor- bzw. Prozessebene eine Steigerung der Selektivität an Ethen gegeben, die in den Folgekapiteln diskutiert werden soll. Mit der Auswahl von Vanadium als aktives Übergangsmetall für die Betrachtung der ODH von Ethan und Propen stellt der Dotierungsgrad an V selbst einen weiteren Freiheitsgrad dar. Reines Vanadumpentoxid ist unzureichend aktiv für die ODH von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen und durch eine geringe mechanische Belastbarkeit im Hinblick auf die Formgebung von Pellets oder Monolithen charakterisiert (Oppermann und Brückner 1983; Seidel-Morgenstern 2010). Für geringe und mittlere Beladungen kommt es zur Ausbildung von 2D-Vanadat-Monolayern, die sich durch eine hohe Dispersion an V bzw. eine hohe katalytische Aktivität auszeichnen, während eine sehr hohe Dotierung mit V (größer 6) Agglomerate mit 3D V₂O₅-Kristallen katalytisch geringerer Aktivität ausbildet (Klose, Wolff et al. 2007; Klose 2008; Seidel-Morgenstern 2010).

Beeinflussung der Selektivität am Beispiel heterogen katalysierter Reaktionen

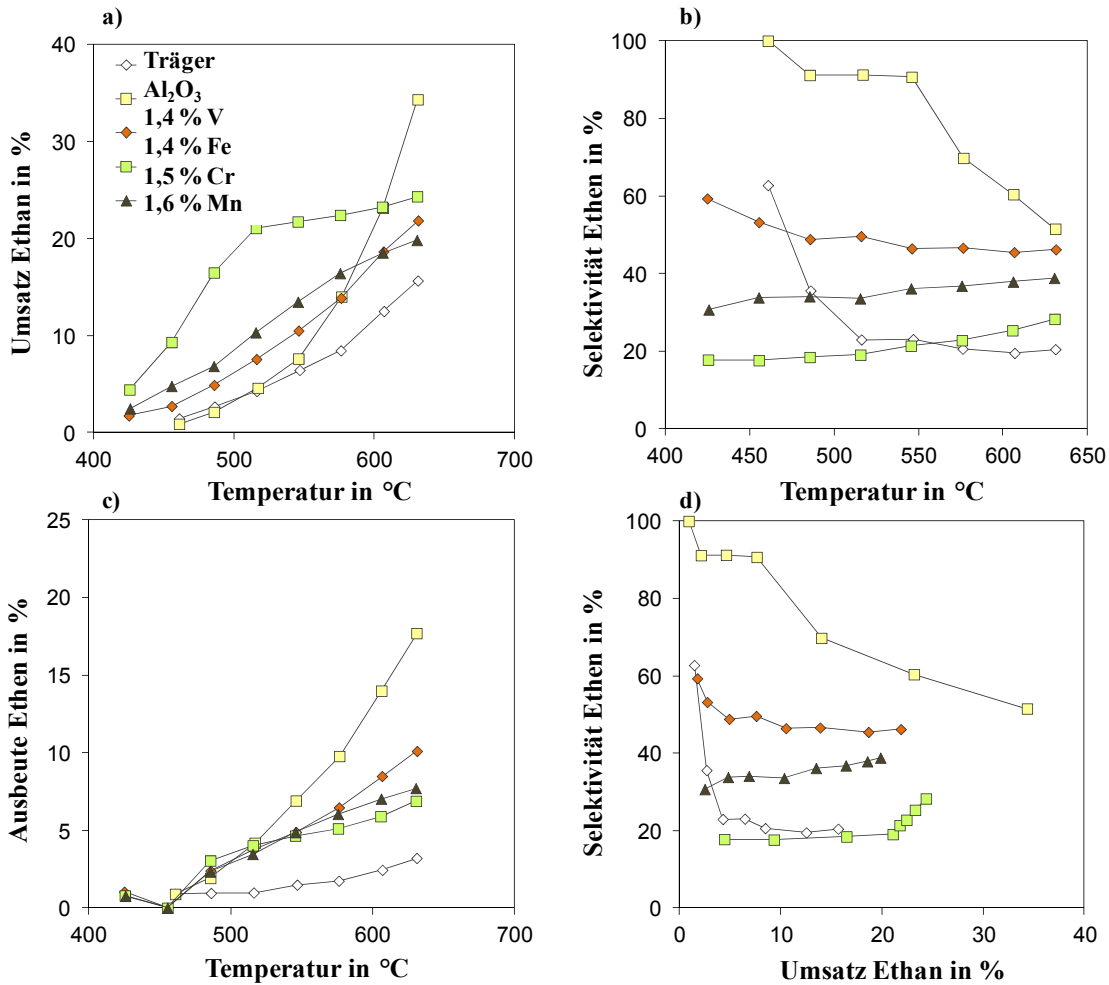


Bild 3.5: Variation des aktiven Metalloxids: a) Umsatz Ethan, b) Selektivität Ethan, c) Ausbeute Ethan, d) Selektivität Ethan vs. Umsatz Ethan; Parameter: $x_{C_2H_6}^0=0,7\%$, $x_{O_2}^0=0,35\%$, Rest N_2 , $W/F=75\text{kg}/\text{m}^3$

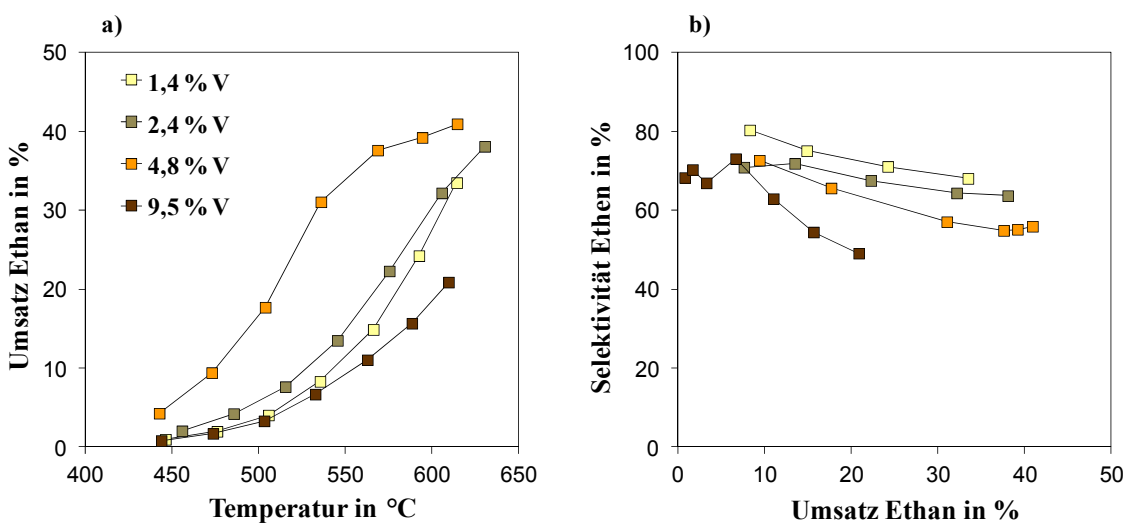


Bild 3.6: Variation des Vanadiumgehalts: a) Umsatz Ethan, b) Selektivität Ethan vs. Umsatz Ethan; Parameter: $x_{C_2H_6}^0=0,7\%$, $x_{O_2}^0=0,35\%$, Rest N_2 , $W/F=75\text{kg}/\text{m}^3$

Diese Aussagen können durch die in Bild 3.6 illustrierten experimentellen Untersuchungen zum Einfluss des Vanadiumgehalts bestätigt werden. Demnach steigt mit dem Vanadiumgehalt der Ethanumsatz in Bild 3.6a) zunächst von 1,4% zu 4,8% an, während er bei 9,5% V bereits unterhalb des Referenzkatalysators von 1,4% liegt. Offensichtlich kommt es bei 9,5% V zur Ausbildung von inaktiven V_2O_5 -Kristallen, die die Porenzugänglichkeit beeinflussen und nach (Klose 2008; Seidel-Morgenstern 2010) die aktive Oberfläche von $160\text{m}^2/\text{g}$ auf $13\text{m}^2/\text{g}$ reduzieren. Korrespondierend zur Umsatzerhöhung mit steigender V-Dotierung sinkt die Selektivität an Ethen. Vor diesem Hintergrund sind in Bild 3.6b) geringere Selektivitäten an Ethen als Funktion des Ethanumsatzes für die Dotierungsgrade 2,4-9,5% V im Vergleich zum Referenzkatalysator mit 1,4% V zu verzeichnen.

Fazit:

Es kann festgestellt werden, dass sich Vanadium für die ODH von kurzkettigen Alkanen zu den korrespondierende Alkenen durch eine hohe Selektivität bei **ausreichendem Umsatz an Alkan** auszeichnet. Eine geringe **Dotierung mit Vanadium von 1,4% V** führt zu einem hohen Dispersionsgrad und damit zu einer signifikanten katalytischen Aktivität. Die **höchste Selektivität an Zwischenprodukt Ethen** wird bei geringen lokalen Sauerstoffkonzentrationen beobachtet, da unter diesen Bedingungen Folgereaktionen und die parallel ablaufende Totaloxidation am Träger $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ reduziert werden kann. Vor diesem Hintergrund erscheint eine verteilte Reaktandendosierung vielversprechend und soll in Kap. 3.2 bzw. 3.3 auf Reaktor- und Prozessebene untersucht werden.

Charakterisierung des Modellkatalysators und Kinetik der oxidativen Dehydrierung von Ethan und Propan

Der spezifizierte Modellkatalysator mit 1,4%V auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurde hinsichtlich der Morphologie und der Reaktionskinetik der heterogen katalysierten ODH von Ethan und Propan untersucht (Klose, Wolff et al. 2003; Klose, Joshi et al. 2004; Joshi, Tota et al. 2006; Joshi 2007; Seidel-Morgenstern 2010; Hamel, Wolff et al. 2011). Die Präparation des Katalysators erfolgte durch Imprägnierung des Trägers ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kugeln, mittlerer Partikeldurchmesser 1,0 mm, Sasol[®]) mit einem Vanadylacetylacetonat-Precursor (Klose 2007). Nach mehreren Imprägnierungen wurde der Katalysator mit 1,43 Massen-% Vanadium hergestellt (AAS-Analyse, Varian SpectrAA 250 plus). Die spezifische Oberfläche nach BET des calcinierten Katalysators wurde mit $158\text{m}^2/\text{g}$ und der mittlere Porendurchmesser mit 10 nm bestimmt (Quantachrome Nova2200e). Der frische Katalysator zeichnete sich durch eine Gelbfärbung aus. Diese zeigt, dass Vanadium hauptsächlich in der Oxidationsstufe (V) vorliegt. Nach den Messkampagnen hatte die Färbung zu einem hellen blaugrün gewechselt, ein signifikantes Indiz dafür, dass sich der Oxidationszustand von V(V) zu V(IV) verschoben hat (Oppermann und Brückner 1983; Klose, Wolff et al. 2004; Suchorski, Rihko-Struckmann et al. 2005). Dieser Oxidationszustand des Vanadiums ist besonders für selektive Dehydrierungen, d.h. für die hier untersuchten Stoffsysteme, geeignet (Zanthoff, Buchholz et al. 1999; Klose, Wolff et al. 2007).

Der Identifikation der Reaktionskinetik der oxidativen Dehydrierung von Ethan und Propan ging analog zur Hydroformylierung von Olefinen in Kapitel 2 der Habilitationsschrift eine Analyse des Reaktionsnetzwerks voraus, deren Ergebnis das in Bild 3.4a) illustrierte Netzwerk für die ODH von Ethan (Klose, Joshi et al. 2004; Seidel-Morgenstern 2010) bzw. die Bestätigung des von (Liebner 2003) postulierten Netzwerks für die ODH von Propan war (Hamel, Wolff et al. 2011). Weiterhin wurden, basierend auf den in Kap. 2 exemplarisch vorgestellten Sensitivitätsanalysen und der Netzwerkzerlegung am Beispiel der Hydroformylierung, eine Versuchsplanung und Parameteridentifikation vorgenommen.

Als Ergebnis für die ODH von Ethan kann konstatiert werden: Bei der gewünschten Reaktion r_1 in Bild 3.4 handelt sich um eine Selektivoxidation zu Ethen nach dem Marsvan-Krevelen-Mechanismus (Hodnett 2000). Alle anderen Reaktionen laufen nach einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ab (Santen and Niemantsverdriet 1997; Levenspiel 1999). Die Parallelreaktion r_2 limitiert die erreichbare Ethenselektivität auf ca. 85% und begrenzt damit die Selektivität auf Katalysatorebene (Tota, Hlushkou et al. 2007). Zusätzlich mindern die unerwünschten Folgereaktionen r_3 - r_5 die Selektivität an gewünschtem Intermediärprodukt Ethen. Die kinetischen Gleichungen, das postulierte kinetische Modell bzw. die spezifizierten Parameter sind nach (Klose, Joshi et al. 2004; Joshi 2007; Seidel-Morgenstern 2010) gut geeignet, einen großen Datensatz mathematisch zu beschreiben. Analog wurde für die Quantifizierung der Kinetik der ODH von Propan vorgegangen (Hamel, Wolff et al. 2011). Die mathematische Beschreibung der in Bild 3.4b) postulierten Reaktionsgeschwindigkeiten erfolgt in Anlehnung an (Liebner 2003), mit Ausnahme der Wassergasshiftreaktion (r_4), anhand entsprechender Eley-Rideal-Ansätze. Im Gegensatz zu den von (Liebner 2003) publizierten Ansätzen wird in dieser Arbeit für die Folgereaktion r_3 ebenfalls ein Eley-Rideal-Ansatz verwendet, da eine deutliche Abhängigkeit dieser Reaktion vom Sauerstoffpartialdruck experimentell nachgewiesen bzw. auch durch (Grabowski 2004; Grabowski und Sloczynski 2005; Kolkowski, Keil et al. 2005) bestätigt wurde. Die bestimmten kinetischen Parameter sind in (Hamel, Wolff et al. 2011) zusammengefasst und können den Umsatz an Propan als auch die Selektivität des gewünschten Intermediärprodukts Propen gut im untersuchten Temperatur- und Konzentrationsbereich beschreiben.

Stofftransporteinfluss bei der ODH auf die Selektivität

Stofftransportvorgänge in der Grenzschicht und im Katalysatorpartikel überlagern oft die eigentliche chemische Reaktion (Mikrokinetik), wodurch es zu einer inadäquaten mathematischen Beschreibung bzw. einer signifikanten Beeinflussung der Selektivität der Intermediate Ethen und Propen kommen kann, wie ausführlich im Grundlagenkapitel 1.7 anhand von Fallstudien gezeigt werden konnte. Danach kann unter dem Einfluss einer Stofftransportlimitierung das gewünschte Zwischenprodukt Ethen/Propen das Porensystem des Katalysators nicht schnell genug verlassen, so dass Folgeoxidationen die Alkenkonzentration und damit die Selektivität reduziert.

Für die ODH von Ethan liegt für den verwendeten Primärpartikeldurchmesser von 1,0 mm des Katalysators bzw. den untersuchten Konzentrations- und Temperaturbereich nach (Joshi 2007) keine Stofftransportlimitierung durch Poren- oder Filmdiffusion vor.

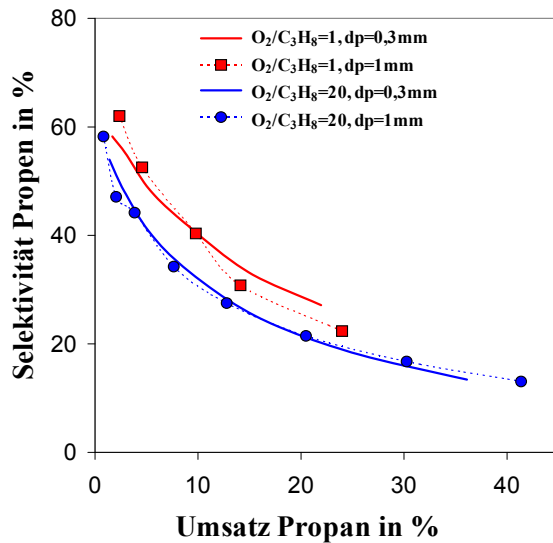


Bild 3.7: Stofftransporteinfluss auf die ODH von Propan; Parameter: $x_{C_3H_8}^0 = 1,0\%$, $x_{O_2}^0 = 0,5-8\%$, $W/F=200\text{kg}/\text{m}^3$

Vor dem Hintergrund, dass mit steigender Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit exponentiell ansteigt, kann der Stofftransport zu den aktiven Zentren durch die zuvor genannten Transportmechanismen bereits limitiert sein und damit die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses deutlich beeinträchtigen (Baerns, Behr et al. 2006), so dass Messungen mit dem bisher untersuchten und quantifizierten Katalysator mit 1mm Partikeldurchmesser und zusätzlich mit 300µm Pulver des gleichen Katalysators für die ODH von Propan durchgeführt wurden. Die in Bild 3.7 dargestellten kinetischen Messungen geben jedoch keinen Hinweis auf eine interne Stofftransportlimitierung.

Dies entspricht auch den Erkenntnissen von (Joshi 2007) für die ODH von Ethan bei 1mm Partikeldurchmesser. Somit kann für den quantifizierten Modellkatalysator mit 1,4% V und 1mm Partikeldurchmesser der Einfluss von Stofftransportlimitierung auf die Selektivität der Intermediate Ethen und Propen auf Katalysatorebene ausgeschlossen werden.

3.2 Reaktorebene - Beeinflussung der Selektivität durch Dosierung

In diesem Kapitel sollen die in Kapitel 1 der Habilitationsschrift gelegten Grundlagen zur Beeinflussung der Selektivität auf Reaktorebene durch gezielte Einstellung lokaler Konzentrations- und Temperaturprofile unter Verwendung von Membranen am Beispiel der ODH von kurzkettigen Alkenen und der Herstellung von Synthesegas konkretisiert werden. Zunächst wird eine kurze Einführung in die Thematik Membranen und Membranreaktoren gegeben, um anschließend konkret das Potential einer ein- und mehrstufigen Reaktandendosierung mittels Membranen unter Berücksichtigung des Aspekts der Kompatibilität von Membran und Reaktion zu erörtern.

3.2.1 Konzept der verteilten Reaktandendosierung - Membranreaktoren

Konzept des Membranreaktors und Membranmaterialien

Membranreaktoren gehören zur Klasse der reaktiven Trennverfahren, die chemische Reaktion und membranbasierte Stofftrennung in einem technischen Apparat vereint (Sanchez Marcano und Tsotsis 2003). Damit werden sie den multifunktionalen Reaktoren zugeordnet (Agar und Ruppel 1988), da zur eigentlichen Reaktion eine weitere Grundoperation in einem Reaktionsraum integriert wird (Hoffmann and Sundmacher 1997; Agar 1999). Die Kopplung von Membran und Reaktor erlaubt eine multiple Anzahl von Konfigurationen entsprechend der Funktion der Membran. Diese können in Extraktoren zur selektiven Produktentfernung, in Kontaktoren zur kontrollierten Kontaktierung der Edukte und in Distributoren zur verteilten Reaktandendosierung differenziert werden (Dalmon 1997; Dittmeyer and Caro 2008; Seidel-Morgenstern 2010). Diese Klassifikation ist etabliert und wird auch in einschlägigen Übersichtsartikeln von (Coronas und Santamaría 1999; Sirkar, Shanbhag et al. 1999; Dittmeyer 2001; Dittmeyer, Höllein et al. 2001; Julbe, Farrusseng et al. 2001; Dixon 2003; Caro 2006) verwendet.

Bezugnehmend auf die in Kapitel 1.1 dargelegten grundlegenden Problemstellungen in der Chemischen Verfahrenstechnik und das dabei quantifizierte Umsatzproblem in gleichgewichtslimitierten Reaktionen verfolgt das Konzept des Extraktors das Ziel, unter thermodynamisch limitierten Bedingungen mindestens ein Produkt während der Reaktion aus dem Reaktionsraum selektiv auszuschleusen. Somit kann die Gleichgewichtslage verschoben und der Umsatz deutlich erhöht werden (Michaels 1968; Gryaznov, Smirnov et al. 1970; Caro 2006; Seidel-Morgenstern 2010). Folglich können Umsätze oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts beobachtet werden, wie bereits für die Dehydrierung am Beispiel Ethan (Champagnie, T. T. Tsotsis et al. 1990; Wang, Murata et al. 2003) und Propan (Weyten, Luyten et al. 2000; Schäfer, Noack et al. 2001; Hou and Hughes 2002; Schäfer, Noack et al. 2003) bestätigt wurde. Der bei der Dehydrierung gebildete Wasserstoff kann zum Beispiel durch dichte Membranen, u.a. klassische Pd- bzw. Pd-Ag-Membranen (Gryaznov, Smirnov et al. 1970), poröse Membranen (Champagnie, T. T. Tsotsis et al. 1990; Kapteijn, Bakker et al. 1995; Itoh, Tamura et al. 2003) und Palladium-Kompositmembranen (Itoh, Tamura et al. 2003; Kleinert, Grubert et al. 2004; Kleinert, Grubert et al. 2005) selektiv abgetrennt werden.

Daneben eröffnet der Extraktor auch die Möglichkeit durch Folgereaktionen limitierte gewünschte Zwischenprodukte mittels selektiver Membran abzuziehen und damit die Folgereaktion im Reaktionsraum zu minimieren (Saracco, Neomagus et al. 1999). Bild 3.8a) illustriert das Prinzip des Extraktors für die in Bild 1.8 im Grundlagenkapitel spezifizierte Modellfolgereaktion mit dem gewünschten Intermediat C.

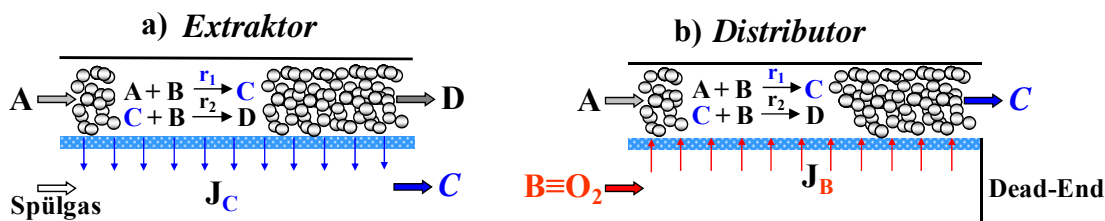


Bild 3.8: Prinzip des Extraktors (a) und Distributors (b) zur Beeinflussung der Selektivität des gewünschten Zwischenprodukts C in einer Folgereaktion nach Bild 1.8

Gegenüber der Abtrennung des in der Dehydrierung gebildeten H_2 mittels Pd-Membran gestaltet sich die Trennung des in Bild 3.8 dargestellten Intermediats C erheblich komplexer, wenn C das bei der ODH, von Ethan/Propan gebildete Intermediat Ethen/Propen repräsentiert, da Alkane und Alkene ähnliche Eigenschaften im Hinblick auf eine Membrantrennung aufweisen. Eine selektive Membran, die das Prinzip des Extraktors voraussetzt, ist gegenwärtig für die benötigten Prozesstemperaturen nicht auf dem Markt verfügbar. Demgegenüber benötigt der in Bild 3.8b) illustrierte Distributor keine selektive Membran. Die Anforderungen an das Membranmaterial sind somit wesentlich geringer. Der Distributor ermöglicht eine getrennte Reaktanzufuhr (hier A und B), wobei bei B in den Reaktionsraum verteilt dosiert werden soll. Durch die verteilte Dosierung wird die lokale Konzentration der Komponente B abgesenkt und die Folgereaktion des gewünschten Intermediats C zum unerwünschten Folgeprodukt D minimiert (Dixon 2003; Hamel, Thomas et al. 2003; Thomas 2003; Diakov und Varma 2004; Kürten, van Sint Annaland et al. 2004; Thomas, Pushpavanam et al. 2004; Tota, Hamel et al. 2004; Thomas, Seidel-Morgenstern et al. 2005; Seidel-Morgenstern 2010; Hamel, Wolff et al. 2011; Hamel, Wolff et al. 2011). Eine Beeinflussung der lokalen Reaktionsgeschwindigkeiten entlang der Reaktionskoordinate, wie in Kapitel 1.3 (Bild 1.5) in den Grundlagen diskutiert, kann durch den Distributor in Bild 3.8 als Funktion der Reaktorlänge realisiert werden.

In den folgenden Kapiteln soll sowohl der Einsatz von Distributoren zur kontrollierten Sauerstoffzufuhr mittels poröser Al_2O_3 -Membranen (zur Beeinflussung der Selektivität auf Reaktorebene am Beispiel der ODH kurzkettiger Alkane) als auch dichter Perowskitmembranen diskutiert werden. Dabei ist die Modellspezies B äquivalent zu O_2 sehen. Insbesondere die Perowskite benötigen, um einen hinreichenden Sauerstoffstrom zu gewährleisten, hohe Betriebstemperaturen, wodurch nur wenige Reaktionen zur Kopplung in Frage kommen (Julbe, Farrusseng et al. 2001; Caro, Grubert et al. 2004; Caro, Caspary et al. 2007). In dieser Arbeit soll kurz auf die Kopplung von Perowskitmembranen mit der partiellen Oxidation von Methan (POX) bei simultaner Dampfreformierung eingegangen werden.

Das Problem der Kompatibilität von Membran und Reaktion ist dabei von substantieller Bedeutung und soll im Folgenden explizit diskutiert werden. Als Membranmaterialien kommen grundsätzlich Polymere (Scott 1997; Ohlrogge und Ebert 2006; Seebach und Seidel-Morgenstern 2007), Gläser (Yang, Cermáková et al. 2005; Schlünder, Yang et al. 2006), Metalle (Alfonso, Menéndez et al. 2000; Marin, Hamel et al. 2010) und Keramiken (Weyd, Richter et al. 2006; Dittmeyer und Caro 2008; Weyd, Richter et al. 2008) sowie Ionische Flüssigkeiten (Herzig, Schreiner et al. 2007; Krull, Medved et al. 2007) in Betracht bzw. wurden in eigenen Arbeiten untersucht. Die Form bzw. Anordnung der Membran selbst hat signifikanten Einfluss auf das spezifische Verhältnis von Membranoberfläche zu Reaktorvolumen (Dixon 2003). Nach (van de Graaf, Zwiap et al. 1999) bzw. (Seidel-Morgenstern 2005; Seidel-Morgenstern 2010) sollte dieses zwischen 10 und 100 m⁻¹ liegen, um den Einsatz zylindrischer Membranen mit 0,04 bis 0,4 m Innendurchmesser zu realisieren, eine für industrielle Anwendungen sinnvolle Größenordnung.

3.2.2 Kompatibilität von Reaktion und transmembranem Stofftransport

Dichte Membranen - Hohlfasern vom Perowskittyp

Dichte keramische Membranen basieren auf Feststoffelektrolyten, d.h. kristallinen Materialien, die durch eine ausgeprägte Ionenleitung charakterisiert sind (Dittmeyer 2001). An dieser Stelle sollen gemischt leitende oxidische Keramiken vom Perowskittyp, die sowohl Sauerstoffionen- als auch Elektronenleitung ermöglichen (Caro 2006), betrachtet werden. Der Transport von Sauerstoffanionen und Elektronen durch Perowskite ist sowohl durch empirische als auch physikalisch fundierte Ansätze in (Gellings und Bouwmeester 1996; Gellings und Bouwmeester 2000) publiziert. Thermodynamische Konsistenz ist dabei der Ansatz nach Wagner (Kröger und Vink 1956). Für perowskitische Strukturen kann vereinfachend davon ausgegangen werden, dass die Leitfähigkeit der Elektronen im Kristallgitter überwiegt. Somit kann der Sauerstofffluss in Perowskiten, unter der Annahme, dass ein simultaner Transport von Elektronen und Sauerstoffanionen vorliegt und die Oberflächenkinetik nicht limitierend ist, vereinfacht nach Gl. 3.1 basierend auf der Wagnertheorie berechnet und entsprechende Stofftransportparameter quantifiziert werden (Bouwmeester 2003; Hamel, Seidel-Morgenstern et al. 2006).

$$J_{O_2} = \frac{D_{\text{eff}}}{4 \cdot n \cdot L_{\text{Mem}}} \cdot (p_{O_2}^{\text{ts } n} - p_{O_2}^{\text{ss } n}) \quad (3.1) \quad \text{mit} \quad D_{\text{eff}} = D_{\infty} \cdot e^{-\frac{E_A}{R_{\text{uni}} \cdot T}} \quad (3.2)$$

Die Temperaturabhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten (Gl. 3.2) des Sauerstoffs D_{eff} kann analog zum Arrhenius-Ansatz (vgl. Gl. 1.11) mathematisch beschrieben werden. L_{Mem} stellt die Membrandicke dar. Bei Kenntnis der Membrangeometrie und der Stofftransportparameter kann mit den Gl. 3.1-3.2 eine Berechnung des Sauerstoffprofils in einer gemischtleitenden Membran erfolgen.

Perowskitmembranen vom Typ $\text{BaFe}_x\text{Co}_y\text{Zr}_z\text{O}_{3-\delta}$ wurden im Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik in Stuttgart hergestellt (Schiestel, Kilgus et al. 2005) und hinsichtlich des Stofftransports charakterisiert. Die Hohlfasern zeichnen sich

durch einen Außendurchmesser von 0,9 mm, eine Wandstärke von 160 μm und eine Gesamtlänge von 300 mm aus (Schiestel, Kilgus et al. 2005). Die Identifikation und Validierung entsprechender Stofftransportparameter basierte auf Permeationsmessungen, im Rahmen der Leibniz-Universität Hannover im BMBF-Projekt NMT03C0343K. Diese sind u.a. in (Hamel, Seidel-Morgenstern et al. 2006) zusammengefasst.

In Bild 3.9 sind die im Experiment beobachteten Sauerstoffflüsse J_{O_2} und die Sauerstoffkonzentrationen der angereicherten Luft c_{O_2} im Permeationsexperiment der Simulation als Funktion der Gesamtdruckdifferenz und der Temperatur gegenüber gestellt. Nach Bild 3.9a) nimmt mit steigender Druckdifferenz und damit höherer Triebkraft der Sauerstofffluss J_{O_2} und die Anreicherung an O_2 zu. Das in (Hamel, Seidel-Morgenstern et al. 2006) entwickelte stationäre, isotherme 1D-Modell unter Vernachlässigung axialer und radialer Dispersion und die verifizierten membran-spezifischen Stofftransportparameter können die experimentell ermittelten Daten über den gesamten untersuchten Differenzdruckbereich sehr gut mathematisch beschreiben. Die Sauerstoffkonzentration der angereicherten Luft nimmt von ca. 30% auf 55% im Differenzdruckbereich zu. Ein ähnliches Verhalten ist in Bild 3.9b) zu erkennen. Auch bei Variation der Temperatur ist eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment gegeben. Dabei wird deutlich, dass ein hinreichender Stofftransport an O_2 erst oberhalb von 850°C einsetzt. Folglich ist die Anzahl von Reaktionen, die bei 850°C kompatibel sind, überschaubar. Vor diesem Hintergrund soll die Kompatibilität der charakterisierten Perowskitmembran mit der POX von Methan in Kombination mit simultaner Dampfreformierung in einer Simulationsstudie überprüft werden.

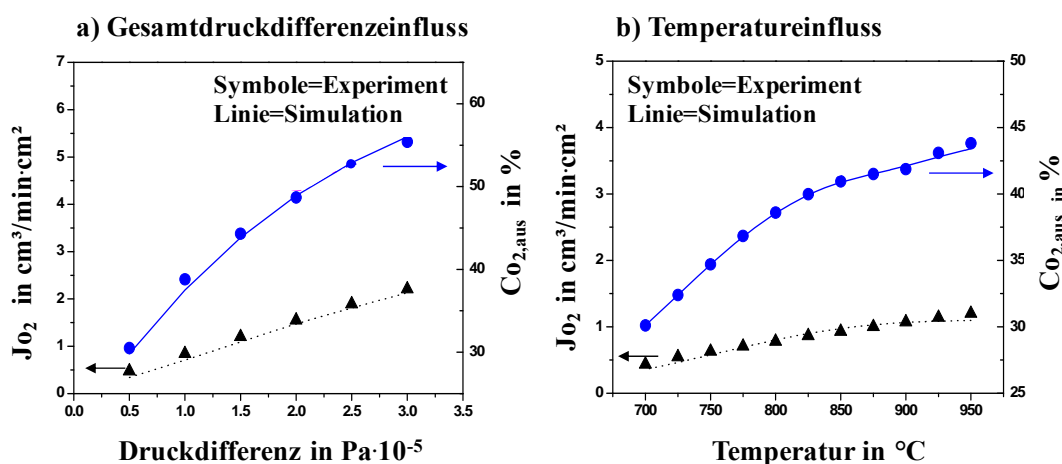


Bild 3.9: Stofftransport in Perowskitmembranen: a) Einfluss der Gesamtdruckdifferenz (T=950°C) und b) der Temperatur (Differenzdruck=1,5·10⁵ Pa) Parameter: Feedseite:

$$\dot{V}_{\text{Luft}}^{\text{ts},\text{in}} = 100\text{ml/min, Permeatseite: } \dot{V}_{\text{Luft}}^{\text{ss},\text{in}} = 10\text{ml/min (Hamel 2006)}$$

Das Reaktionsnetzwerk der POX mit simultanem Steamreforming von Methan ist in Bild 3.10a) dargestellt. Es entspricht formal wieder dem Netzwerk einer Parallel- und Folgereaktion (vgl. Bild 1.3 und 3.4). In diesem Fall stellt Kohlenmonoxid neben Wasserstoff das gewünschte Produkt dar, das durch die exotherme partielle Oxidation r_1 bzw. Verbrennung r_2 bzw. die endotherme Dampfreformierung r_5 und r_7 an klassischen Nickel-Katalysatoren gebildet wird. Daneben ist die unerwünschte parallele

Totaloxidation r_3 von Methan zu CO_2 sowie die Wassergasshiftreaktion r_4 des gewünschten CO zu CO_2 nach Bild 3.10a) möglich. Die von (Trimm and Lam 1980; Smet, de Croon et al. 1999) abgeleitete Reaktionskinetik der Totaloxidation r_3 sowie die Reaktionskinetik hinsichtlich des Steamreformings r_5 und r_6 , der Wassergasshiftreaktion r_4 (Xu und Froment 1989) und der Trockenreformierung r_7 (Ashcroft, Cheetham et al. 1990; Ashcroft, Cheetham et al. 1991) konnten nach einer experimentell basierten Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten für den gewählten Nickelkatalysator das Reaktionsnetzwerk beschreiben (Caro, Caspary et al. 2007; Caro, Caspary et al. 2007; Hamel 2008). Auf der Basis dieser Reaktionskinetik und der in Bild 3.10b) illustrierten Dosierstrategie soll im Folgenden die Kompatibilität von Membran und Reaktion sowie das Potential von Membranreaktoren bei der Synthesegasherstellung anhand einer Simulationsstudie bewertet werden. Nach Bild 3.10b) wird im Membranreaktor in Distributor-Konfiguration Methan und Wasserdampf direkt dem auf der shell-side befindlichen Ni-Katalysator zugeführt. Demgegenüber wird Sauerstoff kontrolliert verteilt entlang des Reaktionsweges mittels O_2 -selektiver Perowskitmembran dosiert.

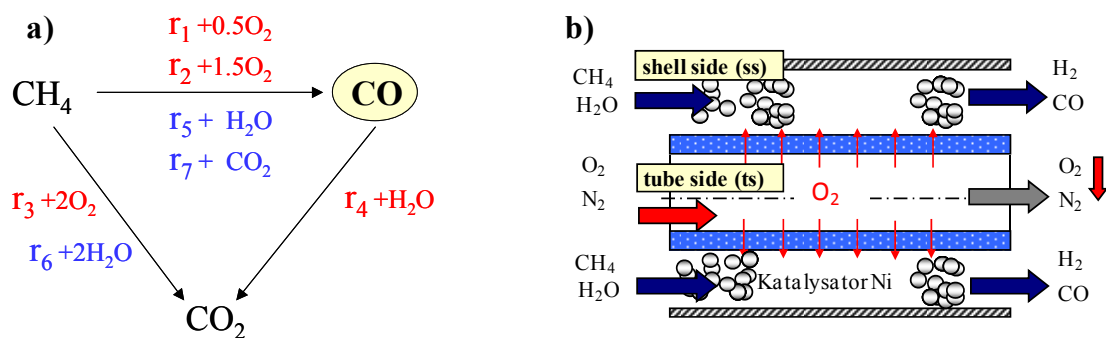


Bild 3.10: a) Reaktionsnetzwerk der POX von Methan mit simultanem Steamreforming, b) Schematische Darstellung eines Distributors mit O_2 -selektiver Perowskitmembran

In Bild 3.11 sind der Umsatz an Methan (a), die Selektivität an gewünschtem CO (b) sowie die CO -Ausbeute als Funktion der Temperatur und des Volumenstroms bzw. der Verweilzeit auf der Synthesegasseite (shell-side), in der der Katalysator lokalisiert ist, dargestellt. Im Membranreaktor mit Perowskithohlfaser hängt nach Gl. 3.1-3.2 die zugeführte Menge an Sauerstoff konkret von der O_2 -Partialdruckdifferenz und der Temperatur und damit vom transmembranen Stofftransport der Perowskitfaser ab. Um das Potential des Distributors objektiv mit dem des Co-Feed-Mode zu vergleichen, wurde die unter Reaktionsbedingungen durch die Membran im Membranreaktor transportierte integrale Molmenge an Sauerstoff ermittelt und dem Fall des Co-Feed-Mode am Eintritt zugeführt. Damit ist die Sauerstoffmenge für die Reaktion in beiden Reaktorkonzepten identisch. Der Methanumsatz in Bild 3.11a) nimmt mit steigender Temperatur aufgrund der Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit für beide Dosierkonzepte zu. Hinsichtlich des Membranreaktors ist zusätzlich zu berücksichtigen, dass sich der Stofftransport der Sauerstoffionen im Gitter des Perowskiten ebenfalls exponentiell mit der Temperatur erhöht. Über den betrachteten Verweilzeit- und Temperaturbereichen offenbart der Membranreaktor deutlich höhere Umsätze, die auf die höhere mittlere Verweilzeit in Membranreaktoren zurückzuführen sind (Tonkovich, Zilka et al. 1996; Klose, Wolff et al. 2002; Tota, Hamel et al. 2004). Eine Erhöhung des

Volumenstroms auf der Reaktionsseite führt aufgrund der korrespondierenden geringeren Verweilzeit zu einer Umsatzabnahme für beide betrachteten Dosierkonzepte. Die Selektivität des gewünschten Intermediats Kohlenmonoxid ist zusätzlich in Bild 3.11b) illustriert. Für niedrige Temperaturen (600-750 °C) ist offensichtlich die Selektivität an CO in beiden Reaktoren nahezu identisch. In diesem Temperaturbereich ist die Aktivität des transmembranen Stofftransports im Membranreaktor mit Perowskit-hohlfaser sehr gering. Folglich wird in beiden Reaktoren aufgrund des oben beschriebenen Vergleichskriteriums sehr wenig Sauerstoff der Reaktionszone zugeführt und die CO-Bildung resultiert hauptsächlich aus der Dampf- bzw. Trockenreformierung r_5/r_7 . Wird hingegen die Temperatur und damit die Konzentration an Sauerstoff im System erhöht, ist im Co-Feed-Mode ein deutlicher Abfall der CO-Selektivität mit steigender Temperatur aufgrund der intensivierten Totaloxidation r_3 zu CO_2 zu erkennen.

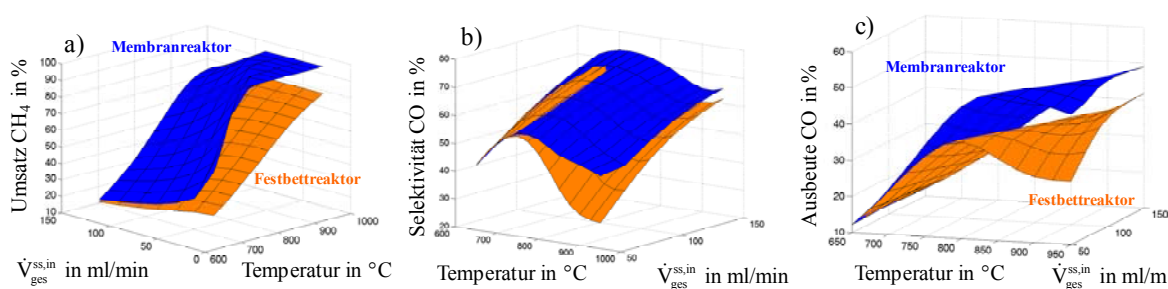


Bild 3.11: Vergleich von verteilter Dosierung im Membranreaktor mit Perowskithohlfaser und Co-Feed-Mode (Festbettreaktor); Parameter: Luftseite: $\dot{V}_{\text{ts}}^0 = 150 \text{ ml/min}$; Syngasseite: $\dot{V}_{\text{ss}}^0 = 10\text{-}150 \text{ ml/min}$, $x_{\text{CH}_4}^0 = 40\%$, $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 1$, Rest Inert, $\Delta p = 5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Im Membranreaktor wird die gleiche Menge an Sauerstoff verteilt zugegeben und die lokale Sauerstoffkonzentration insbesondere am Beginn der Reaktionszone abgesenkt (Hamel, Thomas et al. 2003), woraus eine deutlich höhere Selektivität an gewünschtem CO resultiert. Anhand der in Bild 3.11c) zusätzlich illustrierten Ausbeute an gewünschtem CO wird das Potential des Membranreaktors mit sauerstoffselektiver Perowskitmembran deutlich. So kann insbesondere für hohe Temperaturen, die mit einem hohen verteilten transmembranen Sauerstoffstrom in der Perowskitmembran einhergehen, die CO-Ausbeute mittels Membranreaktoren im Vergleich zum Co-Feed-Mode um ca. 10% gesteigert werden. In diesem Temperaturbereich sind die Reaktionsgeschwindigkeit und der Stofftransport optimal aufeinander abgestimmt bzw. kompatibel. Wird die Temperatur über 850°C bei einem Volumenstrom von 50ml/min auf der Synthesegasseite erhöht, wird ebenfalls die Totaloxidation r_3 zu CO_2 intensiviert und der Bereich optimaler Kompatibilität von Membran und Reaktion als Funktion der Temperatur verlassen. Analog zu der O_2 -selektiven Perowskitmembran wurde in weiteren Arbeiten die Kompatibilität von Palladium-Membranen in einer Extraktor-Konfiguration für den selektiven H_2 -Abzug und damit die Intensivierung des gleichgewichtslimitierten Steamreformings an Ni-Katalysatoren anhand von Simulationsrechnungen erfolgreich untersucht. Diesbezüglich wird auf (Kleinert, Grubert et al. 2005) verwiesen.

Poröse Membranen - Asymmetrische Al_2O_3 -Membranen

Im Vergleich zu den bisher diskutierten dichten Membranen zeichnen sich poröse Membranen durch eine hohe Permeabilität aus. Die Selektivität des Stofftransportes einzelner Spezies ist im direkten Vergleich zu den bisher untersuchten Perowskitmembranen deutlich geringer, da neben dem Stofftransport der eigentlichen Zielkomponente die Diffusion anderer Spezies nicht ausgeschlossen ist (Dittmeyer 2001). Damit kann es zu Rückdiffusionseffekten über die Membran kommen, die neben der Leistungsminderung auch ein eklatantes Sicherheitsproblem darstellen können (Thomas 2003; Thomas, Tota et al. 2003; Hamel, Wolff et al. 2011). Zur Bewertung der Kompatibilität von porösen Membranen und chemischer Reaktion ist jedoch im Folgenden eine, im Vergleich zu dichten Membranen, detailliertere Modellierung notwendig.

In diesem Kapitel soll die Kompatibilität der ODH von Ethan mit porösen asymmetrischen Sintermetall- und Keramikmembranen näher betrachtet werden. Letztere sind durch eine Trennschicht mit kleinen, selektiveren Porendurchmessern charakterisiert. Im Allgemeinen können meso- bzw. mikroporöse Trennschichten u.a. aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 (2 - 10nm) bzw. Aluminasilikaten (Zeolithe, 0,3 - 1nm) durch Sol-Gel-/CVD-Techniken bzw. Kristallwachstum realisiert werden (Morooka, Yan et al. 1995; Caro, Noack et al. 2000; Dittmeyer 2001; Schäfer, Noack et al. 2001; Caro 2004; Caro, Noack et al. 2005; Ohlrogge und Ebert 2006). Die Verringerung der Permeabilität wird durch einen makroporösen Grundkörper mit Zwischenschichten kompensiert.

Im konkreten Fall wurde für eine verteilte Dosierung von O_2 am Beispiel der ODH von Ethan eine asymmetrische $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Membran (Inocermic, Länge: 350 mm, permeable Zone: 104 mm, $r_i = 10.5$ mm, $r_a = 16$ mm) mit einem mechanisch stabilen Träger (d_{pore} : 3 μm ; Dicke: 5,5 mm), auf dem zwei weitere Zwischenschichten (d_{pore} : 1/60 nm; Dicke: 25 μm) und eine finale Trennschicht (d_{pore} : 10 nm; Dicke: 2 μm) abgeschieden wurden, betrachtet. Eine Charakterisierung hinsichtlich Morphologie und Stofftransport erfolgte durch (Thomas, Schäfer et al. 2001; Hussain 2006; Hussain, Seidel-Morgenstern et al. 2006). Auch der Einsatz von Sintermetallen, der sich durch eine kostengünstige Fertigung und durch einen einfachen Einbau in den Membranreaktor auszeichnet, ist zu prüfen. Es wird eine Sintermetallmembran (GKN, d_{pore} : 1677 nm; Dicke: 2,25 mm) aus

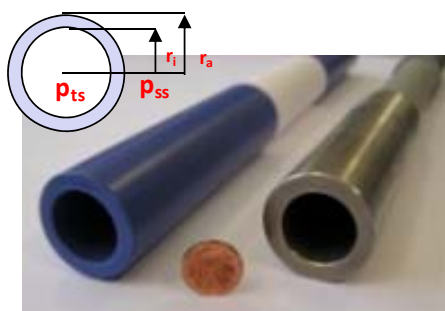


Bild 3.12: Untersuchte Keramik- (Inocermic, links) und Sintermetallmembran (GKN, rechts)

Inconel 600 mit gleicher Länge und Innendurchmesser gewählt, die von (Edreva, Zhang et al. 2009) hinsichtlich des Stoff- und Wärmetransports charakterisiert wurde. Lediglich der äußere Radius r_a beträgt aus fertigungstechnischen Gründen 12,75 mm und weicht damit von der Keramik als Referenzmembran ab (siehe Bild 3.12). Angesichts des komplexen Aufbaus asymmetrischer Membranen und den darin vorliegenden Stofftransportmechanismen in Form des viskosen Flusses,

der Molekularen Diffusion (Mason, Malinauskas et al. 1967; Taylor und Krishna 1993) und der Knudsendiffusion (Mason and Malinauskas 1983; Kärger and Ruthven 1992) ist ein grundlegendes Verständnis der wirksamen Stofftransportmechanismen und deren Modellierung zur Beantwortung des Kompatibilitätsproblems essentiell. Im Folgenden soll das etablierte Dusty-Gas-Modell (DGM) zur mathematischen Quantifizierung der Transportvorgänge in Keramik- und Sintermetallmembranen herangezogen werden. Nach (Mason und Malinauskas 1983) gilt für den Transport von N Komponenten in porösen Medien:

$$\sum_{j=1; j \neq i}^N \frac{x_i \cdot J_j - x_j \cdot J_i}{D_{ij}^e} - \frac{J_i}{D_{K,i}^e} = \frac{P}{R_{umi} \cdot T} \nabla x_i + \frac{x_i}{R \cdot T} \cdot \left(1 + \frac{B_0^e \cdot P}{\eta \cdot D_{K,i}^e} \right) \cdot \nabla P \quad i=1, N. \quad (3.3)$$

Der erste Term auf der linken Seite quantifiziert den Einfluss der molekularen Diffusion nach Stefan-Maxwell (Taylor and Krishna 1993) und der zweite die Knudsendiffusion. Der effektive Diffusionskoeffizient, D_{ij}^e , wurde mit Hilfe des Porosität/Tortuositätsverhältnisses, ψ/τ , und des binären Diffusionskoeffizienten, D_{ij} , nach Gl. 3.4 berechnet. D_{ij} ist proportional zu $T^{3/2}$ und umgekehrt proportional zum Druck (Cussler 1999). Der Knudsendiffusionskoeffizient ergibt sich unter der Annahme einer idealen, geraden, zylindrischen Pore nach Gl. 3.5 (Kärger und Ruthven 1992). Im Vergleich zu D_{ij} ist $D_{K,i}^e$ proportional zu $T^{1/2}$ und unabhängig vom Druck. Die rechte Seite von Gl. 3.3 charakterisiert den konvektiven Anteil in Form eines Druckgradienten. B_0^e ist die Permeabilitätskonstante, die ausschließlich von den Eigenschaften (ψ bzw. τ) des durchströmten porösen Mediums abhängt. Für die Permeabilitätskonstante B_0 kann für eine ideale zylindrische Pore nach Gl. 3.6 berechnet werden.

$$D_{ij}^e = \frac{\psi}{\tau} \cdot D_{ij} \quad (3.4) \quad D_{K,i}^e = \frac{1}{3} \cdot \frac{\psi}{\tau} \cdot d_{Pore} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot \tilde{M}_i}} \quad (3.5) \quad B_0^e = \frac{\psi}{\tau} \cdot \frac{d_{Pore}^2}{32} \quad (3.6)$$

Zur mathematischen Quantifizierung des Stofftransports in den vorliegenden porösen Keramik und Sintermetallmembranen nach Gl. 3.3 müssen damit die effektiven Parameter $D_{K,i}^e$, B_0 , und ε/τ bekannt sein, die experimentell durch Permeationsmessungen bestimmt wurden (Thomas, Schäfer et al. 2001; Hussain, Seidel-Morgenstern et al. 2006; Edreva, Zhang et al. 2009).

Basierend auf der vorliegenden Membrangeometrie und den spezifizierten Stofftransportparametern wurden sowohl für die Keramik- als auch für die Sintermetallmembran die in diesen vorliegenden Molenbrüche an Ethan ohne Reaktion für drei Differenzdrücke über die Membran berechnet und in Bild 3.13 dargestellt. Danach nimmt in Bild 3.13a,b) mit steigendem Differenzdruck ($p_{ss}-p_{ts}$) der Einfluss der Konvektion durch die über die Membran verteilt dosierte Luft (siehe Bild 3.13e) zu und der Molenbruch an Ethan innerhalb der Membran wird reduziert. Somit kann der Einfluss unerwünschter Rückdiffusion minimiert werden. Ein Durchbruch von Ethan von der Reaktionsseite (ts) zur luftführenden Seite (ss) kann demnach nur im Fall der Keramikmembran für eine Mindestdruckdifferenz von 1bar erreicht werden (Bild 3.13b). Für die Sintermetallmembran (3.13b) war es aufgrund des größeren Porendurchmessers und der Membran-

dicke im betrachteten Druckdifferenzbereich nicht möglich, die Rückdiffusion von Ethan aus dem Reaktionsraum (ts) und der Membran zur Luftseite (ss) zu verhindern.

Simulation des Stofftransports in der Membran

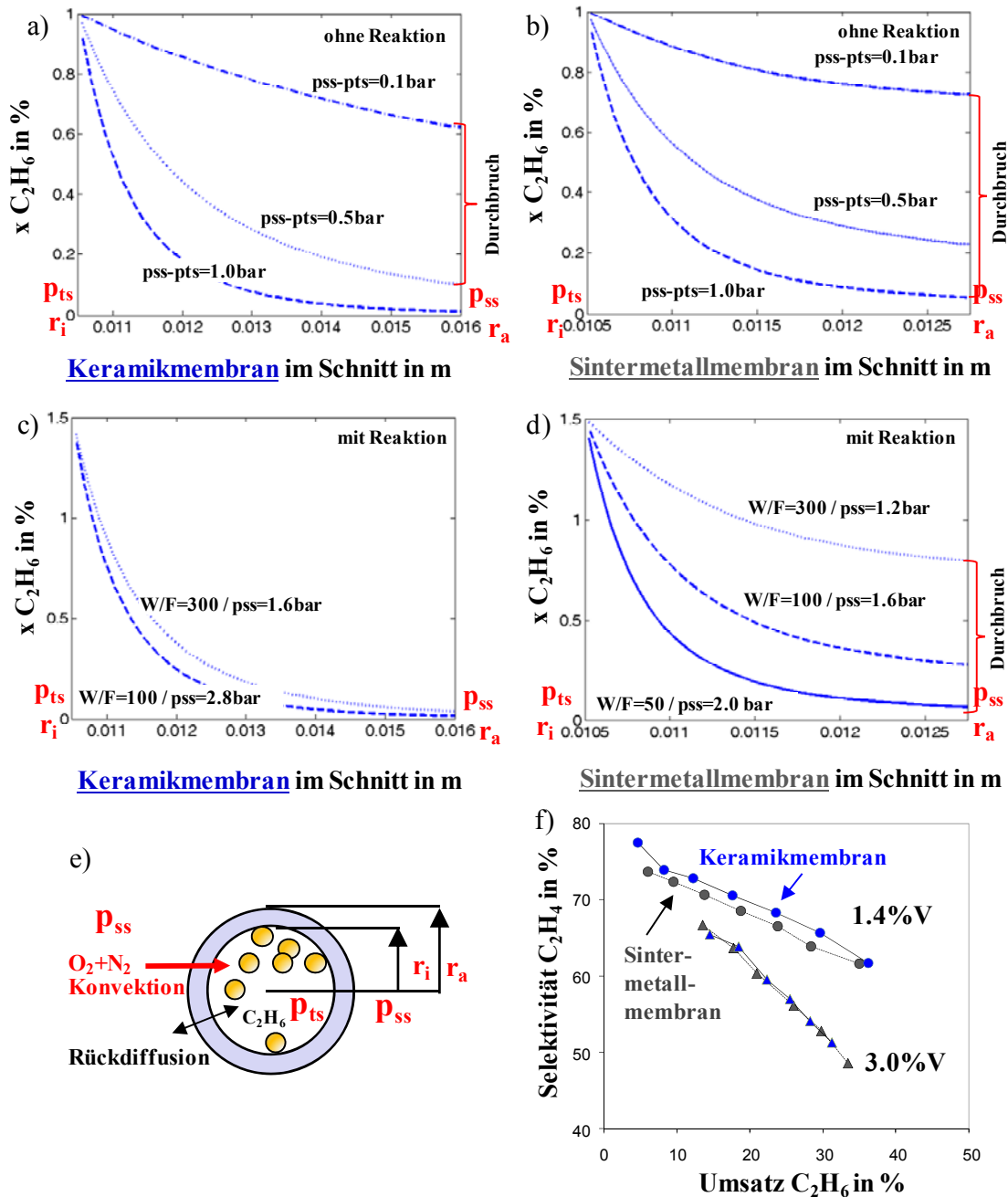


Bild 3.13: Molenbruch Ethan vs. Membranquerschnitt

a) Keramik- und b) Sintermetallmembran ohne Reaktion, Parameter: T=500°C, x_{C₂H₆^{ts}}=1%, p_{ts}=1bar, x_{N₂^{ts}}=99%; x_{N₂^{ss}}=100%;

c) Keramik- und d) Sintermetallmembran mit Reaktion, Parameter: x_{C₂H₆^{ts}}=1,5%, p_{ts}=1bar, T=550°C, Masse Katalysator VO_x(1,4%)=17g;

e) Membraneometrie und Richtung des Stofftransports;

f) Ethenselektivität vs. Ethanumsatz im Experiment x_{C₂H₆^{ts}}=1,5%, x_{O₂^{ss}}=1,5%, W/F=100kg's/m³, Masse Katalysator=17g, 1,4% und 3,0%, V

Um die Kompatibilität der Raten des transmembranen Stofftransports und der Reaktion am Beispiel der ODH von Ethan mit Hilfe des in Kapitel 3.1.2 spezifizierten VOx-Katalysators zu betrachten, wurden die Gleichungen 3.3-3.6 mit einem entsprechenden Term für die chemische Reaktion erweitert (Hamel, Wolff et al. 2011). Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen mit Reaktion sind zusätzlich in Bild 3.13c) für die Keramik- und in d) für die Sintermetallmembran für Kontaktzeiten am Katalysator von $W/F=100$ und $300\text{kg}\cdot\text{s}/\text{m}^3$ illustriert. Für die Keramikmembran resultiert aus dem Transmembranfluss, der notwendig ist, um das Verhältnis W/F in einer Dead-End-Konfiguration (Bild 3.8 rechts) auf der Luftseite (ss) einzustellen, ein Druck p_{ss} von 2,8 bzw. 1,6bar. Folglich kann im Fall der Keramikmembran (Bild 3.13c) kein Ethan oder gebildetes Ethen zur Luftseite diffundieren und dort unkontrolliert, aufgrund der auf der Luftseite vorliegenden hohen Sauerstoffkonzentration, totaloxidiert werden, was die Ethenselektivität reduzieren würde. Letzteres könnte im Fall des Einsatzes einer Sintermetallmembran der Fall sein. Nach Bild 3.13d) resultiert für die eingestellten W/F ein unzureichender Druck auf der Luftseite von lediglich 1,6 bzw. 1,2 bar, der bei vorliegendem Porendurchmesser und Membrandicke offensichtlich nicht ausreicht, um eine Rückdiffusion von Ethan zur Luftseite (ss) zu vermeiden. Mit steigendem Druck nimmt der Anteil der Konvektion zu, jedoch auch für $W/F=50\text{ kg}\cdot\text{s}/\text{m}^3$ kann die Rückdiffusion des Kohlenwasserstoffs nicht ausgeschlossen werden. Wird der transmembrane Stoffstrom weiter erhöht, sinkt folglich die Verweilzeit auf der Reaktionsseite und unzureichende Umsätze an Ethan werden beobachtet.

Eine Kompatibilität von Stofftransportrate durch die Membran und Reaktion ist unter diesen Bedingungen für die Sintermetallmembran nicht gegeben.

Um eine Kompatibilität herzustellen, kann u.a. bei gegebener Reaktionsgeschwindigkeit und Porendurchmesser die Dicke der Sintermetallmembran verändert werden, um den Druckverlust einzustellen und damit den Anteil der Konvektion zu intensivieren. Eine zweite Möglichkeit zur Schaffung der Kompatibilitätsbedingungen bei gegebener Membran besteht darin, die Reaktionsgeschwindigkeiten durch einen aktiveren Katalysator zu erhöhen. In diesem Fall kompensiert die höhere katalytische Aktivität die Abnahme der Verweilzeit auf der Reaktionsseite, da ein hoher transmembraner Stoffstrom über die Sintermetallmembran benötigt wird, um einen hinreichenden Druckverlust von $p_{ss}>2\text{bar}$ zu realisieren. Die zweite Möglichkeit wurde in Bild 3.13f) erfolgreich umgesetzt und wird in (Hamel, Wolff et al. 2011) in Figure 9 ausführlich diskutiert. Demnach zeigt die Sintermetallmembran bei $V=1,4\%$ eine geringere Selektivität, da Ethan zur Luftseite durch die Membran zurückdiffundiert und dort zu CO_2 oxidiert wird. Eine höhere Katalysatoraktivität ($V=3\%$) führt hingegen zur einer schnellen Abreaktion im Reaktionsraum. Diffusionseffekte in der Membran können folglich reduziert werden. Vor dem Hintergrund des in diesem Abschnitt diskutierten wichtigen Kompatibilitätsproblem von Membran und Reaktion soll in den folgenden Kapiteln zur Beeinflussung der Selektivität auf Reaktor- und Prozessebene für die experimentellen Arbeiten ausschließlich die spezifizierte Keramikmembran zum Einsatz kommen, um Fehler durch Rückdiffusionseffekte von vornherein auszuschließen.

3.2.3 Einstufige Distributoren zur selektiven Herstellung von Alkenen

Im folgenden Kapitel soll die Beeinflussung der Selektivität der gewünschten Alkene Ethen und Propen durch die ODH aus den entsprechenden Alkanen zunächst in einstufigen Distributoren auf Reaktorebene untersucht werden. Anwendung findet dabei der bereits auf Katalysatorebene hinsichtlich der Selektivität optimierte Katalysator mit 1,4% Vanadium (Kap. 3.1.2). Ziel ist es, die lokalen Reaktionsgeschwindigkeiten der in Bild 3.4 illustrierten gewünschten Reaktion r_1 zu maximieren bzw. die Geschwindigkeiten unerwünschter Folge- und Parallelreaktionen, die einen höheren stöchiometrischen Bedarf an Sauerstoff aufweisen, durch kontinuierlich verteilte Dosierung des Sauerstoffs im "Packed-Bed Membrane Reactor" (PBMR, Bild 3.14a) zu minimieren. Wie im Kapitel 1 diskutiert, sollen entlang der Reaktionskoordinate ξ optimale, hier lokale Konzentrationen an O_2 eingestellt werden. Die örtlich verteilte Dosierung im Distributor korrespondiert dabei mit der zeitlichen Reaktandendosierung im Semi-Batch-Reaktor, die im Kapitel 2 der Habilitationsschrift am Beispiel der Hydroformylierung langkettiger Olefine in der homogenen Katalyse diskutiert wurde. Der konventionelle Festbettreaktor (FBR), dem alle Reaktanden gemeinsam im Co-Feed-Mode zugeführt werden, dient dabei als Referenzkonzept.

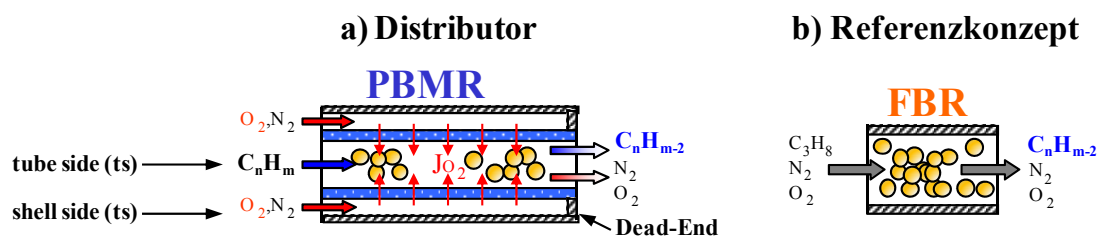


Bild 3.14: Vergleich einer verteilten Dosierung im "Packed Bed Membrane Reactor" (PBMR) als Distributor (a) mit dem konventionellen Festbettreaktors im Co-Feed-Mode (b)

Eine Beeinflussung der Selektivität im FBR entlang der Reaktionskoordinate (Rohrlänge) ist dabei lediglich durch eine axiale Temperaturführung oder Aktivitätsverteilung des Katalysators gegeben. Die getrennte und verteilte Zufuhr der Edukte im Membranreaktor (vgl. Kap. 3.2.1 und Bild 1.21 in Kap. 1.5.2) gestattet zusätzlich, die lokale Konzentration der Reaktanden sowie die örtliche Verweilzeit entlang des Reaktionsweges einzustellen, wobei das tube-side/shell-side-Verhältnis einen neuen Freiheitsgrad im Distributor darstellt.

Distributor-Steuerung von Konzentration und Verweilzeit (ts/ss-Verhältnis)

Die Steuerung der Konzentration und Verweilzeit als Funktion der Reaktionskoordinate, bzw. die resultierenden Profile, wurde aus didaktischen Gründen bereits im Kapitel 1.5 behandelt und soll nun konkret für den Distributor am Beispiel der ODH kurzkettiger Alkane diskutiert werden. In Distributoren können mittels Membranen in Dead-End-Konfiguration durch kontrollierte axiale Dosierung von Komponenten die Konzentration und bei hohem Verdünnungsanteil die Verweilzeit im Reaktor unabhängig voneinander gezielt lokal beeinflusst bzw. gesteuert werden (Tota, Hamel et

al. 2004). Bild 3.15a) illustriert zur Vereinfachung ohne chemische Reaktion, d.h. die Austrittsbedingungen beider Reaktorkonzepte sind identisch, das axiale Profil des Gesamtvolumenstroms und des O_2 -Molenbruchs. Der FBR, dem alle Komponenten gemeinsam am Reaktoreintritt zugeführt werden, ist durch einen konstanten Verlauf des Gesamtflusses sowie des Molenbruchs an O_2 charakterisiert. Folglich ist die Reaktandenverweilzeit konstant. Hingegen wird im PBMR, entsprechend dem gewählten ts/ss -Verhältnis, lediglich ein bestimmter Teil des Gesamtflusses am Reaktoreintritt zugeführt. Der restliche Stoffstrom wird über die Membran verteilt entlang der dimensionslosen Koordinate ξ dosiert, wodurch der Gesamtfluss linear als Funktion des ts/ss -Verhältnisses über der Reaktorlänge ansteigt. Korrespondierend dazu sinkt die Verweilzeit im Distributor zum Reaktorausgang hin, ein Aspekt, der für gebildete gewünschte Intermediate positiv im Hinblick auf die Selektivität ist. Bei einem ts/ss -Verhältnis von $1/8$ wird, im Vergleich zum illustrierten Verhältnis von $1/1$, nur ein kleiner Teil am Eintritt zugeführt. Ein entsprechend größerer Anstieg des Flusses ist in diesem Fall zu verzeichnen, wobei die korrespondierende mittlere Verweilzeit bei einem kleineren ts/ss -Verhältnis größer, insbesondere im Vergleich zum FBR, ist (Tonkovich, Zilka et al. 1996) und damit ein höherer Umsatz an Alkan in der ODH beobachtet werden sollte. Zusätzlich ist in Bild 3.15b) der Molenbruch an O_2 für beide Dosierkonzepte illustriert. Danach ist im Distributor bei ausschließlicher O_2 -Dosierung mittels Membran der Molenbruch bei $\xi=0$ null und steigt, entsprechend des eingestellten ts/ss -Verhältnisses, charakteristisch an. Mit Erhöhung des ts/ss -Verhältnisses resultiert ein starker Anstieg des O_2 -Molenbruchs. Die lokale O_2 -Konzentration ist bei einem ts/ss -Verhältnis von $1/1$ geringer als bei $1/8$ und deutlich geringer als im konventionellen FBR, wodurch Folgereaktionen unterdrückt werden können. Folglich ist eine direkte Steuerung der lokalen Reaktionsgeschwindigkeiten und damit des Umsatzes und der Selektivität an gewünschtem Alken in der ODH gegeben (Hamel, Joshi et al. 2003; Hamel, Thomas et al. 2003; Klose, Wolff et al. 2003; Tota, Hamel et al. 2004; Hamel, Tota et al. 2008; Seidel-Morgenstern 2010).

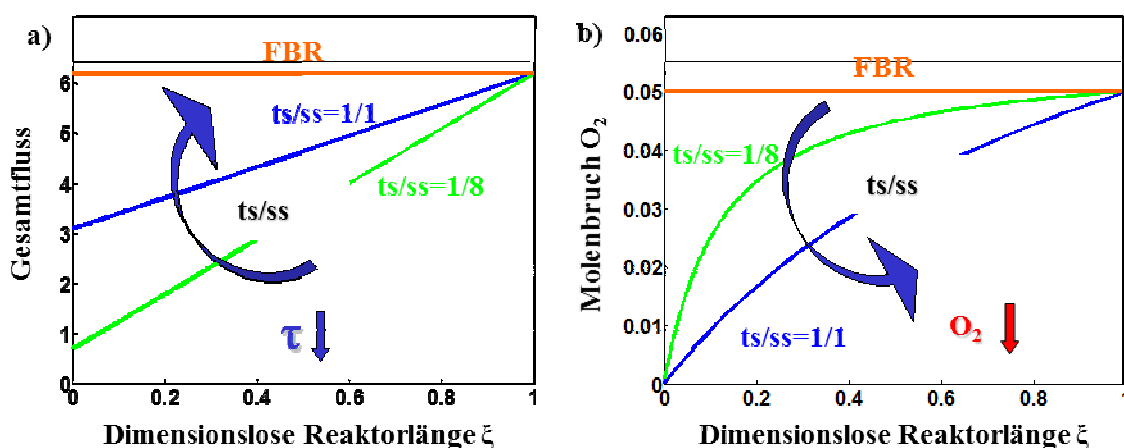


Bild 3.15: a) Gesamtfluss und b) O_2 -Molenbruch vs. Reaktorlänge ξ im FBR und PBMR

In diesen Studien konnte weiter gezeigt werden, dass das Zusammenspiel von Konzentrations- und Verweilzeiteffekten äußerst komplex ist. Ein ts/ss -Verhältnis von $1/8$ erschien insgesamt günstig für die ODH an VO_x -Katalysatoren, da hier zu Beginn

der Reaktionszone eine hohe Verweilzeit und damit ein hoher Umsatz vorliegt, während die lokale O_2 -Konzentration ausreichend gering ist, um Folge- oder Totaloxidationen zu vermeiden. Vor diesem Hintergrund ist das ts/ss-Verhältnis von 1/8 bei der Konzeption einer Pilotanlage von drei in Reihe geschalteten Distributoren zugrunde gelegt worden.

Experimentelles Equipment und Methoden

Zur experimentellen Untersuchung der verteilten Reaktandendosierung in Distributoren wurde die in Bild 3.16 dargestellte Pilotanlage mit drei in Reihenschaltung befindlichen Membranreaktoren konstruiert und eingesetzt, die im Detail in (Hamel 2008; Hamel, Tota et al. 2008; Seidel-Morgenstern 2010) beschrieben ist. Das modular aufgebaute System besteht aus der Gasdosiereinheit, dem Reaktormodul und der Analytik mittels GC-MS-Kopplung (Agilent 6890 GC mit 5973 MSD). Zum Einsatz kamen im Reaktormodul die in Kapitel 3.2.2 spezifizierten porösen Keramik- und Sintermetallmembranen sowie vollverglaste Membranen, um unter adäquaten Bedingungen den FBR im Co-Feed-Mode als Referenzkonzept untersuchen zu können. Die installierten Mass-Flow-Controller, elektrischen Vorheizer und Begleitheizungen gestatten einen Durchsatz bis zu 4500l/h in der gesamten Kaskade. Das Prozessleitsystem

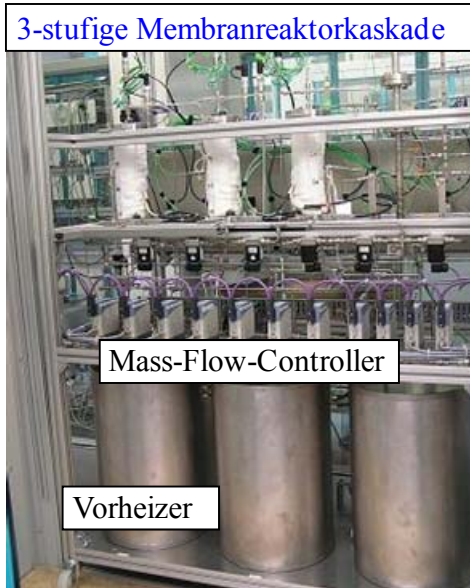


Bild 3.16: Pilotanlage zur Untersuchung einer 3-stufigen Membranreaktorkaskade

Simatic S7 wurde zur Regelung und Datenaufzeichnung u.a. der Flüsse, Drücke und Temperaturen sowie zur Prozessautomatisierung genutzt. Ebenfalls wurden automatisiert Proben vor, in und nach den Reaktionszonen entnommen und gaschromatographisch untersucht, um die Leistungs-/Bewertungsgrößen Umsatz, Selektivität und Ausbeute aller Edukt- und Produktspezies zu quantifizieren. Detailliertere Informationen zur Versuchsanlage, zum inneren Aufbau der Reaktoren, der Analytik sowie insbesondere die Methoden der Versuchsdurchführung sind (Hamel 2008; Hamel, Tota et al. 2008; Seidel-Morgenstern 2010) zu entnehmen.

Modellierung ein- und mehrstufiger Distributoren - 1D und 2D

Zur Simulation der experimentell untersuchten Membran- und Festbettreaktoren wurden pseudohomogene, detaillierte 2D-Reaktormodelle entwickelt und in das Simulationswerkzeug COMSOL[®] implementiert, um die in der Membran vorliegenden axialen und insbesondere radialen Temperatur-, Konzentrations- und Geschwindigkeitsfelder charakterisieren und bewerten zu können. Des Weiteren werden reduzierte 1D-Modelle aufgestellt, um effizient einen großen Parameterraum modellbasiert zu untersuchen.

Unter folgenden Annahmen können die Massen- und Wärmebilanzen formuliert werden: stationär, Idealgasverhalten, keine Wärme- und Stofftransportlimitierung

zwischen Gasphase und Katalysator sowie innerhalb des Katalysatorpartikels. Die Bilanzgleichungen sind für den Distributor und Festbettreaktor gültig. Der fundamentale Unterschied hinsichtlich der Dosierung von Reaktanden wird über die entsprechenden Randbedingungen (RB) eingebracht.

Massenbilanz:

$$0 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[D_{i,r}^e(r) r \frac{\partial c_i}{\partial r} \right] + D_{i,z}^e(r) \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} - \frac{\partial(\varepsilon u_z c_i)}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon r u_r c_i)}{\partial r} + (1-\varepsilon) \rho_{\text{bulk}} \sum_j^M \nu_{ij} \cdot r_j \quad (3.7)$$

RB: $c_i(z=0)=c_i^0$; $\frac{\partial c_i}{\partial z}(z=Z)=0$; $\frac{\partial c_i}{\partial r}(r=0)=0$; $J_i = -D_r \cdot \frac{\partial c_i}{\partial r}(r=R)$

Hierin sind D_r und D_z die radialen/axialen Stoffdispersionskoeffizienten (Tsotsas 1997), c_i ist die Konzentration der Komponente i , u_r und u_z sind die radialen/axialen Komponenten des Geschwindigkeitsvektors, ε ist die Porosität der Katalysator-schüttung, ν_{ij} ist der stöchiometrische Koeffizient der Komponente i in Reaktion j .

Wärmebilanz:

$$0 = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\lambda_r^e(r) r \frac{\partial T}{\partial r} \right] + \lambda_z^e(r) \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - c_{\text{pf}} \frac{\partial(\varepsilon \rho_f u_z T)}{\partial z} - c_{\text{pf}} \frac{1}{r} \left[\frac{\partial(\varepsilon r \rho_f u_r T)}{\partial r} \right] + (1-\varepsilon) \rho_{\text{bulk}} \sum_j^M (-\Delta H_{Rj}) r_j \quad (3.8)$$

RB: $T(z=0)=T^0$; $\frac{\partial T}{\partial z}(z=Z)=0$; $\frac{\partial T}{\partial r}(r=0)=0$; $\lambda_r(r)$ -Modell: $T=T_w$

Hierin sind λ_r und λ_z die radialen/axialen Wärmedispersionskoeffizienten (Tsotsas 2006), ρ_f ist die Fluid-dichte, ρ_{bulk} die Schüttdichte, c_p ist die spezifische Wärmekapazität, ΔH_{Rj} ist die Reaktionsenthalpie in Reaktion j und T ist die Temperatur des Gases. Von besonderer Bedeutung im Distributor sind die von der radialabhängigen Porositätsverteilung bestimmten Wärmedispersionskoeffizienten (Tsotsas 2002), die nach dem $\lambda(r)$ -Modell nach (Winterberg und Tsotsas 2000; Winterberg, Tsotsas et al. 2000; Tota, Hlushkou et al. 2007) ermittelt wurden.

Impulsbilanz:

Die Berechnung des Geschwindigkeitsfelds unter reaktiven Bedingungen erfolgte mit Hilfe der erweiterten Navier-Stokes-Gleichung in Kopplung mit der Kontinuitätsgleichung (Hamel, Tota et al. 2008; Seidel-Morgenstern 2010). Im Gegensatz zum FBR gilt dabei an der Membranwand ($r=R$):

RB: $u_z(r=R)=0$; $u_r(r=R)=J_i \cdot \frac{RT}{p^0}$

Neben den radialen/axialen Komponenten des Geschwindigkeitsvektors u_z und u_r ist p^0 der Normdruck und J_i der molare Fluss der Komponente i durch die Membran. Die Reibungsterme, bedingt durch den Fluss in der partikularen Schüttung, wurden nach (Ergun 1952) durch Definition eines Reibungskoeffizienten berechnet. Für kleine Verhältnisse von Rohrrinnen- zu Partikeldurchmesser kommt es zur Strömungsverlagerung vom Kern zur Reaktorinnenwand. Die "maldistribution" wird durch die nicht-uniforme Porosität in Schüttungen verursacht und hat signifikant Einfluss auf die lokale Geschwindigkeit, insbesondere bei kleinen Reynolds Zahlen (Winterberg und Tsotsas

2000). Eine mathematische Abbildung des experimentell gefundenen gedämpften oszillatorischen Verhaltens erfolgte mit der Korrelation von (Hunt und Tien 1990).

Zur Bewertung des Potenzials eines einzelnen Distributors bzw. einer Kaskade von drei Distributoren mittels modellbasierter Studien in einem breiten Parameterbereich im nächsten Abschnitt wurde ein 1D-Modell eingesetzt (Tota, Hamel et al. 2004; Caro, Schiestel et al. 2006; Hamel, Seidel-Morgenstern et al. 2006; Hamel, Tota et al. 2008; Seidel-Morgenstern 2010).

Reduziertes Kaskadenmodell:

$$\frac{d\dot{n}_i^k}{d\xi^k} = A \cdot Z \cdot \rho_{\text{bulk}} (1 - \bar{\varepsilon}) \cdot \sum_{j=1}^M v_{i,j} \cdot r_j^k + U \cdot Z \cdot J_i^k \quad i=1,N; j=1,M; k=1,L \quad (3.9)$$

$$\text{RB:} \quad \dot{n}_i^1(\xi^1 = 0) = \dot{n}_i^{\text{in}} \quad \text{und} \quad \dot{n}_i^k(\xi^k = 0) = \dot{n}_i^{k-1}(\xi^{k-1} = 1) + \dot{n}_i^{k,\text{mix}} \quad k=2,L$$

Hierin ist $\xi^k = z^k/Z$ die dimensionslose Reaktorkoordinate, r_j^k ist die Geschwindigkeit der Reaktion j in Kaskadenelement k und J_i^k ist der diffusive Fluss von Komponente i über die Wand von Stufe k , n_i ist die Molzahl von Komponente i , A ist die Reaktorquerschnittsfläche und U der Reaktorumfang bezogen auf den Innendurchmesser und $\bar{\varepsilon}$ ist gemittelte Porosität der Schüttung. Für den Gesamtstrom von Komponente i , der sich durch individuelle Dosierung (mix, $L \geq 2$) in den Kaskadensegmenten über die Membranwand (diff) ändert, gilt:

$$\dot{n}_{i,\text{tot}}^{\text{mix}} = \sum_{k=2}^L \dot{n}_i^{k,\text{mix}} \quad (3.10) \quad \text{und} \quad \dot{n}_{i,\text{tot}}^{\text{diff}} = \sum_{k=1}^L \dot{n}_i^{k,\text{diff}} = U \cdot Z \cdot \sum_{k=1}^L J_i^k \quad (3.11)$$

Modellbasierte Studien zur Bewertung des Potentials eines einzelnen Distributors

Basierend auf den in Bild 3.4 postulierten Parallel- und Folgereaktionsnetzwerken und der entsprechenden Reaktionskinetik für die ODH von Ethan und Propan (Seidel-Morgenstern 2010; Hamel, Wolff et al. 2011) soll im Folgenden eine Bewertung des Potentials der verteilten Edukt dosierung in einem einstufigen Distributor durch Simulationsstudien in einem breiten Sauerstoff- und Verweilzeitbereich erfolgen. Hierzu wird das reduzierte 1D-Modell (Gl. 3.9-3.11) für eine Stufe ($k=1$) eingesetzt.

In Bild 3.17a) ist der Umsatz der ODH von Ethan zu Ethen illustriert. Der Ethanumsatz zeigt oberhalb eines O_2 -Molenbruchs von ca. 1,5% nahezu unabhängig von der untersuchten Verweilzeit (W/F) einen signifikanten Vorteil für den PBMR. Umsatzunterschiede von bis zu 15% können in einem breiten Konzentrations- und Verweilzeitbereich beobachtet werden. Analog verhält sich der in Bild 3.17b) illustrierte Umsatz an Propan, wobei hier erst oberhalb eines O_2 -Molenbruchs von ca. 2% der Propanumsatz im Distributor dem des FBR überwiegt. Unterhalb einer Sauerstoffkonzentration von ca. 0,5-1,5% zeigt der FBR leicht höhere Umsätze an Ethan bzw. Propan. In diesem Bereich scheint der Membranreaktor aufgrund der verteilten Sauerstoffzufuhr bereits limitiert zu sein. Ein Aspekt, der experimentell im Pilotmaßstab überprüft und anhand des entwickelten detaillierten 2D-Modells in Bezug auf das axiale und radiale O_2 -Konzentrationsfeld bewertet werden soll.

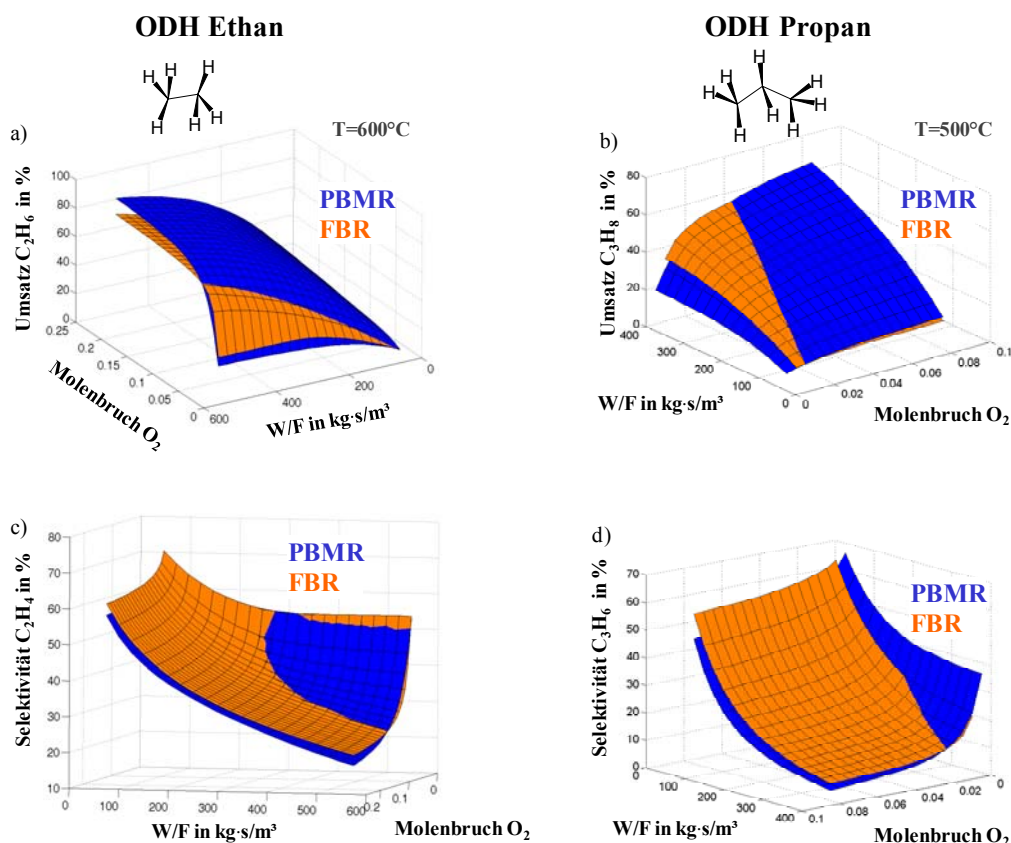


Bild 3.17: Simulation von Umsatz und Selektivität im einstufigen Distributor (PBMR) und FBR für die ODH von Ethan (links, $T=600^\circ C$) und Propan (rechts, $T=500^\circ C$); Parameter: $x_{C_2H_6}^0 = 1,5\%$, $x_{C_3H_8}^0 = 1\%$, $x_{O_2}^0 = 0,5 - 21\%$, $W/F = 50 - 550 kg\cdot s/m^3$, $ts/ss = 1/8$

Dieses Fenster verschiebt sich mit höherer Verweilzeit zu höheren Sauerstoffkonzentrationen. In Bild 3.17c) und d) ist die Selektivität der gewünschten Zwischenprodukte Ethen bzw. Propen illustriert. Demnach offenbart der einstufige Distributor (PBMR) eine höhere Ethen- und Propenselektivität im Vergleich zum FBR im sauerstoffkontrollierten Bereich ($x_{O_2}^0 < 3\%$) und bei hohen Kontaktzeiten (W/F), die mit einem hohen Umsatz und damit Ausbeute korrespondieren. Eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration im PBMR führt hingegen zu einer Verringerung der Selektivität an gewünschtem Intermediärprodukt aufgrund der dann ablaufenden Folgereaktionen mit höherem stöchiometrischen O_2 -Bedarf (vgl. Bild 3.4) in beiden Reaktorkonzepten. Festgehalten werden sollte, dass die in Distributoren vorliegenden positiven Konzentrations- und Verweilzeiteffekte signifikanter in den Simulationsrechnungen für Ethen im Vergleich zum industriell relevanteren Propen ausgeprägt sind. Im Hinblick auf die experimentelle Validierung im nachfolgenden Kapitel scheint eine Maximierung von Selektivität und Umsatz im einstufigen Membranreaktor bei hoher Verweilzeiten ($W/F > 300 kg\cdot s/m^3$) und niedrigen O_2 -Konzentrationen ($x_{O_2} < 3\%$) zur Vermeidung unerwünschter Folgereaktionen deutliches Potential zu besitzen (Hamel, Tóta et al. 2004; Tota, Hamel et al. 2006; Hamel, Tota et al. 2008; Seidel-Morgenstern 2010).

Experimentelle Validierung des Potentials eines einstufigen Distributors

Auf der Basis der im vorherigen Abschnitt durchgeführten Parameterstudien und dem damit identifizierten Parameterraum zur Erhöhung der Selektivität der gewünschten Zwischenprodukte Ethen und Propen soll im Folgenden eine experimentelle Validierung des aufgezeigten Potentials einer verteilten Edukt dosierung anhand ausgewählter Ergebnisse durchgeführt werden, die in der beschriebenen Pilotanlage im einstufigen Distributor ermittelt wurden. Dabei soll an dieser Stelle insbesondere auf den Bereich niedriger O_2 -Konzentrationen eingegangen werden, die zuvor als vielversprechend identifiziert wurden. Ein größerer Parameterraum ist in (Hamel, Tota et al. 2008; Seidel-Morgenstern 2010) ausführlich beschrieben.

Der Einfluss der Temperatur und Verweilzeit auf die Leistung von PBMR und FBR ist in Bild 3.18 in Form von Selektivität und Umsatz für die ODH von Ethan zu Ethen und Propan zu Propen gegeben. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt exemplarisch für ein Verhältnis $x_{O_2}^0/x_{C_nH_m}^0=1$, wobei für den Eintrittsmolenbruch gilt: $x_{C_2H_6}^0 = 1,5\%$ (links) und $x_{C_3H_8}^0 = 1\%$ (rechts). Desweiteren sind die Ergebnisse für die Verweilzeiten $W/F=100$ und 400 kg/s/m^3 abgebildet. Die in den durchgeführten Simulationsstudien aufgezeigten Trends sowie das Potential des Distributors (PBMR) können dabei durch die experimentellen Befunde in Bild 3.18 wiedergegeben werden. Aufgrund des Verweilzeiteffekts ist ein höherer Umsatz an Alkan im PBMR zu verzeichnen, so lange Sauerstoff nicht limitierend ist. Diese Aussage kann durch den in Bild 3.18a) illustrierten experimentell ermittelten Ethanumsatz und für den Propanumsatz für das untersuchte $W/F=400 \text{ kg/s/m}^3$ bestätigt werden. Dieser Effekt ist im Bereich eines Sauerstoffüberschusses jedoch wesentlich ausgeprägter wie in (Hamel, Tota et al. 2008; Seidel-Morgenstern 2010) gezeigt werden konnte. Für das betrachtete O_2/C_nH_m -Verhältnis von 1 tritt ab einer Reaktionstemperatur von ca. $600 \text{ }^\circ\text{C}$ bei Ethan und 450°C bei Propan in Abhängigkeit der Kontaktzeit bereits eine Limitierung an Sauerstoff ein. Korrespondierend dazu ist hier ein höherer Umsatz im FBR zu verzeichnen, dem alle Edukte am Eintritt zugeführt werden. Dieser Befund kann auf die höhere kinetische Aktivität, d.h. auf die exponentielle Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur, zurückgeführt werden, wodurch unter diesen Bedingungen eine Absenkung der lokalen Konzentration an Sauerstoff im PBMR technischer Dimension (Innendurchmesser=21mm) eine Limitierung der Reaktion an Sauerstoff entlang der radialen Koordinate nach sich zieht. Ein wichtiger Aspekt, der insbesondere beim Up-scaling zu berücksichtigen ist und im Folgekapitel zu detaillierten 2D-Modellierung genauer betrachtet und bewertet werden soll.

Die Selektivität der gewünschten Intermediate Ethen und Propen kann hingegen bereits im einstufigen Distributor signifikant im Sauerstoffunterschussbereich (Bild 3.18c,d) gesteigert werden, und dies nahezu unabhängig von der eingestellten Verweilzeit. Für das untersuchte O_2/C_nH_m -Verhältnis = 1 führt, wie der Selektivitäts-Umsatz-Plot in Bild 3.18e,f) aufzeigt, die deutliche Steigerung insbesondere der Ethen-, aber auch der Propenselektivität, verbunden mit dem höheren Umsatz am entsprechenden Alkan, zu einer erheblich besseren Leistung des Membranreaktors bzw. zu einer Verschiebung in die „gewünschte rechte obere Ecke“ des Diagramms.

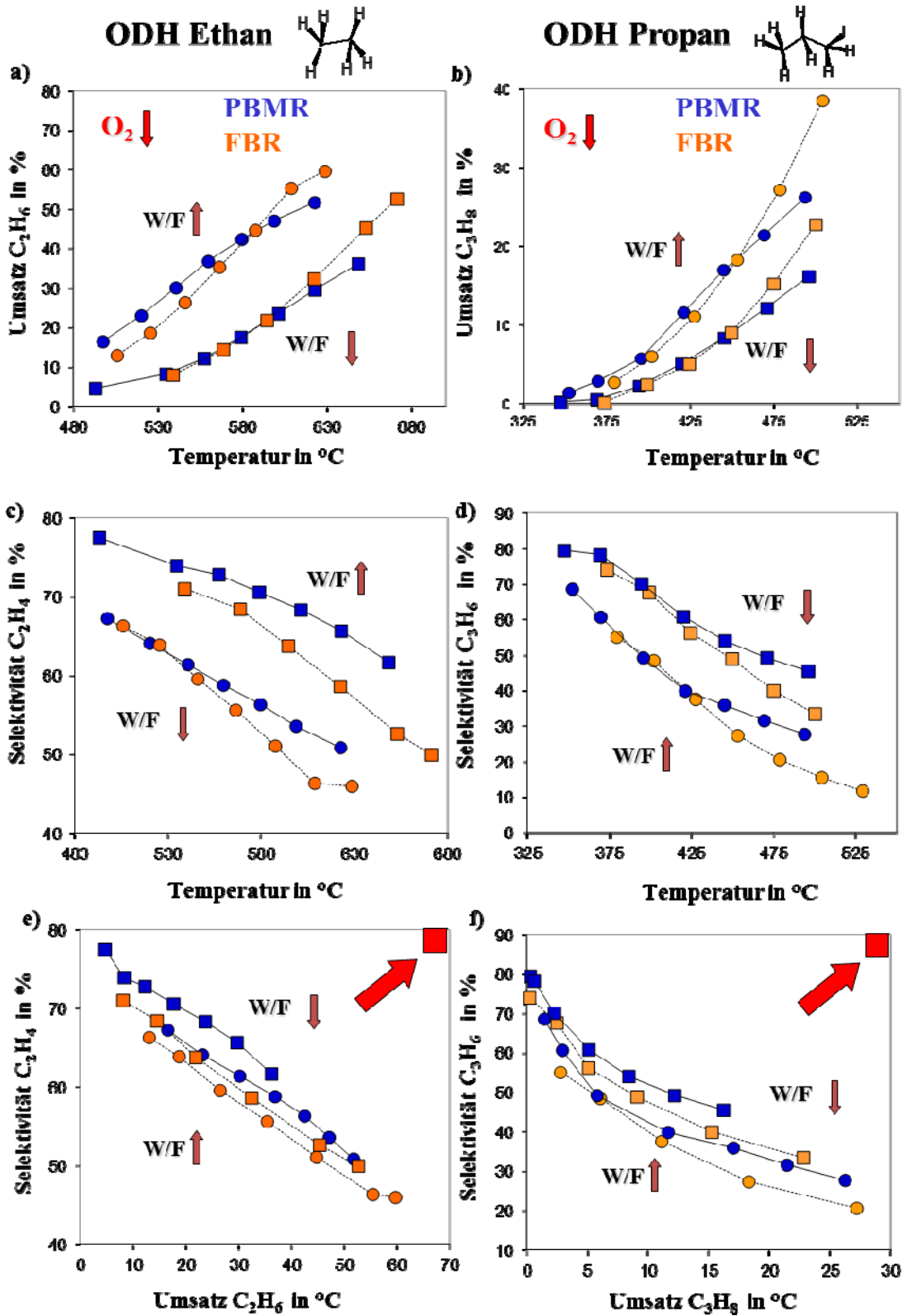


Bild 3.18: Bewertungsgrößen für die ODH von Ethan (links) und Propan (rechts) als Funktion der Temperatur im PBMR und FBR; Parameter: $x_{C_2H_6}^0 = 1,5\%$, $x_{C_3H_8}^0 = 1\%$, $O_2/C_nH_m = 1$, $W/F = 100$ W/F \downarrow und 400 kg/s/m³ W/F \uparrow

Es werden damit höhere Ethen-/Propenselektivitäten bei vergleichbaren Alkanumsätzen bereits im nicht optimierten einstufigen Distributor auf Reaktorebene erreicht. Folglich führt eine Verringerung der lokalen Konzentration an Sauerstoff durch verteilte Dosierung mittels Membranen zur effektiven Reduktion der Folgereaktionen (Bild 3.4), die zur Bildung unerwünschter Oxidationsprodukte führen (Hamel, Thomas et al. 2003; Thomas, Pushpavanam et al. 2004; Hamel, Tota et al. 2008; Seidel-Morgenstern 2010).

Detaillierte 2D-Modellierung eines einstufigen Distributors

Der zuvor diskutierte Aspekt einer O_2 -Limitierung im Distributor, der bei höheren Temperaturen zu einem deutlich geringeren Umsatz an Alkan im Vergleich zum FBR führte, soll nun anhand des detaillierten 2D-Modells (Gl. 3.7-3.8) genauer betrachtet werden. Insbesondere die axiale und vor allem radiale Verteilung von Sauerstoff im Distributor im Pilotmaßstab ist dabei von Interesse. In Bild 3.19a,b) sind die Konzentrationsfelder von Sauerstoff für $O_2/C_2H_6 = 1$ und 5 die des gewünschten Intermediats Ethen (c) für den Fall Sauerstoffüberschuss dargestellt. Die mit Hilfe des $\lambda(r)$ -Modells berechneten O_2 -Konzentrationsfelder verdeutlichen noch einmal das Distributor-Prinzip, d.h. die Verringerung der lokalen O_2 -Konzentration zur Vermeidung von Folgereaktionen durch verteilte Dosierung. Für die niedrige Sauerstoffkonzentration von $O_2/C_2H_6 = 1$ ist bereits eine deutliche Sauerstofflimitierung in der Katalysatorschüttung im PBMR für die betrachtete Temperatur von $610^\circ C$ festzustellen (Bild 3.19a). Die höchste Konzentration an Sauerstoff ist, wie zu erwarten, direkt an der Membran lokalisiert. Dabei fällt für $O_2/C_2H_6 = 1$ auf, dass große Bereiche der katalytischen Zone bei verteilter Dosierung unter der Bedingung stöchiometrischer O_2 -Feeds für die ODH von Ethan unter den untersuchten Bedingungen bereits nicht mehr an der Reaktion teilnehmen, da eine radiale Verteilung bis zur Rohrmitte nicht gegeben ist.

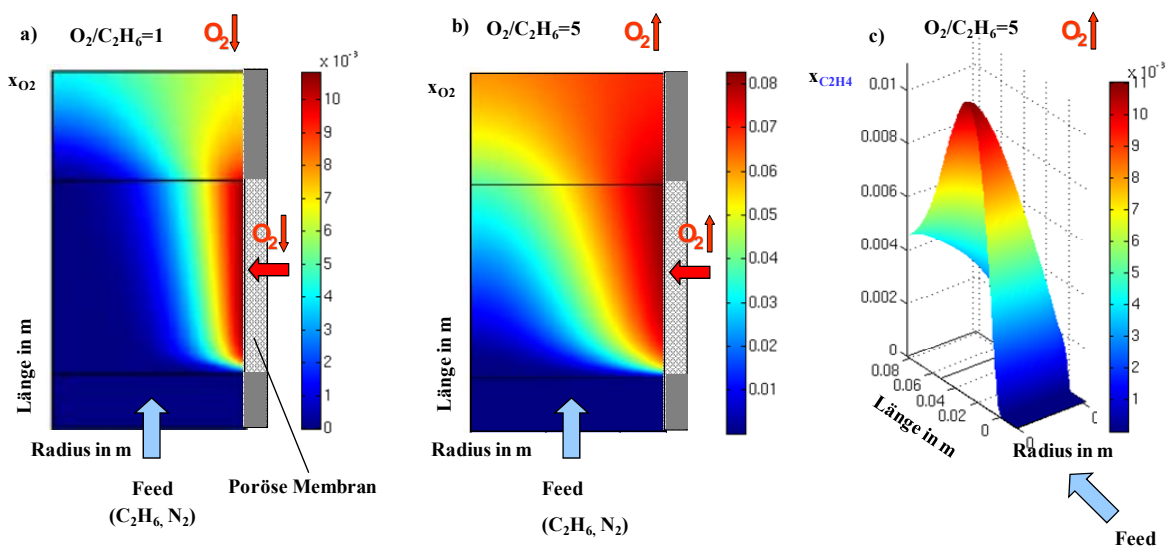


Bild 3.19: a, b) Sauerstoffmolenbruch und c) Ethenmolenbrüche 2D nach $\lambda(r)$ -Modell; Parameter: $T=610^\circ C$, $W/F = 400 \text{ kgs/m}^3$, $O_2/C_2H_6 = 1$ und 5

Im Festbettreaktor, dem alle Reaktanden einschließlich Sauerstoff am Reaktoreintritt zugeführt werden, tritt diese Limitierung bei sehr geringen O_2 -Konzentrationen von der Reaktionsführung her nicht auf. Vor diesem Hintergrund liefert die 2D-Simulation eine Erklärung für den in Bild 3.18a,b) aufgezeigten Umsatzvorteil des konventionellen FBR bei kleinen O_2 -Konzentrationen und verdeutlicht die Notwendigkeit einer detaillierten zweidimensionalen Reaktormodellierung.

Wird jedoch die O_2 -Konzentration auf $O_2/C_2H_6 = 5$ im über die Membran dosierten Strom erhöht, wird der Katalysator besser ausgenutzt, wie Bild 3.19b) illustriert. Demgegenüber führt ein insgesamt höheres Sauerstoffniveau jedoch zu einem zunehmenden Einfluss der Folgereaktionen zu CO und CO_2 . Dieser Aspekt lässt sich anschaulich am Konzentrationsfeld des gewünschten Produkts Ethen in Bild 3.19c) zeigen, das für ein Verhältnis von $O_2/C_2H_6 = 5$ illustriert ist. Danach sinkt der Molenbruch an gewünschtem Ethen aufgrund der Folgereaktionen zum Ausgang und insbesondere zur Membran, an der lokal die höchste O_2 -Konzentration vorliegt, hin ab.

3.2.4 Mehrstufige Distributoren zur selektiven Herstellung von Alkenen

Im vorangegangenen Abschnitt konnte bereits anhand modell- und experimentell-basierter Studien das Potential der Selektivitätssteigerung gewünschter Alkene bei der oxidativen Dehydrierung in einstufigen Distributoren auf Reaktorebene aufgezeigt werden. Die verteilte Dosierung des Sauerstoffs und die durch die getrennte Dosierung vorliegende höhere Verweilzeit wirkte sich dabei positiv auf den Alkanumsatz aus und reduzierte den Einfluss der Folgeoxidationen. Beide Einflussgrößen können bei Einsatz einer entlang der Reaktionszone homogenen porösen Membran im einstufigen Distributor nur begrenzt eingestellt werden. Hingegen bietet die Reihenschaltung von drei Distributoren die zusätzliche Möglichkeit, in jedem Segment die O_2 -Konzentration, den Fluss und damit die Verweilzeit sowie die Temperatur individuell einzustellen. Damit kann die Reaktionsgeschwindigkeit der gewünschten Reaktion und folglich die differentielle Selektivität optimal entlang des Reaktionsweges eingestellt werden. Bild 3.20 zeigt im Vergleich zum Referenzkonzept (FBR) eine Reihenschaltung von drei Distributoren für drei mögliche Dosierprofile und eine Temperaturmodulation.

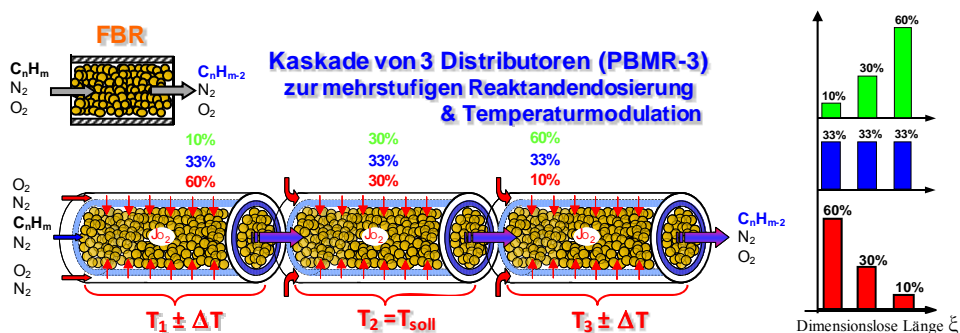


Bild 3.20: Vergleich der Reaktandenzufuhr im Festbettreaktor (FBR) und in einer dreistufigen Distributorkaskade (PBMR-3) für 3 Dosier- und Temperaturprofile

Um sowohl den Einfluss der O_2 -Konzentration als auch simultan den der Verweilzeit, die unabhängig durch Verdünnung mit N_2 eingestellt werden kann, systematisch zu untersuchen, wurden exemplarisch ein steigendes (10/30/60%), ein konstantes (33/33/33%) und ein fallendes (60/30/10%) Dosierprofil über die dimensionslose Reaktorlänge ξ theoretisch und experimentell sowohl für die ODH von Ethan als auch Propan untersucht. Die Ergebnisse ausführlicher Studien in einem großen Parameterraum für alle Dosierprofile hinsichtlich Umsatz, Selektivität und Ausbeute sind (Hamel, Tota et al. 2008; Seidel-Morgenstern 2010) zu entnehmen.

Der prinzipielle Einfluss einer mehrstufigen verteilten Dosierung zur Steuerung der Selektivität auf der Basis einer Manipulation der lokalen Reaktionsgeschwindigkeiten (vgl. Kapitel 1) soll im Folgenden exemplarisch für den in Bild 3.21a) illustrierten O_2 -Molenbruch und die resultierende differentielle Selektivität (Bild 3.21b) am Beispiel der ODH von Ethan zu Ethen vorgestellt werden. Für die in Bild 3.21a) gewählte Bedingung eines für die ODH von Ethen notwendigen stöchiometrischen O_2 -Molenbruchs ($x_{O_2} = 0,75\%$, $x_{C_2H_6}^0 = 1,5\%$) ist der Effekt einer verteilten Eduktdosierung und damit eine Reduktion der lokalen O_2 -Konzentration signifikant für das steigende Dosierprofil (10/30/60%) ausgeprägt. Es ist sehr gut zu erkennen, dass unter Einsatz eines steigenden Dosierprofils unter reaktiven Bedingungen kaum eine signifikante Akkumulation an Sauerstoff in den ersten zwei Kaskadenelementen erfolgt. Folglich ist das lokale Sauerstoffangebot sehr klein und die unerwünschten Parallel- und Folgereaktionen r_2 - r_5 (vgl. Bild 3.4a), die einen deutlich höheren stöchiometrischen O_2 -Bedarf aufweisen, können effizient reduziert werden. Der hieraus entstehende deutliche Selektivitätsvorteil kann unter Verwendung der lokalen Reaktionsgeschwindigkeiten in der differentiellen Selektivität von Ethen, die in Bild 3.21b) illustriert ist, hinreichend erklärt werden.

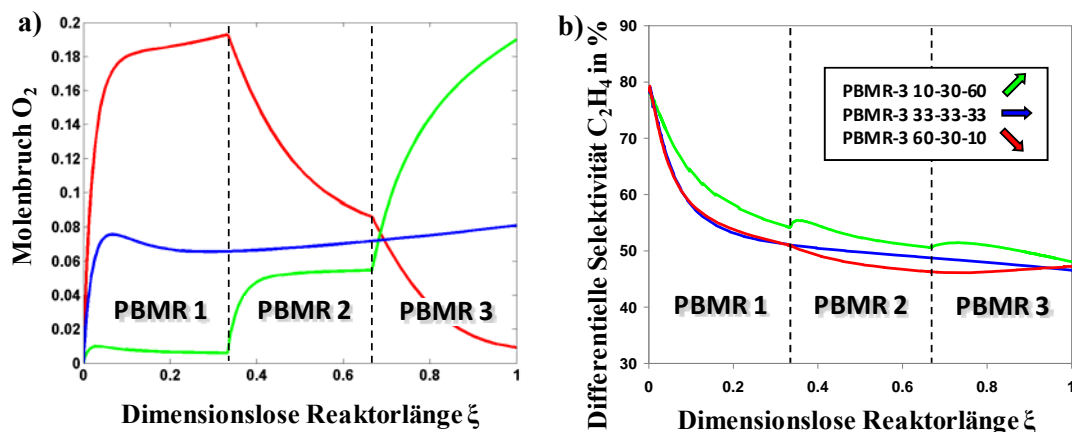


Bild 3.21: a) Sauerstoffmolenbruch, b) differentielle Selektivität Ethen für verschiedene Dosierprofile (steigend, 10/30/60%, konstant, 33/33/33%, fallend, 60/30/10%); $x_{C_2H_6}^0 = 1,5\%$, $x_{O_2}^0 = 0,75\%$, $W/F = 400 \text{ kg} \cdot \text{s}/\text{m}^3$, $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $TS/SS = 1/8$, (Hamel 2008)

Das niedrige lokale Sauerstoffniveau des steigenden Dosierprofils führt dazu, dass primär die gewünschte Reaktion r_1 abläuft und die Folgereaktionen r_3 und r_4 bereits an Sauerstoff limitiert sind und damit erfolgreich unterdrückt werden können. Diese

Verhältnisse können im Fall des fallenden Dosierprofils, das durch das höchste Sauerstoffniveau am Beginn der Kaskade charakterisiert ist und bei dem damit die höchsten lokalen Reaktionsgeschwindigkeiten r_3 , r_4 auftreten, unter den betrachteten Bedingungen nicht eingestellt werden. Für das in Bild 3.4 vorgestellte Reaktionsnetzwerk der ODH von Ethan und Propan ergibt sich die differentielle Selektivität nach Definition Gl. 1.14 (Teil I) zu:

$$S_{diff, C_2H_4} = \frac{r_1 - 2r_3 - r_4}{r_1 + 2r_2} \quad (3.12)$$

$$S_{diff, C_3H_6} = \frac{r_1 + r_{1,a} - 3r_3}{r_1 + 3r_2 + r_{1,a}} \quad (3.13)$$

Nach Bild 3.21b) sinkt generell für alle untersuchten Dosierprofile die differentielle Selektivität über der Kaskadenlänge, da Ethen als Intermediat, nachdem es gebildet wurde, in den Folgereaktionen r_3 und r_4 verbraucht wird. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Folgereaktionen steigen dabei simultan mit der Ethenkonzentration an, folglich wird direkt am Kaskadeneintritt die höchste differentielle Selektivität an Ethen beobachtet. Im Fall der ODH von Propan werden sogar noch höhere differentielle Selektivitäten gefunden (Hamel 2008). Hierzu trägt vor allem die thermische Dehydrierung bei, die im Gegensatz zur ODH von Ethan in Form der Reaktion $r_{1,a}$ bei der Beschreibung des Reaktionsnetzwerks (Bild 3.4b) berücksichtigt wurde. Diese geht unmittelbar in die Zähler der differentielle Selektivität in Gl. 3.13 ein. Die Reaktion $r_{1,a}$ läuft verstärkt in Abwesenheit von Sauerstoff ab. Ein Kriterium, das im Fall des steigenden Dosierprofils und insbesondere am Beginn der Reaktionszone gegeben ist, da nur über die Membran Sauerstoff dem Reaktionsraum zugeführt wird. Für die gewählten Simulationsbedingungen offenbart das steigende Dosierprofil ein größtmögliches Potential und damit die höchste Selektivität unter nicht optimierten Bedingungen. Analog zur berechneten optimalen Trajektorie im Kapitel 2 am Beispiel der Hydroformylierung besteht somit weiteres Optimierungspotential, indem der prozentual dosierte Anteil nicht fixiert (10/30/60%), sondern als Variable in jedem Kaskadensegment der Optimierung freigegeben wird. Vor dem Hintergrund einer experimentellen Validierung im nächsten Abschnitt wurde jedoch mit den oben beschriebenen festen Dosierprofilen gearbeitet, da diese durch die Mass-Flow-Controller der konzeptionierten Versuchsanlage praktisch realisierbar sind.

Experimentelle Validierung des Potentials einer dreistufigen Distributorkaskade

Die zuvor anhand von Simulationsstudien für die ODH von Ethan getroffenen Aussagen bzw. das offenbarte Potential einer mehrstufigen Reaktandendosierung in einer Distributorkaskade nach Bild 3.20 soll nun experimentell in der beschriebenen Pilotanlage für die ODH von Ethan und Propan experimentell überprüft und validiert werden.

Die experimentellen Ergebnisse sind in Bild 3.22 in Form des integralen Alkanumsatzes bzw. der Alkenselektivität als Funktion der Temperatur sowie der Selektivität nach jedem Kaskadenelement als diskrete Punkte über einer dimensionslosen Länge analog der Simulationsstudie für die drei theoretisch untersuchten Dosierprofile einer steigenden (10/30/60%), konstanten (33/33/33%) und fallenden (60/30/10%) Dosierung für eine hohe Kontaktzeit ($W/F=400 \text{ kg/s/m}^3$) und ein O_2/C_nH_m -Verhältnis von 1

dargestellt. Im Experiment werden in Bild 3.22 die in den Simulationsstudien aufgezeigten Trends insbesondere hinsichtlich der Selektivität der gewünschten Zwischenprodukte Ethen und Propen wiedergegeben.

Für das in Bild 3.22 gewählte Verhältnis $O_2/C_nH_m=1$ ist ein höherer Alkanumsatz in der Distributorkaskade gegenüber dem konventionellen Festbettreaktor, aufgrund der höheren mittleren Verweilzeit, zu verzeichnen. Der Umsatz an Ethan (3.22a) bzw. Propan (Bild 3.22b) ist für das steigende Profil für die ODH von Ethan bei einer Temperatur oberhalb von 550 °C und 450°C für Propan an Sauerstoff limitiert, wie bereits in der 2D-Modellierung für den einstufigen Distributor diskutiert wurde. Folglich ist ein höherer Alkanumsatz im Hinblick auf das fallende bzw. konstante Profil zu beobachten, deren Umsatz für die gewählten Bedingungen sehr ähnlich ist. Im Fall des steigenden Dosierprofils (10/30/60%) ist das Umsatzdefizit durch O_2 -Limitierung bei $O_2/C_2H_6=1$, durch den mit diesem Profil korrespondierenden niedrigen Transmembranfluss und die damit nochmals reduzierten Quervermischung im ersten Abschnitt der Kaskade noch signifikanter. Demgegenüber wurde in der zuvor beschriebenen Simulationsstudie im Bereich hoher Kontaktzeiten und niedriger Sauerstoffkonzentrationen ein deutlicher Anstieg hinsichtlich der Ethen- bzw. Propenselektivität für das steigende Dosierprofil (10/30/60%) prognostiziert. Dieser Befund kann mittels der in Bild 3.22 c,d) illustrierten experimentellen Ergebnisse bekräftigt werden. In dem untersuchten Temperaturbereich zwischen 550-630 °C zeichnet sich das steigende Dosierprofil, das durch die geringste lokale O_2 -Konzentration charakterisiert ist, durch die höchste Selektivität an Ethen und Propen aus. Die unerwünschten Parallel- und Folgereaktionen r_2 - r_5 , die einen höheren stöchiometrischen Bedarf an Sauerstoff aufweisen, werden somit gegenüber dem FBR deutlich reduziert. Das Konzept einer mehrstufigen Reaktandendosierung unter Verwendung eines steigenden Dosierprofils (10/30/60%) erlaubt somit eine effiziente Steigerung der Alkenselektivität sowie des Alkanumsatzes im Vergleich zum konventionellen Festbettreaktor (FBR) durch die höhere mittlere Verweilzeit im Distributor auf Reaktorebene.

Bei der Konzeption der Pilotanlage zur Untersuchung einer Reihenschaltung von Distributoren wurde eine Probennahme zwischen den einzelnen Distributoren in Reihenschaltung vorgesehen, um axiale Tendenzen hinsichtlich der Bewertungsgrößen beobachten zu können. Die Ergebnisse sind in Form der Selektivität von Ethen (3.22e) und Propen (3.22f) am Austritt eines jeden Kaskadensegments über einer dimensionslosen Reaktorlänge für alle untersuchten Dosierprofile bei 600 °C für die ODH von Ethan und 500°C für Propan illustriert. Das steigende Dosierprofil offenbart sehr hohe Selektivitäten am Austritt des ersten Kaskadensegments. Folgereaktionen werden demzufolge, aufgrund der geringen Sauerstoffkonzentration und da nur 10% des Gesamtvolumenstroms zugeführt werden, sehr effizient unterdrückt. Nichtsdestotrotz laufen in den nachfolgenden zwei Stufen und insbesondere im dritten Reaktorsegment Folgereaktion zu CO und CO₂ ab, so dass der Selektivitätsvorteil zum Teil wieder deutlich verloren geht. Hierzu trägt zum einen die hohe Sauerstoffmenge bei, die in den Stufen zwei und drei zugeführt wird, aber auch die bei diesem Profil vorliegende sehr

hohe mittlere Verweilzeit im Distributor. 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 u.a. der proportional höhere Sauerstoffbedarf bei, der zum Ablauf der Folge- bzw. Parallelreaktionen von C₃ im Vergleich zu C₂ nötig ist.

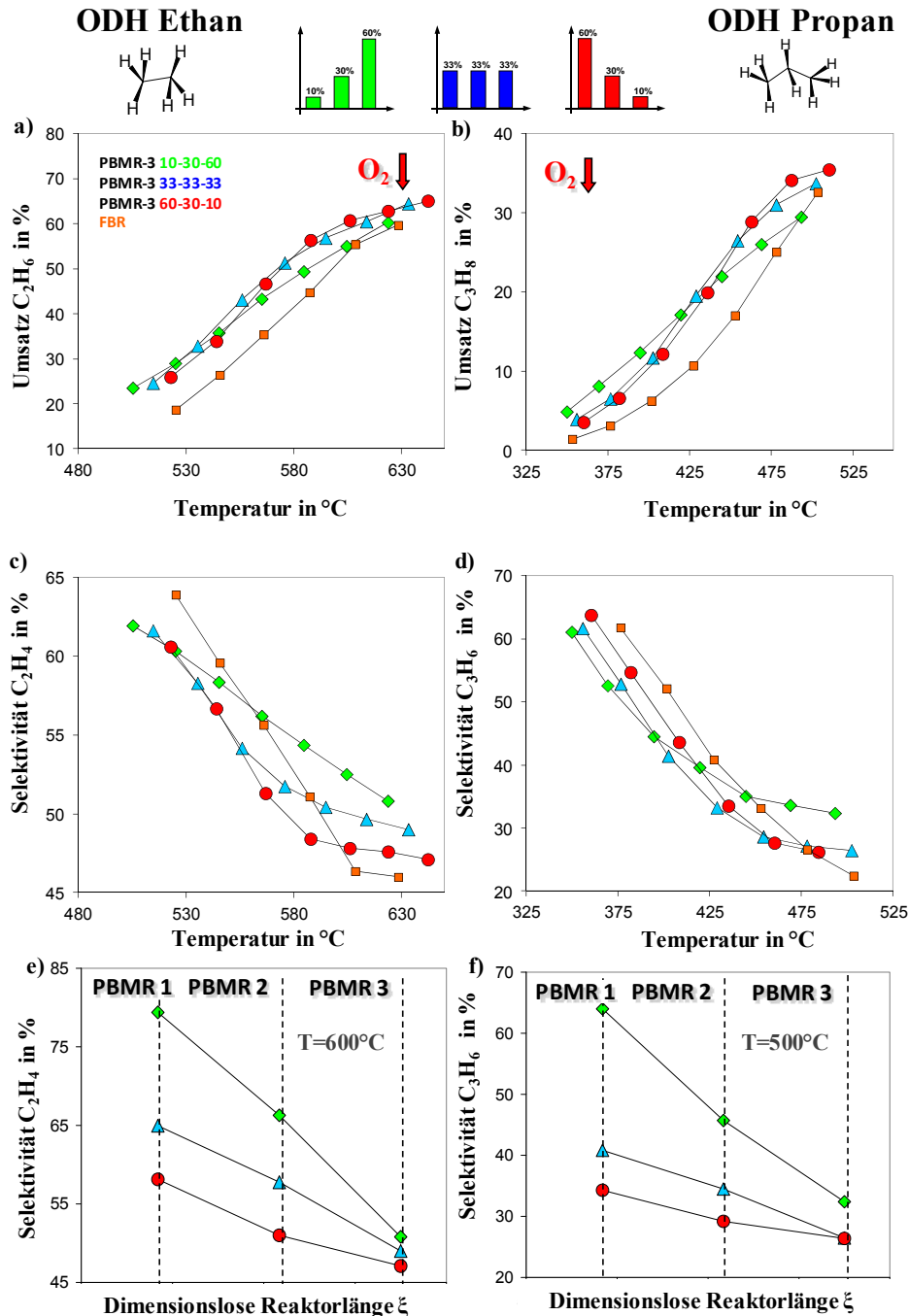


Bild 3.22: Bewertungsgrößen für die ODH von Ethan (links) und Propan (rechts) in einer dreistufigen Distributorkaskade (PBMR-3) für drei ausgewählte Dosierprofile (steigend, 10/30/60%, konstant, 33/33/33%, fallend, 60/30/10%) und dem FBR; Parameter: $x_{C_2H_6}^0 = 1,5\%$, $x_{C_3H_8}^0 = 1\%$, $O_2/C_nH_m = 1$, $W/F = 400 \text{ kg/s/m}^3$, $TS/SS = 1/8$

Abschließend soll zu dem bisher weitgehend qualitativ durchgeführten Vergleich der Reaktorkonzepte anhand von Tabelle 3.1 ein quantitativer Vergleich der Bewertungsgrößen der experimentell untersuchten Reaktorkonfigurationen in Form des einstufigen Membranreaktors (PBMR), der dreistufigen Distributorkaskade (PBMR-3) und des konventionellen Festbettreaktors (FBR) herbeigeführt werden. Die in Tabelle 3.1 für die ODH von Ethan und Propan zusammengefassten Bewertungsgrößen zeigen deutlich, dass durch eine verteilte Dosierung von Sauerstoff mittels Membranen die Selektivität des gewünschten Intermediärproduktes Ethen signifikant von 46,3% (FBR) auf 52,3% (PBMR) sowie Propen von 18,1% (FBR) auf 27,8% (PBMR) gesteigert werden kann. Die in der durchgeführten Simulationsstudie zur ODH von kurzkettigen Alkanen quantifizierten Konzentrations- und Verweilzeiteffekte sind vor diesem Hintergrund einer Distributorkaskade, in der in jeder Stufe die Konzentration und der Transmembranstrom individuell eingestellt und kontinuierlich dosiert werden können, signifikant stärker ausgeprägt. Die beobachteten Trends können durch die experimentellen Befunde in Tabelle 3.1 belegt werden. Insbesondere das untersuchte steigende Dosierprofil (PBMR-3; 10/30/60%) führt bei erhöhter Ethenselektivität (52,5%) und höheren Umsätzen zu einer Ausbeutesteigerung auf 31,6% im Vergleich zum konventionellen FBR (25,6%). Analog wird für die industriell relevantere ODH von Propan zu Propen für das steigende Dosierprofil eine Erhöhung der Propenselektivität von 18,1% (FBR) auf 32,4% beobachtet. Folglich ergibt sich eine Ausbeutesteigerung auf 9,5% im Vergleich zum konventionellen FBR (5,8%) unter den gewählten Bedingungen einer homogenen Temperaturverteilung entlang der Distributorkaskade.

Tabelle 3.1: Experimentell beobachtete Bewertungsgrößen der untersuchten Reaktorkonfigurationen; Parameter: $O_2/C_nH_m=1$, $W/F=400\text{kg's/m}^3$, Ethan: $T=610^\circ\text{C}$, $x_{C_2H_6}^0=1,5\%$, Propan: $T=500^\circ\text{C}$, $x_{C_3H_8}^0=1\%$

in % Konfiguration	Umsatz C₂H₆	Selektivität C₂H₄	Ausbeute C₂H₄	Umsatz C₃H₈	Selektivität C₃H₆	Ausbeute C₃H₆
FBR	55,4	46,3	25,6	32,8	18,1	5,8
PBMR	50,1	52,3	26,2	26,3	27,8	7,3
PBMR-3 (10/30/60%)	60,2	52,5	31,6	29,5	32,4	9,5
PBMR-3 (60/30/10%)	61,8	47,8	29,5	34,1	26,2	8,9

Temperaturmodulation einer Distributorkaskade für die ODH kurzkettiger Alkane

Aufbauend auf den bisher diskutierten Ergebnissen der ODH kurzkettiger Alkane mit einer homogenen Temperaturverteilung entlang der Reaktionskoordinate soll im Folgenden das Potential der Kombination von sequentieller Temperaturmodulation mit einer mehrstufigen kontinuierlichen Dosierung in den Reaktionsraum für das als am vielversprechendsten identifizierte steigende Dosierprofil (PBMR-3; 10/30/60%) abgeschätzt werden. Der Einfluss der Temperatur auf die Selektivität des gewünschten

Intermediats wurde bereits im Kapitel 1 der Habilitationsschrift in Kapitel 1.5.2 aus didaktischen Gründen für ein einfaches Parallel-Folgereaktionsschema unter Verwendung der differentiellen Selektivität diskutiert. In Analogie soll diese Diskussion nun auch für die ODH von Ethan und Propan geführt werden. Demnach kann der Temperatureinfluss auf die Ethen-/Propenbildung unter Verwendung der differentiellen Selektivität bei Kenntnis der Aktivierungsenergien für das in Bild 3.4 abgebildete Reaktionsnetzwerk abgeschätzt bzw. bewertet werden. Im Folgenden wird ausschließlich auf die unerwünschte/n Folgereaktion/en betrachtet. Für die differentiellen Selektivitäten resultiert somit folgender Zusammenhang:

Für die ODH von Ethan zu Ethen soll sich lediglich auf die erwünschte Reaktion r_1 bzw. die unerwünschten Folgereaktionen (r_3, r_4), die zu CO bzw. CO₂ führen, focussiert werden. Damit gilt für die temperaturabhängige differentielle Selektivität unter Vernachlässigung eines Konzentrationseinflusses und damit eines kinetischen Ansatzes:

$$S_{diff, C_2H_4} = \frac{r_1 - 2r_3 - r_4}{r_1} = 1 - \frac{2r_3}{r_1} - \frac{r_4}{r_1} = 1 - \left(\frac{2k_{3\infty}}{k_{1\infty}} + \frac{k_{4\infty}}{k_{1\infty}} \right) \cdot e^{\left(\frac{-E_{A4} + E_{A1}}{R_{uni} \cdot T} \right)} \quad (3.14)$$

Nach Einsetzen der in (Klose, Joshi et al. 2004) bestimmten Aktivierungsenergien gilt:

$$S_{diff, C_2H_4} = 1 - \left(\frac{2k_{3\infty}}{k_{1\infty}} + \frac{k_{4\infty}}{k_{1\infty}} \right) \cdot e^{\left(\frac{-51kJ + 94kJ}{R_{uni} \cdot T} \right)} \quad (3.15)$$

Ein analoges Vorgehen für die ODH von Propan zu Propen unter zusätzlicher Vernachlässigung der thermischen Dehydrierung r_5 , um explizit den Einfluss der erwünschte Reaktion r_1 bzw. der unerwünschte Folgereaktion r_3 herauszuarbeiten, liefert für die temperaturabhängige differentielle Selektivität von Propen mit den in (Hamel, Wolff et al. 2011) abgeschätzten Aktivierungsenergien:



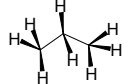

$$S_{diff, C_3H_6} = 1 - \frac{3k_{3\infty}}{k_{1\infty}} \cdot e^{\left(\frac{-E_{A3} + E_{A1}}{R_{uni} \cdot T} \right)} = 1 - \frac{3k_{3\infty}}{k_{1\infty}} \cdot e^{\left(\frac{-89kJ/mol + 104kJ/mol}{R_{uni} \cdot T} \right)} \quad (3.16)$$

Durch Interpretation der Gl. 3.15 und Gl. 3.16 folgt, dass eine höhere Reaktionstemperatur bei vorliegender Konstellation der Aktivierungsenergien, wonach die gewünschte Reaktion eine größere Aktivierungsenergie als die der unerwünschten Folgereaktion ($E_{A1} > E_{A3}$) aufweist, zu einer höheren differentiellen Selektivität an Ethen und Propen führt. Folglich sollte eine Kombination aus steigendem Dosierprofil (10/30/60%) zur Maximierung des Konzentrations- und Verweilzeiteffekts und fallendem Temperaturprofil signifikant höhere Selektivitäten an Ethen und Propen generieren, da hier alle positiven Synergieeffekte zusammenkommen.

Aufgrund des modularen Aufbaus und der individuellen Temperierbarkeit eines jeden Kaskadenelements der Pilotanlage ist die Möglichkeit einer stufenweisen Temperaturmodulation realisierbar. Hierzu wird ausgehend von der zweiten Reaktorstufe nach Bild 3.20 in Analogie zu den Dosierprofilen zur Realisierung eines steigenden ($T_1 = T_2 - 25K / T_2 / T_3 = T_2 + 25K$), eines konstanten ($T_1 = T_2 / T_2 / T_3 = T_2$) und eines fallenden ($T_1 = T_2 + 25K / T_2 / T_3 = T_2 - 25K$) sequentiellen Temperaturprofils die Temperatur in Stufe

eins und drei und den Betrag von 25K erhöht bzw. erniedrigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2 am Beispiel der Ethen-/Propenselektivität für das steigende Dosier- und alle drei Temperaturprofile für ein O_2/C_2H_6 -Verhältnis von 1 und eine W/F von 400 kg/s/m^3 zusammengefasst. Danach können die anhand der differentiellen Selektivität bezüglich der Aktivierungsenergien getroffenen Aussagen (Gl. 3.15-3.16) auch experimentell bestätigt werden. Dementsprechend steigt die Ethen- bzw. Propenselektivität vom ungünstigen steigenden über das konstante zum günstigen fallenden Temperaturprofil hin an.

Tabelle 3.2: Experimentelle Ergebnisse der Temperaturmodulation einer dreistufigen Distributorkaskade; Parameter: $O_2/C_nH_m=1$, $W/F=400 \text{ kgs/m}^3$, Ethan: $x_{C_2H_6}^0=1,5\%$, $T_2=600^\circ\text{C}$; Propan: $x_{C_3H_8}^0=1\%$, $T_2=500^\circ\text{C}$

Dosierprofil 	Selektivität C_2H_4	Selektivität C_3H_6
	PBMR-3 10/30/60%	PBMR-3 10/30/60%
Temperaturprofil		
Steigend $T_1=T_2-25\text{K}/ T_2/T_3=T_2+25\text{K}$	50,7	31,8
konstant $(T_1=T_2/T_2/T_3=T_2)$	52,8	32,8
fallend  $(T_1=T_2+25\text{K}/ T_2/T_3=T_2-25\text{K})$	53,9	34,6

Fazit:

Die **höchste Alkenselektivität** wird **im Fall des steigenden Dosierprofils** und in **Kombination mit dem fallenden Temperaturprofil** verzeichnet. Mit Hilfe der Temperaturmodulation ist eine weitere Selektivitätssteigerung im Hinblick auf Ethen von ca. 54% bzw. Propen von ca. 35% für die gewählten Bedingungen möglich. Der Effekt einer Temperaturmodulation ist **aufgrund der geringen Unterschiede in den Aktivierungsenergien nur gering ausgeprägt**. Für andere Stoffsysteme, wie der im Kapitel dieser Arbeit diskutierten Isomerisierung, deren Aktivierungsenergie signifikant höher ist als die der **Hydroformylierung langkettiger Olefine**, konnte jedoch mit **Hilfe einer optimalen Temperatursteuerung entlang der Reaktionskoordinate** signifikant der Ablauf der **unerwünschten Isomerisierung durch die Temperatur beeinflusst werden**.

Eine weitere Nutzung thermischer Effekte auf Reaktorebene in Form einer Kopplung von exothermer oxidativer Dehydrierung und endothermer thermischer Dehydrierung soll im Folgenden kurz skizziert werden.

3.2.5 Kopplung von oxidativer und thermischer Propandehydrierung in einem Apparat – zyklischer Reaktorbetrieb

Im folgenden Abschnitt sollen Synergien eines multifunktionalen Reaktors durch Kombination von Dosierstrategien eines Distributors mit der thermischen Kopplung exothermer und endothermer Reaktionen, um einen hohen Grad an Prozessintegration/–intensivierung in einem Apparat zu realisieren, vorgestellt werden. In den letzten Jahren wurde die thermische Kopplung exo-/endothermer Reaktionen, die verteilte Reaktandendosierung und der zyklische Reaktorbetrieb mehrheitlich separat in multifunktionalen Reaktoren untersucht, wie in Kapitel 3.1 dargelegt wurde.

Thermisch gekoppelte Reaktoren kombinieren dabei Reaktion und Wärmeaustausch zwischen zwei Kompartimenten in nur einem Reaktor. Ein direkter Wärmeaustausch erübrigt externe Wärmeübertragungsapparate und trägt damit zur Kostenreduktion bei (Eigenberger et al., 2007). Simakov präsentierte u.a. einen Reaktor, in dem die für das Steamreforming zur Herstellung von Synthesegas benötigte Reaktionswärme in einem Teil des Reaktors durch Verbrennung von Methan erzeugt und diese innerhalb des Reaktors durch einen intensiven Wärmeaustausch über eine interne Wand übertragen wurde (Simakov und Sheintuch 2010). Van Sint Annaland betrachtete die thermische Kopplung von endothermer Propandehydrierung und exothermer Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen in einem Reverse-Flow-Reaktor (van Hoef et al., 2008). Einen einfacheren Ansatz stellen thermisch gekoppelte Reaktoren dar, die die Reaktionswärme nutzen, um den Eintrittsstrom der Reaktanden vorzuheizen und somit einen autothermen Betrieb durch interne Wärmerückgewinnung zu erreichen (Qi, Wang et al. 2003). Membranreaktoren kombinieren bereits Reaktion und Stoff-/Produktabtrennung mittels Membranen in einem Apparat. Neben der bisher diskutierten eigenen Arbeit am Beispiel der oxidativen Dehydrierung von Propan mittels poröser nicht-selektiver Keramikmembranen prüfte Czuprat die Anwendbarkeit von sauerstoffleitenden Hohlfasermembranen in einer Distributorkonfiguration am Beispiel der oxidativen Propandehydrierung (Czuprat, Werth et al. 2010). Die Membran wurde dabei abschnittsweise über der Länge passiviert, um eine stufenweise Verteilung des Sauerstoffs zu verwirklichen. Folglich alternieren Zonen der thermischen Propandehydrierung mit Zonen, in denen Wasserstoff total oxidiert wird, wobei eine Verdopplung der Propenausbeute im Vergleich zur reinen thermischen Dehydrierung beobachtet wurde. Ein weiteres interessantes Membranreaktorkonzept ist der Einsatz von Membranen in Wirbelschichten, um Stofftransportlimitierung und Hotspots zu minimieren, wobei die Membran simultan als Katalysatorträger fungieren kann (Patil, van Sint Annaland et al. 2006; Gallucci, Annaland et al. 2008). Bottino erreichte hierdurch höhere Propenausbeuten bei der oxidativen Propandehydrierung an Vanadium durch membrangestützte Sauerstoffverteilung in Wirbelschichten (Bottino, Capannelli et al. 2002; Marin, Hamel et al. 2010). Alle diese Arbeiten fokussieren dabei auf Propan, dessen Bedarf, wie bereits diskutiert wurde, in den letzten zwei Jahrzehnten dramatisch gestiegen und gegenwärtig durch Steamcracken, in Raffinerien durch FCC und nur ca. zu 6-8% durch thermische Propandehydrierung (STAR-/Oleflex-/Catofin Prozess/Linde PDH-Verfahren) gedeckt wird (Winnacker, Küchler et al. 2005).

Alternative Prozesse zur Herstellung von Propen u.a. in Membranreaktoren sind deshalb vielversprechend und wurden bereits ohne signifikanten Einfluss der thermischen Dehydrierung in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert. Die Umsetzung von Propan zu Propen wurde bezüglich der stofflichen und thermischen Kopplung von Gryaznov erstmals in den 60er Jahren an Pd-Membranen im Extraktorkonzept erfolgreich untersucht (Gryaznov, 1999). In neueren Arbeiten zur Propandehydrierung an Chrom-Katalysatoren konnten durch Wasserstoffabzug mittels dichter Palladiumfilme auf porösen Al_2O_3 -Membranen Propenausbeuten von 32% erreicht werden (Dittmeyer und Caro, 2008). Nachteilig erwiesen sich bei der rein thermischen Propandehydrierung in Extraktoren die schnelle Verkokung des Katalysators sowie eine Schädigung der Membran durch Kohlenstoff oder Kohlenmonoxid. Der transmembrane Wasserstoffabzug intensiviert dabei die Katalysatordeaktivierung durch Verkokung der preisintensiven Palladiummembran. Die eingesetzten Extraktoren erreichen durch Produktabzug und der daraus resultierenden Gleichgewichtsverschiebung in der thermischen Dehydrierung (TDH) höhere Umsätze und Selektivitäten. Die Anforderungen an die Membran (Pd) selbst sind hoch. Distributoren stellen hingegen geringere Anforderungen an die Membran (z.B. poröse Keramik). Die Propenselektivität bei der oxidativen Dehydrierung (ODH) durch verteilte Sauerstoffdosierung ist jedoch durch Folge- und Paralleloxidationen geringer. Es kommt aber zu keiner signifikanten Katalysatordeaktivierung durch Verkokung. Weiterhin nutzt die Mehrzahl der bisher in der Literatur publizierten Arbeiten zur thermischen Kopplung die Bereitstellung von Wärme in Form von Nebenreaktionen (Verbrennungsreaktionen), wobei ein Teil der wertvollen Edukte in Form von CO_2 „verloren“ gehen. Rahimpour zeigte mittels Simulationen, dass die Anwendung von Membranreaktoren und rekuperativem Wärmeaustausch erhebliches wirtschaftliches Potential besitzt (Rahimpour, Mirvakili et al. 2011). Vor diesem Hintergrund sollten multifunktionale thermisch gekoppelte Reaktorkonzepte, in denen zwei Reaktionen (exotherm und endotherm), die zum gleichen gewünschten Produkt führen, mit dem Ziel höherer Effizienz und Produktausbeute theoretisch und experimentell untersucht werden, wobei erste Ideen im Folgenden vorgestellt werden sollen. Insbesondere die exotherme oxidative Dehydrierung (ODH) von Propan stellt dabei adäquat Reaktionswärme für die endotherme thermische Propandehydrierung (TDH) zur Verfügung, weshalb sie, analog zu den oben genannten Arbeiten, auch hier als Modellreaktion betrachtet werden soll. Hierzu ist es nötig einen intensiven Wärmeaustausch zwischen den beiden Reaktionszonen herbeizuführen, der nur durch einen hohen Integrationsgrad in einem Apparat (Distributor) gegeben ist. Dabei kann der Nachteil der Katalysatordeaktivierung der rein thermischen Dehydrierung ggf. durch einen zyklischen Betrieb kompensiert werden, der im Vergleich zu den etablierten Prozessen der thermischen Propandehydrierung jedoch in jeder Phase den Apparat/Katalysator vollständig ausnutzt. Der experimentellen Validierung muss dabei eine detaillierte theoretische Betrachtung unter Verwendung von 1D-/2D-Modellen vorausgehen, um die komplexen Temperatur- und Konzentrationsfelder abbilden und bewerten zu können. Erste Arbeiten, die bereits deutliches Potential erkennen lassen, werden im Folgenden vorgestellt.

Bild 3.23 illustriert die Grundidee einen zyklischen Betrieb eines Distributors, in dem ein zusätzlicher Reaktionsraum in Form eines Festbettreaktors integriert und damit eine Kopplung von exothermer oxidativer und endothermer thermischer Dehydrierung eines Alkans einschließlich der Regeneration des Katalysators (gleicher Katalysator für ODH und TDH) herbeigeführt wird. In Phase 1 (Bild 3.23 links) wird das Alkan (Propan) in den Ringspalt zwischen poröser Membran und integriertem Festbett dosiert.

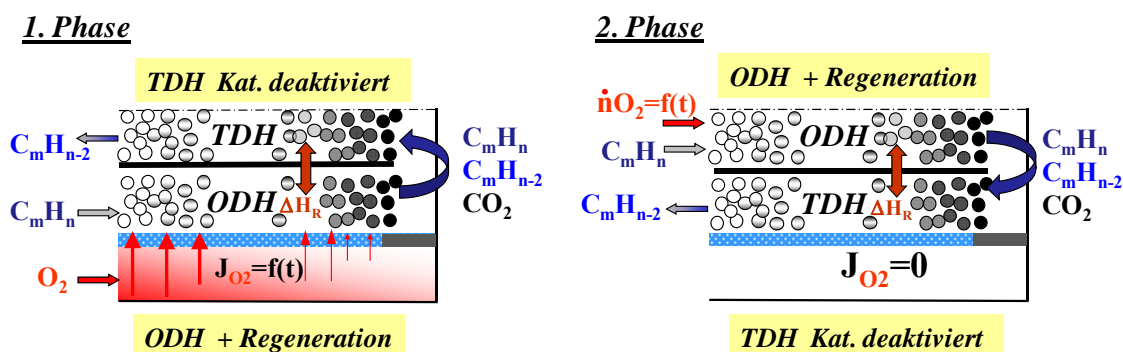


Bild 3.23: Zyklischer Betrieb eines Distributors mit integrierter oxidativer und thermischer Dehydrierung eines Alkans sowie Regeneration des Katalysators

Der Sauerstoff wird über eine Membran kontrolliert zugeführt. Der über die Membran dosierte Sauerstoffstrom $J_{O_2}=f(t)$ muss temporär so gewählt werden, dass ein Ausbeutemaximum an Propan in der ODH gewährleistet und der mit Kohlenstoff beladenen Katalysator aus der vorherigen Phase kontrolliert reaktiviert werden kann. Das Zusammenwirken von ODH und Kohlenstoffoxidation reduziert die lokale Sauerstoffkonzentration zusätzlich positiv. Am Ende des Katalysatorbettes für die ODH wird die Strömung in das integrierte Festbett umgeleitet, um Reste an Propan durch die TDH zu Propan umzusetzen. Als Nebenprodukt kann gebildetes CO_2 mit H_2 in der Zone der TDH reagieren und somit das thermodynamische Gleichgewicht positiv beeinflusst werden. Beide Reaktionen sind direkt in einem Reaktionsraum thermisch gekoppelt. Der Wärmetransport erfolgt durch Wärmeleitung in beiden Schüttungen und ist durch einen Wärmedurchgang im Stahlrohr gekennzeichnet, das beide Schüttungen voneinander separiert. Der fortschreitenden Katalysatordeaktivierung bei der TDH soll durch zyklische Umkehr der Strömungsrichtung entgegengewirkt werden (Bild 3.23 rechts, 2. Phase). In das im Inneren platzierte Festbett wird in Phase 2 nun Sauerstoff und Propan im Co-Feed-Mode zugeführt, um die Regeneration mit der ODH zu koppeln. Das Stahlrohr gestattet keine verteilte Dosierung des Sauerstoffs über die Bettlänge. Folglich können die Reaktionsgeschwindigkeiten der ODH von Propan und der Kohlenstoffoxidation nur über eine zeitliche Änderung des Sauerstoffmolenstroms $\dot{n}_{O_2}=f(t)$ kontrolliert werden. Nicht in der ODH umgesetztes Propan wird sequenziell in der TDH konvertiert, wobei nun der transmembrane Sauerstofffluss $J_{O_2}=0$ gesetzt wird. Eine thermische Kopplung der Zonen ODH und TDH erfolgt durch radiale Wärmeleitung und konvektiv in axialer Richtung. Einen ersten Einblick in das komplexe Temperaturfeld dieses Reaktorkonzepts gibt Bild 3.24 auf der Basis des vorgestellten stationären 2D-Modells (ohne zyklischen Betrieb). Die Berechnung

erfolgte auf der Basis von Literaturdaten für die TDH an einem Pt-Sn-K/ γ -Al₂O₃-Katalysators (Lobera, Tellez et al. 2008) ohne Berücksichtigung der Katalysatordeaktivierung sowie für die ODH an VO_x nach (Hamel, 2011). Bild 3.24a) zeigt die Synergie und das komplexe Zusammenwirken von ODH und TDH, das die thermische Kopplung bietet. Durch die Temperaturentwicklung der exothermen Reaktion der ODH mit einem Hotspot von etwa 818 K wird infolge von Wärmeleitung durch das Stahlrohr eine maximale Temperatur von etwa 805 K im Reaktorraum der TDH erreicht. Bild 3.24b) offenbart hingegen, dass in Bezug auf die Sauerstoffverteilung für das gewählte tube-/shell-side-Verhältnis von 1/8 bzw. für die gewählte homogene poröse Membran Defizite bestehen. Die ODH ist am Einlauf limitiert an Sauerstoff, während am Ende der Zone der ODH das Reaktionsgas mit nahezu 0,6 % in die Zone der TDH eintritt. Eine optimierte Membran sowie detaillierte Parameterstudien müssen angesichts der komplexen Temperatur- und Konzentrationsfelder die Grundlage eines optimalen Zusammenwirkens beider Reaktorsegmente zur Erzielung maximaler Ausbeuten bilden. Als Stellgrößen sind hierbei das tube-/shell-side-Verhältnis, die Temperatur, die Kohlenwasserstoffkonzentration, $J_{O_2}=f(t)$ sowie die Verweilzeit zu sehen. Letztere nimmt dabei erheblichen Einfluss auf die Lage der beiden Hotspots in der ODH und TDH und trägt damit wesentlich zur Kompatibilität der Reaktionen in einem Apparat bei. Für die Katalysatordeaktivierung und Regeneration ist neben $J_{O_2}=f(t)$ die Schaltzeit im periodischen Betrieb ein Optimierungsparameter.

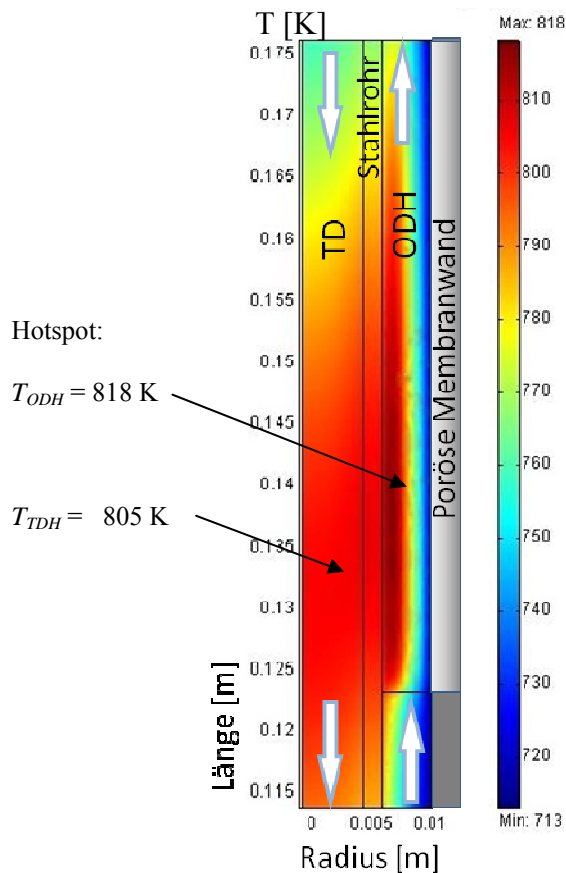


Bild 3.24a): Temperaturfeld; $x_{O_2}^0 = 2,0 \%$, $x_{C_3H_8}^0 = 1 \%$, $W/F = 100 \text{ kg} \cdot \text{s}/\text{m}^3$, $T_{\text{Wand}} = 440 \text{ }^\circ\text{C}$, Kinetik (Lobera, Tellez et al. 2008)

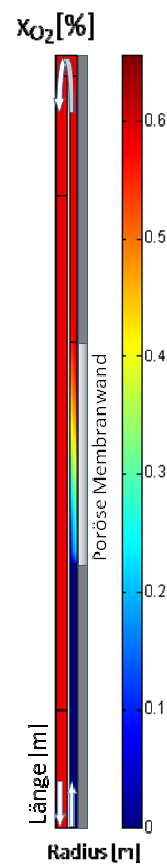


Bild 3.24b): Sauerstoffmolenbruch $x_{O_2}^0 = 2,0 \%$, $x_{C_3H_8}^0 = 1 \%$, $W/F = 100 \text{ kg} \cdot \text{s}/\text{m}^3$, $T_{\text{Wand}} = 440 \text{ }^\circ\text{C}$, $TS/SS = 1/8$

Das Potential des vorgestellten Reaktorkonzepts wird in Tabelle 3.3 in ersten Arbeiten mit der Reaktorleistung eines Festbettreaktors und eines einfachen Distributors anhand von Literaturdaten (Lobera, Tellez et al. 2008, Hamel, 2011) und unter Vernachlässigung der Katalysatordeaktivierung für einen nicht optimierten Fall verglichen.

Tabelle 3.3: Vergleich der Reaktorleistung im konventionellen Festbettreaktor, Distributor und Gegenstromkonzept: $W/F = 100 \text{ (kg s)}/\text{m}^3$, $x_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ts},0} = 1 \%$, $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 2$, $T_{\text{Wand}} = 430 \text{ }^\circ\text{C}$, Reaktormodell 2D, Kinetik (Lobera, Tellez et al. 2008) bei Vernachlässigung der Katalysatordeaktivierung

in %	Festbettreaktor Co-Feed-Mode ODH	Distributor O ₂ verteilt dosiert ODH	Integriertes Gegenstromkonzept ODH + TDH
Umsatz Propan	7,2	19,5	43,3
Selektivität Propen	55,2	24,5	71,7
Ausbeute Propen	3,9	4,8	31,1

Fazit:

Offensichtlich **führt die stoffliche und energetische Kopplung von TDH und ODH in einem Apparat zu einer deutlichen Steigerung der Propenausbeuten und unterstreicht**, wie interessant eine genauere theoretische und experimentelle Untersuchung dieses Reaktorkonzeptes ist.

Als **Stellgrößen** sind das **tube-/shell-side-Verhältnis**, die **Temperatur**, die Kohlenwasserstoffkonzentration, $J_{\text{O}_2}=f(t)$ sowie die **Verweilzeit** zu sehen. **Letztere** nimmt dabei erheblichen Einfluss auf die Lage der beiden Hotspots in der ODH und TDH und **trägt damit wesentlich zur Kompatibilität der Reaktionen in einem Apparat bei. Für die Katalysatordeaktivierung und Regeneration** ist neben $J_{\text{O}_2}=f(t)$ die **Schaltzeit im periodischen Betrieb ein Optimierungsparameter.**

3.3 Prozessebene - Beeinflussung der Selektivität durch Recyclingstrategien

In Analogie zum Kapitel 1.6 und 2.6 im Hinblick auf die homogen katalysierte Hydroformylierung soll abschließend die Beeinflussung und gezielte Steuerung der Selektivität gewünschter Zwischenprodukte auf Prozessebene am Beispiel heterogen katalysierter Selektivoxidationen betrachtet werden. Dabei wird auf die in Kapitel 1.6 im Bild 1.18 illustrierte Multikomponentendosierung inkl. Recyclingstrategie zurückgegriffen und deren Potential für irreversible Parallel-/Folgereaktionsnetzwerke zunächst am Beispiel der ODH von Propan durch experimentell und modellbasierte Studien bewertet. Eine Prüfung hinsichtlich der Übertragbarkeit bzw. Verallgemeinerung dieses Dosierkonzepts auf Prozessebene für weitere Selektivoxidationen soll überprüft und damit die Arbeit abgerundet werden. Hierzu wird auf der Basis von Simulationsstudien das Potential der Multikomponentendosierung für die Selektivoxidation von Propan zu Acrolein sowie n-Butan zu Maleinsäureanhydrid bewertet.

3.3.1 Multikomponentendosierung mit Rückführungsstrategie am Beispiel der oxidativen Dehydrierung von Propan

Im Folgenden soll das Potential einer Multikomponentendosierung mit Rückführungsstrategie konkret für die ODH von Propan zu Propen nach dem in Bild 3.4 illustrierten Parallel- und Folgereaktionsnetzwerk der in (Hamel, Wolff et al. 2011) publizierten Reaktionskinetik sowie dem in Kapitel 1.6 vorgestellten Reaktormodell (Gl. 1.48-1.51) anhand experimentell und modellbasierter Studien untersucht werden. Hierzu wird, wie in Bild 3.25 (vgl. auch Bild 1.18) dargestellt, neben Sauerstoff ($O_2=B$) zusätzlich Propan ($C_nH_m=A^{Dos}$) über die Membran dosiert, um die differentielle Selektivität positiv durch eine hohe Konzentration an Propan über der Reaktorlänge zusätzlich zu beeinflussen.

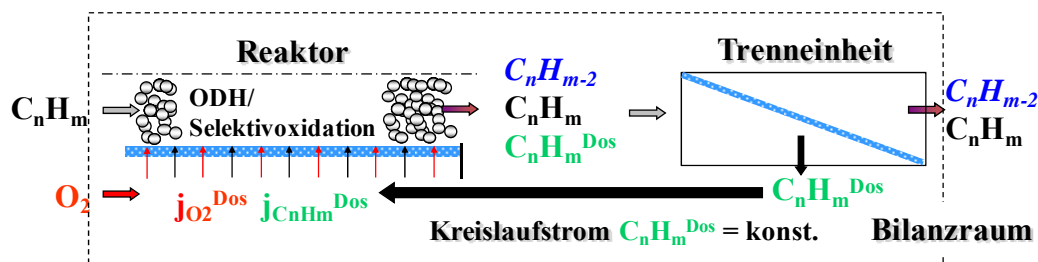


Bild 3.25: Übertragung einer Multikomponentendosierung (O_2 und C_nH_m) inklusive Kreislaufrückführung auf die ODH bzw. Selektivoxidation kurzkettiger Alkane

Dieser Zusammenhang konnte in den Grundlagen im Kap. 1.6 in Gl. 1.53 auf der Basis einfacher Potenzansätze bereits anschaulich dargestellt werden. Danach kann die differentielle Selektivität bzw. die lokalen Reaktionsgeschwindigkeiten entlang der Reaktorlänge in einer Folgereaktion durch hohe Konzentrationen an Kohlenwasserstoff (A) und niedrigen Konzentrationen an Sauerstoff (B) für den Fall, dass die

Reaktionsordnung an O₂ der gewünschten Reaktion kleiner als die in unerwünschten Folgereaktionen ist, durch verteilte Dosierung gesteigert werden. Die genaue Kenntnis der Reaktionskinetik bzw. Konstellation der Reaktionsordnungen ist dabei der Schlüssel einer verteilten Dosierung, wie sich später im Hinblick auf die Übertragbarkeit auf andere Stoffsysteme zeigen wird. Es wurde weiterhin diskutiert, dass ein hoher Umsatz an Alkan (A) nur realisiert werden kann, wenn die zusätzlich über die Membran dosierte Menge C_nH_m^{Dos} und im Kreislauf geführte und in einer nachgeschalteten Trenneinheit (membranbasiert oder thermischer Trennprozess) abgetrennt und zurückgeführt wird. Der Bilanzraum für die integrale Betrachtung von Umsatz und Ausbeute muss demnach die Trenneinheit für die Rückführung mit beinhalten, um bei einer Multikomponentendosierung, d.h. O₂ und dem im Kreislauf geführten und zusätzlich über die shell-side (ss) verteilt dosiertem C_nH_m^{Dos}, eine signifikante Erhöhung der integralen Selektivität und vor allem Ausbeute an Alken herbeizuführen. Um dieses Dosierkonzept in den folgenden Studien systematisch zu bewerten, werden bezüglich des in die tube-side (ts) bzw. shell-side (ss) dosierten Propans nachstehende Randbedingungen verwendet:

$$\text{tube-side: } x_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ts},0} = 1\%$$

$$\text{shell-side: } C_n H_m^{\text{Dos}} \equiv x_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ss}} = 0,25 \cdot x_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ts},0} \quad \text{bzw.} \quad x_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ss}} = 0,75 \cdot x_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ts},0}$$

bzw. nach Einführung des Recyclingverhältnisses R in Analogie zu Gl. 1.52

$$\text{shell-side: } R = \frac{x_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ss}}}{x_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ts},0}} = 0,25 \quad \text{bzw.} \quad R = 0,75$$

Die gegenüber der in Kapitel 1.6 durchgeführten Machbarkeitsstudie einer Multikomponentendosierung abweichenden Verhältnisse des zusätzlich über die Membran dosierten Alkans (A) sind auf den durch den der Mass-Flow-Controller vorgegebenen Regelbereich der zuvor beschriebenen Versuchsanlage zurückzuführen.

Die Bewertungsgrößen Umsatz, Selektivität, Ausbeute und differentielle Selektivität für die ODH von Propan als Funktion des O₂-Molenbruchs und der Verweilzeit (W/F) sind in Bild 3.26 für den konventionellen Festbettreaktor (FBR) sowie den Membranreaktor (PBMR) mit bzw. ohne Multikomponentendosierung in 3D-Illustrationen dargestellt. Hierin ist ersichtlich, dass insbesondere für niedrige O₂-Molenbrüche und hohe Verweilzeiten (W/F) der Membranreaktor ohne zusätzliche Dosierung von Propan mittels Membran aufgrund der zuvor diskutierten Konzentrations- und Verweilzeiteffekte eine leicht höhere Leistung als der konventionelle Festbettreaktor erzielt, solange keine Limitierung des verteilt dosierten Sauerstoffs vorliegt. Demgegenüber führt die zusätzlich verteilte Dosierung von Propan via Membran und dessen internes Recycling zu einem signifikanten Anstieg des integralen Propanumsatzes, aufgrund der durch die höhere Konzentration gesteigerten Reaktionsgeschwindigkeit (r₁), der Propenselektivität und Propenausbeute. Das Potential einer der Multikomponentendosierung nimmt dabei stetig mit Erhöhung der über die shell-side zusätzlich dosierten Menge an Propan (C_nH_m^{Dos}) zu, wie die differentielle Propenselektivität in Bild 3.26c) aufzeigt. Damit offenbart das Konzept

der Multikomponentendosierung die Möglichkeit die lokale Konzentration von Sauerstoff und Kohlenwasserstoff (Propan) optimal einzustellen.

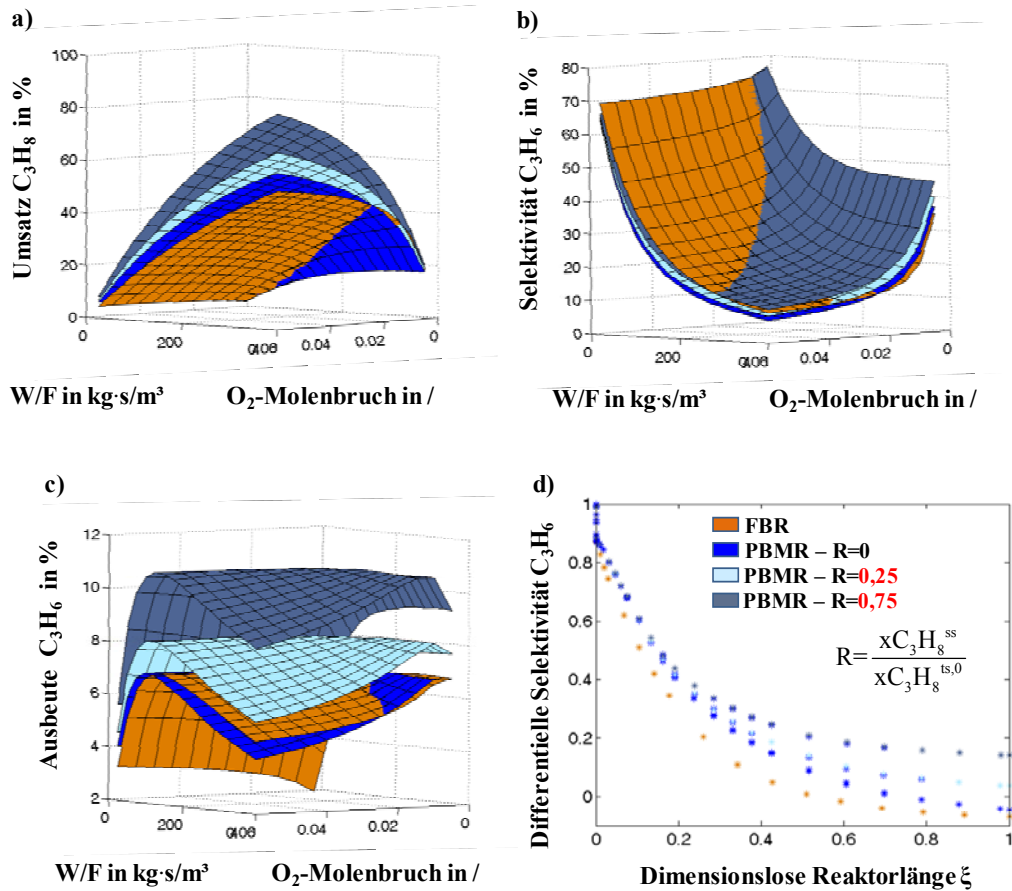


Bild 3.26: Integrale Bewertungsgrößen und differentielle Propenselektivität; Parameter: $x_{C_3H_8}^{ts,0} = 1,0\%$, $O_2/C_3H_8^{ts,0} = 0,5 - 4$, $T=500^\circ C$, $W/F=400kg/s/m^3$, $R=0/0,25/0,75$

Tabelle 3.4 fasst die Bewertungsgrößen noch einmal für eine Temperatur von $500^\circ C$ sowie eine W/F von $400kg/s/m^3$ zusammen. Im Vergleich zur Reaktandendosierung im Co-Feed-Mode (FBR) kann der Propanumsatz von 31% auf 34% sowie die Propenselektivität von 20% auf 32% durch zusätzliche Dosierung von Propan und dessen internes Recycling gesteigert werden. Demnach kann für den Fall einer Multikomponentendosierung mit einem Recyclingverhältnis $R=0,75$ die Propenausbeute gegenüber dem FBR laut der durchgeführten Simulationsstudie nahezu verdoppelt werden.

Tabelle 3.4: Bewertungsgrößen der ODH von Propan zu Propen aller in einer modellbasierten Studie untersuchten Dosierkonzepte; Parameter: $T=500^\circ C$, $x_{C_3H_8}^{ts,0}=1\%$, $O_2/C_3H_8^{ts,0}=1$, $W/F=400kg/s/m^3$, Kinetik nach (Hamel, Wolff et al. 2011)

in %	Festbettreaktor		Distributor	
		$R = \frac{x_{C_3H_8}^{ss}}{x_{C_3H_8}^{ts,0}} = 0$	$R = 0,25$	$R = 0,75$
Umsatz Propan	31	28	31	34
Selektivität Propen	20	24	27	32
Ausbeute Propen	6	7	8	11

Damit konnten in der modellbasierten Studie zur ODH von Propan zu Propen in Analogie zur Machbarkeitsstudie einer Multikomponentendosierung in Kapitel 1.6 ähnliche vielversprechende Trends in Bezug auf die Propenselektivität beobachtet werden, die im Folgenden experimentell validiert werden sollen. Die Versuche hierzu wurden in der in Kapitel 3.2.3 vorgestellten Versuchsanlage durchgeführt. Hierzu wurde die Versuchsanlage um einen Mass-Flow-Controller sowie einen Kryostaten erweitert, um das Konzept einer Multikomponentendosierung von Sauerstoff und Propan inkl. Propanrecycling zu realisieren. Der Kryostat (Julabo FP 50) wurde bei -45°C betrieben, um die in einer Pilotanlage einfachere kryogene Trennung von Propan und Propen aufgrund der unterschiedlichen Siedepunkte ($\Delta T=6\text{K}$) zu gewährleisten (Hamel, Wolff et al. 2011). Die Anwendung von selektiven Membranen zur Propan/Propen-Trennung wäre aus ökonomischen Gründen vorzuziehen, wenn diese zukünftig verfügbar sind. Die experimentelle Durchführung ist (Hamel, Wolff et al. 2011) zu entnehmen. An dieser Stelle sollen die experimentellen Befunde für die Verweilzeiten $W/F=100$ bzw. 400 kg's/m^3 vorgestellt werden. In Bild 3.27 sind die Bewertungsgrößen des konventionellen Festbettreaktors dem Distributor für unterschiedliche Recyclingverhältnisse gegenübergestellt.

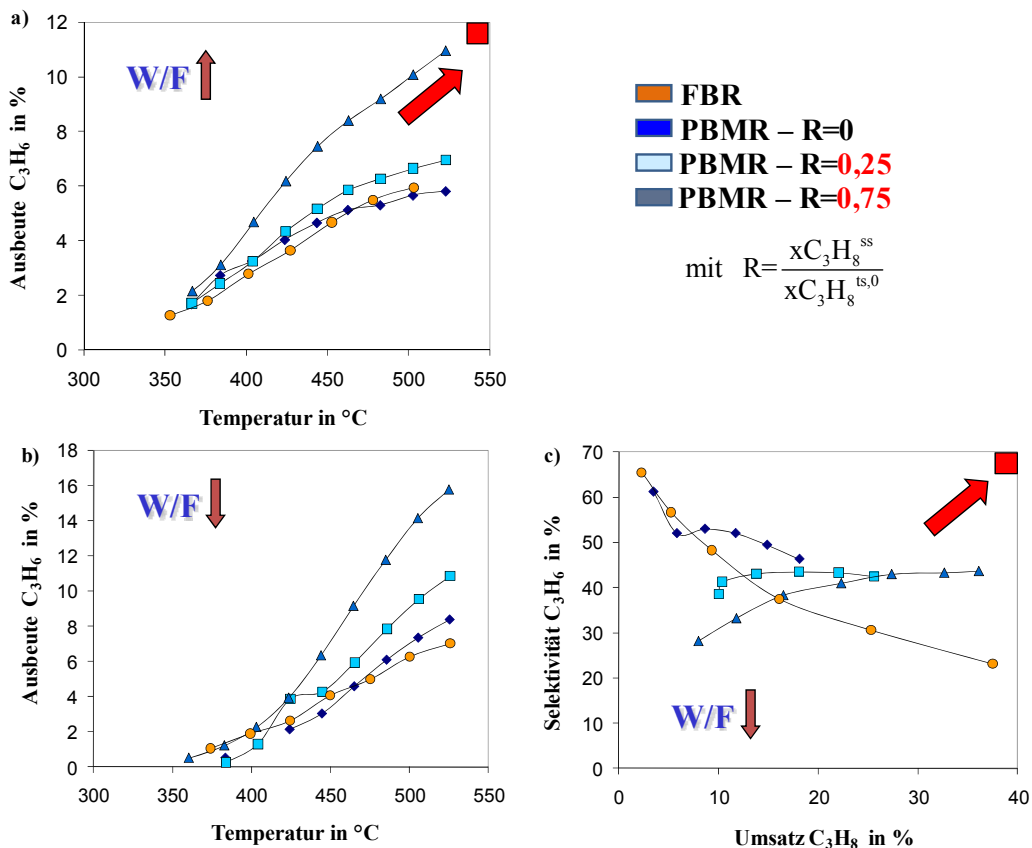


Bild 3.27: Vergleich von Festbettreaktor (FBR) und Membranreaktor (PBMR) für unterschiedliche Recyclingverhältnisse R , a) Propenausbeute für $W/F=400\text{ kg's/m}^3$ \uparrow ; b) Propenausbeute und c) Propenselektivität vs. Propanumsatz für $W/F=100\text{ kg's/m}^3$ \downarrow ; Parameter: $x_{C_3H_8}^{ts,0} = 1$, $O_2/C_3H_8^{ts,0} = 1\%$, $R = 0,25/0,75$

In Bild 3.27a) ist die Propenausbeute als Funktion der Temperatur für eine hohe Verweilzeit ($W/F=400\text{ kg's/m}^3$) illustriert. Wie zuvor in der modellbasierten Studie

beobachtet, steigt die Reaktorleistung eines Distributors unter Verwendung des Konzepts der Multikomponentendosierung (Sauerstoff und Propan) mit steigendem Recyclingverhältnis signifikant an. Die lokale Konzentration der Edukte kann somit positiv im Hinblick auf Umsatz, Selektivität und damit Propenausbeute auf Prozessebene beeinflusst werden, wodurch eine Steigerung der Propanausbeute von 5,5% (FBR) auf 11% bei einer Multikomponentendosierung mit einem Recyclingverhältnis von 0,75 zu verzeichnen ist.

Für die kürzere Verweilzeit von $W/F=100\text{kg}\cdot\text{s}/\text{m}^3$ wurde im Experiment die höchste Propenausbeute von 16% bei $T=520^\circ\text{C}$ beobachtet, wie Bild 3.27b) zu entnehmen ist. Damit resultiert eine Steigerung der Propenausbeute um den Faktor 2,7 bei einer Multikomponentendosierung mit $R=0,75$ gegenüber dem konventionellen Festbettreaktor. Dieses Ergebnis ist prozentual vergleichbar mit der im Steamcracker produzierten Menge an Propen bei signifikant niedrigeren Prozesstemperaturen (Moulijn, Makkee et al. 2001). Auch der in Bild 3.27c) illustrierte Selektivitäts-Umsatz-Plot zeigt eindeutig das Potential der verteilten Dosierung binärer Reaktandenmischungen. Somit werden unter Verwendung einer Multikomponentendosierung signifikant höhere Propenselektivitäten bei vergleichbaren Propanumsätzen erreicht und das in Kap. 1.2, Bild 1.2, formulierte Ziel der "rechten oberen Ecke" durch Minimierung von Nebenprodukten bei maximalem Umsatz rückt näher.

Diese vielversprechenden Ergebnisse der Multikomponentendosierung mit Rückführungsstrategie sollen im Folgenden hinsichtlich einer Übertragbarkeit auf andere Selektivoxida­tionen unter besonderer Berücksichtigung der Reaktionsordnungen anhand der vorgestellten mathematischen Werkzeuge untersucht werden.

3.3.2 Potential und Übertragbarkeit der Multikomponentendosierung mit Rückführungsstrategie auf die Selektivoxidation von Propan und n-Butan

Neben der ODH von Propan zu Propen stellen die Selektivoxida­tionen von Propan zu Acrolein sowie n-Butan zu Maleinsäureanhydrid weitere technisch bedeutende Zwischenprodukte der chemischen Industrie bereit. Auch wenn auf Katalysatorebene bereits heute sehr selektive Katalysatoren zur Verfügung stehen, stellen die gewünschten Produkte Intermediate dar, die durch Parallel- und Folgeoxida­tionen hinsichtlich der Selektivität auf Reaktorebene limitiert sind. Vor diesem Hintergrund soll im Folgenden das Potential und die Übertragbarkeit der Multikomponentendosierung mit Rückführungsstrategie für diese Reaktionen auf der Basis von der Literatur entnommenen Reaktionskinetiken anhand von Simulationsstudien modellbasiert bewertet werden.

Selektivoxidation von Propan zu Acrolein

Die technische Herstellung von Acrolein aus Propan ist durch einen zweistufigen Prozess gekennzeichnet. Zunächst erfolgt die Bereitstellung von Propen durch die bereits in Kapitel 3.1.2 geschilderten etablierten Verfahren. In einem zweiten Prozessschritt wird Propen dann zu Acrolein bzw. Acrylsäure als technisch bedeutende

Zwischenprodukte oxidiert. Aus ökonomischen und ökologischen Gründen ist die Direktsynthese durch selektive Oxidation von Propan über Propen zu Acrolein in einem einstufigen Verfahren eine sehr attraktive Alternative, die technisch, aufgrund unerwünschter Folgereaktionen, bisher jedoch noch nicht realisiert werden konnte (Kölsch, Noack et al. 2002). Vor diesem Hintergrund haben (Kölsch, Noack et al. 2002) eine einstufige partielle Oxidation von Propan zu Acrolein im konventionellen Festbettreaktor und im Distributor mit einer asymmetrischen Al₂O₃-Membran (vgl. Kap. 3.2.2) an einem Gemischtoxidkatalysator (Ag_{0,01}Bi_{0,85}V_{0,54}Mo_{0,45}O₄) untersucht und beide Dosierkonzepte verglichen. Der Distributor mit ausschließlich verteilter Dosierung von Sauerstoff offenbarte dabei eine signifikante Erhöhung der Selektivität und Ausbeute an Acrolein. Das in (Kölsch, Noack et al. 2002; Kölsch, Smejkal et al. 2002) verifizierte Reaktionsnetzwerk und die darauf aufbauend bestimmte Reaktionskinetik bildet nun den Ausgangspunkt der modellbasierten Untersuchung zur Abschätzung des Potentials einer Multikomponentendosierung. Das in Bild 3.28 illustrierte Reaktionsnetzwerk folgt in seiner Struktur dem Parallel- und Folgereaktionsnetzwerk im Kapitel 1 der Habilitationsschrift (Bild 1.8) sowie dem Netzwerk der ODH von Ethan und Propan (Bild 3.4). In einem einzigen Prozessschritt wird Propan über r₁ zu Propen und r₂ zum gewünschten Produkt Acrolein selektiv oxidiert, wobei stöchiometrisch jeweils nur 0,5 mol Sauerstoff benötigt werden. Demgegenüber ist in Analogie zur zuvor diskutierten ODH von Propan durch unerwünschte Folgeoxidationen zu CO (r₄) oder direkt zu CO₂ (r₆) die Acroleinselektivität limitiert. Auch der Reaktand Propan selbst kann durch die unerwünschten Parallelreaktionen über r₃ zu CO bzw. r₅ zu CO₂ totaloxidiert werden. Die unerwünschten Parallel- und Folgeoxidationen benötigen deutlich höhere Mengen an O₂, so dass eine Absenkung der lokalen O₂-Konzentration durch verteilte Dosierung im Distributor vielversprechend erscheint, wie bereits in den zuvor diskutierten Beispielen aufgezeigt werden konnte. Das Potential der verteilten Dosierung lässt sich, wie im Grundlagenkapitel exemplarisch vorgeführt, an der Reaktionsordnung des Sauerstoffs abschätzen (Lu, Dixon et al. 1997; Lu, Dixon et al. 1997; Hamel, Thomas et al. 2003; Seidel-Morgenstern 2010). Die von (Kölsch, Smejkal et al. 2002) publizierten kinetischen Ansätze (Gl. 3.17-3.22) offenbaren eindeutig, dass die Reaktionsordnungen der gewünschten Reaktionen β_{1,2} kleiner als die der unerwünschten Reaktionen β₃₋₆ sind, so dass im Distributor eine höhere Selektivität als bei Dosierung von O₂ im Co-Feed-Mode zu erwarten ist.

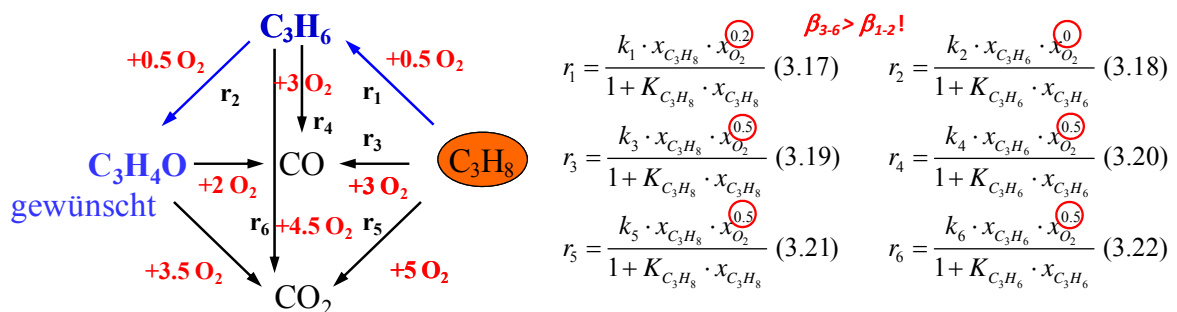


Bild 3.28: Reaktionsnetzwerk und Kinetik der Selektivoxidation von Propan zu Acrolein nach (Kölsch, Noack et al. 2002)

Basierend auf der Kinetik und den abgeleiteten Parametern von (Kölsch, Smejkal et al. 2002) wurden die Acroleinselektivität und der Propanumsatz berechnet und gegeneinander in Bild 3.29 für den Festbettreaktor sowie den Distributor ohne ($R=0$) und mit Multikomponentendosierung von Sauerstoff und Propan mit internem Propanrecycling für die Recyclingverhältnisse $R=1$ und 2 aufgetragen. Wie bereits in (Kölsch, Noack et al. 2002) experimentell beobachtet, liefert der Distributor mit verteilter Dosierung von Sauerstoff ($R=0$) signifikant höhere Selektivitäten bei vergleichbaren Propanumsätzen. Wird nun zusätzlich zum Sauerstoff als zweite Komponente Propan zusätzlich verteilt über die Membran dosiert, kann die lokale Konzentration an Propan auf hohem Niveau entlang der Reaktionskoordinate gezielt eingestellt werden, was positiv für die differentielle Selektivität, aber auch für die Reaktionsgeschwindigkeit r_1 und damit für den Propanumsatz ist. Somit kann mit steigendem Recyclingverhältnis R der Umsatz und die Selektivität an Acrolein weiter erfolgreich erhöht werden. Neben der Dosierung binärer Gemische mittels Membran ist auch die Anwendung von ternären Gemischen (Sauerstoff, Propan und Propen) denkbar, um sowohl die Geschwindigkeit r_1 als auch r_2 gezielt entlang des Reaktionsweges im Distributor zu intensivieren. Im Vergleich zur ODH von Propan vereinfacht sich im vorliegenden Fall das nachgeschaltete Trennproblem, da Acrolein (Siedetemperatur: 52°C) deutlich einfacher von Propan/Propen sowie den Kohlenstoffoxiden abgetrennt werden kann, wodurch die Kosten für das interne Recycling deutlich reduziert werden. Eine Übertragbarkeit des Konzepts der Multikomponentendosierung mit Rückführungsstrategie ist somit modellbasiert gegeben und sollte experimentell überprüft werden.

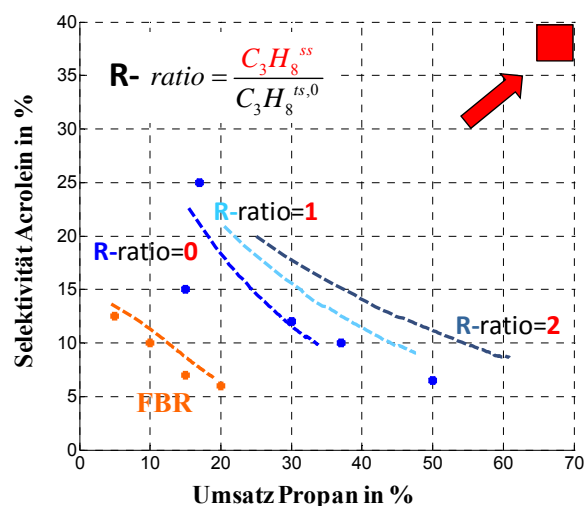


Bild 3.29: Acroleinselektivität vs. Propanumsatz als Ergebnis einer Simulationsstudie im Festbettreaktor und Distributor mit Multikomponentendosierung für die Recyclingverhältnisse $R=0/1/2$; Parameter nach (Kölsch, Smejkal et al. 2002)

Selektivoxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid

Abschließend soll nun das Potential der Multikomponentendosierung mit Recyclingstrategie auf die Selektivoxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid auf der Basis von Simulationsstudien evaluiert werden. Neben Acrolein stellt auch Maleinsäureanhydrid (MSA) ein wichtiges technisches Intermediat dar, das u.a. zur

Synthese ungesättigter Polyester, aber auch in der Pflanzenschutzmittelproduktion eingesetzt wird. Es ist eines der wichtigsten, großtechnischen Verfahren (Weissermel und Arpe 1998; Hodnett 2000; Emberger 2005). Die Herstellung erfolgt durch eine Selektivoxidation von n-Butan, das wie zuvor für die Acroleinsynthese aus Propen ein Nebenprodukt des Steamcrackers darstellt (Onken and Behr 1996). Die Selektivoxidation von n-Butan zu MSA wird vorwiegend an Vanadylpyrophosphat-Katalysatoren ($(VO)_2P_2O_7$) durchgeführt, die sich durch hohe Robustheit, Aktivität und eine gute Chemoselektivität auszeichnen. Die gegenwärtig realisierbare MSA-Selektivität und -Ausbeute ist im Vergleich zu anderen Selektivoxidationsverfahren relativ gering (Emberger 2005).

Um die bisher vorliegende Reaktorproduktivität durch geeignete reaktionstechnische Maßnahmen zu verbessern und den Einsatz innovativer Reaktorkonzepte zu überprüfen, ist ein besseres Verständnis der Reaktionskinetik erforderlich. Vor diesem Hintergrund hat (Emberger 2005) die Reaktionskinetik auf der Basis von stationären und dynamischen Experimenten in einem gradientenfreien Reaktor (CSTR) unter besonderer Berücksichtigung der Sorptionsgleichgewichte mittels dynamischer Versuchstechniken, u.a. der auch hier im Kapitel 2 verwendeten Perturbationsmethoden, untersucht bzw. ein Reaktionsnetzwerk identifiziert. Letzteres ist in Bild 3.30 in einer reduzierten Form illustriert, die identisch mit dem in Bild 1.8 in den Grundlagen diskutierten Modellreaktionsnetzwerk einer klassischen Parallel- und Folgereaktion ist. Demnach wird MSA durch die partielle Oxidation r_1 aus n-Butan gebildet bzw. in der

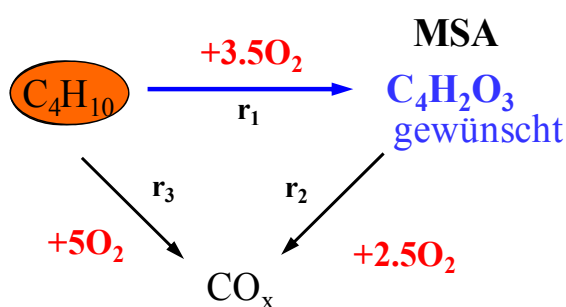


Bild 3.30: Selektivoxidation n-Butan zu Maleinsäureanhydrid (MSA, Emberger 2005)

unerwünschten Folgereaktion r_2 zu Kohlenstoffdioxiden weiteroxidiert. Parallel kann n-Butan durch r_3 ebenfalls zu Kohlenstoffdioxiden total oxidiert werden. Die unerwünschten Reaktionen reduzieren dabei die MSA-Selektivität bzw. Ausbeute und werden in Anbetracht der Stöchiometrie bezüglich Sauerstoff insbesondere bei hohen O_2 -Konzentrationen begünstigt, so dass eine verteilte Dosierung von Sauer-

stoff im Distributor von Vorteil erscheint. Die von (Emberger 2005) durchgeführten kinetischen Messungen zur Direktoxidation von n-Butan zu MSA gestalteten sich schwierig, da in der Realität weitere Reaktionen oder sogar Blindreaktionen, d.h. homogene Reaktionen in der Gasphase oder an der Reaktorwand, ablaufen und die Messungen in hohem Maß mit Unsicherheiten behaftet sind. Dementsprechend hat (Emberger 2005) verschiedene kinetische Mechanismen postuliert und in Form unterschiedlicher kinetischer Gleichungen quantifiziert. U.a. wurde ein formal-kinetischer Potenzansatz abgeleitet, der durch die Gl. 3.23-3.25 charakterisiert ist. Dieser einfache Ansatz gestattet es, die differentielle Selektivität an MSA unter Vernachlässigung der Parallelreaktion r_3 in Gl. 3.26 zu formulieren. Hieraus ist für die bestimmte Konstellation der Reaktionsordnungen ($\beta_1 < \beta_2 = 0,3 < 0,5$) direkt ersichtlich, dass eine Absenkung der lokalen O_2 -Konzentration sowie eine zusätzliche Erhöhung der lokalen Konzentration an n-Butan durch verteilte Dosierung eines binären Gemischs

von Sauerstoff und n-Butan mit internem n-Butan-Recycling im Distributor eine gezielte Steuerung der MSA-Selektivität auf Reaktorebene erlaubt. Diese Aussage wurde anhand der Kinetik von (Emberger 2005) in einer modellbasierten Studie überprüft, deren Ergebnis in Bild 3.31 illustriert ist.

Formalkinetischer Ansatz

$$r_1 = k_1 \cdot x_{C_4H_{10}}^{0.6} \cdot x_{O_2}^{0.3} \quad (3.23)$$

$$r_2 = k_2 \cdot x_{MA}^1 \cdot x_{O_2}^{0.5} \quad (3.24)$$

$$r_3 = k_3 \cdot x_{C_4H_{10}}^{0.36} \cdot x_{O_2}^{0.56} \quad (3.25)$$

$$S_{MA} = \frac{r_1 - r_2}{r_1} = 1 - \frac{r_2}{r_1} = 1 - \frac{k_2 \cdot x_{MA}^1 \cdot x_{O_2}^{0.5}}{k_1 \cdot x_{C_4H_{10}}^{0.6} \cdot x_{O_2}^{0.3}} \quad (3.26)$$

$\beta_2 > \beta_1!$

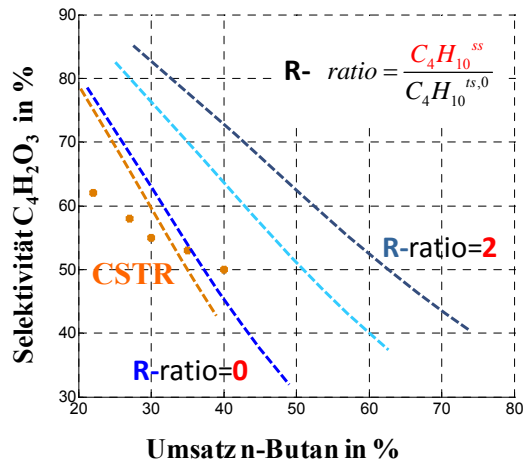


Bild 3.31: MSA-Selektivität vs. n-Butan-Umsatz im CSTR und Distributor mit Multikomponentendosierung für die Recyclingverhältnisse R=0/1/2; Parameter nach (Emberger 2005)

Nach Bild 3.31 wird für den Potenzansatz eine leicht höhere MSA-Selektivität im Distributor gegenüber dem gradientenfreien Reaktor (CSTR) beobachtet, wenn ausschließlich Sauerstoff (R=0) über eine Membran verteilt wird. Durch Übertragung des Konzepts einer Multikomponentendosierung, d.h. der verteilten Dosierung von Sauerstoff und n-Butan, kann mit steigender Menge an zusätzlich dosiertem n-Butan, d.h. mit steigendem Recyclingverhältnis R, die MSA-Selektivität mehr als signifikant zu höheren Umsätzen verschoben werden, wie der Selektivitäts-Umsatz-Plot in Bild 3.31 laut Simulationsstudie offeriert. Eine einfache Übertragung des Konzepts der Multikomponentendosierung mit Recyclingstrategie auf andere Selektivoxidationen scheint prinzipiell möglich. Es ist an dieser Stelle aber ausdrücklich darauf hinzuweisen, dass das Konzept einer Multikomponentendosierung Einfluss auf die lokalen Reaktionsgeschwindigkeiten der Komponenten nimmt. Eine positive Steuerung auf Reaktor- und Prozessebene setzt aber eine dementsprechend geeignete Reaktionskinetik/Reaktionsordnungen der verteilt dosierten Komponenten voraus. Dabei ist in Bild 3.31 zu erkennen, dass der bisher in den Simulationsstudien verwendete Potenzansatz die experimentellen Befunde nur unzureichend mathematisch quantifizieren kann. (Emberger 2005) hat aus diesem Grund weitere kinetische Ansätze parametrisiert. U.a. wurde für eine Kombination aus Eley-Rideal-Mechanismus, unter Berücksichtigung der Wassersorption, und semi-empirischen Ansätzen eine Parameterschätzung vorgenommen. Die entsprechenden semi-empirischen kinetischen Gleichungen zur Beschreibung des Reaktionsnetzwerks in Bild 3.31 sind im Folgenden durch die Gl. 3.27-3.29 gegeben. Wie Bild 3.32 illustriert, kann dieser Ansatz die im gradientenfreien Reaktor gewonnenen kinetischen Daten deutlich besser mathematisch beschreiben. Hingegen liefert der Distributor mit verteilter Dosierung von Sauerstoff für R=0 eine erheblich schlechtere Reaktorleistung in Form geringerer Selektivitäten bei

gleichen Umsätzen. Grund hierfür ist die Reaktionsordnung bezüglich des Sauerstoffs. Diese beträgt in der gewünschten Reaktion r_1 ($\beta_1=0,76$) und ist damit offensichtlich größer als in der unerwünschten Folgeoxidation der MSA r_2 ($\beta_2=0,5$). Die Konstellation der Exponenten von Sauerstoff $\beta_1 > \beta_2$ verletzt damit die Grundlage der verteilten Dosierung von Sauerstoff und damit das Ziel der lokalen Absenkung der O_2 -Konzentration, wie im Kapitel 1 der Habilitationsschrift bzw. Gl. 3.26 für die Selektivoxidation von n-Butan diskutiert. Demnach ist eine hohe Konzentration an Sauerstoff einzustellen.

Semi-empirischer Ansatz

$$r_1 = \frac{k_1 \cdot x_{C_4H_{10}}^1 \cdot x_{O_2}^{0.76}}{x_{O_2}^{0.76} + K_{C_4H_{10}} \cdot x_{C_4H_{10}}} \quad \beta_2 < \beta_1 !!! \quad (3.27)$$

$$r_2 = k_2 \cdot x_{MSA}^1 \cdot x_{O_2}^{0.5} \quad (3.28)$$

$$r_3 = \frac{k_3 \cdot x_{C_4H_{10}}^{0.59} \cdot x_{O_2}^{0.67}}{1 + K_{H_2O} \cdot x_{H_2O}} \quad (3.29)$$

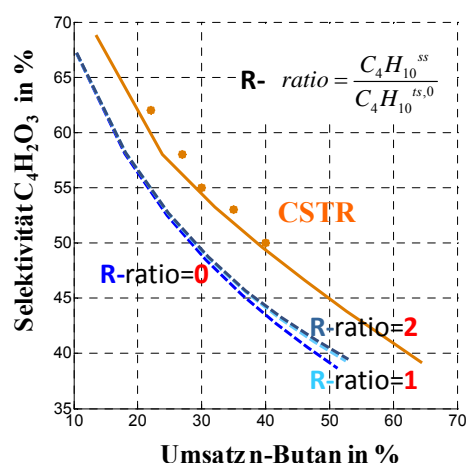


Bild 3.32: MSA-Selektivität vs. n-Butan-Umsatz im CSTR und Distributor mit Multikomponentendosierung für $R=0/1/2$; Parameter nach (Emberger 2005)

Dieser Aspekt ist aber im Hinblick auf Bild 3.28 und den für Reaktion r_1 stöchiometrisch notwendigen Moleinsatz an Sauerstoff auf seine Sinnhaftigkeit kritisch zu überprüfen. Vielmehr liegt der Verdacht nahe, dass nicht berücksichtigte Nebenreaktionen oder homogene Gasphasenreaktionen zu diesem semi-empirischen Ansatz geführt haben. Wird nun zusätzlich zum Sauerstoff n-Butan über die Membran verteilt dosiert und damit lokal die n-Butan-Konzentration erhöht ($R=1/2$), ist tendenziell ein leichter Anstieg der MSA-Selektivität zu verzeichnen.

Fazit:

Das **Potential und die Übertragbarkeit einer Multikomponentendosierung mit Rückführungsstrategie auf die Selektivoxidation** von Propan zu Acrolein sowie von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid konnte auf der Basis modellbasierter Studien und Reaktionskinetiken aus der Literatur **aufgezeigt** werden.

Wie aus didaktischen Gründen im Kapitel 1 der Habilitationsschrift aufgezeigt, kann eine **positive Beeinflussung der Selektivität auf Reaktor- und Prozessebene durch eine Steuerung der lokalen Konzentrationsprofile mittels verteilter Dosierung** entlang der Reaktionskoordinate vorgenommen werden. Der **Schlüssel ist dabei die vorliegende Reaktionskinetik** in Abhängigkeit der Edukt- und Produktkonzentrationen. Die Kinetik ist genau im Hinblick auf die Reaktionsordnung oder inhibierende Faktoren zu identifizieren und möglichst nicht zu extrapolieren. **Vor diesem Hintergrund ist eine experimentelle Validierung der aufgezeigten Tendenzen unabdingbar.**

Weitere Informationen im Hinblick auf die Beeinflussung der Selektivität am Beispiel heterogen katalysierter Reaktionen sind folgenden Veröffentlichungen zu entnehmen:

Caro, J., K. J. Caspary, C. Hamel, B. Hoting, P. Kölsch, B. Langanke, K. Nassauer, T. Schiestel, A. Schmidt, R. Schomäcker, A. Seidel-Morgenstern, E. Tsotsas, I. Voigt, H. Wang, R. Warsitz, S. Werth, A. Wolf: Catalytic Membrane Reactors for Partial Oxidation Using Perovskite Hollow Fiber Membranes and for Partial Hydrogenation Using a Catalytic Membrane Contactor. Industrial & Engineering Chemistry Research 46, 8, 2286-2294, 2007

Marín, P., C. Hamel, S. Ordóñez, F. V. Díez, E. Tsotsas, A. Seidel-Morgenstern: Analysis of a fluidized bed membrane reactor for butane partial oxidation to maleic anhydride: 2D modelling. Chemical Engineering Science 65, 11, 3538-3548, 2010

Lehmann, T., T. Wolff, V. M. Zahn, P. Veit, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern: Preparation of Ni-MCM-41 by equilibrium adsorption — Catalytic evaluation for the direct conversion of ethene to propene. Catalysis Communications 12, 5, 368-374, 2011

Lehmann, T., T. Wolff, C. Hamel, P. Veit, B. Garke, A. Seidel-Morgenstern: Physico-chemical characterization of Ni/MCM-41 synthesized by a template ion exchange approach, Microporous and Mesoporous Materials 151, 113–125, 2012

Literatur Kapitel 3

- Agar, D. W. (1999). "Multifunctional reactors: Old preconceptions and new dimensions." *Chemical Engineering Science* 54(10): 1299-1305.
- Agar, D. W. and D. W. Ruppel (1988). "Multifunktionale Reaktoren für die heterogene Katalyse." *Chemie Ingenieur Technik* 60: 731-741.
- Alfonso, M. J., M. Menéndez, et al. (2000). "Vanadium-based catalytic membrane reactors for the oxidative dehydrogenation of propane." *Catalysis Today* 56: 247-252.
- Alvarado Perea, T. Wolff, et al. (2013). "Alumino-mesostructured Ni catalysts for the direct conversion of ethene to propene." *Journal of Catalysis* 305: 154-168.
- Ashcroft, A. T., A. K. Cheetham, et al. (1990). "Selective oxidation of methane to synthesis gas-using transition-metal catalysts." *Nature* 344: 319-321.
- Ashcroft, A. T., A. K. Cheetham, et al. (1991). "Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas-Using Carbon-Dioxide." *Nature* 352(6332): 225-226.
- Baerns, M., A. Behr, et al. (2006). "Technische Chemie: Lehrbuch " Wiley-VCH, Weinheim, ISBN: 978-3527310005.
- Behr, A., D. Agar, et al. (2010). "Einführung in die Technische Chemie." Spektrum Akademischer Verlag, 1. Auflage, ISBN-10: 3827420733.
- Bottino, A., G. Capannelli, et al. (2002). "Catalytic membrane reactors for the oxidehydrogenation of propane: experimental and modelling study." *Journal of Membrane Science* 197(1-2): 75-88.
- Bouwmeester, H. J. M. (2003). "Dense ceramic membranes for methane conversion." *Catalysis Today* 82: 141-150.
- Caro, J. (2004). "Zeolites and mesoporous materials as advanced functional material." *Recent Advances in the Science and Technology of Zeolites and Related Materials* 154: 80-93.
- Caro, J. (2006). "Membranreaktoren für die katalytische Oxidation." *Chemie Ingenieur Technik* 78: 899-912.
- Caro, J., K. J. Caspary, et al. (2007). "Perowskit-Hohlfasermembranen für die katalytische Partialoxidation von Methan zu Synthesegas." *Chemie Ingenieur Technik* 79(6): 831-842.
- Caro, J., K. J. Caspary, et al. (2007). "Catalytic Membrane Reactors for Partial Oxidation Using Perovskite Hollow Fiber Membranes and for Partial Hydrogenation Using a Catalytic Membrane Contactor." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46: 2286-2294.
- Caro, J., G. Grubert, et al. (2004). "Membranreaktoren in der Stoffwandlung - Stand und Perspektiven." *Chemie Ingenieur Technik* 76: 1270-1271.
- Caro, J., M. Noack, et al. (2000). "Zeolite membranes - state of their development and perspective." *Microporous and Mesoporous Materials* 38(1): 3-24.
- Caro, J., M. Noack, et al. (2005). "Zeolite membranes: From the laboratory scale to technical applications." *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society* 11(3-4): 215-227.
- Caro, J., T. Schiestel, et al. (2006). "Perovskite hollow fibre membranes in the partial oxidation of methane to synthesis gas in a membrane reactor." *Desalination* 199 (1-3): 415-417.
- Champagnie, A. M., T. T. Tsotsis, et al. (1990). "A high temperature catalytic membrane reactor for ethane dehydrogenation." *Chemical Engineering Science* 45(8): 2423-2429.
- Corma, A., V. Fornes, et al. (1994). "Acidity and Stability of MCM-41 Crystalline Aluminosilicates." *Journal of Catalysis* 148 (2): 569.
- Coronas, J. and J. Santamaría (1999). "Catalytic reactors based on porous ceramic membranes." *Catalysis Today* 51: 377-389.
- Cussler, E. L. (1999). "Diffusion mass transfer in fluid systems." Cambridge University Press, Cambridge, ISBN: 0-521-56477-8.

- Czuprat, O., S. Werth, et al. (2010). "Oxidative Dehydrogenation of Propane in a Perovskite Membrane Reactor with Multi-Step Oxygen Insertion." *Aiche Journal* 56(9): 2390-2396.
- Dalmon, J. A. (1997). "Catalysis in Membrane Reactors, in Handbook of heterogeneous catalysis." Wiley-VCH, Weinheim, ISBN: 3-527-29212-8.
- Diakov, V. und A. Varma (2004). "Optimal feed distribution in a packed-bed membrane reactor: the case of methanol oxidative dehydrogenation." *Industrial Engineering Chemistry Research* 43: 309-314.
- Dittmeyer, R. (2001). "Membranreaktorkonzepte in der heterogenen Katalyse." Universität Erlangen-Nürnberg, Habilitationsschrift.
- Dittmeyer, R. und J. Caro (2008). "Catalytic Membrane reactors, in Handbook of Heterogeneous Catalysis." Wiley-VCH, 8. Auflage: 2198-2248, ISBN: 3527312412
- Dittmeyer, R., V. Höllein, et al. (2001). "Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium." *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical* 173: 135-184.
- Dixon, A. G. (2003). "Recent research in catalytic inorganic membrane reactors." *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 1: R6 (37).
- Edreva, V., F. Zhang, et al. (2009). "Mass Transport in Multilayer Porous Metallic Membranes - Diagnosis, Identification and Validation." *Chemical Engineering & Technology* 32(4): 632-640.
- Emberger, N. (2005). "Zur Reaktionskinetik der Selektivoxidation von n-Butan an einem technischen (VO)₂P₂O₇-Katalysator." Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Dissertation.
- Ergun, S. (1952). "Fluid flow through packed columns." *Chemical Engineering Progress* 35: 89-94.
- Gallucci, F., M. V. Annaland, et al. (2008). "Autothermal Reforming of Methane with Integrated CO₂ Capture in a Novel Fluidized Bed Membrane Reactor. Part 2 Comparison of Reactor Configurations." *Topics in Catalysis* 51(1-4): 146-157.
- Gellings, P. J. and H. J. M. Bouwmeester (1996). "The CRC handbook of solid state electrochemistry." CRC Press, ISBN: 0849389566.
- Gellings, P. J. and H. J. M. Bouwmeester (2000). "Solid state aspects of oxidation catalysis." *Catalysis Today* 58: 1-53.
- Grabowski, R. (2004). "Kinetics of the oxidative dehydrogenation of propane on vanadia/titania catalysts, pure and doped with rubidium." *Applied Catalysis A: General* 270: 37-47.
- Grabowski, R. (2006). "Kinetics of oxidative dehydrogenation of C₂-C₃ alkanes on oxide catalysts." *Catalysis Reviews* 48: 199-268.
- Grabowski, R. und J. Sloczynski (2005). "Kinetics of oxidative dehydrogenation of propane and ethane on VO_x/SiO₂ pure and with potassium additive." *Chemical Engineering and Processing* 44: 1082-1093.
- Gryaznov, V. M., E. I. Smirnov, et al. (1970). "Coupling reactions resulting from hydrogen transfer through the catalyst." *Doklady Akademii Nauk. SSSR* 190(144).
- Hagen, J. (1996). "Technische Katalyse Eine Einführung." VCH Weinheim, ISBN: 3-527-28723-X.
- Hamel, C. (2002). "Theoretische und experimentelle Untersuchung der Eduktzufuhr bei Parallel- und Folgereaktionen in Festbett- und Membranreaktoren." Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Diplomarbeit.
- Hamel, C. (2008). "Experimentelle und modellbasierte Studien zur Herstellung kurzketziger Alkene sowie von Synthesegas unter Verwendung poröser und dichter Membranen." docupoint: ISBN: 3939665738.
- Hamel, C., M. Joshi, et al. (2003). "Aspects of describing stagewise dosing of reactants into fixed-bed and membrane reactors using 2D models." Contribution at ECCE-4 4th European Congress in Chemical Engineering, 21. – 25.09.2003, Granada, Spanien.
- Hamel, C., A. Seidel-Morgenstern, et al. (2006). "Experimental and modeling study of the O₂-enrichment by perovskite fibers." *AIChE Journal* 52: 3118 - 3125.
- Hamel, C., S. Thomas, et al. (2003). "Theoretical analysis of reactant dosing concepts to perform parallel-series reactions." *Chemical Engineering Science* 58: 4483-4492.

- Hamel, C., Á. Tóta, et al. (2004). "Reaktionstechnische Analyse des Betriebes von Festbett-Membranreaktoren für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen." Konferenzbeitrag zum XXXVII. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar.
- Hamel, C., A. Tota, et al. (2008). "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): 753-764.
- Hamel, C., T. Wolff, et al. (2011). "Multi-component Dosing in Membrane Reactors Including Recycling - Concept and Demonstration for the Oxidative Dehydrogenation of Propane." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 12895–12903, 2011.
- Hamel, C., T. Wolff, et al. (2011). "Compatibility of Transport and Reaction in Membrane Reactors Used for the Oxidative Dehydrogenation of Short-Chain Hydrocarbons." *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 9, Seq. No.: A12,
- Hartmann, M., A. Pöppel, et al. (1996). "Ethylene Dimerization and Butene Isomerization in Nickel-Containing MCM-41 and AlMCM-41 Mesoporous Molecular Sieves: An Electron Spin Resonance and Gas Chromatography Study." *J. Phys. Chem.* 100(23): 9906-9910.
- Herzig, T., C. Schreiner, et al. (2007). "Characterisation and properties of new ionic liquids with the difluoromono[1,2-oxalato(2-)-O,O]borate anion." *Journal of Fluorine Chemistry* 128: 612-618.
- Hodnett, B. K. (2000). "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
- Hoffmann, U. und K. Sundmacher (1997). "Multifunktionale Reaktoren." *Chemie Ingenieur Technik* 69(5): 613 - 622.
- Hou, K. and R. Hughes (2002). "A comparative simulation analysis of propane dehydrogenation in composite and microporous membrane reactors." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 78: 35-41.
- Hou, K., R. Hughes, et al. (2001). "Simulation of a membrane reactor for oxidative dehydrogenation of propane, incorporating radial concentration and temperature profiles." *Chemical Engineering Science* 56: 57-67.
- Hunt, M. L. und C. L. Tien (1990). "Non-Darcian Flow, Heat and Mass-Transfer in Catalytic Packed-Bed Reactors." *Chemical Engineering Science* 45(1): 55-63.
- Hussain, A. (2006). "Heat and mass transfer in tubular inorganic membranes." Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Dissertation.
- Hussain, A., A. Seidel-Morgenstern, et al. (2006). "Heat and mass transfer in tubular ceramic membranes for membrane reactors." *International Journal of Heat and Mass Transfer* 49: 2239-2253.
- Ikeda, K., Y. Kawamura, et al. (2008). "Effectiveness of the template-ion exchange method for appearance of catalytic activity of Ni-MCM-41 for the ethene to propene reaction." *Catalysis Communications* 9: 106-110.
- Itoh, N., E. Tamura, et al. (2003). "Hydrogen recovery from cyclohexane as a chemical hydrogen carrier using a palladium membrane reactor." *Catalysis Today* 82(1-4): 119-125.
- Iwamoto, M. (2008). "Conversion of Ethene to Propene on Nickel Ion-Loaded Mesoporous Silica Prepared by the Template Ion Exchange Method." *Catalysis Surveys from Asia* 12: 28-37.
- Iwamoto, M. und Y. Kosugi (2007). "Highly Selective Conversion of Ethene to Propene and Butenes on Nickel Ion-Loaded Mesoporous Silica Catalysts." *The Journal of Physical Chemistry C* 111: 13-15.
- Joshi, M. (2007). "Statistical Analysis of Models and Parameters in Chemical and Biochemical Reaction Networks." Otto von Guericke University Magdeburg, Dissertation.
- Joshi, M., A. Tota, et al. (2006). "Statistische Analyse von Festbettreaktorexperimenten für die Abschätzung von kinetischen Parametern." *Chemie Ingenieur Technik* 78: 1264-1264.
- Julbe, A., D. Farrusseng, et al. (2001). "Porous ceramic membranes for catalytic reactors — overview and new ideas." *Journal of Membrane Science* 181: 3-20.

- Kapteijn, F., W. J. W. Bakker, et al. (1995). "Permeation and separation behaviour of silicalite-1 membranes." *Catalysis Today* 25: 213.
- Kärger, J. und D. M. Ruthven (1992). "Diffusion in zeolithes and other microporous materials." John Wiley & Sons, New York, ISBN: 0-471-50907-8.
- Kiedorf, G., D. H. Minh, et al. (2014). "Kinetic description of the hydroformylation of 1-dodecene in a thermomorphic solvent system by using rhodium-biphephos-catalyst." *Chemical Engineering Science* 115: 31-48.
- Kleinert, A., G. Grubert, et al. (2004). "Study of the compatibility of mass transfer via Pd-membranes with the rates of heterogeneously catalysed steam reforming." Contribution at ICCMR6, Lahnstein.
- Kleinert, A., G. Grubert, et al. (2005). "Compatibility of hydrogen transfer via Pd-membranes with the rates of heterogeneously catalysed steam reforming." *Catalysis Today* 104: 267-273.
- Klose, F. (2008). "Oxidative Dehydrogenation of Ethane over Supported Vanadia Catalysts - Structure-Activity Relations and the Potential of Membrane Reactors." Docupoint, ISBN: 978-973-939665-939665.
- Klose, F., M. Joshi, et al. (2004). "Selective oxidation of ethane over a VO_x/Al₂O₃ catalyst – investigation of the reaction network." *Applied Catalysis A: General* 260: 101-110.
- Klose, F., T. Wolff, et al. (2004). "Ex situ- und in situ-Untersuchungen von trägerfixierten Übergangsmetalloxid-Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung von Ethan." Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar.
- Klose, F., T. Wolff, et al. (2007). "Active species on γ -alumina-supported vanadia catalysts: Nature and reducibility." *Journal of Catalysis* 247(2): 176-193.
- Klose, F., T. Wolff, et al. (2002). "Konzentrations- und Verweilzeiteffekte in Membranreaktoren." Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar.
- Klose, F., T. Wolff, et al. (2003). "Concentration and residence time effects in packed bed membrane reactors." *Catalysis Today* 82: 25-40.
- Klose, F., T. Wolff, et al. (2003). "Die Oxidative Dehydrierung von Ethan zu Ethylen an einem Gamma-Al₂O₃/VO_x-Katalysator : Kinetik und Reaktionsmechanismus." Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar.
- Kolkowski, M., F. J. Keil, et al. (2005). "The temperature-scanning plug flow reactor (TSPFR) applied to complex reactions—Oxidative dehydrogenation of propane as an example." *Chemical Engineering Journal* 108: 219-226.
- Kölsch, P., M. Noack, et al. (2002). "Development of a membrane reactor for the partial oxidation of hydrocarbons: direct oxidation of propane to acrolein." *Journal of Membrane Science* 198: 119-128.
- Kölsch, P., Q. Smejkal, et al. (2002). "Partial oxidation of propane to acrolein in a membrane reactor – Experimental data and computer simulation." *Chemical Communications* 3: 465-470.
- Kröger, F. A. und H. J. Vink (1956). "Relations between the concentration of imperfections in crystalline solids, Solid State Physics." Academic Press, New York 3: 307-435.
- Krull, F. F., M. Medved, et al. (2007). "Novel supported ionic liquid membranes for simultaneous homogeneously catalyzed reaction and vapor separation." *Chemical Engineering Science* 62: 5579–5585.
- Kürten, U., M. van Sint Annaland, et al. (2004). "Oxygen distribution in packed-bed membrane reactors for partial oxidations: effect of the radial porosity profiles on the product selectivity." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43: 4753-4760.
- Lehmann, T., T. Wolff, et al. (2012). "Physico-chemical characterization of Ni/MCM-41 synthesized by a template ion exchange approach." *Microporous and Mesoporous Materials* 151: 113-125.
- Lehmann, T., T. Wolff, et al. (2011). "Preparation of Ni-MCM-41 by equilibrium adsorption - Catalytic evaluation for the direct conversion of ethene to propene." *Catalysis Communications* 12(5): 368-374.
- Levenspiel, O. (1999). "Chemical Reaction Engineering." John Wiley & Sons, ISBN: 978-0471254249.

- Liebner, C. (2003). "Einführung der Polythermen Temperatur Rampen Methode für die Ermittlung kinetischer Daten." Universität Berlin, Dissertation.
- Liebner, C., D. Wolf, et al. (2003). "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: 95-110.
- Lin, B., Q. Zhang, et al. (2009). "Catalytic Conversion of Ethylene to Propylene and Butenes over H-ZSM-5." *Industrial Engineering Chemical Research* 48(24): 10788-10795.
- Lobera, M. P., C. Tellez, et al. (2008). "Transient kinetic modelling of propane dehydrogenation over a Pt-Sn-K/Al₂O₃ catalyst." *Applied Catalysis a-General* 349(1-2): 156-164.
- Lu, Y. P., A. G. Dixon, et al. (1997). "Analysis and optimization of cross-flow reactors with distributed reactant feed and product removal." *Catalysis Today* 35(4): 443-450.
- Lu, Y. P., A. G. Dixon, et al. (1997). "Analysis and optimization of cross-flow reactors with staged feed policies - Isothermal operation with parallel series, irreversible reaction systems." *Chemical Engineering Science* 52(8): 1349-1363.
- Marin, P., C. Hamel, et al. (2010). "Analysis of a fluidized bed membrane reactor for butane partial oxidation to maleic anhydride: 2D modelling." *Chemical Engineering Science* 65(11): 3538-3548.
- Mason, E. A. und A. P. Malinauskas (1983). "Gas transport in porous media: The Dusty-Gas Model." Elsevier, Amsterdam, ISBN: 0-444-42190-4.
- Mason, E. A., A. P. Malinauskas, et al. (1967). "Flow and diffusion of gases in porous media." *The Journal of Chemical Physics* 46: 3199-3216.
- Michaels, A. (1968). "Separation technique for the chemical process industry." *Chemical Engineering Progress* 64: 31.
- Mokaya, R. and W. Jones (1997). "Post-synthesis grafting of Al onto MCM-41." *Chemical Communications* 22: 2185-2186.
- Morooka, S., S. Yan, et al. (1995). "Formation of hydrogen-permselective SiO₂ membrane in macropores of γ -alumina support tube by thermal decomposition of TEOS." *Journal of Membrane Science* 101: 89-98.
- Moulijn, J. A., M. Makkee, et al. (2001). "High-throughput experimentation in catalyst testing and in kinetic studies for heterogeneous catalysis." Wiley & Sons: ISBN-10: 0471630098
- Noreña-Franco, L., I. Hernandez-Perez, et al. (2002). "Selective hydroxylation of phenol employing Cu-MCM-41 catalysts." *Catalysis Today* 75: 189-195.
- Ohlrogge, K. and K. Ebert (2006). "Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen." Wiley-VCH, Weinheim, ISBN: 3-527-30979-9
- Oikawa, H., Y. Shibata, et al. (2006). "Highly selective conversion of ethene to propene over SAPO-34 as a solid acid catalyst." *Applied Catalysis A: General* 312: 181-185.
- Onken, U. und A. Behr (1996). "Chemische Prozeßkunde." Thieme, Stuttgart, ISBN: 3-13-687601-6
- Oppermann, H. and W. Brückner (1983). "Vanadiumoxide. Darstellung, Eigenschaften, Anwendung." Berlin, Akademie-Verlag.
- Patil, C. S., M. van Sint Annaland, et al. (2006). "Experimental study of a membrane assisted fluidized bed reactor for H₂ production by steam reforming of CH₄." *Chemical Engineering Research & Design* 84(A5): 399-404.
- Qi, A., S. Wang, et al. (2003). "Integrated fuel processor built on autothermal reforming of gasoline: A proof-of-principle study." *Journal of Power Sources* 162(2 SPEC. ISS.): 1254-1264.
- Rahimpour, M. R., A. Mirvakili, et al. (2011). "Hydrogen as an energy carrier: A comparative study between decalin and cyclohexane in thermally coupled membrane reactors in gas-to-liquid technology." *International Journal of Hydrogen Energy* 36(12): 6970-6984.
- Ramos, R., M. Menéndez, et al. (2000). "Oxidative dehydrogenation of propane in an inert membrane reactor." *Catalysis Today* 56: 239-245.

- Ramos, R., M. P. Pina, et al. (2001). "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: 902-912.
- Sanchez Marcano, J. G. und T. T. Tsotsis (2003). "Membrane Reactors." *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH: 2205-2224.
- Santen, R. A. v. and J. W. Niemantsverdriet (1997). "Chemical kinetics and catalysis." Plenum Press, New York, ISBN: 0-306-45027-5
- Saracco, G., H. W. J. P. Neomagus, et al. (1999). "High-temperature membrane reactors: potential and problems." *Chemical Engineering Science* 54: 1997-2017.
- Schäfer, R., M. Noack, et al. (2003). "Comparison of different catalysts in the membrane-supported dehydrogenation of propane." *Catalysis Today* 82: 15-23.
- Schäfer, R., M. Noack, et al. (2001). "Development of a H₂-selective SiO₂-membrane for the catalytic dehydrogenation of propane." *Separation and Purification Technology* 25: 3-9.
- Schiestel, T., M. Kilgus, et al. (2005). "Hollow fibre perovskite membranes for oxygen separation." *Journal of Membrane Science* 258: 1-4.
- Schlünder, E.-U., J. Yang, et al. (2006). "Competitive diffusion and adsorption in Vycor glass membranes - A lumped parameter approach." *Catalysis Today* 118: 113 - 120.
- Scott, K. (1997). "Handbook of Industrial Membranes." Elsevier Science Publishers, Amsterdam, ISBN: 1-85617-233-3
- Seebach, A. und A. Seidel-Morgenstern (2007). "Enantioseparation on molecularly imprinted monoliths : Preparation and Adsorption Isotherms." *Analytica Chimica Acta* 591(1): 57-62.
- Seidel-Morgenstern, A. (2005). "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.
- Seidel-Morgenstern, A. (2010). "Membrane Reactors: Distributing reactants to Improve Selectivity and Yield." Wiley-VCH ISBN: 3527320393.
- Simakov, D. S. A. und M. Sheintuch (2010). "Experimental Optimization of an Autonomous Scaled-Down Methane Membrane Reformer for Hydrogen Generation." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49(3): 1123-1129.
- Sirkar, K. K., P. V. Shanbhag, et al. (1999). "Membrane in a reactor: A functional perspective." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38(10): 3715-3737.
- Smet, C. R. H., M. H. J. M. de Croon, et al. (1999). "An experimental reactor to study the intrinsic kinetics of catalytic partial oxidation of methane in the presence of heat-transport limitation." *Applied Catalysis A* 187: 33-48.
- Suchorski, Y., L. Rihko-Struckmann, et al. (2005). "Evolution of oxidation states in vanadium-based catalysts under conventional XPS conditions." *Applied Surface Science* 249(1-4): 231-237.
- Taoufik, M., E. Le Roux, et al. (2007). "Direct Transformation of Ethylene into Propylene Catalyzed by a Tungsten Hydride Support on Alumina: Trifunctional Single-Site Catalysis." *Angewandte Chemie International Edition* 46: 7202-7205.
- Taylor, R. und R. Krishna (1993). "Multicomponent mass transfer." John Wiley & Sons, New York, ISBN: 0-471-57417-1
- Thomas, S. (2003). "Kontrollierte Eduktzufuhr in Membranreaktoren zur Optimierung der Ausbeute gewünschter Produkte in Parallel- und Folgereaktionen." Dissertation, Otto von Guericke Universität Magdeburg.
- Thomas, S., S. Pushpavanam, et al. (2004). "Performance improvements of parallel-series reactions in tubular reactors using reactant dosing concepts." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43: 969-979.
- Thomas, S., R. Schäfer, et al. (2001). "Investigation of mass transfer through inorganic membranes with several layers." *Catalysis Today* 67: 205-216.

- Thomas, S., A. Seidel-Morgenstern, et al. (2005). "Ausbeutesteigerung mittels Membranreaktoren bei Parallel- und Folgereaktionen." *Chemie Ingenieur Technik* 77: 1901-1908.
- Thomas, S., A. Tota, et al. (2003). "Optimised reactant supply in fixed-bed and membrane reactors." ISMR3 -CCRE18: Joint Research Symposium of the 3rd International Symposium on Multifunctional Reactors and the 18th Colloquia on Chemical Reaction Engineering, 27.-30.08.2003, Bath, UK.
- Tonkovich, A. L. Y., J. L. Zilka, et al. (1996). "Experimental investigations of inorganic membrane reactors: A distributed feed approach for partial oxidation reactions." *Chemical Engineering Science* 51: 789-806.
- Tota, A., C. Hamel, et al. (2006). "Enhancement of intermediate product selectivity in multi-stage reactors-Potential and Pitfalls." ISCRE 19, Potsdam, Poster 275.
- Tota, A., C. Hamel, et al. (2004). "Theoretical and experimental investigation of concentration and contact time in membrane reactors." *Chemical engineering research & design* 82: 236-244.
- Tota, A., D. Hlushkou, et al. (2007). "Packed bed membrane reactors, in Modelling of Process intensification (Herausgeber: F. Keil)." Wiley-VCH, Weinheim, ISBN: 3-527-31143-2 (99).
- Trimm, D. L. und C.-W. Lam (1980). "The combustion of methane on platinum—alumina fibre catalysts—I Kinetics and mechanism." *Chemical Engineering Science* 35: 1405-1413.
- Tsotsas, E. (1997). "Wärmeleitung und Dispersion in durchströmten Schüttungen." VDI-Wärmeatlas, Verein Deutscher Ingenieure: capter Mh.
- Tsotsas, E. (2002). "Wärmeleitung und Dispersion in durchströmten Schüttungen." VDI-Wärmeatlas, Berlin, Springer: 1366.
- Tsotsas E. (2006). "VDI-Wärmeatlas, Berechnungsunterlagen für Druckverlust, Wärme- und Stoffübergang " Springer, Berlin, ISBN: 3-540-25503-6.
- van de Graaf, J. M., M. Zwiép, et al. (1999). "Application of a silicalite-1 membrane reactor in metathesis reactions." *Applied Catalysis A: General* 178: 225-241.
- VCI (2006). "Chemiewirtschaft in Zahlen." Verband der Chemischen Industrie e.V., Frankfurt.
- Wang, L. J., K. Murata, et al. (2003). "Production of pure hydrogen and more valuable hydrocarbons from ethane on a novel highly active catalyst system with a Pd-based membrane reactor." *Catalysis Today* 82(99): 3-11.
- Weissermel, K. und H.-J. Arpe (1998). "Industrielle Organische Chemie." Wiley-VCH, Weinheim, 5. Auflage, ISBN: 3-527-28856-2.
- Weyd, M., H. Richter, et al. (2008). "Transport of binary water-ethanol mixtures through a multilayer hydrophobic zeolite membrane." *Journal of Membrane Science* 307(2): 239-248.
- Weyd, M., H. Richter, et al. (2006). "Transport and separation properties of asymmetrically structured zeolite membranes in pervaporation." *Desalination* 199: 308-309.
- Weyten, H., J. Luyten, et al. (2000). "Membrane performance: the key issues for dehydrogenation reactions in a catalytic membrane reactor." *Catalysis Today* 56: 3-11.
- Winnacker, Küchler, et al. (2005). "Chemische Technik: Prozesse und Produkte, Bd. 4: Energieträger, organische Grundstoffe." Wiley-VCH, Weinheim, ISBN: 3-527-30769-9.
- Winterberg, M. und E. Tsotsas (2000). "Correlations for effective heat transport coefficients in beds packed with cylindrical particles." *Chemical Engineering Science* 55(23): 5937-5943.
- Winterberg, M. und E. Tsotsas (2000). "Impact of tube-to-particle-diameter ratio on pressure drop in packed beds." *AIChE Journal* 46(5): 1084-1088.
- Winterberg, M., E. Tsotsas, et al. (2000). "A simple and coherent set of coefficients for modelling of heat and mass transport with and without chemical reaction in tubes filled with spheres." *Chemical Engineering Science* 55(5): 967-979.
- Xu, J. und G. F. Froment (1989). "Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics." *AIChE Journal* 35: 88-96.

Yang, J., J. Cermáková, et al. (2005). "Gas phase transport, adsorption and surface diffusion in a porous glass membrane." *Catalysis Today* 104: 344-351.

Yonemitsu, M., Y. Tanaka, et al. (1997). "Metal Ion-Planted MCM-41. 1. Planting of Manganese(II) Ion into MCM-41 by a Newly Developed Template-Ion Exchange Method." *Chemical Mater.* 9: 2679-2681.

Zanthoff, H. W., S. A. Buchholz, et al. (1999). "Selective and non-selective oxygen species determine the product selectivity in the oxidative conversion of propane over vanadium mixed oxide catalysts." *Chemical Engineering Science* 54(20): 4397-4405.

Zhou, H., Y. Wang, et al. (2008). "Kinetics of the reaction of the light alkenes over SAPO-34." *Applied Catalysis A: General* 348(1): 135-141.

Ziaka, Z. D., R. G. Minet, et al. (1993). "A high temperature catalytic membrane reactor for propane dehydrogenation." *Journal of Membrane Science* 77(2-3): 221-232.

Zusammenfassung

Bei der Beschreibung der Problemstellung der Arbeit wurde im Kapitel 1 aufgezeigt, dass der Umsatz bei der Durchführung von vielen interessanten chemischen Reaktionen thermodynamisch begrenzt ist. Bei Vorliegen komplexer Reaktionsnetzwerke sind die Selektivität und damit die Ausbeute an gewünschten Produkten oft limitiert.

Vor diesem Hintergrund war das Ziel dieser Habilitationsschrift die Erarbeitung von Lösungsvorschlägen zur Reduzierung der Selektivitäts- bzw. Ausbeuteprobleme. Betrachtet wurden Beispiele aus der homogenen und heterogenen Katalyse.

Ausgangspunkt der Analyse war die hierarchische Betrachtung des Reaktionsprozesses in den drei Ebenen: Katalysator-, Reaktor und Prozessebene (Bild Z.1).

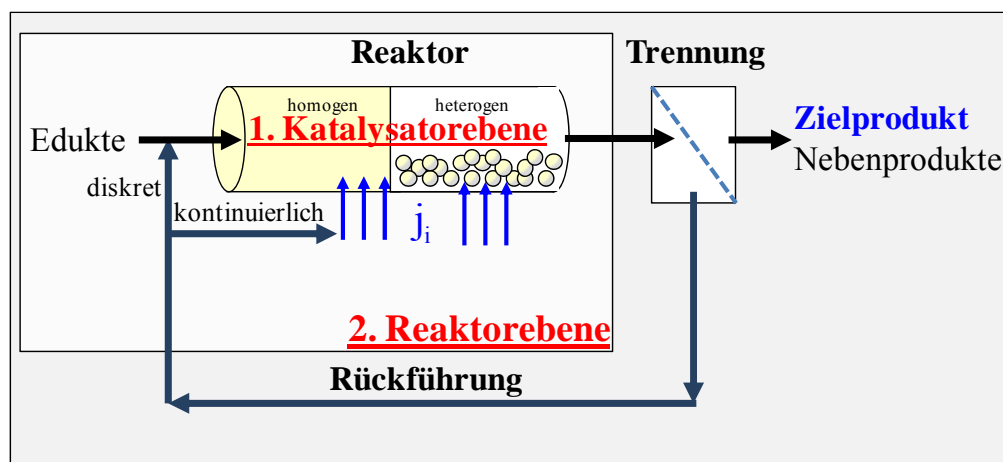


Bild Z.1: Steuerung von Selektivität/Ausbeute auf Katalysator-, Reaktor-, Prozessebene

Zur Bewertung der **Katalysatorebene** wurde der Einsatz von Katalysatoren mit hoher Selektivität genauer betrachtet und diskutiert. Bei Vorliegen von hinreichend selektiven und langzeitstabilen Katalysatoren ist dann aus Ingenieurssicht zusätzlich eine Selektivitätssteuerung auf **Reaktorebene** durch Auswahl geeigneter Reaktortypen und durch geeignete Dosierkonzepte realisierbar.

Ziel und Ausgangshypothese war es, bei Kenntnis der spezifischen Reaktionskinetiken die Temperatur- bzw. Konzentrationsprofile durch temporäre bzw. lokale Steuerung entlang der Reaktionskoordinate gezielt einzustellen, um eine maximalen Selektivität an gewünschtem Produkt zu erzielen. Der einzustellende Stoffstrom j_i der Komponente i kann dann als zusätzlicher Freiheitsgrad im Vergleich zu herkömmlichen Reaktoren genutzt werden. Der Beschreibung der Reaktionskinetik kommt dabei in dieser Habilitationsschrift eine essentielle Bedeutung zu.

Bei Betrachtung des Gesamtprozesses eröffnet sich auf der **Prozessebene** eine weitere Möglichkeit, die Selektivität gleichgewichtslimitierter Reaktionen oder unerwünschter Folgereaktionen durch Recyclingstrategien im Hinblick auf Konzentrationsführungsstrategien signifikant zu beeinflussen. Eine diskrete oder kontinuierliche Rückführung von Reaktanden oder Zwischenprodukte erlaubt es, die im Reaktor vorliegenden Konzentrationsprofile gezielt zusätzlich zu beeinflussen. Durch das Rücklaufverhältnis

bzw. die Konzentration im Rücklaufstrom wird ein neuer Freiheitsgrad etabliert. Die Möglichkeit der Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit wird verstärkt, verglichen mit der alleinigen Optimierung des Reaktionssystems auf Katalysator- oder Reaktorebene. Generell gilt, dass Defizite, die auf einer Ebene existieren, auf der folgenden Ebene kompensiert werden können. Diese Strategie kann dabei einfach in Neuanlagen implementiert werden, aber auch in existierende Anlagen mit Reaktor und nachgeschalteter Trenneinheit (Bild Z.1) integriert werden.

Im **Kapitel 1** wurde zunächst der Aspekt der Selektivitätslenkung am Beispiel eines Reaktionsnetzwerks aus Parallel- und Folgereaktionen auf Katalysator-, Reaktor- und Prozessebene qualitativ behandelt. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden anschließend in den **Kapiteln 2 und 3** auf Beispiele aus der homogenen und heterogenen Katalyse übertragen und bewertet.

Im Folgenden werden nochmals die wichtigsten Ergebnisse in Bezug auf die Kapitel 1-3 bzw. die Publikationen im Teil B kurz zusammengefasst.

Im **Kapitel 1** wurde einleitend die Bedeutung einer Limitierung durch Selektivitäts- und Umsatzprobleme an instruktiven Beispielen vorgestellt und die Grundhypothese der Habilitationsschrift formuliert. Um Einflussfaktoren und Zusammenhänge zur Selektivitätsproblematik genauer verstehen und Eingriffe in die Konzentrations- und Temperaturprofile bewerten zu können, wurden zunächst grundlegende Begriffe, Definitionen sowie die Bilanzgleichungen dis- und kontinuierlicher Systeme eingeführt (**Thomas, Hamel et al. 2010**). Die homogene und heterogene Katalyse wurden eingeführt und Vor- bzw. Nachteile gegenübergestellt, um die Grundlagen der Betrachtung auf **Katalysatorebene** für die Kapitel 2 und 3 der Arbeit zu legen. Eine Hierarchie höher, auf **Reaktorebene**, wurde die Selektivität von Reaktionen anhand eines einfachen, schematischen Parallel- und Folgereaktionsnetzwerks am Beispiel formalkinetischer Ansätze betrachtet. Darauf aufbauend konnte der Einfluss der Reaktionsordnung in der Reaktionskinetik als Schlüssel der Reaktionslenkung auf **Reaktor- und Prozessebene** detaillierter untersucht werden (**Hamel et al. 2003**). Zunächst wurden Potenzansätze verwendet, um eindeutig den Einfluss lokaler Konzentrationen auf die zeitlich oder örtlich veränderliche Reaktionsgeschwindigkeit zu illustrieren. Durch eine weitere Zerlegung des Reaktionsnetzwerks in eine reine Parallel- oder Folgereaktion konnte mit Hilfe der differentiellen Selektivität der Einfluss der temporären/lokalen Reaktionsgeschwindigkeit und deren gezielte Einstellung in Abhängigkeit von der Reaktionsordnung anhand von Fallstudien bewertet werden. Für das Beispiel der selektiven Hydrierung von Acrolein zu Allylalkohol konnte durch Dosierung von H_2 entlang der Reaktionskoordinate, d.h. Reaktionszeit oder Reaktorlänge, die Selektivität bei höherem Acroleinumsatz signifikant erhöht werden. Die erzielte Steigerung ist auf Konzentrations- und Verweilzeiteffekte bei verteilter Dosierung zurückzuführen, die sowohl die Selektivität an gewünschtem Produkt sowie den Umsatz positiv beeinflussen (**Tota, Hamel et al. 2004; Hamel et al. 2005**). Auch der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionskinetik wurde explizit für ein Beispiel herausgearbeitet. Für einen Spezialfall der verteilten Dosierung in Parallel- und

Folgereaktionsnetzwerken gelang es, für das gekoppelte Differentialgleichungssystem eine analytische Lösung abzuleiten und das Ausbeutemaximum eines gewünschten Intermediates als Funktion der Reaktionskinetik zu berechnen sowie optimale Betriebsparameter zu identifizieren (**Hamel et al. 2003**).

Durch eine kontrollierte Dosierung eines Edukts und die damit verbundene Absenkung der temporären/örtlichen Reaktandenkonzentration können für den Fall, dass die Reaktionsordnung der zu dosierten Komponente in der gewünschten Reaktion kleiner ist als die Ordnung dieser Komponente in der unerwünschten Folgereaktion, die Selektivität, der Umsatz und damit die Ausbeute des Intermediats auf **Reaktorebene** gesteigert werden. Eine weitere Erhöhung der Selektivität war durch Dosierung von Multikomponenten-Gemischen und dem Einsatz von Recyclingstrategien auf **Prozessebene** möglich (Bild Z.1). Die differentielle Selektivität kann durch Steuerung der lokalen Konzentrationen mehrerer Edukte zusätzlich beeinflusst werden. Ein eingeführtes Recyclingverhältnis stellt dabei einen neuen Freiheitsgrad dar (**Hamel et al. 2011**). Durch die kontrollierte unabhängige Dosierung zweier Edukte konnten neben der Selektivität (+25%) durch die höheren Gesamtreaktionsgeschwindigkeit auch der Umsatz und die Ausbeute (+33%) von Intermediaten im Vergleich zum konventionellen Festbettreaktor (FBR) intensiviert werden.

Im Hinblick auf die in Kapitel 3 betrachteten heterogen katalysierten Reaktionen, denen in der Regel Stofftransportvorgänge vorgelagert sind, wurde zum Abschluss des Kapitels 1 der Einfluss einer extra- bzw. interpartikulären Stofftransportlimitierung auf die Selektivität als Funktion der Reaktionsordnungen analysiert und Vorschläge zur Reaktandenführung erarbeitet.

Aufbauend auf diesen grundlegenden Betrachtungen wurde im **Kapitel 2 die homogen katalysierte Hydroformylierung** in temperaturgesteuerten flüssigen Mehrphasensystemen betrachtet. Am Beispiel der homogen katalysierten Hydroformylierung des Modellolefins 1-Dodecen wurde eine Methodik zur Steuerung der Selektivität sowie der Ausbeute des gewünschten endständigen Aldehyds Tridecanal **auf Katalysator-, Reaktor- und Prozessebene** erarbeitet. Dabei kommt neben der Identifikation eines Katalysatorkomplexes vor allem einem genauen Verständnis des Reaktionsnetzwerks und der Reaktionskinetik eine entscheidende Rolle zu. Nur so kann der Reaktor, der Kern in der Prozessführung der Hydroformylierung (Bild Z.2), mathematisch quantifiziert werden, um darauf aufbauend Aussagen zur Steuerung der Selektivität auf Reaktor- und Prozessebene zu treffen.

In Kapitel 2 wurden die für die Hydroformylierung betrachteten temperaturgesteuerten Lösungsmittelsysteme vorgestellt. Neben dem thermomorphen Lösungsmittelsystem (TMS: 1-Dodecen, Decan, DMF), das unter Reaktionsbedingungen bei hoher Temperatur einphasig und bei niedrigerer Separationstemperatur zweiphasig ist und damit eine einfache Katalysatorabtrennung und -rückführung ermöglicht (Bild Z.2), wurde weiterhin ein wässriges mizellares Lösungsmittelsystem (MLS: 1-Dodecen, Tensid, Wasser) betrachtet und hinsichtlich der Reaktionskinetik untersucht.

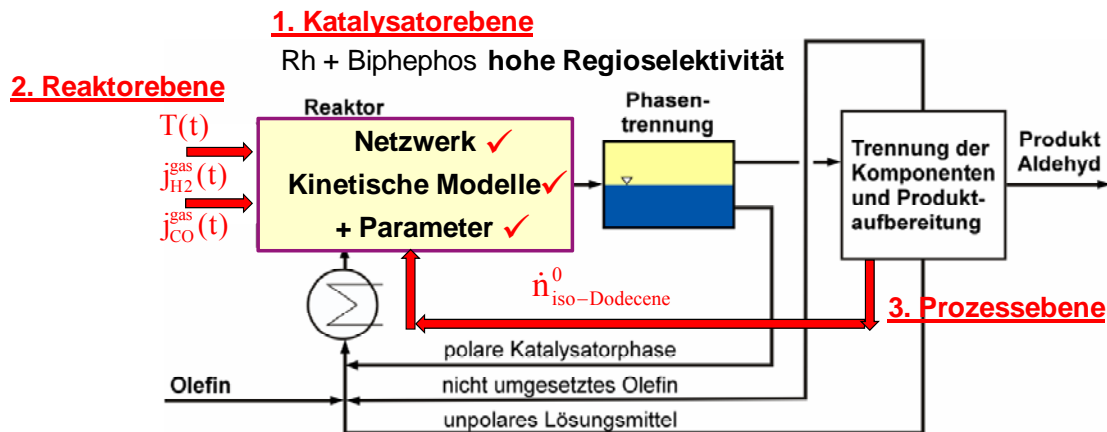


Bild Z.2: Selektivitätssteuerung der homogen katalysierten Hydroformylierung

Eine Selektivitätsbeeinflussung auf **Katalysatorebene** war insbesondere durch Liganden mit hoher Regioselektivität möglich. Als geeignete Kandidaten wurden Rh-Komplexe mit dem zweizähligen Liganden Biphephos (n/iso -Verhältnis = 98/2) für das TMS- und Sulfo-Xantphos (n/iso -Verhältnis = 99/1) im MLS-System eingesetzt.

Um die Selektivität des gewünschten n -Aldehyds auf Reaktor- und Prozessebene gezielt einzustellen, wurde zunächst für die betrachteten Katalysator-Lösungsmittelsysteme eine Netzwerkidentifikation vorgenommen. Aufbauend auf dem identifizierten Reaktionsnetzwerk wurden mechanistische kinetische Modelle auf der Basis eines erweiterten Katalysezyklus allgemeingültig abgeleitet und für die gegebenen Versuchsbedingungen mittels mathematischer Methoden reduziert. Um den Umfang der Experimente zu minimieren und nur sensitive, gut konditionierte Parameter zu identifizieren, wurde mit einer Subset-Selection-Methode ein leistungsfähiges Werkzeug für die dynamische, optimale Versuchsplanung und die Modellreduktion vorgestellt. Anhand dieser Methodik wurde mit wenigen dynamischen Perturbationsversuchen mit hohem Informationsgehalt das Reaktionsnetzwerk identifiziert (Hoang et al. 2012; Markert et al. 2013). Neben der gewünschten Hydroformylierung des 1-Dodecens zum linearen Aldehyd Tridecanal kann dieses weiterhin noch zu isomeren Aldehyden, zum Hydrierprodukt Dodecan und insbesondere im TMS-System zu isomeren Dodecenen umgesetzt werden. Letztere können sequentiell zu Dodecan hydriert oder zu isomeren Aldehyden hydroformyliert werden.

In Perturbationsversuchen konnte gezeigt werden, dass niedrige Temperaturen und ein erhöhter CO-Partialdruck die Isomerisierung inhibieren, die die Hauptnebenreaktion darstellt und damit die Selektivität zum Tridecanal signifikant reduziert. Beide Steuergrößen können zur Selektivitätsbeeinflussung auf **Reaktor- und Prozessebene** genutzt werden, wenn die entsprechenden kinetischen Gleichungen vorliegen.

Das postulierte Reaktionsnetzwerk diente im Folgenden als Grundlage für den Entwurf eines erweiterten katalytischen Zyklus, der die Hydroformylierung, Hydrierung und die Isomerisierung mit einem vorgelagerten Katalysatorgleichgewicht in sich vereint, so dass erstmalig der Anteil des aktiven Katalysators im "resting state" als Funktion des

CO-Partialdrucks und damit eine Aufteilung auf die individuellen Katalysezyklen möglich ist. Auf der Grundlage dieses Zyklus wurden allgemeingültige mechanistische Modelle ohne Annahme eines geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes für jede Reaktion abgeleitet, die jedoch zunächst durch einen großen Parametersatz charakterisiert waren (**Kiedorf et al. 2014**). Eine Netzwerkzerlegung bzw. eine kinetische Analyse eines jeden individuellen Netzwerks mit steigender Komplexität auf der Basis einer Versuchsplanung im dis-/konti- bzw. semi-kontinuierlichen Reaktor führte zur Reduktion der mechanistischen Modelle auf einen Satz sensitiver kinetischer Parameter mit hinreichender Konfidenz (**Jörke et al. 2015**). Um eine intrinsische Kinetik ohne den Einfluss einer Stofftransportlimitierung abzuleiten, wurden die kinetischen Untersuchungen im TMS-System durchgeführt. Die quantifizierte Kinetik zeichnet sich durch einen breiten Gültigkeitsbereich hinsichtlich Synthesegaszusammensetzung aus (**Kiedorf et al. 2014, Hentschel et al. 2015**). Eine Evaluierung der quantifizierten kinetischen Modelle und Parameter konnte im Betriebspunkt eines kontinuierlichen Rührkesselreaktors durchgeführt werden. Im Anschluss wurden die reduzierten kinetischen Modelle und die darin identifizierten Einflussgrößen auf das MLS-System übertragen. Lediglich die präexponentiellen Faktoren wurden angepasst und nehmen den Einfluss des Stofftransports bzw. der reduzierten Phasengrenzfläche auf, die im MLS-System die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich reduziert. Der Reaktionsmechanismus, die Temperatur- und die CO-Abhängigkeit waren hingegen sehr gut übertragbar.

In beiden betrachteten Lösungsmittelsystemen zeichnet sich die Isomerisierung durch die höchste Aktivierungsenergie aus. Folglich kann die Isomerisierungsgeschwindigkeit durch eine Temperaturführungsstrategie mit steigender Reaktionstemperatur entlang des Reaktionsweges beeinflusst werden. In analoger Weise trifft dies auf den CO-Partialdruck zu, der insbesondere die Isomerisierung inhibiert.

Anhand der reduzierten kinetischen Modelle und Parameter konnte abschließend eine Steuerung der Selektivität durch optimale Temperatur- und Konzentrationsführungsstrategien auf Reaktor- und Prozessebene mittels Rückführungsstrategien durchgeführt werden. Auf **Reaktorebene** konnte gezeigt werden, dass mit diskreten **zeitlich gestuften Profilen** (Temperatur: steigendes Profil und CO-Partialdruck: sinkendes Dosierprofil) nahezu eine Verdreifachung der Selektivität im Vergleich zum Batch-Reaktor gegeben ist. Hintergrund ist die Minimierung der Isomerisierung von 1-Dodecen zu isomeren Dodecenen. Kontinuierliche optimale Stoff- und Wärme-flüsse im Semi-Batch-Reaktor in Form einer optimalen Trajektorie wurden berechnet und experimentell validiert. Die Selektivität an n-Aldehyd wurde im Vergleich zu diskreten gestuften Steuerprofilen nochmals gesteigert (**Hentschel et al. 2015**).

Kapitel 2 wurde durch die modellbasierte Untersuchung einer Rückführungsstrategie von isomeren Dodecenen, um die Selektivität an Tridecanal auf **Prozessebene** gezielt zu steuern (Bild Z.2), abgeschlossen. Grundlage ist die Verschiebung des chemischen Gleichgewichts in der reversiblen Isomerisierung, das explizit für ein weiteres Modellsystem 1-Decen experimentell und auf der Basis thermodynamischer Berechnungen untersucht wurde (**Jörke et al. 2015**). Durch Rückführung von iso-Dodecen und der

resultierenden Konzentrationserhöhung im Feed konnte das Gleichgewicht in Richtung 1-Dodecen verschoben werden. Folglich kann mehr 1-Dodecen direkt zu Tridecanal umgesetzt werden. Die Isomerisierung wird so minimiert. Mit steigendem Anteil an iso-Dodecen im Kreislaufstrom konnten höhere Tridecanalselektivitäten (>85%) gegenüber der optimalen Trajektorie (80%) und dem Batch (30%) beobachtet werden. Somit liegt ein deutliches Potential für die Kopplung einer Recyclingstrategie mit einer optimalen Trajektorie vor. Das Rücklaufverhältnis stellt folglich einen zusätzlichen attraktiven Freiheitsgrad dar, der in Zukunft experimentell geprüft werden sollte.

Im **3. Kapitel** erfolgte eine **Betrachtung der Selektivität am Beispiel heterogen katalysierter Reaktionen**. Schwerpunkt war die membranunterstützte Herstellung kurzketziger Olefine wie Ethen und Propen durch oxidative Dehydrierung der entsprechenden Alkane, die Selektivoxidation von Propan zu Acrolein bzw. n-Butan zu Maleinsäureanhydrid sowie die Kopplung von Steamreforming und partieller Oxidation von Methan zu Synthesegas. Alternativ wurde ein Weg der Direktsynthese von Ethen zu Propen vorgestellt. Auch im Fall der heterogen katalysierten Reaktionen wurde in Analogie eine geeignete Steuerung der Selektivität des gewünschten Produkts auf Reaktor- und Prozessebene mit Rückführungsstrategie überprüft (Bild Z.3).

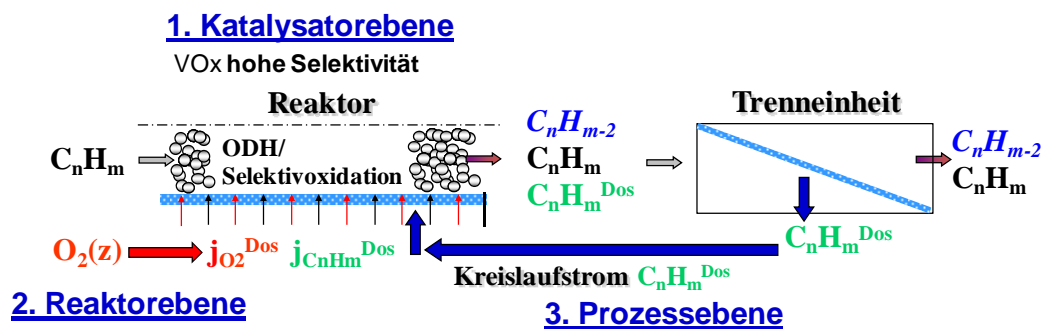


Bild Z.3: Selektivitätssteuerung am Beispiel der heterogen katalysierten oxidativen Dehydrierung bzw. Selektivoxidation kurzketziger Kohlenwasserstoffe

Eine Selektivitätsbeeinflussung auf **Katalysatorebene** wurde am Beispiel Direktsynthese von Ethen zu Propen vorgestellt, um die seit Jahren bestehende "Propenlücke" durch Konvertierung des Steamcrackerhauptprodukts Ethen zu schließen. Die synthetisierten bi-funktionalen Ni-MCM-41-Katalysatoren zeichneten sich durch folgenden Mechanismus aus: Primär erfolgt eine nickelkatalysierte Dimerisierung von Ethen zu 1-Buten, gefolgt von einer säurekatalysierten Folgereaktion, bei der 1-Buten zu 2-Buten an einem sauren Zentrum des Trägers MCM-41 isomerisiert wird. Abschließend findet eine Metathese zwischen einem weiteren Molekül Ethen und 2-Buten statt. Durch gezielte Aluminierung des zeolithischen Trägermaterials zur selektiven Beeinflussung der Säurezentren, die entscheidend für die Isomerisierung des 1-Butens sind, konnte mit steigender Azidität die Selektivität von Propen auf Katalysatorebene gesteigert werden (**Lehmann et al. 2011; Lehmann et al. 2012; Alvarado Perea et al. 2013**).

Weiterhin wurden die oxidative Dehydrierung (ODH) von Ethan zu Ethen bzw. Propan zu Propen auf **Katalysatorebene** genauer betrachtet, da der zu identifizierende Katalysator mit optimierter Selektivität die Basis für die Steuerung der Selektivität auf

der Reaktor- und Prozessebene in Kapitel 3 bildete. Die Wahl eines Katalysators mit hoher Selektivität bei hoher Aktivität aus verschiedenen Übergangsmetalloxiden fiel auf γ -Al₂O₃-geträgertes VO_x (1,4%), das mit einem hohen Dispersionsgrad und damit einer hohen katalytischen Aktivität und Selektivität einhergeht. Dieser Modellkatalysator wurde hinsichtlich der Morphologie, des Reaktionsnetzwerks und der Reaktionskinetik bezüglich der heterogen katalysierten oxidativen Dehydrierung von Ethan und Propan untersucht (**Klose et al. 2004; Joshi, Hamel et al. 2010; Hamel et al. 2011**).

Die Beeinflussung der Selektivität auf **Reaktorebene** durch gezielte Einstellung lokaler Konzentrations- und Temperaturprofile unter Verwendung von Membranen wurde am Beispiel der ODH von kurzkettigen Alkanen und der Herstellung von Synthesegas konkretisiert. Dabei kommt der Kompatibilität von Reaktion und transmembranem Stofftransport in dichten und porösen Membranen eine entscheidende Rolle zu. Dichte Membranen (z.B. Perowskittyp) zeichnen sich durch einen hinreichenden Sauerstofftransport oberhalb von 700°C aus. Folglich ist die Anzahl von Reaktionen, die bei Reaktionstemperatur kompatibel sind, überschaubar. Vor diesem Hintergrund wurde die Kompatibilität einer Perowskitmembran mit der partiellen Oxidation von Methan mit simultaner Dampfreformierung in Studien überprüft. Diese offenbarten, dass für 850°C ein hoher transmembraner Sauerstoffstrom in der Perowskitmembran vorliegt. Reaktionsgeschwindigkeit und Stofftransport sind kompatibel. Die Ausbeute an gewünschtem CO konnte mittels Membranreaktoren im Vergleich zum FBR um ca. 10% gesteigert werden. (**Hamel et al. 2006; Caro et al. 2007; Hamel et al. 2007**).

Die Beeinflussung der Selektivität der gewünschten Alkene Ethen und Propen durch die ODH aus den entsprechenden Alkanen wurde sowohl in einem einstufigen als auch mehrstufigen Distributor in Kombination mit einer Temperaturmodulation auf **Reaktorebene** untersucht. Ziel war es, die lokale Reaktionsgeschwindigkeit der gewünschten Reaktion zu maximieren bzw. die unerwünschten Folge- und Parallelreaktionen, die einen höheren stöchiometrischen Bedarf an Sauerstoff aufweisen, durch kontinuierlich verteilte Dosierung des Sauerstoffs in Distributoren zu minimieren. Optimale lokale Konzentration an Sauerstoff sollten hierfür eingestellt werden. Die örtlich verteilte Dosierung im Distributor korrespondiert dabei mit der zeitlichen Reaktandendosierung im Semi-Batch-Reaktor, der in Kapitel 2 am Beispiel der Hydroformylierung langkettiger Olefine in der homogenen Katalyse diskutierten Trajektorie.

Zunächst wurde die Kompatibilität der ODH von Ethan mit porösen asymmetrischen Sintermetall- und Keramikmembranen anhand experimenteller und modellbasierter Studien untersucht. Es zeigte sich, dass eine Kompatibilität von Stofftransport durch die Membran und Reaktion für die vorliegende Sintermetallmembran (d_{pore} : 1677nm, Dicke: 2,25mm) im Vergleich zur Keramik (d_{pore} : 10nm, Dicke: 5,5mm) nicht gegeben ist. Rückdiffusionseffekte reduzieren die Selektivität des Alkens. Konkrete Vorschläge zur Kompatibilitätseinstellung wurden erörtert und überprüft (**Hamel et al. 2011**).

Das in modellbasierten Studien (Kinetik nach (**Hamel et al. 2010; Hamel et al. 2011**)) offenbarte Potential einer verteilten Einzelkomponenten-Dosierung (Sauerstoff) in Distributoren führte zu einer deutlichen Steigerung von Selektivität und Umsatz im

einstufigen Membranreaktor unter Reduktion unerwünschter Folgereaktionen (**Tota, Hamel et al. 2004**). Grundlage hierfür sind die in Kapitel 1 diskutierten Konzentrations- und Verweilzeiteffekte.

Es wurden bei der experimentellen Untersuchung im Pilotmaßstab höhere Ethen-/Propenselektivitäten bei höheren Alkanumsätzen bereits im nicht-optimierten einstufigen Distributor auf Reaktorebene beobachtet. Lediglich bei hohen Temperaturen ($T > 600^\circ\text{C}$) und einer Sauerstoffkonzentration unter 1,5% lag eine O_2 -Limitierung im Distributor vor, wie Berechnungen anhand detaillierter 2D-Modelle zeigten. Diese offenbarten, dass dann bereits große Bereiche der katalytischen Zone nicht mehr an der Reaktion teilnehmen, da eine radiale Verteilung bis zur Rohrmitte nicht mehr gegeben ist. Das 2D-Modell liefert eine Erklärung für höhere Umsätze im Festbettreaktor bei kleinen O_2 -Konzentrationen und verdeutlicht das Potential einer detaillierten 2D-Modellierung (**Hamel et al. 2008; Hamel et al. 2010**). Die Reihenschaltung von drei Distributoren bot zusätzlich eine Möglichkeit, auf **Reaktorebene** in jedem Segment die O_2 -Konzentration, den Fluss und damit die Verweilzeit sowie die Temperatur **örtlich** individuell einzustellen. Damit konnte die Reaktionsgeschwindigkeit der gewünschten Reaktion und folglich die differentielle Selektivität entlang des Reaktionsweges eingestellt werden (**Caro et al. 2007; Hamel et al. 2008; Hamel et al. 2010; Marin, Hamel et al. 2010**). Die höchste Alkenselektivität wurde im Fall eines steigenden Dosierprofils (10/30/60%), das sich durch die geringste mittlere Sauerstoffkonzentration bei simultan hoher Verweilzeit auszeichnet, in Kombination mit einem fallenden Temperaturprofil ($T_1 = T_2 + 25\text{K} / T_2 / T_3 = T_2 - 25\text{K}$) beobachtet. Ein hohes Temperaturniveau am Anfang der Reaktorkaskade wirkte sich positiv aus, wie anhand der differentiellen Selektivität gezeigt werden konnte, da die gewünschte Reaktion die höchste Aktivierungsenergie aufweist. Mit Hilfe einer Temperaturmodulation war eine weitere Selektivitätssteigerung im Hinblick auf Ethen auf ca. 54% bzw. von Propen auf ca. 35% für die gewählten Bedingungen gegenüber dem konventionellen Festbettreaktor (46% bzw. 18%) möglich. Die Ergebnisse der modellbasierten Studien wurden vollständig experimentell validiert (**Hamel et al. 2008; Hamel et al. 2010**).

Eine Möglichkeit der Prozessintensivierung auf **Reaktorebene** durch Kopplung von exothermer oxidativer und endothermer thermischer Dehydrierung (TDH) eines Alkans einschließlich der Regeneration des Katalysators in einem zyklischen Distributor mit integriertem Festbettreaktor wurde anhand einer Studie vorgestellt. Demnach kann der über die Membran dosierte Sauerstoffstrom $J_{\text{O}_2} = f(t)$ temporär so gesteuert werden, dass ein Ausbeutemaximum an Propen in der ODH gewährleistet und der mit Kohlenstoff beladene Katalysator aus der vorherigen Phase der TDH kontrolliert reaktiviert werden kann. Offensichtlich führt die stoffliche und energetische Kopplung von TDH und ODH in einem Apparat zu einer weiteren deutlichen Steigerung der Propenselektivität und -ausbeute von 55% auf 72% bzw. 4% auf 31% gegenüber dem Festbettreaktor. Eine experimentelle Evaluierung ist vor diesem Hintergrund vorzunehmen.

Abschließend wurde die Beeinflussung und gezielte Steuerung der Selektivität gewünschter Zwischenprodukte auf **Prozessebene** am Beispiel heterogen katalysierter Reaktionen nach Bild Z.3, in Form einer Multikomponentendosierung inkl. Recycling-

strategie, betrachtet. Experimentelle- und modellbasierte Studien am Beispiel der ODH von Propan zeigten, dass neben einer verteilten Dosierung von Sauerstoff die zusätzliche Zufuhr von Propan über die Membran inkl. deren Rückführung die differentielle Propenselektivität und den Propanumsatz durch eine hohe Konzentration an Propan und damit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten über der Reaktorlänge positiv beeinflussen. Die Reaktorleistung eines Distributors steigt unter Verwendung des Konzepts der Multikomponentendosierung (Sauerstoff und Propan) mit steigendem Recyclingverhältnis signifikant an. Die lokale Konzentration der Edukte kann optimal im Hinblick auf Umsatz, Selektivität und damit Propenausbeute auf Prozessebene eingestellt werden, wodurch eine Steigerung der Propenausbeute gegenüber dem Festbettreaktor von 6% auf 16% bei einem Recyclingverhältnis (Propan im Feed/Propan im Kreislaufstrom) von 0,75 im Experiment beobachtet wurde (**Hamel et al. 2011**).

Eine Prüfung hinsichtlich der Übertragbarkeit und Verallgemeinerung des Konzepts einer **Multikomponentendosierung mit Recycling auf Prozessebene für weitere Selektivoxidationen** wurde für die Selektivoxidation von Propan zu Acrolein sowie n-Butan zu Maleinsäureanhydrid in Simulationsstudien bewertet. Bei der Propanoxidation zu Acrolein konnten analog mit steigendem Recyclingverhältnis Umsatz und Selektivität an Acrolein weiter erfolgreich erhöht werden. Neben der Dosierung binärerer ist auch die Anwendung von ternären Gemischen (Sauerstoff, Propan und Propan) für diese Reaktion denkbar. Eine Übertragung auf die Selektivoxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid zeigte, in Abhängigkeit der vorliegenden Reaktionskinetik, dass die Dosierung eines binären Gemischs von Sauerstoff und n-Butan mit internem n-Butan-Recycling im Distributor eine gezielte Erhöhung der MSA-Selektivität auf Reaktorebene erlauben kann aber dies in Abhängigkeit vom postulierten kinetischen Ansatz nicht muss. Kern einer Selektivitätslenkung auf **Reaktor- und Prozessebene** durch Steuerung der lokalen Konzentrationsprofile ist demnach die vorliegende Reaktionskinetik.

Gesamtfazit

Als Resümee der Arbeit kann konstatiert werden, dass sowohl in der homogenen als auch in der heterogenen Katalyse geeignete Katalysatoren mit optimierten Selektivitäten zu den gewünschten Zielprodukten, hohen Aktivitäten und guten Stabilitäten die Basis einer selektiven Produktsynthese bilden. Eine optimale Steuerung der Konzentrations- und Temperaturprofile, durch Nutzung der Strategie temporär oder lokal Komponenten zu dosieren, ermöglicht eine weitere Selektivitätssteigerung auf Reaktorebene. In Verbindung mit Rückführungsstrategien zur Intensivierung der Reaktionsgeschwindigkeiten und zur Beeinflussung der Gleichgewichtslagen kann dann zielgerichtet eine globale Optimierung auf Prozessebene erfolgen. Die Kenntnis der Reaktionskinetik stellt dabei den Schlüssel zur Maximierung der Selektivität auf Reaktor- und Prozessebene dar. Vor diesem Hintergrund sind gute Methoden zur Planung von Versuchen, Modellreduktionstechniken und die Identifikation kinetischer Parameter notwendig, um den experimentellen Aufwand zu reduzieren und die zentralen Einflussgrößen auf die Kinetik der Reaktionen in einem breiten Parameterfeld realistisch abzubilden.

Literatur Zusammenfassung

- Hamel, C.**, S. Thomas, K. Schädlich, A. Seidel-Morgenstern: Theoretical analysis of reactant dosing concepts to perform parallel-series reactions. *Chemical Engineering Science* 58, 4483-4492, 2003
- Tóta, Á., C. **Hamel**, S. Thomas, M. Joshi, F. Klose, A. Seidel-Morgenstern: Theoretical and Experimental Investigation of Concentration and Contact Time Effects in Membrane Reactors. *Chemical Engineering Research and Design* 82, 236-244, 2004
- Hamel, C.**, M. Bron, P. Claus, A. Seidel-Morgenstern: Experimental and model based study of the hydrogenation of acrolein to allyl alcohol in fixed-bed and membrane reactors. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 3, Seq. No.: A10, 2005
- Thomas, S., C. **Hamel**, A. Seidel-Morgenstern: Basic Problems of Chemical Reaction Engineering and Potential of Membrane Reactors, Chapter 1 in Seidel-Morgenstern, A.: *Membrane Reactors: Distributing reactants to Improve Selectivity and Yield*, Wiley-VCH, ISBN-13: 978-3527320394, 1-28, 2010
- Hoang Minh, D., G. Wozny, J. Markert, C. **Hamel**, A. Seidel-Morgenstern, H. Arellano-Garcia, Y. Brunsch, A. Behr: Model-Based Optimal Design of Experiments for Determining Reaction Network Structures *Computer Aided Chemical Engineering*, Volume 31, Elsevier, 705-709, 2012
- Markert, J., Y. Brunsch, T. Munkelt, G. Kiedorf, A. Behr, C. **Hamel**, A. Seidel-Morgenstern: Analysis of the reaction network for the Rh-catalyzed hydroformylation of 1-dodecene in a thermomorphic multicomponent solvent system, *Applied Catalysis A*, 462-463, 287-295, 2013
- Kiedorf, G., D.H. Minh, J. Markert, A. Müller, A. Jörke, H. Arellano-Garcia, A. Seidel-Morgenstern, C. **Hamel**: Kinetic description of the hydroformylation of 1-dodecene in a thermomorphic solvent system by using rhodium-biphephos-catalyst, *Chemical Engineering Science*, 115, 31-48, 2014
- Hentschel, B., G. Kiedorf, M. Gerlach, J. Markert, C. **Hamel**, A. Seidel-Morgenstern, H. Freund, K. Sundmacher: Model-based identification and experimental validation of the optimal reaction route of the hydroformylation of 1-dodecene, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, 1755-1765, 2015
- A. Jörke, A. Seidel-Morgenstern, C. **Hamel**: Isomerization of 1-decene: Estimation of thermodynamic properties, equilibrium composition calculation and experimental validation using a Rh-BIPHEPHOS catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 260, 513-523, 2015
- Jörke, A., S. Triemer, A. Seidel-Morgenstern, C. **Hamel**: Kinetic Investigation Exploiting Local Parameter Subset Selection: Isomerization of 1-Decene using a Rh-Biphephos Catalyst, *Chemie Ingenieur Technik*, 87, 6, 713-725, 2015
- Klose, F., M. Joshi, C. **Hamel**, A. Seidel-Morgenstern: Selective oxidation of ethane over a $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst: investigation of the reaction network. *Applied Catalysis A* 260, 1, 101-110, 2004
- Hamel, C.**, A. Seidel-Morgenstern, T. Schiestel, S. Werth, H. Wang, C. Tablet, J. Caro: Experimental and modeling study of the O_2 -enrichment by perovskite fibers. *AIChE Journal* 52, 9, 3118-3125, 2006
- Caro, J., K. J. Caspary, C. **Hamel**, B. Hoting, P. Kölsch, B. Langanke, K. Nassauer, T. Schiestel, A. Schmidt, R. Schomäcker, A. Seidel-Morgenstern, E. Tsotsas, I. Voigt, H. Wang, R. Warsitz, S. Werth, A. Wolf: Catalytic Membrane Reactors for Partial Oxidation Using Perovskite Hollow Fiber Membranes and for Partial Hydrogenation Using a Catalytic Membrane Contactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 8, 2286-2294, 2007
- Hamel, C.**, Á. Tóta, 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, 7, 753-764, 2008
- Hamel, C.**, Á. Tóta, F. Klose, E. Tsotsas, A. Seidel-Morgenstern: Packed-Bed Membrane Reactors, Chapter 5 in Seidel-Morgenstern, A.: *Membrane Reactors: Distributing reactants to Improve Selectivity and Yield*, Wiley-VCH, ISBN-13: 978-3527320394, 133-167, 2010
- Lehmann, T., T. Wolff, V. M. Zahn, P. Veit, C. **Hamel**, A. Seidel-Morgenstern: Preparation of Ni-MCM-41 by equilibrium adsorption - Catalytic evaluation for the direct conversion of ethene to propene. *Catalysis Communications* 12, 5, 368-374, 2011
- Hamel, C.**, T. Wolff, A. Seidel-Morgenstern: Compatibility of Transport and Reaction in Membrane Reactors Used for the Oxidative Dehydrogenation of Short-Chain Hydrocarbons, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 9, Seq. No.: A12, 2011

Hamel, C., T. Wolff, S. Pushpavanam, A. Seidel-Morgenstern: Multi-component Dosing in Membrane Reactors Including Recycling – Concept and Demonstration for the Oxidative Dehydrogenation of Propane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 12895–12903, 2011

Lehmann, T., T. Wolff, C. **Hamel**, P. Veit, B. Garke, A. Seidel-Morgenstern: Physico-chemical characterization of Ni/MCM-41 synthesized by a template ion exchange approach, *Microporous and Mesoporous Materials* 151,113–125, 2012

Alvarado Perea, L., T. Wolff, P. Veit, C. **Hamel**, A. Seidel-Morgenstern: Alumino-mesostructured Ni catalysts for the direct conversion of ethene to propene, *Journal of Catalysis* 305, 154–168, 2013

Symbolverzeichnis

Lateinische Formelzeichen

Symbol	Einheit	Bedeutung
a	1/m,-	volumenbezogene Stoffaustauschfläche
A	m ² , -	Fläche, Edukt A
B	-	Edukt B
B_0^e	m ²	Permeabilitätskonstante
c	mol/(m ³ ·s)	Konzentration
c_p	J/(kg·K)	spezifische Wärmekapazität
\tilde{c}_p	J/(mol·K)	molare Wärmekapazität
C	-	Zielprodukt C (gewünscht)
d	m	Durchmesser
d_{pore}	m	Porendurchmesser
D	m ² /s	Diffusionskoeffizient, Produkt D
D^e	m ² /s	effektiver Stoffdispersionskoeffizient
D_{eff}	m ² /s·Pa ⁿ	effektiver Leer- bzw. Fehlstellendiffusionskoeffizient
D_K^e	m ² /s	effektiver Knudsendiffusionskoeffizient
D_∞	m ² /s·Pa ⁿ	präexponentieller Faktor des Stofftransports
E_A	J/mol	Aktivierungsenergie
F	m ³ /s	Flussrate (flow rate)
H	Pa·m ³ /mol	Henry-Koeffizient bzw. Hessematrix
H^0	Pa·m ³ /mol	präexponentieller Henry-Koeffizient
ΔH_{ads}	J/mol	Adsorptionsenthalpie
ΔH_R	J/mol	Reaktionsenthalpie
ΔH_{298K}^0	J/mol	Reaktionsenthalpie unter Standardbedingungen
J_{O_2}	m ³ /(m ² ·s)	Sauerstofffluss
j_i	mol/(m ² ·s)	Molenstromdichte der Komponente i Fläche Bilanzelement
J_i	mol/(m ² ·s)	Molenstromdichte der Komponente i Fläche Fläche Membran
J_i^*	-	modifizierte Molenstromdichte der Komponente i
k	var.	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_{ads}	var.	präexponentieller Faktor der Adsorption
k_{eff}	1/min	Effektiver Stoffübergangskoeffizient
k^*	1/s	modifizierte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_w	W/(m ² ·K)	Wärmedurchgangskoeffizient
k_∞	var.	präexponentieller Faktor
K	var.	Adsorptionskonstante
K_{eq}	var.	Gleichgewichtskonstante
K_0^e	m	Knudsenkoeffizient

L	m	Länge
L_{Mem}	m	Membranwandstärke
\dot{m}	kg/m ²	Massenstromdichte
m_{Kat}	kg	Katalysatormasse ($m_{Kat} = V_R \cdot \rho_{bulk} (1 - \bar{\varepsilon})$)
M	-	Anzahl der ablaufenden Reaktionen
\tilde{M}	g/mol	Molare Masse
n	mol	Stoffmenge
n/iso	-	Verhältnis von terminalem und isomerem Aldehyd
\dot{n}	mol/s	Molenstrom
N	-	Anzahl der Komponenten
p	Pa	Druck
p_i	Pa	Partialdruck der Komponente i
p^0	Pa	Normdruck
P	-	Permutationsmatrix
\dot{q}	W/m ²	Wärmestromdichte
r	m	radiale Laufkoordinate
r_j	var	Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion j
R	-, m	Recyclingverhältnis, Radius
R_{Sdiff}	-	Verhältniss der differentiellen Selektivitäten
R_{uni}	J/(mol·K)	universelle Gaskonstante
RZA	mol/m ³ h	Raum-Zeit-Ausbeute
S_{sp}	-	Sensitivitätsmatrix
t	s	Zeit
ts/ss		Tube side/shell side-Verhältnis
T	K	absolute Temperatur
u	m/s	Leerrohrgeschwindigkeit
U	m	Umfang
V	m ³	Reaktionsvolumen
\dot{V}	m ³ /s	Volumenstrom
W	kg	Masse Katalysator (weight of catalyst)
x	-	Molenbruch
\bar{x}	-	konstanter Molenbruch
X	-	Umsatz
Y	-	Ausbeute
z	m	axiale Laufvariable
Z	m	Reaktor- bzw. Membranlänge

Griechische Formelzeichen

Symbol	Einheit	Bedeutung
α	W/m K,-	Wärmeübergangskoeffizient, Reaktionsordnung
β	-,mol/m ² s	Reaktionsordnung, Stoffübergangskoeffizient
γ	-	Reaktionsordnung
δ	m	Grenzschicht
ξ	-	dimensionslose Laufkoordinate
ε	-	äußere Porosität (Lückengrad) der Katalysatorschüttung
$\bar{\varepsilon}$	-	Mittlere Bettporosität der Katalysatorschüttung
ε_{∞}	-	Porosität des unendlich ausgedehnten Bettes
ζ	-	Laufindex
η	Pa s	dynamische Viskosität
$\bar{\Theta}$		Bestimmter Parametervektor
κ	-	Konditionszahl
λ	-	Singulär-/Eigenwert
λ^e	W/(m K)	effektiver Wärmedispersionskoeffizient
Λ	-	Diagonalmatrix
ν	-	stöchiometrischer Koeffizient
ρ_f	kg/m ³	Dichte der fluiden Phase
ρ_{bulk}	kg/m ³	Dichte der Katalysatorschüttung
τ	-	Tortuosität
τ^*	s	Verweilzeit
ψ	-	innere Porosität
ω	-	Frequenz für die Raten des Ein-/Ausbaus im Zyklus

Indizes

Symbol	Bedeutung
0	Eintritt
a	außen
aus	Austritt
b	Backward, d.h. Ausbau aus dem Zyklus
bed	Katalysatorbett
diff	differentiell
C	Komponente (gewünscht)
f	Fluid/flüssigseitig, forward, d.h. Einbau in den Zyklus
g	Gas/gasseitig

ges	gesamt
hf,a	Hydroformylierung aus dem isomeren Olefin
hg,a	Hydrierung aus dem isomeren Olefin
hf,b	Hydroformylierung aus dem terminalen Olefin
hg,b	Hydrierung aus dem terminalen Olefin
i	Komponentenindex
j	Index der ablaufenden Reaktionen
k	Laufindex der Reaktorsegmente
mix	Index der Zumischung bei diskreter Dosierung
Mem	Membran
n	Exponent Stofftransport nach Wagnertheorie
p	Partikel
r	radiale Komponente
ref	Referenz
rs	Resting state
recycle	Recycling
s	solid
ss	shell side
total	Total/gesamt
ts	tube side
w	Wand
z	axiale Komponente
$\alpha, \beta, \gamma, \dots$	Reaktionsordnungen der formalkinetischen Ansätze

Dimensionslose Kennzahlen und Bewertungsgrößen

Symbol	Bedeutung
Da_{II}	Damköhlerzahl zweiter Ordnung

Abkürzungen

Symbol	Bedeutung
AB	Anfangsbedingung
AC	Acrolein
AD	Aldehyd
AL	Alkan
AyOH	Allylalkohol
Co-feed	Gemeinsame Dosierung Reaktoreintritt
Dos-feed	Örtlich oder zeitlich verteilte Dosierung
DAE	differentialalgebraische Gleichung

DGL	Differentialgleichung
DGM	Dusty-Gas-Modell
DMF	Dimethylformamid
Dos	Dosierung
ETP	Ethen zu Propen Direktsynthese
FBR	Festbettreaktor
FCC	Fluid-Catalytic-Cracking
GC-MS	Gaschromatograph-Massenspektrometer
GGW	Gleichgewicht
iAD	Aldehyd
iso	Isomerisierung
iOL	Isomeres Olefin
J	Jacobimatrix
Kat	Katalysator
KNV	katalytische Nachverbrennung
L	Ligand
MFC	Mass-Flow-Controller
MLS	Mizellares Lösungsmittelsystem
MSA	Maleinsäureanhydrid
MSD	Massenspektrometer mit massenselektivem Detektor
nOL	Terminales, n-Olefin
NP	Nebenprodukt
OF	Objective function/Zielfunktion zur Parameterschätzung
ODH	oxidative Dehydrierung
PA	Propionaldehyd
PBMR	Festbettmembranreaktor
PBMR-3	dreistufige Festbettmembranreaktorkaskade
POX	partielle Oxidation
QRD	QR Decomposition
RB	Randbedingung
RCC	Fluid-Catalytic-Cracking
SBR	Semi-Batch-Reaktor
Si/Al	Silizium/Aluminium-Verhältnis
SVD	Singular Value Decomposition
TDH	Thermische Dehydrierung
TMS	Thermomorphes Lösungsmittelsystem
TON	Turnover number
TOF	Turnover frequency
TOX	Totaloxidation
TPPTS	Triphenylphosphintrisulfonsäure

Teil B: Kopien ausgewählter veröffentlichter Artikel und Buchkapitel

Kapitel 1 - Grundlegende Betrachtungen

Hamel, C., S. Thomas, K. Schädlich, A. Seidel-Morgenstern: Theoretical analysis of reactant dosing concepts to perform parallel-series reactions, *Chemical Engineering Science*, 58, 4483-4492, 2003

Tóta, Á., C. Hamel, S. Thomas, M. Joshi, F. Klose, A. Seidel-Morgenstern: Theoretical and Experimental Investigation of Concentration and Contact Time Effects in Membrane Reactors, *Chemical Engineering Research and Design*, 82, 236-244, 2004

Hamel, C., M. Bron, P. Claus, A. Seidel-Morgenstern: Experimental and model based study of the hydrogenation of acrolein to allyl alcohol in fixed-bed and membrane reactors, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 3, Seq. No.: A10, 2005

Thomas, S., C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern: Basic Problems of Chemical Reaction Engineering and Potential of Membrane Reactors, Chapter 1 in *Seidel-Morgenstern, A.: Membrane Reactors: Distributing reactants to Improve Selectivity and Yield*, Wiley-VCH, ISBN-13: 978-3527320394, 1-28, 2010

Klose, F., C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern: Comparison of different membrane reactors, Chapter 9 in *Seidel-Morgenstern, A.: Membrane Reactors: Distributing reactants to Improve Selectivity and Yield*, Wiley-VCH, ISBN-13: 978-3527320394, 263-268, 2010

Kapitel 2 - Homogen katalysierte Reaktionen

Hoang Minh, D., G. Wozny, J. Markert, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern, H. Arellano-Garcia, Y. Brunsch, A. Behr: Model-Based Optimal Design of Experiments for Determining Reaction Network Structures *Computer Aided Chemical Engineering*, Volume 31, Elsevier, 705-709, 2012

Markert, J., Y. Brunsch, T. Munkelt, G. Kiedorf, A. Behr, C.; Hamel, A. Seidel-Morgenstern: Analysis of the reaction network for the Rh-catalyzed hydroformylation of 1-dodecene in a thermomorphic multicomponent solvent system, *Applied Catalysis A*, 462-463, 287-295, 2013

Kiedorf, G., D. Hoang Minh, J., Markert, A., Müller, A. Jörke, H. Arellano-Garcia, A. Seidel-Morgenstern, C. Hamel: Kinetic description of the hydroformylation of 1-dodecene in a thermomorphic solvent system by using rhodium-biphephos-catalyst, 115, 31-48, 2014

Hentschel, B., G. Kiedorf, M. Gerlach, J. Markert, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern, H. Freund, K. Sundmacher: Model-based identification and experimental validation of the optimal reaction route of the hydroformylation of 1-dodecene, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, 1755-1765, 2015

Jörke, A., A. Seidel-Morgenstern, C. Hamel: Isomerization of 1-decene: Estimation of thermodynamic properties, equilibrium composition calculation and experimental validation using a Rh-BIPHEPHOS catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 260, 513-523, 2015

Jörke, A., S. Triemer, A. Seidel-Morgenstern, C. Hamel: Kinetic Investigation Exploiting Local Parameter Subset Selection: Isomerization of 1-Decene using a Rh-Biphephos Catalyst, *Chemie Ingenieur Technik*, 87, 6, 713-725, 2015

Kapitel 3 - Heterogene katalysierte Reaktionen

Klose, F., M. Joshi, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern: Selective oxidation of ethane over a $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst: investigation of the reaction network. *Applied Catalysis A* 260, 1, 101-110, 2004

Hamel, C., A. Seidel-Morgenstern, T. Schiestel, S. Werth, H. Wang, C. Tablet, J. Caro: Experimental and modeling study of the O₂-enrichment by perovskite fibers. *AIChE Journal* 52, 9, 3118-3125, 2006

Hamel, C., Á. Tóta, 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, 7, 753-764, 2008

Hamel, C., Á. Tóta, F. Klose, E. Tsotsas, A. Seidel-Morgenstern: Packed-Bed Membrane Reactors, Chapter 5 in Seidel-Morgenstern, A.: *Membrane Reactors: Distributing reactants to Improve Selectivity and Yield*, Wiley-VCH, ISBN-13: 978-3527320394, 133-167, 2010

Hamel, C., T. Wolff, A. Seidel-Morgenstern: Compatibility of Transport and Reaction in Membrane Reactors Used for the Oxidative Dehydrogenation of Short-Chain Hydrocarbons, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 9, Seq. No.: A12, 2011

Hamel, C., T. Wolff, S. Pushpavanam, A. Seidel-Morgenstern: Multi-component Dosing in Membrane Reactors Including Recycling – Concept and Demonstration for the Oxidative Dehydrogenation of Propane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 12895–12903, 2011

Alvarado Perea, L., T. Wolff, P. Veit, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern: Alumino-mesostructured Ni catalysts for the direct conversion of ethene to propene, *Journal of Catalysis* 305, 154–168, 2013



Theoretical analysis of reactant dosing concepts to perform parallel-series reactions

Christof Hamel^a, Sascha Thomas^b, Kuno Schädlich^c, Andreas Seidel-Morgenstern^{a,b,*}

^aMax-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme, Sandtorstr. 1, D-39106 Magdeburg, Germany

^bOtto-von-Guericke-Universität, Institut für Verfahrenstechnik, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany

^cInstitut für chemische Verfahrenstechnik, Leibnizstr. 17, D-38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany

Received 8 April 2003; accepted 3 July 2003

Abstract

The possibility of enhancing selectivities and yields in networks of parallel and series reactions is investigated theoretically. Isothermal tubular reactors are considered where reactants can be introduced at the entrance and also over the wall. The latter way of dosing could be realised, e.g., in a membrane reactor where one or several reactants can be dosed through a porous reactor wall. Besides numerical solutions of the underlying mass balance equations of simplified reactor models, instructive analytical solutions were derived which are valid under certain constraints. Using these solutions an optimisation of the reactor performance could be performed. As objective function the molar fraction of a desired intermediate product at the reactor outlet was maximised. The impact of influencing via the dosing strategy applied the local composition (and thus the local reaction rates) and the component residence time distributions is elucidated.

© 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Parallel-series reactions; Fixed-bed reactor; Dosing profiles; Selectivity improvements; Membrane reactor

0. Introduction

There is a permanent interest in chemical reaction engineering to improve the selectivity with which a certain intermediate can be produced in coupled parallel-series reactions. Typical examples are partial oxidations where the formation of undesired side or total oxidation products reduces significantly process efficiencies (Sheldon & van Santen, 1995). Despite of the remarkable progress achieved in catalysis, still many important reactions performed industrially suffer from not satisfying conversion-selectivity relations (Hodnett, 2000). It is well known that in reaction networks optimal local reactant concentrations are essential for a high selectivity towards the target product (Levenspiel, 1972). If undesired series reactions can occur it is usually advantageous to avoid backmixing. This is one of the main reasons why partial hydrogenations or oxidations are preferentially performed in tubular reactors (Westerterp, van Swaaij, & Beenackers, 1984). Typically, all reactants enter

such reactors together at the reactor inlet (co-feed mode). Thus, in order to influence the reaction rates along the reactor length, essentially the temperature is the parameter that could be modulated. In classical papers, summarised by Edgar and Himmelblau (1988), the installation of adjusted temperature profiles has been suggested in order to maximise selectivities and yields at the reactor outlet. To apply the developed concepts, sufficient information about the kinetics of the individual reactions has to be provided. Suitable temperature profiles can be determined using concepts of variational calculus and optimisation. However, practical realisation of a defined temperature modulation is not trivial. Other efforts have been devoted to study the application of distributed catalyst activities (Morbidelli, Gavrilidis, & Varma, 2001). This can be realised, e.g., by mixing different catalysts or by local catalyst dilution. An alternative and attractive option, also capable to influence the course of complex reactions in tubular reactors, is to abandon the conventional co-feed mode and to install more complex dosing regimes. The concept is based on the fact that there is a possibility to add one or several reactants to the reactor in a distributed manner. There is obviously a large variety of options differing mainly in the positions and amounts at which components are dosed. To

* Corresponding author. Tel.: +49-391-67-18643; fax: +49-391-67-12028.

E-mail address: anseidel@vst.uni-magdeburg.de (A. Seidel-Morgenstern).

decide whether a certain concept is useful or not requires a detailed understanding of the dependence of the reaction rates on concentrations. It is well known that in particular the reaction orders with respect to the dosed component are of essential importance (Lu, Dixon, Moder, & Ma, 1997a, b). Besides dosing one or several components at discrete position into a fixed-bed reactor there exists also the possibility to realise a distributed reactant feeding over the reactor wall. This can be conveniently realised using a tubular membrane. A series connection based on a stagewise arrangement of several membrane tubes is thinkable. Up to now membrane reactors have been mainly considered as a tool to improve the conversion of equilibrium limited reactions by selective product removal (e.g. Champagnie, Tsotsis, Minet, & Wagner, 1991; Ziaka, Minet, & Tsotsis, 1993; Schramm & Seidel-Morgenstern, 1999; Quicker, Höllein, & Dittmeyer, 2000; Weyten, Luyten, Keizer, Willems, & Leysen, 2000). The concept of improving product selectivities in parallel-series reactions by feeding one reactant through a membrane tube into the reaction zone was also studied, e.g. by Lafarga, Santamaria, and Menendez (1994), Coronas, Menendez, and Santamaria (1994, 1995), ten Elshof, Bouwmeester, and Verweij (1995), Zeng, Lin, and Swartz (1998), Lu, Dixon, Moder, and Ma (2000), Diakov, Blackwell, and Varma (2001) and Klose, Wolff, Thomas, and Seidel-Morgenstern (2001). In most of these works a single tubular membrane was used to distribute one reactant in the inner volume filled with catalyst particles. Sometimes the catalyst was deposited in the membrane pores or on the inner surface of the tube (e.g. Harold, Zaspalis, Keizer, & Burggraaf, 1993; Harold & Lee, 1997). A further promotion of the concept of dosing on or several reactants in a distributed manner require besides experimental work also the further development of reliable theoretical predictions. In this paper will be presented a theoretical analysis of the potential of dosing one reactant over the reactor wall. Simplified hypothetical situations will be considered based on power laws to quantify the kinetics of a network of parallel and/or series reactions and on an isothermal plug flow reactor model. Distributed dosing over one or several stages along the reactor axis is analysed and compared with the co-feed mode of the conventional fixed-bed reactor. Under certain assumptions useful analytical solutions can be derived allowing to determine optimal dosing profiles. Optimal amounts to be dosed are also determined for more general situations using a numerical algorithm based on Sequential Quadratic Programming (SQP, Mangold, Kienle, Mohl, & Gilles, 2000).

1. Theory

1.1. Network of parallel and/or series reactions

In this study the following three reactions are considered:

Reaction 1: $A + B \rightarrow C$ (desired reaction delivering the target product C with rate r_1).

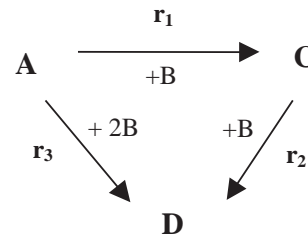


Fig. 1. Reaction network.

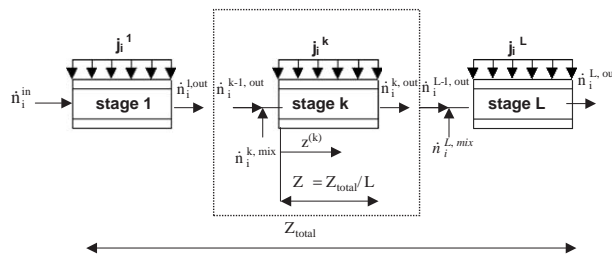


Fig. 2. Schematic illustration of a series connection of L tubular reactors allowing stagewise reactant dosing.

Reaction 2: $C + B \rightarrow D$ (undesired series reaction consuming C with rate r_2).

Reaction 3: $A + 2B \rightarrow D$ (undesired parallel reaction delivering the undesired product D with rate r_3).

With this simple “triangular” network (Fig. 1) numerous partial hydrogenation or oxidation reactions can be described in a simplified manner. In the latter case oxygen is component B which participates in all three reactions. Examples of important reactions that follow this scheme are given e.g. by Sheldon and van Santen (1995) and Hodnett (2000).

Below three cases will be considered:

Case I: series reactions: $r_1 \neq 0, r_2 \neq 0, r_3 = 0$.

Case II: parallel reactions: $r_1 \neq 0, r_2 = 0, r_3 \neq 0$.

Case III: parallel and series reactions: $r_1 \neq 0, r_2 \neq 0, r_3 \neq 0$.

1.2. Reactor model

A series connection of L equally sized stages of isothermal tubular reactors as illustrated in Fig. 2 is analysed. All reactants can be dosed in a discrete manner in each stage k at the inlets ($\dot{n}_i^{k,mix}$) and/or over the walls (j_i^k). In a simplified manner all stages are modelled as isothermal plug flow reactors with length Z , cross section area A and perimeter P . Assuming steady-state conditions and the occurrence of M reactions the following mass balances hold for all components i and stages k :

$$\frac{d\dot{n}_i^k}{d\zeta^k} = AZ \sum_{j=1}^M v_{i,j} r_j^k + PZ j_i^k, \quad i = 1, N; \quad k = 1, L. \quad (1)$$

In the above $\zeta^k = z^k/Z$ is the dimensionless length coordinate, r_j^k is the rate of reaction j and j_i^k is the diffusive flux of

component i over the wall of stage k . To model the configuration shown in Fig. 2 the following boundary conditions are used together with Eq. (1):

$$\dot{n}_i^1(\zeta^1 = 0) = \dot{n}_i^{\text{in}}, \quad i = 1, N, \quad (2)$$

$$\dot{n}_i^k(\zeta^k = 0) = \dot{n}_i^{k-1}(\zeta^{k-1} = 1) + \dot{n}_i^{k, \text{mix}},$$

$$i = 1, N \quad k = 2, L. \quad (3)$$

The total amounts of component i introduced at all inlets (mix, $L \geq 2$) and over all walls (diff) are:

$$\dot{n}_{i, \text{tot}}^{\text{mix}} = \sum_{k=2}^L \dot{n}_i^{k, \text{mix}} \quad \text{and}$$

$$\dot{n}_{i, \text{tot}}^{\text{diff}} = \sum_{k=1}^L \dot{n}_i^{k, \text{diff}} = PZ \sum_{k=1}^L j_i^k, \quad i = 1, N \quad k = 1, L. \quad (4)$$

In order to quantify in a simple manner the rates of the three reactions discussed above, the following power laws are applied:

$$r_1^k = K_1 p_A^{k\alpha_1} p_B^{k\beta_1}, \quad (5)$$

$$r_2^k = K_2 p_C^{k\gamma} p_B^{k\beta_2}, \quad k = 1, L, \quad (6)$$

$$r_3^k = K_3 p_A^{k\alpha_3} p_B^{k\beta_3}. \quad (7)$$

For further analysis a constant total pressure, p_{tot} , is assumed. Thus, Eqs. (5)–(7) can be expressed using molar fractions $x_i = p_i/p_{\text{tot}}$:

$$r_1^k = k_1 x_A^{k\alpha_1} x_B^{k\beta_1}, \quad (8)$$

$$r_2^k = k_2 x_C^{k\gamma} x_B^{k\beta_2}, \quad k = 1, L, \quad (9)$$

$$r_3^k = k_3 x_A^{k\alpha_3} x_B^{k\beta_3}. \quad (10)$$

If over the wall only the two reactants A and B are dosed, the following component mass balances hold for all reactor stages ($k = 1, L$):

$$\frac{d\dot{n}_A^k}{d\zeta^k} = (-k_1 x_A^{k\alpha_1} x_B^{k\beta_1} - k_3 x_A^{k\alpha_3} x_B^{k\beta_3}) AZ + j_A^k PZ, \quad (11)$$

$$\frac{d\dot{n}_B^k}{d\zeta^k} = (-k_1 x_A^{k\alpha_1} x_B^{k\beta_1} - k_2 x_C^{k\gamma} x_B^{k\beta_2} - 2k_3 x_A^{k\alpha_3} x_B^{k\beta_3}) AZ$$

$$+ j_B^k PZ, \quad (12)$$

$$\frac{d\dot{n}_C^k}{d\zeta^k} = (k_1 x_A^{k\alpha_1} x_B^{k\beta_1} - k_2 x_C^{k\gamma} x_B^{k\beta_2}) AZ, \quad (13)$$

$$\frac{d\dot{n}_D^k}{d\zeta^k} = (k_2 x_C^{k\gamma} x_B^{k\beta_2} + k_3 x_A^{k\alpha_3} x_B^{k\beta_3}) AZ. \quad (14)$$

Consequently, for the overall mass balance holds:

$$\frac{d\dot{n}_{\text{tot}}^k}{d\zeta^k} = (-k_1 x_A^{k\alpha_1} x_B^{k\beta_1} - k_2 x_C^{k\gamma} x_B^{k\beta_2} - 2k_3 x_A^{k\alpha_3} x_B^{k\beta_3}) AZ$$

$$+ (j_A^k + j_B^k) PZ. \quad (15)$$

Obviously, the well-known mass balance equations of the conventional fixed-bed reactor result for $j_A^k = j_B^k = 0$.

Provided the $\dot{n}_i^{k, \text{mix}}$ and/or the j_i^k are specified for each stage k the internal concentration profiles and finally the outlet concentrations of the last stage ($k = L$) can be calculated by numerical integration of the system of ordinary differential equations given by Eqs. (11)–(14) using standard techniques. This integration can be e.g. conveniently performed using MATLAB[®] (Redfern & Campbell, 1997). Once the outlet concentrations are determined, well-known performance criteria as conversion X , integral selectivity S and yield Y can be calculated according to:

$$X_{\text{reactant}} = \frac{\dot{n}_{\text{reactant}}^{\text{in}} - \dot{n}_{\text{reactant}}^{\text{out}}}{\dot{n}_{\text{reactant}}^{\text{in}}}, \quad (16)$$

$$S_{\text{product}} = \frac{\dot{n}_{\text{product}}^{\text{out}}}{\dot{n}_{\text{reactant}}^{\text{in}} - \dot{n}_{\text{reactant}}^{\text{out}}}, \quad (17)$$

$$Y_{\text{product}} = \frac{\dot{n}_{\text{product}}^{\text{out}}}{\dot{n}_{\text{reactant}}^{\text{in}}} = S_{\text{product}} X_{\text{reactant}}$$

with $\dot{n}_i^{\text{out}} = \dot{n}_i^L(\zeta^L = 1)$. (18)

Obviously, in the above the reactants are A and B with $v_{A,j} = v_{B,j} = -1$ and the products are C and D with $v_{C,j} = v_{D,j} = 1$.

1.3. Special case

Before analysing the general case it is instructive to study a special case related to the model presented above (Eqs. (11)–(14)) for which analytical solutions can be derived.

Thus, a part of the analysis presented below is based on the following additional assumptions:

1. The reaction orders not related to component B are assumed to be $\alpha_1 = \alpha_3 = \gamma = 1$.
2. Only one stage is considered, i.e. $L = 1$.
3. Only component B is dosed over the wall, i.e. $j_B \neq 0$; $j_A = 0$.
4. The whole amount of B dosed is always immediately consumed, i.e. it holds:

$$j_B(\zeta) = (r_1(\zeta) + r_2(\zeta) + 2r_3(\zeta)) \cdot \frac{A}{P}. \quad (19)$$

Thus, because of $p_{\text{tot}} = \text{const}$, also the overall molar flow rate is constant, i.e. $\sum \dot{n}_i = \sum \dot{n}_i^{\text{in}} = \dot{n}_{\text{tot}}^{\text{in}}$. Due to the local changes of the reaction rates, the dosed flux of B depends on the reactor length position.

5. It is further assumed that there is a constant molar fraction of B at any position of the reactor, i.e. $x_B(\zeta) = \bar{x}_B = \text{const}$ realised by $j_B(\zeta)$. Thus, the value of \bar{x}_B specifies the local amount that must be dosed, according to Eq. (19). This value can be chosen in such a way that a certain objective criterion is fulfilled.
6. The following initial conditions are applied: $x_A^{\text{in}} = 1 - \bar{x}_B$, $x_C^{\text{in}} = 0$, $x_D^{\text{in}} = 0$.

It is expedient to introduce modified reaction rate constants, k_j^* , a modified diffusive flux of component B, j_B^* , and an overall residence time, τ , according to:

$$k_j^* = k_j \frac{RT}{P_{\text{tot}}}, \quad j_B^* = \frac{j_B PZ}{\dot{n}_{\text{tot}}^{\text{in}}}, \quad \tau = \frac{AZP_{\text{tot}}}{\dot{n}_{\text{tot}}^{\text{in}} RT}. \quad (20)$$

Using the above assumptions the system of ordinary differential equations (11)–(14) can be reformulated and reduced as follows:

$$\frac{dx_A}{d\xi} = -(k_1^* x_A \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* x_A \bar{x}_B^{\beta_3}) \tau, \quad (21)$$

$$\frac{dx_C}{d\xi} = (k_1^* x_A \bar{x}_B^{\beta_1} - k_2^* x_C \bar{x}_B^{\beta_2}) \tau, \quad (22)$$

$$\frac{dx_D}{d\xi} = (k_2^* x_C \bar{x}_B^{\beta_2} + k_3^* x_A \bar{x}_B^{\beta_3}) \tau. \quad (23)$$

The analytical solution of the system of ordinary differential equations (21)–(23), i.e. the functions $x_A(\xi)$, $x_C(\xi)$ and $x_D(\xi)$, can be derived using standard Laplace transform techniques. The functions $x_A(\xi)$ and $x_C(\xi)$ obtained, are summarised below for cases I–III. The remaining fraction $x_D(\xi)$ can be calculated from the balance according to $x_D(\xi) = 1 - x_A(\xi) - \bar{x}_B - x_C(\xi)$.

Case I (series reactions, $r_3 = 0$):

$$x_A(\xi) = (1 - \bar{x}_B) e^{-k_1^* \bar{x}_B^{\beta_1} \tau \xi}, \quad (24)$$

$$x_C(\xi) = \frac{k_1^* \bar{x}_B^{\beta_1} (1 - \bar{x}_B)}{k_2^* \bar{x}_B^{\beta_2} - k_1^* \bar{x}_B^{\beta_1}} (e^{-k_1^* \bar{x}_B^{\beta_1} \tau \xi} - e^{-k_2^* \bar{x}_B^{\beta_2} \tau \xi}). \quad (25)$$

Case II (parallel reactions, $r_2 = 0$):

$$x_A(\xi) = (1 - \bar{x}_B) e^{-(k_1^* \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* \bar{x}_B^{\beta_3}) \tau \xi}, \quad (26)$$

$$x_C(\xi) = \frac{k_1^* \bar{x}_B^{\beta_1} (1 - \bar{x}_B)}{k_1^* \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* \bar{x}_B^{\beta_3}} (1 - e^{-(k_1^* \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* \bar{x}_B^{\beta_3}) \tau \xi}). \quad (27)$$

Case III (simultaneous parallel and series reactions):

$$x_A(\xi) = (1 - \bar{x}_B) e^{-(k_1^* \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* \bar{x}_B^{\beta_3}) \tau \xi}, \quad (28)$$

$$x_C(\xi) = \frac{k_1^* \bar{x}_B^{\beta_1} (1 - \bar{x}_B)}{k_1^* \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* \bar{x}_B^{\beta_3} - k_2^* \bar{x}_B^{\beta_2}} \times (e^{-k_2^* \bar{x}_B^{\beta_2} \tau \xi} - e^{-(k_1^* \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* \bar{x}_B^{\beta_3}) \tau \xi}). \quad (29)$$

According to Eq. (19) the $j_B(\xi)$ is for case III:

$$j_B(\xi) = (k_1^* x_A(\xi) \bar{x}_B^{\beta_1} + k_2^* x_C(\xi) \bar{x}_B^{\beta_2} + 2k_3^* x_A(\xi) \bar{x}_B^{\beta_3}) \frac{A}{P}. \quad (19a)$$

Similar relations hold for cases I and II.

1.3.1. Optimisation for the considered special case

An optimisation for the considered special case will be performed below only for the most complex case III (simultaneous parallel and series reactions). A similar discussion is also possible for cases I and II. The corresponding results can be derived from the analysis given for case III.

For fixed parameters k_j^* and β_j ($j=1, 2, 3$) there should be conditions for which the fraction of C at the reactor outlet, x_C^{out} , is maximal. According to Eq. (29) for the molar fraction of component C at the reactor outlet holds:

$$x_C^{\text{out}}(\bar{x}_B, \tau) = \frac{k_1^* \bar{x}_B^{\beta_1} (1 - \bar{x}_B)}{k_1^* \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* \bar{x}_B^{\beta_3} - k_2^* \bar{x}_B^{\beta_2}} \times (e^{-k_2^* \bar{x}_B^{\beta_2} \tau} - e^{-(k_1^* \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* \bar{x}_B^{\beta_3}) \tau}). \quad (30)$$

The feeding of A and B at the reactor inlet and the dosing of B over the wall allows to change the local molar fraction of B, \bar{x}_B , and the residence time, τ , independently. Thus, the molar outlet fraction of the desired product C can be influenced twice as indicated by the following total differential:

$$dx_C^{\text{out}} = \left. \frac{\partial x_C^{\text{out}}}{\partial \tau} \right|_{\bar{x}_B} d\tau + \left. \frac{\partial x_C^{\text{out}}}{\partial \bar{x}_B} \right|_{\tau} d\bar{x}_B. \quad (31)$$

For a fixed \bar{x}_B the optimal residence time τ_{opt} can be calculated using the partial differential of x_C^{out} with respect to τ .

$$\left. \frac{dx_C^{\text{out}}}{d\tau} \right|_{\bar{x}_B} = \frac{k_1^* \bar{x}_B^{\beta_1} (1 - \bar{x}_B)}{k_1^* \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* \bar{x}_B^{\beta_3} - k_2^* \bar{x}_B^{\beta_2}} \times \left(-k_2^* \bar{x}_B^{\beta_2} e^{-k_2^* \bar{x}_B^{\beta_2} \tau_{\text{opt}}} + (k_1^* \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* \bar{x}_B^{\beta_3}) e^{-(k_1^* \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* \bar{x}_B^{\beta_3}) \tau_{\text{opt}}} \right). \quad (32)$$

Considering the necessary condition for an extremum, the following explicit expression for τ_{opt} results:

$$\tau_{\text{opt}} = \frac{\ln(k_2^* \bar{x}_B^{\beta_2} / (k_1^* \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* \bar{x}_B^{\beta_3}))}{k_2^* \bar{x}_B^{\beta_2} - k_1^* \bar{x}_B^{\beta_1} - k_3^* \bar{x}_B^{\beta_3}}. \quad (33)$$

The second-order derivative is negative and guarantees a local optimality. After insertion of Eq. (33) into Eq. (29) we get the equation for the optimal trajectory of x_C^{out} depending only on \bar{x}_B .

$$x_{C,\text{opt}}^{\text{out}}(\bar{x}_B) = \frac{(1 - \bar{x}_B) e^{(\ln(k_{12}^* \bar{x}_B^{\beta_1 - \beta_2} + k_{32}^* \bar{x}_B^{\beta_3 - \beta_2}) / (1 - k_{12}^* \bar{x}_B^{\beta_1 - \beta_2} - k_{32}^* \bar{x}_B^{\beta_3 - \beta_2}))}}{k_{12}^* \bar{x}_B^{\beta_1 - \beta_2} + k_{32}^* \bar{x}_B^{\beta_3 - \beta_2}} \quad (34)$$

with $k_{12}^* = \frac{k_1^*}{k_2^*}$ and $k_{32}^* = \frac{k_3^*}{k_2^*}$.

The derivative of Eq. (34) with respect to \bar{x}_B is

$$\frac{dx_C^{\text{out}}}{d\bar{x}_B} = (k_{12}^* \bar{x}_B^{\beta_1 - \beta_2} + k_{32}^* \bar{x}_B^{\beta_3 - \beta_2}) \left(\frac{1}{1 - k_{12}^* \bar{x}_B^{\beta_1 - \beta_2} - k_{32}^* \bar{x}_B^{\beta_3 - \beta_2}} - 1 \right) \times \left[-\frac{(\bar{x}_B - \bar{x}_B^2)(\beta_1 - \beta_3)}{1 + k_{13}^* \bar{x}_B^{\beta_1 - \beta_3}} + k_{13}^* \frac{((\beta_2 - \beta_1)/(\beta_3 - \beta_1)) \bar{x}_B^{\beta_1 - \beta_3} + (\beta_2 - \beta_3)/(\beta_3 - \beta_1)}{1 - k_{12}^* \bar{x}_B^{\beta_1 - \beta_2} - k_{32}^* \bar{x}_B^{\beta_3 - \beta_2}} \right] \times \left[1 + \frac{k_{11}^* \bar{x}_B^{\beta_1} + k_{33}^* \bar{x}_B^{\beta_3}}{k_{21}^* \bar{x}_B^{\beta_2} - k_{11}^* \bar{x}_B^{\beta_1} - k_{33}^* \bar{x}_B^{\beta_3}} \ln(k_{12}^* \bar{x}_B^{\beta_1 - \beta_2} + k_{32}^* \bar{x}_B^{\beta_3 - \beta_2}) \right]. \quad (35)$$

The optimal molar fraction of B, $\bar{x}_{B,\text{opt}}$, can be determined from the root of Eq. (35) using standard nonlinear equation solvers. For the optimal yield with respect to C holds according to Eq. (18):

$$Y_{C,\text{opt}}(\bar{x}_{B,\text{opt}}) = \frac{x_{C,\text{opt}}^{\text{out}}}{x_A^{\text{in}}} = (k_{12}^* \bar{x}_{B,\text{opt}}^{\beta_1 - \beta_2} + k_{32}^* \bar{x}_{B,\text{opt}}^{\beta_3 - \beta_2}) \times e^{(\ln(k_{12}^* \bar{x}_{B,\text{opt}}^{\beta_1 - \beta_2} + k_{32}^* \bar{x}_{B,\text{opt}}^{\beta_3 - \beta_2}) / (1 - k_{12}^* \bar{x}_{B,\text{opt}}^{\beta_1 - \beta_2} - k_{32}^* \bar{x}_{B,\text{opt}}^{\beta_3 - \beta_2}))}. \quad (36)$$

1.4. Optimisation for the more general case

The above described analysis led to instructive solutions for the considered special cases. In order to derive more general solutions, a stagewise optimised dosing ($L \geq 1$) was studied numerically. Compared to the special case assumptions (2)–(5) given above were modified. In particular, it was assumed that the amount of B which is dosed does not need to be immediately consumed and an accumulation is possible. Thus, the overall molar flow rate, $\dot{n}_{\text{tot}}^k(\xi)$, and also the molar fraction of B, $x_B(\xi)$, can change at any position of the reactor length and additional solutions of Eqs. (11) and (15) are required. Optimal stagewise dosing regimes of reactant B, i.e. $J_B^{k,\text{opt}}$ (or $\dot{n}_B^{k,\text{diff}}$) for $k = 1, L$, were determined using a sequential quadratic programming (SQP) algorithm (Press, Flannery, Teukolsky, & Vetterling, 1992). This nonlinear optimisation method is available within the DIVA software developed at the University of Stuttgart (Mangold et al., 2000). The software platform also provides efficient ODE-solvers required to solve Eq. (1). As for the analytical solution described above, in all numerical SQP optimisations the molar fraction of the desired product C at the reactor outlet, x_C^{opt} , was chosen as the objective function to be maximised. In the calculations presented below dosing of A was considered only at the inlet of stage 1. At the inlets of all k stages and/or over the walls of these stages component B was dosed. The two products C and D were not fed to the reactor. Systematic calculations were performed for different numbers of dosing stages, L , and for a broad range of reaction orders, β_j , and modified reaction rate constants, k_j^* .

2. Results and discussion

2.1. Impact of reaction orders and influence of local concentrations

For the reaction network given in Fig. 1 the local concentration of B, x_B , is an important parameter for the selectivity to C. A typical and for a meaningful dosing of B required situation is when the reaction order of component B in the rate r_1 is smaller than in the rates r_2 and r_3 , i.e. $\beta_1 < \beta_2$ and $\beta_1 < \beta_3$ (Lu et al., 1997a, b). Inspecting the large collection of rate equations published by Mezaki and Inoue (1991) and more recent work of Huang, Li, and Chen (2002) it is evident that many heterogeneously catalysed partial oxidation reactions consuming lattice and/or dissociatively adsorbed oxygen possess this property. A consequence of these concentration dependencies of the reaction rates is the fact that the selectivity with respect to C can be increased by lowering the local concentration of B. To illustrate this effect the influence of the reaction order of the dosed component B was examined using the analytical expressions derived above. The rate constants, the size of the reactor and the feed flow rate were chosen in a way to be compatible and to allow sufficient residence times and significant conversions. The focus was set on the ratio between the desired reaction r_1 and the series reaction r_2 . Fig. 3 presents results based on Eqs. (24) and (25) (case I, $r_3 = 0$). Typical outlet molar fractions of the intermediate target product C and the undesired product D are shown for a set of reference parameters. Varied was the reaction order β_2 (respecting $\beta_2 \geq \beta_1$) for a small constant molar fraction of $\bar{x}_B = 0.0146$. This value results from the root of Eq. (35) (for $k_3^* = 0, \beta_3 = 0$) and is the optimal value for the used reaction orders and residence time ($\beta_1 = 1, \beta_2 = 2, \tau = 1$ s). Fig. 3 reveals that with increasing the reaction order of B in the series reaction the fraction of the desired component C increases.

Further, the influence of the local concentration of the dosed component B was examined using the analytical solutions (24) and (25). Results of this parametric study are given in Fig. 4a for case I. The trends of the molar fractions of A and the desired intermediate C are depicted over the reduced reactor length ξ for a relative high (0.05), the optimal

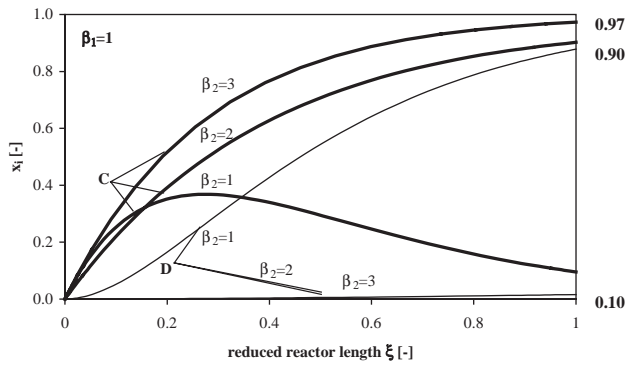


Fig. 3. Impact of the reaction order β_2 in series reactions (case I) parameters: $L = 1$, $A = 0.016 \text{ m}^2$, $T = 300 \text{ K}$, $p_{\text{tot}} = 1 \text{ bar}$, $k_1^* = 246 \text{ s}^{-1}$, $k_2^* = 246 \text{ s}^{-1}$, $k_3^* = 0 \text{ s}^{-1}$, $\alpha_1 = 1$, $\beta_1 = 1$, $\gamma = 1$, $\bar{x}_B = 0.0146$, $\tau = 1 \text{ s}$.

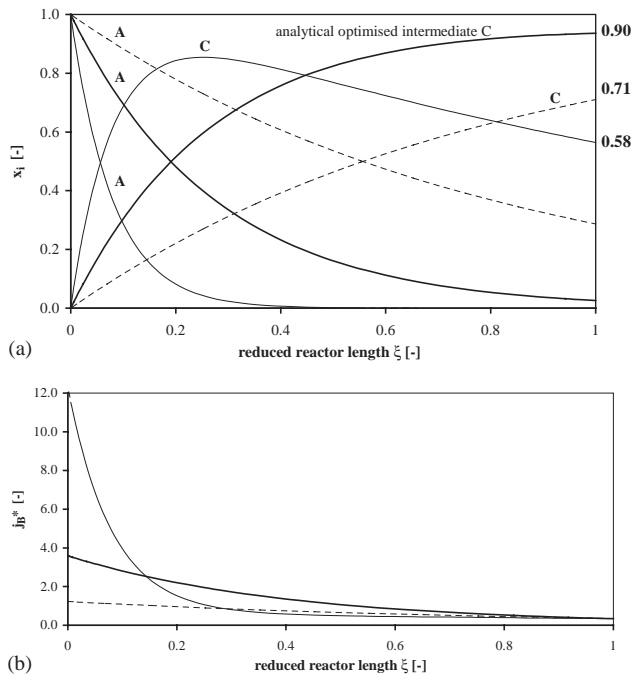


Fig. 4. (a) Molar fractions versus reduced reactor length as a function of \bar{x}_B . Case I: $\beta_2 = 2$, other parameters as in Fig. 3, except: $\bar{x}_B = 0.005$ (dashed lines), $\bar{x}_{B\text{opt}} = 0.0146$ (optimal molar fraction for $\tau = 1 \text{ s}$, fat solid lines) and $\bar{x}_B = 0.05$ (thin solid lines) and (b) corresponding modified fluxes of dosed B through reactor wall.

(0.0146) and a relative low (0.005) molar fraction of the dosed component B, \bar{x}_B . In case of the high molar fraction of B the concentration of A decreases quickly and the concentration of the desired intermediate product C increases up to the maximum. Then the series reaction forms increasingly the final product D and the molar fraction of C decreases towards the reactor outlet. For a low local concentration of B the consumption of A is not much pronounced. No maximum of C is reached within the available reactor length.

The local concentration of B optimal for the assumed parameters is given by Eq. (35), for $k_3^* = 0$ and $\beta_3 = 0$ to be $\bar{x}_B = 0.0146$ (as already used in Fig. 3). It can be observed that this optimum leads to a maximum of C at the reactor outlet. Thus, the influence of the consecutive reaction leading to D is most effectively suppressed. The resulting conversions, selectivities and yields for the three different molar fractions of B are summarised in Table 1. The corresponding modified fluxes of the dosed component B, j_B^* , for the 3 \bar{x}_B -values considered were calculated with Eq. (19) and are depicted in Fig. 4b.

2.2. Additional effect of residence time τ

Using the explicit relations for the special cases the influence of the residence time τ was investigated. In Fig. 5 the molar fraction at the reactor outlet, x_C^{out} , is presented as a function of the local concentration of the dosed component B for four different residence times. Again, case I of the reaction network was considered. As indicated by Eq. (33) (for $k_3^* = 0$, $\beta_3 = 0$), there is a strong relation between residence time and the optimum for \bar{x}_B (delivering the highest outlet fraction of C). This is summarised by the dashed line illustrated in Fig. 5. For all quantified τ below the optimum an increase of \bar{x}_B leads to an enhancement of the outlet fraction of C. However, in this region relative low conversions are achieved. Beyond the maximum there is a selectivity drop due to the consecutive reaction. Analysing the root of Eq. (32) ($k_3^* = 0$) it becomes obvious that the position of the maximum is shifted to lower \bar{x}_B -values. The higher x_C^{out} obtained for increased residence times leads to higher conversions. In Fig. 5 is indicated that obviously the hypothetical situation of an infinite residence time and \bar{x}_B equal to zero would lead to $x_C^{\text{out}} = x_A^{\text{in}}$.

2.3. Joint effects of local concentration of B and residence time τ

In further calculations the analytical solutions for simultaneous parallel-series reactions (case III) Eqs. (28) and (29), were used. Typical concentrations of the desired intermediate C, the corresponding selectivity and the conversion are given in Figs. 6–8 for the same reaction orders as used before and for $\beta_3 = 2$. The plots given reveal the complex influence of τ and \bar{x}_B on these performance criteria. Fig. 6, summarizes the dependencies shown already in Figs. 4 and 5 in a three-dimensional manner (just for case III instead of case I). Also here the hypothetical optimum ($\bar{x}_B \rightarrow 0$, $\tau \rightarrow \infty$) can be recognized. The optimal trajectory corresponds to Eq. (34). The corresponding dependence of conversion shown in Fig. 7 is straightforward for the reaction orders used in the simulation study. Finally, Fig. 8 demonstrates again the complex relations as well as the mentioned limiting case, i.e. reducing \bar{x}_B and increasing τ increases the selectivity of C up to 100%. Obviously, a decrease of the molar fraction

Table 1

Outlet fraction C , conversion, selectivity and yield for different molar fractions \bar{x}_B (special case $\bar{x}_B = \text{const.}$), (case I) parameters: $A = 0.016 \text{ m}^2$, $\tau = 1 \text{ s}$, $T = 300 \text{ K}$, $p_{\text{tot}} = 1 \text{ bar}$, $k_1^* = 246 \text{ s}^{-1}$, $k_2^* = 246 \text{ s}^{-1}$, $k_3^* = 0$, $\alpha_1 = 1$, $\beta_1 = 1$, $\beta_2 = 2$, $\beta_3 = 0$, $\gamma = 1$

\bar{x}_B (dimensionless)	x_C (dimensionless)	Conversion X_A (%)	Selectivity S_C (%)	Yield Y_C (%)
0.005	0.71	71	100	71
0.0146 ($\bar{x}_{B\text{opt}}$)	0.90	91	98	89
0.05	0.58	100	58	58

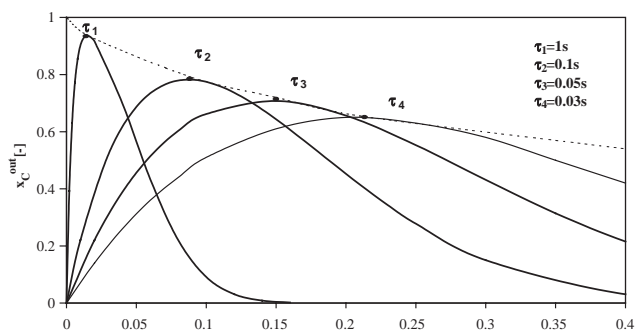


Fig. 5. Impact of residence time on the dependence of the molar fraction of component C at the reactor outlet versus molar fraction of the dosed component B, parameters as in Fig. 4 (dotted line, $x_C^{\text{out}}(\bar{x}_B^{\text{opt}}(\tau))$).

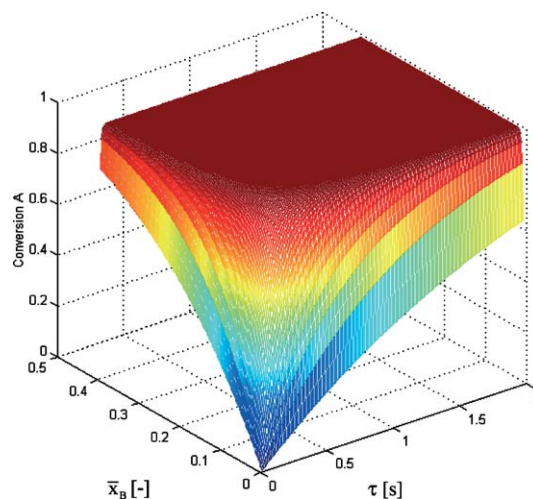


Fig. 7. Impact of dosed component B and residence time on the conversion A, parameters as in Fig. 6.

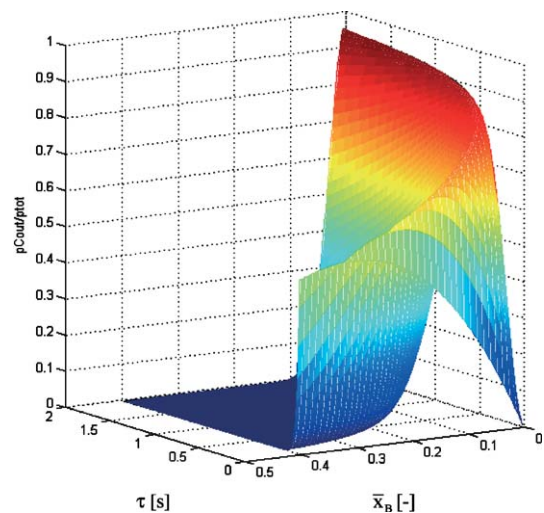


Fig. 6. Impact of dosed component B and residence time on the desired intermediate C parameters: (case III, Eq. (30)): $A = 0.016 \text{ m}^2$, $T = 300 \text{ K}$, $p_{\text{tot}} = 1 \text{ bar}$, $k_1^* = 246 \text{ s}^{-1}$, $k_2^* = 246 \text{ s}^{-1}$, $k_3^* = 123 \text{ s}^{-1}$, $\alpha_1 = 1$, $\alpha_3 = 1$, $\beta_1 = 1$, $\beta_2 = 2$, $\beta_3 = 2$, $\gamma = 1$.

of B has to be compensated by a higher residence time to get sufficient conversion of component A.

2.4. More general case studied by SQP

Finally, selected results of studying the more general situation and applying the optimisation via SQP are discussed. Optimised dosing profiles for a continuous distribution of

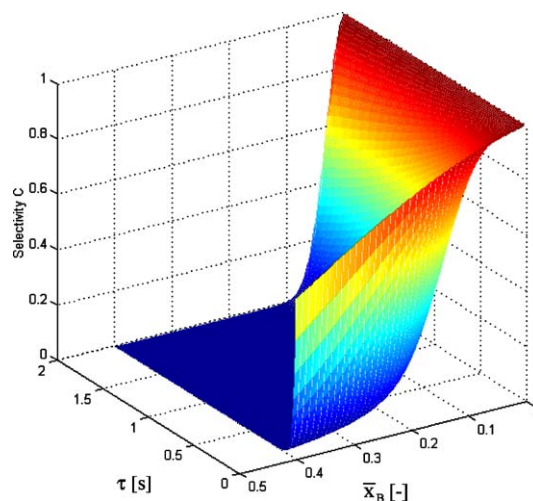


Fig. 8. Impact of dosed component B and residence time on the selectivity of C, parameters as in Fig. 6.

the dosed component B were determined for a series connection of several reactor stages as a function of the stage number L . Component B is dosed only over the membrane, i.e. $n_B^{\text{in}} = 0$. In Fig. 9 and Table 2 are given results for case III and $L = 1, 2, 3$ and 10 including the analytical solution for

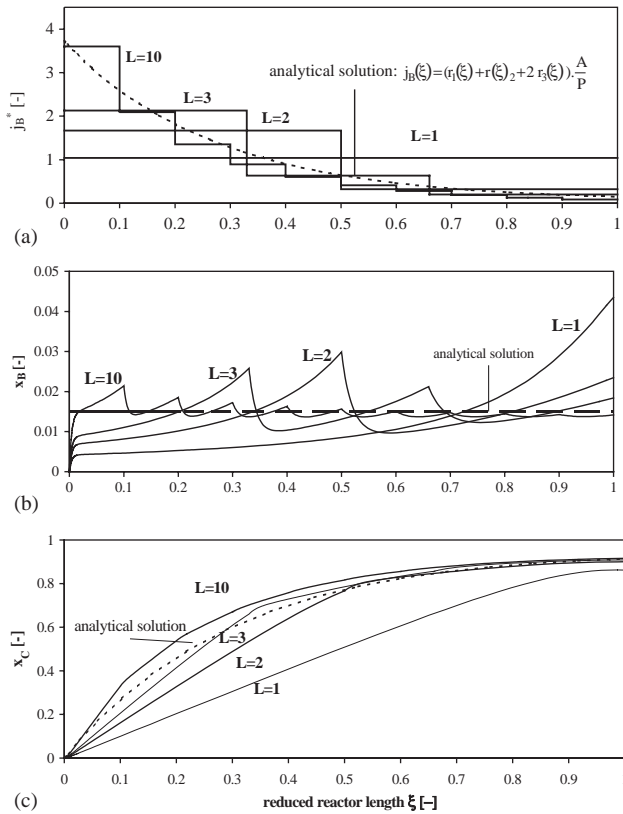


Fig. 9. Optimised continuous dosing of B: (a) in MRs for different stage numbers ($L = 1, 2, 3, 10$) and resulting molar fraction profiles of B, (b) as well as internal molar fractions profiles of C and (c) parameters as in Fig. 6 (case III). The corresponding results for the special case, Eqs. (19) and (29), are given as dashed lines.

the selected reference parameters used above ($\beta_1 < \beta_2 = \beta_3$). In case of one stage ($L = 1$) B is distributed uniformly over the reduced reactor length, i.e. $j_B \neq j_B(\xi)$ Fig. 9a. This is in contrast to the special case where \bar{x}_B is distributed as a function of the reaction rates r_j (Eq. (19)) to fulfil the assumption $x_B(\xi) = \bar{x}_B = \text{const}$ (dashed line). When the reactor is separated into several segments a stepwise decreasing profile is obtained, in agreement with the analytical solution. The corresponding internal molar

fractions of B are illustrated for the analytical and numerical solutions in Fig. 9b. There is a complicated course of $x_B(\xi)$ in each segment. It is noteworthy that with increasing L the numerically determined profiles of B approach the analytical solution under optimised conditions. The amount of B dosed in each stage is almost completely consumed leaving the overall molar flux, \dot{n}_{tot} , almost constant (Table 2). For $L \rightarrow \infty$ the stepwise profile converges into a continuous dosing profile as described by the analytical solution of the special case. Without the assumption $\dot{n}_{\text{tot}} = \text{const}$ and $\bar{x}_B = \text{const}$ the numerical optimisation using SQP leads nearly to the same optimum as the analytical solution (Table 2). The corresponding molar fraction profiles of the desired component C are depicted for all stage numbers studied and for the analytical solution in Fig. 9c. It can be observed that with enhancing L the internal concentrations of the desired intermediate C increase significantly. At the reactor outlet the effect is smaller. However, x_C^{out} and other performance criteria also increases for an increasing L . The maximum value for x_C^{out} of the analytical solution (0.91) is already achieved for $L = 10$ in the segmented dosing regime. All performance parameters for the example presented are summarised in Table 2. The increase of the stage number leads to an enhancement of conversion and selectivity of C, although the improvement is small between $L = 3$ and 10. It should be mentioned here that the spreading of the reaction zone due to the distributed dosing of B obviously improves the possibility to control highly exothermic reactions.

The applicability of the SQP solver to optimise multi-stage reactors was proven for other conditions not reported here (e.g. for other reaction orders and for adding additional B between the stages). In all calculations performed a satisfying convergence behaviour of the optimiser was found. A typical result which is not further elaborated here is the fact that for situations were $\beta_2 < \beta_1$ the classical co-feed fixed bed reactor is identified to be the optimal choice. However, also in such cases dosing concepts might be effective if the proper component is introduced over the reactor wall (Thomas, Pushpavanam, & Seidel-Morgenstern, 2002).

Table 2

Results for a series connection of reactors (case III). Parameters: $A = 0.016 \text{ m}^2$, $\dot{n}_{\text{tot}}^{\text{in}} = 0.641 \text{ mol/s}$, $T = 300 \text{ K}$, $p_{\text{tot}} = 1 \text{ bar}$, $k_1^* = 246 \text{ s}^{-1}$, $k_2^* = 246 \text{ s}^{-1}$, $k_3^* = 123 \text{ s}^{-1}$, $\alpha_1 = 1$, $\alpha_3 = 1$, $\beta_1 = 1$, $\beta_2 = 2$, $\beta_3 = 2$, $\gamma = 1$, $\dot{n}_{\text{tot}}(\xi = 1) = \dot{n}_{\text{tot}}^{\text{in}} + \sum_{k=1}^L \dot{n}_{\text{tot}}^{k, \text{diff}}$

Number of stages L	x_C^{out} (dimensionless)	$\dot{n}_{\text{tot}}(\xi = 1)$ (mol/s)	X_A (%)	S_C (%)	S_D (%)	Y_C (%)	Y_D (%)
1	0.86	0.643	96	90	5.5	86	5.3
2	0.90	0.642	97	93	4.9	90	4.8
3	0.90	0.641	97	93	4.7	91	4.6
10	0.91	0.641	97	94	3.9	91	3.8
Analytical solution (case III, Eq. (29))	0.91	0.641	96	95	2.6	91	2.5

3. Conclusions

In this paper the distributed dosing of one reactant over the wall of a tubular reactor was studied theoretically for parallel-series reactions using a one dimensional, isothermal and isobaric tubular reactor model. Based on a simple triangular reaction network and power law kinetics for a special case analytical solutions were derived. An essential assumption for these solutions is the fact that the dosed component has to be consumed immediately. The advantage of the analytical solutions derived becomes obvious by comparing the results with numerical solutions for more general cases. An explicit investigation of concentration and residence time effects was possible. It is demonstrated that the reaction orders of the individual reactions have to fulfil certain requirements if dosing concepts should lead to improvements. Then it is advantageous to lower the reactant concentration by means of a distributed dosing. A decrease of the corresponding conversion can be compensated by a higher residence time. The numerical analysis reveals the potential of a reactor divided into several segments. Relative small numbers of stages (< 10) appear to be already sufficient for achieving significant benefits mimicking a reactor operated with an optimised continuous dosing profile. Such reactors could be realised using several membrane segments connected in series. At the moment a systematic experimental study of the described distributed dosing concept is carried out. The discussed theoretical concept can be extended by considering also alternative approaches devoted to modulate certain other parameters along the length of tubular reactors, e.g. temperature and/or activity of the catalyst.

Notation

A	cross-section area of reactor tube, m^2
j	flux of component i through reactor wall, $\text{mol}/(\text{s}^* \text{m}^2)$
j^*	modified flux Eq. (9), dimensionless
k	rate constant as defined in Eqs. (8)–(10), $\text{mol}/(\text{s}^* \text{m}^3)$
k^*	modified rate constant Eq. (20), $1/\text{s}$
K	rate constant as defined in Eqs. (5)–(7), $\text{mol}/(\text{s}^* \text{m}^3 \text{bar}^{\alpha,\gamma} \text{bar}^{\beta})$
\dot{n}_i	molar flow rate of component i , mol/s
p	pressure, bar
P	perimeter of reactor tube, m
r	reaction rate, $\text{mol}/(\text{s}^* \text{m}^3)$
R	universal gas constant, $\text{J}/(\text{mol}^* \text{K})$
S	selectivity, dimensionless
T	temperature, K
\bar{x}_B	const molar fraction of component B, dimensionless
X	conversion, dimensionless
Y	yield, dimensionless
z	axial coordinate, m
Z_{total}	total reactor length, m
Z	length of an individual stage k , m

Greek letters

α_j	reaction orders of component A in reaction j
β_j	reaction orders of component B in reaction j
γ	reaction order of component C
τ	residence time, Eq. (20), s
ν	stoichiometric coefficient, dimensionless
ξ	normalised length, dimensionless

Subscripts

i	component index
j	reaction index
opt	optimal
C	intermediate product
tot	total

Superscripts

diff	fed in a stage over the wall
in	inlet of the first stage
k	stage index
L	total number of stages
mix	fed between the stages

Acknowledgements

The financial support of Deutsche Forschungsgemeinschaft (research group “Membranunterstützte Reaktionsführung”), Max-Buchner-Forschungstiftung and Fonds der Chemischen Industrie is gratefully acknowledged. The authors further thank M. Mangold for his help concerning the optimisations performed under DIVA.

References

- Champagnie, A. M., Tsotsis, T. T., Minet, R. G., & Wagner, E. (1991). *Journal of Catalysis*, 134, 713–730.
- Coronas, J., Menendez, M., & Santamaria, J. (1994). *Chemical Engineering Science*, 49, 2015.
- Coronas, J., Menendez, M., & Santamaria, J. (1995). *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34, 4229.
- Diakov, V., Blackwell, B., & Varma, A. (2001). *Second international symposium on multifunctional reactors*, Nuremberg, June 26–28.
- Edgar, T. F., & Himmelblau, D. M. (1988). *Optimization of chemical processes*. New York: McGraw-Hill.
- Harold, M. P., & Lee, C. (1997). *Chemical Engineering Science*, 52, 1925.
- Harold, M. P., Zaspalis, V. T., Keizer, K., & Burggraaf, A. J. (1993). *Chemical Engineering Science*, 48, 2705.
- Hodnett, B. K. (2000). *Heterogeneous catalytic oxidation*. New York: Wiley.
- Huang, X. F., Li, C. Y., & Chen, B. H. (2002). *A.I.Ch.E. Journal*, 48, 4.
- Lafarga, D., Santamaria, J., & Menendez, M. (1994). *Chemical Engineering Science*, 49, 2005.
- Levenspiel, O. (1972). *Chemical reaction engineering*. New York: Wiley.
- Lu, Y. L., Dixon, A. G., Moder, W. R., & Ma, Y. H. (1997a). *Chemical Engineering Science*, 52, 1349.

- Lu, Y. L., Dixon, A. G., Moder, W. R., & Ma, Y. H. (1997b). *Catalysis Today*, 35, 443.
- Lu, Y. L., Dixon, A. G., Moder, W. R., & Ma, Y. H. (2000). *Catalysis Today*, 56, 297.
- Mangold, M., Kienle, A., Mohl, K. -D., & Gilles, E. -D. (2000). *Chemical Engineering Science*, 55, 441.
- Mezaki, R., & Inoue, H. (1991). *Rate equations of solid-catalyzed reactions*. Tokyo: University of Tokyo Press.
- Morbidelli, M., Gavrilidis, A., & Varma, A. (2001). *Catalyst design: Optimal distribution of catalyst in pellets, reactors and membranes*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Press, W., Flannery, B., Teukolsky, S., & Vetterling, W. T. (1992). *Numerical recipes*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Quicker, P., Höllein, V., & Dittmeyer, R. (2000). *Catalysis Today*, 56, 21.
- Redfern, D., & Campbell, C. (1997). *The matlab 5 handbook*. Berlin: Springer.
- Schramm, O., & Seidel-Morgenstern, A. (1999). *Chemical Engineering Science*, 54, 1447.
- Sheldon, R. A., & van Santen, R. A. (1995). *Catalytic oxidation*. Singapore: World Scientific.
- ten Elshof, J. E., Bouwmeester, H. J. M., & Verweij, H. (1995). *Applied Catalysis A: General*, 130, 195.
- Klose, F., Wolff, T., Thomas, S., & Seidel-Morgenstern, A. (2001). Concentration and residence time effects in packed bed membrane reactors. *Catalysis Today*, 82, 25–40.
- Thomas, S., Pushpavanam, S., & Seidel-Morgenstern, A. (2002). Performance improvements of parallel-series reactions in tubular reactors using reactant dosing concepts. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, submitted for publication.
- Westerterp, K. R., van Swaaij, W. P. M., & Beenackers, A. A. C. M. (1984). *Chemical reactor design and operation*. New York: Wiley.
- Weyten, H., Luyten, J., Keizer, K., Willems, L., & Leysen, R. (2000). *Catalysis Today*, 56, 3.
- Zeng, Y., Lin, Y. S., & Swartz, S. L. (1998). *Journal of Membrane Science*, 150, 87.
- Ziaka, Z. D., Minet, R. G., & Tsotsis, T. T. (1993). *A.I.Ch.E. Journal*, 39(3), 526–529.

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF CONCENTRATION AND CONTACT TIME EFFECTS IN MEMBRANE REACTORS

Á. TÓTA¹, C. HAMEL², S. THOMAS¹, M. JOSHI¹, F. KLOSE² and A. SEIDEL-MORGENSTERN^{1,2*}

¹Otto-von-Guericke-Universität, Institut für Verfahrenstechnik, Magdeburg, Germany

²Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme, Magdeburg, Germany

A potential field of applying membrane reactors is the enhancement of selectivity and yields in complex reactions like networks of parallel and series reactions. To evaluate, design and optimise dosing concepts exploiting membranes it is necessary to perform systematic studies. In this paper the possibility of enhancing selectivity and yields by application of optimised dosing concepts is investigated theoretically and experimentally. In the first, the theoretical part of the study presented, dosing of one reactant at discrete reactor positions (cascade of fixed-bed reactors) was compared with continuous dosing through a porous reactor wall (packed-bed membrane reactor). The effects of manipulating the local reactant compositions (and thus the local reaction rates) and the component residence time distributions via the different dosing strategies is elucidated. In the second part of this study, it is illustrated by experimental data from oxidative dehydrogenation of ethane, that membrane reactors possess indeed the potential to improve selectivity and yields of desired intermediates. By application of membrane reactors it is possible to optimise the selectivity for different products in a given reaction network.

Keywords: parallel-series reactions; membrane reactors; dosing concepts; selectivity improvement.

INTRODUCTION

In the first years of the last decade the application of membrane reactors for hydrocarbon oxidation attained considerable interest. New, temperature-resistant membrane materials enabled to reach the working temperatures of industrial catalysts (*Catalysis Today*, 2000). One attractive field is the partial oxidation of alkanes where the desired product is generally a thermodynamically unstable intermediate in a network of coupled parallel-series reactions. The simultaneous formation of undesired side or total oxidation products in conventional reactors significantly reduces process efficiencies (Sheldon and van Santen, 1995).

In a theoretical study Reyes *et al.* (1993) showed that, by reducing the concentration of one of the reactants due to a the distributed reactant feeding, as typical for packed-bed membrane reactors (PBMR), a significant selectivity improvement can be achieved. This was confirmed experimentally for the oxidative coupling of methane (Tonkovich *et al.*, 1996a), for the partial oxidation of ethane (Coronas *et al.*, 1995; Tonkovich *et al.*, 1996b; Lafarga and Varma,

2000), propane (Pantazidis *et al.*, 1995) and butane (Télliez *et al.*, 1997, 1999). Thus, a segregated dosing can result in a significantly improved selectivity for selective oxidation products. Studying the ODH of ethane, Tonkovich *et al.* (1996b) pointed out that not only the local concentrations but, due to the distribution of the reactants, also the specific residence times of the components have to be taken into consideration.

In the present work the effect of different dosing strategies on the product distribution is studied both theoretically and experimentally. The theoretical part is devoted to optimise multistage feeding strategies in order to attain a maximal yield of a desired intermediate. In the experimental part of this study the partial oxidation of ethane was investigated as a model reaction. Experiments were performed for a wide range of reactant concentrations and residence times in order to study the influence of these reaction parameters on the product distribution in PBMR and FBR.

THEORETICAL ANALYSIS OF DOSING CONCEPTS

Reactor Model and Reaction Network

To study various dosing strategies a series connection of L equally sized stages of isothermal and isobaric tubular

*Correspondence to: Dr A. Seidel-Morgenstern, Otto-von-Guericke-Universität, Institut für Verfahrenstechnik, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany.
E-mail: anseidel@vst.uni-magdeburg.de

plug flow reactors (length Z , cross-section area A , perimeter P) was investigated. The dosed reactants can be distributed continuously (concept A) or in a stage-wise (k stages) discrete or distributed manner at the stage inlets ($n_i^{k,mix}$) and/or over the walls (j_i^k) (concept B). Assuming the occurrence of M reactions, with rates r_j , and steady-state condition, the mass balance for a component i is given for concept A as (Figure 1):

$$\frac{dn_i}{d\xi} = A \cdot Z_{total} \cdot \sum_{j=1}^M v_{i,j} \cdot r_j + P \cdot Z_{total} \cdot j_i(\xi)$$

$$i = 1, N \quad \xi^k = z^k / Z_{total} \quad (1)$$

For concept B the corresponding mass balance equations for each stage k are:

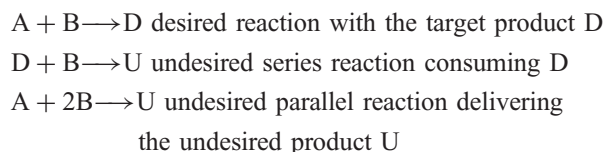
$$\frac{dn_i^k}{d\xi^k} = A \cdot Z \cdot \sum_{j=1}^M v_{i,j} \cdot r_j^k + P \cdot Z \cdot j_i^k$$

$$i = 1, N; \quad k = 1, L \quad \xi^k = z^k / Z \quad (2)$$

The different stages are linked and the possibility of discrete dosing between them is taken into account in the initial conditions.

To examine the potential of an optimized distribution of one reactant over the reactor length, a simple reaction network was considered consisting of a target reaction delivering the desired product D (with a rate r_D) as well

as of undesired consecutive and parallel reactions (with rates r_{U1} and r_{U2} ; Figure 2a). Power laws were applied to describe the kinetic of these reactions (Figure 2b).



This network which will be used in the theoretical study presented below can approximate in a simplified manner the catalytic oxidation of hydrocarbons, where B represents the oxygen. Using the reactors models [equations (1) and (2)] and the rate laws presented in Figure 2(b) an optimization study was performed. Below selected results will be reported for the instructive case where A is fed exclusively at the reactor inlet and B is distributed over the reactor wall or dosed at discrete positions between the reactor stages.

Optimization

The objective function was to maximize the fraction of the desired component D at the reactor outlet. The following optimization tools were applied: conventional analytical solution for a special case, Pontryagin's maximum principle and sequential quadratic programming (SQP).

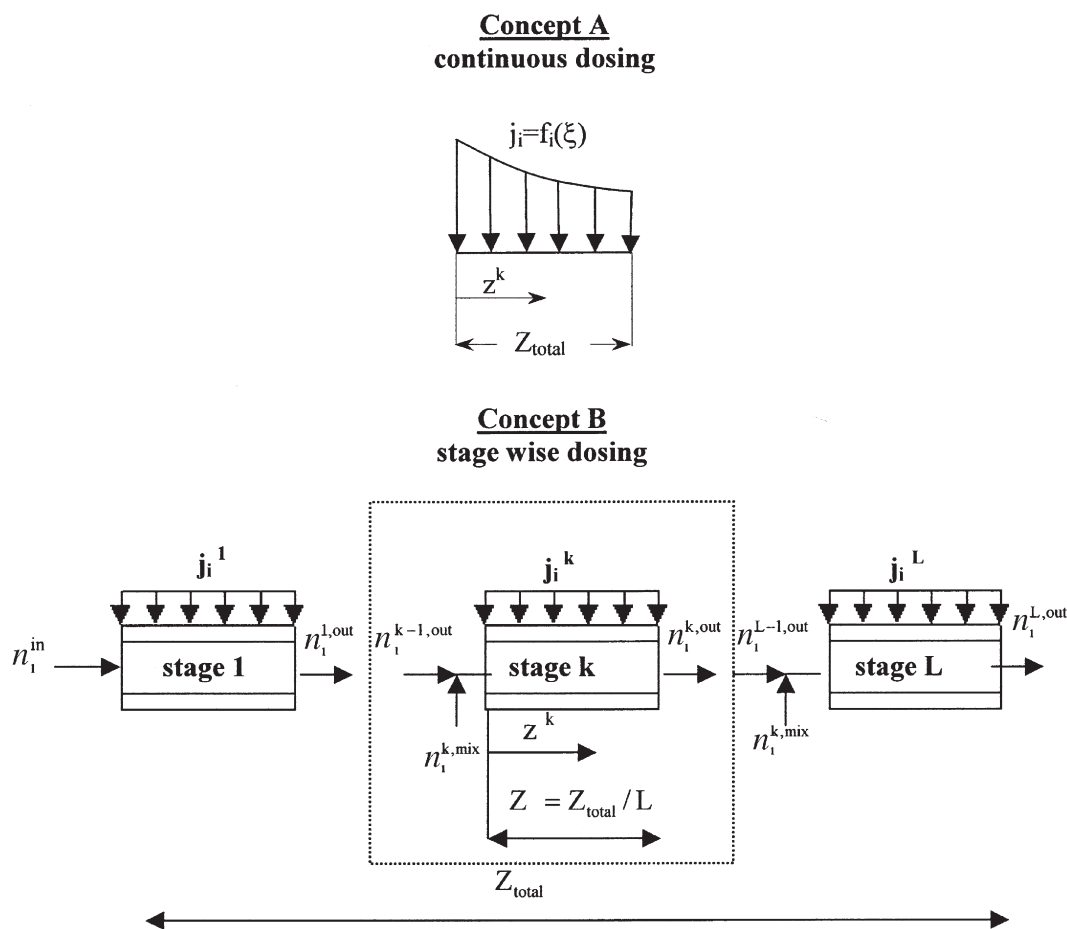


Figure 1. Schematic illustration of continuous and stage wise dosing in tubular reactors.

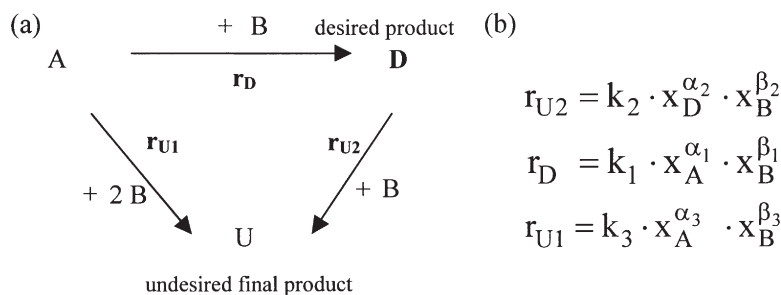


Figure 2. Reaction network for the theoretical study.

Analytical solution for a special case and subsequent optimization for concept A

Equation 1 can be solved analytically under the following additional assumptions: (a) $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 1$; (b) only component B is dosed over the wall, i.e. $j_B \neq 0$; $j_A = 0$; and (c) the molar fraction of B is constant within the entire reaction zone [i.e. $x_B(\xi) = \bar{x}_B = \text{constant}$; Hamel *et al.*, 2003]. Assumption (c) implies the immediate conversion of the dosed amount of B. Thus, the dosing profiles $j_B(\xi)$ can be calculated directly from the local reaction rates according to $j_B(\xi) = [r_1(\xi) + r_2(\xi) + 2r_3(\xi)] \cdot A/P$. It is expedient to introduce modified reaction rate constants, k_j^* , and the residence time, τ :

$$k_j^* = k_j \cdot \frac{R \cdot T}{P_{\text{tot}}} \quad (3)$$

$$\tau = \frac{A \cdot Z \cdot p_{\text{tot}}}{n_{\text{tot}}^{\text{in}} \cdot R \cdot T}$$

Using the above assumptions the system of ordinary differential equations [equation (1)] can be reformulated and reduced. The analytical solution, i.e. the functions $x_A(\xi)$, $x_D(\xi)$ and $x_U(\xi)$, can be derived using standard Laplace transform techniques. For the molar fraction of the desired intermediate D, $x_D(\xi)$, holds:

$$x_D(\xi) = \frac{k_1^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1} \cdot (1 - \bar{x}_B)}{k_1^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_3} - k_2^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_2}} \times \left\{ \exp(-k_2^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_2} \cdot \tau \cdot \xi) - \exp[-(k_1^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_3}) \cdot \tau \cdot \xi] \right\} \quad (4)$$

An optimization study for the considered special case was performed for fixed parameters k_j^* and β_j ($j = 1, 2, 3$). The feeding of A and B at the reactor inlet and the dosing of B over the wall allows the local molar fraction of B, \bar{x}_B , and the residence time, τ , to be changed independently, in contrast to the conventional fixed-bed reactor. For a fixed \bar{x}_B the optimal residence time, τ_{opt} , can be calculated from the root of the partial derivative of $x_D^{\text{out}}(\xi = 1)$ with respect to τ .

$$\left. \frac{dx_D^{\text{out}}}{d\tau} \right|_{\bar{x}_B} = 0 = \frac{k_1^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1} \cdot (1 - \bar{x}_B)}{k_1^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_3} - k_2^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_2}} \times \left\{ \begin{array}{l} -k_2^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_2} \cdot \exp(-k_2^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_2} \cdot \tau_{\text{opt}}) \\ + (k_1^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_3}) \\ \times \exp[-(k_1^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_3}) \cdot \tau_{\text{opt}}] \end{array} \right\} \quad (5)$$

The resulting expression for τ_{opt} is given by equation (6). The second-order derivative is negative and guarantees a local optimality.

$$\tau_{\text{opt}} = \frac{\ln[(k_2^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_2}) / (k_1^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1} + k_3^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_3})]}{k_2^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_2} - k_1^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_1} - k_3^* \cdot \bar{x}_B^{\beta_3}} \quad (6)$$

Inserting the results into the equation describing the course of the molar fraction of D [equation (4)], we get an optimal trajectory of x_D^{out} [equation (7)] depending only on \bar{x}_B :

$$x_{D,\text{opt}}^{\text{out}}(\bar{x}_B) = \frac{(1 - \bar{x}_B) \cdot \exp\{\ln[(k_1^*/k_2^*) \cdot \bar{x}_B^{\beta_1 - \beta_2} + (k_3^*/k_2^*) \cdot \bar{x}_B^{\beta_3 - \beta_2}]/[1 - (k_1^*/k_2^*) \cdot \bar{x}_B^{\beta_1 - \beta_2} - (k_3^*/k_2^*) \cdot \bar{x}_B^{\beta_3 - \beta_2}]\}}{(k_1^*/k_2^*) \cdot \bar{x}_B^{\beta_1 - \beta_2} + (k_3^*/k_2^*) \cdot \bar{x}_B^{\beta_3 - \beta_2}} \quad (7)$$

In Figure 3(a and b) are shown for a reference case, $\beta_1 = 1$ and $\beta_2 = \beta_3 = 2$, the calculated selectivities and yields of the desired product D vs the residence time, τ and the molar fraction of B, \bar{x}_B . The residence time was varied by changing the reactor length Z_{total} . The plots given reveal the complex influence of τ and \bar{x}_B on the performance criteria. As expected, with decreasing molar fraction of B, \bar{x}_B , the selectivity of D increases (Figure 3a). By lowering \bar{x}_B and increasing τ the maximal outlet molar fraction and the yield of D can be enhanced (Hamel *et al.*, 2003). An optimal trajectory can be recognized in Figure 3(b), corresponding to equation (7). The residence time necessary to compensate the decrease of conversion due to small molar fractions of B is depicted in Figure 3(c). For $\bar{x}_B \rightarrow 0$ the optimal residence time tends towards infinity. In Figure 3(d) x_D^{out} is depicted for the optimal residence times as a function of \bar{x}_B . For the reaction orders considered, the largest amounts of B have to be dosed at the reactor entrance [‘decreasing’ $j_B(\xi)$ -profiles]. The observed tendencies concerning residence time τ and concentration of the dosed component \bar{x}_B will be recognized again in the experimental study.

Optimization via Pontryagin's principle for concept A

Additional analytical results were obtained for the reaction orders analysed above and other orders by applying Pontryagin's maximum method. The well known principle (Bryson and Ho, 1975) was applied to solve a free length problem (Thomas *et al.*, 2004), i.e. the length of the reactor and the optimal dosing profiles were determined subject to a constraint on n_{tot} , i.e. $n_{\text{tot}}(\xi = 1) = n_{\text{tot}}(\xi = 0) + \Delta n_{\text{tot}}$. In case of a constant n_{tot} , e.g. if an inert component is in excess, the following Hamiltonian can be formulated

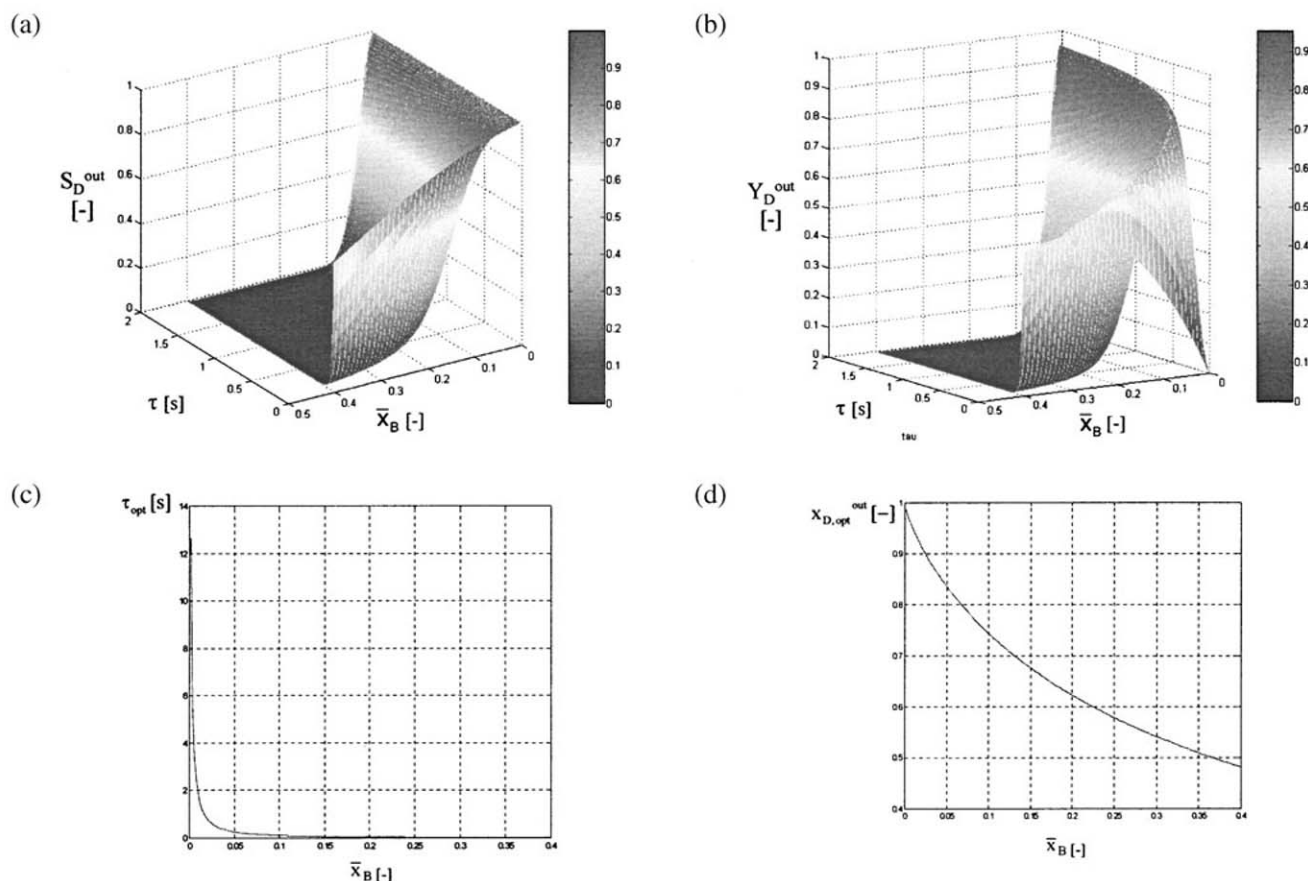


Figure 3. Selectivity (a) and yield (b) of desired product D at the reactor outlet depending on the residence time τ and the molar fraction of B, \bar{x}_B . Optimal residence time (c) and the optimal outlet fraction of D (d) vs \bar{x}_B . Parameters: $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 1$, $\beta_1 = 1$, $\beta_2 = \beta_3 = 2$, $k_1^* = k_2^* = 246 \text{ s}^{-1}$, $k_3^* = 123 \text{ s}^{-1}$, $p = 1 \text{ bar}$, $x_A^{\text{in}} = 1$. This figure is available in colour via www.ingentaselect.com/titles/02638762.htm

$H = \lambda_A f_A + \lambda_B f_B + \lambda_D f_D$. The functions f correspond to the right-hand sides of equation (1). Using the conditions for an optimal dosing (Thomas *et al.*, 2004) holds:

$$-\lambda_A \frac{\partial f_A}{\partial x_B} - \lambda_D \frac{\partial f_D}{\partial x_B} = 0 \quad (8)$$

$$\lambda_A f_A + \lambda_D f_D = 0 \quad (9)$$

This leads to the following formulation describing the optimum:

$$\frac{\partial}{\partial x_B} \left(\frac{r_D - r_{U2}}{r_D - r_{U1}} \right) = \frac{\partial}{\partial x_B} \left[\frac{1 - 1/(r_D/r_{U2})}{1 - 1/(r_D/r_{U1})} \right] = 0 \quad (10)$$

The optimal x_B can be found by solving equation (10) with the following conditions:

$$\frac{r_D}{r_{U1}} = \frac{k_1}{k_3} \cdot x_A^{\alpha_1 - \alpha_3} \cdot x_B^{\beta_1 - \beta_3} \quad (11)$$

$$\frac{r_D}{r_{U2}} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{x_A^{\alpha_1}}{x_D^{\alpha_2}} \cdot x_B^{\beta_1 - \beta_2} \quad (12)$$

Thus the ratios of desired/undesired reaction rates depend on the exponents β_1 , β_2 and β_3 . For a meaningful distributed dosing of B it is required that the reaction order of component B is smaller in the rate r_D than the orders in the rates r_{U1} and r_{U2} , i.e. $\beta_1 < \beta_2$ and $\beta_1 < \beta_3$ (Lu *et al.*, 1997). Studying the large collection of rate equations

published by Mezaki and Inoue (1991) and more recently by Huang and Li (2002) it is evident that many heterogeneously catalysed partial oxidation reactions, consuming simultaneously lattice and/or dissociatively adsorbed oxygen, follow these tendencies.

Numerical solutions and optimization via SQP for concept B ($L \geq 1$)

The above described analysis led to instructive solutions for special cases. In order to derive more general solutions the stagewise dosing ($L \geq 1$) was studied numerically. Solving equation (2) for up to three reactor stages, optimal dosed amounts for component B were calculated numerically for a wide parameter range. Component B was dosed along the reactor length at certain equidistant positions and/or distributed over the walls. The optimization runs were carried out using a sequential quadratic programming (SQP) algorithm provided by the DIVA environment (Mangold *et al.*, 2000). Selected results are shown in Figures 4(a and b). An objective function was again used to maximize the fraction of D at the reactor outlet. The discrete dosing for $L = 1$ corresponds to the conventional fixed-bed reactor. It can be observed that, for enhanced stage numbers L , the internal concentrations of the desired intermediate D increase significantly. Obviously, for the consid-

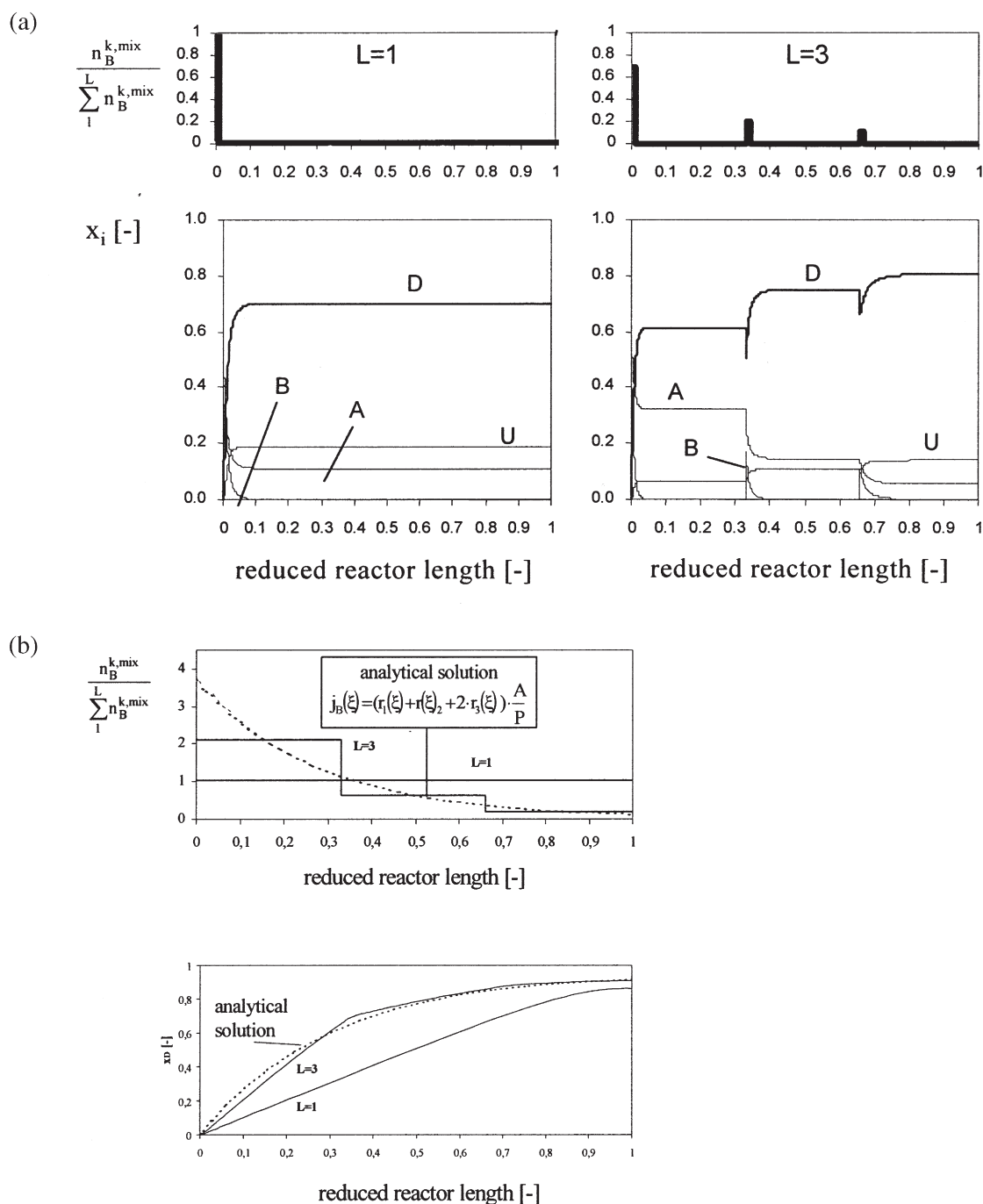


Figure 4. (a) Typical optimized profiles of B (SQP discrete dosing) for one and three FBR stages (top) and the resulting internal molar fractions along the reactor length (bottom). Parameters: $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 1$, $\beta_1 = 1$, $\beta_2 = \beta_3 = 2$, $k_1 = k_2 = 5 \times 10^4 \text{ mol (s m}^3\text{)}^{-1}$, $k_3 = 0.1 \cdot k_D$, $n_{\text{tot}}^{\text{in}} = 1 \text{ mol s}^{-1}$, $V = 0.01 \text{ m}^3$, $x_A^{\text{in}} = 1$. (b) Typical optimized profiles of B (SQP distributed dosing) for one and three stages and the resulting internal molar fractions along the reactor length for the same parameters as in Figure 3.

ered reaction orders, the amounts of B that should be dosed decrease gradually towards the reactor outlet. Increasing the stage number leads for discrete and distributed dosing to a considerable improvement of the achievable outlet fractions of D. For the situation illustrated, dosing of B in a distributed manner (Figure 4b) appears to be more attractive compared with dosing at certain discrete positions (Figure 4a). It is noteworthy that with increasing L the numerically determined profiles of B approach the analytical solution corresponding to optimized conditions.

CASE STUDY: CATALYTIC OXIDATION OF ETHANE

Reaction System and Experimental Setup

In the second part of this study a fixed-bed reactor (FBR) and a packed-bed membrane reactor (PBMR) will be compared theoretically and experimentally using the catalytic oxidation of ethane as model reaction. The two reactors and the experimental parameters are described detailed in Klose *et al.* (2003, 2004a); therefore only a short summary will be given here.

Ethane oxidative dehydrogenation over a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{VO}_x$ catalyst was used as the model reaction.

Experiments were carried out in the FBR and PBMR in a temperature range from 400 to 700°C at gas hourly velocities (GHSV) of 6000, 19,000 and 38,000 h^{-1} . The GHSV values were the basis for the comparison of both reactor concepts. The membrane reactor was operated in a dead end configuration. Thus, the whole oxidant fed had to pass the membrane. The ratio between shell and tube side flow was adjusted to 9:1. This means that the permeate flow was large compared to the inlet flow. Thus the effects of the oxidant dosing over the membrane were significant. The overall ethane feed concentration was kept constant in both reactors at 0.7 vol%, while the oxygen concentration was varied between 0 and 20.5 vol% by partially replacing air by nitrogen to keep GHSV constant.

Reaction Network and Kinetics

From the FBR experiments a reaction network was proposed (Figure 5) and kinetic parameters were estimated (Klose *et al.*, 2004b). In a more detailed kinetic model ethylene formation from ethane (1) was described by the Mars van Krevelen mechanism. The CO_x -forming reactions from the hydrocarbons (2–4) were fitted best by Langmuir Hinshelwood equations assuming non-competitive adsorption of reactants. Finally, CO oxidation to CO_2 was described by a Langmuir Hinshelwood equation with competitive adsorption of CO and oxygen. Kinetic parameters and parity plots are reported in a previous study (Klose *et al.*, 2004b). In the present paper a more simplified kinetic model was used based on power laws (Hamel, 2002). The order of the desired reaction with respect to oxygen was found to be smaller than that of the non-desired reactions (see Figure 5). However, all oxygen orders are close to zero, so that only moderate effects of oxygen dosing were expected.

Operation Modes of PBMR

Predictions based on the reactor models

For both reactor types one-dimensional, pseudo-homogeneous non-isothermal plug flow models were implemented in MATLAB[®]. The model for the PBMR assumes, that the shell side feed permeates uniformly distributed over the membrane ($L = 1$). Further, shell side feed and catalyst bed inlet temperature values were set to be identical. Small

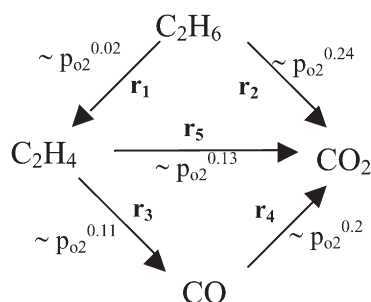


Figure 5. The proposed reaction network for catalytic oxidation of ethane, and the corresponding reaction orders for O_2 .

pressure drops along the catalyst bed were ignored. Shell to tube side feed ratio was fixed at 9:1, as in the experiments.

Comparing the PBMR with the FBR under such conditions, it should be emphasized that the concentration profiles of the reactants and the contact time profile are completely different in both reactors. Local hydrocarbon concentrations are higher, local oxygen concentrations are lower and the residence time is longer in the PBMR than in the FBR (Tonkovich *et al.*, 1996b; Klose *et al.*, 2003, 2004a).

Figure 6 shows the simulation results for both reactors at 590°C inlet temperature as a function of oxygen supply and GHSV. Conversion is found to be higher in the PBMR (Figure 6a) in general. Ethylene selectivity is higher in the PBMR for hydrocarbon excess conditions, but falls below FBR results for oxygen excess (Figure 6b). Under oxygen excess CO is the favoured product in the PBMR (Figure 6c) at long contact times while CO_2 (Figure 6d). Based on the simulation results obtained three different operation modes of the PBMR were identified: (a) selective oxidation mode; (b) CO favouring mode; and (c) deep oxidation mode.

Experimental verification by the experiments

The results of the simulation study were confirmed in the experiments performed with the FBR and the PBMR using varying feed mixtures, GHSV and catalyst temperatures (Figures 7–9, Klose *et al.*, 2004a). Selective oxidation mode (Figure 7) is characterized by hydrocarbon excess, and is the case mostly studied in the literature. Until all gas phase oxygen is consumed, conversion in the FBR is similar to that in the PBMR. A significant difference is that in the FBR ethane is mainly converted to CO_2 , while in the PBMR still relatively high amounts of ethylene can be achieved. Oxidant dosing over the membrane causes two contradicting effects here. The lowered oxygen concentration yields a decrease of ethane conversion and an increase of ethylene selectivity. In contrast, the prolonged contact time enhances conversion, but without remarkable loss of ethylene selectivity. As a result the performance of the PBMR for ethylene formation is better than that of the FBR.

Another advantage of the PBMR manifests itself in the region of very low oxygen supply, long contact times and high temperatures. Under such conditions in the FBR the oxygen is rapidly consumed by deep oxidation at the entrance of the catalyst bed, so that in the later parts of the catalyst bed no further ethane conversion can occur. In contrast, in the PBMR the distributed oxidant supply provides oxygen for a larger zone of the catalyst bed at a lower concentration level. That allows, beside suppression of deep oxidation, the use of a larger part of the catalyst for ethylene production. Thus, the maximum ethylene yield was 34% in the PBMR vs 22% in the FBR (6000 h^{-1}). No soot was found in both reactors after the experiments.

The second mode of PBMR operation is the CO favoring mode (high oxygen excess, short contact times, moderate temperatures, Figure 8). In this mode conversion enhancement relative to the FBR is the highest with a factor of 2–2.5. CO selectivity is about four times higher in the PBMR (38,000 h^{-1}). The higher contact time in the PBMR causes enhanced conversion, but it is still short enough to prevent over-oxidation to CO_2 . The changed reactant concentration profiles in the PBMR have no effect

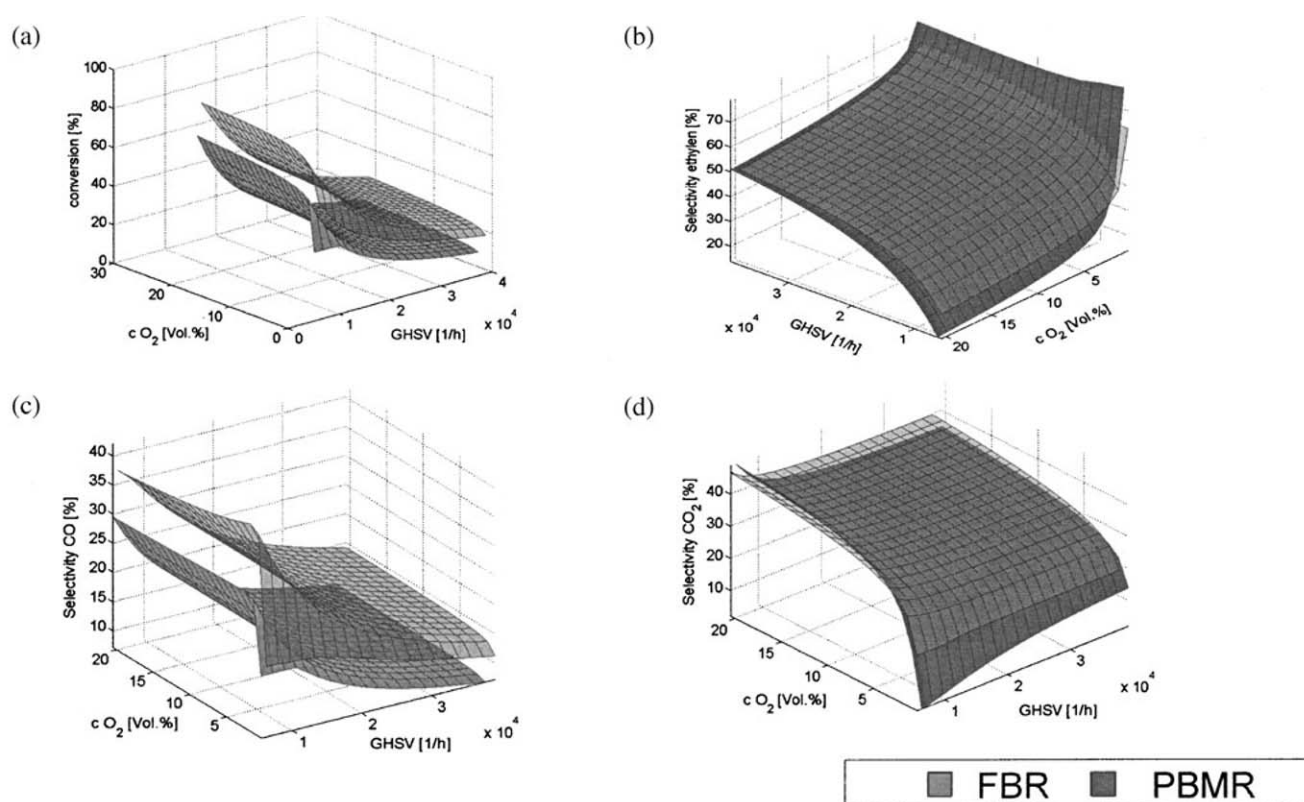


Figure 6. One-dimensional simulation of PBMR operation for varying oxygen supply GHSV: (a) conversion of C_2H_6 , (b) selectivity to C_2H_4 , (c) selectivity to CO, (d) selectivity to CO_2 . Inlet temperature: $590^\circ C$, Shell/tube side flow rate ratio in the PBMR = 9:1. This figure is available in colour via www.ingentaselect.com/titles/02638762.htm

on product distribution. At higher temperatures and longer contact times the PBMR operation changes to deep oxidation mode (6000 and $19,000\ h^{-1}$ experiments).

In deep oxidation mode (high oxygen excess, long contact times, high temperatures; Figure 9) conversion is increased in the PBMR moderately compared with the FBR. CO_2 is the favoured product here; selectivity and yields of ethylene and CO are less than in the FBR. Now the prolonged contact time gives a benefit to enhanced conver-

sion and overcompensates the selectivity effect of lowered local oxygen concentration.

Summarizing, all modes of operation can be understood by the interplay of concentration and contact time effects caused by the distributed feed of the oxidant over the membrane along the catalyst. CO favouring mode and deep oxidation mode are not primarily focused on industrial application, but illustrate nicely the possibility of also optimizing selectivity for the second intermediate or the

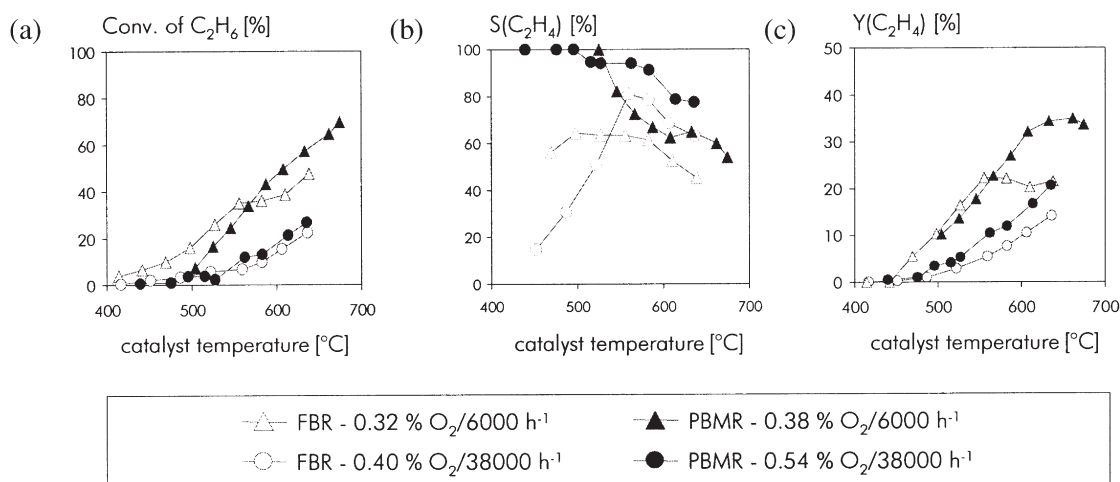


Figure 7. Comparison of FBR and PBMR in selective oxidation mode: (a) ethane conversion, (b) ethylene selectivity, (c) ethylene yield. Experimental conditions: $0.7\% C_2H_6$. Balance is N_2 . Shell/tube side flow rate ratio in the PBMR = 9:1.

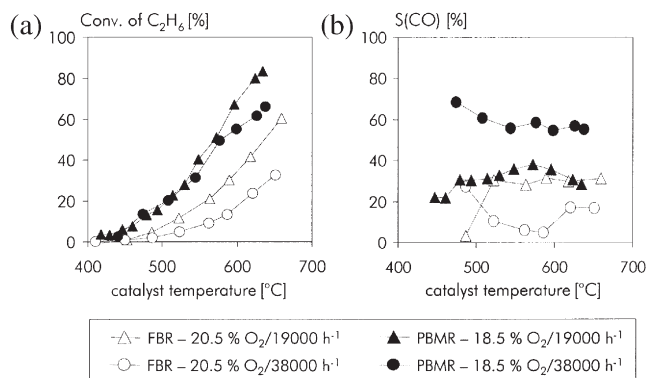


Figure 8. Comparison FBR and PBMR in CO favouring mode: (a) ethane conversion, (b) CO selectivity. Experimental conditions: 0.7% C₂H₆. Balance is N₂. Shell/tube side flow rate ratio in the PBMR = 9:1.

thermodynamically stable product, which can be possibly used in other reaction networks. Predictions of the reactor models agree qualitatively with the experiments performed. Concluding, by application of PBMR it seems to be possible to maximize selectivity to different products in a given reaction network. For this purpose a fundamental knowledge of the kinetics is necessary.

SUMMARY AND OUTLOOK

This study provides a theoretical and experimental investigation of concentration and residence time effects in fixed-bed reactors and in packed bed membrane reactors characterized by different dosing strategies. In the first part, based on certain simplifications regarding the reaction scheme and the kinetic model, the optimized dosing of reactants was investigated theoretically. Instructive analytical solutions were derived and optimized using special optimization methods, regarding the concentration one of the reactants and the residence time. The results reveal the potential to increase conversion and selectivity with respect to the desired intermediate applying an optimized multi-stage dosing concept.

An experimental study of the catalytic oxidation of ethane as a model reaction demonstrated the influence of residence time and concentration effects on the reactor performance. It was found, that, in agreement with the simulation results,

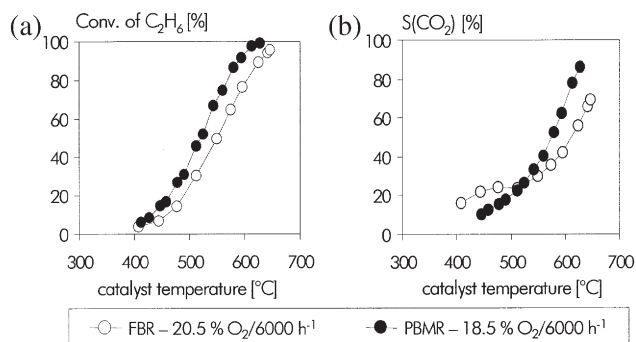


Figure 9. Comparison of FBR and PBMR in deep oxidation mode: (a) ethane conversion, (b) CO₂ selectivity. Experimental conditions: 0.7% C₂H₆. Balance is N₂. Shell/tube side flow rate ratio in the PBMR = 9:1.

different modes of operation can be identified for the PBMR, maximizing the selectivity for different products in a given reaction network.

In the near future more realistic kinetic models together with a non-isothermal 2D reactor model will be developed to achieve a satisfying quantitative agreement between simulations and experiments. Furthermore, measurements with a cascade of membrane reactors are planned to study the multistage reactant dosing strategy experimentally. Finally, the contribution of shell to tube side ratio will be analysed as an additional degree of freedom.

NOMENCLATURE

A	cross-section area of reactor tube, m ²
j	flux of component i through reactor wall, mol (s m ²) ⁻¹
k	rate constant, mol (s m ³) ⁻¹ 1 ^{α_j} 1 ^{β}
k^*	modified rate constant equation (3), s ⁻¹
n_i	molar flow rate of component i , mol s ⁻¹
p	pressure, bar
P	perimeter of reactor tube, m
r	reaction rate, mol (s m ³) ⁻¹
R	universal gas constant, J (mol K) ⁻¹
T	temperature, K
V	volume of the reaction zone, m ³
\bar{x}_B	const molar fraction of component B
x_i	molar fraction of component i
z	axial coordinate, m
Z_{total}	total reactor length, m
Z	length of an individual stage k , m

Greek symbols

α_j	reaction orders of component A in reaction j
β_j	reaction orders of component B in reaction j
γ	reaction order of component D
τ	residence time, s
ν	stoichiometric coefficient
ξ	dimensionless length

Subscripts

i	component index
j	reaction index
opt	optimal
tot	total

Superscripts

in	inlet of the first stage
k	stage index
L	total number of stages
M	total number of reactions
mix	fed between the stages
N	total number of components
out	outlet of the last stage L

REFERENCES

- Bryson, A.E. and Ho, Y.-C., 1975, *Applied Optimal Control: Optimisation, Estimation and Control* (Hemisphere, New York).
- Proceedings of ICCMR-3, *Catalysis Today*, 2000, 56(1-3).
- Coronas, J., Menéndez, M. and Santamaria, J., 1995, Use of a ceramic membrane reactor for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene and higher hydrocarbons, *Indust Eng Chem Res* 34: 4229-4234.
- Hamel, C., 2002, Master Thesis, Otto-von-Guericke-University Magdeburg.
- Hamel, C., Thomas, S., Schädlich, K. and Seidel-Morgenstern, A., 2003, Theoretical analysis of reactant dosing concepts to perform parallel-series reactions, *Chem Eng Sci*, 58: 4483-4492.
- Huang, X.F., Li, C.Y. and Chen, B.H., 2002, Transient kinetics of n -butane oxidation to maleic anhydride over a VPO catalyst, *AIChE J* 48(4): 846-855.
- Klose, F., Wolff, T., Thomas, S. and Seidel-Morgenstern, A., 2003, Concentration and residence time effects in packed bed membrane reactors, *Catal Today*, 82: 25-40.

- Klose, F., Wolff, T., Thomas, S. and Seidel-Morgenstern, A., 2004a, Operation modes of packed-bed membrane reactors in the catalytic oxidation of hydrocarbons, *Appl Catal A Gen*, 257(2): 221–228.
- Klose, F., Joshi, M., Hamel, C. and Seidel-Morgenstern, A., 2004b, Selective oxidation of ethane over a $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst—investigation of the reaction network, *Appl Catal A Gen* (in press).
- Lafarga, D. and Varma, A., 2000, Ethylene epoxidation in a catalytic packed-bed membrane reactor: effects of reactor configuration and 1,2-dichloroethane addition, *Chem Eng Sci*, 55: 749–758.
- Lu, Y.L., Dixon, A.G., Moder, W.R. and Ma, Y.H., 1997, Analysis and optimization of cross-flow reactors with distributed reactant feed and product removal, *Catalysis Today*, 35: 443.
- Mangold, M., Kienle, A., Mohl, K.-D. and Gilles, E.-D., 2000, Nonlinear computation in DIVA—methods and applications, *Chem Eng Sci*, 55: 441–454.
- Mezaki, R. and Inoue, H., 1991, Rate equations of solid-catalyzed reactions (Tokyo University Press, Tokyo, Japan).
- Pantazidis, A., Dalmon, J.A. and Mirodatos, C., 1995, Oxidative dehydrogenation of propane on catalytic membrane reactors, *Catal Today*, 25: 403–408.
- Reyes, S.C., Iglesia, E. and Kelkar, C.P., 1993, Kinetic-transport models of bimodal reaction sequences—I. Homogeneous and heterogeneous pathways in oxidative coupling of methane, *Chem Eng Sci*, 48: 2643–2661.
- Sheldon, R.A. and Van Santen, R.A., 1995, *Catalytic Oxidation* (World Scientific, New York).
- Téllez, C., Menéndez, M. and Santamaría, J., 1997, Oxidative dehydrogenation of butane using membrane reactors, *AIChE J*, 43: 777–784.
- Téllez, C., Menéndez, M. and Santamaría, J., 1999, Simulation of an inert membrane reactor for the oxidative dehydrogenation of butane, *Chem Eng Sci*, 54: 2917–2925.
- Thomas, S., Pushpavanam, S. and Seidel-Morgenstern, A., 2004, Performance improvements of parallel-series reactions in tubular reactors using reactant dosing concepts, *Ind Eng Chem Res* (in press).
- Tonkovich, A.L.Y., Jimenez, D.M., Zilka, J.L., Roberts, G.L. and Cox, J.L., 1996a, Inorganic membrane reactors for the oxidative coupling of methane, *Chem Eng Sci*, 51: 3051–3056.
- Tonkovich, A.L.Y., Zilka, J.L., Jimenez, D.M., Roberts, G.L. and Cox, J.L., 1996b, Experimental investigations of inorganic membrane reactors: a distributed feed approach for partial oxidation reactions, *Chem Eng Sci*, 51: 789–806.
- Tóta, A., 2002, Master Thesis, Otto-von-Guericke-University Magdeburg.

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support from German Research Foundation (DFG, no. 447 and Fonds der Chemischen Industrie) is gratefully acknowledged.

This paper was presented at ISMR-3–CCRE18, the joint research symposium of the 3rd International Symposium on Multifunctional Reactors and the 18th Colloquia on Chemical Reaction Engineering held in Bath, UK, 27–30 August 2003. The manuscript was received 22 July 2003 and accepted for publication after revision 12 December 2003.

INTERNATIONAL JOURNAL OF CHEMICAL REACTOR ENGINEERING

Volume 3

2005

Article A10

Experimental and Model Based Study of the Hydrogenation of Acrolein to Allyl Alcohol

Christof Hamel *

Michael Bron[†]

Peter Claus[‡]

Andreas Seidel-Morgenstern**

*Max Planck Institute, hamel@mpi-magdeburg.mpg.de

[†]TU Darmstadt, Ernst-Berl-Institut, Technische Chemie II, D-64287 Darmstadt, Germany, bron@ct.chemie.tu-darmstadt.de

[‡]TU Darmstadt, Ernst-Berl-Institut, Technische Chemie II, D-64287 Darmstadt, Germany, claus@ct.chemie.tu-darmstadt.de

**Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme, Sandtorstr. 1, D-39106 Magdeburg, German, anseidel@vst.uni-magdeburg.mpg.de

ISSN 1542-6580

Copyright ©2005 by the authors.

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, or otherwise, without the prior written permission of the publisher, bepress, which has been given certain exclusive rights by the author.

Experimental and Model Based Study of the Hydrogenation of Acrolein to Allyl Alcohol

Christof Hamel , Michael Bron, Peter Claus, and Andreas Seidel-Morgenstern

Abstract

The hydrogenation of acrolein was investigated experimentally in a fixed-bed reactor (FBR) using several classical and a newly developed hydrogenation catalyst. The aim was to evaluate selectivity and yield with respect to the desired product allyl alcohol. The kinetics of the two main parallel reactions of acrolein hydrogenation were quantified for a supported silver catalyst which offered the highest performance. In a second part the reaction kinetics identified were used in a theoretical study applying a simplified isothermal 1D reactor model in order to analyse the hydrogenation of acrolein performed in single- and multi-stage packed bed membrane reactors (PBMR). The goal of the simulations was to evaluate the potential of dosing one reactant in a distributed manner using one or several membrane reactor stages. The results achieved indicate that the membrane reactor concept possesses the potential to provide improved yields of allyl alcohol compared to conventional co-feed fixed-bed operation.

KEYWORDS: hydrogenation, acrolein, allyl alcohol, mebrane

1 INTRODUCTION

Allyl alcohol is at present produced in an extensive multi-stage procedure based on feed stocks which are harmful for the environment like allyl chloride, propene oxide or allyl acetate. This disadvantage could be avoided using environmentally acceptable solid catalysts allowing a selective hydrogenation of acrolein as the lowest α , β -unsaturated aldehyd to allyl alcohol in a one-step procedure (Lucas and Claus, 2005). The formation of allyl alcohol by means of a one-step selective catalytic hydrogenation of acrolein using molecular hydrogen is extremely difficult (Ullmann, 2003). The main reason is the fact that the olefinic double bond is more reactive than the C=O group and preference is given to the product originating from the hydrogenation of the C=C bond (propionaldehyde).

Main reactions of the network of acrolein hydrogenation are illustrated in Figure 1. Besides the reactions shown, further side reactions like decarbonylation and oligomerisation are possible. For some selective catalysts a simplification of the reaction network is justified.

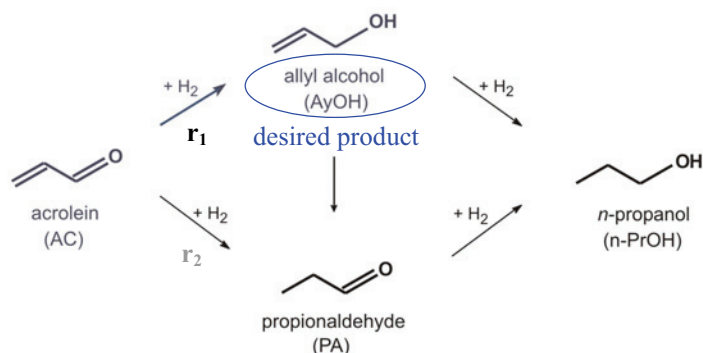
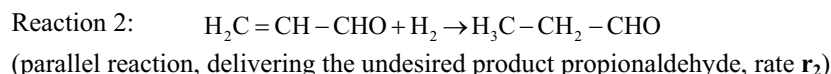
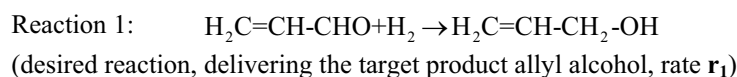


Figure 1: Postulated reaction scheme for the hydrogenation of acrolein to allyl alcohol.

It is known that further hydrogenation of allyl alcohol and propanal to propanol can be efficiently suppressed and only the following two main reactions need to be considered:



Thus, the reaction system is an example for the occurrence of two parallel reactions.

Recently several attempts were undertaken to develop catalysts which offer a significant selectivity and yield towards allyl alcohol (Claus, 1998; Mohr et al., 2000; Lucas et al., 2005). However, despite of intensive research activities, like for many industrially relevant reactions (e.g. partial oxidations; Hodnett, 2000; Sheldon and van Santen, 1995), there is much room for further improvement based on reaction engineering concepts.

It is well known that in reaction networks optimal local reactant concentrations are essential for a high selectivity towards the target product (Levenspiel, 1972). If undesired series reactions can occur, it is usually advantageous to avoid backmixing. This is one of the main reasons why partial hydrogenations or oxidations are preferentially performed in tubular reactors (Westerterp, van Swaaij and Beenackers, 1984). Typically, all reactants enter such reactors together at the reactor inlet (co-feed mode). Thus, in order to influence the reaction rates along the reactor length, essentially the temperature is the parameter that could be modulated. In classical papers, summarised by Edgar and Himmelblau (1988), the installation of adjusted temperature profiles has been suggested in order to maximise selectivities and yields at the reactor outlet. However, practical realisation of a defined temperature modulation is not trivial. Alternative efforts have been devoted to study the application of distributed catalyst activities (Morbidelli et al., 2001). This can be realised e.g. by mixing different catalysts or by local catalyst dilution. An attractive option, which is also capable to influence the course of complex reactions

in tubular reactors and which will be discussed in this paper, is to abandon the conventional co-feed mode and to install more complex dosing regimes. The concept is based on the fact that there is a possibility to add one or several reactants to the reactor in a distributed manner. There is obviously a large variety of options differing mainly in the positions and amounts at which components are dosed. To decide, whether a certain concept is useful or not, requires a detailed understanding of the dependence of the reaction rates on concentrations. It is well known that in particular the reaction orders with respect to the dosed component are of essential importance (Lu et al., 1997a, b). Besides dosing one or several components at a discrete position into a fixed-bed reactor there also exists the possibility to realise a distributed reactant feeding over the reactor wall. This can be conveniently realised using tubular membranes. The concept of improving product selectivities in parallel-series reactions by feeding one reactant through a membrane tube into the reaction zone was studied e.g. by Lafarga et al., 1994; Coronas et al., 1995; ten Elshof et al., 1995; Zeng et al., 1998; Lu et al., 2000; Diakov et al., 2001; Hamel et al., 2003; Klose et al., 2003; Thomas et al., 2004; Tóta et al., 2004, Kürten et al. 2004, Seidel-Morgenstern et al. 2005. In most of these works a single tubular membrane was used to distribute one reactant in the inner volume filled with catalyst particles.

In this work at first an experimental investigation was carried out comparing the performance of several catalysts capable to hydrogenate selectively acrolein to allyl alcohol. The experiments were done using a conventional laboratory fixed-bed reactor. After a preliminary experimental survey of various catalysts one of them was studied in more detail in order to derive rate equations for the desired hydrogenation to allyl alcohol and the undesired hydrogenation to propionaldehyde.

After this experimental investigation the basis was available for a subsequent simulation study devoted to evaluate the potential of membrane reactors for this type of reaction system. More specifically, a distributed dosing of one reactant over the reactor wall in one or several stages was analyzed in comparison to the co-feed mode of the conventional fixed-bed operation.

2 EXPERIMENTAL

In the experimental part the hydrogenation of acrolein to allyl alcohol was investigated in a fixed-bed reactor (FBR) using four different hydrogenation catalysts. Initially, for all catalysts selectivity and yield with respect to the desired product allyl alcohol were measured at selected conditions. Subsequently, for the best of these catalysts the reaction kinetics were estimated performing measurements in a broader range of operating conditions.

2.1 Catalysts

Three of the catalysts were described regarding their composition and production in detail already in the past. These classical hydrogenation catalysts are Au/SiO₂, Au/ZrO₂, and Pt/ZrO₂ (Mohr et al., 1999, 2000). The fourth newly developed sample is a silver catalyst supported on SiO₂ (Ag/SiO₂). In preliminary experiments it was found that on this catalyst predominantly the two primary parallel reactions shown in figure 1 take place. The catalyst was prepared via a deposition-precipitation method (Bron et al., 2004). 20 g of silica gel ($d_p = 15$ nm, $d_{particle} = 0.2-0.5$ mm, Alfa, "large pore") have been suspended in 80 ml of deionized water. A solution of 3.2 g AgNO₃ (Fluka, "reinst") in 50 ml H₂O and a solution of 1.16 g NaOH (Merck, p.A.) in 50 ml H₂O have been added to this suspension under vigorous stirring within one minute. Afterwards, the suspension has been stirred for 3 h followed by filtering and thoroughly washing the filtrate. Finally, the catalyst precursor has been dried in a desiccator. The catalyst has been calcined in flowing air at 250 °C for 2 h and reduced in flowing hydrogen at 325 °C for 2 h. Its metal content was found to be 8.1 % as determined using ICP-OES.

2.2 Experimental set-up and operating conditions for screening tests

The set-up for the catalytic tests consists of mass flow controllers for gas feed as well as a liquid flow controller with an evaporator for acrolein dosage. The reactor was a stainless steel tube of 150 mm in length and an inner diameter of 10 mm. The catalysts were placed on a stainless steel frit in the middle of the reactor. The product gas stream was analysed every 15 minutes using online GC equipped with a FID detector and a 30 m DB-WAX column.

Typically, 235 mg of catalyst sample have been placed in the reactor. The samples were been reduced in situ again at 250 °C for 30 minutes. The operating conditions for the screening test were as follows: the reaction temperature was between 240 °C and 250 °C, the pressure was 2 MPa, the hydrogen:acrolein feed ratio was 20:1 to offer a significant hydrogen excess and the flow rate was 6.7 l/h.

2.3 More detailed analysis of the reaction network and kinetics

For the best catalyst identified (i.e. for Ag/SiO₂, see below) additional measurements were performed in order to determine kinetic parameters by varying the temperature and the partial pressure of one reactant while keeping the other constant. In contrast to the screening experiments a more attractive, moderate total pressure of 0.5 MPa was chosen. Argon was used as a balance.

The following operating conditions have been covered:

$$\begin{aligned} T &= 225 - 300^\circ\text{C}, \\ p_{\text{AC}} &= 0.012 - 0.047 \text{ MPa (for } p_{\text{H}_2} = 0.357 \text{ MPa)}, \\ p_{\text{H}_2} &= 0.158 - 0.474 \text{ MPa (for } p_{\text{AC}} = 0.026 \text{ MPa)}. \end{aligned}$$

Residence time was chosen to restrict conversion below 20 % in order to justify an estimation of averaged reaction rates from the differences between incoming and outgoing molar fluxes. For the given conversion limit the differential mass balances describing the reactor (see below) can be approximated by difference equations. The blank activity of the reactor system was also evaluated and found to be under the given conditions below 0.3 % conversion.

3. THEORY

3.1 Fixed-bed and membrane reactor model

In order to simulate the behaviour of a fixed-bed reactor and to analyze alternative dosing strategies as in Hamel et al. (2003) a series connection of L equally sized tubular stages was considered under isothermal and isobaric conditions. The model allows to describe dosing of all reactants in a discrete manner in each stage k at the inlets ($\dot{n}_i^{k,\text{mix}}$) and/or over the walls (j_i^k). In a simplified manner all stages are modelled as plug flow reactors with length Z , cross section area A and perimeter P . Assuming steady state conditions and the occurrence of M reactions the following mass balances hold for all components i and stages k :

$$\frac{d\dot{n}_i^k}{d\xi^k} = A \cdot Z \cdot \sum_{j=1}^M v_{i,j} \cdot r_j^k + P \cdot Z \cdot j_i^k \quad i=1,N; \quad k=1,L \quad (1)$$

$\xi^k = z^k/Z$ is the dimensionless length coordinate, r_j^k is the volume related rate of reaction j , the v describe the stoichiometric coefficients and j_i^k is the diffusive flux of component i over the wall of stage k . In this paper the reaction kinetic will be expressed in a simplified manner by power laws using the following well-known generic approach:

$$r = k(T) \prod_i^{N_{\text{Reactants}}} p_i^{\gamma_i} \quad (2)$$

In the above $k(T)$ is the reaction rate constant expressed by Arrhenius law, p_i is the partial pressure of component i and γ_i describes the specific reaction orders with respect to component i .

The total amounts of component i introduced at all inlets (mix, $L \geq 2$) and over all walls (diff) are:

$$\dot{n}_{i,\text{tot}}^{\text{mix}} = \sum_{k=2}^L \dot{n}_i^{k,\text{mix}} \quad \text{and} \quad \dot{n}_{i,\text{tot}}^{\text{diff}} = \sum_{k=1}^L \dot{n}_i^{k,\text{diff}} = P \cdot Z \cdot \sum_{k=1}^L j_i^k \quad i=1,N \quad k=1,L \quad (3)$$

The following boundary conditions are used together with eq. 1:

$$\begin{aligned} \dot{n}_i^1(\xi^1 = 0) &= \dot{n}_i^{\text{in}} \\ \dot{n}_i^k(\xi^k = 0) &= \dot{n}_i^{k-1}(\xi^{k-1} = 1) + \dot{n}_i^{k,\text{mix}} \end{aligned} \quad i=1,N \quad k=2,L \quad (5)$$

Provided that the $\dot{n}_i^{k,\text{mix}}$ and/or the j_i^k are specified for each stage k the internal concentration profiles and finally the outlet concentrations of the last stage ($k=L$) can be calculated by numerical integration of the system of ordinary differential equations using standard techniques. This integration can be e.g. conveniently performed using MATLAB[®] (Redfern, Campbell, 1997).

3.2 Performance parameters

Once the fluxes at the outlets, $\dot{n}_i^{\text{out}} = \dot{n}_i^L(\xi=1)$, are determined, performance criteria as conversion of a component i , X_i , and the integral selectivity and yield with respect to a certain product h , S_h , and Y_h , can be calculated according to:

$$X_i = \frac{\dot{n}_i^{\text{in}} - \dot{n}_i^{\text{out}}}{\dot{n}_i^{\text{in}}} \cdot 100\% \quad (6)$$

$$S_h = \frac{\dot{n}_h^{\text{out}}}{\dot{n}_i^{\text{in}} - \dot{n}_i^{\text{out}}} \cdot 100\% \quad (7)$$

$$Y_h = \frac{\dot{n}_h^{\text{out}}}{\dot{n}_i^{\text{in}}} \cdot 100\% = S_h \cdot X_i / 100\% \quad (8)$$

In addition to eq. 7, also a differential selectivity, S_h^{diff} , related to the local reaction rates is of interest:

$$S_h^{\text{diff}} = \frac{\sum_{j=1}^M \nu_{hj} \cdot r_j}{\sum_{j=1}^M |\nu_{ij}| \cdot r_j} \cdot 100\% \quad (9)$$

The above performance parameters depend strongly on the residence of the reactants, τ , which is quantified for fixed-bed reactors usually as follows:

$$\tau = \frac{A \cdot Z}{\sum_{i=1}^N \dot{n}_i^{\text{in}}} \quad (10)$$

4 RESULTS OF EXPERIMENTAL STUDY

4.1 The hydrogenation of acrolein using different catalysts

The performance parameters obtained at selected operating conditions with the four catalysts investigated are given in Table 1. The rest of the hydrogen product from acrolein like C₂ and C₃ hydrocarbons was statistically negligible and n-propanol was non-existent (follow-up product of hydrogenation of unsaturated alcohol and saturated aldehyde). It can be seen that the Au/ZrO₂ catalyst is characterised by the highest selectivity to allyl alcohol (41.5 %) followed by the Ag/SiO₂ catalyst with a selectivity of 30.6 %. The other two catalysts possess a higher selectivity with respect to the undesired product propionaldehyde. In comparison to the gold and platinum catalysts the highest acrolein conversion was achieved with the Ag/SiO₂ catalyst. Thus, the newly developed

Table 1: Results of the hydrogenation of acrolein using different catalysts, experimental conditions: T=240-250 °C, P_{tot}=2 MPa, hydrogen:acrolein feed ratio 20:1, $m_{\text{cat}} / \dot{n}_{\text{AC}}^{\text{in}} = 15.3 \text{ g/h/mol}$. ¹⁾ $m_{\text{cat}} / \dot{n}_{\text{AC}}^{\text{in}} = 1.7 \text{ g/h/mol}$

Catalyst	Au/ SiO ₂	Au/ ZrO ₂	Pt/ ZrO ₂ ¹⁾	Ag/ SiO ₂
Selectivity S _h [%]				
allyl alcohol	23.4	41.5	3.9	30.6
propionaldehyde	74.0	53.9	91.5	66.7
n-propanol	-	-	-	-
C2, C3 hydrocarbons	1.2	0.7	4.1	-
Conversion X _i [%]				
acrolein	1.7	3.6	3.9	36.2
Yield Y _h [%]				
allyl alcohol	0.4	1.5	0.2	11.1

Ag/SiO₂ catalyst reveals the highest yield with respect to allyl alcohol (11.1 %). No further explanation for the different performance and the ranking between the catalysts investigated will be given here. It should be noted that the conditions used for this screening test are not optimized. It is highly probable that the specific optima differ between the catalysts.

Due to its superior performance compared to the three specified more classical hydrogenation catalysts further detailed investigations were undertaken with the Ag/SiO₂ catalyst.

4.2 Assessment of reaction kinetics and the applied reactor model

The differences between incoming and outgoing molar fluxes measured for the Ag/SiO₂ catalyst were used to estimate averaged rates of the two reactions of interest. Instead of the volume related rates introduced in the model (r_j in eq. 1), two rates related to the catalyst mass, r_1^m and r_2^m , were determined for each run performed. The two orders of the two reactions with respect to acrolein and hydrogen (eq. 2) were extracted analyzing plots $\ln(r_j^m)$ versus $\ln(p_i)_{p_{k \neq i}}$ by linear regression. Knowing the reaction orders the reaction rate constants k could be estimated from the determined reaction rates. The two slopes of the plots $\ln(k_j)$ versus $1/T$ provided estimates for the two activation energies and the intercepts gave the limiting values for the rate constants at $T \rightarrow \infty$.

Using the rate law

$$r_j^m = k_j(T) \cdot p_{\text{AC}}^{\alpha_j} \cdot p_{\text{H}_2}^{\beta_j} \quad \text{with} \quad k_j = k_{\infty,j} \cdot e^{-\frac{E_{A,j}}{R \cdot T}} \quad j=1,2 \quad (11)$$

the following parameters were determined for the two parallel reactions of the hydrogenation of acrolein using the Ag/SiO₂ catalyst:

$$k_{\infty,1} = 27.03 \left[\frac{\text{mol}}{\text{s kg}_{\text{cat}}} \right], \quad E_{A,1} = 35.3 \text{ [kJ/mol]}, \quad \alpha_1 = 0.81, \quad \beta_1 = 0.67 \quad (12)$$

$$k_{\infty,2} = 144.7 \left[\frac{\text{mol}}{\text{s kg}_{\text{cat}}} \right], \quad E_{A,2} = 43.2 \text{ [kJ/mol]}, \quad \alpha_2 = 0.66, \quad \beta_2 = 0.61$$

Figure 2 illustrates for the conversion of acrolein and the corresponding selectivity and yield with respect to allyl alcohol or propionaldehyde. A comparison is given between the experimentally observed values and the simulations applying the described reactor model and the rate equations given above.

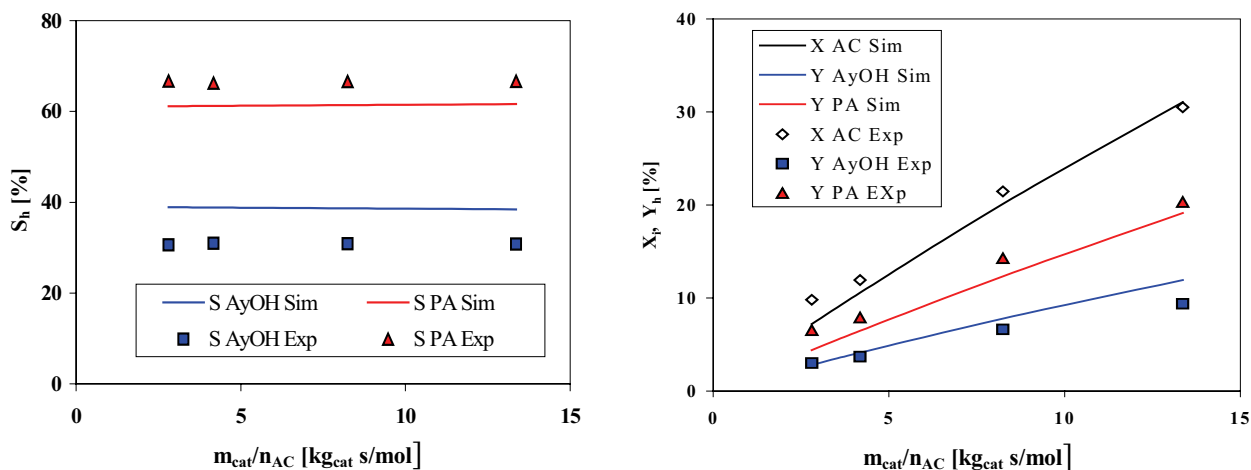


Figure 2: Selectivity, conversion, and yield as a function of space velocity (Ag/SiO₂ catalyst) .

To analyse possibilities to improve the production of a certain target component, an inspection of the corresponding differential selectivity is most instructive. Based on eq. 9 for the differential selectivity of allyl alcohol holds:

$$S_{\text{AyOH}}^{\text{diff}} = \frac{r_1^m}{r_1^m + r_2^m} = \frac{1}{1 + \frac{r_2^m}{r_1^m}} = \frac{1}{1 + \frac{k_2(T)}{k_1(T)} \cdot p_{\text{AC}}^{\alpha_2 - \alpha_1} \cdot p_{\text{H}_2}^{\beta_2 - \beta_1}} \quad (13)$$

Thus, to achieve a high selectivity it is advantageous to minimize the following ratio of the reaction rates:

$$\frac{r_2^m}{r_1^m} = \frac{k_2(T)}{k_1(T)} \cdot p_{\text{AC}}^{0.66 - 0.81} \cdot p_{\text{H}_2}^{0.61 - 0.67} \quad (14)$$

Obviously, due to the relative small difference in the two activation energies and the similarity between the reaction orders with respect to hydrogen, the largest impact on selectivity can be achieved by increasing the local acrolein partial pressure. This important result is closely related to the theoretical results presented below regarding the different effects of a distributed dosing of hydrogen.

5 RESULTS OF THEORETICAL STUDY

5.1 Concentration and residence time profiles in FBR and PBMR

Before analyzing theoretically the performance of a membrane reactor for the reaction system considered, it is useful to compare qualitatively the concentration and residence time profiles developing in a FBR and in a PBMR.

In figure 3 are illustrated schematically axial profiles for the concentrations of acrolein and hydrogen and the corresponding residence times. For the co-feed operation of the FBR the concentration of both components

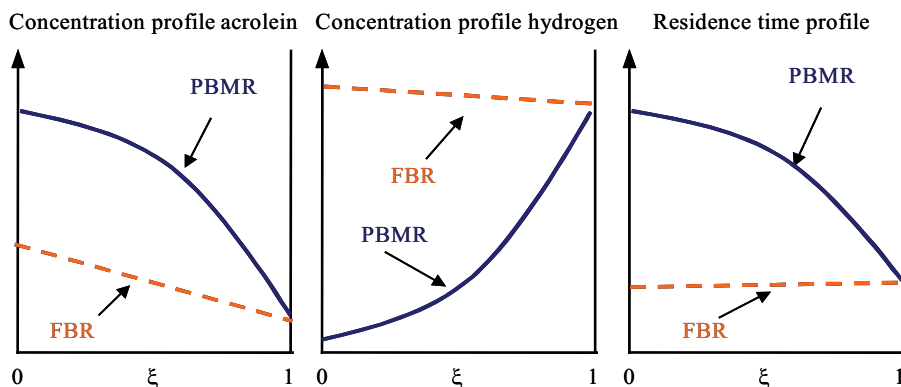


Figure 3: Schematic illustration of concentration profiles of acrolein, hydrogen, and residence times for a FBR and a distributed dosing of hydrogen over the wall of a PBMR.

decreases steadily along the reactor length. In case of hydrogen excess the decrease will be more pronounced for acrolein. Due to the fact that the reactions considered here are connected with a reduction of the mole number, under isobaric conditions there will be a (slight) reduction in the total molar flux and consequently an increase in the residence time. Different characteristics result in case of a distributed dosing of hydrogen in a PBMR, where the concentration of the dosed component is zero at the inlet. Provided that more hydrogen is dosed than consumed its concentration will increase steadily. If acrolein is introduced only at the reactor inlet its concentration is initially higher than in the FBR before decreasing also towards the outlet. In case of dosing an excess of hydrogen in the PBMR a completely different flow rate and residence time profile will develop compared to the FBR. The flow rate will increase and thus the residence time will decrease along the reactor length. The higher overall residence time in the PBMR allows achieving for the same overall feed higher conversion compared to the conventional FBR. Furthermore, since the contact time of the reactant mixture with the catalyst is the highest at the entry and decreases towards the outlet, favorable configurations with respect to selectivity can be realized.

5.2 Comparing the performance of FBR and single-stage PBMR (reference state)

In figure 4 are depicted feeding strategies applied in the co-feed fixed-bed reactor and in a single-stage membrane reactor which were analyzed in a simulation study. In the latter case both alternatives of dosing hydrogen or acrolein were considered. At first a reference operating point was selected in order to inspect the axial concentration profiles that develop and to compare the characteristic performance parameters.

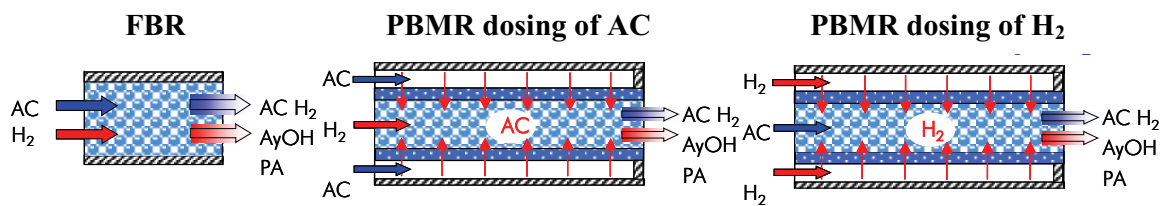


Figure 4: Illustration of FBR operation and conceivable dosing strategies in a PBMR.

The conditions of the chosen reference point were: $T=250^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{tot}}=0.5\text{ MPa}$, $p_{\text{H}_2}=0.4766\text{ MPa}$, hydrogen:acrolein feed ratio 20:1 and $m_{\text{cat}}/\dot{n}_{\text{AC}}^{\text{in}}=74,2\text{ g h/mol}$.

The calculated courses of the molar fraction of hydrogen and the corresponding total molar fluxes are shown in figure 5 for the three concepts considered. As shown in the schematic representation (fig. 3) the hydrogen molar fractions and the total molar flux are approximately constant over the reactor length in the FBR due to the hydrogen excess of 20:1. A quantitatively similar behavior characterizes the situation when acrolein is fed over the reactor wall using a membrane. In contrast, a dosing of hydrogen over the membrane leads to significantly different axial profiles. The molar fraction is zero at the inlet and increases steeply. A significant change of the total molar flux can be observed.

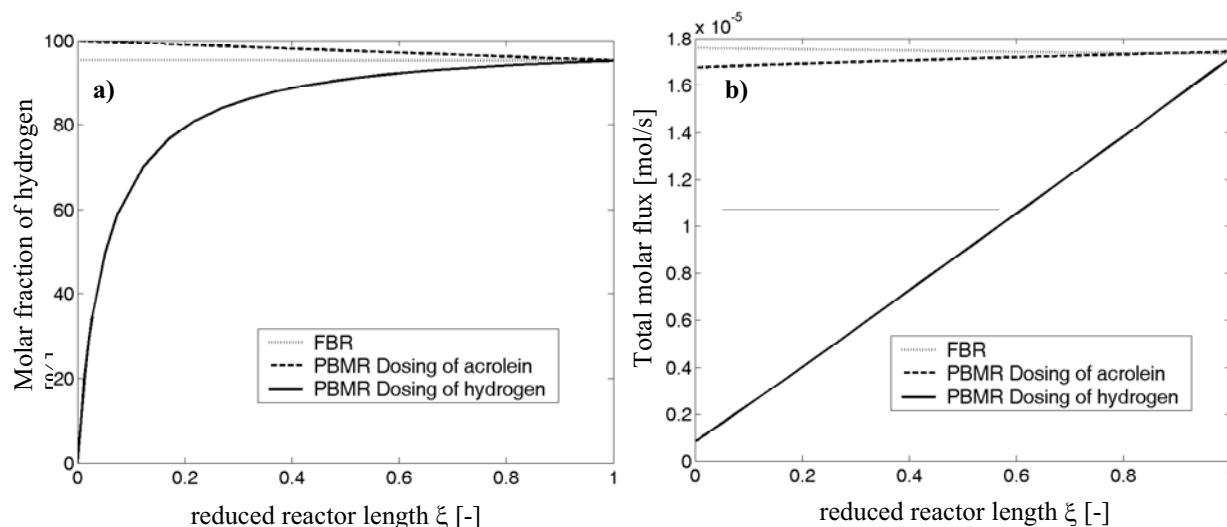


Figure 5: Local molar fraction of hydrogen (a) and local total molar flux (b) for the co-feed FBR, the PMBR dosing acrolein and the PMBR dosing hydrogen.

The axial profiles developing in the PMBR if hydrogen is dosed offer the potential to increase the yields with respect to allyl alcohol compared to the FBR for two reasons. The reduced overall flow rates allow increasing the conversion of acrolein. In parallel the relative increase of acrolein concentration in the initial parts of the reactor leads, as exemplified in fig. 6, to an increase in the differential selectivity with respect to allyl alcohol (see eqs. 13 and 14). In contrast the formation of the undesired product propionaldehyde is favored if acrolein is dosed via membrane.

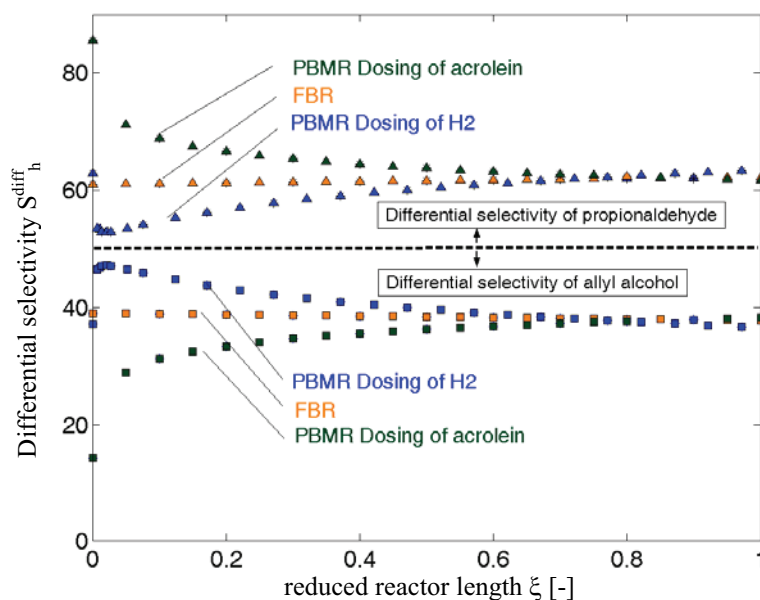


Figure 6: Differential selectivity of allyl alcohol ($S_{\text{A}_{y\text{OH}}}^{\text{diff}}$, eq.13) and propionaldehyde ($1 - S_{\text{A}_{y\text{OH}}}^{\text{diff}}$) as a function of reduced reactor length.

In table 2 are summarized the performance parameters for the three investigated reactor concepts at the reference conditions. The predicted allyl alcohol yield is in case of dosing hydrogen significantly higher than in the conventional fixed-bed reactor (21 % instead of 12%). In this particular case and for the objective considered, a dosing of acrolein would not be reasonable.

Table 2: Performance parameters for all investigated reactor concepts and dosing strategies. Reference conditions for simulations: $T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{tot}}=0.5\text{ MPa}$, $p_{\text{H}_2}=0.477\text{ MPa}$, $m_{\text{cat}}/\dot{n}_{\text{AC}}^{\text{in}}=74,2\text{ g h/mol}$, hydrogen:acrolein feed ratio 20:1, (kinetic for the Ag/SiO₂ catalyst).

Configuration	X_{AC}	S_{AyOH}	A_{PA}	A_{AyOH}
	[%]	[%]	[%]	[%]
Fixed-bed reactor	31	38	19	12
PBMR – Dosing of AC	19	36	12	7
PBMR – Dosing of H ₂	52	42	30	21

In addition to the differential selectivity, for the reference point also the integral selectivity (eq. 7) of allyl alcohol and the corresponding acrolein yield were calculated for all described dosing strategies by varying a) the hydrogen concentration (fig. 7a) and b) the residence time (fig. 7b). The results are reported in form of the classical selectivity-conversion plot. For the three dosing strategies considered obviously the distributed feeding of hydrogen provides in a broader range of operating conditions the most attractive operation (the desired direction of process improvement is indicated in fig. 7 by arrows).

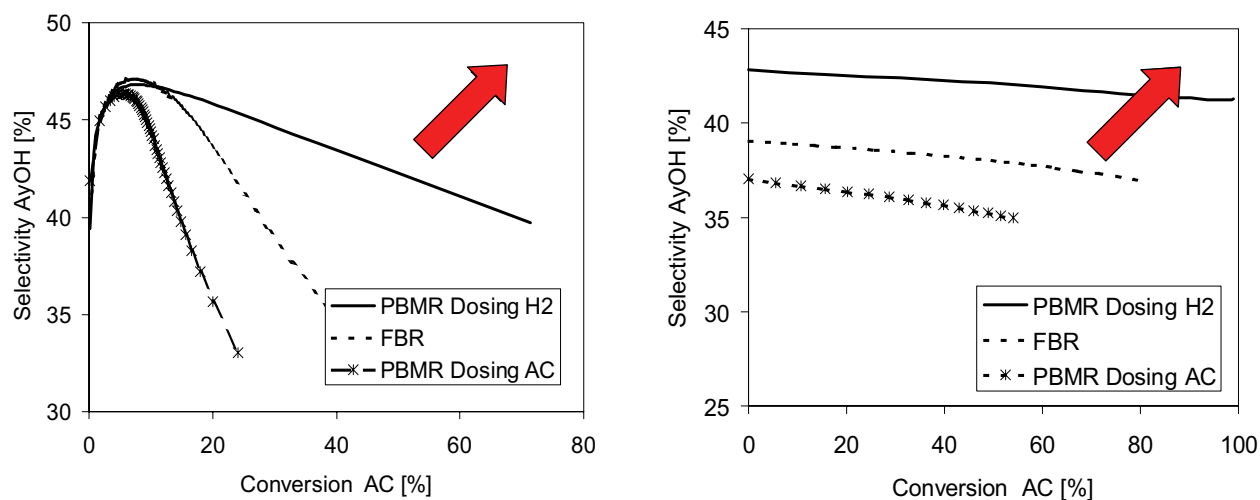


Figure 7: Selectivity conversion plot for (a) varied hydrogen concentration keeping $m_{\text{cat}}/\dot{n}_{\text{AC}}^{\text{in}}=74,2\text{ g h/mol}$ and (b) varied residence time keeping $p_{\text{H}_2}=0.477\text{ MPa}$. Further parameters: $T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{tot}}=0.5\text{ MPa}$, hydrogen:acrolein feed ratio 20:1.

5.3 Performance of FBR and single-stage PBMR (broader range of operating conditions)

In further simulations the reactor performances were investigated in a broader range of operating conditions. The parameter space considered ($T=200\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2}=0.04\text{--}0.477\text{ MPa}$ and $\tau^{\text{m}}=0.02\text{--}5\text{ kg}_{\text{cat}}/\text{s/mol}$) did not exceed the range covered by the experimental measurements performed for determining the reaction kinetics. Selected results are illustrated in figures 8 and 9 in 3D-plots comparing the conventional FBR and the PBMR in order to discuss possible operating conditions for dosing hydrogen over the reactor wall. In figure 8a) the conversion of acrolein is depicted as a function of the hydrogen partial pressure and residence time. The

illustration demonstrates that for high hydrogen partial pressures and high residence times a maximal conversion of acrolein is achieved. In this region the PBMR provides higher conversion. In contrast, for low hydrogen concentrations and short residence times the conversion is higher in the FBR. The selectivity with respect to the desired product allyl alcohol is illustrated in figure 8b over the hydrogen partial pressure and residence time. Depending on the dosed amount of hydrogen the allyl alcohol selectivity passes through a characteristic maximum in both reactors. The selectivity of allyl alcohol increases with increasing hydrogen partial pressure up to a maximum which is nearly independent on the adjusted residence time. A maximum of 46.5% is achieved for lower hydrogen concentrations in the FBR. For higher hydrogen concentrations a higher selectivity of allyl alcohol can be found in the PBMR. Thus, regarding yield of allyl alcohol the PBMR should be most effective for high hydrogen partial pressures and high residence times. This is shown also in fig. 9a. In the covered parameter range a maximum yield of 21 % could be achieved (related to an acrolein conversion of 52 % and a selectivity of 42 %). In the conventional FBR a yield of 12 % of allyl alcohol was calculated for these simulation conditions (see chapter 5.2).

Figure 9b presents the yield with respect to allyl alcohol as a function of residence time and temperature for a constant ("high") hydrogen partial pressure of 0.477 MPa. It can be seen again that the PMBR exploiting a dosing of hydrogen is superior to the FBR. The potential of increasing the temperature above 250°C is also visible (figs. 8 and 9a). This effect is due to the difference in the activation energies of the two reactions (eq. 12).

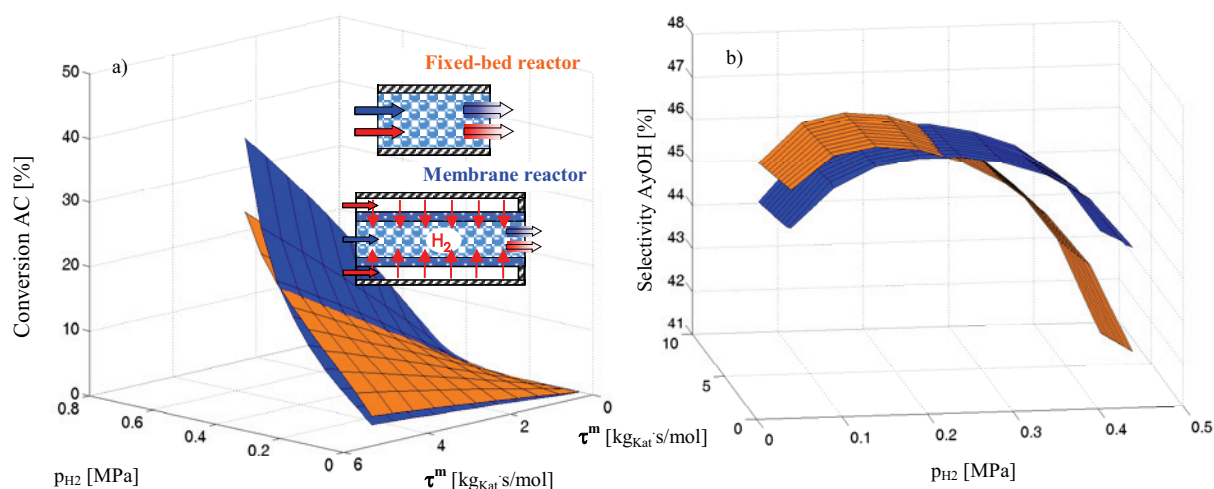


Figure 8: Acrolein conversion (a) and selectivity of allyl alcohol (b) as a function of hydrogen partial pressure and residence time for $T=250$ °C.

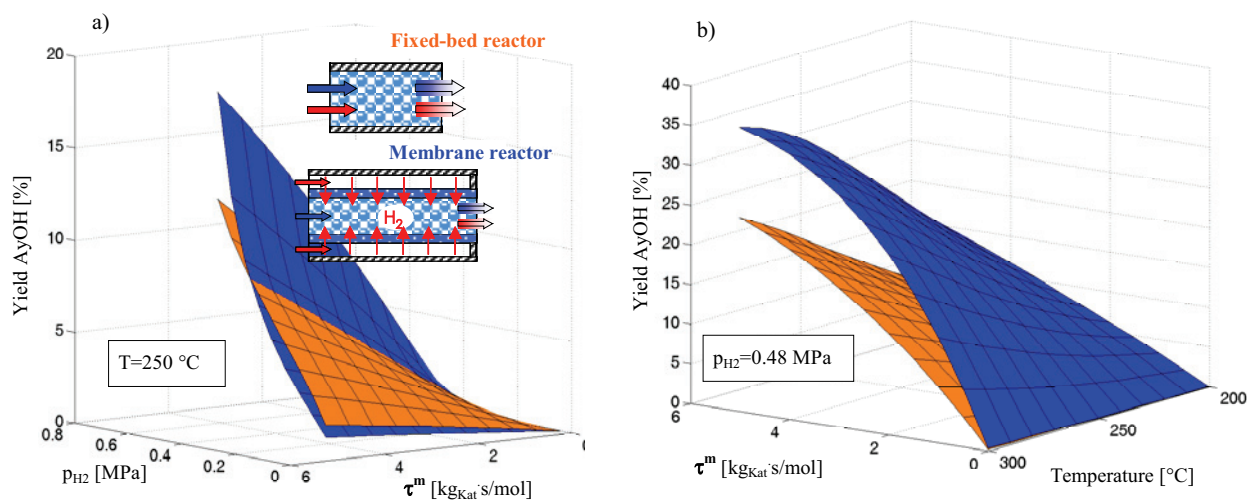


Figure 9: Yield of allyl alcohol as a function of hydrogen partial pressure, residence time, and temperature.

5.4 Evaluation of a multi-stage membrane reactor

Above was shown that a continuous distributed dosing of hydrogen via a single stage can cause an increase of the conversion of acrolein and/or the selectivity of the desired product in comparison to the conventional FBR. In this final part the influence of multi-stage dosing profiles will be demonstrated. For this a series connection consisting of three single PBMR stages was investigated theoretically for the parameters of the specified reference point (chapter 5.2). Hydrogen was dosed in different amounts in every single PBMR segment in order to realize a) an increasing (5/25/70%) and b) a decreasing (70/25/5%) dosing profile with respect to hydrogen. Figure 10 illustrates these situations together with the single stage concept (33/33/33%). Acrolein was fed exclusively at the inlet of the first reactor stage. The total molar fluxes and the total fluxes of hydrogen were equivalent to the single-stage PBMR discussed in the previous chapter.

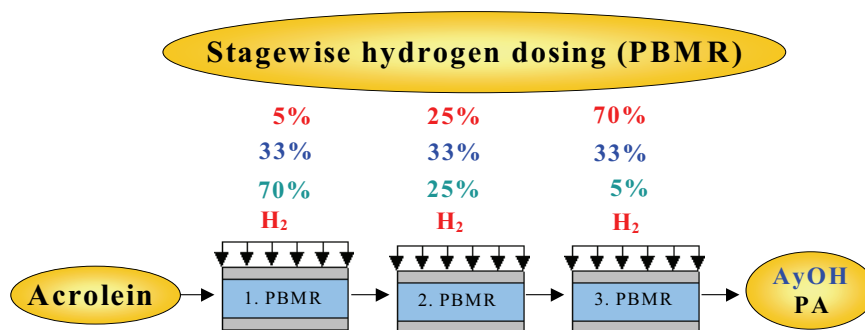


Figure 10: Stagewise dosing of hydrogen in a three-stage membrane reactor cascade.

The results of the performed simulation study are summarised in table 3 for all described hydrogen dosing profiles. The best results are achieved with the multi-stage PBMR using the increasing hydrogen profile. For this dosing strategy the acrolein conversion is twice as high as in the FBR (table 2). The yield of the desired product allyl alcohol can be increased from 12 % (FBR) up to 28 %. This is also due to the highest allyl alcohol selectivity of 44 %. Figure 11 illustrates the courses of the molar fractions of acrolein and the corresponding total molar fluxes versus the reduced reactor length. The stage-wise dosing with an increasing hydrogen content exploits most efficiently the two favorable degrees of freedom provided by this operation mode in contrast to the FBR, namely the altering of local concentrations and residence times.

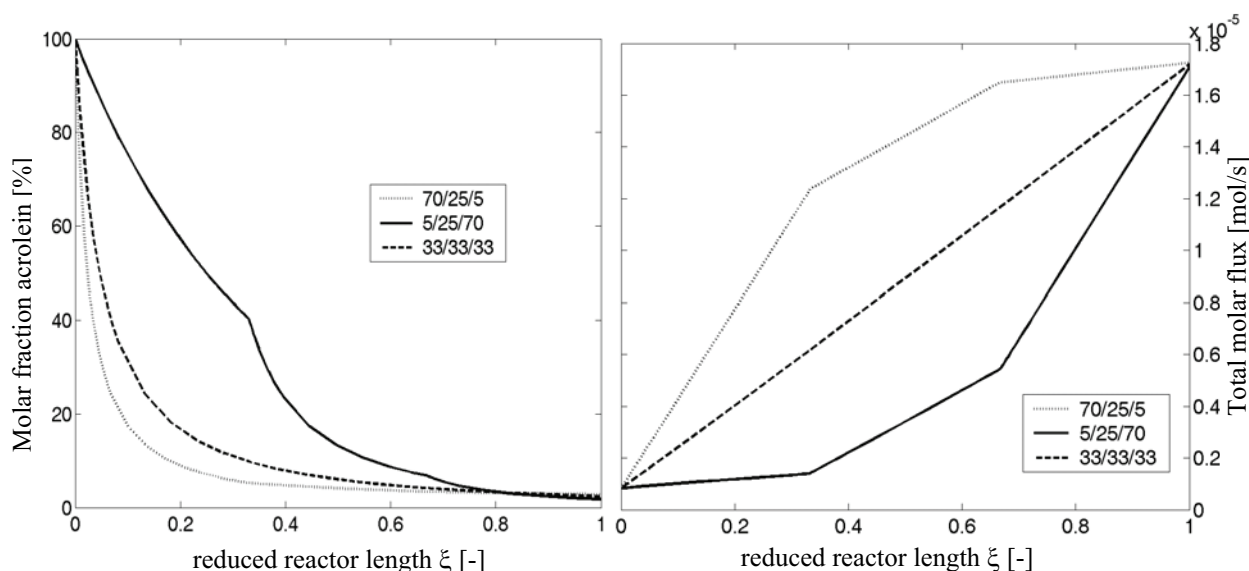


Figure 11: Course of the molar fraction of acrolein and the total molar flux versus reduced reactor length for three different dosing profiles.

Table 3: Conversion, selectivity, and yield for stagewise dosing of hydrogen in a three stage-membrane reactor cascade. Simulation conditions: $T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{tot}}=0.5\text{ MPa}$, $p_{\text{H}_2}=0.477\text{ MPa}$, $m_{\text{cat}}/\dot{n}_{\text{AC}}^{\text{in}}=74,2\text{ g h/mol}$, hydrogen:acrolein feed ratio 20:1.

Configuration	X_{AC}	S_{AyOH}	A_{PA}	A_{AyOH}
	[%]	[%]	[%]	[%]
PBMR-Cascade 33/33/33% (single shape)	52	42	30	21
PBMR-Cascade 70/25/5%	41	41	24	17
PBMR-Cascade 5/25/70%	62	44	35	28

6 CONCLUSIONS

Aim of this contribution was to evaluate two possibilities to enhance the selectivity and yield with respect to allyl alcohol during the hydrogenation of acrolein. Experimental investigations were carried out to compare different catalysts. A newly developed Ag/SiO₂-catalyst performed best in a conventional fixed-bed reactor. For this catalyst the parameters of power law kinetics describing the two main reactions were determined. These parameters formed the basis for a simulation study in order to show the possibility of using reaction engineering concepts to improve the yield. Using a 1D isothermal and isobaric tubular reactor model and the derived kinetic equations the reaction system was investigated theoretically analyzing different dosing strategies. Besides the conventional fixed-bed reactor, single-stage and multi-stage packed-bed membrane reactors were considered allowing to dose reactants through the reactor wall. It was demonstrated that a distributed dosing of an excess of hydrogen possesses the potential to improve significantly the performance of the conventional fixed-bed operation. This improvement is due to a favourable change of the local concentration and residence time profiles. Based on the theoretical results achieved an experimental validation of the membrane reactor concept appears to be reasonable and is currently underway.

ACKNOWLEDGEMENT

The financial support of the German Science Foundation (DFG) is gratefully acknowledged.

NOTATION

A	[m ²]	cross-section area of reactor tube
E _A	[kJ/mol]	activation energy
j	[mol/(s·m ²)]	flux of component i through reactor wall
k	[mol/(kg _{Kat} ·s)]	reaction rate constant
k ₀₀	[mol/(kg _{Kat} ·s)]	pre-exponential factor
L	[-]	total number of stages
M	[-]	number of reactions
N	[-]	number of components
\dot{n}_i	[mol/s]	molar flow rate of component i
p	[Pa]	total pressure
p _i	[Pa]	partial pressure of component i
P _{tot}	[Pa]	total pressure
P	[m]	perimeter of reactor tube
r	[mol/(m ³ ·s)]	reaction rate (relative to volume)
r ^m	[mol/(kg _{cat} ·s)]	reaction rate (relative to catalyst mass)
R	[J/(mol·K)]	universal gas constant
S	[%]	selectivity
S _i ^{diff}	[%]	differential selectivity of component i
T	[K]	temperature
X	[%]	conversion
Y	[%]	yield
z	[m]	axial coordinate
Z _{total}	[m]	total reactor length
Z	[m]	length of an individual stage k

Greek

τ	[kg _{Cat} ·s/mol _{tot}]	residence time
ν	[-]	stoichiometric coefficient
ξ	[-]	dimensionless length
α	[-]	reaction order with respect to acrolein
β	[-]	reaction order with respect to hydrogen
γ	[-]	reaction order with respect to component i

Short cuts

AC	acrolein
AyOH	allyl alcohol
FBR	fixed-bed reactor
PA	propionaldehyde
PBMR	packed bed membrane reactor

Subscripts

i	component index
j	reaction index
h	product index

Superscripts

diff	fed over the reactor wall
in	inlet of the first stage
k	stage index
mix	fed between the stages

REFERENCES

- Al-Juaied, M. A., Lafarga, D., Varma, A., "Ethylene epoxidation in a catalytic packed-bed membrane reactor: experiments and model", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 56, 395-402 (2001).
- Bron, M., Kondratenko, E., Trunschke, A., Claus, P., "Towards the „pressure and materials gap“: hydrogenation of acrolein using silver catalysts", *Z. Phys. Chem.*, Vol. 218, 405-423 (2004).
- Coronas, J., Menendez, M., Santamaria, J., "Methane oxidative coupling using porous ceramic membrane reactors – II. Reaction studies", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 49, 2015 (1994).
- Coronas, J., Menendez, M., Santamaria, J., "Use of a Ceramic Membrane Reactor for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene and Higher Hydrocarbons", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 34, 4229 (1995).
- Coronas, J., Santamaria, J., "Catalytic reactors based on porous ceramic membranes", *Catalysis Today*, Vol. 51, No. 3-4, 377-389 (1999).
- Claus, P., "Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes and other C=O and C=C bonds containing compounds", *Topics in Catalysis*, Vol. 5, 51-62 (1998).
- Claus, P., "Chemoselective Hydrogenation of α,β -unsaturated Aldehydes on Transition Metal Based Catalysts", in "Catalysis of Organic Reactions", *Chemical Industries Series*, Vol. 68, Marcel Dekker, New York, 419-422 (1996).
- Diakov, V., Varma, A., "Optimal Feed Distribution in a Packed-Bed Membrane Reactor: The Case of Methanol Oxidative Dehydrogenation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 43, 309-314 (2004).
- Edgar, T. F., Himmelblau, D. M., "Optimization of Chemical Processes", McGraw-Hill (1988).
- Elshof, J. E., Bouwmeester, H. J. M., Verweij, H., "Oxidative coupling of methane in a mixed-conducting perovskite membrane reactor", *Appl. Catal. A: General*, Vol. 130, Nuremberg June 26-28, 195-212 (1995).
- Hamel, C., Thomas, S., Schädlich, K., Seidel-Morgenstern, A., "Theoretical analysis of reactant dosing concepts to perform parallel-series reactions", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 58, 4483-4492 (2003).
- Hodnett, B. K., "Heterogeneous Catalytic Oxidation", Wiley (2000).
- Huang, X. F., Li, C. Y., Chen, B. H., Silveston, P. L., "Transient Kinetics of n-Butane Oxidation to Maleic Anhydride over a VPO Catalyst", *AIChE Journal*, Vol. 48, 846-855 (2002).
- Klose, F., Wolff, T., Thomas, S., Seidel-Morgenstern, A., "Operation modes of packed-bed membrane reactors in the catalytic oxidation of hydrocarbon", *Appl. Catal. A: General*, Vol. 257, 193-199 (2004).
- Lafarga, D., Santamaria, J., Menendez, M., "Methane oxidation coupling using porous ceramic membrane reactors: I. reactor development", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 49, 2005-2013 (1994).
- Levenspiel, O., "Chemical Reaction Engineering", John Wiley & Sons (1972).
- Kürten U., van Sint Annaland M., Kuipers J.A.M., "Oxygen Distribution in Packed-Bed Membrane Reactors for Partial Oxidations: Effect of the Radial Porosity Profiles on the Product Selectivity", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 43, 4753-4760 (2004).
- Kürten U., van Sint Annaland M., Kuipers J.A.M., "Oxygen Distribution – Packed-Bed Membrane Reactors for Partial Oxidation Systems and its Effect on Product Selectivity", *Internat. J. of Chem. Reactor Engng.*, Vol. 2, Review A24 (2004).
- Lu, Y. L., Dixon, A. G., Moser, W. R., Ma, Y. H., "Analysis and optimization of cross-flow reactors with staged feed policies – isothermal operation with parallel series irreversible reaction systems", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 52, 1349-1363 (1997a).

- Lu, Y. L., Dixon, A. G., Moser, W. R., Ma, Y. H., "Analysis and optimization of cross-flow reactors with distributed reactant feed and product removal", *Catalysis Today*, Vol. 35, 443-450 (1997b).
- Lu, Y. L., Dixon, A. G., Moser, W. R., Ma, Y. H., Balachandran, U., "Oxidative coupling of methane using oxygen-permeable dense membrane reactors", *Catalysis Today*, 56, 297-305 (2000).
- Lucas, M., Claus, P., „Computergesteuerte Reaktionsführung in einem Mikroreaktorsystem für die heterogene Katalyse", *Chem.-Ing.-Tech.*, Vol. 67, 773-777 (1995).
- Lucas, M., Claus, P., „Hydrierungen mit Silber: Hochaktiver und chemoselektiver Ag-In/SiO₂-Katalysator für die Direktsynthese von Allylalkohol aus Acrolein", *Chem.-Ing.-Tech.*, Vol. 77, 110 (2005).
- Mangold, M., Kienle, A., Mohl, K.-D. Gilles, E.-D., "Nonlinear computation in DIVA – methods and applications", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 55, 441-454 (2000).
- Mezaki, R., Inoue, H., "Rate equations of solid-catalyzed reactions", University of Tokyo Press (1991).
- Mohr, C., Hofmeister, H., Lucas, M., Claus, P., „Gold-Katalysatoren für die partielle Hydrierung von Acrolein", *Chem.-Ing.-Tech.*, Vol. 71, 869-873 (1999).
- Mohr, C., Hofmeister, H., Lucas, M., Claus, P., "Gold Catalysts for the Partial Hydrogenation of Acrolein", *Chem. Eng.-Tech.*, Vol. 23, 324-328 (2000).
- Morbidelli, M., Gavriilidis, A., Varma, A., "Catalyst Design: Optimal Distribution of Catalyst in Pellets, Reactors and Membranes", Cambridge University Press, Cambridge (2001).
- Press, W., Flannery, B., Teukolsky S., Vetterling, W.T., "Numerical recipes, CUP" (1992). Redfern, D., Campbell, C., "The Matlab 5 Handbook", Springer (1997).
- Sanchez-Macano, J. G., Tsotsis, T. T., "Catalytic Membranes and Membrane Reactors", Wiley-VCH, Weinheim (2002).
- Seidel-Morgenstern, A., Sundmacher, K., Kienle, A., "Integrated Chemical Processes", Wiley-VCH (2005).
- Sheldon, R. A., van Santen, R. A., "Catalytic Oxidation", World Scientific (1995).
- Thomas, S., Pushpavanam, S., Seidel-Morgenstern, A., "Performing Improvements of Parallel-Series Reactions in Tubular Reactors Using Reactant Dosing Concepts", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 43, 969-979 (2004).
- Tonkovich, A., Zilka, J. D., Jimenez, M., Roberts, G., Cox, J., "Experimental investigation of inorganic membrane reactors: A distributed feed approach for partial oxidation reactions", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 51, No. 5, 789-806 (1996).
- Tóta, Á., Hamel, C., Thomas, S., Joshi, M., Klose, F., Seidel-Morgenstern, A., "Theoretical and Experimental Investigation of Concentration and Contact Time Effects in Membrane Reactors", *Chem. Eng. Research and Design*, Vol. 82, No. A2, 236-244 (2004).
- "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 7. Ed., Electronic Release, Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- Westertep, K. R., van Swaaij, W. P. M., Beenackers, A. A. C. M., "Chemical Reactor design and operation", John Wiley & Sons (1984).
- Zeng, Y., Lin, Y. S., Swartz, S. L., "Perovskite-type ceramic membrane: synthesis, oxygen permeation and membrane reactor performance for oxidative coupling of methane", *J. Membr. Sci.*, Vol. 150, 87 (1998).

1

Basic Problems of Chemical Reaction Engineering and Potential of Membrane Reactors

Sascha Thomas, Christof Hamel, and Andreas Seidel-Morgenstern

1.1

Challenges in Chemical Reaction Engineering

Currently there are more than 30 000 specialty chemicals produced industrially from approximately 300 intermediate chemicals (Moulijn, Makkee, and Diepen, 2001). The vast majority of these intermediates are produced from a very limited number of approximately 20 simple base chemicals for example, ethylene, propylene, butane, ammonia, methanol, sulfuric acid and chlorine. To perform efficiently the large spectrum of chemical reactions of interest an arsenal of specific reactor types and dedicated operating regimes has been developed and is applied in various industries. The design of efficient and reliable reaction processes is the core subject of Chemical Reaction Engineering, a discipline which can be considered nowadays as rather mature. The progress achieved and important concepts developed are summarized in several excellent monographs (e.g., Froment and Bischoff, 1979; Schmidt, 1997; Levenspiel, 1999; Missen, Mims, and Saville, 1999; Fogler, 1999).

The main starting point of an analysis of reacting systems is typically an evaluation and quantification of the rates of the reactions of interest. Hereby, based on the specific physical and chemical properties of the reactants and products a wider range of temperature and pressure conditions has to be considered during the early development phases. The spectrum of reactor types available and operating principles applicable is very broad.

Reactions and reactors are often classified according to the phases present (Levenspiel, 1999). There are reactions that can be carried out in a single phase. However, in a reaction system often more phases are present requiring more sophisticated configurations and operation modes.

Another useful classification is based on the character of the process and distinguishes between continuous and discontinuous (batch) operations. Between these exist semi-batch processes which are often applied to carry out highly exothermal reactions exploiting adjusted dosing concepts (Levenspiel, 1999; Fogler, 1999).

To accelerate the desired reactions and/or to influence the selectivity in reaction networks with respect to the target products, frequently specific catalysts are

applied. These catalysts might be present in the same phase as the reactants (homogeneous catalysis). To fix these often expensive materials in continuously operated reactors, catalysts are often deposited (immobilized) on the surface of solid porous supports (heterogeneous catalysis).

Despite the large efforts devoted to further develop the field of Chemical Reaction Engineering, the performance of how chemical reactions are carried out industrially still suffers from several severe limitations. Very important and not sufficiently solved problems are:

Problem 1: The rates of chemical reactions leading to desired products are often too low to establish economically attractive processes.

Problem 2: The conversion of many reactions of interest is thermodynamically limited, that is, the reactions proceed also in the opposite direction and convert products back (reversible reactions).

Problem 3: The energy efficiency of endothermic and exothermic reactions performed industrially is often not satisfactory.

Problem 4: In reaction networks the selectivities and yields with respect to a certain target product are limited.

In recent decades several promising new approaches and innovative reactor concepts have been developed to tackle the mentioned problems.

Enhancing the rates of desired reactions (Problem 1) is the main field of catalysis. Significant progress has been achieved in recent years, both in homogeneous catalysis (e.g., Bhaduri and Mukesh, 2000) and heterogeneous catalysis (e.g., Ertl *et al.*, 2008).

To overcome equilibrium limitations (Problem 2) new reactor concepts have been suggested and developed. One of the most successful concepts in this area is reactive distillation which is based on separating certain reactants from each other directly in the reactor (column) by distillation. Thus, undesired backward reactions can be suppressed (Sundmacher and Kienle, 2003). The subject of integrating also other separation processes into chemical reactors is discussed, for example, in a review (Krishna, 2002) and a more recently published book (Sundmacher, Kienle, and Seidel-Morgenstern, 2005).

There has long been interest in applying reactor principles which allow for an efficient use of energy (Problem 3) when developing new reaction processes. Recently developed elegant autothermal reactor concepts exploit dedicated heat transfer processes and the dynamics of periodically operated reactors (Eigenberger, Kolios, and Nieken, 2007; Silveston, 1998). Examples of new reactor types include the reversed flow reactor (Matros and Busimovic, 1996) and the loop reactor (Sheintuch and Nekhamkina, 2005).

One of the most difficult problems in chemical reaction engineering is to navigate in a reaction network efficiently in order to optimize the production of the desired target component (Problem 4). In this field again catalysis is a main tool. In recent years many new and highly selective catalysts have been developed, allowing an increase in the selectivity and yield with which many base chemicals,

intermediates and fine chemicals can be produced (Ertl *et al.*, 2008). Complementarily there are permanent activities devoted to identifying the most suitable reactor types and applying the most beneficial operating conditions in order to achieve high selectivities and yields. In this important field new reactor types can be expected for the future.

One promising option considered when tackling Problem 4 and the subject of this book is to apply optimized dosing strategies using specific membrane reactors. Before introducing the basic principle of these reactors, the broader field of membrane reactors is briefly introduced in the next section.

1.2

Concepts of Membrane Reactors

The application of membranes which divide two specific parts of a reactor possesses the potential to improve in various ways the performance of chemical reactors compared to conventional reactor concepts. For this reason membrane reactors have long been the focus of intensive research. The state of the art regarding this rather broad field has been described in several reviews (Zaspalis and Burggraaf, 1991; Saracco *et al.*, 1999; Dittmeyer, Höllein, and Daub, 2001; Dixon, 2003; Seidel-Morgenstern, 2005). Comprehensive summaries were recently given by (Sanchez Marcano and Tsotsis, 2002; Dittmeyer and Caro, 2008). Modern developments were reported on a regular basis during the “*International Congresses on Catalysis in Membrane Reactors*” (ICCMR, 1994–2009).

Due to the availability of the mentioned extensive overviews and conference proceedings it is not the goal of this chapter to review the field again. To introduce the main principles suggested and partly already applied, just a short overview is given below.

Figure 1.1 illustrates schematically six membrane reactor concepts (I–VI) related to different problems which should be tackled using membranes within the reactor. For illustration, and because it is frequently the competing principle, at the top of the figure the classic tubular reactor is shown. This reactor possesses closed walls. Thus, the reactants are typically introduced together at the reactor inlet (co-feed mode). Often tubular reactors are filled with solid catalyst particles in order to increase the rates and selectivities. This classic fixed-bed or packed-bed reactor (PBR) is intensively studied and used widely (Eigenberger, 1997). It serves as a reference in several sections of this book.

Concept I: Retainment of homogeneous catalysts

The first membrane reactor concept shown in Figure 1.1 exploits the membrane to retain in the reactor soluble (homogeneous) catalysts. Thus, it allows for continuous operation without the need to separate and recycle the typically valuable catalysts. An introduction into the concept is given, for example, by (Cheyran and Mehaia, 1986; Sanchez Marcano and Tsotsis, 2002). Successful application for various synthesis reactions are described, for example, by (Kragl and Dreisbach, 2002).

Conventional packed-bed reactor (PBR)



Different concepts of membrane reactors

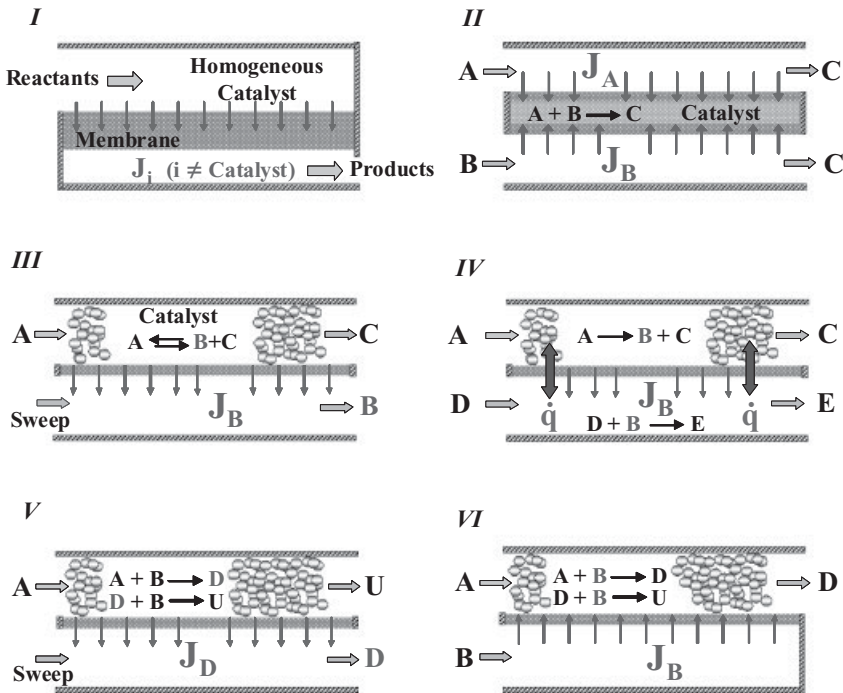


Figure 1.1 Illustration of the conventional packed bed reactor (PBR) and six membrane reactor concepts (I–VI). Concept I: catalyst retention. Concept II: membrane as “contactor”. Concept III: membrane as

“extractor” (shift of equilibria). Concept IV: coupling of reactions. Concept V: membrane as “extractor” (removal of intermediates). Concept VI: “distributor” (reactant dosing).

Concept II: Contactor

Another interesting and promising membrane reactor principle is based on applying the membrane as an active “Contactor”. The reactants are fed into the reactor from different sides and react within the membrane (Miachon *et al.*, 2003; Dittmeyer and Caro, 2008). There are significant efforts in order to exploit this principle for heterogeneously catalyzed gas/liquid reactions (three-phase membrane reactors) (Dittmeyer and Reif, 2003; Vospernik *et al.*, 2003).

Concept III: Extractor

A widely studied and rather well understood type of membrane reactors is the so-called “Extractor” which removes selectively from the reaction zone certain products via a membrane. As already recognized early (Pfefferie, 1966), this concept possesses the potential to enhance the conversion if the reactions are reversible. To remove the permeated products and to increase the driving force for the transport, additional sweep gases or solvents are needed to apply the “Extractor” principle. Several systematic studies were carried out (e.g., Itoh *et al.*, 1988; Ziaka *et al.*, 1993; Kikuchi, 1997; Schramm and Seidel-Morgenstern, 1999; Schäfer *et al.*, 2003). An evaluation of the potential considering also the additional sweep gas is given e.g. by (Seidel-Morgenstern, 2005).

Concept IV: Energetic coupling

Membranes can be also used to separate two reactor segments in which different reactions take place (Gryaznov, Smirnov, and Mischenko, 1974). The courses of these reactions are influenced when there is a selective transport of certain components which participate in both reactions (e.g., component B in the Figure 1.1). Reactive sweep gases might further improve the performance of the “Extractor” concept described above. If the two reactions are endothermic and exothermic an attractive thermal coupling can be realized (e.g., Gobina, Hou, and Hughes, 1995). In this case an additional heat flux over the membrane takes place which offers interesting degrees of freedom to optimize the reactor from an energetic point of view (Eigenberger, Kolios, and Nieken, 2007).

Concept V: Selectivity enhancement through withdrawal of a product

This concept resembles concept III. However, the component of interest that should be removed (“Extraction”) via the membrane is an intermediate component generated in a network of reactions. This removal leads to the reduction or complete avoidance of undesired consecutive reactions and, thus, to enhanced selectivities with respect to this target component (Kölsch *et al.*, 2002; Dittmeyer and Caro, 2008). Unfortunately, the application of this elegant principle requires very selective membranes which are often not available for industrially relevant problems.

Concept VI: Selectivity enhancement through optimized reactant dosing (distributor)

The main focus of this book is to contribute to achieve higher selectivities and yields and thus tackling Problem 4 mentioned above. Hereby, an interesting and attractive approach is based on using membranes to dose (distribute) certain reactants into the reactor. Compared to conventional PBR operation different local concentrations and residence time characteristics can be established and exploited to enhance selectivities. Although the general idea has long been known and significant efforts have been undertaken to exploit the potential of the concept (e.g., Mallada, Menendez, and Santamaria, 2000; Al-Juaied, Lafarga, and Varma, 2001; references in Section 1.8), no industrial applications of such a “Distributor” type of membrane reactor have been reported. In implementing the concept, several degrees of freedom can be exploited. Some important questions considered in more or less detail in this book are:

- Which component should be dosed via the membrane and which should be introduced at the reactor inlet?
- Which kind of membrane and which separation mechanism should be exploited?
- To what extent does multi-stage dosing improve the performance compared to the application of a simple uniform dosing profile?
- Is a particulate catalyst (as used in the packed-bed membrane reactor, PBMR) more suitable than a thin catalytic layer on the membrane surface (as used in a catalytic membrane reactor, CMR)?
- What is the dynamic behavior of such a configuration?

Before discussing in more detail some reaction engineering aspects related to the selectivity problem, a short overview is given concerning the field of membrane materials and types.

1.3

Available Membranes

During the past decades a broad spectrum of different membrane types was developed. Extensive overviews are available (e.g., Bhave, 1991; Ohlrogge and Ebert, 2006; Peinemann and Pereira Nunes, 2007).

The two most suitable classification categories are related to: (a) the membrane materials and (b) the membrane permeabilities and selectivities.

Concerning the materials a distinction can be made between organic and inorganic membranes. Organic polymeric membranes can be synthesized with very specific properties using well developed concepts of macromolecular chemistry. Hereby, a large flexibility exists and a broad spectrum of materials can be made with properties adjusted to the specific separation problem. A drawback of organic membranes is their limited thermal stability. At higher temperatures only inorganic membranes can be applied. Also in this area there is a broad spectrum of membranes available based, for example, on ceramics, perovskites, metals, metal alloys and composites of these materials (e.g., Julbe, Farrusseng, and Guizard, 2001; Verweij, 2003).

Another classification distinguishes between dense and porous membranes. Whereas dense membranes offer typically high selectivities for certain components, they suffer from limited permeabilities. Overviews are given, for example, by (Dittmeyer, Höllein, and Daub, 2001) for metal membranes and by (Bouwmeester, 2003) for ion- and electron-conducting materials. The transport behavior is opposite when porous membranes are applied, allowing for higher fluxes but providing limited selectivities. Porous membranes are typically classified according to their pore size, defining the various types of membrane separation processes as, for example, microfiltration, ultrafiltration and nanofiltration (Li, 2008).

Besides pore size the chemistry of the membrane surface also plays an important role. Traditionally membranes are used to carry out transport and separation processes. In such applications they are chemically inert. Membranes might also possess certain surface properties which catalyze chemical reactions. Such catalytically active membranes are of particular interest for the “Contactor” type of membrane reactors. However, they might be applicable also in some of the other membrane reactor concepts depicted in Figure 1.1.

The quantitative description and prediction of component specific transport rates through dense and porous membranes has been studied intensively. Introductions into the transport theories available are given, for example, by (Mason and Malinauskas, 1983; Sahimi, 1995; Wesselingh and Krishna, 2000; Bird, Stewart, and Lightfoot, 2002). Specific problems of quantifying accurately transport rates are often related to the composite structure of the membranes of interest (Thomas *et al.*, 2001). The accurate prediction of permeabilities and separation factors is still a difficult task and the subject of further intensive research.

In general, the identification, provision and quantitative description of materials suitable to tackle a specific separation problem is still not a routine task.

There is a particular aspect related to membrane reactors which is addressed in Section 1.7. A successful operation requires a sufficient kinetic compatibility of the rates of the transport through the membranes and the rates of the reactions of interest.

Evaluating the general potential of membrane technology Burggraaf and Cot predicted already in 1996 that membrane reactors possess a significant and growing potential in particular for high-temperature reactions using inorganic membranes (Figure 1.2; Burggraaf and Cot, 1996).

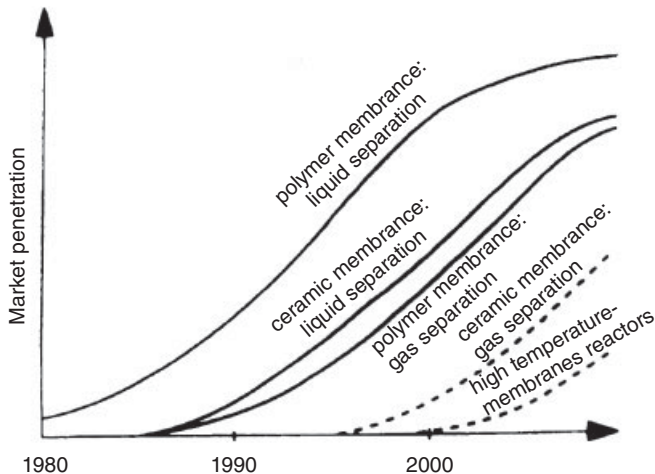


Figure 1.2 Quantitative scheme of expected market penetration as a function of time for different groups of membrane applications (reprinted from [Burggraaf and Cot, 1996], with permission).

1.4 Illustration of the Selectivity Problem

Impressive and frustrating examples characterizing the dilemma and importance of the selectivity problem introduced in Section 1.1 as Problem 4 were given for the industrially important class of partial oxidation reactions by (Haber, 1997; Hodnett, 2000). The latter author presented a large number of selectivity versus conversion plots for various hydrocarbon oxidations. An example is shown in Figure 1.3 for the partial oxidation of *n*-butane to maleic anhydride catalyzed by a vanadium phosphorus oxide (VPO) catalyst. In this plot the results of various studies reported in the literature are superimposed. Hereby, different reactor types and catalysts were applied. There is obviously a clear border which current technology cannot pass. For other reactions of this type which are applied in a large scale the “dream corner” (100% selectivity, 100% conversion) is even more remote. The problem described for oxidation reactions exists in a similar manner for the important class of selective hydrogenation reactions.

As mentioned above, selectivity improvements are the objective of intensive research in catalysis. Examples of successful new catalysts were summarized by (Ertl *et al.*, 2008). However, there are still many “dream reactions” for which satisfactory catalysts are not yet available. The alternative way to improve selectivities is to develop better reactors using currently available catalysts. In this case it is particularly important to understand the relation between local concentrations and temperatures and the selectivity–conversion behavior. To follow this second route is the focus of this book.

The next section summarizes a few basics of chemical reaction engineering which are important for understanding how membrane reactors of the distributor type can contribute to achieve improvements in selectivities and yields.

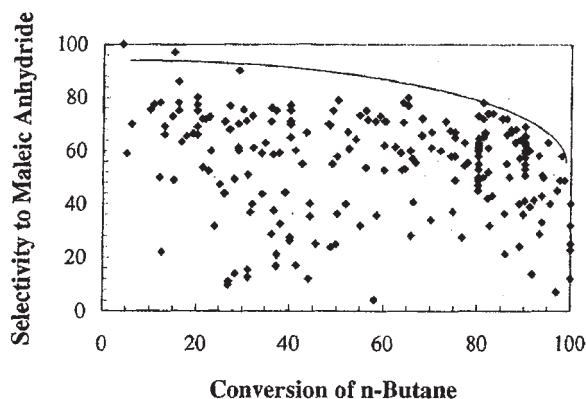


Figure 1.3 Multiple selectivity–conversion plot for *n*-butane selective oxidation to maleic anhydride over a range of catalysts and in a variety of reaction conditions (reprinted from Hodnett, 2000, with permission).

1.5

Reaction Rate, Conversion, Selectivity and Yield

In order to evaluate the potential of membrane reactors in general and “Distributors” in particular, the classic approaches of chemical reaction engineering are available. Basic aspects of analyzing and optimizing various types of chemical reactors have been discussed extensively in standard textbooks of the field (e.g., Levenspiel, 1999; Fogler, 1999). Below is given a selected summary introducing important quantities and performance criteria.

1.5.1

Reaction Rates

The reaction rates are the key information required to quantify chemical reactions and to describe the performance of chemical reactors.

The rate of a single reaction in which N components are involved is defined as:

$$r_{\text{Scale}} = \frac{1}{\text{Scale}} \left. \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \right|_{\text{Reaction}} \quad i = 1, N \quad (1.1)$$

The use of the stoichiometric coefficient ν_i guarantees that the reaction rate does not depend on the component i considered. There are several possibilities regarding the selection of an appropriate scale. For reactions taking place in a homogeneous phase, frequently the reaction volume V_R is used leading to a reaction rate which has the dimension $[\text{mol}/\text{m}^3 \text{ s}]$. In heterogeneous catalysis often the mass or surface area of the catalyst, M_{Cat} or A_{Cat} , are more useful scaling quantities leading to reaction rates in $[\text{mol}/\text{kg s}]$ or $[\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}]$. Obviously, it is necessary to use r_{Scale} and the chosen scaling quantity consistently. If different scales are of relevance, for example, “ a ” and “ b ”, it must hold:

$$\text{Scale}_a r_{\text{Scale}_a} = \text{Scale}_b r_{\text{Scale}_b} \quad (1.2)$$

To illustrate the relevance of the reaction rate, in this chapter the reactor volume is selected for scaling. For the sake of brevity no scale index is used. Please note that other chapters of this book also use mass-related reaction rates.

If the reactor volume V_R is assumed to be constant, the reaction rate r can be expressed as:

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{d\tilde{c}_i}{dt} \quad i = 1, N \quad (1.3)$$

where \tilde{c}_i is the molar concentration of component i defined as:

$$\tilde{c}_i = \frac{n_i}{V_R} \quad i = 1, N \quad (1.4)$$

or for open systems with the (also constant) volumetric flow rate \dot{V} as:

$$\tilde{c}_i = \frac{\dot{n}_i}{\dot{V}} \quad i = 1, N \quad (1.5)$$

Reaction rates depend on temperature and the molar concentrations (Levenspiel, 1999), that is:

$$r = r(T, \tilde{c}_1, \tilde{c}_2, \dots, \tilde{c}_N) \quad (1.6)$$

If only one reaction occurs, knowledge regarding the concentration change of a single key component is sufficient to describe all other concentration changes.

1.5.2

Conversion

If a reactant A is chosen as the key component, its conversion can be defined as:

$$X_A = \frac{n_A^0 - n_A}{n_A^0} \quad (1.7)$$

or for constant volumes:

$$X_A = \frac{\tilde{c}_A^0 - \tilde{c}_A}{\tilde{c}_A^0} \quad (1.8)$$

The mole numbers n_A^0 or concentrations \tilde{c}_A^0 stand here for the initial or inlet states. The conversion can be considered as a dimensionless concentration. Using this quantity Equation 1.6 can be reformulated:

$$r = r(T, \tilde{c}_A^0, X_A) \quad (1.9)$$

The temperature dependence of the reaction rate, $r(T)$, can be accurately described using the well known Arrhenius equation (Levenspiel, 1999).

Regarding the conversion (i.e., concentration) dependence, r can be split into a constant contribution r^0 (related to the initial or inlet state) and a conversion-dependent function $f(X_A)$ describing the rate law valid for the specific reaction considered:

$$r = r^0(\tilde{c}_A^0) f(X_A) \quad (1.10)$$

1.5.3

Mass Balance of a Plug Flow Tubular Reactor

One of the simplest models used to describe the performance of tubular reactors is the well known isothermal one-dimensional plug flow tubular reactor (PFTR) model. The mass balance of this model is for: (a) steady-state conditions, (b) a network of M simultaneously proceeding reactions and (c) a constant volumetric flow rate \dot{V} (Froment and Bischoff, 1979; Levenspiel, 1999):

$$\frac{d\tilde{c}_i}{dz} = \frac{A_R}{\dot{V}} \sum_{j=1}^M \nu_{ij} r_j \quad i = 1, N \quad (1.11)$$

The v_{ij} in Equation 1.11 are the elements of the stoichiometric matrix, A_R stands for the cross-sectional area of the tube and z is the axial coordinate.

With the residence time τ in a reactor section of length z :

$$\tau = \frac{A_R}{\dot{V}} z \quad (1.12)$$

the mass balance of the PFTR can be expressed also in the following manner:

$$\frac{d\tilde{c}_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^M v_{ij} r_j \quad i = 1, N \quad (1.13)$$

The systems of ordinary differential equations (1.11) or (1.13) can be integrated numerically with the initial conditions $\tilde{c}_i^0 = \tilde{c}_i(z=0 \text{ or } \tau=0)$ and the specific rate laws.

If only one reaction needs to be considered ($M=1$) and the conversion of component A is chosen to be the state variable of interest, the mass balance of the PFTR can be also expressed as follows:

$$\frac{dX_A}{d\tau} = \frac{(-v_A)r^0 f(X_A)}{\tilde{c}_A^0} \quad (1.14)$$

Integration from 0 to the residence time corresponding to the reactor length L_R , that is, $\tau(L_R)$ and from 0 to $X_A(\tau)$ leads to the following dimensionless mass balance of the PFTR:

$$\text{Da} = \int_0^{X_A(\tau)} \frac{dX_A}{f(X_A)} \quad (1.15)$$

In this equation Da is the Damköhler number (Levenspiel, 1999):

$$\text{Da} = \frac{(-v_A)r^0}{\tilde{c}_A^0} \tau \quad (1.16)$$

which represents the ratio of the characteristic times for convection and reaction.

The dimensionless mass balance equation (1.15) can be solved analytically for various simple rate laws $f(X_A)$ providing instructive $X_A(\text{Da})$ profiles.

If for example the rate of a reaction $A \rightarrow \text{Products}$ can be described by a simple first-order kinetic expression:

$$r = k\tilde{c}_A \quad (1.17)$$

the dimensionless balance provides with $r^0 = k\tilde{c}_A^0$ and $f(X_A) = 1 - X_A$:

$$X_A = 1 - e^{-\text{Da}} \quad (1.18)$$

In contrast, for a second-order reaction with the rate expression:

$$r = k\tilde{c}_A^2 \quad (1.19)$$

holds:

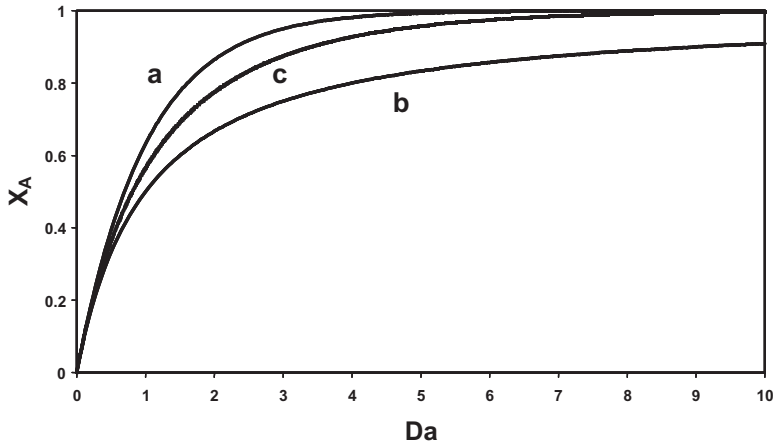


Figure 1.4 Dependence of conversion on Damköhler number for: (a) a first-order reaction (1.18), (b) a second-order reaction (1.20) and (c) a second-order reaction with two reactants and a non-stoichiometric feed composition (Equations 1.21 and 1.22, here for $\lambda = 0.5$).

$$X_A = \frac{Da}{1+Da} \quad (1.20)$$

In the case of a bimolecular reaction of the type $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \text{Products}$ the composition of the feed mixture is an important free parameter. This can be conveniently expressed using a stoichiometric feed ratio λ defined as follows:

$$\lambda = \frac{\nu_B \tilde{c}_A^0}{\nu_A \tilde{c}_B^0} \quad (1.21)$$

When component B is introduced in excess, that is, when $0 < \lambda < 1$, the solution of the mass balance provides:

$$X_A = \frac{e^{Da(1-\lambda)} - 1}{e^{Da(1-\lambda)} - \lambda} \quad (1.22)$$

The three different functions described by Equations 1.18, 1.20 and 1.22 are illustrated in Figure 1.4. The curves shown reveal the following two well known and important facts: (a) higher reaction orders require larger Da numbers (i.e., larger residence times) in order to reach the same conversion and (b) an excess of a reactant increases conversion of the other reactant.

1.5.4

Selectivity and Yield

In general, several reactions proceed simultaneously in a reactor. Thus, the selectivity and yield with respect to a certain desired target component D achievable in networks of parallel and series reactions are essential quantities.

The integral selectivity with respect to the desired component D, S_D , is related to the corresponding consumption of the reactant A. Considering the molar fluxes of the components at the inlet and outlet of a continuously operated reactor, S_D is defined as follows:

$$S_D = \frac{\dot{n}_D}{(\dot{n}_A^0 - \dot{n}_A)} \frac{(-v_A)}{v_D} \quad (1.23)$$

Of even more practical relevance is the yield of component D, Y_D , which is:

$$Y_D = \frac{\dot{n}_D}{\dot{n}_A^0} \frac{(-v_A)}{v_D} \quad (1.24)$$

Obviously, for the yield holds:

$$Y_D = S_D X_A \quad (1.25)$$

Let us consider a desired “reaction D” leading to the target product D:



and an undesired consecutive “reaction U” leading to an undesired product U:



The rates of these two reactions could be, for example, described by the following power law kinetics:

$$r_D = k_D \tilde{c}_A^\alpha \tilde{c}_B^{\beta_1} \quad (1.28)$$

$$r_U = k_U \tilde{c}_D^\delta \tilde{c}_B^{\beta_2} \quad (1.29)$$

The selectivity and the yield with respect to D depend strongly on the values of the two reaction rate constants k_D and k_U and on the reaction orders α , β_1 , β_2 , δ . Illustrative results assuming that all reaction orders are unity were obtained solving numerically the mass balance equations of the PFTR model (1.13) for three different ratios k_D/k_U . The courses of the $S_D(X_A)$ and $Y_D(X_A)$ curves shown in Figure 1.5 reveal the strong impact of the reaction rates. Obviously, it is very desirable to operate in the upper right (“dream”) corners of these plots where all performance criteria (conversion, selectivity and yield) are unity. Obviously, this corner is closer when k_D/k_U is large.

1.6

Distributed Dosing in Packed-Bed and Membrane Reactors

In networks of parallel-series reactions optimal local reactant concentrations are essential for a high selectivity towards a certain target product. It is well known that it is advantageous to avoid back-mixing when undesired consecutive reactions can occur (e.g., Levenspiel, 1999; Fogler, 1999). This is one of the main reasons why partial hydrogenations or oxidations are performed preferentially in tubular

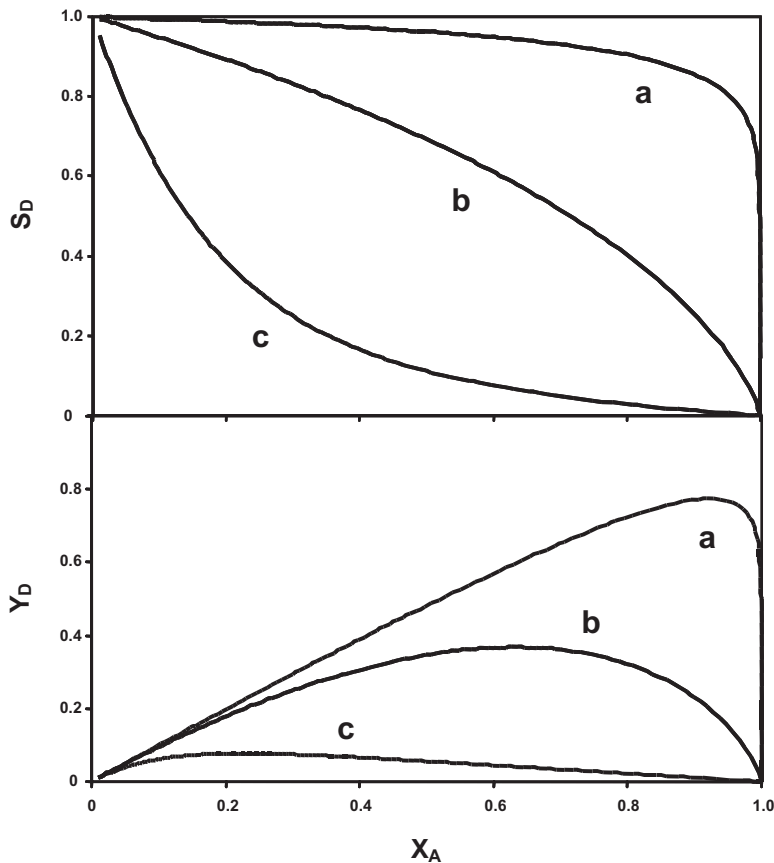


Figure 1.5 Selectivity S_D and yield Y_D as a function of conversion X_A for the two consecutive reactions $A + B \rightarrow D$ and $D + B \rightarrow U$ calculated with the PFTR model (1.11), fixing the residence time and varying the feed composition in a wide range. The

reaction rates were described with Equations 1.28 and 1.29 assuming that all reaction orders are unity. Three different ratios of the rate constants of the desired and the undesired reaction were considered: (a) $k_D/k_U = 10$, (b) $k_D/k_U = 1$, (c) $k_D/k_U = 0.1$.

reactors. All reactants enter typically such tubular reactors together at the reactor inlet (co-feed mode, Mode 1 in Figure 1.6). In order to influence the reaction rates along the reactor length, essentially the temperature remains as the parameter that could be influenced. However, the realization of a defined temperature modulation in a tubular reactor is not trivial (Edgar and Himmelblau, 1989). An alternative and attractive possibility, also capable to influence the course of complex reactions in tubular reactors, is to abandon the co-feed mode and to install more complex dosing regimes. It is relatively simple to add one or several of the reactants to tubular reactors in a locally distributed manner. This approach obviously offers a large variety of options differing mainly in the positions at which the components

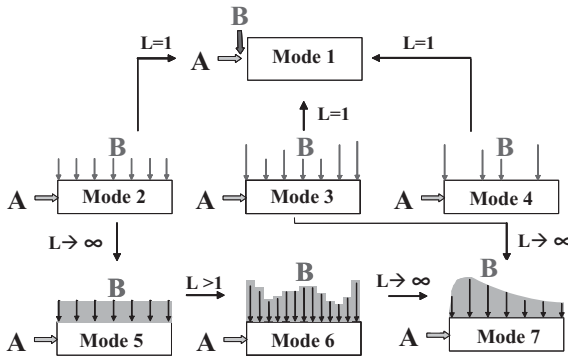


Figure 1.6 Illustration of possible dosing concepts for tubular reactors: conventional reactor (co-feed, Mode 1), possibilities of discrete dosing (Modes 2, 3, 4), possibilities of continuous dosing (Modes 5, 6, 7). L is the number of segments or stages.

are dosed. Figure 1.6 illustrates several possible scenarios differing from the conventional feeding strategy (Mode 1).

In the top row are depicted three scenarios of discrete dosing (Modes 2, 3, 4) differing in the positions and amounts of introducing a reactant B along the reactor length. If the number of discrete dosing points L is reduced to one the conventional reactor principle results. In the lower row of Figure 1.6 are illustrated schematically three concepts of dosing continuously over the reactor wall. These concepts are obviously connected with the membrane reactor Concept VI shown in Figure 1.1. Uniform dosing over one reactor segment (Mode 5), stage-wise segmented dosing (Mode 6) and the implementation of a fully continuous dosing profile (Mode 7) are possible options. The larger the number of segments L the more the concepts converge into the continuous dosing profile case (Mode 7).

1.6.1

Adjusting Local Concentrations to Enhance Selectivities

The different dosing concepts illustrated in Figure 1.6 provide different outlet compositions and, thus, performance criteria. To quantify and compare them it is instructive to introduce differential local selectivity with respect to a specific desired product D, S_D^{diff} , which depends on the local concentrations. Assuming that a valuable reactant A is converted the local selectivity S_D^{diff} can be expressed as a function of the corresponding reaction rates of all M reactions occurring in the reaction network as follows:

$$S_D^{\text{diff}} = \frac{\sum_{j=1}^M v_{D,j} \cdot r_j}{\sum_{j=1}^M (-v_{A,j}) \cdot r_j} \quad (1.30)$$

To evaluate typical trends it is again instructive to consider the simple reaction scheme of two consecutive reactions introduced above (1.26 and 1.27) and the power law rate expressions given by Equations 1.28 and 1.29. In such a case for the differential selectivity with respect to D follows:

$$S_D^{\text{diff}} = \frac{r_D - r_U}{r_D} = 1 - \frac{k_U(T) \tilde{c}_D^\delta}{k_D(T) \tilde{c}_A^\alpha \tilde{c}_B^{\beta_2 - \beta_1}} \quad (1.31)$$

Equation 1.31 clearly reveals that for this reaction scheme and the kinetics assumed an improved differential selectivity S_D^{diff} can be achieved when:

- The reactions take place at a temperature which minimizes k_U/k_D ,
- The concentration D is kept low (favoring a removal of D, for example, with a membrane reactor of the extractor type shown in Figure 1.1 as Concept V),
- The concentration of A is kept high (i.e., conversion should be restricted and back-mixing avoided; the former fact leading to concepts with a recycle of A, the latter fact favoring tubular reactors compared to stirred tanks),
- For $\beta_2 < \beta_1$ a high concentration of B is advantageous, which favors a concentrated feeding of this reactant at the reactor inlet,
- For $\beta_2 > \beta_1$ a low concentration of B is advantageous, which can be realized by a distributed feeding of this reactant.

Since these trends are specific for the reaction scheme and the rate equations considered no generalization is possible. However, a detailed inspection of the specific differential selectivities allows drawing similar conclusions for other cases.

Of special relevance for the example of partial oxidation reactions of hydrocarbons and for the chapters of this book is the following fact. Typically desired oxidation reactions leading to the intermediate products of interest possess lower reaction orders with respect to oxygen compared to the undesired total oxidation reactions leading to carbon dioxide and water (Mezaki and Inoue, 1991). Considering Equation 1.31 and the final conclusion listed above leads to the hypothesis that a low oxygen concentration achievable by implementing a spatial distribution can be beneficial for the selectivity with respect to a target component. Such a regime can be realized by the distributor type of membrane reactor shown in Figure 1.1 as Concept VI.

1.6.2

Optimization of Dosing Profiles

Knowing the structure of the reaction network of interest and the concrete concentration dependences of the reaction rates allows determining specific dosing profiles which are optimal for a certain reactor configuration. Only for a limited

number of cases characterized by a small number of rate expressions and simple reactor models can analytical results be generated (Hamel *et al.*, 2003; Thomas, Pushpavanam, and Seidel-Morgenstern, 2004).

Using a modified PFTR model the different dosing modes illustrated in Figure 1.6 were analyzed. Mode 1 required just the direct application of Equation 1.11 with the boundary condition describing the co-feed mode of components A and B. Modes 2, 3 and 4 can be simulated using Equation 1.11 in a stage-wise manner applying for each segment the boundary conditions corresponding to the specific discrete dosing approach and the series connection of the segments. To describe dosing over the reactor walls (Modes 5, 6, 7) the mass balance equation of the PFTR has to be extended by an additional transport term as follows:

$$\frac{d\tilde{c}_i}{dz} = \frac{A_R}{\tilde{V}} \sum_{j=1}^M v_{ij} r_j + \frac{P_R}{\tilde{V}} J_i \quad i = 1, N \quad (1.32)$$

In this equation P_R is the perimeter of the tube and the J_i are the molar flux densities of the transport of component i through the reactor wall. Hereby, below-specific uniform dosing profiles (constant J_i) were assumed for each reactor segment.

To illustrate the principle and potential of distributed dosing selected results of a case study are summarized. The following three reactions of a parallel-consecutive reaction scheme were considered, converting the two reactants A and B into a desired product D and an undesired product U:



The rates of these three reactions were described by the following power law kinetics:

$$r_D = k_D \tilde{c}_A^{\alpha_D} \tilde{c}_B^{\beta_D} \quad (1.36)$$

$$r_{U1} = k_{U1} \tilde{c}_A^{\alpha_{U1}} \tilde{c}_B^{\beta_{U1}} \quad (1.37)$$

$$r_{U2} = k_{U2} \tilde{c}_D^{\alpha_{U2}} \tilde{c}_B^{\beta_{U2}} \quad (1.38)$$

The reactor model given with Equation 1.32 was solved numerically for selected parameters of these rate expressions. With a sequential quadratic programming (SQP) optimization algorithm (Press *et al.*, 1992) the optimal amounts of component B that should be dosed were determined with the selected objective of maximizing the molar fraction of component D at the reactor outlet. The discrete dosing Mode 3 assuming equidistant feeding positions and the continuous dosing Mode 6 were compared assuming segments of identical length. In a series of optimizations in both cases the numbers of segments L were fixed to the following three values: 1, 3 or 10. Hereby the results of Mode 3 for $L = 1$ correspond to the

conventional co-feed fixed-bed reactor (Mode 1). The specific degrees of freedom specified were the L molar flows of component B dosed, \dot{n}_B^{dosed} , at the inlet of each segment (Mode 3) or over the segment wall (Mode 6, calculated from the optimal J_D and the wall area).

Below for the purpose of illustration, selected results are presented in Figures 1.7 and 1.8. The calculations were done assuming that the reaction orders are $\alpha_D = \alpha_{U1} = \alpha_{U2} = \beta_D = 1$ and $\beta_{U1} = \beta_{U2} = 2$. This implies that in the undesired reactions (1.37) and (1.38) the order with respect to D is higher than in the desired reaction (1.36). The rate constants k_i were assumed to be identical. A stream of 1 mol/s of pure A was introduced at the inlet of the first segment of a reactor possessing an overall volume $V_R = 0.01 \text{ m}^3$. The figures show over the reduced reactor length the dosed amounts, the total flow rates, the local molar fractions of the dosed component B and those of the other three components, including the optimized molar fraction of D, x_D ($x_i = \dot{n}_i / \dot{n}_{\text{tot}}$).

The results obtained for this specific case provide the following conclusions:

- For both modes decreasing dosing profiles are found to be optimal, that is, the largest amounts are dosed in the segments close to the reactor inlet and lower amounts are dosed into the following segments. Some B is also dosed into the last segment.
- There is for both modes an increasing amount of D found at the reactor outlet for increasing segment numbers L .
- The diluted dosing of B leads in comparison to the conventional co-feed mode (discrete dosing, $L = 1$, Mode 1) to larger molar amounts of D.
- The continuous dosing (Mode 6, e.g., applied in a membrane reactor) outperforms for the same segment numbers the discrete dosing (Mode 3) as indicated by larger x_D at the reactor outlet.
- For $L = 1$ there is a significant performance increase of Mode 6 compared to the conventional co-feed operation.
- Already for $L = 3$ the potential of Mode 6 seems to be reached. Further segmentation does not lead to significant further enhancement in x_D .

The results of more systematic theoretical studies explaining in more detail the significance of the reaction orders regarding the selection of the component that should be dosed and regarding the shapes of suitable dosing profiles are available (Lu *et al.*, 1997a, 1997b, 1997c; Hamel *et al.*, 2003; Thomas, Pushpavanam, and Seidel-Morgenstern, 2004).

Examples for the application of the above theoretical considerations in concrete case studies are given in the next chapters of this book. As per (Kuerten *et al.*, 2004), limits of the above-used simplified one-dimensional isothermal membrane reactor model are also discussed.

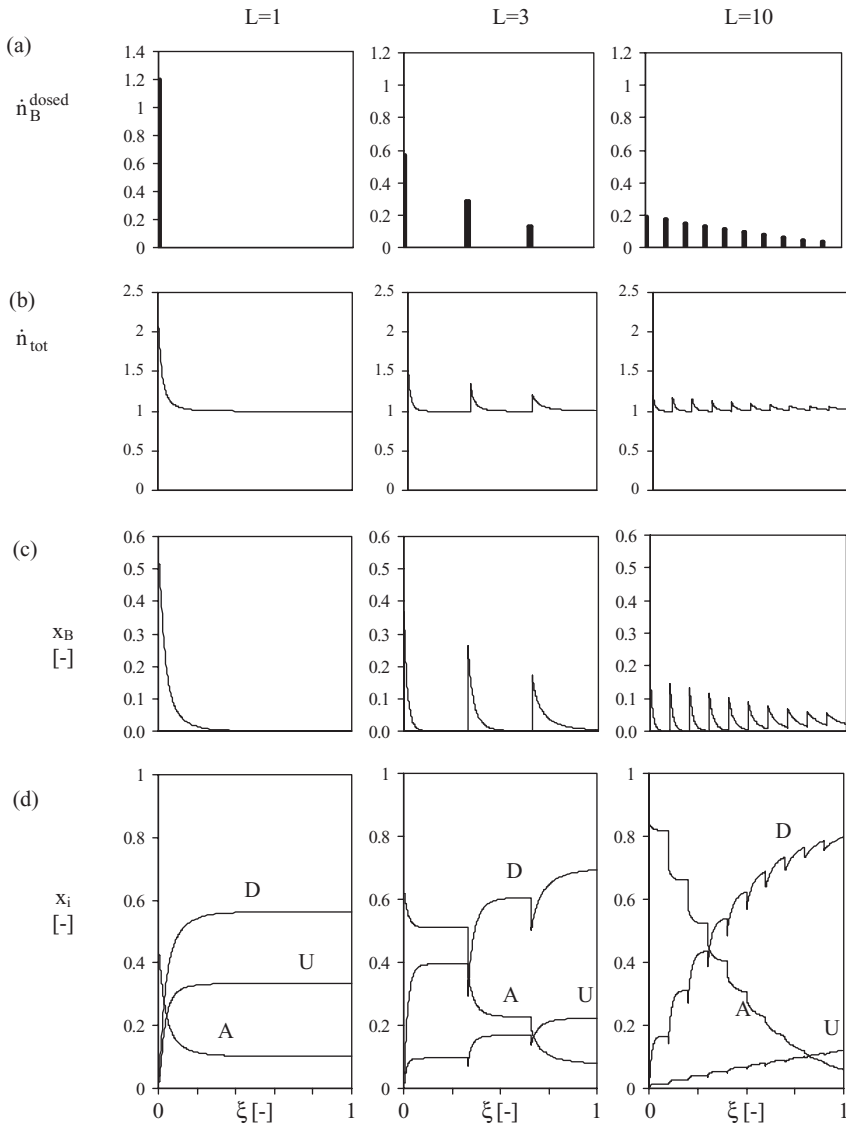


Figure 1.7 Optimized dosed amounts of B, local total molar fluxes and local molar fractions over the reduced reactor length for the discrete dosing Mode 3 and different

segment numbers. Kinetic parameters:
 $\alpha_D = \alpha_{U1} = \alpha_{U2} = \beta_D = 1$, $\beta_{U1} = \beta_{U2} = 2$,
 $k_D = k_{U2} = k_{U1} = 10^4 \text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^3)$.

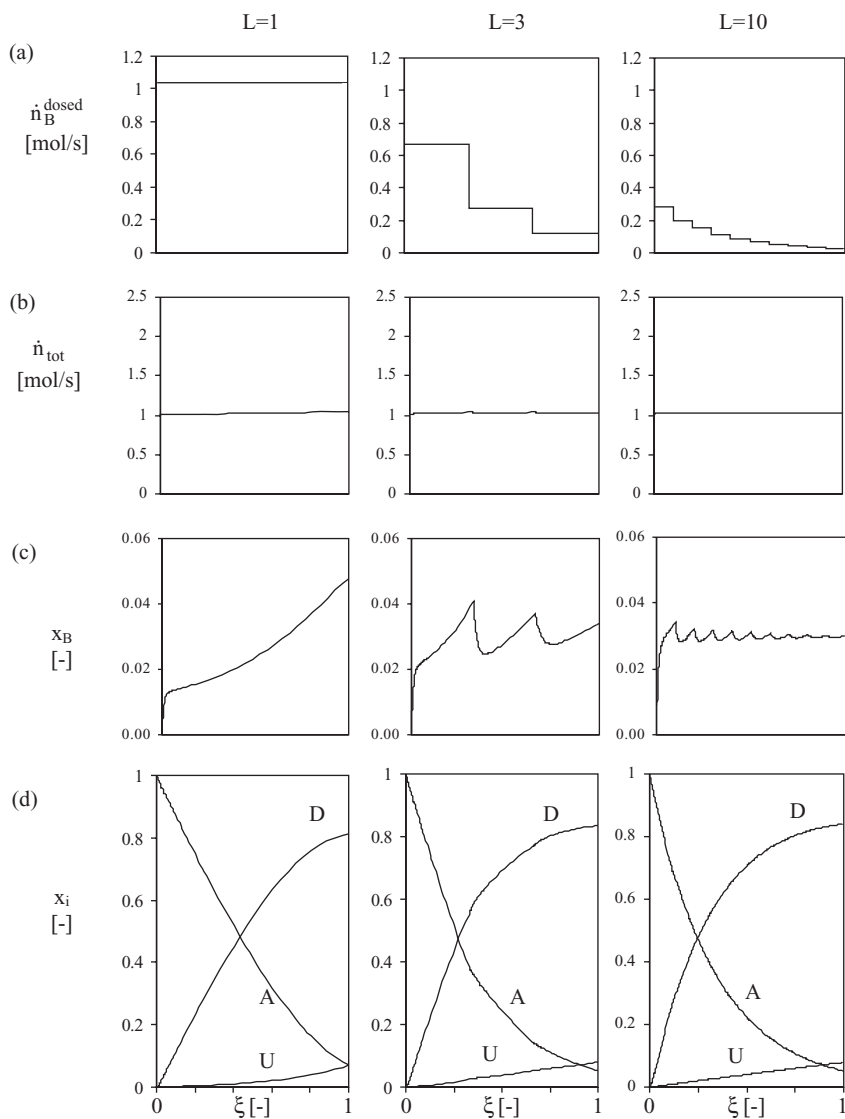


Figure 1.8 Optimized dosed amounts of B, local total molar fluxes and local molar fractions over the reduced reactor length for the continuous dosing Mode 6 and different

segment numbers. Kinetic parameters:
 $\alpha_D = \alpha_{U1} = \alpha_{U2} = \beta_D = 1$, $\beta_{U1} = \beta_{U2} = 2$,
 $k_D = k_{U2} = k_{U1} = 10^4 \text{ mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^3)$.

1.7

Kinetic Compatibility in Membrane Reactors

In order to achieve significant effects of membranes introduced into a reactor compared to conventional reactor operation, there should be certain compatibility between the fluxes that pass the membrane and the amounts consumed or produced during the chemical reactions. The specific amounts related to the simultaneous occurrence of M chemical reactions can be expressed based on Equation 1.1 as follows:

$$\left. \frac{dn_i}{dt} \right|_{\text{Reaction}} = \text{Scale} \sum_{j=1}^M v_{ij} f_{\text{Scale},j} \quad i = 1, N \quad (1.39)$$

As mentioned before different scales might be appropriate to quantify the reaction rates. Regarding the transport through membranes usually the membrane area A_M is the appropriate scaling parameter. The molar flux of a component i through a membrane can be expressed as:

$$\dot{n}_i|_{\text{Membrane}} = A_M J_i \quad i = 1, N \quad (1.40)$$

In the above J_i designates, as in Equation 1.32, the molar flux density of component i .

Provided there is information available regarding the amounts transformed by the reactions and the amounts that could be transported through the membranes (based on Equations 1.39 and 1.40, respectively), several important questions could be answered in early development stages as, for example: “how much membrane area must be provided per scale of the reaction zone?” and “is a more detailed investigation of coupling reaction and mass transfer through a specific membrane justified?”

Following this approach recently a useful estimation was given by (van de Graaf *et al.*, 1999). Regarding the productivity of reactions, achievable space time yields (STY) of currently operated catalytic reactors were considered. Concerning this quantity currently the following “window of reality” holds:

$$\text{STY} = \frac{\dot{n}_{\text{Prod}}}{V_R} \approx 1 - 10 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3\text{s}} \quad (1.41)$$

The achievable fluxes through membranes, J , were designated by (van de Graaf *et al.*, 1999) as area time yields (ATY, in mol/m²s). Figure 1.9 provides an estimation of the current state regarding the possibility of matching the two processes. For the wide range of considered membranes, the required ratios of membrane areas to reactor volumes (A_M/V_R) are between 10 and 100 m⁻¹. These values allow estimating that the diameter of applicable cylindrical tubular reactors should be in a range between 0.04 and 0.4 m. This appears to be a reasonable range for industrial applications indicating that a matching of the two processes under consideration is achievable with currently available membranes.

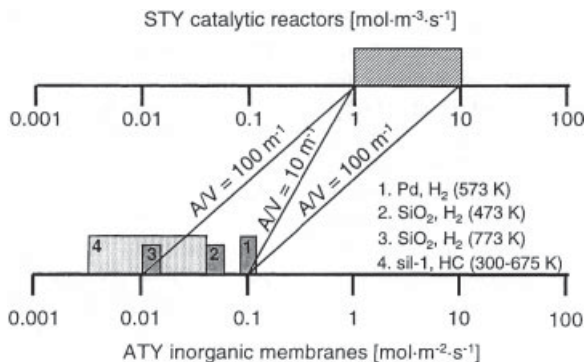


Figure 1.9 Comparison of the space time yield (STY) of catalytic reactors with the area time yield (ATY) of several inorganic membranes (reprinted from [van de Graaf *et al.*, 1999], with permission).

1.8

Current Status of Membrane Reactors of the Distributor Type

There are several profound theoretical and experimental studies at the laboratory scale available which focus on the application of various configurations of membrane reactors as a reactant distributor in order to improve selectivity–conversion performances.

In particular several industrially relevant partial oxidations were investigated. Examples include the oxidative coupling of methane (Coronas, Menedez, and Santamaria, 1994), the oxidative dehydrogenation of propane (Alonso *et al.*, 1999), butane (Tellez, Menedez, and Santamaria, 1997) and methanol (Diakov and Varma, 2003, 2004), the epoxidation of ethylene (Al-Juaied, Lafarga, and Varma, 2001) and the oxidation of butane to maleic anhydride (Mallada, Menedez, and Santamaria, 2000). Specific aspects of membrane reactors related to carrying out the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene, which are described and studied in detail in this book, were investigated by (Coronas, Menedez, and Santamaria, 1995; Tonkovich *et al.*, 1996).

There appears to be potential in using membrane reactors of the distributor type also for other types of reaction networks. Another promising field can be for example selective hydrogenations. The hydrogenation of acrolein to allyl alcohol was studied by (Hamel *et al.*, 2005).

All the studies mentioned were done exclusively at the laboratory or pilot scale. They focused on high-temperature reactions and applied different types of ceramic membranes. Currently there are no industrial applications applying a membrane reactor of the distributor type on a larger scale.

To further promote the promising concept systematic studies are required quantifying both the reaction and transport processes and describing in more detail the processes occurring in such membrane reactors. Hereby, various options applicable with respect to the types of membranes and the reactor principles should be

considered and compared. This book contains various contributions to the mentioned problems.

The following chapter summarizes theoretical concepts required to model membrane reactors.

Notation used in this Chapter

A_{Cat}	m^2	catalyst surface area
A_{M}	m^2	membrane surface area
A_{R}	m^2	cross section area of a tubular reactor
Y_i	%	yield with respect to component i
J_i	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	molar flux density of component i
k_j	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$	reaction rate constant
L		number of reactor segments
L_{R}	m	length of a tubular reactor or reactor segment
M	–	number of reactions
M_{Cat}	kg	catalyst mass
\dot{n}	mol/s	molar flux
P_{R}	m	perimeter of a tubular reactor
r	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$	rate of reaction
S_i	%	integral selectivity with respect to component i
S_i^{diff}	%	differential selectivity with respect to component i
T	K	temperature
V_{R}	m^3	reactor volume
\dot{V}	mol/s	volumetric flowrate
X_i	%	conversion of reactant i
x_i	–	molar fraction of component i
z	m	axial coordinate of tube

Greek Symbols

α	–	reaction order
β	–	reaction order
δ	–	reaction order
λ	–	stoichiometric feed ratio
ν	–	stoichiometric coefficient
ξ	–	non-dimensional axial reactor length, $\xi = z/L_{\text{R}}$
τ	s	residence time

Superscripts and Subscripts

i	component
j	reaction

tot	total
0	initial or inlet state

Abbreviations

CMR	Catalytic membrane reactor
PBR	Packed bed reactor
PBMR	Packed bed membrane reactor

References

- Alonso, M.J., Julbe, A., Farrusseng, D., Menendez, M., and Santamaria, J. (1999) Oxidative dehydrogenation of propane on V/Al₂O₃ catalytic membranes. Effect of the type of membrane and reactant feed configuration. *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 1265–1272.
- Al-Juaied, M.A., Lafarga, D., and Varma, A. (2001) Ethylene epoxidation in a catalytic packed-bed membrane reactor: experiments and model. *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 395–402.
- Bhaduri, S., and Mukesh, D. (2000) *Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- Bhave, R.R. (ed.) (1991) *Inorganic Membranes: Synthesis, Characteristics and Applications*, Reinhold, New York.
- Bird, B.B., Stewart, W.E., and Lightfoot, E.N. (2002) *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Bouwmeester, H.J.M. (2003) Dense ceramic membranes for methane conversion. *Catal. Today*, **82**, 141.
- Burggraaf, A.J., and Cot, L. (eds) (1996) *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, Elsevier.
- Cheyran, M., and Mehaaia, A. (1986) Membrane, and bioreactors, in *Membrane Separation in Biotechnology* (ed. W.C. McGregor), Marcel Dekker, New York, p. 255.
- Coronas, J., Menendez, M., and Santamaria, J. (1994) Methane oxidative coupling using porous ceramic membrane reactors—II. Reaction studies. *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 2015–2025.
- Coronas, J., Menendez, M., and Santamaria, J. (1995) Use of a ceramic membrane reactor for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene and higher hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 4229–4234.
- Diakov, V., and Varma, A. (2003) Methanol oxidative dehydrogenation in a packed-bed membrane reactor: yield optimization experiments and model. *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 801–807.
- Diakov, V., and Varma, A. (2004) Optimal feed distribution in a packed-bed membrane reactor: the case of methanol oxidative dehydrogenation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 309–314.
- Dittmeyer, R., and Caro, J. (2008) Catalytic membrane reactors, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (eds G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, and J. Weitkamp), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, pp. 2198–2248.
- Dittmeyer, R., and Reif, M. (2003) Porous, catalytically active ceramic membranes for gas–liquid reactions: a comparison between catalytic diffuser and forced through flow concept. *Catal. Today*, **82**, 3–14.
- Dittmeyer, R., Höllein, V., and Daub, K. (2001) Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **173**, 135–184.
- Dixon, A.G. (2003) Recent research in catalytic inorganic membrane reactors. *Int. J. Chem. React. Eng.*, **1**, R6.
- Edgar, T.F., and Himmelblau, D.M. (1989) *Optimization of Chemical Processes*, Mc Graw-Hill.
- Eigenberger, G. (1997) Catalytic fixed-bed reactors, in *Handbook of Heterogeneous*

- Catalysis*, vol. 3 (eds G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitkamp), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, pp. 1424–1487.
- Eigenberger, G., Kolios, G., and Nieken, U. (2007) Thermal pattern formation and process intensification in chemical reaction engineering. *Chem. Eng. Sci.*, **62**, 4825–4841.
- Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F., Weitkamp, J. (eds) (2008) *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 8, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- Fogler, H.S. (1999) *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 3rd edn, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey.
- Froment, G., and Bischoff, K.B. (1979) *Chemical Reactor Analysis and Design*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Gobina, E., Hou, K., and Hughes, R. (1995) Ethane dehydrogenation in a catalytic reactor coupled with a retive sweep gas. *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 2311–2319.
- Gryaznov, V.M., Smirnov, V.S., and Mischenko, A.P. (1974) Catalytic reactor for coupled chemical reactions, GB patent 1342869.
- Haber, J. (1997) Oxidation of hydrocarbons, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 5 (eds G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitkamp), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, pp. 2253–2274.
- Hamel, C., Thomas, S., Schädlich, K., and Seidel-Morgenstern, A. (2003) Theoretical analysis of reactant dosing concepts to perform parallel-series reactions. *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 4483–4492.
- Hamel, C., Bron, M., Claus, P., and Seidel-Morgenstern, A. (2005) Experimental and model based study of the hydrogenation of acrolein to allyl alcohol. *Int. J. Chem. React. Eng.*, **3**, A10.
- Hodnett, B.K. (2000) *Heterogeneous Catalytic Oxidation: Fundamental and Technological Aspects of the Selective and Total Oxidation of Organic Compounds*, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd.
- Itoh, N., Shindo, Y., Haraya, K., and Hakuta, T. (1988) A membrane reactor using microporous glass for shifting equilibrium of cyclohexane dehydrogenation. *J. Chem. Eng. Japan*, **21**, 399–404.
- Julbe, A., Farrusseng, D., and Guizard, C. (2001) Porous ceramic membranes for catalytic reactors—overview and new ideas. *J. Membr. Sci.*, **181**, 3–20.
- Kikuchi, E. (1997) Hydrogen-permselective membrane reactors. *CATTECH*, **1**, 67.
- Kölsch, P., Smekal, Q., Noack, M., Schäfer, R., and Caro, J. (2002) Partial oxidation of propane to acrolein in a membrane reactor—experimental data and computer simulation. *Chem. Comm.*, **3**, 465–470.
- Kragl, U., and Dreisbach, C. (2002) Membrane reactors in homogeneous catalysis, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 2nd edn (eds B. Cornils and W.A. Herrmann), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, p. 941.
- Krishna, R. (2002) Reactive separations: more ways to skin a cat. *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 1491–1504.
- Kuerten, U., van Sint Annaland, M., and Kuipers, J.A.M. (2004) Oxygen distribution in packed bed membrane reactors for partial oxidation systems and its effect on product selectivity. *Int. J. Chem. React. Eng.*, **2**, A24.
- Levenspiel, O. (1999) *Chemical Reaction Engineering*, 3rd edn, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Li, N.N. (2008) *Advanced Membrane Technology and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Lu, Y.L., Dixon, A.G., Moder, W.R., and Ma, Y.H. (1997a) Analysis and optimization of cross-flow reactors with staged feed policies—isothermal operation with parallel-series, irreversible reaction systems. *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 1349–1363.
- Lu, Y.L., Dixon, A.G., Moder, W.R., and Ma, Y.H. (1997b) Analysis and optimization of cross-flow reactors with distributed reactant feed and product removal. *Catal. Today*, **35**, 443–450.
- Lu, Y.L., Dixon, A.G., Moder, W.R., and Ma, Y.H. (1997c) Analysis and optimization of cross-flow reactors for oxidative coupling of methane. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 559–567.
- Mallada, R., Menendez, M., and Santamaria, J. (2000) Use of membrane reactors for the oxidation of butane to maleic anhydride under high butane concentrations. *Catal. Today*, **56**, 191–197.

- Mason, E.A., and Malinauskas, A.P. (1983) *Gas Transport in Porous Media: The Dusty Gas Model*, Elsevier, Amsterdam.
- Matros, Y.S., and Busimovic, G.A. (1996) Catalytic processes under unsteady state conditions, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **38**, 1–68.
- Mezaki, R., and Inoue, H. (1991) *Rate Equations of Solid-Catalyzed Reactions*, University of Tokyo Press.
- Miachon, S., Perz, V., Crehan, G., Torp, E., Raeder, H., Bredesen, R., and Dalmon, J.-A. (2003) Comparison of a contactor catalytic membrane reactor with a conventional reactor: example of wet air oxidation. *Catal. Today*, **82**, 75–81.
- Missen, R.W., Mims, C.A., and Saville, B.A. (1999) *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Moulijn, J.A., Makkee, M., and van Diepen, A.E. (2001) *Chemical Process Technology*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
- Ohlrogge, K., and Ebert, K. (2006) *Membranen: Grundlagen, Verfahren Und Industrielle Anwendungen*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim. ISBN: 3-527-30979-9.
- Peinemann, K.-V., and Pereira Nunes, S. (2007) *Membrane Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Pfefferie, W.C. (1966) U.S. Patent App. 3290406.
- Press, W., Flannery, B., Teukolsky, S., and Vetterling, W.T. (1992) *Numerical Recipes*, Cambridge University Press.
- Proceedings of the International Congresses on Catalysis in Membrane Reactors. a) Villeurbanne (1994), b) Moscow (1996), c) Copenhagen (1998), d) Zaragoza (Catalysis Today, 2000, 56), e) Dalian (Catalysis Today, 2003, 82), f) Lahnstein (Catalysis Today, 2005, 104), g) Cetraro (11–14 September, 2005), h) Kolkata (18–21 December, 2007), i) Lyon (28 June–2 July, 2009).
- Sahimi, F. (1995) *Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock: from Classical Methods to Modern Approaches*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- Sanchez Marcano, J.G., and Tsotsis, T.T. (2002) *Catalytic Membranes and Membrane Reactor*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- Saracco, G., Neomagus, H.W.J.P., Versteeg, G.F., and van Swaaij, W.P.M. (1999) High-temperature membrane reactors: potential and problems. *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 1997–2017.
- Schäfer, R., Noack, M., Kölsch, P., Stöhr, M., and Caro, J. (2003) Comparison of different catalysts in the membrane-supported dehydrogenation of propane. *Catal. Today*, **82**, 15–23.
- Schmidt, L. (1997) *The Engineering of Chemical Reactions*, Oxford University Press, Oxford.
- Schramm, O., and Seidel-Morgenstern, A. (1999) Comparing porous and dense membranes for the application in membrane reactors. *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 1447–1453.
- Sheintuch, M., and Nekhamkina, O. (2005) The asymptotes of loop reactors. *AIChE J.*, **52**, 224–234.
- Silveston, P.L. (1998) *Composition Modulation of Catalytic Reactors*, Gordon and Breach, Amsterdam.
- Sundmacher, K., and Kienle, A. (eds) (2003) *Reactive Distillation*, Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Sundmacher, K., Kienle, A., and Seidel-Morgenstern, A. (eds) (2005) *Integrated Chemical Processes*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- Seidel-Morgenstern, A. (2005) Analysis and experimental investigation of catalytic membrane reactors, in *Integrated Chemical Processes* (eds K. Sundmacher, A. Kienle, and A. Seidel-Morgenstern), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, pp. 359–390.
- Tellez, C., Menendez, M., and Santamaria, J. (1997) Oxidative dehydrogenation of butane using membrane reactors. *AIChE J.*, **43**, 777–784.
- Thomas, S., Schäfer, R., Caro, J., and Seidel-Morgenstern, A. (2001) Investigation of mass transfer through inorganic membranes with several layers. *Catal. Today*, **67**, 205–216.
- Thomas, S., Pushpavanam, S., and Seidel-Morgenstern, A. (2004) Performance improvements of parallel-series reactions in tubular reactors using reactant dosing concepts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 969–979.
- Tonkovich, A.L.Y., Zilka, J.L., Jimenez, D.M., Roberts, G.L., and Cox, J.L. (1996) Experimental investigations of inorganic membrane reactors: a distributed feed

- approach for partial oxidation reactions. *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 789–806.
- van de Graaf, J.M., Zwiep, M., Kapteijn, F., and Moulijn, J.A. (1999) Application of a silicalite-1 membrane reactor in metathesis reactions. *Appl. Catal. A: Gen.*, **178**, 225–241.
- Verweij, H. (2003) Ceramic membranes: morphology and transport. *J. Mater. Sci.*, **38**, 4677–4695.
- Vospernik, M., Pintar, A., Bercic, G., and Levec, J. (2003) Experimental verification of ceramic membrane potentials for supporting three-phase catalytic reactions. *J. Membr. Sci.*, **223**, 157–169.
- Wesselingh, J.A., and Krishna, R. (2000) *Mass Transfer in Multicomponent Mixtures*, Delft University Press.
- Zaspalis, V.T., and Burggraaf, A.J. (1991) *Inorganic Membranes: Synthesis, Characteristics and Applications* (ed. R.R. Bhave), Reinhold, New York.
- Ziaka, Z.D., Minet, R.G., and Tsotsis, T.T. (1993) A high temperature catalytic membrane reactor for propane dehydrogenation. *J. Membr. Sci.*, **77**, 221–232.

9

Comparison of Different Membrane Reactors

Frank Klose, Christof Hamel, and Andreas Seidel-Morgenstern

9.1

General Aspects Regarding Membrane Reactors of the Distributor Type

Membrane reactors of the distributor type clearly possess the potential to enhance selectivities and yields in reaction networks. The main reason is based on the fact that a spatially distributed feeding of the reactants can be beneficial. Hereby the specific reaction rates of the desired and undesired reactions determine the success of the concept. They specify which of the reactants should be introduced in a more concentrated form at the reactor inlets and which reactants should be dosed.

The effect of the membrane acting as a distributor is essentially threefold:

- Distributed dosing allows the altering and adjusting of local concentrations.
- The separated introduction of the reactants causes changes in the local gas velocity profiles and, thus, in the residence times.
- Distributed dosing possesses the potential to smooth the temperature profiles and to decrease local heat accumulation and “hot spots”.

All three effects generate differences in overall reactant conversion and product distribution compared to conventional co-feed reactor operation.

An important side effect of the differences in the local concentration profiles is the fact that in membrane reactors the catalysts applied might be in other states. Thus, an optimized operation of membrane reactors requires the development and application of specific catalysts.

Reactant transfer through the membrane can be realized by convection or diffusion in the case of non-selective porous membranes or by ion conduction or solution mechanisms in the case of dense membranes. The membranes can be catalytically inert or they can be themselves catalytically active. Hereby, the provision of sufficient catalytic functionalities inside the membranes or on the membrane surfaces is not trivial and the application of particulate catalysts, as widely studied in this book, appears to be the alternative which is more easily realized.

9.2

Oxidative Dehydrogenation of Ethane in Different Types of Membrane Reactors

Ethylene and propylene are the most important building blocks in organic chemistry. Currently they are industrially produced by steam cracking. Ethylene yields in naphta cracking are in the range of 30%. The cracking of ethane leads to yields above 80% and sets currently the standard (e.g., Weissermel and Arpe, 2003).

Regarding the yield of the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene there are currently no technologies available which allow competition with the steam cracking of ethane. Focusing essentially on conceptional studies in this book this reaction was investigated as a well manageable model reaction in order to evaluate the potential of membrane reactor concepts. Hereby, initially also the option to remove selectively the formed product ethylene in a membrane reactor of the extractor type was considered (Chapter 1). Since currently no membranes are available which are suitable for the effective selective withdrawal of olefins, this option was not further followed.

Oxygen is involved in all main reactions occurring in the network of ethane oxidation. The non-desired deep oxidation reactions are more sensitive to oxygen than the desired olefin formation. This relation in the order of reactions is a general phenomenon in the catalytic oxidation of hydrocarbons over non-noble transition metals and makes axially distributed oxidant dosing meaningful. Thus, it is advantageous to use membranes as an oxidant distributor. Axial oxygen concentration profiles are lowered and axial hydrocarbon profiles are elevated in membrane reactors in comparison to the joint insertion of reactants in conventional packed-bed reactors.

An important aspect regarding membrane reactors is the fact that especially in the inlet sections of the catalyst bed a relative excess of hydrocarbon is present. Thus, it is important to take into account that lowering the oxygen concentration reduces the amount of active vanadium(V) sites on the catalyst and, consequently, the ethane conversion.

Contact time prolongation, which is especially pronounced in the packed-bed membrane reactor (PBMR), enhances ethane conversion but lowers ethylene selectivity. Hereby side reactions are typically negative (e.g., olefin pyrolysis yielding soot), but there can be also positive effects (e.g., due to ethane dehydrogenation).

Flattening the temperature profiles is an important additional benefit of membrane-assisted oxidant dosing. Despite contact time prolongation, the temperature profiles in a pilot-scale packed-bed membrane reactor were significantly less pronounced than in a reference packed-bed reactor operated with identical overall feed amounts. The reduced hot spots decreased ethane conversion but were found to be beneficial for ethylene selectivity.

It was found that all membrane reactor types investigated experimentally demonstrated the beneficial effects mentioned above. However, specific aspects and differences were also observed.

9.2.1

Packed-Bed Membrane Reactor

In order to avoid oxygen limitation in the center of the tubular reactor due to the formation of radial concentration profiles, the PBMR exploiting ceramic membranes in a dead-end configuration was found to operate most efficiently at oxygen to hydrocarbon ratios of unity or slightly above (Chapter 5). To avoid the effect of back-diffusion of products causing a decrease in the reactor performance, high shell to tube side feed ratios should be applied to generate high transmembrane pressure drops. Back-diffusion was observed at low transmembrane pressures differences when sintered metal membranes with larger pores were applied. Furthermore, for the model reaction investigated the PBMR should realize relatively moderate contact times. In comparison to the well established packed-bed reactor (PBR) operation, ethane conversion, ethylene selectivity and ethylene yield were found to be improved in a one-stage membrane reactor and in particular in a three-stage membrane reactor cascade using an increasing oxygen dosing profile (Table 9.1). Furthermore, hot spot formation in the catalyst bed was found to be lower in the PBMR than in the PBR, depending on the operating conditions. The problem of hot spots could be even more overcome by fluidization of the catalyst bed, as applied in the fluidized-bed membrane reactor (FLBMR).

Table 9.1 Performance of different investigated membrane reactor configurations for the ODH of ethane. $T = 600^\circ\text{C}$, $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_6 = 1$.

	Conversion C_2H_6	Selectivity C_2H_4	Yield C_2H_4	Weight of catalyst/ total flow rate
Configuration	(%)	(%)	(%)	($\text{kg s}/\text{m}^3$)
PBR (conventional)	55	46	25.6	400
PBMR	50	52	26.2	400
PBMR (three stages; increasing profile)	60	53	31.6	400
FLBMR	43	62	26.7	1750
EMR	46	41	18.9	780

9.2.2

Fluidized-Bed Membrane Reactor

The FLBMR appears to be a promising concept for highly exothermic selective oxidation reactions. Hot spots could be efficiently suppressed by means of the excellent heat exchange properties in a fluidized bed. The exploited thermal homogenization by fluidization led to the highest selectivities with respect to

ethylene observed in all membrane reactors studied (62% vs 52% or 53% for the PBMR, see Chapter 6 and Table 9.1). The ethylene yields for the FLBMR and the PBMR were comparable. However, it should be pointed out that higher W/F ratios are necessary in the FLBMR to realize these yields. Similar to the PBMR, oxygen to hydrocarbon ratios above unity are beneficial for increasing the ethane conversion. A drawback in comparison to the PBMR is the higher space consumption of the FLBMR and the demand for additional optimization of the catalyst particles with respect to fluidization and resistance against higher mechanical stresses. Like in the PBMR, the utilization of sintered metal membranes is possible in the FLBMR. Care must be also taken in order to provide sufficient transmembrane pressure drops to avoid the back-diffusion of ethane and ethylene.

9.2.3

Electrochemical Packed-Bed Membrane Reactor

Selective oxygen transport through membranes by oxide anion conduction is realized in the electrochemical membrane reactor (EMR, Chapter 7). This selective transport avoids in the EMR any dilution of the reactants by inert gases such as nitrogen, in contrast to the reactors which apply non-selective membranes (PBMR, FLBMR). In the case study carried out, the subsequent oxygen transfer from the membrane to the catalyst occurred via the gas-phase. In the experiments a direct catalyst re-oxidation by accepting oxide anions from the membrane was found to be unlikely. The EMR reached approximately the 20% level with respect to ethylene yield (Table 9.1), which demonstrates the general feasibility of this concept. Oxygen permeation was identified to be still limiting, even though oxygen transfer through the membrane was enforced by electrochemical pumping. The rather low oxygen permeability and the high costs of the membranes can be considered currently as a barrier for a successful scale-up of this type of EMR concept. However, if these limitations can be overcome, the EMR concept offers attractive advantages.

9.3

General Conclusions

Membrane reactors of the distributor type possess an attractive potential to enhance selectivities and yields. The potential is highest when there are pronounced differences in the order of reaction between the desired and undesired reactions.

Results obtained for the oxidative dehydrogenation of ethane confirmed the general potential of the reactor concept. However, the achieved benefits using vanadium oxide catalysts were not sufficient to pass the threshold for industrial exploitation. For reaction systems in which the local concentrations more strongly influence the ratio between the desired and undesired reactions, more pronounced improvements can be expected, rendering membrane reactors of the distributor type attractive for commercialization.

The availability of suitable membranes is another important requirement for successful reactor operation. Hereby a kinetic compatibility between the rates of the reaction and transport processes is essential. This requires a careful selection of the catalysts and membranes. Hereby dead-end configurations could be used efficiently to reduce the need for selective membranes. A general requirement for applications is to avoid the back-transport of products to the feed side.

From the results obtained for the oxidative dehydrogenation of ethane, reactors using particulate catalysts and inert membranes could be recommended. This principle can be realized in packed-bed, fluidized-bed and electrochemical packed-bed membrane reactors. For highly exothermic reactions in particular the fluidized-bed membrane reactor is attractive.

A wider use of catalytic membrane reactors requires several challenging problems in the fields of catalysis, material science and reaction engineering to be tackled. Important problems that must be solved prior to possible application are also related to reactor safety. The reactor principle allows gases to come into contact via a membrane, while, without the membrane, this would create explosive mixtures. Thus, the possibility of membrane breakage must be considered in the design concepts.

With the joint efforts of experts in catalysis, material science and reaction engineering it should be possible to solve the remaining problems, to identify promising reaction systems and to develop successful applications of membrane reactors of the distributor type.

Reference

- Weissermel, K., and Arpe, H.-J. (2003) *Industrial Organic Chemistry*, 4th edn, Wiley-VCH Verlag GmbH.

Model-Based Optimal Design of Experiments for Determining Reaction Network Structures

M. D. Hoang^{a*}, G. Wozny^a, Y. Brunsch^b, A. Behr^b, J. Markert^c, C. Hamel^c, A. Seidel-Morgenstern^c, H. Arellano-Garcia^a

^a *Chair of Process Dynamics and Operation, TU Berlin, Str. des 17. Juni 135, 10623 Berlin, Germany*

^b *Technische Chemie A, TU Dortmund, Emil-Figgestr. 66, 44227 Dortmund, Germany*

^c *Chemische Verfahrenstechnik, OvGU Magdeburg, 4120, 39016 Magdeburg, Germany*

Abstract

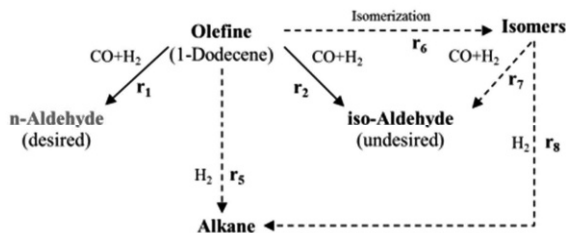
A new approach for optimal experimental design has been developed to support the work of chemists and process engineers in determining reaction kinetics of complex reaction networks. The methodology is applied on sub-networks of the hydroformylation process of 1-dodecene with a Biphephos-modified rhodium catalyst in a DMF-decane thermomorphic solvent system (TMS). The isomerization and hydrogenation sub-networks are systematically analyzed with respect to parameter estimability. They are determined in a sequential approach using model-based optimal experimental design via perturbations with respect to temperature and synthesis gas pressure, and subsequently used to build up the reaction network. The focus of this contribution is the parameter estimation procedure at the very early investigation stage where model uncertainties are high. Sensitivities of sensitive parameters are increased while others are suppressed, which are carried over from the estimated sub-networks or structurally more difficult to determine. This subsequently leads to more reliable parameter estimations.

Keywords: optimal experiment design, model discrimination, parameter estimation, hydroformylation, 1-dodecene

1. Problem Statement

The German Collaborative Research Centre/Transregio 63 is engaged in the development of efficient production processes based on integrated chemical processes in liquid multiphase systems (InPROMPT). Currently, the hydroformylation process of 1-dodecene with a Biphephos-modified rhodium catalyst in a DMF-decane TMS-system is investigated. The proposed complete hydroformylation reaction network is quite complex. It is well known, that side reactions can occur in the hydroformylation reaction like isomerization and hydrogenation of 1-dodecene and its isomers. These side reactions have a negative influence on the product distribution. However, side or subsequent reactions leading to alcols, alcohol and acids have not been observed in all our experiments leading to a reaction network as proposed in Fig. 1:

* Corresponding author Tel.: +49-30-314-26901; Fax: +49-30-314-26915; E-mail: duc.hoangminh@mailbox.tu-berlin.de



1: investigated hydroformylation reaction network

The hydroformylation network involves a large number of parameters so that it could not be estimated in an *all-in-one* approach. Therefore, an investigation series of sub-networks is suggested in order to achieve an accurate estimation of the kinetic parameters. The crucial idea is to avoid simply putting the estimated sub-networks together but to regard their estimated parameter sub-sets as uncertainties. Moreover, regarding the parameter estimation of complex reaction networks, it is usually necessary to fix some parameters in order to estimate the free parameters properly. However, most of the experimental design approaches aim at maximizing sensitivities of all parameters. It is rather recommendable to hold the sensitivities of those parameters, which are going to be held constant, as low as possible.

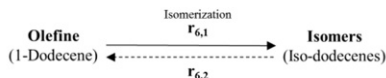
In both cases, the goal is to ensure an acceptable performance of the parameters to be estimated for all possible values of uncertain parameter subsets. A new robust experimental design method is proposed to implement this idea (see 2.2.2).

<u>Notation</u>			
c_i	concentration of component i	$c^{L,I}$	g-l-interphase concentration
k_{eff}	effective mass transport coefficient	p	partial pressure
H	Henry coefficient	H_{ads}	adsorption enthalpic
r	reaction rate	k_r	reaction rate coefficient
k_{ref}	normalized frequency factor	k_{eff}	effective mass transfer coefficient
c_{cat}	catalyst concentration	z	state variable (concentrations,...)
s	sensitivity ($\partial z/\partial \theta$)	s^*	sensitivity to be suppressed
u	control variable	h	element length (OC on FEM)
N_e	number of elements(OCFEM)	N_n	number of states
N_θ	number of parameters	N_{sp}	number of sampling points
K	order of OC on FEM	Q	weighting matrix
q_r	diag. element of Q w.r.t. the r-th state	E_a	activation energy
Greek letters			
θ_i	i-th parameter	ψ	polynomial base of degree K

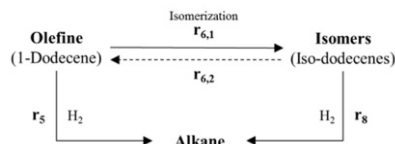
2. Methodology

2.1. Model building

By dividing the main network into sub-networks, one can determine the parameters step by step. The isomerization and hydrogenation sub-networks are shown in figure 2a and 2b.



2a: Isomerization sub-network



2b: Hydrogenation sub-network

The mass transfer of hydrogen through the gas-liquid interface is modeled as:

$$\dot{N}_{H_2} = k_{eff,H_2}(c_{H_2}^{L,I} - c_{H_2}^L)$$

Using the Henry's Law with the Van't Hoff temperature dependency, the interfacial concentration on the liquid side can be described as follows

$$c_{H_2}^{L,I} = \frac{p_{H_2}}{H_{H_2}(T)}, \quad H_{H_2}(T) = H_{0,H_2} \exp\left(\frac{H_{ads}}{RT}\right)$$

The reaction rate for the isomerization and hydrogenation reaction are as follows

$$r_{6_1/6_2} = c_{Cat} k_{r,6_1/6_2} c_{Doce}^L, \quad r_{5/8} = c_{Cat} k_{r,5/8} c_{H_2}^L c_{Doce}^L$$

The temperature dependency of the reaction rate coefficients are described as proposed by Buzzi-Ferraris et al. [2009]:

$$k_{r,i} = k_{ref,i} \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right)$$

2.2. Estimability analysis

If it is not possible to estimate all parameters in an *all-in-one* approach, then one would like to know, which one has to be held constant in the first estimation loops. In this step, the parameter estimability analysis proposed by Franceschini and Machietto [2008] is applied. If the rank of the estimability matrix P_E is equal to the number of parameters N_θ , then all model parameters are estimable. If not, the analysis of the P_E -matrix will give us the information of which parameter sensitivity must be taken out of the analysis. This is equivalent to identify those parameters, which must be held constant in the subsequent parameter estimation. The idea is to push the sensitivities of those parameters to zero. This aims for ensuring an acceptable performance of the "estimable" parameters for all possible values of the discarded parameters.

2.3. Optimal Experimental Design

The main idea of maximizing the divergence of competing model candidates for model discrimination or maximizing the information content of designed experiments for precise parameter estimation are the main methods of the model based experimental design community. In this work, a simultaneous approach for optimal experimental design is proposed based on the simultaneous optimization approach of Biegler et al. [1991]. Moreover, a new A_R -criterion for robust parameter estimation is discussed.

2.3.1. Problem Formulation

The defined problem (Espie and Macchietto, [1989]) can generally be written as an optimal control problem consisting of the objective function:

$$\varphi(z(t), s(t), u(t), \theta) = \sum_{l=1}^{N_{sp}} \Phi_l(z(t_l), s(t_l), u(t_l), \theta)$$

which is to be maximized, subject to a process model:

$$0 = f(z(t), s(t), u(t), \theta), \quad 0 = g(z_{t_0}, s_{t_0}, u_{t_0}, \theta)$$

where $0 = g(\dots)$ is the general formulation of the initial state conditions. Furthermore the system has to follow the constraints of states and controls:

$$z_L \leq z \leq z_U, \quad u_L \leq u \leq u_U$$

2.3.2. Robust Experimental Design Criterion

Applying the simultaneous approach with orthogonal collocation on finite elements on the A_R -criterion, one obtains:

$$\max_{u_{ik}, z_{ik}, s_{ik}} \varphi(u_{ik}, z_{ik}, s_{ik}) = \sum_{m=1}^{N_{sp}} \left(\frac{\sum_{r=1}^{N_n} \sum_{s=1}^{N_\theta} q_r \cdot (s_{ik}^{rs})^2}{\exp\left(\sum_{r=1}^{N_n^*} \sum_{s=1}^{N_\theta^*} q_r \cdot (s_{ik}^{*,rs})^2\right)} \right)_m$$

Where x_{ik} are the fully discretized state variables, $x := [z, s]$. The equality and inequality constraints of the process model are:

$$0 = \sum_{k=0}^K x_{ik} \psi_k(\tau_j) - h_i f(x_{ij}, u_{ij}, \theta), \quad i = 1, \dots, N_e; j = 1, \dots, K$$

$$x_{10} = x_{t_0}, \quad x_{l0} = x_{l-1K}, \quad l = 2, \dots, N_e$$

$$x_L \leq x_{ij} \leq x_U, \quad u_L \leq u_{ij} \leq u_U$$

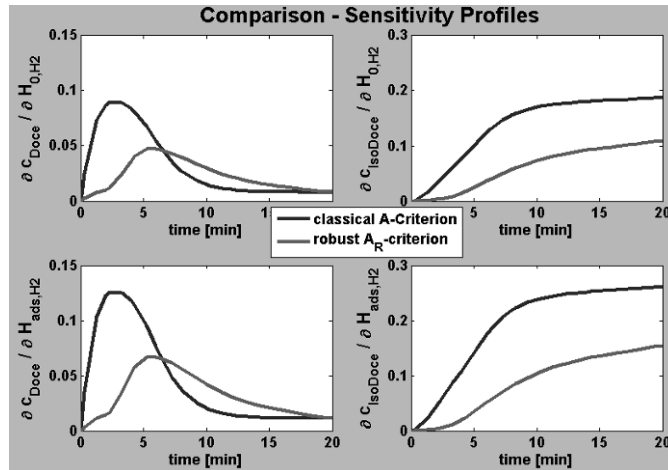
In order to maximize the objective function φ , the sensitivities of the discarded parameters $s_{ik}^{*,rs}$ are suppressed.

3. Results

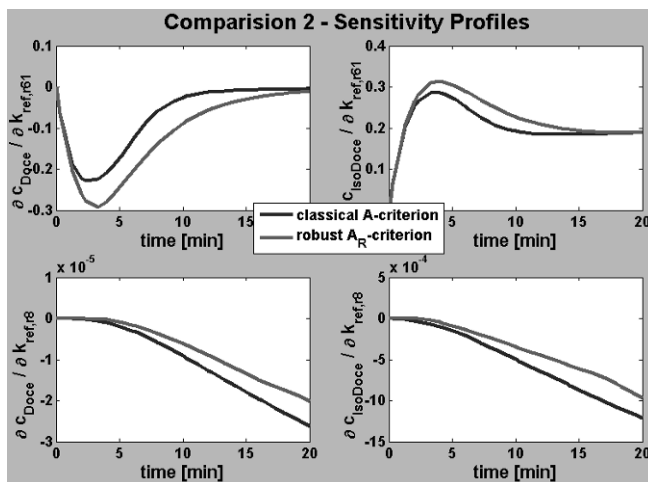
The methodology is described by an experimental design example for robust parameter estimation of the hydrogenation sub-network.

It is very common to identify the solubility of the gas educts separately without the reactions. Those thermodynamic parameters are fixed afterwards for the determination of the reaction kinetics parameters. Nevertheless they still represent uncertainties because of their high sensitivities towards the reaction rates and so make the kinetic parameter estimation unreliable. Now, one would like to have an experimental design which suppresses the sensitivities of the solubility parameters making the kinetic measurements more robust towards mass transfer effects.

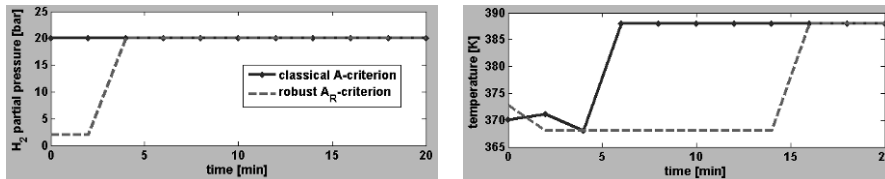
As shown in figure 3a the sensitivity of solubility parameters could be reduced upto 50%. On the other hand the designed experiment still yields high sensitivities for the wanted kinetic parameters (fig. 3b). The difference with respect to control trajectories between classical and robust experimental design can be seen in figure 4.



3a: sensitivities with respect to solubility parameters



3b: sensitivities with respect to kinetic parameters



4: sensitivities with respect to kinetic parameters

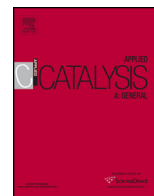
4. Conclusion

The solution strategy aims at dividing a complex reaction network into sub-networks, in particular, if an *all-in-one* parameter estimation approach is not possible. The determination of the sub-networks provides parameter subsets which are transferred to the main reaction network and treated as uncertainties. The new method aims for a robust optimal experimental design which ensure an acceptable performance of the new parameters for all possible values of the carried over parameter-subsets. This subsequently leads to more reliable kinetic parameter estimations.

Acknowledgement: This work is part of the Collaborative Research Centre "Integrated Chemical Processes in Liquid Multiphase Systems" coordinated by the Technische Universität Berlin. Financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) is gratefully acknowledged (TRR 63).

References

- Behr A., Obst D., Turkowski B., 2004 Isomerizing Hydroformylation of *trans*-4-octene to *n*-nonanal in Multiphase Systems: Acceleration Effect of Propylene Carbonate, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 226, 215–219
- Biegler T. L., Tjoa B., 1991, Simultaneous Solution and Optimization Strategies for Parameter Estimation of DAE Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 376–385
- Buzzi-Ferraris G., Manenti F., 2009, Kinetic models analysis, *Chem. Eng. Science*, 64, 1061–1074
- Espie D., Macchietto S., 1989, The Optimal Design of Dynamic Experiments, *AIChE J.*, 35, 2, 223–229
- Franceschini G., Macchietto S., 2008, Model-based design of experiments for parameter precision: SotA, *Chem. Eng. Science*, 63, 4846–4872
- Koeken C.J. A., v. d. Broeke J.P.L., Deelman B., Keurentjes T.F. J., 2011, Full kinetic description of 1-octene hydroformylation in a supercritical medium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 346, 1–11



Analysis of the reaction network for the Rh-catalyzed hydroformylation of 1-dodecene in a thermomorphic multicomponent solvent system

J. Markert^{a,*}, Y. Brunsch^b, T. Munkelt^a, G. Kiedorf^c, A. Behr^b, C. Hamel^{a,c}, A. Seidel-Morgenstern^{a,c}

^a Otto von Guericke University, Institute of Process Engineering, Universitätsplatz 2, 39106 Magdeburg, Germany

^b Technical University Dortmund, Chair of Technical Chemistry, Emil-Figge-Strasse 66, 44227 Dortmund, Germany

^c Max Planck Institute for Dynamics of Complex Technical Systems, Sandtorstrasse 1, 39106 Magdeburg, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 December 2012

Received in revised form 28 March 2013

Accepted 4 April 2013

Available online xxx

Keywords:

Hydroformylation

1-Dodecene

Thermomorphic multicomponent solvent system

Perturbations

Network identification

ABSTRACT

The hydroformylation of 1-dodecene was studied using $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ and a ligand as a catalyst in a thermomorphic multicomponent solvent (TMS) system consisting of *N,N*-dimethylformamide, decane and the olefin. High *n*-aldehyde/*iso*-aldehydes ratios were obtained with the bidentate phosphite ligand biphephos. In systematic preliminary investigations suitable catalyst/ligand-ratios and catalyst concentrations were determined. In order to derive a simplified reaction network, semi-batch experiments were performed measuring responses to perturbations of pressure and feed composition. From the results obtained the main branches of the reaction network could be identified comprising also isomerizations and hydrogenations of *n*- and *iso*-dodecenes. For this simplified reaction network a catalytic cycle is suggested providing the basis for the formulation of a more detailed mechanistic kinetic model.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The hydroformylation reaction is widely used in the chemical industry to supply feedstocks for the production of solvents, surfactants, detergents or softeners [1]. The hydroformylation of propene is well established for the production of butyraldehyde and applied in large scale in the Rhone/Poulenc process [2–4]. Using rhodium as the catalyst and the water soluble ligand tris(3-sulfophenyl)phosphine trisodium salt (tppts), it is possible to achieve high yields of the favored linear aldehyde under mild conditions [2]. However, the application of the hydroformylation is currently still limited to olefins with short-chain lengths, due to the reduction of the polarity with increasing chain lengths and the related limited water solubilities. Severe mass-transport limitations, slow or incomplete phase separation and the need of larger reaction volumes are just a few disadvantages connected with carrying out reactions in multi-phase fluid systems [2,5]. For these reasons different concepts were investigated to bring apolar olefins and polar aqueous catalyst solutions in contact [6,7]. The application of micellar solvent systems [8–11], ionic liquids [12,13],

supercritical fluids or gas expanded liquids [14–19] is currently studied intensively.

In this work a thermomorphic multicomponent solvent (TMS) system is applied for carrying out the hydroformylation of 1-dodecene to tridecanal. A few publications focused already on this reaction [10,20–22]. It was recently realized successfully with a rhodium catalyst in the solvent system *N,N*-dimethylformamide/decane [23,24]. This TMS system permits carrying out the reaction under homogeneous conditions in combination with the possibility of a subsequent phase separation step, where products are separated from the precious metal catalyst to recycle it. Liquid–liquid equilibria of the TMS system *N,N*-dimethylformamide/decane were investigated systematically in [24]. The results proved that this binary system is indeed a suitable TMS system for the hydroformylation of long-chain olefins like 1-dodecene. There is homogeneity above a temperature of 90 °C and heterogeneity at a separation temperature of approximately 25 °C. A product concentration of 25 wt% aldehyde was achievable for *N,N*-dimethylformamide/decane weight ratios between 30/70 and 70/30. This TMS system was already successfully applied in catalyst isolation and recycling experiments [24]. The catalyst recycling was investigated and successful reused in a series of 30 runs [23]. Based on these previous works concerning the TMS system 1-dodecene/*N,N*-dimethylformamide/decane the present

* Corresponding author. Tel.: +49 391 67 58 128; fax: +49 391 97 12 028.
E-mail address: jens.markert@ovgu.de (J. Markert).

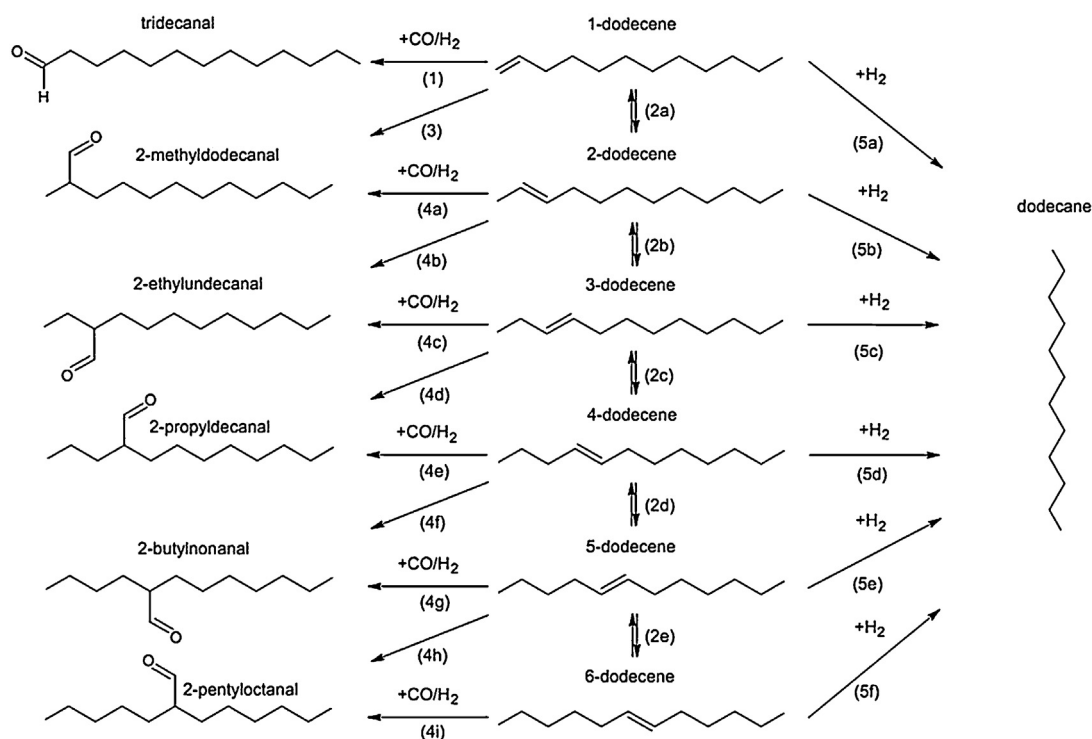


Fig. 1. Illustration of main reactions possible during the hydroformylation of 1-dodecene.

paper describes in the first part results of experiments performed to specify in more detail the catalytic system for this reaction. Hereby different ligands, catalyst concentrations and metal/ligand ratios were evaluated in order to identify a suitable catalytic system and a productive operating point as a basis for further process developments. Subsequently, the corresponding reaction network was analyzed. Fig. 1 reveals that hereby also isomerization and hydrogenation reactions constitute important ingredients of the overall hydroformylation network [2,25]. In the figure are depicted possible pathways leading to various hydroformylation (1, 3, 4a–i), isomerization (2a–e) or hydrogenation products (5, 6a–e).

In order to reduce and simplify the complex general scheme given in Fig. 1 and to identify the most relevant reactions proceeding with the concrete catalytic and TML systems, systematic batch and semi-batch reactor experiments were carried out exploiting defined partial and total pressure changes (perturbations). The results allow deriving the structure of a reduced reaction network. Finally, extending the classical Wilkinson concept [26], a catalytic cycle will be suggested which is compatible with the observations made and the network identified. Knowledge regarding the reaction network and the catalytic cycle is essential for a more detailed quantification of the kinetics of the reactions investigated.

2. Experimental

2.1. Materials

Carbon monoxide, hydrogen and a 1:1 mixture of both were used with a grade of 2.0, 5.0 and 2.0:5.0. The solvents decane (>99%) and *N,N*-dimethylformamide (>99%) and the educt 1-dodecene (>95%) were used without further purification. The catalysts precursor $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ was provided from Umicore AG & Co. KG, the bidentate ligand biphephos from Molisa (Magdeburg, Germany). The other ligands used were received from Acros Organics or Sigma–Aldrich. The solvents isopropanol (>99%), the

internal standard *n*-decanol (>99%, Sigma–Aldrich) and the substances for GC calibration tridecanal (>96%, Alfa Aesar), dodecane (>99%, Alfa Aesar), tridecanol (>99%, Sigma–Aldrich), 1-dodecene (>99%, Sigma–Aldrich) and 3-dodecene (>90%, ChemSampCo) were also used as received.

2.2. Experimental equipment and procedures

2.2.1. Preliminary experiments

In the first part of this study batch hydroformylation experiments were performed in a 300 ml stainless-steel autoclave (Parr Instruments). In these experiments always a total mass of 48.5 g of the reactant 1-dodecene, the polar solvent *N,N*-dimethylformamide and the apolar solvent decane were introduced in the fixed composition 15/42.5/42.5 wt%. The reaction solutions were initially filled at ambient temperature into the autoclave under inert gas atmosphere. Synthesis gas ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$) was added raising the pressure up to the operation pressure of 30 bar. Subsequently the stirrer was adjusted to 800 rpm. The beginning of heating initiated the reactions and marked the start time of the experiments. In all experiments the temperature was fixed at 100 °C. Samples for GC analysis were taken in a discrete manner during the course of reaction with a capillary. These samples were analyzed with a GC (Hewlett Packard) equipped with a capillary column (5% phenyl–95% methylpolysiloxane) and a FID detector, calibrated for the reactant 1-dodecene and the products dodecane, tridecanal and tridecanol. For the isomers of both 1-dodecene as well as the formed aldehydes just 3-dodecene was commercially available as calibration standard commercially. Thus, reliable quantifications for other isomers were not possible. The calibration factors of 1-dodecene and tridecanal were also used for all corresponding isomers. After a reaction time of 5 h, the autoclave was cooled down within a few minutes to room temperature in an ice bath. It was finally depressurized and flushed with argon.

The described experiments were carried out first with different ligands fixing the molar ratio of the catalyst ($\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$) and

the olefin (Cat/Ole) to 1/10,000 and the catalyst/ligand molar ratio (Cat/Lig) to 1/5. For the best ligand the Cat/Ole and Cat/Lig ratios were varied in further experiments, identifying a suitable catalytic system.

2.2.2. Experiments to identify the reaction network

The network identification experiments were carried out in a reaction calorimeter (Mettler Toledo) of 1.8 l. This system consisted of a double wall stainless steel reactor, which could be operated up to maximum pressure of 100 bar and a maximum temperature of 150 °C. The gases were supplied from pressurized gas bottles. The pressure was controlled by an automatic pressure controller (Mettler Toledo), allowing to impose pressure ramps. Stirring was achieved with a magnetic gassing stirrer. The parameters were regulated via the software WinRC (Mettler Toledo).

Before filling, the reactor was flushed several times with nitrogen. In the experiments performed 1-dodecene (142.8 g), decane (343.8 g) and dimethylformamide (229.8 g), together with the catalyst (8.49×10^{-5} mol) and the ligand (2.8×10^{-4} mol) were solved and filled under inert conditions in the reactor, which was heated until the desired temperature of 110 °C was reached. The stirrer speed was set to 800 rpm in all experiments. Samples were taken at discrete steps using manually operated valves. In the batch experiments the reactor was pressurized to 15 bar to start the reaction. The pressure controller kept the pressure constant at 15 bar in case of the semi-batch experiments. In the perturbation experiments the gas supply was changed after 15 min reaction time and the controller regulated a new pressure (25 bar). The dosing could be completed in less than 10 s by the pressure controller. After each experiment the reactor was cooled down and the remaining gas was transferred to a catalytic after burner.

3. Results

3.1. Preliminary experiments regarding the catalytic system

3.1.1. Variation of ligands

In the first set of experiments the influence of different ligands on the hydroformylation reaction of 1-dodecene in the TMS system was investigated. The four ligands shown in Fig. 2 were considered. They belong to the phosphane and phosphite groups and are monodentate or bidentate.

The results obtained with these four ligands are summarized in Table 1. Overall aldehyde yields exceeding 95% were achieved with the monodentate ligands triphenylphosphane and triphenylphosphite. As by-products approx. 2% isomeric olefins and 1% alkane were detected. The selectivity to the desired linear aldehyde reached 62% with triphenylphosphite with a n/iso-ratio of 64/36. With triphenylphosphane a n/iso-ratio of 70/30 was found. Both bidentate phosphorous ligands provided comparatively lower aldehyde yields, but significantly higher selectivities (up to 84% for biphephos). The phosphane ligand xantphos delivered a lower reaction rate than biphephos. A high n/iso-ratio of 98/2 was obtained with the bidentate ligand biphephos. In addition to the aldehydes 4% of the hydrogenated by-product alkane was formed as well as 11% isomeric olefins. Due to the mentioned higher industrial

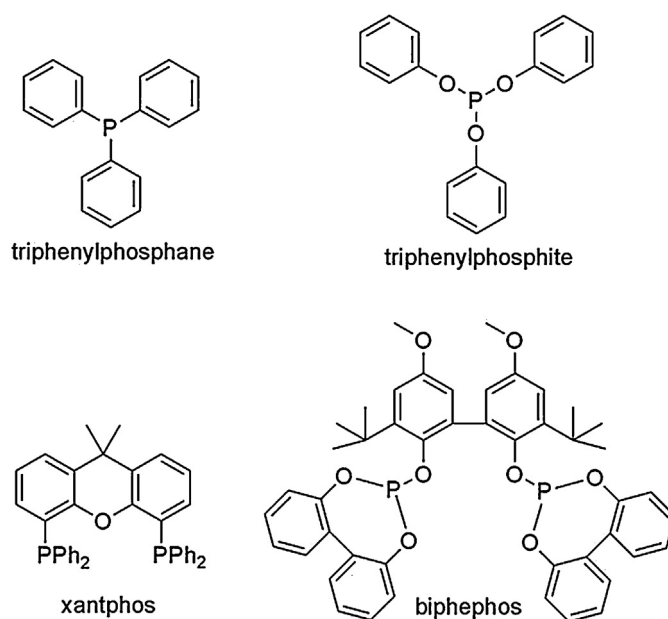


Fig. 2. Chemical structure of the four ligands used for the hydroformylation of 1-dodecene.

demand in the linear aldehydes [1], due to the highest observed selectivity, the ligand biphephos was selected for all subsequent investigations. It is well known, that bidentate phosphorous ligands enable very high n/iso-ratios in hydroformylation forming aldehydes up to 97:3. This is based on their chelating character and sterical demand. Therefore preferably the hydroformylation from the terminal olefin takes place to the linear product [27,28].

3.1.2. Variation of catalyst/ligand molar ratio

The influence of the catalyst/ligand molar ratio (Cat/Lig) on the production of the linear aldehyde tridecanal was investigated in another series of experiments. Fig. 3a shows that tridecanal yields of only 14% were detected without any ligand. Using biphephos in a catalyst/ligand-ratio of 1/1 activated the rhodium catalyst for the hydroformylation reaction. Over 60% tridecanal was formed after 30 min. With catalyst/ligand-ratios of 1/2 and 1/5 even higher tridecanal yields of 82% were achieved. If no ligand was added or at low ligand concentrations metallic catalyst losses could be detected visually after the hydroformylation experiments.

In conclusion, for stabilization of the rhodium catalyst in the homogenous reaction solution and to enable high aldehyde yields and selectivities the molar catalyst/ligand ratio should be below 1/2 [29].

3.1.3. Variation of catalyst/olefin molar ratio

To investigate the influence of the molar catalyst to olefin ratio (Cat/Ole) it was varied between 1/100 and 1/100,000 for a fixed catalyst/ligand-ratio of 1/5. Fig. 3b shows again the observed aldehyde yields. It can be seen, that these yields depend significantly on catalyst concentration. As expected, for higher catalyst

Table 1

Hydroformylation of 1-dodecene in the TMS system *N,N*-dimethylformamide/decane (15/42.5/42.5 wt%) for four different ligands ($T=100^\circ\text{C}$, $p=30\text{ bar}$, $\text{CO}/\text{H}_2=1/1$, $\text{Cat}/\text{Ole}=1/1000$, $\text{Cat}/\text{Lig}=1/5$).

Ligand	Conversion (%)	Yield of aldehydes (%)	Yield of alkenes (%)	Yield of dodecane (%)	Selectivity of tridecanal (%)	n/iso-ratio (-)
Triphenylphosphane	>99	97	2	1	67	70/30
Triphenylphosphite	99	95	3	1	62	64/36
Xantphos	75	65	8	2	84	97/3
Biphephos	99	84	11	4	83	98/2

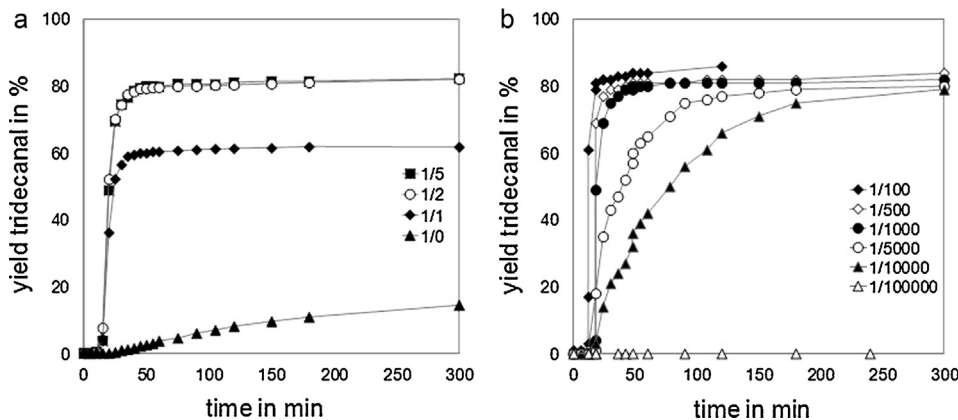


Fig. 3. Hydroformylation of 1-dodecene in the TMS system *N,N*-dimethylformamide/decane (15/42.5/42.5 wt%, $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 30\text{ bar}$, $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$, ligand: biphephos) for (a) different catalyst/ligand molar ratios (Cat/Lig) (Cat/Ole = 1/1000) and (b) different catalyst/olefin molar ratios (Cat/Ole) (Cat/Lig = 1/5).

concentrations, the aldehyde formation proceeds faster. In order to analyze the reaction network lower catalyst concentrations are often helpful to better observe the main and side reaction progress.

3.1.4. Catalytic system and operating point for further experiments

In order to study a reaction network experimentally it is in general instructive to enhance side product formation. For this reason in the subsequent transient experiments the following conditions were applied.

A high temperature of $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ was chosen to favor the side reactions. The pressure was set in the range between 15 and 35 bar.

The following composition of the TMS system was chosen: 1-dodecene/*N,N*-dimethylformamide/decane = 20/32/48 wt%. The larger olefin supply compared to the preliminary experiments increases the possibility to identify the products of parallel reactions. Consequently, also an increase of decane concentration was chosen in order to maintain the TMS principle, i.e. to allow phase separation at lower temperatures.

For the selected ligand biphephos the catalyst/ligand molar ratio was set to 1/3.3. This ratio is slightly lower than the critical maximum ratio of 1/2. The catalyst/olefin molar ratio was set to 1/10,000 to allow observing the reaction progress with the available analytic tools.

Thus, after the preliminary experiments the catalytic and solvent systems and an operating window were fixed for the subsequent investigation.

3.2. Network identification using transient experiments

In order to identify the main branches of the reaction network of the hydroformylation batch and semi-batch experiments were carried out. The semi-batch experiments were based on applying specific initial conditions and defined perturbations.

3.2.1. Isomerization of 1-dodecene

Initially the isomerization of 1-dodecene was investigated separately in order to evaluate its relevance within the network for the conditions considered. Isomerization in general plays an important role during the hydroformylation and was already studied for other olefins in several publications [2,18,27,28,30–34]. As shown already in Table 1 isomerization products were found during the hydroformylation of 1-dodecene using a Rh-catalysts and biphephos as a ligand. In Fig. 4 is presented results of an isomerization experiment under nitrogen atmosphere. The catalyst was pretreated and activated initially with synthesis gas to form the active catalyst species discussed in Section 4. With the GC analysis described 5 isomers of 1-dodecene could be detected (Fig. 4a). It could be recognized that after 60 min, which led in a typical hydroformylation experiment to total conversion of 1-dodecene, no equilibrium with respect to the isomer distribution was reached. These slow rates were also found in long time experiments carried out for more than 24 h. Unfortunately, as mentioned in Section 2.1, a detailed classification of the single isomers, apart from 3-dodecene, could not be done due to the lack of calibration standards. Thus, all

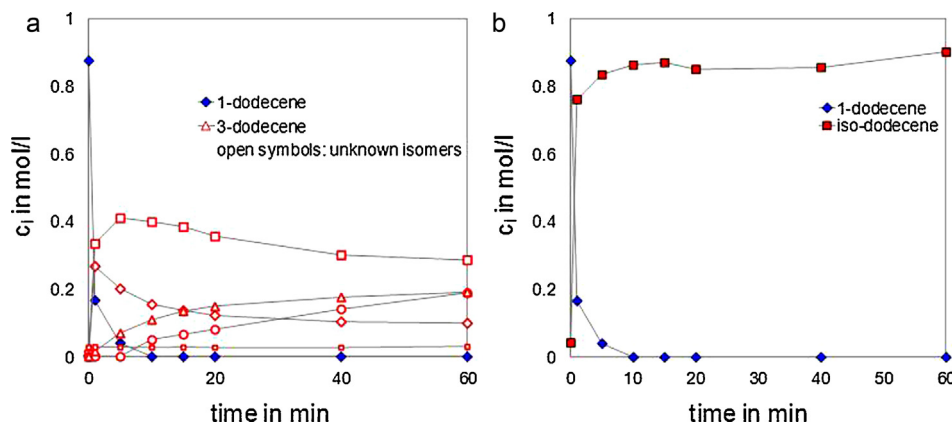


Fig. 4. Batch experiment ($p_{\text{tot}}^0 = p_{\text{N}_2}^0$, $p_{\text{CO}}^0 = p_{\text{H}_2}^0 = 0$): concentration courses of (a) 1-dodecene and olefin-isomers and (b) 1-dodecene and the pseudo-component “iso-dodecene” ($T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, Cat/Ole = 1/10,000, Cat/Lig = 1/3.3, ligand biphephos).

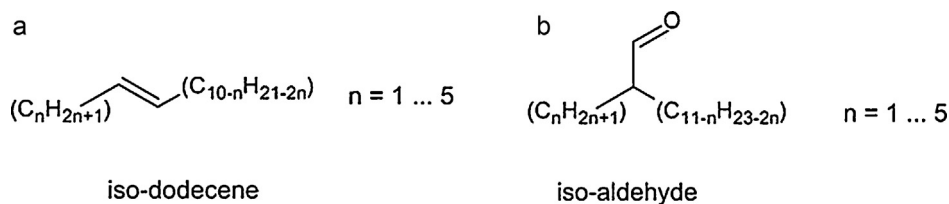


Fig. 5. Illustration of the introduced pseudo-component (a) “iso-dodecene” and (b) “iso-aldehyde”.

isomers (Figs. 1 and 2a–e) were summed up as done in Fig. 4b and pseudo-component “iso-dodecene” was considered below (Fig. 5a).

3.2.2. Comparison of a batch and a semi-batch experiment

For further evaluation of the catalyst and solvent system and for identifying important side reactions a comparable hydroformylation experiment was performed for batch and for semi-batch conditions. The results of the batch experiment starting from an initial pressure of 15 bar are shown in Fig. 6a. In this figure the isomeric aldehydes are lumped into a pseudo-component designated as “iso-aldehyde” (Fig. 5b), similar as the isomers of 1-dodecene (“iso-dodecene”, Fig. 5a). The reactant 1-dodecene is consumed within about 1 h forming the desired hydroformylation product tridecanal, the undesired side products “iso-dodecene” and the hydrogenation product dodecane. Only very small amounts of undesired “iso-aldehyde” could be detected, which proves the potential of the catalyst and solvent system. The corresponding temperature and total pressure courses are depicted in Fig. 6b. The temperature was initially increased during the preheating phase (for times < 0). The temperature is constant during synthesis gas injection at time zero and during the subsequent reaction period. The total pressure drop connected with the formation of tridecanal stops after about 15 min when the provided synthesis gas is almost completely consumed. In particular the isomerization of 1-dodecene proceeds further at low

synthesis gas pressures and the isomers of 1-dodecene are finally the main reaction product in the batch experiment performed.

The results of a corresponding semi-batch experiment performed for a constant pressure of 15 bar synthesis gas are shown in Fig. 6c and d. It can be clearly seen that for the constant pressure situation less isomerization products are formed compared to the batch experiment. Obviously, larger partial pressures of carbon monoxide reduce the rates of the reactions leading to isomers. Consequently, more tridecanal can be formed directly from 1-dodecene. Compared to the batch experiment the amount of the desired terminal aldehyde tridecanal was nearly doubled in the semi-batch experiment (compare Fig. 6a and c). Furthermore, also the formation of the hydrogenation product dodecane was reduced in the semi-batch experiment.

The results of these two runs confirm that the main reactions of the network are indeed the hydroformylation, the isomerization and the hydrogenation. The presence of carbon monoxide reduces the reaction rates of the isomerization and hydrogenation of 1-dodecene. However, several aspects remain uncertain, as e.g. the question from which reactant (1-dodecene or the isomers) the hydrogenation product or the isomeric aldehydes are formed. Further transient experiments exploiting systematic perturbations with different gases were performed in order to gain more insight in the reaction system.

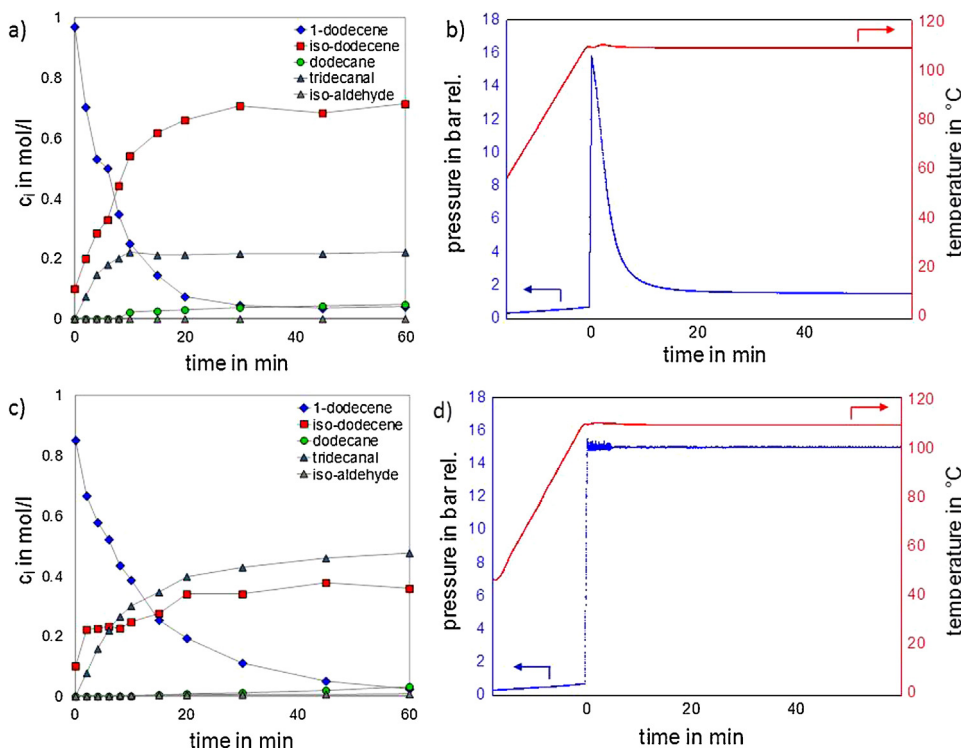


Fig. 6. Comparison of batch experiment $p_{\text{tot}}^0 = 15 \text{ bar}$, $p_{\text{CO}}^0 = p_{\text{H}_2}^0 = 7.5 \text{ bar}$ (a) concentration courses, (b) pressure and temperature courses with a semi-batch experiment $p_{\text{tot}} = 15 \text{ bar} = \text{const.}$, $p_{\text{CO}} = p_{\text{H}_2} = 7.5 \text{ bar}$, (c) concentration courses and (d) pressure and temperature courses ($T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Cat}/\text{Ole} = 1/10,000$, $\text{Cat}/\text{Lig} = 1/3.3$, ligand biphephos).

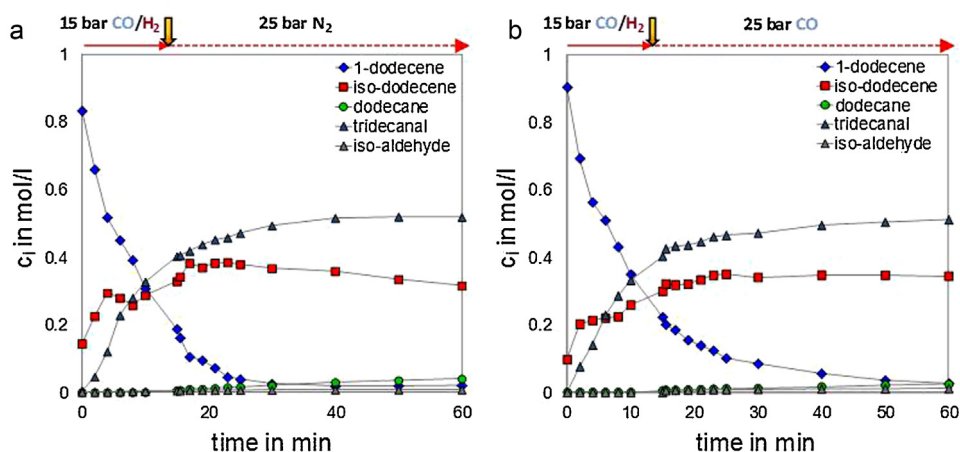


Fig. 7. Response to composition and pressure perturbations introduced after 15 min from $p_{\text{tot}}^0 = 15 \text{ bar} = \text{const.}$, $p_{\text{CO}}^0 = p_{\text{H}_2}^0 = 12.5 \text{ bar}$ to $p = 25 \text{ bar}$ with (a) N_2 and (b) CO ($T = 110^\circ\text{C}$, $\text{Cat}/\text{Ole} = 1/10,000$, $\text{Cat}/\text{Lig} = 1/3.3$, ligand biphephos).

3.3. Analysis of perturbation experiments

At first a few specifically selected instructive perturbation experiments were carried out investigating the influence of partial pressure changes of different gases (N_2 , CO , H_2 , CO/H_2) on the courses of main and side reactions. Hereby an increase in the total pressure by dosing nitrogen causes a reduction of the gas phase partial pressures of carbon monoxide and hydrogen, whereas an increase in the synthesis gas pressures directly enhances the partial pressures of both hydrogen and carbon monoxide. The effect of dosing carbon monoxide and hydrogen independently provides further detailed insight on the reaction courses, especially regarding the isomerization and hydrogenation. Furthermore, effects of carbon monoxide on the formation of alternative Rh-species (inactive Rh-dimers and Rh-dicarbonyls) could be evaluated allowing the derivation of a catalytic cycle for the system considered.

The perturbation experiments shown in the following are in the first 15 min equivalent to the semi-batch experiment presented in Fig. 6c, i.e. synthesis gas consisting of 50% hydrogen and 50% carbon monoxide was provided at time zero. However, after 15 min the reaction system was disturbed by increasing the total pressure from 15 bar to 25 bar connected with dosing a new gas. In a last more complex experiment combinations of perturbations were applied in one very instructive experiment. For this the reactor started under batch conditions initially pressurized with hydrogen ($\text{H}_2 = 15 \text{ bar}$) for 15 min and was then filled with hydrogen (25 bar) for 30 min. In a last period of this experiment the gas phase and the total pressure were changed completely to synthesis gas and 35 bar.

3.3.1. Response to perturbations of carbon monoxide

The influence of the CO partial pressure on the reactions was investigated by raising the total pressure after 15 min due to dosing nitrogen or CO (Fig. 7a and b). The increase of the total pressure by adding nitrogen, decreasing the partial pressures of CO and H_2 , had hardly an effect on the formation of the terminal hydroformylation product tridecanal. Compared to the semi-batch experiment without the nitrogen perturbation (Fig. 6c), the pseudo-component “iso-dodecene” now shows the typical behavior of an intermediate product. The isomers are consumed and more dodecane and tridecanal are formed compared to the semi-batch experiment without N_2 -addition. This suggests, that the pseudo-component “iso-dodecene” was hydrogenated and hydroformylated, respectively. Also possible is a coupled mechanism of back-isomerization and subsequent hydrogenation or hydroformylation of the formed

terminal olefin as reported in [28,34]. A reduced partial pressure of carbon monoxide increases the rate of the reversible isomerization reaction as well as the rate of hydrogenation. These two branches of the overall network were considered in more detail subsequently. A perturbation with pure CO (Fig. 7b) was performed. Increasing the total pressure by dosing CO reduces the reaction rates and the concentrations of all products observed after 60 min. The intermediate behavior of the “iso-dodecene” was lost. To show this effect more clearly, two additional simple batch experiments were carried out with only carbon monoxide in the gas phase after a pretreatment with synthesis gas for catalyst activation. The results are depicted for two different CO total pressure levels in Fig. 8. These experiments reveal that for the lower pressure of carbon monoxide the isomerization takes place. However, the reaction rate is significantly reduced compared to results given in Fig. 6c. In contrast, an inhibiting effect of the carbon monoxide on the isomerization is clearly visible at the higher pressure of 20 bar. For this increased CO pressure no isomerization was observed, supporting the hypothesis of the formation of inactive dimer and dicarbonyl Rh-complexes [12,35–37]. These results and the existence of both types of Rh-species formed at higher CO concentrations will be included below in the formulation of a catalytic cycle for the mentioned system.

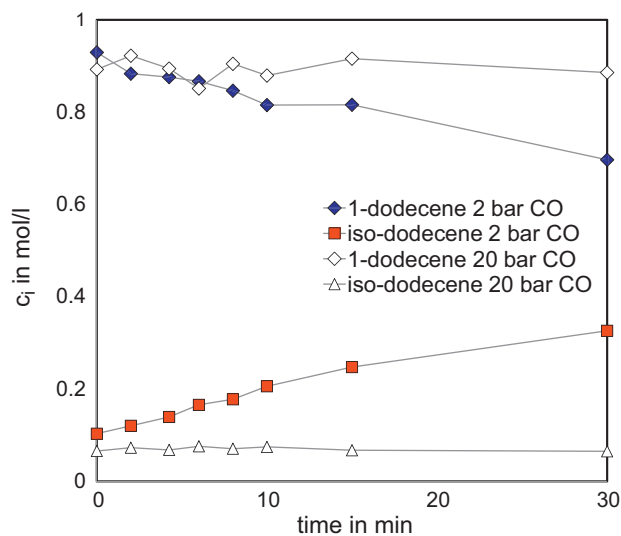


Fig. 8. Results of two isomerization experiments (batch) performed in CO atmosphere $p_{\text{tot}}^0 = p_{\text{CO}}^0 = 2 \text{ bar}$ or 20 bar ($T = 110^\circ\text{C}$, $\text{Cat}/\text{Ole} = 1/10,000$, $\text{Cat}/\text{Lig} = 1/3.3$, ligand biphephos).

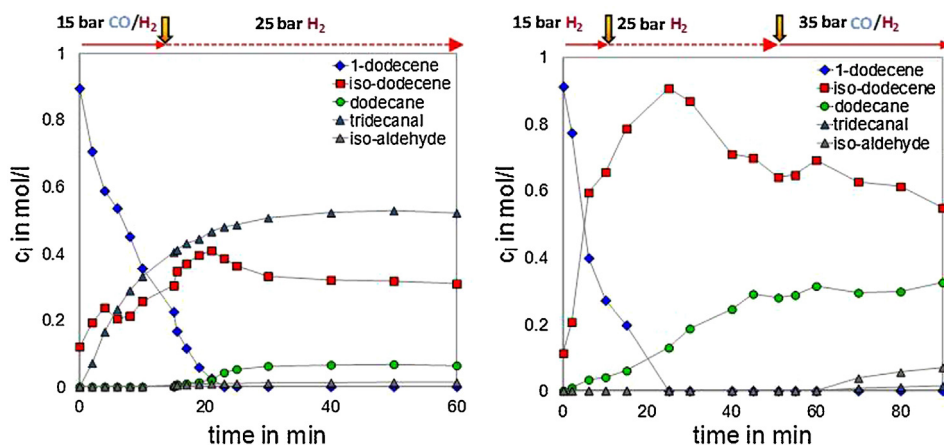


Fig. 9. Response to composition and pressure perturbations (a) introduced after 15 min from $p_{\text{tot}}^0 = 15 \text{ bar} = \text{const.}$, $p_{\text{CO}}^0 = p_{\text{H}_2}^0 = 12.5 \text{ bar}$ to $p = 25 \text{ bar}$ with H_2 and (b) starting with 15 bar H_2 . Two perturbations were introduced after 15 min to $p = 25 \text{ (H}_2\text{) bar}$ and after 45 min to $p = 35 \text{ bar (CO/H}_2\text{)}$ ($T = 110^\circ \text{C}$, $\text{Cat/Ole} = 1/10,000$, $\text{Cat/Lig} = 1/3.3$, ligand biphephos).

3.3.2. Response to perturbations of hydrogen

Further perturbations were performed to identify the effect of hydrogen on the courses of the isomerization and hydrogenation reactions of terminal and/or branched aldehydes. Therefore, a perturbation experiment was performed with hydrogen after feeding initially synthesis gas (Fig. 9a). The increase of the partial pressure of hydrogen had under this reaction conditions a slightly positive effect on the formation of the favored product tridecanal. When 1-dodecene was totally consumed, only a small further enhancement of the tridecanal formation is observed. This indicates that tridecanal is formed primarily from 1-dodecene. When 1-dodecene was consumed also the pseudo-component “iso-aldehyde” could be detected in a lesser amount. In general, the perturbation with hydrogen intensified the isomerization reaction. The observed intermediate behavior of the “iso-dodecene” indicates clearly that the hydrogenations of 1-dodecene and of “iso-dodecene” proceed. The latter could also be a combination of back-isomerization and secondary hydrogenation. An experimental clarification of this aspect is not possible with the equipment and techniques used due to instant conversion of the 1-dodecene after back-isomerization.

3.3.3. Combined perturbations of hydrogen and synthesis gas

Finally a more sophisticated perturbation experiment was designed for further clarification of the reaction network. The reactor was initially pressurized with hydrogen up to $\text{H}_2 = 15 \text{ bar}$ for 15 min (batch conditions). Subsequently the reactor was perturbed increasing the hydrogen amount up to 25 bar for 30 min. Finally, the gas phase composition and the total pressure were changed to synthesis gas (1:1) and 35 bar. Among all perturbation experiments carried out, the enhancement of the hydrogen pressure combined with a subsequent feeding of synthesis gas provided the most sensitive effect on the reaction course (Fig. 9b). With this experiment in particular the consecutive reaction of the dodecene isomers could be evaluated. The increase of hydrogen in the feed led to a higher reaction rate of the isomerization. Consequently, less dodecane was formed during the first 15 min. Increasing the pressure of hydrogen reduced the amount of “iso-dodecene” formed, hydrogenating these isomers directly to dodecane. This demonstrates that the catalyst was able to hydrogenate the branched isomers as well as the linear dodecene. A coupled mechanism of back-isomerization and additional hydrogenation of the terminal olefin is also possible as mentioned in Section 3.3.2.

The second perturbation performed during this experiment, i.e. the introduction of synthesis gas, caused a reduced rate of the

hydrogenation of isomers corresponding to the formation of “iso-aldehyde”. Thus, a direct formation of “iso-aldehyde” from the isomers could be occurring. The reaction rate with respect to back-isomerization and subsequent hydroformylation, which was also observed in [28], seems to be very low under this conditions investigated. Furthermore, very small amounts of the terminal aldehyde were formed without any remaining 1-dodecene in the reaction mixture. This observation confirms the fact that the isomerization is an equilibrium limited reaction. However, the formation of “iso-aldehyde” is more favored under the conditions considered.

In summary on the basis of all dynamic perturbation experiments carried out six reactions could be identified to be most relevant for the reaction system investigated. They were considered in the formation of a reduced reaction network, which will be described in the following section. Furthermore, an inhibiting effect of carbon monoxide leading to inactive catalyst species (Rh-dimers and Rh-dicarbonyls), which were even identified in [12], was clearly recognized. It will be included in a hypothesis regarding the catalytic cycle for the hydroformylation of 1-dodecene in the thermomorphic solvent system using a Rh-biphephos-catalyst.

4. Discussion

Based on all experimental observations made during the batch and semi-batch experiments, and accepting the limited analytical information regarding the composition of the isomers, the set of 22 reactions given in Fig. 1 was reduced to six essential parallel-series reactions. This reduced network is illustrated in Fig. 10.

The main and desired reaction is for the considered catalytic and solvent systems and the reaction conditions investigated the hydroformylation of 1-dodecene (1) leading to tridecanal. As a second main and important side reaction the reversible isomerization to the pseudo-component “iso-dodecene” (2) was identified. Without more knowledge about the individual isomers the question, which isomer reacts to the corresponding or next internal isomer as shown in Fig. 1, cannot be answered. Thus, a precise description of motion of internal bonds is not reasonable for 1-dodecene. The rates of the parallel reactions hydroformylation (1) and isomerization (2) are approximately of the same magnitude at the temperature considered in this paper ($T = 110^\circ \text{C}$). The yield with respect to the desired product tridecanal can be particularly enhanced by reducing the isomerization using an optimal process trajectory manipulating the process variables (T , p_{CO}) during the reaction. The formed “iso-dodecene” can be converted in a reversible reaction back to 1-dodecene (2) as reported by [28,34].

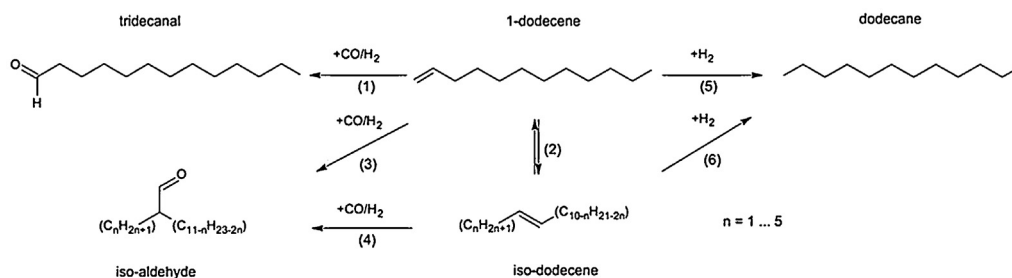


Fig. 10. Postulated reduced reaction network of the hydroformylation of 1-dodecene in a TMS system based on 6 main reactions and the pseudo-components “iso-dodecene” and “iso-aldehyde” (compare with Fig. 1).

An instant hydroformylation to tridecanal by reaction (1) or to a set of branched aldehydes by reaction (3) can occur. Furthermore, a set of branched aldehydes can be formed by reaction (4) in a series reaction, converting the set of isomers directly. The latter reaction follows from the interpretation of the perturbation experiments analyzed. An analogous discussion can be made for the hydrogenation. The experimental results suggest that 1-dodecene is hydrogenated to dodecane by reaction (5) as well as the set of isomers is hydrogenated to dodecane via reaction (6). Nevertheless, for the hydrogenation a coupled mechanism of back-isomerization

via reaction (2) and subsequent in situ hydrogenation via reaction (5) is another possible reaction path. However, the rates of these three series reactions are quite low compared to the rates of reactions (1) and (2). Therefore, in further investigations these three reactions will be investigated separately, due to a detailed analysis of the sub-networks starting with a representative mixture of isomers, in order to test the reaction path taking place under different conditions.

A consecutive hydrogenation of the aldehydes leading to the corresponding alcohols was not observed for the system and condi-

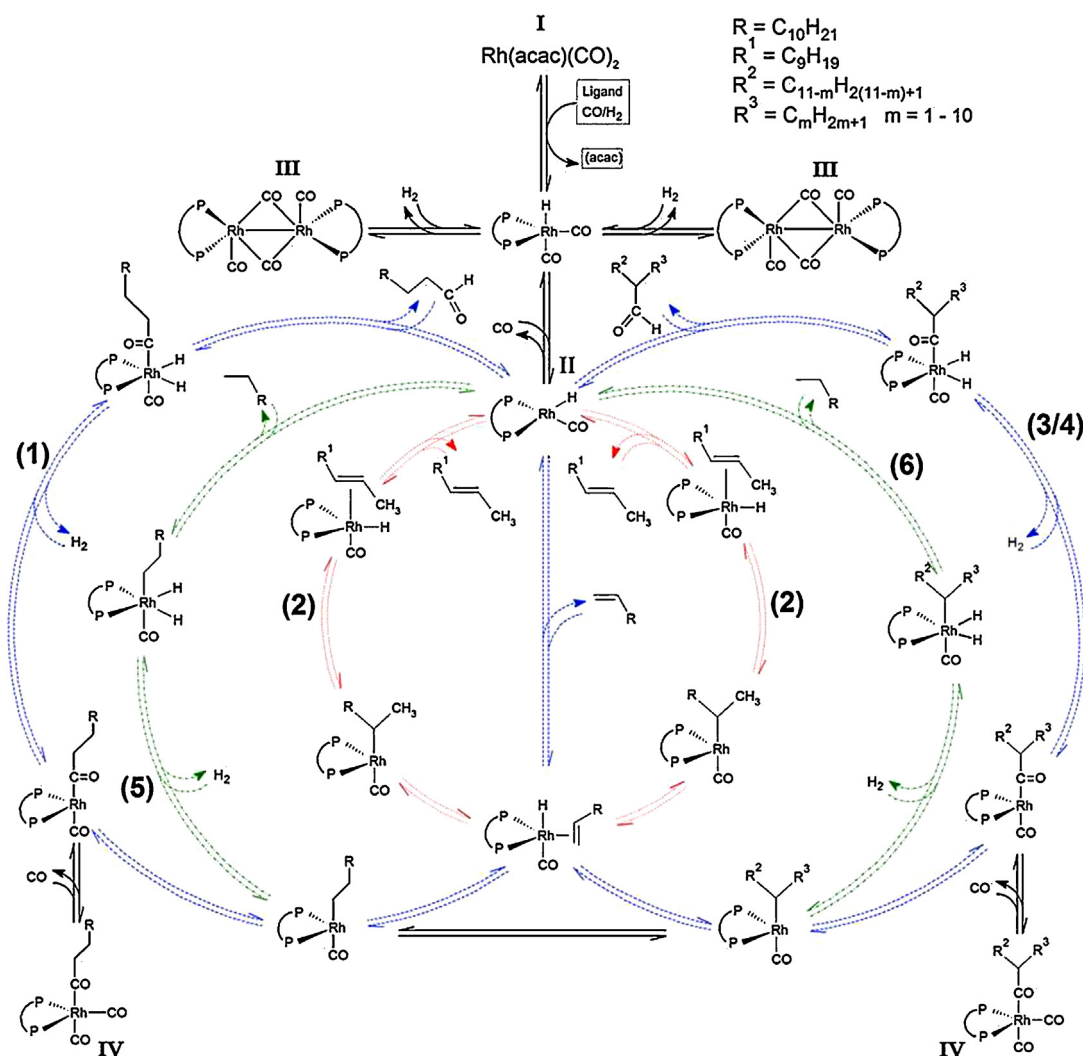


Fig. 11. Suggested catalytic cycle based on the postulated network of reaction (1)–(6) and different rhodium species (I, rhodium precursor; II, active catalyst species; III and IV, inactive catalyst species). (For interpretation of the references to color in the text, the reader is referred to the web version of the article.)

tions considered. Thus, these series reaction of the aldehydes were not incorporated in the network presented in Fig. 10.

Based on the identified six main reactions ((1)–(6)) a catalytic cycle is suggested. The cycle was developed on the basis of the fundamental ideas of Wilkinson et al. [2,12,26] and is illustrated in Fig. 11. A detailed description of the species and steps in the base cycle can be found in [1,2,12,26]. The cycle suggested here includes additionally to the catalytic cycles of the hydroformylation of the olefin (blue lines) the isomerization (red lines) and the hydrogenation (green lines) of the olefin. These cycles are depicted symmetrically in order to give an overview of the paths of the terminal and branched aldehydes. Furthermore, the formation of the catalyst in resting state (II in Fig. 11) from the precursor Rh(acac)(CO)₂ (indicated as I in Fig. 11) occurring in a preliminary pretreatment phase is incorporated. The observations made regarding the inhibition effect of carbon monoxide are also taken into account. The at high carbon monoxide and low hydrogen partial pressures formed inactive species, namely the Rh-dimer (III in Fig. 11) and the Rh-dicarbonyl (IV in Fig. 11), are considered in the catalytic cycle shown in Fig. 11. The occurrence of these species was verified independently by other authors by NMR-techniques [2,12,37,38].

The catalytic cycle developed will models in future work form the basis for the derivation of a mechanistic kinetic describing quantitatively the rates of isomerization and hydrogenation as well as the rates of hydroformylation [39,40].

5. Conclusions

In this contribution the potential of the rhodium-catalyzed hydroformylation of 1-dodecene and the analysis of the reaction network in a thermomorphic multi-component solvent (TMS) system using the ligand biphephos was shown.

In preliminary experiments a suitable operation window for a network analysis was identified with respect to the composition of the solvent system, the catalyst as well as the ligand concentrations. A 20 wt% 1-dodecene, 32 wt% *N,N*-dimethylformamide and 48 wt% decane mixture, a rhodium to olefin ratio of 1/10,000 and a catalyst to ligand (biphephos) ratio of 1/3.3 were found to be appropriate.

A series of transient experiments was carried out using pressure and composition perturbations at a selected constant temperature of 110 °C. These experiments provided insight into the main branches of the reaction network of the hydroformylation of the long-chain olefin 1-dodecene. A reduced reaction network was suggested consisting of 6 reactions.

The perturbation experiments performed indicated that the hydroformylation of 1-dodecene leading to tridecanal is the most preferred reaction. High amounts of tridecanal were formed. The isomerization competes against the hydroformylation reaction and is characterized as the main side reaction with comparable reaction rates. The isomerization is a reversible reaction and plays an important key role in the reaction network identified. It could be shown, that both the 1-dodecene as well as the isomers are reactants for hydroformylation and hydrogenation, respectively. Thus, there is considerable hydrogenation of terminal and branched dodecenes to dodecane.

The influence of the partial pressure of hydrogen and carbon monoxide was investigated using dynamic experiments. Hydrogen has a significant effect on the reaction progress. The isomerization rate grows rapidly after increasing its partial pressure. In contrast carbon monoxide inhibited all reactions and especially the isomerization, indicating a formation of inactive Rh-dimers and Rh-dicarbonyl complexes at high carbon monoxide partial pressures.

Finally, based on the results obtained and the reduced reaction network postulated, a catalytic cycle was suggested which includes the isomerization, hydrogenation and hydroformylation of linear and branched olefins and incorporates both active and inactive Rh-species.

Acknowledgments

The authors are grateful to Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB/TR 63) for financial support and to Umicore AG & Co. KG for the donation of the rhodium catalyst.

References

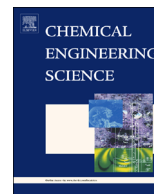
- [1] A. Behr, P. Neubert, *Applied Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012.
- [2] P.W.N.M. van Leeuwen, C. Claver, *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000.
- [3] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.
- [4] R. Franke, D. Selent, A. Börner, *Chem. Rev.* 112 (2012) 5675–5732.
- [5] O. Wachsen, K. Himmler, B. Cornils, *Catal. Today* 42 (1998) 373–379.
- [6] D.J. Cole-Hamilton, R.P. Tooze, *Catalysts Separation, Recovery and Recycling*, Springer, Dordrecht, 2006.
- [7] D.J. Cole-Hamilton, *Science* 299 (2003) 1702–1706.
- [8] T. Dwars, E. Paetzold, G. Oehme, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 7174–7199.
- [9] M. Haumann, H. Koch, P. Hugo, R. Schomacker, *Appl. Catal. A: Gen.* 225 (2002) 239–249.
- [10] Y.Q. Zhang, Z.S. Mao, T.Y. Chen, *Catal. Today* 74 (2002) 23–35.
- [11] H.Y. Fu, M. Li, H. Chen, X.J. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 259 (2006) 156–160.
- [12] R.M. Deshpande, A.A. Kelkar, A. Sharma, C. Julcour-Lebigue, H. Delmas, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 1631–1639.
- [13] A. Sharma, C.J. Lebigue, R.M. Deshpande, A.A. Kelkar, H. Delmas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 10698–10706.
- [14] A.C.J. Koeken, S.J.M. de Bakker, H.M. Costerus, L.J.P. van den Broeke, B.J. Deelman, J.T.F. Keurentjes, *J. Supercrit. Fluid* 46 (2008) 47–56.
- [15] H. Jin, B. Subramaniam, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 4887–4893.
- [16] K.M. Ye, H. Freund, Z.Z. Xie, B. Subramaniam, K. Sundmacher, *J. Supercrit. Fluid* 67 (2012) 41–52.
- [17] J. Fang, H. Jin, T. Ruddy, K. Pennybaker, D. Fahey, B. Subramaniam, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 8687–8692.
- [18] T.E. Kunene, P.B. Webb, D.J. Cole-Hamilton, *Green Chem.* 13 (2011) 1476–1481.
- [19] P.B. Webb, T.E. Kunene, D.J. Cole-Hamilton, *Green Chem.* 7 (2005) 373–379.
- [20] B.M. Bhanage, S.S. Divekar, R.M. Deshpande, R.V. Chaudhari, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 115 (1997) 247–257.
- [21] Y.C. Yang, J.Y. Jiang, Y.H. Wang, C. Liu, Z.L. Jin, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 261 (2007) 288–292.
- [22] J.Y. Jiang, Y.H. Wang, C. Liu, F.S. Han, Z.L. Jin, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 147 (1999) 131–136.
- [23] Y. Brunsch, A. Behr, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 1586–1589.
- [24] E. Schäfer, Y. Brunsch, G. Sadowski, A. Behr, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 10296–10306.
- [25] A.C.J. Koeken, L.J.P. van den Broeke, B.J. Deelman, J.T.F. Keurentjes, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 346 (2011) 1–11.
- [26] D. Evans, J.A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* (1968) 3133–3142.
- [27] A. Behr, D. Obst, C. Schulte, T. Schosser, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 206 (2003) 179–184.
- [28] C. Vogl, E. Paetzold, C. Fischer, U. Kragl, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 232 (2005) 41–44.
- [29] A. Rost, Y. Brunsch, R. Schomäcker, A. Behr, *J. Appl. Catal. A: Chem.*, this issue.
- [30] I. Piras, R. Jennerjahn, R. Jackstell, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Franke, K.D. Wiese, M. Beller, *J. Organomet. Chem.* 695 (2010) 479–486.
- [31] A.C.J. Koeken, L.J.P. van den Broeke, N.E. Benes, J.T.F. Keurentjes, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 346 (2011) 94–101.
- [32] E. Paetzold, G. Oehme, C. Fischer, M. Frank, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 200 (2003) 95–103.
- [33] A. Bernas, J. Warna, P. Maki-Arvela, D.Y. Murzin, T. Salmi, *Can. J. Chem. Eng.* 88 (2010) 618–624.
- [34] A. Behr, D. Obst, B. Turkowski, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 226 (2005) 215–219.
- [35] R.P.J. Bronger, J.P. Bermon, J. Herwig, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, *Adv. Synth. Catal.* 346 (2004) 789–799.
- [36] R.P.J. Bronger, S.M. Silva, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, *Dalton Trans.* (2004) 1590–1596.
- [37] P.C.J. Kamer, A. van Rooy, G.C. Schoemaker, P. van Leeuwen, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 2409–2424.
- [38] D. Selent, R. Franke, C. Kubis, A. Spannenberg, W. Baumann, B. Kriedler, A. Börner, *Organometallics* 30 (2011) 4509–4514.
- [39] D.Y. Murzin, A. Bernas, T. Salmi, *AIChE J.* 58 (2012) 2192–2201.
- [40] D.Y. Murzin, T. Salmi, *Catalytic Kinetics*, Elsevier, 2005.



ELSEVIER

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Chemical Engineering Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ces

Kinetics of 1-dodecene hydroformylation in a thermomorphic solvent system using a rhodium-biphephos catalyst

G. Kiedorf^a, D.M. Hoang^b, A. Müller^c, A. Jörke^c, J. Markert^c, H. Arellano-Garcia^b,
A. Seidel-Morgenstern^{a,c}, C. Hamel^{a,c,*}

^a Max Planck Institute for Dynamics of Complex Technical Systems, Sandtorstr. 1, D-39106 Magdeburg, Germany

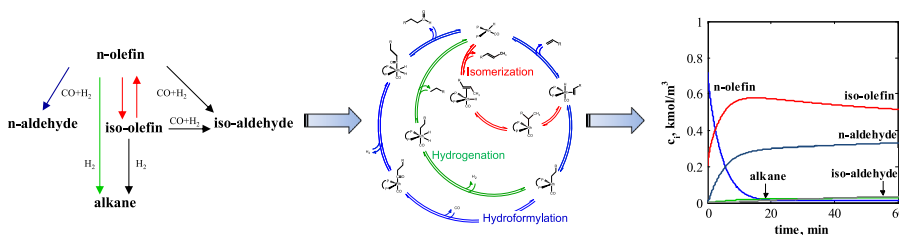
^b Technical University Berlin, Process and Process System Engineering, D-10623 Berlin, Germany

^c Otto von Guericke University, Institute of Process Engineering, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany

HIGHLIGHTS

- Hydroformylation of 1-dodecene in a TMS system on rhodium-biphephos complex studied.
- Sub-networks of increasing size analyzed sequentially by experiments and modeling.
- Catalytic cycle for isomerization, hydrogenation and hydroformylation developed.
- Mechanistic kinetic models derived, reduced and parameters estimated.
- Model reduction by singular value decomposition and rank revealing QR factorization.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 March 2013

Received in revised form

5 June 2013

Accepted 11 June 2013

Keywords:

Homogeneous Rhodium catalysis

Hydroformylation of 1-dodecene

Network analysis and kinetics

Model reduction

Singular value decomposition

Parameter estimation

ABSTRACT

The hydroformylation of 1-dodecene on a rhodium-biphephos catalyst complex exploiting a thermomorphic multicomponent solvent system was studied experimentally in a batch reactor in order to describe the kinetics of the main and the most relevant side reactions. The formation of the active catalyst was studied in preliminary experiments. Based on a postulated catalytic cycle mechanistic kinetic models were developed considering isomerization, hydrogenation and hydroformylation reactions as well as the formation of not catalytically active Rh-species. The complex overall network was decomposed to support parameter estimation. The isomerization of 1-dodecene, the hydrogenations of iso- and 1-dodecene and the hydroformylations of iso-dodecene and 1-dodecene were investigated as a function of temperature, total pressure and partial pressures of carbon monoxide and hydrogen, respectively. These four sub-networks of increasing size and the total network were analyzed sequentially in order to identify kinetic models and to estimate the corresponding parameters applying model reduction techniques based on singular value decomposition combined with rank revealing QR factorization.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Abbreviations: AL, alkane; GA, general approach; hf, hydroformylation; hg, hydrogenation; iAD, iso-aldehyde; iOL, iso-dodecene; iso, isomerization; nAD, n-aldehyde; nOL, 1-dodecene; RDS, rate determining step; RRQR, rank revealing QR-decomposition; SVD, singular value decomposition

* Corresponding author at: Otto von Guericke University, Institute of Process Engineering, Universitätsplatz 2, 39106 Magdeburg, Germany.

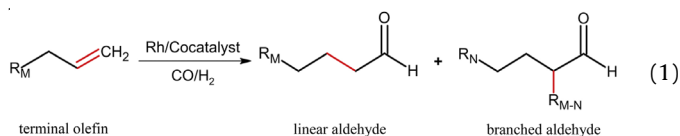
Tel.: +49 391 67 52330; fax: +49 391 67 12028.

E-mail address: christof.hamel@ovgu.de (C. Hamel).

1. Introduction

The hydroformylation of olefins, also designated as oxo synthesis, is a reaction where alkenes react with hydrogen and carbon monoxide in the presence of transition metal (e.g. cobalt or rhodium and a suitable ligand) catalysts to form terminal and

branched aldehydes. The general scheme is illustrated for the hydroformylation of a terminal olefin in Eq. (1).



Hydroformylation is an important building block synthesis and a well-known example of successfully applying homogeneous catalysis. A large amount of complexes between transition metals and various ligands were investigated in the last decades (Behr, 2008).

The major industrial application of hydroformylation converts short-chain olefins using the Ruhrchemie/Rhône-Poulenc process. This process exploits an aqueous biphasic catalytic system, wherein the catalyst is soluble in the aqueous phase and the reactants and products are present essentially in the organic phase, respectively (Beller et al., 1995; Desset and Cole-Hamilton, 2009; Wachsen et al., 1998). The separation of the formed aldehydes and the precious rhodium is a critical issue in industrial scale (Fang et al., 2007, 2011; Janssen et al., 2010). The formed desired terminal aldehyde is used as raw material for a broad range of products, e.g. synthetic materials, dissolvers or dyestuffs. The current industrial application of the hydroformylation reaction is limited to the conversion of short-chain olefins due to the limited solubility of long-chain olefins in the aqueous catalyst phase (Desset et al., 2009; Dwars et al., 2005; Haumann et al., 2002). Therefore, in the last few years considerable efforts were made to develop novel catalyst–ligand complexes and solvent systems. It could be shown that high aldehyde yields at simultaneously high olefin conversions could be achieved e.g. with non-aqueous ionic liquids (Deshpande et al., 2011; Jakuttis et al., 2011; Webb et al., 2003), supercritical carbon dioxide (Guha et al., 2007; Koeken et al., 2011a; Subramaniam, 2010; Subramanian and Akien, 2012; Ye et al., 2012) and combinations of those solvents (Haji and Erkey, 2002; Hintermair et al., 2007; Mokhadinyana et al., 2012). As a very promising alternative was demonstrated the application of thermomorphic multicomponent solvent (TMS) systems allowing to perform the reaction under homogeneous conditions at elevated temperature and to recover the catalyst in the polar phase formed after reaction by spontaneous phase separation at lower temperature (Brunsch and Behr, 2013). The potential has been recently shown for the isomerizing hydroformylation of trans-4-octene (Behr et al., 2005a, 2005b), the hydroaminomethylation (Behr and Roll, 2005) and the hydroformylation of 1-dodecene (Brunsch and Behr, 2013; Markert et al., 2013).

For further development of such innovative reaction and solvent systems knowledge regarding the reaction mechanisms and the kinetics of hydroformylation is mandatory (Chaudhari et al., 2001; Murzin and Salmi, 2005; Van Leeuwen and Claver, 2006). For this reason, various theoretical kinetic and mechanistic studies were carried out in the past for different solvent and catalyst–ligand systems. Empirical or semi-empirical reaction rate equations were derived and studied for the hydroformylation of 1-octene (Deshpande et al., 1996, 1997; Purwanto and Delmas, 1995; Shaharun et al., 2010) and 1-dodecene (Bhanage et al., 1997; Haumann et al., 2002; Yang et al., 2002; Zhang et al., 2002). Some recent publications provide mechanistic equations to quantify the hydroformylation rates of short-chain olefins (Murzin et al., 2010, 2012) and long-chain olefins like 1-octene (Deshpande et al., 2011; Koeken et al., 2011b) and 1-decene (Divekar et al., 1994). However, focus was set in these studies primarily on the target reaction. Consecutive and side reactions were not described in depth.

Furthermore, the well-known fact that such catalysts change their state as a function of the operating conditions (Behr, 2008) was not considered quantitatively.

A general problem in quantifying rates within complex reaction networks is the rather large number of difficult to estimate and often correlated parameters (Körkel, 2002; Marin and Yablonsky, 2011). As a consequence the analysis of experimental data causes ill-posed inverse parameter estimation problems and tends to give parameter values with huge confidence intervals. Research in this field was focused on answering questions of identifiability, correlation and estimability of model parameters, initially mainly in the field of linear systems and control theory. Bellman and Astrom (1970) defined the concept of structural identifiability and Reid (1977) developed a method for linear systems based on sensitivity identifiability which takes the sensitivity of states with respect to the parameters into account. More recently, Brun et al. (2001) considered nonlinear systems and the eigenvalues of sub matrices of the Fischer-Information-Matrix (FIM), to determine identifiability of parameters. These efforts inspired the development of the concept of parameter subset selection exploiting singular value decomposition and rank revealing QR factorization techniques (Cintron-Arias et al., 2009; Fink et al., 2007; Saad, 2003), which will be used below.

Goal of this work was the development and validation of a kinetic model for the hydroformylation of 1-dodecene performed in a thermomorphic solvent system using a rhodium catalyst with a suitable ligand. Following the catalytic cycle suggested recently (Markert et al., 2013) and well established model formulation methods (Marin and Yablonsky, 2011; Murzin and Salmi, 2005), the relevant side reactions (isomerization and hydrogenations) had to be also quantified as well as the existence of different states of the applied Rh-catalyst. To achieve this goal a large amount of systematic batch experiments were carried out in a wide parameter range. Hereby different reactants were fed to the reactor in order to decouple the complex network. Advanced subset selection methods were applied to tackle the challenging model reduction and parameter estimation problems.

Below we will first introduce the concrete reaction and solvent systems considered. Then we will present the catalytic cycle and the corresponding mechanistic models as well as reduced model versions. After describing the batch experiments carried out, the reactor model is given, which is required to identify the reaction rate laws. The mathematical tools applied for model reduction and parameter estimation are explained subsequently. Finally for all key reactions of the network rate equations and corresponding parameters are provided and discussed.

2. Solvent system, ligand and reaction network

In order to allow an efficient recycling of the precious catalyst–ligand-complex the TMS system described in (Brunsch and Behr, 2013; Markert et al., 2013) was used. It consists of 20 wt% of the reactant 1-dodecene, 32 wt% of the polar solvent dimethylformamide (DMF) and 48 wt% of the additional non-polar component decane. The ternary-phase diagram, in particular the temperature dependence of the miscibility gap between DMF and decane, were recently reported in (Schäfer et al., 2012). This TMS system can be characterized as follows: At a reaction temperature above 85 °C a homogenous phase exists, whereas a cooling after the reaction causes a separation into two phases. Then the rhodium–ligand complex can be isolated in the polar DMF containing phase and recycled.

Based on results in (Markert et al., 2013) catalyst–ligand complexes consisting of the pre-catalyst Rh(acac)(CO)₂, and the ligand biphosphos were applied. This catalyst provided the desired

high n/iso ratios of the formed aldehydes at simultaneously high olefin conversions.

It has been observed in extensive preliminary experiments (Markert et al., 2013) that the hydroformylation reactions are accompanied in a complex reaction network by isomerization and hydrogenation reactions. The product mixtures contained besides the desired linear aldehyde tridecanal, alkanes and also various isomers of dodecene and aldehydes. A simplification of the network was performed in (Markert et al., 2013) leading to the suggestion to lump the two types of isomers into two pseudo-components designated as “iso-dodecene” and “iso-aldehyde”, respectively. The six key reactions identified are summarized in Fig. 1. The desired n-aldehyde (nAD) tridecanal is formed with a rate $r_{hf,b}$. The undesired alkane (AL) dodecane is formed with rates $r_{hg,a}$ and $r_{hg,b}$. The pseudo-components “iso-dodecene (iOL)” and “iso-aldehyde (iAD)” are formed with rates r_{iso} , $r_{hf,a}$ and $r_{hf,c}$ respectively. These six reactions form the following four sub-networks (I–IV) of increasing complexity and the total network V_{total} :

Sub-network	Name	Abbreviation of involved reaction rates
● I	Isomerization of 1-dodecene	r_{iso}
● II	Hydrogenation of iso-dodecene	$r_{iso}, r_{hg,a}$
● III	Hydrogenation of 1-dodecene	$r_{iso}, r_{hg,a}, r_{hg,b}$
● IV	Hydroformylation of iso-dodecene	$r_{iso}, r_{hg,a}, r_{hg,b}, r_{hf,a}$
Total network (all 6 reactions)		
● V_{total}	Hydroformylation of 1-dodecene	$r_{iso}, r_{hg,a}, r_{hg,b}, r_{hf,a}, r_{hf,b}, r_{hf,c}$

Following (Hu et al., 2011) a bottom-up approach to evaluate sequentially results of increasing complexity, starting with the smallest sub-network and ending with the complete network, was applied in our work to determine and validate reaction kinetic equations and corresponding parameters for all six reactions.

Based on a postulated catalytic cycle in a first stage mechanistic rate equations were derived for the hydroformylation, hydrogenation and isomerization reactions using standard techniques as described in the following chapter.

3. Catalytic cycle and mechanistic models

3.1. Catalytic cycle and the resting state of the active catalyst

Most of the few publications devoted to model the kinetics of the hydroformylation of long-chain olefins are based on semi-empirical or empirical rate expressions (Zhang et al., 2002) and side reactions like isomerization or hydrogenation are typically neglected (Bhanage et al., 1997; Deshpande et al., 1996, 1997; Divekar et al., 1994; Purwanto et al., 1996; Purwanto and Delmas, 1995; Yang et al., 2002; Zhang et al., 2002). Only a few recently published articles discuss the hydroformylation by means of mechanistic kinetic models (Koeken et al., 2011b; Murzin et al., 2010, 2012; Shaharun et al., 2010). These models are based on assuming a catalytic cycle, which describes the steps of the homogeneously catalyzed reactions including the involved specific catalyst species. Typically, and also in our work, catalytic cycles of

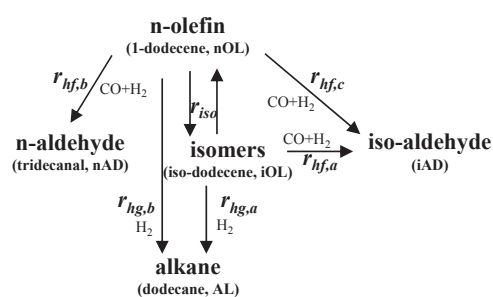


Fig. 1. Reaction network of the hydroformylation of 1-dodecene considering isomerization (r_{iso}), two hydrogenation ($r_{hg,a}$, $r_{hg,b}$) and three hydroformylation reactions ($r_{hf,a}$, $r_{hf,b}$, $r_{hf,c}$) forming five subsets of reactions I– V_{total} as postulated in (Markert et al., 2013).

the Wilkinson type are applied (Evans et al., 1968; Van Leeuwen and Claver, 2006). The extended Wilkinson catalytic cycle analyzed in this work is depicted in Fig. 2. It includes, besides the hydroformylation of the long-chain 1-olefin (nOL), as the essential side reactions isomerizations to iso-dodecene (iOL) and hydrogenations to alkanes (AL).

Common starting point for transforming the 1-olefin in the three different reaction cycles is the key species of the catalytic system indicated in Fig. 2 as “catalyst in the resting state (rs)”. To quantify the amount of this catalyst species also other inactive Rh-species outside the three main reaction cycles were considered. During the formation of the resting state from the Rh-precursor Rh(acac)(CO)₂ and the ligand via the intermediate state (1) at higher carbon monoxide partial pressures also inactive Rh-dimers are formed. Within the isomerization (iso), hydrogenation (hg) and hydroformylation (hf) cycles the active resting state transforms into various intermediate states (2–8). Regarding species (3) the possibility of an alternative species (3*) opening a second catalytic cycle was discussed by (Markert et al., 2013) and is just indicated here. In Fig. 2 also the possibility included that inactive Rh-dicarbonyl species are formed during hydroformylation, which leave the main cycle. The occurrence of such species was already verified using NMR-techniques (Deshpande et al., 2011; Kamer et al., 2004; Selent et al., 2011; Van Leeuwen and Claver, 2006).

For the quantification of the amount of catalyst present in the resting state (rs) the inhibition effect of carbon monoxide needs to be evaluated. Hereby, a quantification of the catalyst “pre-equilibrium” between species (1), the inactive dimer and the catalyst in the resting state (rs) must be done respecting the specific total mass of the supplied precious rhodium precursor Rh(acac)(CO)₂, which is assumed to be initially fully transformed into species (1). Thus, the following relation between the concentrations of the different Rh-containing species holds:

$$C_{Rh,precursor} = C_{cat,rs} + C_{cat,1} + C_{cat,dimer} \quad (2a)$$

By substituting the catalyst concentrations of the dimer and species (1) through the concentration of the catalyst in the resting state and two corresponding equilibrium constants $K_{1,rs}$ and $K_{1,dimer}$ Eq. (2b) results:

$$C_{Rh,precursor} = C_{cat,rs} + \frac{C_{cat,rs} \cdot C_{CO,I}}{K_{1,rs}} + \frac{K_{1,dimer} \cdot C_{cat,rs} \cdot C_{CO,I}}{K_{1,rs} \cdot C_{H_2,I}} \quad (2b)$$

Rearrangement provides Eq. (2c), which describes the inhibiting influence of CO on the available amount of catalyst in the resting state:

$$C_{cat,rs} = \frac{C_{Rh,precursor}}{(1 + K_{eq,cat,\alpha} \cdot C_{CO,I} + K_{eq,cat,\beta} \cdot C_{CO,I} / C_{H_2,I})}$$

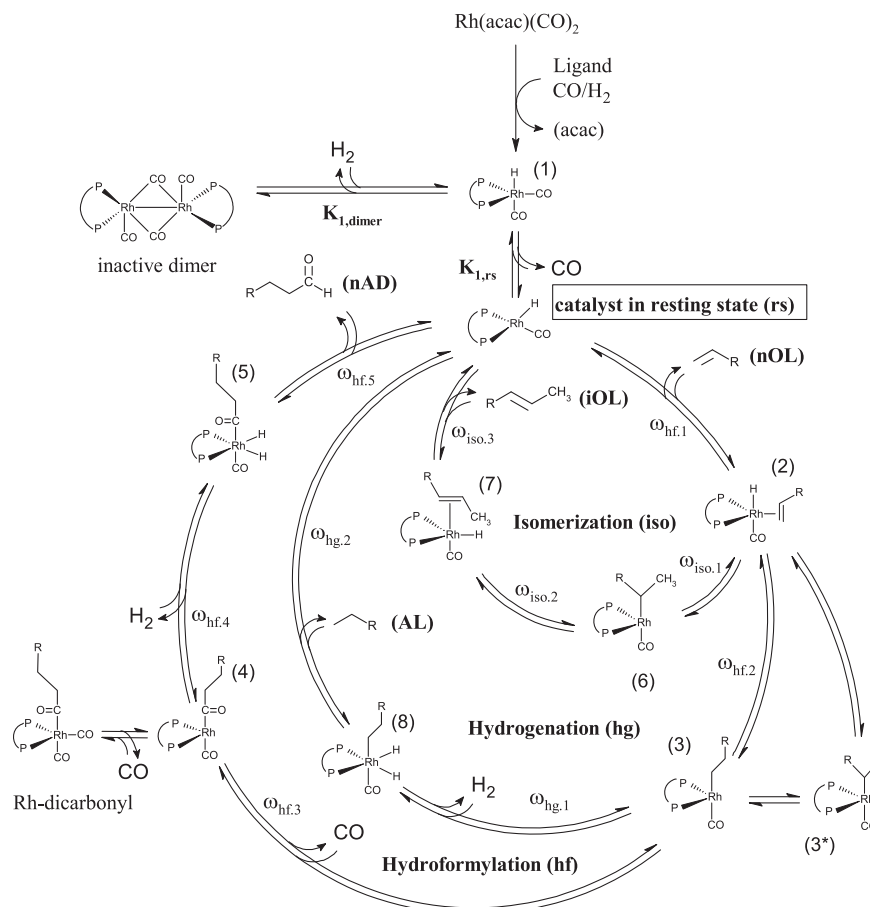


Fig. 2. Potential mechanism and catalytic cycle for isomerization (iso), hydrogenation (hg) and hydroformylation (hf) of long-chain olefins. The preliminary formation of the active Rh-catalyst in the resting state (described by Eqs. (2a)–(2c)) is indicated as well as the frequencies of the specific reaction steps, ω_{step} , used in deriving overall rate expressions applying the general approach (see Eqs. (3a)–(3d) for the isomerization and Eqs. (A1) and A2) for the hydrogenation and hydroformylation).

$$\text{with } K_{eq,cat,\alpha} = \frac{1}{K_{1,rs}}, \quad K_{eq,cat,\beta} = \frac{K_{1,dimer}}{K_{1,rs}} \quad (2c)$$

This concentration of the active catalyst in the resting state forms the starting point of the three catalytic sub-cycles and will be incorporated later in the reactor mass balance.

Two different mechanistic approaches were applied in this work to derive rate expressions. Hereby, the common starting point is the catalyst in the resting state. It is quantitatively considered that the Rh present in this state can be transferred into species (2) to (8) (Fig. 2). Not further considered were species (3*) and the Rh-dicarbonyls.

3.2. General approach to describe the rates in a network of reactions (GA)

A general approach (GA) to mechanistically based quantification of the rates within a catalytic cycle of reactions was discussed extensively by (Murzin and Salmi, 2005). In this approach all transformation steps in a catalytic cycle are considered to be reversible without assuming any rate-determining step. Overall reaction rates are expressed as a function of so-called frequencies ω for all individual steps, i.e. for all forward (ω^f) and backward (ω^b) reactions which form and consume intermediate elementary species. To illustrate the approach Eq. (3a) provides the resulting expression to quantify the smallest sub-cycle shown in Fig. 2

representing the isomerization.

$$r_{iso} = \frac{\omega_{hf,1}^f \omega_{iso,1}^f \omega_{iso,2}^f \omega_{iso,3}^f - \omega_{hf,1}^b \omega_{iso,1}^b \omega_{iso,2}^b \omega_{iso,3}^b}{(\omega_{iso,1}^f \omega_{iso,2}^f \omega_{iso,3}^f + \omega_{hf,1}^b \omega_{iso,2}^f \omega_{iso,3}^f + \omega_{hf,1}^f \omega_{iso,1}^b \omega_{iso,3}^f + \omega_{hf,1}^b \omega_{iso,1}^f \omega_{iso,2}^b) + \omega_{hf,1}^f \omega_{iso,2}^f \omega_{iso,3}^f + \omega_{hf,1}^b \omega_{iso,1}^f \omega_{iso,3}^f + \omega_{iso,1}^b \omega_{iso,2}^b \omega_{iso,3}^b + \omega_{hf,1}^f \omega_{iso,1}^f \omega_{iso,3}^f + \omega_{hf,1}^b \omega_{iso,1}^b \omega_{iso,2}^f + \omega_{iso,1}^f \omega_{iso,2}^f \omega_{iso,3}^f + \omega_{hf,1}^b \omega_{iso,2}^b \omega_{iso,3}^b + \omega_{hf,1}^f \omega_{iso,1}^f \omega_{iso,2}^f + \omega_{iso,1}^f \omega_{iso,2}^f \omega_{iso,3}^f + \omega_{hf,1}^b \omega_{iso,2}^b \omega_{iso,3}^b + \omega_{hf,1}^b \omega_{iso,1}^b \omega_{iso,3}^b)} \quad (3a)$$

This equation can be derived in a straightforward manner evaluating all intermediate states of the isomerization sub-cycle. Introduction of rate constants and concentrations for the frequencies gives:

$$r_{iso} = \frac{k_{hf,1}^f k_{iso,1}^f k_{iso,2}^f k_{iso,3}^f c_{nOL} - k_{hf,1}^b k_{iso,1}^b k_{iso,2}^b k_{iso,3}^b c_{iOL}}{(k_{iso,1}^f k_{iso,2}^f k_{iso,3}^f + k_{hf,1}^b k_{iso,2}^f k_{iso,3}^f + k_{hf,1}^f k_{iso,1}^b k_{iso,3}^f + k_{hf,1}^b k_{iso,1}^f k_{iso,2}^b) + k_{hf,1}^f k_{iso,2}^f k_{iso,3}^f c_{nOL} + k_{hf,1}^b k_{iso,1}^b k_{iso,3}^f c_{nOL} + k_{hf,1}^f k_{iso,1}^f k_{iso,2}^b c_{nOL} + k_{iso,1}^b k_{iso,2}^b k_{iso,3}^b c_{iOL} + k_{hf,1}^f k_{iso,1}^f k_{iso,3}^f c_{nOL} + k_{hf,1}^b k_{iso,1}^b k_{iso,2}^b c_{nOL} + k_{iso,1}^f k_{iso,2}^f k_{iso,3}^f c_{iOL} + k_{hf,1}^b k_{iso,2}^b k_{iso,3}^b c_{iOL} + k_{hf,1}^f k_{iso,1}^f k_{iso,2}^f c_{nOL} + k_{iso,1}^f k_{iso,2}^f k_{iso,3}^f c_{iOL} + k_{hf,1}^b k_{iso,2}^b k_{iso,3}^b c_{iOL} + k_{hf,1}^b k_{iso,1}^b k_{iso,3}^b c_{iOL}} \quad (3b)$$

After rearrangement results:

$$r_{iso} = \frac{k_{hf,1}^f (C_{nOL} - (k_{hf,1}^b k_{iso,1}^b k_{iso,2}^b k_{iso,3}^b / k_{hf,1}^f k_{iso,1}^f k_{iso,2}^f k_{iso,3}^f) C_{iOL})}{(1 + k_{hf,1}^b / k_{iso,1}^f + k_{hf,1}^b k_{iso,1}^b / k_{iso,1}^f k_{iso,2}^f + k_{hf,1}^b k_{iso,1}^b k_{iso,2}^b / k_{iso,1}^f k_{iso,2}^f k_{iso,3}^f} + (k_{hf,1}^f / k_{iso,1}^f) C_{nOL} + (k_{hf,1}^f k_{iso,1}^b / k_{iso,1}^f k_{iso,2}^f) C_{nOL} + (k_{hf,1}^b k_{iso,1}^b k_{iso,2}^b / k_{iso,1}^f k_{iso,2}^f k_{iso,3}^f) C_{nOL} + (k_{hf,1}^f k_{iso,2}^b / k_{iso,1}^f k_{iso,2}^f k_{iso,3}^f) C_{nOL} + (k_{iso,2}^b k_{iso,3}^b / k_{iso,2}^f k_{iso,3}^f) C_{iOL} + (k_{hf,1}^b k_{iso,1}^b k_{iso,2}^b / k_{iso,1}^f k_{iso,2}^f k_{iso,3}^f) C_{iOL} + (k_{hf,1}^f / k_{iso,3}^f) C_{nOL} + (k_{iso,3}^b / k_{iso,3}^f) C_{iOL} + (k_{hf,1}^b k_{iso,1}^b k_{iso,3}^b / k_{iso,1}^f k_{iso,2}^f k_{iso,3}^f) C_{iOL} + (k_{hf,1}^b k_{iso,1}^b k_{iso,3}^b / k_{iso,1}^f k_{iso,2}^f k_{iso,3}^f) C_{iOL} \quad (3c)$$

This equation can be finally written simpler using a lumped rate constant k_{iso} , a lumped equilibrium constant $K_{eq,iso}$ and three lumped inhibition parameters $K_{\alpha,\dots,\gamma}$:

$$r_{iso} = \frac{k_{iso} \cdot (C_{nOL} - C_{iOL} / K_{eq,iso})}{(1 + K_{\alpha,iso} \cdot C_{nOL} + K_{\beta,iso} \cdot C_{iOL} + K_{\gamma,iso})} \quad (3d)$$

The derivation of corresponding overall kinetic rate equation for the other sub-cycles shown in Fig. 2 describing the hydrogenation and hydroformylation can be performed in an analogous manner, leading finally to Eqs. (7) and (11) given below. Details regarding the derivation of these expressions are provided in the Appendix (Eqs. (A1 and A2)).

The general approach described leads to rate expressions, which contain a relative large number of free parameters. Thus, reduced models are attractive.

3.3. Reduced models with a single rate determining step (RDS)

For the derivation of simplified mechanistic models often the assumption is made that one step in the catalytic cycle is the rate determining step (RDS).

Following a suggestion by (Deshpande et al., 2011), we consider below the coordination of the olefin as rate determining for all the three sub-cycles of isomerization, hydrogenation and hydroformylation. In order to quantify the contributions of the sub-steps in a cycle the specifically involved catalyst species and their concentrations must be known. Hereby, the total amount of all catalyst species must be maintained and kept identical to the resting state amount. This is again illustrated for the isomerization in which the resting state (rs) and species (2), (6) and (7) are involved (Fig. 2) bound by the following Rh-mass balance:

$$C_{cat,tot,iso} = C_{cat,rs} + C_{cat,2} + C_{cat,6} + C_{cat,7} \quad (4)$$

Then the reactant and catalyst species concentrations can be replaced by equilibrium constants for every non-rate determining step and inserted in the rate equation of the rate determining step. After rearranging and lumping the following reduced equation for the isomerization rate can be derived:

$$r_{iso} = \frac{k_{iso} \cdot C_{nOL}}{(1 + K_{\alpha,iso} \cdot C_{nOL} + K_{\beta,iso} \cdot C_{iOL})} \quad (5)$$

This equation is obviously a reduced version of Eq. (3d) ($K_{eq, iso} \rightarrow \infty$, $K_{\gamma,iso} = 0$).

Using the approach described, similar reduced rate equations can be derived for the hydrogenations and the hydroformylations (see Eqs. (8) and (12) below).

3.4. Further reduced empirical models based on formal kinetics

An often applied significant model reduction can be achieved by formulating simple power laws. Assuming all reaction orders to be one and the possibility of both reversible or irreversible overall reactions, empirical rate expressions can be formulated for the

homogeneously catalyzed isomerization, hydrogenation and hydroformylation of 1-dodecene.

Examples for the corresponding expressions are Eqs. (6), (9), (10), (13) and (14). The application of these strongly simplifying equations serves in this paper essentially as a reference to evaluate the need for the more detailed approaches described before. They are further applied in cases where more detailed models could not be parameterized.

3.5. Summary of considered kinetic models

The following rate equations were applied in the course of our work to sequentially analyze experimentally determined batch reactor concentration profiles in order to quantify the kinetics of all five networks introduced above:

3.5.1. Isomerization (iso, sub-network I)

$$\text{General Approach (GA)} : r_{iso} = \frac{k_{iso} \cdot (C_{nOL} - C_{iOL} / K_{eq,iso})}{(1 + K_{\alpha,iso} \cdot C_{nOL} + K_{\beta,iso} \cdot C_{iOL} + K_{\gamma,iso})} \quad (3d')$$

$$\text{Rate Determining Step (RDS)} : r_{iso} = \frac{k_{iso} \cdot C_{nOL}}{(1 + K_{\alpha,iso} \cdot C_{nOL} + K_{\beta,iso} \cdot C_{iOL})} \quad (5)$$

$$\text{Empirical} : r_{iso} = k_{iso} \cdot \left(C_{nOL} - \frac{C_{iOL}}{K_{eq,iso}} \right) \quad (6)$$

3.5.2. Hydrogenation (hg, sub-networks II and III)

$$\text{General Approach (GA)} : r_{hg,b} = \frac{k_{hg,b} \cdot (C_{nOL} \cdot C_{H_2,l} - C_{AL} / K_{eq,hg,b})}{(1 + K_{\alpha,hg,b} \cdot C_{nOL} + K_{\beta,hg,b} \cdot C_{nOL} \cdot C_{H_2,l} + K_{\gamma,hg,b} \cdot C_{AL} + K_{\delta,hg,b} \cdot C_{H_2,l} + K_{\epsilon,hg,b} \cdot C_{AL} \cdot C_{H_2,l})} \quad (7)$$

$$\text{Rate Determining Step (RDS)} : r_{hg,b} = \frac{k_{hg,b} \cdot C_{nOL} \cdot C_{H_2,l}}{(1 + K_{\alpha,hg,b} \cdot C_{nOL} + K_{\beta,hg,b} \cdot C_{nOL} \cdot C_{H_2,l})} \quad (8)$$

$$\text{Empirical} : r_{hg,b} = k_{hg,b} \cdot C_{nOL} \cdot C_{H_2,l} \quad (9)$$

$$\text{Empirical} : r_{hg,a} = k_{hg,a} \cdot C_{iOL} \cdot C_{H_2,l} \quad (10)$$

3.5.3. Hydroformylation (hf, sub-network IV and the total network V_{total})

General Approach (GA) :

$$r_{hf,b} = \frac{k_{hf,b} \cdot (C_{nOL} \cdot C_{H_2,l} \cdot C_{CO,l} - C_{nAD} / K_{eq,hf,b})}{(1 + K_{\alpha,hf,b} \cdot C_{nOL} + K_{\beta,hf,b} \cdot C_{nOL} \cdot C_{CO,l} + K_{\gamma,hf,b} \cdot C_{nOL} \cdot C_{H_2,l} \cdot C_{CO,l} + K_{\delta,hf,b} \cdot C_{nAD} + K_{\epsilon,hf,b} \cdot C_{H_2,l} \cdot C_{CO,l} \cdot C_{nAD} + K_{\zeta,hf,b} \cdot C_{nOL} \cdot C_{H_2,l} + K_{\eta,hf,b} \cdot C_{H_2,l} \cdot C_{nAD} + K_{\theta,hf,b} \cdot C_{H_2,l} + K_{i,hf,b} \cdot C_{H_2,l} \cdot C_{CO,l} + K_{\kappa,hf,b} \cdot C_{CO,l} \cdot C_{nAD})} \quad (11)$$

Rate Determining Step (RDS) :

$$r_{hf,b} = \frac{k_{hf,b} \cdot C_{nOL} \cdot C_{H_2,l} \cdot C_{CO,l}}{(1 + K_{\alpha,hf,b} \cdot C_{nOL} + K_{\beta,hf,b} \cdot C_{nOL} \cdot C_{CO,l} + K_{\gamma,hf,b} \cdot C_{nOL} \cdot C_{H_2,l} \cdot C_{CO,l})} \quad (12)$$

$$\text{Empirical} : r_{hf,b} = k_{hf,b} \cdot C_{nOL} \cdot C_{H_2,l} \cdot C_{CO,l} \quad (13)$$

$$\text{Empirical} : r_{hf,a} = k_{hf,a} \cdot C_{iOL} \cdot C_{H_2,l} \cdot C_{CO,l} \quad (14)$$

4. Experimental

4.1. Experimental equipment and methods

For the experimental investigation of the hydroformylation of 1-dodecene in a TMS system with DMF and decane a multi reactor system (MRS, Parr Instruments) was used to perform preliminary solubility measurements of the gaseous reactants and for systematic kinetic investigations. It consists of gas reservoirs for single gases and gas mixtures, the reactor unit and a control system. Six parallel reactors (105 ml) can be fed separately from specific gas burettes. For each of the six reactors temperature and stirrer speed can be controlled separately. Further, each of these reactors has its own arrangements for sampling the liquid phase in discrete intervals via two valves. Additionally, it is possible to feed several gaseous or liquid components and gas mixtures, respectively.

4.2. Kinetic experiments

In a typical kinetic experiment DMF and decane, $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ and the ligand biphephos were charged into a beaker and mixed in an ultrasonic bath. Then, the solution was added into an empty reactor and the agitator speed was adjusted to 1200 rpm. Subsequently, the reactor was evacuated and then flushed with the pre-treatment gas (see below) for five times. After another evacuation the reactor was filled with nitrogen. Then the reactor was heated up to the reaction temperature. After reaching the desired value, 1-dodecene was added at ambient temperature as a short pulse using a syringe. While charging 1-dodecene the temperature of the reaction medium decreased but was stabilized by the controller within 1 min. Finally, the gaseous reactants CO and/or H_2 were fed into the reactor until the desired total pressure was reached. With pressurization of the reactor the batch experiment started.

Each batch experiment lasted typically 1.5 h. In this period approx. $N_{sp}=8$ samples were collected at discrete time steps and analyzed. Volume changes due to sampling were found to be negligible.

For the analysis of the six identified key reactions batch experiments were carried out in the temperature range 95–115 °C and in the total pressure range 0.5–2 MPa. The partial pressures of hydrogen and carbon monoxide and the 1-dodecene feed concentrations were changed in various steps. Effects of the carbon monoxide partial pressure on the rates of the isomerization (r_{iso}), the hydrogenation ($r_{hg,b}$) and the hydroformylation of 1-dodecene ($r_{hf,b}$) were evaluated by changing the synthesis gas compositions in a broader range. Additionally, the

hydroformylation and hydrogenation of an isomer mixture of various iso-dodecenes was investigated to consider specific reactions of the network individually.

The experimental program performed for five different temperatures and four total pressures consisted of

- 18 ($N_{ex,iso}$) experiments with three different initial olefin concentrations in nitrogen atmosphere and five additional variations of the CO pressure to study the isomerization (iso, sub-network I)
- 34 ($N_{ex,hg}$) experiments with three different initial olefin concentrations and three variations of the syngas composition to study the hydrogenation (hg, sub-networks II and III)
- 42 ($N_{ex,hf}$) experiments with three different initial olefin concentrations and seven variations of the syngas composition to study the hydroformylation (hf, sub-network IV and total network V_{total})

In addition to the mentioned experiments, several runs regarding the four sub-networks I–IV were repeated multiple times. Also for the total reaction system (V_{total}) in particular for the reference temperature several repetitions were performed. An overview about the experimental program and the number of experiments carried out for each sub-network and the total network is given in Appendix B in Table B1.

4.3. Concentration analysis

The quantitative analysis of the liquid phase was realized by an off-line GC (Agilent Series 6890), equipped with a flame ionization detector and a 5% Phenyl – 95% methylpolysiloxane column (length 30 m, internal diameter 0.25 mm, film thickness 0.25 mm). Helium was used as carrier gas. Calibration was done using commercially available analytic standards for 1-dodecene, dodecane, decane and tridecanal with decanol as internal standard. No standards were commercially available for both branched olefins (excluding 3-dodecene) and aldehydes. However, reliable quantification for all isomers was not possible. To have an estimation, response factors for the isomers of dodecene and aldehydes were taken to be equal to 1-dodecene and tridecanal, respectively. Therefore, the sum of the peak area of branched olefins and branched aldehydes with the corresponding calibration factors of 1-dodecene and the terminal aldehyde provides the concentration of the introduced pseudo components iso-dodecene, iOL, and iso-aldehyde, iAD, (Markert et al., 2013). Deviations in the carbon mass balance were for all samples taken in the experiments below 5%.

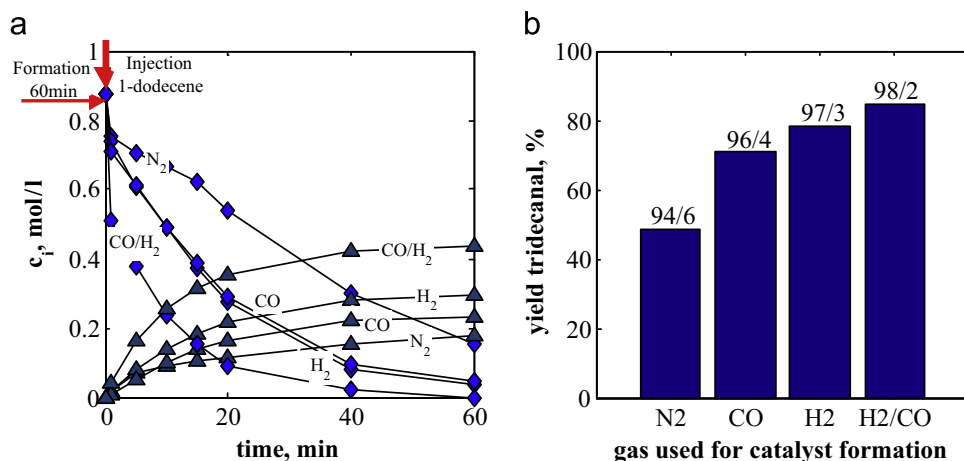


Fig. 3. Gas influence during formation of the catalyst in resting state with subsequent hydroformylation of 1-dodecene (a) concentration profiles of 1-dodecene (diamond) and tridecanal (triangle), (b) yield of tridecanal (Eq. (A5)) and n /iso-aldehyde ratio (number on top of columns Eq. (A6)) after $t=60$ min, $p_{tot}^0=2$ MPa, $p_{CO}^0=p_{H_2}^0=1$ MPa and $T=105$ °C.

4.4. Formation of active catalyst

To follow the strategy of investigating all sub-networks independently it is essentially to start the isomerization, hydrogenations and hydroformylations with the identical catalyst in the resting state (Fig. 2).

The formation of the catalyst–ligand complex was studied in preliminary experiments to guarantee in all experiments defined initial conditions with respect to the catalyst state (Van Leeuwen and Claver, 2006). Different pre-treatment strategies were evaluated experimentally varying the presence or absence of N₂, CO, H₂ and synthesis gas (CO:H₂=1:1) and the formation time. Fig. 3 illustrates the results of a hydroformylation after experiment formation of the catalyst complex in different gas atmospheres at the reference temperature of 105 °C. Preparing the complex in N₂ atmosphere a less active catalyst is formed or it is formed after an induction period during reaction. There is a significant reduction of the reaction rate if the catalyst formation was carried out in CO atmosphere. Thus, inactive Rh-species like Rh-dimers and Rh-dicarbonyl (see Fig. 2) are formed, so that the total mass of catalyst in the resting state is reduced causing a lower yield of tridecanal (Fig. 3b). Only a pre-treatment with synthesis gas provided the active catalyst in the resting state. The hydroformylation proceeded after this pre-treatment immediately (Fig. 3a). No initial period of catalyst formation was observed compared to the cases with other formation gases. The highest amount of tridecanal was found with a formation using a synthesis gas ratio of $p_{CO}:p_{H_2}=1:1$ as illustrated in Fig. 3b.

For the comparison and the evaluation of the four pre-treatment strategies the yield of tridecanal and the *n*/*iso* ratio of the composed aldehydes were used. The definitions are given in the Appendix A (Eqs. (A5) and A6)).

The preparation of the catalyst in the resting state was carried out for 1 h in synthesis gas (1:1) atmosphere, at a pressure of 0.3 MPa. Tests after 2 and 3 h revealed the same catalytic behavior. In this way an identical and reproducible initial condition with respect to the catalyst amount and state were established for all kinetic measurement.

Following (Markert et al., 2013) the concentration of the precursor Rh(acac)(CO)₂ was fixed for all experiments to be $c_{Rh, precursor}=8.76 \times 10^{-5}$ kmol/m³ and the ligand:catalyst ratio was taken as 3.3:1 kmol_L/kmol_{cat}.

5. Reactor model and preliminary experiments

The estimation of kinetic parameters as well as the evaluation of the concentration profiles versus time was performed considering the applied batch reactors as perfectly mixed and the gas phases as ideal. It was further assumed that the reactions take place exclusively in the liquid phase. The component material balances in the gas and the liquid phase are:

Gas phase (*i*=H₂, CO):

$$\frac{dp_i}{dt} = -k_{eff,i} \cdot (p_i - p_i^*) \quad (15)$$

Liquid phase (for all 7 components *i*):

$$\frac{dc_{i,l}}{dt} = -k_{eff,i} \cdot (c_{i,l} - c_{i,l}^*) + c_{cat,rs} \cdot \tilde{M}_{cat} \cdot \sum_{j=1}^M v_{ij} \cdot r_j(\bar{\theta}, T, c_{i,l}) \quad (16)$$

In Eq. (16) there are *M* reactions assumed taking place in the liquid phase. The rates are proportional to the concentration of the active catalyst in resting state $c_{cat,rs}$ (Eq. (2c)). To respect also the

mass balance for rhodium the molar mass of the catalyst precursor Rh(acac)(CO)₂ needs to be included ($\tilde{M}_{cat}=258.03$ kg_{cat}/kmol_{cat}).

For solving the system of ordinary differential Eqs. (15) and (16) the closure condition for the fluxes of CO and H₂ between the gas and the liquid phase ($J_g=J_l$) and appropriate initial conditions are required.

$$p_i(t=0) = p_i^0 \quad c_{i,l}(t=0) = c_{i,l}^0 \quad (17)$$

For all computations Matlab version 7.11.0 (R2010b) was used e. g. to solve the system of nonlinear ordinary differential equations to describe mathematically the pressure and the concentration time profiles for each component ($p_i(\bar{\theta}, t_n)$ and $c_{i,l}(\bar{\theta}, t_n)$) at the discrete sampling points, t_n , of all experiments for specific kinetic models and parameters $\bar{\theta}$. Thereby the differential equations were solved by a numerical differentiation formulas solver based on the backward differentiation formulae of orders 1 to 5.

Besides the reaction rate models r_j and the parameter vector $\bar{\theta}$ therein, the solution of Eqs. (15) and (16) further requires knowledge regarding the solubilities p_i^* and the mass transfer coefficients $k_{eff,i}$ of CO and H₂, which were estimated based on the results of performed preliminary experiments following (Bhanage et al., 1997; Deshpande et al., 1996; Purwanto et al., 1996; Radhakrishnan et al., 1983). Thus, one of the MRS reactors was filled with a known volume of the TMS system decane/DMF/1-dodecene without catalyst, stirring rate at 1200 rpm was adjusted and the temperature was raised up to the desired value. After equilibration the stirrer was stopped and the system was pressurized rapidly with one of the gaseous reactants. The liquid phase was then stirred again until a new equilibrium state occurred. If the pressure was constant the value was used to estimate the Henry parameters H_i . These measurements were performed for the whole temperature reaction range considered in the kinetic experiments. The determined solubilities were correlated as follows:

$$p_i^* = c_{i,l}^* \cdot H_i \quad \text{with} \quad H_i = H_i^0 \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,sol,i}}{R \cdot T}\right) \quad (18)$$

The observed trends regarding hydrogen and carbon monoxide solubility as a function of partial pressure and temperature were formed to be comparable with data given by (Behr et al., 2004; Behr et al., 2005b).

The experimental recorded decrease of the pressure versus time was subsequently used to estimate the mass transport coefficients $k_{eff,i}$ by matching the numerical solution of Eqs. (15) and (16) to the experimental results (neglecting reactions, $r_j=0$).

The determined solubility parameters of Eq. (18) and the estimated mass transport coefficients $k_{eff,i}$ are summarized in Table 1. These expressions and values allowed describing the concentration profiles of CO and H₂ in a good agreement with experimental data as illustrated in Fig. 4. Because of the rather small data basis acquired in these preliminary runs no further statistical evaluation regarding the quality of the H_i^0 , $E_{A,sol,i}$ and $k_{eff,i}$ was done.

6. Parameter estimation and model reduction

To analyze the results of the comprehensive kinetic experiments carried out and to estimate the larger number of kinetic parameters characterizing the six reactions (Eqs. (3d), (5)–(14)) more advanced tools were used. A parameter subset selection was based on the sensitivity matrix S_{sp} , which allows the separation of the free model parameters into well-conditioned and ill-conditioned subsets in order to exclude in a straightforward way the ill-conditioned parameters from the estimation task. As a result a reduced model with estimable parameters can be suggested. The objective function *OF* applied for

Table 1
Estimated parameters of Eq. (18) for describing the solubility of H₂ and CO in the TMS (decane/DMF/1-dodecene) and for the mass transport coefficients $k_{eff,i}$ (Eqs. (15)–(16)).

Parameter	Unit	Value
$H_{H_2}^0$	(MPa m ³)/kmol	905.37
E_{A,sol,H_2}	kJ/mol	10.173
H_{CO}^0	(MPa m ³)/kmol	35500
$E_{A,sol,CO}$	kJ/mol	22.975
k_{eff,H_2}	min ⁻¹	2.44
$k_{eff,CO}$	min ⁻¹	2.31

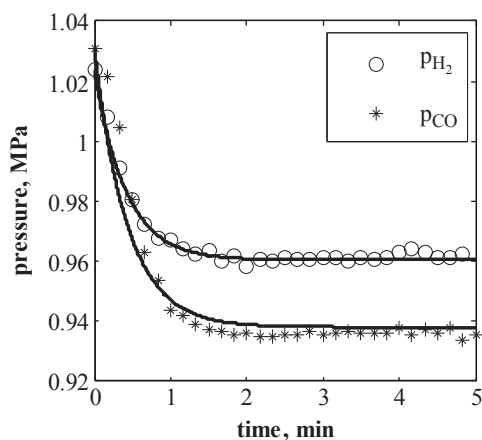


Fig. 4. Experimental (symbols) and modeled (lines) data of the solubility measurement to determine Eq. (18) of H₂ ($p_{tot}^0 = p_{H_2}^0 = 1$ MPa) and CO ($p_{tot}^0 = p_{CO}^0 = 1$ MPa) in decane/DMF/1-dodecene at $T = 105$ °C.

solving the parameter estimation task was of the least square type and is shown in Eq. (19). Here the measurements are denoted as a vector of measured concentrations $c_{i,l}^{ex,m,n}$ with at the N_{sp} sampling points for each of the N_{ex} analyzed batch experiments. The predicted response concentrations from the model (Eqs. (15)–(18)) are represented by $c_{m,n}(\bar{\theta}, t_n)$ as a function of the parameters. The goal is to minimize the following OF just quantifying the liquid phase condition by optimizing the parameters of the vector $\bar{\theta}$.

$$OF(\bar{\theta}) = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{m=1}^{N_{ex}} \sum_{n=1}^{N_{sp}} (c_{i,l}^{ex,m,n}(t_n) - c_{i,l}^{m,n}(\bar{\theta}, t_n))^2 \quad (19)$$

The minimum condition evaluated was

$$\nabla OF(\bar{\theta}_{opt}) = 0 \quad (20)$$

The parameter estimation problem was solved using the Levenberg–Marquardt algorithm (Deuffhard and Hohmann, 2011; Press et al., 2007). It can be further stated that an optimum can be numerically found if the inverse of the Hessian $\bar{H}(\bar{\theta})$ exist. To simplify the calculations the Hessians were approximated using the Jacobian $\bar{J}(\bar{\theta})$ according to Eq. (21), which is possible for small curvatures (Nocedal and Wright, 1999).

$$\bar{H} \approx 2\bar{J}^T \cdot \bar{J} \rightarrow \bar{H}^{-1} \approx \frac{1}{2}\bar{J}^{-1} \cdot (\bar{J}^{-1})^T \quad (21)$$

A more relaxed statement is that optimal parameter values can be found if the Jacobian of the objective function is invertible. Since the sensitivity matrix S_{sp} is the inner derivation of \bar{J} with respect to the parameters $\bar{\theta}$ (Körkel, 2002), it is sufficient to apply a singularity analysis only on S_{sp} , which depends on the related initial settings and the control profiles of each experiment. All parameters are estimable if S_{sp} is invertible. Thus, the identification of the well-conditioned parameters contains of two steps. First, this number can be found with the singular value

decomposition (SVD). Subsequently, the parameters can be sorted according to their decreasing sensitivities by a rank revealing QR-decomposition (RRQRD) algorithm.

For the first step S_{sp} is expressed for the SVD by a product of three matrices with the diagonal-matrix Λ which is formed by the singular values λ_i :

$$S_{sp} = A\Lambda B \text{ with } \Lambda = \begin{bmatrix} \lambda_1 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \lambda_{N_\theta} \end{bmatrix} \quad (22)$$

Useful quantities are now the condition numbers κ_i , which evaluate the ratios of the maximum singular value λ_{max} to any other singular values λ_i (Eq.(23)).

$$\kappa_i = \frac{\lambda_{max}}{\lambda_i} \quad (23)$$

A matrix is well-conditioned or rather non-singular if the inequality provided by Eq. (24) is fulfilled for all singular values (Grah, 2004; Saad, 2003):

$$\kappa_i \leq 1000 \quad (24)$$

The number N_θ^f of well-conditioned parameters can be concluded from the number of those κ_i fulfilling condition (24). The remaining question is which parameters are well-conditioned. This can be answered using the following RRQRD (Hong and Pan, 1992):

$$S_{sp}P = QR \quad (25)$$

In Eq. (25), $Q \in R^{N_c \cdot N_{sp} \cdot N_{ex} \times N_\theta}$ is orthogonal satisfying $Q^T Q = I_{N_\theta}$, $R \in R^{N_\theta \times N_\theta}$ is an upper triangular matrix and $P \in R^{N_\theta \times N_\theta}$ is a permutation matrix (Hong and Pan, 1992).

The most useful information from the RRQRD is that P sorts the columns of S_{sp} in a way that the corresponding singular values λ_{pi} decrease sequentially.

$$\lambda_{p_1} \geq \lambda_{p_2} \geq \dots \geq \lambda_{p_{N_\theta}} \quad (26)$$

If the sorted sensitivity matrix $S_{sp}P$ is reduced by taking only the first N_θ^f columns of the matrix product $S_{sp}P$, the corresponding well-conditioned parameters can be easily identified and the parameter estimation problem becomes well-conditioned regarding the selected parameter subset.

The approach described allows reducing complex model, like the general approach expressions introduced above, in order to get in a rational way reduced models.

However, in spite of solving for the reduced models well-conditioned parameter estimation problems the resulting parameters still include errors. Confidence intervals, $\pm \Delta\theta_i$ were estimated for each parameters of the vector $\bar{\theta}$ with the confidence coefficient of $(1-\sigma)=0.95$ according to (Zeidler and Hunt, 2004). The multi-step algorithm in the applied numerical software Matlab version 7.11.0 (R2010b) was used, which is described in (Bates and Watts, 1988) and based on the assumption of asymptotic normal distributions of the errors.

7. Results and discussion

7.1. Illustration of transients in the complete reaction system

In order to evaluate the general potential of the rhodium-biphephos catalyst in the applied TMS system and for illustrating the reaction courses, initially hydroformylation experiments were performed at two extreme temperatures considered, namely 95 °C and 115 °C. The concentration profiles measured for all components are illustrated in Fig. 5. Attractive n/iso-ratios (c_{nAD}/c_{iAD}) of 55 at 95 °C and 39 at 115 °C were observed after a reaction time of

60 min indicating the potential of the applied catalyst and solvent system.

It can be recognized in Fig. 5 that the consumption of the reactant 1-dodecene causes the formation of the desired terminal aldehyde tridecanal (nAL) as well as of other isomers, which are lumped into the pseudo-component iso-dodecene (iOL). In particular, an isomerization of 1-dodecene proceeds. Iso-dodecene is the second main reaction product for the conditions considered. Furthermore, a smaller amount of the hydrogenation product dodecane and a very small amount of isomeric iso-aldehydes (iAD) could be detected. For the higher temperature (115 °C) the results reveal a significantly increased rate of the isomerization (r_{iso}) relative to the desired hydroformylation ($r_{hf,b}$).

These observations allow a first interpretation regarding relative activation energies. Obviously, $E_{A,iso}$ seems to be larger than $E_{A,hf,b}$. Thus, less tridecanal can be formed at higher temperatures directly from the reactant 1-dodecene. Iso-dodecene is consumed in a series reaction and a significant amount of dodecane is produced via hydrogenation.

Based on the results of the first experiments illustrated in Fig. 5, it could not yet be decided, which amount of dodecane is formed directly from 1-dodecene by hydrogenation with rate $r_{hg,b}$ or by consecutive hydrogenation of formed iso-dodecene with rate $r_{hg,a}$ as mentioned in the reaction network (Fig. 1). The same uncertainty remains regarding the two ways possible to form the small amount of observed iso-aldehyde considering a possible back-isomerization by the reversible reaction r_{iso} followed by $r_{hf,c}$ (Behr et al., 2005b; Vogl et al., 2005).

In order to gain more quantitative insight the models introduced before should be instructive. This requires parameterization of the various model conditions.

7.2. Free parameters and estimation strategy

The three levels of rate expressions introduced in Eqs. (3d), (5)–(14) contain four types of parameters:

- (a) Temperature dependent reaction rate constants k , which are described by a modified Arrhenius equation:

$$k_j = k_{j,\infty}^{ref} \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,j}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{ref}}\right)\right) \quad (27)$$

with T^{ref} being a reference temperature, preferentially in the middle of the interval of interest ($T^{ref}=105$ °C was used below).

- (b) Reaction equilibrium constants $K_{eq,j}$, which are related to the corresponding Gibbs energies of reaction $\Delta G_{R,j}$:

$$K_{eq,j} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{R,j}}{R \cdot T}\right) \quad (28)$$

- (c) Numerous lumped inhibition constants $K_{\alpha-\kappa,j}$ which should also follow an Arrhenius equation (Eqs. (3d), (5)–(14))
 (d) Two temperature dependent equilibrium constants $K_{eq,cat,\alpha}$ and $K_{eq,cat,\beta}$ related to the different catalyst states (Eq. (2c), Fig. 2)

The reaction equilibrium constants K_{eq} of the hydrogenation and hydroformylation reactions could be calculated directly applying available Gibbs enthalpies of formation of the species involved using $\Delta G_{R,j} = \sum_i \nu_{i,j} \cdot \Delta G_{F,i}$ (Yaws, 1998). However, for the isomerization reaction no such data were available. For this reason the Gibbs enthalpy of isomerization $\Delta G_{R,iso}$ was estimated additionally as a free parameter.

To simplify the parameter estimation, the inhibition constants K_j in Eqs. (3d), (5)–(14) and the catalyst equilibrium constants $K_{eq,cat,\alpha}$ and $K_{eq,cat,\beta}$ in Eq. (2c) were assumed to be constant in the relative small temperature range considered.

The mathematical framework described in the previous section was applied to reduce the derived mechanistic kinetic models and to determine the corresponding free parameters based on the results of the batch experiments carried out. Theoretically it is possible to analyze all reactions and all experiments together. However, estimating the relative large number of parameters is very difficult because of the possible occurrence of numerous local optima (Edgar and Himmelblau, 1988; Englezos and Kalogerakis, 2000; Hu et al., 2011; Marin and Yablonsky, 2011). To overcome this difficulty, as mentioned above, the four sub-networks for the isomerization of 1-dodecene (sub-network I; r_{iso}), the hydrogenation of 1- and iso-dodecene (sub-networks III/II; $r_{hg,b}/r_{hg,a}$), the hydroformylation of iso-dodecene (sub-network IV; $r_{hf,a}$) and the total network of the hydroformylation of 1-dodecene (network V_{total}; $r_{hf,b}$, $r_{hf,c}$) were analyzed sequentially.

7.3. Sequential analysis of four sub-networks

7.3.1. Sub-network I— isomerization (r_{iso})

Two sets of measured concentration profiles of the fed 1-dodecene and the exclusively formed pseudo-component iso-dodecene are given in Fig. 6a for experiments carried out in nitrogen at 95 °C and 115 °C. The isomerization rate r_{iso} is relatively

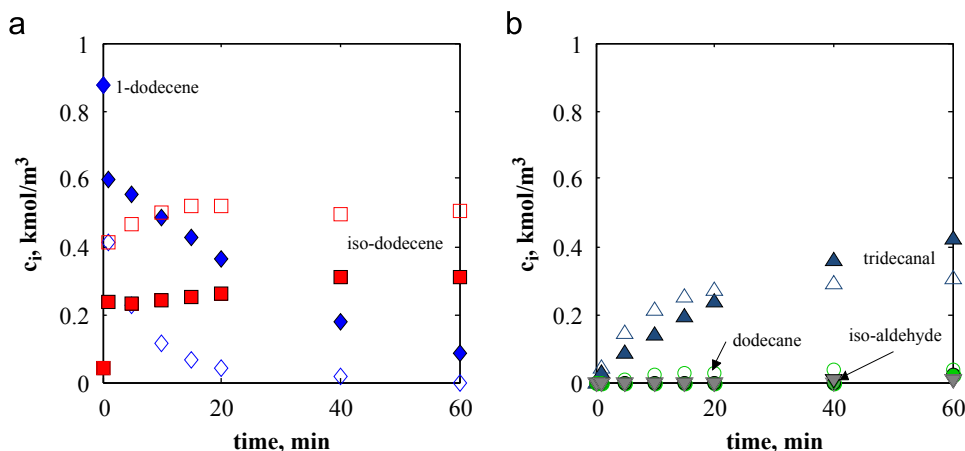


Fig. 5. Experimentally determined concentration profiles of the total hydroformylation network (V_{total}) of (a) 1-dodecene and iso-dodecene and (b) tridecanal, dodecane and iso-aldehyde at $p_{tot}^0=2$ MPa, $p_{CO}^0=p_{H_2}^0=1$ MPa, $T=95/115$ °C: experiment symbols (nOL $\blacklozenge/\blacklozenge$, iOL \redlozenge/\redlozenge , nAD $\blacktriangle/\blacktriangle$, AL $\greenlozenge/\greenlozenge$, iAD $\blacktriangledown/\blacktriangledown$).

high, especially at 115 °C. No hydrogenation or hydroformylation products could be detected. In additional experiments at 105 °C the influence of CO on the isomerization was studied. The related inhibition effect is clearly visible in Fig. 6b. It is due to back-formation of the Rh-species (1) and inactive Rh-dimers indicated in Fig. 2, which reduces the amount of the catalyst available in the resting state as described in Eq. (2c). This issue will be discussed and quantified in more detail later in Section 7.4, when the whole reaction system is analyzed.

In the introduced most general model equation quantifying the isomerization rate (Eq. (3d) with Eqs. (27) and (28)), the kinetic parameters $E_{A,iso}$ and $k_{iso,\infty}^{ref}$, the equilibrium constant $K_{eq,iso}$ and the inhibition constants $K_{\alpha,iso}$, $K_{\beta,iso}$ and $K_{\gamma,iso}$ are unknown. Estimating these six parameters simultaneously using the results of all isomerization experiments performed without CO, led to a good description but provided partly very broad confidence intervals. The subsequently carried out singular value decomposition and the application of the threshold condition number of 1000 (Eqs. (23) and (24)) revealed that the parameter $K_{\gamma,iso}$ was identified as ill-conditioned and not essential for the parameter estimation. As a consequence the general rate Eq. (3d) could be reduced.

Reduced GA for isomerization rate based on Eq. 3d :

$$r_{iso} = \frac{k_{iso,\infty}^{ref} \exp(-E_{A,iso}/R \cdot (1/T - 1/T^{ref})) \cdot (c_{nOL} - c_{iOL}/K_{eq,iso})}{(1 + K_{\alpha,iso} \cdot c_{nOL} + K_{\beta,iso} \cdot c_{iOL})} \quad (29)$$

An illustration of the agreement between experiments and model predictions using Eq. (29) is given in Fig. 6 for one typical experiment.

The estimated five parameters of Eq. (29) were used subsequently in two ways. Except the pre-factor $k_{iso,\infty}^{ref}$ all parameters were kept as found here in analyzing in the following steps larger sub-networks. Thus, e.g. the activation energy of the isomerization estimated to be $E_{A,iso} = 137$ kJ/mol was fixed and further used like that. The other fixed values are given in the final overview provided in Table 2 together with the confidence intervals. These intervals are relatively high indicating the remaining limits and uncertainties of this identification. In order to maintain the general structure of the model but to have some flexibility the obtained frequency factor $k_{iso,\infty}^{ref} = 4.35 \times 10^{+3}$ m³/(kg_{cat} min) was used subsequently just as a starting value and was again readjusted, first during the analysis of experiments covering the next larger sub-network II of the hydrogenation of iso-dodecene and

finally again in quantifying the complete reaction network V_{total} comprising all six reactions.

7.3.2. Sub-network II—hydrogenation of iso-dodecene ($r_{hg,a}$)

In a second step the rate of the iso-dodecene hydrogenation $r_{hg,a}$ was quantified. A deeper understanding would require the consideration of all possible dodecene isomers. Due to the lack of pure isomers a representative mixture of isomers was prepared in a preliminary experiment in an available larger batch reactor (volume approx. 21 described in (Markert et al., 2013)). This mixture, which contained also small amounts of dodecane was used as a lumped iso-dodecene feed fraction in experiments carried out in temperature and hydrogen pressure ranges of 95–105 °C and $p_{H_2} = 0.5$ –1.5 MPa. Fig. 7a and b illustrate the concentration profile of iso-dodecene and the formed hydrogenation product dodecane. There is only a relative small temperature and pressure effect in the considered ranges.

Due to the limited analysis regarding the isomer distribution only the most simple empirical power law (Eq. (10)) was applied to analyze the results of the corresponding batch runs. The kinetic parameters ($E_{A,hg,a}$ and $k_{hg,a,\infty}^{ref}$) were estimated. As already discussed for the isomerization the estimated activation energy ($E_{A,hg,a} = 102$ kJ/mol) is fixed for the further analysis of the total network. The relative good quality of simulating $r_{hg,a}$ with Eq. (10) is illustrated Fig. 7. For the pre-exponential factor holds $k_{hg,a,\infty}^{ref} = 1.59$ m⁶/(kg_{cat} min kmol) which is used as initial value for parameter estimation in the next sub-network III which comprises in addition also the hydrogenation of 1-dodecene.

7.3.3. Sub-network III—hydrogenation of 1-dodecene ($r_{hg,b}$)

This sub-network contains the isomerization (r_{iso}) and the subsequent hydrogenation ($r_{hg,a}$) of the intermediate product iso-dodecene, respectively. Experiments were performed in the following ranges: $T = 95$ –115 °C, $p_{H_2} = 0.5$ –2 MPa and $p_{H_2} : p_{CO} = 10:1, 16:1$. Experimental concentration profiles of 1-dodecene, iso-dodecene and dodecane are given as points in Fig. 8a for 95 °C and 115 °C at $p_{H_2} = 1$ MPa and in Fig. 8b for 105 °C at $p_{H_2} = 0.5$ and 2 MPa. It can be seen that the consumption of the reactant 1-dodecene causes the formation of iso-dodecene and the hydrogenation product dodecane. In particular the isomerization of 1-dodecene proceeds relatively fast and is the main reaction for these conditions. At 95 °C dodecane and iso-dodecene are primary products and the concentrations do not change much after 40 min. At the higher

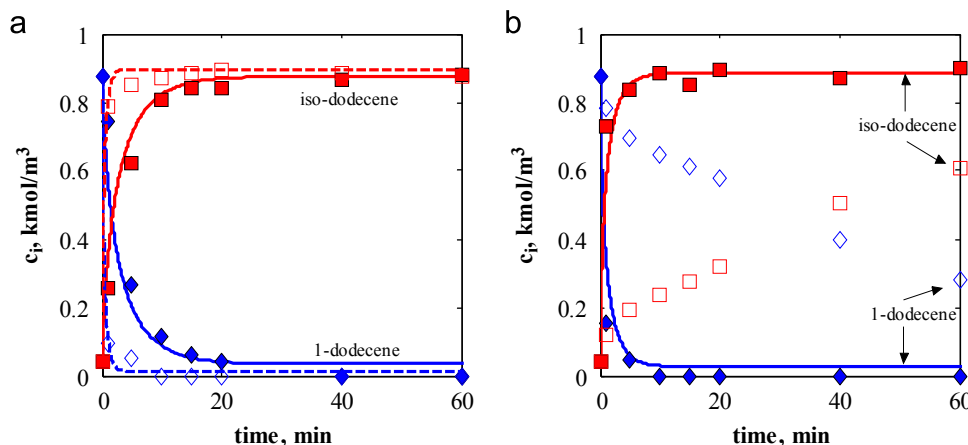


Fig. 6. Isomerization of 1-dodecene (sub-network I, r_{iso} , Eq. (29)) (a) Temperature dependence $p_{tot}^0 = p_{N_2}^0 = 0.1$ MPa, $T = 95/115$ °C: model lines (nOL—/—, iOL—/—), experiment symbols (nOL—/—, iOL—/—), (b) CO dependence of the isomerization; $p_{tot}^0 = 0.1$ MPa, $T = 105$ °C, $p_{CO}^0 = 0/0.8$ MPa: (legend same as for a).

Table 2

Summary of estimated parameters describing the network of reactions illustrated in Figs. 1 and 2.

Parameters	Unit	Value	Estimated confidence interval
Catalyst equilibrium			
$K_{eq, cat, \alpha}$	Eq. (2c) m ³ /kmol	10.00	± 20.5
$K_{eq, cat, \beta}$	–	1.01	± 0.6
Isomerization (iso) I			
Frequency factor $k_{iso, \infty}^{ref}$	r_{iso} Eq. (29) m ³ /(kg _{cat} min)	696.23 ^b	± 69.6
Activation energy $E_{A, iso}$	kJ/mol	136.891	± 39.7
Gibbs-enthalpy $\Delta G_{R, iso}$ ^a	J/mol	$-1.1 \times 10^{+4}$	± 2530.0
$K_{\alpha, iso}$	m ³ /kmol	38.63	± 97.4
$K_{\beta, iso}$	m ³ /kmol	226.21	± 47.5
Hydrogenation (hg) II/III			
Frequency factor $k_{hg, b, \infty}^{ref}$	$r_{hg, a}$ Eq. (10)/ $r_{hg, b}$ Eq. (30) m ³ /(kg _{cat} min kmol)	139.55 ^b	± 132.6
Activation energy $E_{A, hg, b}$	kJ/mol	76.105	± 19.8
$K_{\alpha, hg, b}$	m ³ /kmol	2.66	± 3.7
$K_{\gamma, hg, b}$	m ³ /kmol	7.10	± 6.9
$K_{\delta, hg, b}$	m ³ /kmol	1.28	± 1.5
Frequency factor $k_{hg, a, \infty}^{ref}$	m ⁶ /(kg _{cat} min kmol)	0.70 ^b	± 12.9
Activation energy $E_{A, hg, a}$	kJ/mol	102.260	± 13.3
Hydroformylation (hf) IV/V			
Frequency factor $k_{hf, b, \infty}^{ref}$	$r_{hf, a}$ Eq. (14)/ $r_{hf, b}$ Eq. (31) m ⁹ /(kg _{cat} min kmol ²)	$5.00 \times 10^{+7}$	± $1.7 \times 10^{+7}$
Activation energy $E_{A, hf, b}$	kJ/mol	113.080	± 37.3
$K_{\alpha, hf, b}$	m ³ /kmol	574.88	± 2040.8
$K_{\delta, hf, b}$	m ³ /kmol	3020.00	± 8154.0
$K_{\beta, hf, b}$	m ³ /kmol	$1.17 \times 10^{+4}$	± 117.0
Frequency factor $k_{hf, a, \infty}^{ref}$	m ⁹ /(kg _{cat} min kmol ²)	600.00	± 864.0
Activation energy $E_{A, hf, a}$	kJ/mol	120.844	± 493.0

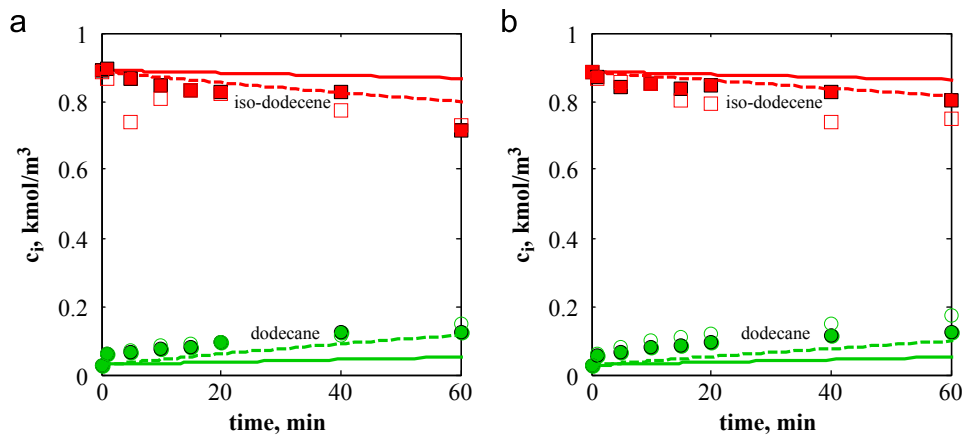
^a Related to $K_{eq, iso}$ according to Eq. (28).^b Finally again adjusted in analyzing the whole network V_{total} .

Fig. 7. Hydrogenation of isomer mixture (sub-network II, $r_{hg, a}$, Eq. (10)) (a) Temperature dependence $p_{tot}^0 = p_{H_2}^0 = 1$ MPa, $T = 95/115$ °C: model lines (iOL $\text{---}/\text{---}$, AL $\text{---}/\text{---}$), experiment symbols (iOL \blacksquare/\square , AL \bullet/\circ) and (b) pressure dependence of the hydrogenation of isomers $T = 105$ °C, $p_{tot}^0 = p_{H_2}^0 = 0.5/1.5$ MPa: (legend same as for a).

temperature of 115 °C the isomerization proceeds even faster compared to the hydrogenation. This is due to the relative higher activation energy of the isomerization. Thus, iso-dodecene is formed as the primary product at the beginning, before it is consumed to dodecane revealing the typical behavior of an intermediate product.

The results illustrated in Fig. 8b shows that the hydrogenation rate increases with increasing pressure of hydrogen corresponding to a decreased isomerization rate. At $p_{H_2} = 2$ MPa more dodecane is formed directly from the reactant 1-dodecene. For both pressures considered in Fig. 8b the series reaction of iso-

dodecene to dodecane takes place. However, a coupled mechanism of back-isomerization to 1-dodecene by r_{iso} and subsequent hydrogenation to dodecane by $r_{hg, b}$ is imaginable (Vogl et al., 2005).

The influence of CO on the hydrogenation was investigated for ratios of $p_{H_2}:p_{CO} = 10:1$ and $16:1$. As observed before for the isomerization, the rates of hydrogenation were also reduced by the inhibiting effect of CO.

For quantification of the kinetics of the hydrogenation of 1-dodecene with $r_{hg, b}$ all three models given by Eq. (7) (GA), (8) (RDS), and (9) (empirical) were applied. Hereby, the isomerization

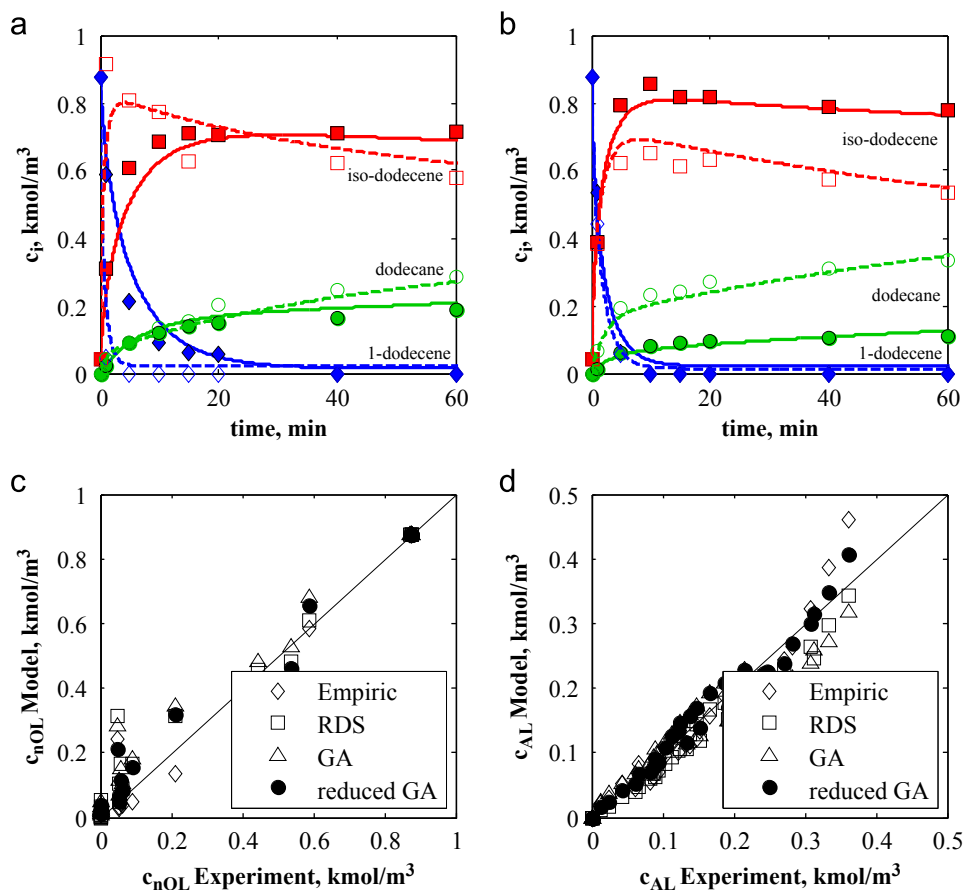


Fig. 8. Hydrogenation of 1-dodecene (sub-network III, $r_{hg,b}$, Eq. (30)) (a) Temperature dependence $p_{tot}^0 = p_{H_2}^0 = 1$ MPa; $T = 95/115$ °C: model lines (nOL $\text{---}/\text{---}$, iOL $\text{---}/\text{---}$, AL $\text{---}/\text{---}$), experiment symbols (nOL $\blacklozenge/\blacklozenge$, iOL $\blacksquare/\blacksquare$, AL \bullet/\bullet), (b) total pressure dependence of the hydrogenation $T = 105$ °C; $p_{tot}^0 = p_{H_2}^0 = 0.5/2$ MPa: (legend same as for a), (c) parity plot of the illustrated experiments for the concentration profile of 1-dodecene for all kinetic rate approaches, (d) parity plot of the illustrated experiments for the concentration profile of dodecane for all kinetic rate approaches (Eqs. (7)–(9) and (30), parameter in Table 2).

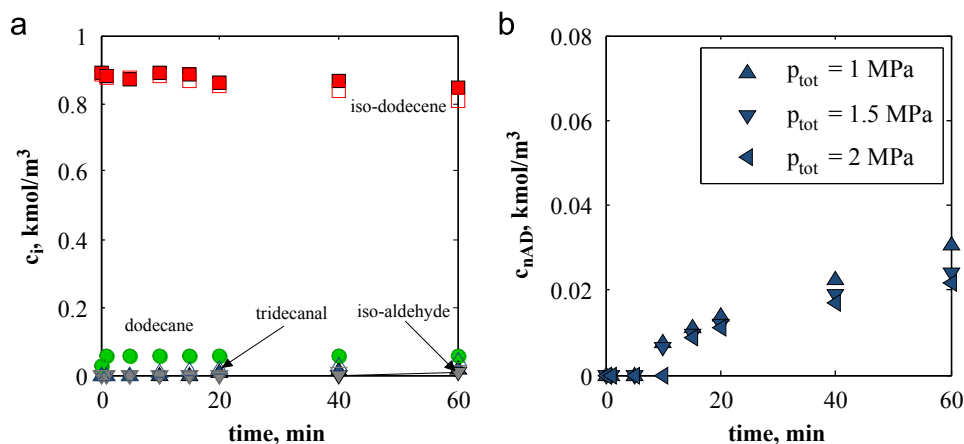


Fig. 9. Hydroformylation of iso-dodecene (sub-network IV, $r_{hf,a}$). (a) Temperature dependence $p_{tot}^0 = 2$ MPa, $p_{CO}^0 = p_{H_2}^0 = 1$ MPa, $T = 95/115$ °C: experiment symbols (iOL $\blacksquare/\blacksquare$, nAD $\blacktriangle/\blacktriangle$, AL \bullet/\bullet , iAD $\blacktriangledown/\blacktriangledown$). (b) total pressure dependence at $p_{tot}^0 = 1\text{--}2$ MPa, $T = 115$ °C.

of 1-dodecene (r_{iso} , Eq. (29)) and the hydrogenation of iso-dodecene ($r_{hg,a}$, Eq. (10)) were described with the available parameters. The already estimated pre-exponential factors $k_{iso,\infty}^{ref}$ and $k_{hg,a,\infty}^{ref}$ were used as initial guesses. Consequently, the kinetic parameters ($k_{hg,b,\infty}^{ref}$ and $E_{A,hg,b}$) and equilibrium constants ($K_{\alpha,hg,b,\dots}$, $K_{\epsilon,hg,b}$) are now the remaining free parameters and have to be estimated.

Parity plots of the measured and predicted concentrations of 1-dodecene and dodecane are given in Fig. 8c and d. All models evaluated (GA, reduced GA, RDS and empirical) are able to describe the experimental reaction rates comparatively well. For the GA-model (Eq. (7)) it was again not possible to estimate all seven parameters in a way that they fulfill the criteria of statistical significance. Partly extreme large confidence intervals were found.

As for the GA isomerization rate model a sensitivity analysis and a parameter reduction was performed leading to the following reduced GA equation:

Reduced GA (based on Eq. 7) :

$$r_{hg,b} = \frac{k_{hg,b,\infty}^{ref} \exp(-E_{A,hg,b}/R \cdot (1/T - 1/T^{ref})) \cdot (C_{nOL} \cdot C_{H_2,l} - C_{AL}/K_{eq,hg,b}(T))}{(1 + K_{\alpha,hg,b} \cdot C_{nOL} + K_{\gamma,hg,b} \cdot C_{AL} + K_{\delta,hg,b} \cdot C_{H_2,l})} \quad (30)$$

As mentioned before $K_{eq,hg,b}$ can be calculated using Eq. (28) with the following function for $\Delta G_{R,hg,b}$ based on (Yaws, 1998).

$$\Delta G_{R,hg,b}(T) = -126.28 + 0.13 \cdot T + 6.80 \cdot 10^{-06} \cdot T^2 \text{ [kJ/mol]} \quad (30a)$$

The experimental and accordingly calculated transients based on Eq. (30) are in good agreement at different temperatures and for the hydrogen pressures considered (see Fig. 8a and b).

Excluding again the pre-factor $k_{hg,b,\infty}^{ref}$, the activation energy $E_{A,hg,b} = 76$ kJ/mol and all other kinetic parameters summarized in Table 2 are kept constant. The $k_{iso,\infty}^{ref}$ value was reduced in this evaluation step compared to the value estimated initially by about 50%. The three frequency factors $k_{iso,\infty}^{ref} = 2.30 \times 10^{+3} \text{ m}^3/(\text{kg}_{cat} \cdot \text{min})$, $k_{hg,b,\infty}^{ref} = 398.40 \text{ m}^6/(\text{kg}_{cat} \cdot \text{min} \cdot \text{kmol})$ and $k_{hg,a,\infty}^{ref} = 2.34 \text{ m}^6/(\text{kg}_{cat} \cdot \text{min} \cdot \text{kmol})$ were used later as initial values in the subsequent analysis of the total network.

7.3.4. Sub-network IV—hydroformylation of iso-dodecene ($r_{hf,a}$)

The last sub-network investigated was the hydroformylation of iso-dodecene. Beside this reaction, the isomerization and the hydrogenation of 1- and iso-dodecene can occur simultaneously

in the presence of CO and H₂. The rates of these parallel-series reactions were quantified before and rate equations were available.

In the experiments the same mixture of olefin isomers was fed initially into the reactor as in the experiments carried out to hydrogenate iso-dodecene ($r_{hg,a}$). Again temperature and total pressure ranges of 95–115 °C and $p_{tot} = 1\text{--}2$ MPa were covered. The synthesis gas composition, i.e. $p_{H_2}:p_{CO}$, was varied between 1:2 and 2:1. In Fig. 9 selected concentration profiles of the reactant iso-dodecene and the hydroformylation and hydrogenation products (tridecanal, iso-aldehyde and dodecane) are depicted. Compared to the hydrogenation of iso-dodecene ($r_{hg,a}$) a slight temperature dependence can be observed. Iso-dodecene is consumed only slightly. Iso-aldehyde is formed with a rate $r_{hf,a}$ at 95 °C and 115 °C. The small amount of initially present dodecane in the feed remained nearly constant during the whole run. Obviously, tridecanal is the main reaction product especially at elevated temperatures and pressures. Thus, the reversible isomerization reaction (r_{iso}) and the consecutive hydroformylation ($r_{hf,b}$) occur as discussed also in (Behr et al., 2003; Vogl et al., 2005). Due to the high relative activation energy of the isomerization $E_{A,iso}$ the influence of this reaction is particularly significant at elevated temperature as already mentioned above.

The pressure dependence of the tridecanal formation is illustrated in Fig. 9b. The result reveals the fact, that the formation of tridecanal is reduced with increased total synthesis gas pressure connected with increased CO partial pressure. This observation is in good agreement with the results found for the isomerization sub-network. At higher CO partial pressures more inactive Rh-

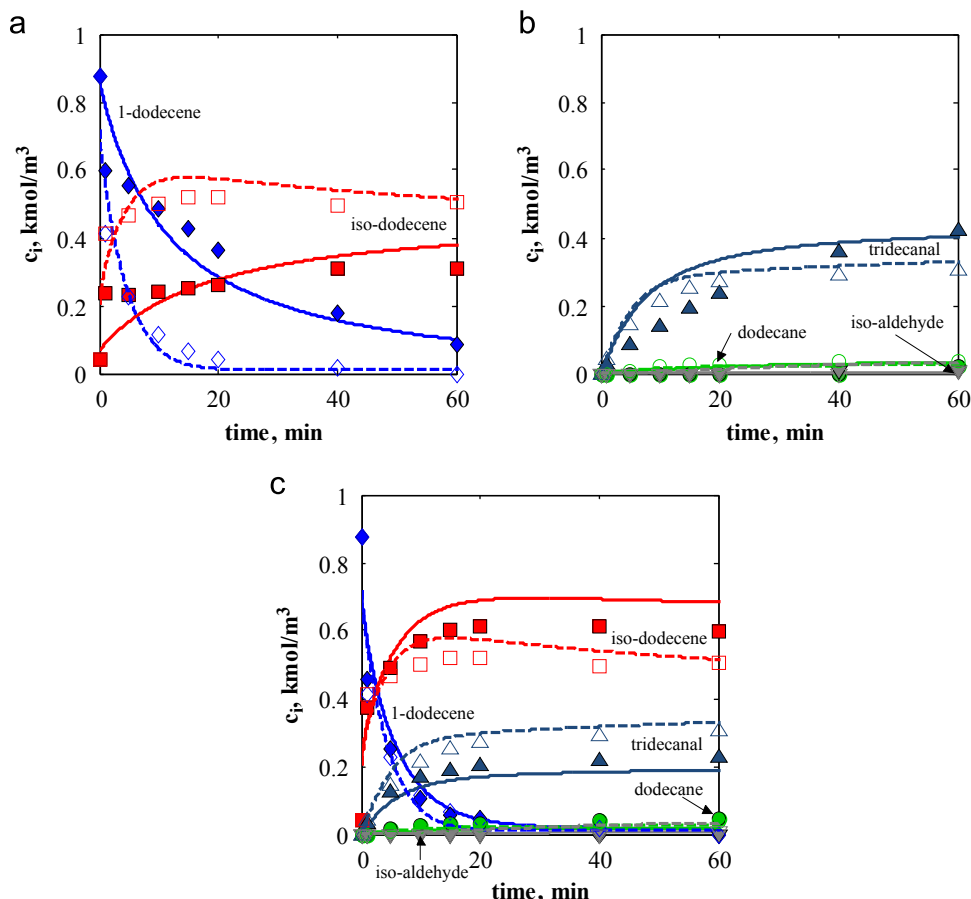


Fig. 10. Hydroformylation of 1-dodecene (total network V_{total} , $r_{hf,b}$, Eq. (31)) (a) and (b) Temperature dependence $p_{tot}^0 = 2$ MPa, $p_{CO}^0 = p_{H_2}^0 = 1$ MPa, $T = 95/115$ °C: model lines (nOL —/—, iOL —/—, nAD —/—, AL —/—, iAD —/—), experiment symbols (nOL ◆/◆, iOL ■/■, nAD ▲/▲, AL ●/●, iAD ▼/▼), (c) Total pressure dependence of the hydroformylation at $T = 115$ °C, $p_{tot}^0 = 1/2$ MPa: (legend same as for a and b).

species are formed corresponding to a reduction of the amount of the active catalyst and an inhibition of the isomerization rate. Thus, for a high total pressure the back-isomerization of iso-dodecene is suppressed and a lower amount of tridecanal is formed by the subsequent hydroformylation.

Inspecting the results of the hydroformylation experiments with the olefin isomer mixture had to be concluded that the observed formation of tridecanal did not allow a reliable estimation of parameters quantifying the rate $r_{hf,a}$. Thus, here the initially planned goal of decomposition of the reaction network failed. However, parameters $E_{A,hf,a}$ and $k_{hf,a,\infty}^{ref}$ of a simplified power law approach (Eq. (14)) could be estimated during the final analysis of the total reaction network of the hydroformylation of 1-dodecene described in the following.

7.4. Analysis of the total network V_{total} including hydroformylation ($r_{hf,a}$, $r_{hf,b}$ and $r_{hf,c}$)

Finally, the hydroformylation of 1-dodecene was investigated covering the complete network given in Fig. 1. Beyond the up to now evaluated sub-networks, quantification of the rates of the hydroformylation reactions was the final goal. Hydroformylation of 1-dodecene was studied experimentally in the same temperature and synthesis gas total pressure ranges as before ($T=95-115$ °C, $p_{tot}=1-2$ MPa). Additionally, the synthesis gas composition was varied: $p_{H_2}:p_{CO}=0:1; 1:4; 1:2; 2:1; 4:1$ and $1:0$.

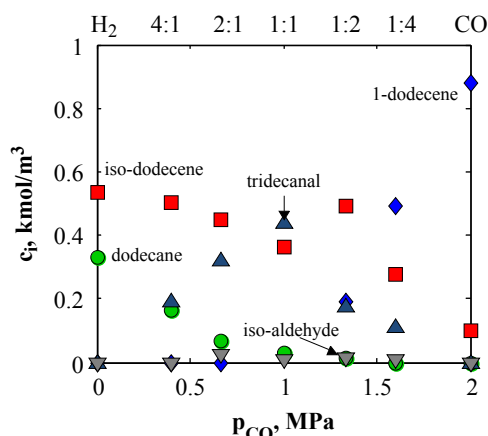


Fig. 11. Experimental observed effect of partial pressure CO and H₂ at the hydroformylation of 1-dodecene on the product spectrum at $T=105$ °C, experiment symbols (nOL \blacklozenge , iOL \blacksquare , nAD \blacktriangle , AL \bullet , iAD \blacktriangledown).

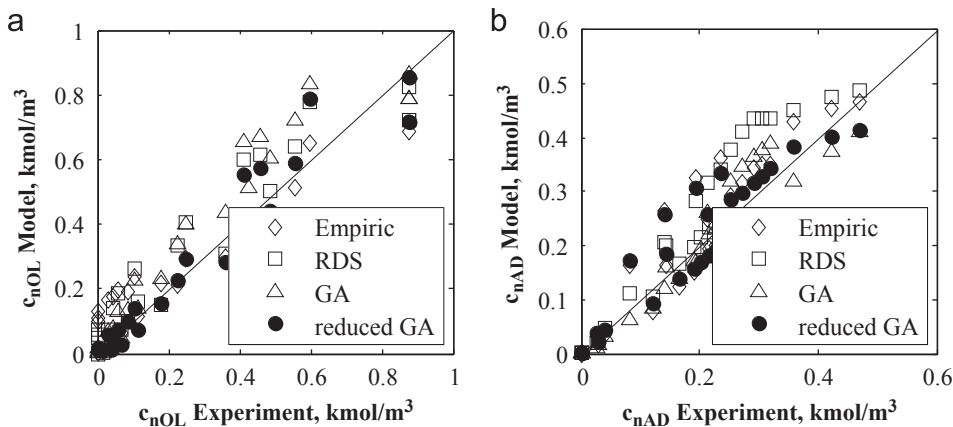


Fig. 12. Parity plots for the evaluation of the total network V_{total} (Eqs. (11)–(13) and (31), parameters in Table 2) (a) of the presented experiments for the concentration profile of 1-dodecene for all kinetic rate approaches, (b) of the presented experiments for the concentration profile of tridecanal for all kinetic rate approaches.

The experimental results presented already in Fig. 4 are repeated in Fig. 10a and b, complemented now by the results of predictions using the final models and parameters to be discussed now. Furthermore the influence of the total pressure of synthesis gas on the reaction course is shown in Fig. 10c for the range $p_{tot}^0=1-2$ MPa. At the lower total pressure (corresponding also to a lower CO partial pressure) the isomerization is the main reaction, which forms iso-dodecene faster than the parallel hydroformylation forms the target tridecanal. For a higher total pressure of 2 MPa the isomerization rate is reduced and more tridecanal can be produced directly from 1-dodecene by $r_{hf,b}$. Thus, with increasing total and CO partial pressure the isomerization rate is decreased as already illustrated in Fig. 6b.

This is now the point to return to the required quantification of the effect of the synthesis gas composition on the amount of active catalyst present in the resting state (Eq. (2c)). Fig. 11 shows the influence of the CO partial pressure measured at $T=105$ °C and for $p_{tot}^0=2$ MPa (with hydrogen being the remainder) on the product composition after 60 min. The full range from pure hydrogen to pure carbon monoxide is covered. As discussed already above the hydrogenation and in particular the isomerization takes place if p_{CO} is zero. With increasing partial pressures of CO the isomerization rate r_{iso} and the hydrogenation rate $r_{hg,b}$ rate decrease gradually and the hydroformylation proceeds. The maximum amount of the desired hydroformylation product tridecanal formed by $r_{hf,b}$ was observed for the stoichiometric ratio $H_2:CO=1:1$. If the CO partial pressure is further increased, the conversion of 1-dodecene is decreased, which reduces the extents of all reactions. For such CO rich conditions the inactive Rh-dimers and Rh-dicarbonyl complexes shown in Fig. 2 are formed (Deshpande et al., 2011; Kamer et al., 2004).

The pronounced and important effect of the syngas composition on the amount of catalyst in the resting state $c_{cat,rs}$ can be quantified using Eq. (2c) with the unknown equilibrium constants $K_{eq,cat,\alpha}$ and $K_{eq,cat,\beta}$. Analyzing results of batch runs carried out with different syngas compositions, these two constants were now estimated together with the other still unknown kinetic parameters of the models describing the rates of the hydroformylation reactions. For the rates of the isomerization, r_{iso} , and the rates of the hydrogenations of iso- and 1-dodecene, $r_{hg,a}$ and $r_{hg,b}$, Eqs. (29), (10) and (30) were used. Hereby the pre-factors $k_{iso,\infty}^{ref}$, $k_{hg,a,\infty}^{ref}$ and $k_{hg,b,\infty}^{ref}$ determined before served just as initial guesses and were estimated again together with the free parameters of the hydroformylation kinetics described by Eqs. (11)–(14) and (27), namely the activation energies $E_{A,hf,a}$, $E_{A,hf,b}$ and $k_{hf,a,\infty}^{ref}$, $k_{hf,b,\infty}^{ref}$ and the equilibrium constants $K_{\alpha,hf,a}, \dots, K_{\alpha,hf,a}$.

An estimation of the whole set of parameters using the general approach (Eq. (11)) was not satisfying, because many of the estimated parameters were identified as non-sensitive. Consequently, as for the isomerization and hydrogenation sub-networks, again a sensitivity analysis and a model reduction were performed. Applying Eqs. (19)–(26) the following model equation (reduced GA), which contains just five free parameters was identified to describe the rate of the hydroformylation of 1-dodecene.

Reduced GA (based on Eq. 11) :

$$r_{hf,b} = \frac{k_{hf,b,\infty}^{ref} \exp(-E_{A,hf,b}/R \cdot (1/T - 1/T^{ref})) \cdot c_{nOL} \cdot c_{H_2,l} \cdot c_{CO,l}}{(1 + K_{\alpha,hf,b} \cdot c_{nOL} + K_{\delta,hf,b} \cdot c_{nAD} + K_{\theta,hf,b} \cdot c_{H_2,l})} \quad (31)$$

The five parameters in Eq. (31) were estimated together with the constants $K_{eq,cat,\alpha}$ and $K_{eq,cat,\beta}$ describing the catalyst equilibrium (Eq. (2c)). Parameters of the rate model for the hydroformylation of the iso-dodecene with the rate $r_{hf,a}$ still not quantified and estimated with the data set of the total reaction network V_{total} . For the latter the simple empirical Eq. (14) was used.

All estimated equilibrium and kinetic parameters are finally summarized in Table 2 together with the parameters determined in the previous steps.

The quality of the description of the observed transients with the derived total model for the studied reaction network (Figs. 1 and 2) is illustrated in Fig. 10a–c. There is for the whole temperature and pressure range covered a relative good agreement between experimental results and predictions. This is also illustrated by the parity plots of 1-dodecene and tridecanal concentrations given for several typical runs in Fig. 12. In this figure the corresponding parity plots for describing the rate of the 1-dodecene hydroformylation, $r_{hf,b}$, with the complete GA model (Eq. (11)), with the simpler RDS approach based (Eq. (12)) and the empirical model (Eq.(13)) without presenting the related kinetic parameters and the corresponding larger confidence intervals are also given for comparison. Although the differences are not so pronounced, because of the systematically derived model using the reduced general approach should be clearly favored.

Fig. 13 shows finally the predicted effect of CO on the amount of active catalyst based on Eq. (2c) using the estimated two equilibrium constants as in Table 2. It can be seen that for typical conditions used (namely $p_{tot}^0 = 2$ MPa, $p_{H_2}^0 = p_{CO}^0 = 1$ MPa, $T = 105$ °C) only about 40% of the total catalyst amount fed in the reactor are predicted to be in the resting state. However, this must be seen as a very rough estimation, because the $K_{eq,cat,\alpha}$ and $K_{eq,cat,\beta}$ values were estimated with quite high uncertainty together with several other parameters. A

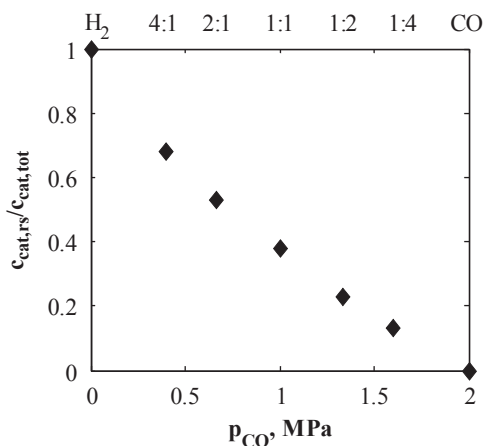


Fig. 13. Effect on the active catalyst concentration in resting state; $T = 105$ °C, $p_{tot}^0 = 2$ MPa according to Eq. (2c) and the parameter $K_{eq,cat,\alpha}$ and $K_{eq,cat,\beta}$ (Table 2).

check of this unexpected low amount of active catalyst requires the application of additional measurements using NMR-techniques which is currently planned.

7.5. Evaluation of the overall approach followed and the kinetic parameters estimated

The applied strategy of analyzing sequentially sub-networks of increasing size should be in principle based on estimating on a higher level only a limited number of new parameters and to conserve completely the parameters determined on the lower level. Due to both unavoidable experimental and model errors this is a too optimistic approach. Accepting this limitation, essentially the most instructive activation energies were kept constant and, as noted above, the pre-exponential factors $k_{j,\infty}^{ref}$ were updated on each higher level, using the values from the lower level just as initial estimated. An indicator of the overall consistency of the approach followed is the fact, that the finally fixed pre-factors $k_{iso,\infty}^{ref}$, $k_{hg,a,\infty}^{ref}$, $k_{hg,b,\infty}^{ref}$, $k_{hf,a,\infty}^{ref}$, $k_{hf,b,\infty}^{ref}$ are in the same order of magnitude as the values found earlier analyzing the corresponding smaller sub-networks. For example the frequency factor of the isomerization rate $k_{iso,\infty}^{ref}$ evolves from initially $4350 \text{ m}^3/(\text{kg}_{cat} \text{ min})$ (sub-network I) via $2300 \text{ m}^3/(\text{kg}_{cat} \text{ min})$ (sub-network III) to the final value of $696 \text{ m}^3/(\text{kg}_{cat} \text{ min})$ given in Table 2. Besides the general errors mentioned, this shift in absolute values could be also explained by changes in the experimental conditions. E.g. the gas phase in the isomerization experiments differed from the gas phase in the hydroformylation experiments related to differences in the catalyst state, which is described only in a simplified way assuming the cycle shown in Fig. 2 and the estimation of the resting state amount based on Eq. (2c).

In further evaluating and interpreting the resulting set of parameters summarized in Table 2, it should be also remembered that the reaction rate $r_{hf,c}$ shown in Fig. 1 as another possible pathway forming iso-aldehyde directly from the feed 1-dodecene cannot be fully excluded. It could be here expressed by a series reaction of initial isomerization with rate r_{iso} and subsequent hydroformylation of iso-dodecene with rate $r_{hf,a}$ and, thus, was not further required for the mathematical description of the available batch run results.

The activation energy estimated for the isomerization ($E_{A,iso} = 137$ kJ/mol) is the highest found in the total network. This is confirmed by the observation that for the relative highest temperature isomerization is the dominating 1-dodecene consuming reaction. The activation energies of the two hydroformylation reactions of n-dodecene ($E_{A,hf,a} = 113$ kJ/mol) and iso-dodecene ($E_{A,hf,c} = 121$ kJ/mol) are lower. Consequently, with respect to selectivity, lower temperatures should be applied to suppress preliminary isomerization and support direct tridecanal formation. The two hydrogenation reactions of 1- and iso-dodecene are characterized by the lowest activation energies ($E_{A,hg,b} = 76$ kJ/mol and $E_{A,hg,a} = 102$ kJ/mol). Altogether the total amount of alkane found is low for the selective hydroformylation catalyst used. Furthermore, comparing iso-dodecene and 1-dodecene as feeds the activation energies of the former are higher in both hydrogenation and hydroformylation. This fact can be explained by the specific steric hindrance provided by the ligand biphosphos and/or by a coupled mechanism of back-isomerization and consecutive in situ hydrogenation and hydroformylation to dodecane and iso-aldehyde, respectively.

Regarding the rather large confidence intervals of the parameters also given in Table 2 should be noted that they are based on severe statistical evaluation. They indicated that caution is still required regarding interpretation of the postulated mechanisms.

It can be finally stated that the large amount of experimental and corresponding calculated results applying the models and

parameters discussed are found to be in rather good agreement with respect to the individual sub-networks and the total network for the temperature and pressure range covered.

8. Conclusion

In this contribution the rhodium-catalyzed hydroformylation of 1-dodecene using a biphospho ligand was investigated in a thermomorphic multicomponent solvent system (olefin/decane/DMF) in a broad range of temperature, concentration, total pressure and partial pressure of carbon monoxide and hydrogen, respectively. The reaction network is complex and consists of six main parallel-series reactions characterized by isomerization, hydrogenation and hydroformylation. This network was decomposed into four progressively larger sub-networks with different intermediates as reactants to support estimating free parameters in rate equations for all identified reactions. For the kinetic description detailed mechanistic models were derived based on a catalytic cycle including active and inactive Rh-species. Reduced models and the corresponding free parameters were identified by analyzing a large set of batch reactor runs using model reduction techniques based on singular value decomposition and subset selection methods. Following this sequential strategy, kinetic models and parameters could be determined for all sub-steps and the total network. The results provide valuable insight into the reaction progress of long-chain olefin hydroformylation in such useful solvent systems. The overall model presented allows also describing quantitatively the effect of changes in the gas phase composition on the amount of the active catalyst. It was further shown that the isomerization plays a key role in the total reaction network. At elevated temperature it consumes relatively fast the reactant 1-dodecene and causes the formation of the undesired iso-aldehyde. Thus, for further development of this attractive hydroformylation process should be performed at lower temperature to avoid the preliminary isomerization. The kinetic models developed in this work can be used to design and optimize new reactor concepts for this kind of homogeneously catalyzed multi-phase hydroformylation reactions.

Nomenclature

Latin letters

A	[–] matrix, Eq. (22)
B	[–] matrix, Eq. (22)
c	[kmol/m ³] concentration
E_A	[kJ/mol] activation energy ΔG_R [kJ/mol] Gibbs energy of reaction
H	[(MPa·m ³)/mol] Henry coefficient
\bar{H}	[–] Hessian matrix
\underline{J}	[kmol/(m ² min)] molar flux density
\bar{J}	[–] Jacobi matrix
K	[varies] lumped inhibition coefficient in rate approaches
K_{eq}	[–] reaction equilibrium constant
k	[varies] rate constant
k_{eff}	[1/min] effective mass transport coefficient
\bar{M}	[kg/kmol] molar mass
N_{θ}	[–] number of well-conditioned parameter
n	[mol] amount of substance
n/iso	[–] ratio of n-aldehyde to iso-aldehyde
OF	[–] objective function of the parameter estimation problem
P	[–] permutation-matrix
p	[MPa] pressure
R	[J/(mol K)] universal gas constant
r	[kmol/(min kg _{cat})] reaction rate

S_{sp}	[–] dynamic sensitivity matrix
T	[K] temperature
t	[min] time
Y	[%] Yield

Greek letters

θ	[–] estimated parameter vector
κ	[–] condition number
Λ	[–] diagonal-matrix
λ	[–] eigen value
ν	[–] stoichiometric coefficient
σ	[–] probability of error
ω	[–] frequency

Subscripts

b	backward
cat	catalyst
dos	dosing
eq	equilibrium
f	forward
g	gas
i	component index
j	reaction index
k	catalyst index
L	Ligand
l	liquid
m	experiment index
max	maximal
n	sampling point index
opt	optimal
p	parameter
rs	resting state
sol	solubility
tot	total

Superscripts

M	total number of reactions
N_c	total number of components
N_{ex}	total number of experiments
N_{sp}	total number of sampling points
N_y	total number of measured variables
N_{θ}	total number of parameter
r	remain
ref	reference

Acknowledgments

The financial support of Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB-TR 63 "Integrated chemical processes in multi-phase fluid systems") is gratefully acknowledged. We are very grateful to Umicore AG and Co. KG for the supply of the catalyst precursor Rh(acac)(CO)₂. The authors would like to thank Dipl.-Ing. Benjamin Hentschel for intensive and fruitful discussions during the development of the mechanistic kinetic models.

Appendix A. Derivation of rate expressions and performance parameters

In Section 3 were derived rate expressions for the olefin isomerization reaction based on the network and the catalytic

cycle shown in Figs. 1 and 2. In analogy to Eq. (3a)–(3d) corresponding expressions can be derived capable to describe the hydrogenation and hydroformylation of the terminal olefin. Below is given the most essential step (corresponding to Eq. (3b) for the isomerization).

Considering besides the resting state of the catalyst also the states (2), (3) and (8) involved in the hydrogenation cycle (Fig. 2) the following Eq. (A1) can be derived, which can be written in a more compact way using lumped parameters (Eq. (7)).

$$r_{hg,b} = \frac{k_{hf,1}^f k_{hf,2}^f k_{hg,1}^f k_{hg,2}^f C_{nOL} C_{H_2} - k_{hf,1}^b k_{hf,2}^b k_{hg,1}^b k_{hg,2}^b C_{AL}}{(k_{hf,2}^f k_{hg,1}^f k_{hg,2}^f C_{H_2} + k_{hf,1}^f k_{hg,1}^f k_{hg,2}^f C_{H_2} + k_{hf,1}^b k_{hf,2}^b k_{hg,2}^b + k_{hf,1}^b k_{hf,2}^b k_{hg,1}^b)} + \frac{k_{hf,1}^f k_{hg,1}^f k_{hg,2}^f C_{nOL} C_{H_2} + k_{hf,1}^b k_{hf,2}^b k_{hg,2}^f C_{nOL} + k_{hf,1}^f k_{hg,1}^f k_{hg,2}^b C_{nOL}}{k_{hf,2}^f k_{hg,1}^f k_{hg,2}^f C_{AL} + k_{hf,1}^f k_{hg,1}^f k_{hg,2}^f C_{nOL} + k_{hf,1}^f k_{hg,1}^f k_{hg,2}^b C_{nOL}} + \frac{k_{hf,2}^f k_{hg,1}^f k_{hg,2}^b C_{AL} + k_{hf,1}^b k_{hg,1}^b k_{hg,2}^b C_{AL} + k_{hf,1}^f k_{hg,1}^f k_{hg,2}^f C_{nOL} C_{H_2}}{k_{hf,2}^f k_{hg,1}^f k_{hg,2}^b C_{AL} + k_{hf,1}^b k_{hg,1}^b k_{hg,2}^b C_{AL} + k_{hf,1}^f k_{hg,1}^f k_{hg,2}^f C_{nOL} C_{H_2}} + \frac{k_{hf,2}^f k_{hg,1}^b k_{hg,2}^b C_{AL} C_{H_2} + k_{hf,1}^b k_{hg,1}^b k_{hg,2}^b C_{AL} C_{H_2} + k_{hf,1}^b k_{hf,2}^b k_{hg,2}^b C_{AL}}{k_{hf,2}^f k_{hg,1}^f k_{hg,2}^f C_{AL} + k_{hf,1}^f k_{hg,1}^f k_{hg,2}^f C_{nOL} C_{H_2} + k_{hf,1}^b k_{hf,2}^b k_{hg,1}^b} \quad (A1)$$

Considering besides the resting state of the catalyst also the states (2), (3), (4) and (5) involved in the hydroformylation cycle (Fig. 2) the following Eq. (A2) can be derived.

$$r_{hf,b} = \frac{k_{hf,1}^f k_{hf,2}^f k_{hf,3}^f k_{hf,4}^f k_{hf,5}^f C_{nOL} C_{H_2} C_{CO} - k_{hf,1}^b k_{hf,2}^b k_{hf,3}^b k_{hf,4}^b k_{hf,5}^b C_{nAD}}{(k_{hf,2}^f k_{hf,3}^f k_{hf,4}^f k_{hf,5}^f C_{H_2} C_{CO} + k_{hf,1}^f k_{hf,3}^f k_{hf,4}^f k_{hf,5}^f C_{H_2} C_{CO} + k_{hf,1}^b k_{hf,2}^b k_{hf,4}^b k_{hf,5}^b C_{H_2}} + \frac{k_{hf,1}^b k_{hf,2}^b k_{hf,3}^b k_{hf,5}^b + k_{hf,1}^b k_{hf,2}^b k_{hf,3}^b k_{hf,4}^b + k_{hf,1}^f k_{hf,3}^f k_{hf,4}^f k_{hf,5}^f C_{nOL} C_{H_2} C_{CO}}{k_{hf,2}^f k_{hf,3}^f k_{hf,4}^f k_{hf,5}^f C_{nOL} C_{H_2} + k_{hf,1}^f k_{hf,3}^f k_{hf,4}^f k_{hf,5}^f C_{nOL} + k_{hf,1}^b k_{hf,2}^b k_{hf,3}^b k_{hf,5}^b C_{nAD}} + \frac{k_{hf,2}^b k_{hf,3}^b k_{hf,4}^b k_{hf,5}^b C_{nAD} + k_{hf,1}^f k_{hf,2}^f k_{hf,4}^f k_{hf,5}^f C_{nOL} C_{H_2} + k_{hf,1}^f k_{hf,2}^f k_{hf,3}^f k_{hf,5}^f C_{nOL}}{k_{hf,1}^f k_{hf,2}^f k_{hf,3}^f k_{hf,4}^b C_{nOL} + k_{hf,2}^f k_{hf,3}^f k_{hf,4}^b k_{hf,5}^b C_{nAD} + k_{hf,1}^b k_{hf,3}^b k_{hf,4}^b k_{hf,5}^b C_{nAD}} + \frac{k_{hf,1}^f k_{hf,2}^f k_{hf,3}^f k_{hf,5}^b C_{nOL} C_{CO} + k_{hf,1}^f k_{hf,2}^f k_{hf,3}^f k_{hf,4}^b C_{nOL} C_{CO}}{k_{hf,2}^f k_{hf,3}^f k_{hf,4}^b k_{hf,5}^b C_{CO} C_{nAD} + k_{hf,1}^f k_{hf,3}^f k_{hf,4}^b k_{hf,5}^b C_{CO} C_{nAD}} + \frac{k_{hf,1}^b k_{hf,2}^b k_{hf,4}^b k_{hf,5}^b C_{nAD} + k_{hf,1}^f k_{hf,2}^f k_{hf,3}^f k_{hf,4}^b C_{nOL} C_{H_2} C_{CO}}{k_{hf,2}^f k_{hf,3}^f k_{hf,4}^b k_{hf,5}^b C_{H_2} C_{CO} C_{nAD} + k_{hf,1}^f k_{hf,3}^f k_{hf,4}^b k_{hf,5}^b C_{H_2} C_{CO} C_{nAD}} + \frac{k_{hf,1}^b k_{hf,2}^b k_{hf,4}^b k_{hf,5}^b C_{H_2} C_{CO} C_{nAD} + k_{hf,1}^b k_{hf,2}^b k_{hf,3}^b k_{hf,5}^b C_{nAD}}{k_{hf,2}^f k_{hf,3}^f k_{hf,4}^b k_{hf,5}^b C_{H_2} C_{CO} C_{nAD} + k_{hf,1}^b k_{hf,2}^b k_{hf,3}^b k_{hf,5}^b C_{nAD}} \quad (A2)$$

Simpler RDS models can be derived assuming that the coordination of the olefin is the rate determining step. Application of the following Rh-mass balances

$$C_{cat,tot,hg,b} = C_{cat,rs} + C_{cat,2} + C_{cat,3} + C_{cat,8} \quad (A3)$$

or

$$C_{cat,tot,hf,b} = C_{cat,rs} + C_{cat,2} + C_{cat,3} + C_{cat,4} + C_{cat,5} \quad (A4)$$

leads to Eqs. (8) and (12).

In Section 4 in Fig. 3 the different catalyst pre-treatment strategies were evaluated. Therefore the following definition of the yield of tridecanal (Eq. (A5))

$$Y = \frac{n_{nAD}(-v_{OL})}{n_{OL}(-v_{nAD})} \quad (A5)$$

and the n/iso ratio of the composed aldehydes (Eq. (A6)) were used.

$$n/iso = \frac{n_{nAD}}{n_{nAD} + n_{iAD}} / \frac{n_{iAD}}{n_{nAD} + n_{iAD}} \quad (A6)$$

Appendix B. Experimental program

The following table summarizes the experimental investigations carried out to estimate parameters and sensitivities in the different sub-networks and the total network.

See Table B1.

Table B1

Summary of experimental program and number of specific experiments for each sub-network and the total network.

Action	Isomerization sub-network		Hydrogenation sub-network		Hydroformylation sub/total-network
	I	II	III	IV	V _{total}
Temperature and pressure variations $T=95/100/105/110/115$ °C $p_{tot}^0=0.5/1.0/1.5/2.0$ MPa $p_{CO}^0=0/0.4/0.66/1.0/1.33/1.6/2.0$ MPa	10	7	19	7	22
Variations of the initial olefin concentrations $C_{nOL}^0=0.80/0.87/1.05$ kmol/m ³	3	0	3	0	3
Reproducibility tests	5	0	5	5	5
Total	18	7	27	12	30

Appendix C. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2013.06.027>.

References

- Bates, D.M., Watts, D.G., 1988. Nonlinear Regression Analysis and Its Applications. John Wiley & Sons Inc.
- Behr, A., 2008. Angewandte homogene Katalyse. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN-13: 978-3527316663.
- Behr, A., Henze, G., Obst, D., Turkowski, B., 2005a. Selection process of new solvents in temperature-dependent multi-component solvent systems and its application in isomerizing hydroformylation. Green Chem. 7, 645–649.
- Behr, A., Obst, D., Schulte, C., 2004. Kinetic of isomerizing hydroformylation of trans-4-octene. Chem. Ing. Tech. 76, 904–910.
- Behr, A., Obst, D., Schulte, C., Schosser, T., 2003. Highly selective tandem isomerization-hydroformylation reaction of trans-4-octene to n-nonanal with rhodium-BIPHEPHOS catalysis. J. Mol. Catal. A: Chem. 206, 179–184.
- Behr, A., Obst, D., Turkowski, B., 2005b. Isomerizing hydroformylation of trans-4-octene to n-nonanal in multiphase systems: acceleration effect of propylene carbonate. J. Mol. Catal. A: Chem. 226, 215–219.
- Behr, A., Roll, R., 2005. Hydroaminomethylation in thermomorphic solvent systems. J. Mol. Catal. A: Chem. 239, 180–184.
- Beller, M., Cornils, B., Frohning, C.D., Kohlpaintner, C.W., 1995. Progress in Hydroformylation and Carbonylation. J. Mol. Catal. A: Chem. 104, 17–85.
- Bellman, R., Astrom, K.M., 1970. On Structural Identifiability. Math. Biosci. 7, 329–339.
- Bhanage, B.M., Divekar, S.S., Deshpande, R.M., Chaudhari, R.V., 1997. Kinetics of hydroformylation of 1-dodecene using homogeneous HRh(CO)(PPh₃)₃ catalyst. J. Mol. Catal. A: Chem. 115, 247–257.
- Brun, R., Reichert, P., Kunsch, H., 2001. Practical identifiability analysis of large environmental simulation models. Water Resour. Res. 37, 1015–1030.
- Brunsch, Y., Behr, A., 2013. Temperature-controlled catalyst recycling in homogeneous transition-metal catalysis: minimization of catalyst leaching. Angew. Chem. Int. Ed. 52 (5), 1586–1589.
- Chaudhari, R.V., Seayad, A., Jayasree, S., 2001. Kinetic modeling of homogeneous catalytic processes. Cataly. Today 66, 371–380.
- Cintron-Arias, A., Banks, H.T., Capaldi, A., Lloyd, A.L., 2009. A Sensitivity Matrix based Methodology for Inverse Problem Formulation. J. Inv. Ill-Posed Problems 17, 545–564.
- Deshpande, R.M., Kelkar, A.A., Sharma, A., Julcour-Lebigue, C., Delmas, H., 2011. Kinetics of hydroformylation of 1-octene in ionic liquid-organic biphasic media using rhodium sulfoxantphos catalyst. Chem. Eng. Sci. 66, 1631–1639.
- Deshpande, R.M., Purwanto, Delmas, H., Chaudhari, R.V., 1996. Kinetics of hydroformylation of 1-octene using [Rh(COD)Cl](2)-TPPTS complex catalyst in a two-phase system in the presence of a cosolvent. Ind. Eng. Chem. Res. 35, 3927–3933.
- Deshpande, R.M., Purwanto, Delmas, H., Chaudhari, R.V., 1997. Effect of pH on rate and selectivity behavior in biphasic hydroformylation of 1-octene. J. Mol. Catal. A: Chem. 126, 133–140.

- Desset, S.L., Cole-Hamilton, D.J., 2009. Carbon Dioxide Induced Phase Switching for Homogeneous-Catalyst Recycling. *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 1472–1474.
- Desset, S.L., Reader, S.W., Cole-Hamilton, D.J., 2009. Aqueous-biphasic hydroformylation of alkenes promoted by “weak” surfactants. *Green Chem.* 11, 630–637.
- Deuffhard, P., Hohmann, A., 2011. *Numerische Mathematik 1*. De Gruyter Verlag.
- Divekar, S.S., Bhanage, B.M., Deshpande, R.M., Gholap, R.V., Chaudhari, R.V., 1994. Selectivity in hydroformylation of 1-Decene by homogeneous catalysis. *J. Mol. Catal.* 91, L1–L6.
- Dwars, T., Paetzold, E., Oehme, G., 2005. Reactions in micellar systems. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 7174–7199.
- Edgar, T.F., Himmelblau, D.M., 1988. *Optimization of Chemical Processes*. McGraw-Hill Education, ISBN: 0070189927.
- Englezos, P., Kalogerakis, N., 2000. *Applied Parameter Estimation for Engineers*. CRC Press, ISBN: 0849389566.
- Evans, D., Osborn, J.A., Wilkinson, G., 1968. Hydroformylation of alkenes by use of rhodium complex catalysts. *J. Chem. Soc. A*, 3133–3142.
- Fang, J., Jana, R., Tunge, J.A., Subramaniam, B., 2011. Continuous homogeneous hydroformylation with bulky rhodium catalyst complexes retained by nanofiltration membranes. *Appl. Catal. A: Gen.* 393, 294–301.
- Fang, J., Jin, H., Ruddy, T., Pennybaker, K., Fahey, D., Subramaniam, B., 2007. Economic and environmental impact analyses of catalytic olefin hydroformylation in CO₂-expanded liquid (CXL) media. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 8687–8692.
- Fink, M., Attarian, A., Tran, H., 2007. Subset selection for parameter estimation in an HIV model. *Proc. Appl. Math. Mech.* 7, 1121501–1121502.
- Grah, A., 2004. *Entwicklung und Anwendung modularer Software zur Simulation und Parameterschätzung in gaskatalytischen Festbettreaktoren*. Ph.D. thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- Guha, D., Jin, H., Dudukovic, M.P., Ramachandran, P.A., Subramaniam, B., 2007. Mass transfer effects during homogeneous 1-octene hydroformylation in CO₂-expanded solvent: modeling and experiments. *Chem. Eng. Sci.* 62, 4967–4975.
- Haji, S., Erkey, C., 2002. Investigation of rhodium catalyzed hydroformylation of ethylene in supercritical carbon dioxide by in situ FTIR spectroscopy. *Tetrahedron* 58, 3929–3941.
- Haumann, M., Koch, H., Hugo, P., Schomacker, R., 2002. Hydroformylation of 1-dodecene using Rh-TPPTS in a microemulsion. *Appl. Catal. A: Gen.* 225, 239–249.
- Hintermair, U., Zhao, G.Y., Santini, C.C., Muldoon, M.J., Cole-Hamilton, D.J., 2007. Supported ionic liquid phase catalysis with supercritical flow. *Chem. Commun.*, 1462–1464.
- Hong, Y.P., Pan, C.-T., 1992. Rank-revealing QR factorizations and the singular value decomposition. *Math. Comput.* 58, 213–232.
- Hu, W.B., Lowry, B., Varma, A., 2011. Kinetic study of glycerol oxidation network over Pt-Bi/C catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.* 106, 123–132.
- Jakuttis, M., Schoenweiz, A., Werner, S., Franke, R., Wiese, K.D., Haumann, M., Wasserscheid, P., 2011. Rhodium-phosphite SILP catalysis for the highly selective hydroformylation of mixed C-4 feedstocks. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 4492–4495.
- Janssen, M., Wiltling, J., Muller, C., Vogt, D., 2010. Continuous Rhodium-catalyzed hydroformylation of 1-Octene with polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) enlarged triphenylphosphine. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 7738–7741.
- Kamer, P.C.J., van Rooy, A., Schoemaker, G.C., van Leeuwen, P., 2004. In situ mechanistic studies in rhodium catalyzed hydroformylation of alkenes. *Coord. Chem. Rev.* 248, 2409–2424.
- Koeken, A.C.J., van den Broeke, L.J.P., Benes, N.E., Keurentjes, J.T.F., 2011a. Triphenylphosphine modified rhodium catalyst for hydroformylation in supercritical carbon dioxide. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 346, 94–101.
- Koeken, A.C.J., van den Broeke, L.J.P., Deelman, B.J., Keurentjes, J.T.F., 2011b. Full kinetic description of 1-octene hydroformylation in a supercritical medium. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 346, 1–11.
- Körkel, S., 2002. *Numerische Methoden für Optimale Versuchsplanungsprobleme bei nichtlinearen DAE-Modellen*. Ph.D. thesis, Universität Heidelberg.
- Marin, G.B., Yablonsky, G.S., 2011. *Kinetics of Chemical Reactions: Decoding Complexity*. Wiley-VCH p. 428.
- Markert, J., Brunsch, Y., Munkelt, G., Kiedorf, T., Behr, A., Hamel, C., Seidel-Morgenstern, A., 2013. Analysis of the reaction network for the Rh-catalyzed hydroformylation of 1-dodecene in a thermomorphic multicomponent solvent system. *Appl. Catal. A* 462–463, 287–295.
- Mokhadinyana, M., Desset, S.L., Williams, D.B.G., Cole-Hamilton, D.J., 2012. Cooperative ligand effects in phase-switching homogeneous catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 1648–1652.
- Murzin, D.Y., Bernas, A., Salmi, T., 2010. Kinetic modelling of regioselectivity in alkenes hydroformylation over rhodium. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 315, 148–154.
- Murzin, D.Y., Bernas, A., Salmi, T., 2012. Mechanistic model of kinetics of propene hydroformylation with Rh catalyst. *AIChE J.* 58 (7), 2192–2201.
- Murzin, D.Y., Salmi, T., 2005. *Catalytic Kinetics*. Elsevier Science, ISBN-13: 978-0444516053.
- Nocedal, J., Wright, S., 1999. *Numerical Optimization*. Springer Verlag.
- Press, W.H., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T., Flannery, B.P., 2007. *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*, third ed. Cambridge University Press.
- Purwanto, Deshpande, R.M., Chaudhari, R.V., Delmas, H., 1996. Solubility of hydrogen, carbon monoxide, and 1-octene in various solvents and solvent mixtures. *J. Chem. Eng. Data* 41, 1414–1417.
- Purwanto, P., Delmas, H., 1995. Gas-liquid-liquid reaction-engineering—hydroformylation of 1-Octene using a water-soluble rhodium complex catalyst. *Catal. Today* 24, 135–140.
- Radhakrishnan, K., Ramachandran, P.A., Brahme, P.H., Chaudhari, R.V., 1983. Solubility of hydrogen in methanol, nitrobenzene and their mixtures. Experimental data and correlation. *J. Chem. Eng. Data* 28, 1–4.
- Reid, J.G., 1977. Structural identifiability in linear time-invariant systems. *IEEE Trans. Automat. Control* 22, 242–246.
- Saad, Y., 2003. *Iterative Methods for Sparse Linear Systems*, second ed. SIAM Society for Industrial & Applied Mathematics.
- Schäfer, E., Brunsch, Y., Sadowski, G., Behr, A., 2012. Hydroformylation of 1-Dodecene in the TMS; DMF/Decane, phase behavior- reaction performance—catalyst recycling. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 10296–10306.
- Selent, D., Franke, R., Kubis, C., Spannenberg, A., Baumann, W., Kreidler, B., Borner, A., 2011. A new diphosphite promoting highly regioselective Rhodium-catalyzed hydroformylation. *Organometallics* 30, 4509–4514.
- Shaharun, M.S., Dutta, B.K., Mukhtar, H., Maitra, S., 2010. Hydroformylation of 1-octene using rhodium-phosphite catalyst in a thermomorphic solvent system. *Chem. Eng. Sci.* 65, 273–281.
- Subramaniam, B., 2010. Exploiting neoteric solvents for sustainable catalysis and reaction engineering: opportunities and challenges. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 10218–10229.
- Subramaniam, B., Akiem, G., 2012. Sustainable catalytic reaction engineering with gas-expanded liquids. *Curr. Options Chem. Eng.* 1, 336–341.
- Van Leeuwen, P., Claver, C., 2006. *Rhodium Catalyzed Hydroformylation (Catalysis by Metal Complexes)*. Springer, ISBN-13: 978-1402004216.
- Vogl, C., Paetzold, E., Fischer, C., Kragl, U., 2005. Highly selective hydroformylation of internal and terminal olefins to terminal aldehydes using a rhodium-BIPHEPHOS-catalyst system. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 232, 41–44.
- Wachsen, O., Himmler, K., Cornils, B., 1998. Aqueous biphasic catalysis: where the reaction takes place. *Catal. Today* 42, 373–379.
- Webb, P.B., Cole-Hamilton, D.J., Kunene, T.E., 2003. Continuous flow homogeneous catalysis in supercritical fluid-ionic liquid biphasic systems. *Abstr. Papers Am. Chem. Soc.* 226, U716, U716.
- Yang, C., Bi, X.Y., Mao, Z.S., 2002. Effect of reaction engineering factors on biphasic hydroformylation of 1-dodecene catalyzed by water-soluble rhodium complex. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 187, 35–46.
- Yaws, C.L., 1998. *Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamics, Environmental Transport, Safety & Health Related Properties for Organic & Physical... Inorganic Chemicals*. McGraw Hill Book Co.
- Ye, K.M., Freund, H., Xie, Z.Z., Subramaniam, B., Sundmacher, K., 2012. Prediction of multicomponent phase behavior of CO₂-expanded liquids using CEoS/GE models and comparison with experimental data. *J. Supercritical Fluids* 67, 41–52.
- Zeidler, E., Hunt, B., 2004. *Oxford Users' Guide to Mathematics*. Oxford University Press.
- Zhang, Y.Q., Mao, Z.S., Chen, T.Y., 2002. Macro-kinetics of biphasic hydroformylation of 1-dodecene catalyzed by water-soluble rhodium complex. *Catal. Today* 74, 23–35.

Model-Based Identification and Experimental Validation of the Optimal Reaction Route for the Hydroformylation of 1-Dodecene

Benjamin Hentschel,[†] Gregor Kiedorf,[†] Martin Gerlach,[‡] Christof Hamel,^{‡,§}
Andreas Seidel-Morgenstern,^{†,‡} Hannsjörg Freund,^{†,||} and Kai Sundmacher^{*,†,‡}

[†]Max Planck Institute for Dynamics of Complex Technical Systems, Sandtorstrasse 1, 39106 Magdeburg, Germany

[‡]Institute of Process Engineering, Otto von Guericke University Magdeburg, Universitätsplatz 2, 39106 Magdeburg, Germany

[§]Applied Biosciences and Process Engineering, Anhalt University of Applied Sciences, Bernburger Strasse 55, 06366 Köthen, Germany

^{||}Chemical Reaction Engineering, Friedrich-Alexander University Erlangen-Nürnberg, Egerlandstrasse 3, 91058 Erlangen, Germany

ABSTRACT: Previously developed kinetic and dynamic models of the hydroformylation of 1-dodecene in a thermomorphic multicomponent solvent system (TMS), consisting of DMF, *n*-decane, and hydroformylation products, were experimentally validated applying various operation modes, such as batch, semibatch, and perturbed batch operation. On the basis of experimentally obtained data, which cover a broad range of physical conditions, the parameters of the reaction kinetics were refined to give reliable model predictions as basis for rigorous process optimization. The improved model was used for dynamic optimization to obtain optimal trajectories (e.g., temperature and gas dosing fluxes versus reaction time), which maximize the selectivity to the desired linear aldehyde product. The predicted optimal trajectories were successfully validated in semibatch reactor experiments.

■ INTRODUCTION

Because of their nature as a platform compound in the chemical industry, long-chain olefins are a potential link to the integration of renewable feedstocks into existing production networks, which are still mainly based on the utilization of petrochemical resources. Besides long-chain olefins, also unsaturated oleochemicals or fatty acids are potential candidates for such substitutions. To convert these feedstocks into valuable intermediates such as aldehydes, the molecules have to be functionalized. One suitable way is by hydroformylation where a carbon double bond is converted into an aldehyde group via addition of CO and H₂. The homogeneous, rhodium-catalyzed hydroformylation enables high reaction rates and selectivities; however, the expensive rhodium has to be separated and recycled nearly quantitatively after the reaction to yield an economically viable process. Besides other innovative concepts for the rhodium-based hydroformylation of long-chain olefins,^{1–5} the use of thermomorphic solvent systems (TMS)^{6,7} is currently under investigation. This concept makes use of a temperature-dependent miscibility gap when using a mixture of polar, midpolar, and nonpolar solvents, providing homogeneous reaction conditions at higher reaction temperature while exhibiting two liquid phases at lower separation temperatures. The catalyst is preferably located in the polar phase, while the reactants and products generate the organic phase.

On the basis of this novel catalyst separation concept that provides the conceptual framework for a feasible process, the task is to identify the optimal reaction route in combination with the optimal downstream processing, to obtain the most efficient and suitable process. In our previous work, we have shown, that simultaneous design of optimal reaction and process concept yields more efficient processes from an economic point of view, because the entire separation task is defined by the reactor.⁸ By considering

a fluid element whose internal states are subject to optimal control via material and energy flux profiles over time, according to the concept of elementary process functions,⁹ in combination with the optimal process parameters, the cost optimal reaction and process concept were identified. Further, it was found that especially the recycle of reactants significantly affects the reactor design.¹⁰

However, the main requirement for the application of model-based optimization techniques are predictive kinetic models. On the example of the hydroformylation of 1-dodecene in a TMS, such a previously reported kinetic model¹¹ is revised and improved, and the predicted optimal reaction route is validated experimentally in this work.

The considered TMS consists of *N,N*-dimethylformamide (DMF) as polar solvent and *n*-decane as nonpolar solvent. It was intensively investigated regarding its phase behavior and reaction performance by Schäfer et al.,^{12,13} focusing mainly on the feasibility of the TMS concept for the hydroformylation of long-chain olefins. Markert et al.¹⁴ investigated the reaction network performing batch and instructive perturbation experiments, proposing the reaction network shown in Figure 1. On the basis of this qualitative reaction scheme, Kiedorf et al.¹¹ derived mechanistic rate equations without rate-determining step assuming an underlying catalyst preformation step, where the active catalyst in “resting state” is in equilibrium with inactive species. The concentration of the active catalyst in resting state depends strongly on the concentrations of H₂ and CO in the liquid phase, because these components act as ligands on the catalyst complex shifting the catalyst pre-equilibrium. The kinetic parameters were estimated

Received: November 5, 2014

Revised: December 29, 2014

Accepted: January 23, 2015

Published: January 23, 2015

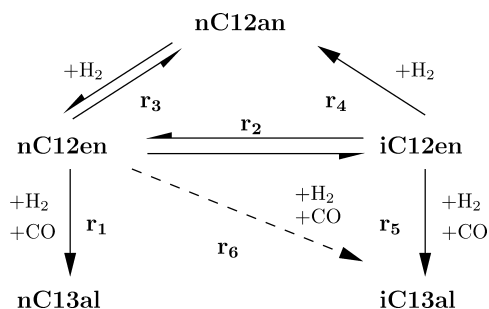


Figure 1. Reaction network of the rhodium/biphephos-catalyzed hydroformylation as proposed by Kiedorf et al.¹¹ nC12en = 1-dodecene, iC12en = iso-dodecenes, nC12an = *n*-dodecane, nC13al = *n*-tridecanal, iC13al = iso-aldehydes. Reaction r_6 was added within model extension in this work.

exclusively on the basis of batch experiments. In this work, the reaction kinetics of Kiedorf et al.¹¹ are revised analyzing newly acquired experimental data for various operation modes, such as batch, semibatch, and perturbed batch operation. This change in the operation conditions required an adaption of the kinetic parameters. The refined model was then used to predict the optimal reaction route by means of temperature and partial pressure profiles under the constraints of a semibatch reactor, maximizing the selectivity to the linear aldehyde product *n*-tridecanal. The two most promising control strategies were further used for experimental validation in semibatch reactor experiments.

MODEL FORMULATION

Reaction System and Revised Kinetics. Figure 1 illustrates the simplified reaction network of the rhodium-catalyzed hydroformylation of 1-dodecene as proposed by Kiedorf et al.¹¹ The corresponding rate equations (eqs 1–5) were mechanistically derived from the full catalytic cycle¹¹ considering all intermediate catalytic reactions and a catalyst preformation step. According to the method of Murzin and Salmi,¹⁵ all intermediate reactions were considered to be reversible, and no rate-determining step was assumed. For the detailed derivation of the reaction kinetics, the reader is referred to Kiedorf et al.¹¹ From Figure 1, it can be seen that the competition of the desired hydroformylation reaction r_1 with the undesired side reactions hydrogenation (r_3 , r_4), isomerization (r_2), and formation of branched aldehyde (r_5) constitutes a selectivity optimization problem with respect to the desired terminal aldehyde *n*-tridecanal (nC13al). As shown below, the kinetics are highly nonlinear, yielding a high potential for model-based optimization to find the optimal reaction conditions. The parameters for the reaction kinetics are given in Table 1. To be

able to reproduce the semibatch experiments, the frequency factors k_0 and the catalyst parameters had to be adjusted in contrast to the original publication.¹¹ The refined parameters are emphasized in bold in Table 1. Further, it was necessary in this work to add a third hydroformylation rate r_6 leading to a direct formation of branched aldehyde from the 1-olefin. As activation energy of r_6 , the same value as for r_1 was considered.

$$r_1 = \frac{k_{1,0}(T)C_{\text{nC12en}}C_{\text{H}_2}C_{\text{CO}}}{1 + K_{1,1}C_{\text{nC12en}} + K_{1,2}C_{\text{nC13al}} + K_{1,3}C_{\text{H}_2}} \quad (1)$$

$$r_2 = \frac{k_{2,0}(T)\left(C_{\text{nC12en}} - \frac{C_{\text{iC12en}}}{K_{p,2}}\right)}{1 + K_{2,1}C_{\text{nC12en}} + K_{2,2}C_{\text{iC12en}}} \quad (2)$$

$$r_3 = \frac{k_{3,0}(T)\left(C_{\text{nC12en}}C_{\text{H}_2} - \frac{C_{\text{nC12an}}}{K_{p,3}}\right)}{1 + K_{3,1}C_{\text{nC12en}} + K_{3,2}C_{\text{nC12an}} + K_{3,3}C_{\text{H}_2}} \quad (3)$$

$$r_4 = k_{4,0}(T)C_{\text{iC12en}}C_{\text{H}_2} \quad (4)$$

$$r_5 = k_{5,0}(T)C_{\text{iC12en}}C_{\text{H}_2}C_{\text{CO}} \quad (5)$$

$$r_6 = k_{6,0}(T)C_{\text{nC12en}}C_{\text{H}_2}C_{\text{CO}} \quad (6)$$

The temperature behavior of the rate constants $k_j(T)$ is modeled via an Arrhenius equation with temperature correction (eq 7) about the reference temperature $T_{\text{ref}} = 378.15$ K, which is the average temperature in the operation range considered.

$$k_j(T) = k_{0,j} \exp\left(\frac{-E_{A,j}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}}\right)\right), j \in \text{RCT} \quad (7)$$

The equilibrium constants in eqs 2 and 3 are calculated via eqs 8 and 9 with parameters given in Table 2.

Table 2. Parameters for Equilibrium Constants (Eq 8)

variable	a_0 [kJ/mol]	a_1 [kJ/mol/K]	a_2 [kJ/mol/K ²]
ΔG_2	-11.0034	0	0
ΔG_3	-126.275	0.1266	6.803×10^{-6}

$$K_{p,j} = \exp\left(\frac{-\Delta G_j}{RT}\right) \quad (8)$$

$$\Delta G_j = a_{0,j} + a_{1,j}T + a_{2,j}T^2, j \in \{2, 3\} \quad (9)$$

All reaction kinetics are based on the mass of active catalyst m_{cat} (refer to eq 13). The concentration of the active catalyst

Table 1. Parameters of Reaction Kinetics (Eqs 1–6) from Kiedorf et al.^{11a}

variable	eq	E_A [kJ/mol]	k_0	unit	K_1 [mL/mol]	K_2 [mL/mol]	K_3 [mL/mol]
r_1	1	113.08	4.904×10^{16}	mL ³ /(g·min·mol ²)	574 876	3 020 413	11 732 838
r_2	2	136.89	4.878×10^6	mL/(g·min)	38 632	226 214	
r_3	3	76.11	5.411×10^8	mL ² /(g·min·mol)	2661.2	7100	1280
r_4	4	102.26	2.958×10^4	mL ² /(g·min·mol)			
r_5	5	120.84	7.619×10^{10}	mL ³ /(g·min·mol ²)			
r_6	6	113.08	3.951×10^{11}	mL ³ /(g·min·mol ²)			
C_{cat}	10				3.041×10^4	0	0.644

^aReaction r_6 was added and frequency factors $k_{0,j}$ and catalyst parameters $K_{\text{cat},1/2/3}$ were adjusted to semibatch experiments in this work. The refined parameters are emphasized in bold.

depends strongly on the concentrations of H₂ and CO in the liquid phase as described by eq 10. To accurately reproduce the performed semibatch and perturbation experiments, the original equation from Kiedorf et al.¹¹ had to be extended by an exponent $K_{cat,3}$ to account for the unknown reaction order of CO and uncertainties in the catalyst pre-equilibrium.

$$C_{cat} = \frac{C_{cat,tot}}{1 + K_{cat,1} C_{CO}^{K_{cat,3}} + K_{cat,2} \frac{C_{CO}^{K_{cat,3}}}{C_{H_2}}} \quad (10)$$

Gas Solubility. Because the hydroformylation of long-chain olefins is a gas–liquid reaction system, mass transfer of gas into the liquid phase has to be taken into account. The driving force of the mass transfer is the difference between the actual and equilibrium gas concentration in the liquid phase c_i^* , given by eq 11. The parameters (Table 3) of the temperature-dependent

Table 3. Solubility Parameters (Eq 12) and $k_{1,a}$ Values

component	H_0 [(bar·mL)/mol]	$E_{A,H}$ [kJ/mol]	$k_{1,a}$ [min ⁻¹]
H ₂	66 400	-3.06	9.57 (±3.8%)
CO	73 900	-0.84	7.08 (±7.0%)

gas solubilities H_i , given by eq 12, were obtained from solubility measurements in the same reactor as used for the validation experiments. The details of the experimental procedure for the determination of the solubility parameters can be found in ref 11.

$$C_i^* = \frac{p_i}{H_i}, \quad i \in \{\text{GAS}\} \quad (11)$$

$$H_i = H_i^0 \exp\left(\frac{-E_{A,H,i}}{RT}\right) \quad (12)$$

In previous works, it was shown that the solvent composition can have a significant effect on the gas solubilities, which could be accounted for by integrating advanced equations of state into the optimization framework.¹⁶ However, due to the high amount of solvent used in this work, the solubility change due to product formation is considered negligible.

Optimal Control Problem. For the calculation of the optimal reaction route, a mathematical model of a stirred tank reactor with gas dosing for semibatch operation is used. The model considers a gas phase (eq 14) and a liquid phase (eq 13), which are assumed to be ideally mixed. The gas phase can be controlled via dosing fluxes j_i^{gas} , which indirectly affect the concentrations of the gaseous components (GAS) in the liquid phase via a mass transfer term given by eq 15. The values of the component specific mass transfer coefficient ($k_{1,a}$)_{*i*} are obtained experimentally in the nonreactive system without catalyst and are given in Table 3. It is assumed that liquid and gas volume are constant during the reaction.

$$\frac{dC_{\text{liq},i}}{dt} = j_i^{\text{GL}} + C_{\text{cat}} M_{\text{cat}} \quad i \in \text{COM} \\ \sum_{j \in \text{RCT}} (v_{j,i} r_j), \quad (13)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = j_i^{\text{gas}} - \frac{V_{\text{liq}}}{V_{\text{gas}}} \cdot R \cdot T \cdot j_i^{\text{GL}}, \quad i \in \text{GAS} \quad (14)$$

$$j_i^{\text{GL}} = \begin{cases} (k_{1,a})_i (C_i^* - C_{\text{liq},i}), & i \in \text{GAS} \\ 0, & i \in \text{COM/GAS} \end{cases} \quad (15)$$

The general optimization problem (OP) is written as a non-linear program. It consists of the objective function Obj, scalar and distributed control variables Ψ and $U(t)$, as well as equality and inequality constraints. The objective function Obj is the maximization of the selectivity to the desired terminal aldehyde *n*-tridecanal $S_{n\text{C}13\text{al}}$ with respect to 1-dodecene. The set of scalar control variables Ψ contains the initial ratio of 1-dodecene to total amount of dodecene Φ , and the initial partial pressures in the gas phase $p_{\text{H}_2}(t_0)$ and $p_{\text{CO}}(t_0)$. Temperature $T(t)$ and gas dosing fluxes $j_{\text{H}_2}^{\text{gas}}(t)$ and $j_{\text{CO}}^{\text{gas}}(t)$ are considered as distributed control variables $U(t)$.

$$\begin{aligned} \text{Obj} &= \max_{U(t), \Psi} S_{n\text{C}13\text{al}} \\ U(t) &= T(t), j_{\text{H}_2}^{\text{gas}}(t), j_{\text{CO}}^{\text{gas}}(t) \\ \Psi &= \Phi, p_{\text{H}_2}(t_0), p_{\text{CO}}(t_0) \\ \text{s.t. material balances:} & \quad \text{eqs 13, 14} \\ \text{GL mass transfer:} & \quad \text{eq 15} \\ \text{reaction kinetics:} & \quad \text{eqs 1 - 10} \\ \text{gas solubilities:} & \quad \text{eqs 11, 12} \\ \text{bounds:} & \quad p \in [0, 20] \text{ bar} \\ & \quad T \in [95, 115] \text{ }^\circ\text{C} \\ \text{conversion:} & \quad X = 1 - \frac{n_{n\text{C}12\text{en}}(t_f)}{n_{n\text{C}12\text{en}}(t_0)} \\ \text{selectivity:} & \quad S = \frac{n_{n\text{C}13\text{al}}(t_f) - n_{n\text{C}13\text{al}}(t_0)}{X \cdot n_{n\text{C}12\text{en}}(t_0)} \quad (\text{OP}) \\ \text{initial conditions:} & \quad n_{i,\text{liq}}(t_0) = 0, \quad i \in \text{COM}/ \\ & \quad \{\text{nC}12\text{en}, \text{iC}12\text{en}\} \\ & \quad n_{n\text{C}12\text{en}}(t_0) + n_{\text{iC}12\text{en}}(t_0) = n_{n\text{C}12\text{en,ref}} \\ & \quad \Phi = \frac{n_{n\text{C}12\text{en}}(t_0)}{n_{n\text{C}12\text{en,ref}}} \\ \text{recycle constraints:} & \quad n_{\text{iC}12\text{en,liq}}(t_0) \leq n_{\text{iC}12\text{en,liq}}(t_f) \\ & \quad n_{n\text{C}12\text{en,liq}}(t_0) \geq n_{n\text{C}12\text{en,liq}}(t_f) \\ \text{scenario constraints:} & \quad \text{sgIC: } p_{\text{H}_2}(t_0) = p_{\text{CO}}(t_0) \\ & \quad \text{sgJ: } j_{\text{H}_2}^{\text{gas}}(t) = j_{\text{CO}}^{\text{gas}}(t) = 0.5 \cdot j_{\text{CO}}^{\text{gas}}(t) \\ & \quad \text{optT: } T(t) = T = \text{const} \\ & \quad \text{noRc: } \Phi = 1 \end{aligned}$$

With increasing degree of freedom the objective function value will of course increase; however, the feasibility of the practical realization of the obtained control profiles usually decreases. To investigate the relevance of the different control variables and their interaction, different scenarios with varying degrees of freedom are investigated and defined as scenario constraints in OP. The following scenarios are considered as instructive strategies.

Initial Condition of the Gas Phase (sgIC or optIC). In this scenario, the initial partial pressures in the gas phase can either be optimized independently (optIC) or their ratio is fixed to syngas ($p_{\text{H}_2} = p_{\text{CO}}$) condition (sgIC).

Gas Dosing Flux (sgJ or optJ). In this scenario, the dosing fluxes into the gas phase can either be optimized individually (optJ) or their ratio is fixed to syngas ($j_{\text{H}_2}^{\text{gas}} = j_{\text{CO}}^{\text{gas}}$) condition (sgJ).

Temperature Profile (optT or dynT). This constraint defines if the temperature can be optimized as dynamic profile (dynT) or as optimal constant temperature (optT).

Recycle (Rc or noRc). This constraint defines if the initial dodecene ratio can be optimized (Rc), obeying the recycle constraints, or if only 1-dodecene is used as reactant (noRc). The recycle constraints make sure that the initially added iso-dodecene is ultimately generated from 1-dodecene and not

from an additional feedstock. The reference amount of dodecene is 0.85 mol.

Semibatch Reactor Model with Pressure Controller for Validation. While the control variables in the optimization problem (OP) are the molar fluxes $j_{\text{H}_2}^{\text{gas}}$ and $j_{\text{CO}}^{\text{gas}}$, leading to optimal partial pressure profiles in time, predefined profiles of molar fluxes cannot be confidently realized in the semibatch reactor. Instead, profiles of total pressure can be realized accurately via the pressure control unit in the experiment. However, because the initial conditions of the gas phase can be realized individually, this control turns out to be sufficient to realize the predicted optimal partial pressure profiles (refer to the selectivity optimization section); hence only dosing of syngas ($j_{\text{H}_2}^{\text{gas}} = j_{\text{CO}}^{\text{gas}}$) is considered in the model. To account for the constraint on the gas dosing flux, the model eqs 13–15 are extended about the syngas condition eq 16 and the ODE of the total pressure (eq 17) involving the pressure control term eq 18.

Regarding temperature, the temperature control unit of the reactor is able to realize profiles of the reactor temperature directly without need for predefined cooling or heating temperature profiles. Furthermore, within the considered temperature range, all temperature profiles are technically attainable without limitation; hence, no energy balance and no temperature controller dynamics need to be considered in the model.

$$j_i^{\text{gas}} = 0.5 \cdot j_{\text{sg}}^{\text{gas}}, \quad i \in \text{GAS} \quad (16)$$

$$\frac{dp_{\text{total}}}{dt} = j_{\text{sg}}^{\text{gas}} - \frac{V_{\text{liq}}}{V_{\text{gas}}} \cdot R \cdot T \cdot \sum_{i \in \text{GAS}} j_i^{\text{GL}} \quad (17)$$

$$j_{\text{sg}}^{\text{gas}} = K_{\text{control}} \cdot (p_{\text{control}}(t) - p_{\text{total}}) \quad (18)$$

■ EXPERIMENTAL SECTION

The experimental evaluation of the mathematically predicted optimal trajectories estimated was performed in a TMS for a fixed solvent composition carried out in a reaction calorimeter, which offers the opportunity to adjust individual gas dosing and temperature profiles as described below.

Reaction and Solvent System. To study optimal dosing and temperature profiles, experimentally, transient experiments with the following conditions were applied.

The initial composition of the thermomorphic solvent system consists of 1-dodecene/DMF/decane = 20/32/48 wt % as used by Kiedorf et al.¹¹ This operation point provides homogeneous reaction conditions at temperatures above 85 °C while guaranteeing a phase split into a nonpolar product phase and a catalyst containing polar phase at lower temperatures. Thus, at reaction conditions (95 °C ≤ *T* ≤ 115 °C), the solvent system is homogeneous to avoid mass transfer limitations. Below 85 °C, a two-phase system of olefin/decane and the polar DMF containing the rhodium-catalyst-ligand complex can be observed allowing a simple catalyst separation and recycling at room temperature.¹²

As ligand the highly *n*-aldehyde selective bidentate ligand biphephos was selected as reported in ref 14. The catalyst/ligand molar ratio was set to 1/3.3, and the catalyst/olefin molar ratio was 1/10 000, leading to high *n*/iso-aldehyde ratios >90 monitoring the reaction progress with the available analytic tools.¹⁴ The catalytic and solvent systems were fixed for the subsequent investigation. The purity of the TMS is characterized as follows: nonpolar solvent decane (Alfa Aesar, 99%),

polar solvent *N,N*-dimethylformamide (Merck KGaA, 99.8%), and the semipolar reactant 1-dodecene (Merck KGaA, 95%).

Within the performed experiments, the reaction system was manipulated via initial partial pressures and dosing flux profiles of H₂ and CO in the gas phase as well as via temperature profiles by means of optimal trajectories (OT). Thus, carbon monoxide and hydrogen in various mixtures or single gas were fed with a grade of 2.0 and 5.0, respectively. The purities and supplies of all chemicals are listed in ref 14.

Experimental Equipment, Procedures, and Analytics.

The evaluation experiments were carried out in a reaction calorimeter (RC1, Mettler Toledo, U.S.) of 1.8 L total volume. This system consisted of a double wall stainless steel reactor, which could be operated up to a maximum pressure of 100 bar and a maximum temperature of 150 °C. The gases were supplied from pressurized gas bottles with a purity given above. The total and partial pressures of CO and H₂ were adjusted by an automatic pressure controller (RCPress60, Mettler Toledo, U.S.), allowing one to realize the calculated optimal pressure ramps. Stirring was achieved with a gassing stirrer. The operation parameters were regulated via the software WinRC (V7. 11, Mettler Toledo, U.S.).

Before filling, the reactor was flushed with nitrogen and evacuated three times. In the experiments performed, decane (343.8 g), DMF (229.8 g), and 1-dodecene (142.8 g) together with the Rh-catalyst precursor (8.49×10^{-5} mol, Umicore) and the ligand biphephos (2.8×10^{-4} mol, Molisa) were solved and filled under N₂-conditions into the reactor. Depending on the optimal trajectory, the liquid phase was preheated until the desired temperature was reached. The reactant 1-dodecene (142.8 g) was preheated to 60 °C and filled into a sample cylinder (*V* = 300 mL) under inert conditions. The sample cylinder was pressurized with the desired gas mixture, and the experiment was started by pressing the reactant as pulse into the reactor using a manually operated valve and adjusting the pressure via the pressure controller. The stirrer speed was set to 800 rpm in all experiments. Samples were taken at discrete steps using manually operated valves.

In the reference batch experiment, the reactor was pressurized to 20 bar to start the reaction. In contrast, the pressure controller kept the pressure constant at 20 bar in case of the semibatch experiment considered as a second reference case. In case of the experimental evaluation of the optimal trajectories, gas supply was changed with respect to the calculated reaction time, and the controller regulated a new partial or total pressure. The dosing could be completed in less than 30 s by the pressure controller unit.

The concentrations of reactants and products were analyzed using standard gas chromatography (GC). Therefore, samples were taken in a discrete manner during the course of reaction and analyzed with a GC (6890, Hewlett-Packard, U.S.) using helium as carrier gas. The GC was equipped with a capillary column (HP-5, Agilent, *L* = 60 m, film = 0.25 μm, ID = 0.32 mm) and a FID, calibrated with calibration standards for the reactant 1-dodecene, the isomers 3-dodecene (ChemSampCo, 90%) and 5-dodecene (TCI, 97%), and the products dodecane (Alfa Aesar, 99%) and tridecanal (Alfa Aesar, 96%). For the remaining isomers of 1-dodecene and the formed aldehydes, no calibration standards were available. Thus, the calibration factors of 1-, 3-, and 5-dodecene were used for linear regression to estimate the factors for 2-, 4-, and 6-dodecene. The calibration factors for tridecanal were also used for all corresponding aldehyde isomers. As internal standard for GC calibration *n*-decanol (99%) was applied. A more detailed description of the experimental conditions can be found in ref 11.

RESULTS

Extension of Kinetic Parameters to Semibatch and Perturbed Batch Experiments. In preliminary studies of the hydroformylation of 1-dodecene in a TMS system, the reaction network could be identified,¹⁴ and the reaction kinetics were quantified in detail.¹¹ A reduced mechanistic kinetic model was derived for the main reaction (eq 1) and the most important side reactions (eqs 2 and 3). Furthermore, relations were

established, which allow for the calculation of the amount of active catalyst in resting state as a function of the CO and H₂ concentrations. By analyzing experimental data determined in a batch reactor, an estimation of the kinetic parameters and the gas solubilities was performed. The resulting kinetic model described the hydroformylation of 1-dodecene for batch operation conditions in the experimentally covered pressure and temperature range quite well (see, e.g., Figure 2, dashed lines).

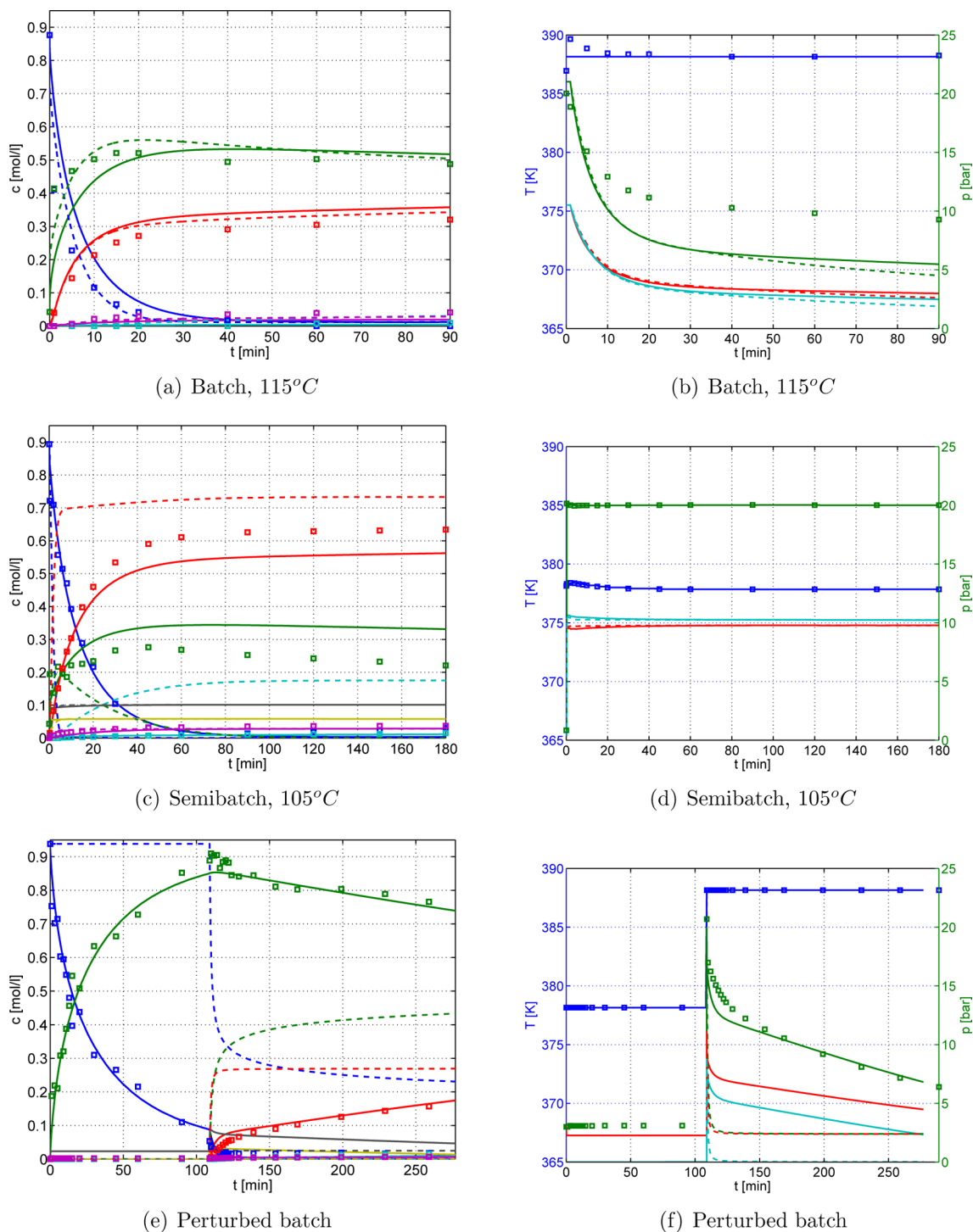


Figure 2. Reference experiments for model validation. (a,b) Batch operation, $p_{\text{H}_2}^0 = p_{\text{CO}}^0$, $p_{\text{total}}^0 = 20$ bar, $T = 115$ °C. (c,d) Semibatch operation, $p_{\text{H}_2}^0 = p_{\text{CO}}^0$, $j_{\text{H}_2} = j_{\text{CO}}$, $p_{\text{total}} = 20$ bar, $T = 105$ °C. (e,f) Perturbed batch operation with initial isomerization at $p_{\text{CO}}^0 = 3$ bar and $T = 105$ °C, and subsequent hydroformylation via perturbation with syngas (1:1) up to $p_{\text{tot,pert}} = 20$ bar, $T = 115$ °C. Symbols: experimental data. Dashed lines: model prediction with original parameters of Kiedorf et al.¹¹ Solid lines: model prediction with refined parameters.

Table 4. Confidence Intervals of Kinetic Parameters Given in Table 1^a

variable	eq	E_A [kJ/mol]	k_0	unit	K_1 [mL/mol]	K_2 [mL/mol]	K_3 [mL/mol]
r_1	1	±33.0%	±13.9% (±34.0%)	mL ³ /(g·min·mol ²)	±355.0%	±270.0%	±1.0%
r_2	2	±29.0%	±9.7% (±10.0%)	mL/(g·min)	±252.1%	±21.0%	
r_3	3	±26.0%	±8.5% (±95.0%)	mL ² /(g·min·mol)	±139.1%	±97.2%	±117.2%
r_4	4	±13.0%	±6832.3% (±1842.9%)	mL ² /(g·min·mol)			
r_5	5	±408.0%	±5.1% (±144.0%)	mL ³ /(g·min·mol ²)			
r_6	6		±10.9%	mL ³ /(g·min·mol ²)			
C_{cat}	10				±84.1% (±205.0%)	±59.4%	±12.4%

^aValues of refined parameters are emphasized in bold. Values of original parameters before refinement are given in parentheses.

However, to design and optimize an optimal trajectory imposed by forced changes of the CO/H₂ atmosphere and temperature, an extrapolation of the derived kinetic model is required outside of the state space covered during the batch experiments. A test of applying the model for the prediction of an additionally performed semibatch experiment, not used for the parameter estimation, resulted in larger deviations between experimental data and model prediction as illustrated in Figure 2c–f. The main reason for this mismatch is that for the performed semibatch operation, higher concentrations occur than in the previously carried out batch experiments, especially for CO.

To extend the range of applicability of the kinetic model and parameters, several additional dynamic experiments were performed in this work.

Figure 2 summarizes selected dynamic concentration, temperature, and pressure profiles versus reaction time for the previously reported batch experiment (a,b),¹¹ the newly evaluated semibatch experiment (c,d), and forced (perturbed) dynamic experiment (e,f). These results are explained below in more detail.

Batch Operation. In batch operation (Figure 2a and b),¹¹ no dosing of syngas was performed during the experiments. Initially, no gas was dissolved in the liquid phase, and the initial total pressure in the gas phase was set to 20 bar with a H₂ to CO ratio of 1. Because of the gradually vanishing driving forces, the mass transfer into the liquid phase was slower than for semibatch or perturbed batch operation mode discussed below. This fact was increased due to the application of a reactor system with a magnetic stirring bar in the older experiments. This resulted in differences in the estimated $k_{1,a}$ value for CO and H₂ between the two sets of experiments. A more detailed description of the reactor system and the experimental procedures can be found in Kiedorf et al.¹¹ Because of the batch operation, the pressure decreases and H₂ is gradually depleted, which reduces the extent of the hydroformylation reaction. In parallel, because the CO concentration in the liquid is comparatively low, there is no significant inhibition of the isomerization reaction, which lowers the selectivity with respect to tridecanal. Obviously, because the kinetic parameters reported in Kiedorf et al.¹¹ have been entirely obtained from batch experiments, the batch case could be predicted quite accurately in the covered range of operating parameters.

Semibatch Operation. In the semibatch experiments (Figure 2c and d), the same initial conditions were used as in

the batch case, but the depletion of gas was compensated by dosing continuously stoichiometrically composed syngas ($j_{H_2}^{gas} = j_{CO}^{gas}$), keeping a constant total pressure of 20 bar. In this way, higher concentrations of gas in the liquid phase could be maintained over the entire reaction time. The experimental data reveal that the isomerization is significantly reduced compared to the batch operation. This can be well explained by the higher CO concentration in the liquid phase.¹¹ However, model predictions using the original parameter set overestimated the dynamics of the reaction system significantly. Also, the production of iso-aldehydes was overestimated. Because in the original batch experiments performed, a higher CO concentration in the liquid phase is present only for the short initial period, these experiments are characterized by a lack of information about the influence of higher CO concentrations on the reaction kinetics. Particularly, because all reactions are inhibited by CO, the inhibition constants in eq 10 needed to be refined. The reported high confidence interval of $K_{cat,1}$ in Kiedorf et al.¹¹ (see Table 4) clearly resulted from this missing information. Also, the overestimation of the iso-aldehyde formation can be explained with this fact. Because during the batch run-based evaluation of the iso-aldehyde formation the combination of high iso-dodecene concentration and high CO concentration never occurred, the rate of iso-aldehyde formation was overestimated.

Perturbed Batch Operation. The additionally performed new perturbation experiments (Figure 2e and f) are in principle two batch experiments carried out in series to reparametrize the model regarding its CO sensitivity. During the first isomerization phase, in which a pure CO atmosphere of 3 bar is applied, 1-dodecene was almost completely converted into iso-dodecene. The subsequent hydroformylation phase was initiated via a perturbation with syngas ($j_{H_2}^{gas} = j_{CO}^{gas}$) up to 20 bar. At the same time, the temperature was increased from 95 to 115 °C to enhance the rate of reisomerization. Using the original parameters, the model predicts a constant 1-dodecene concentration until the hydroformylation starts. According to eq 10, the missing hydrogen leads to a total deactivation of the active catalyst, and hence the initial isomerization phase could not be reproduced. On the basis of the experimental data acquired, a refinement of the reaction kinetics proposed by Kiedorf et al.¹¹ could be done to cover a wider range of operating conditions as needed for the process optimization performed in this work.

Refinement of Kinetic Parameters. For refining the kinetic model the general structure suggested previously¹¹ was

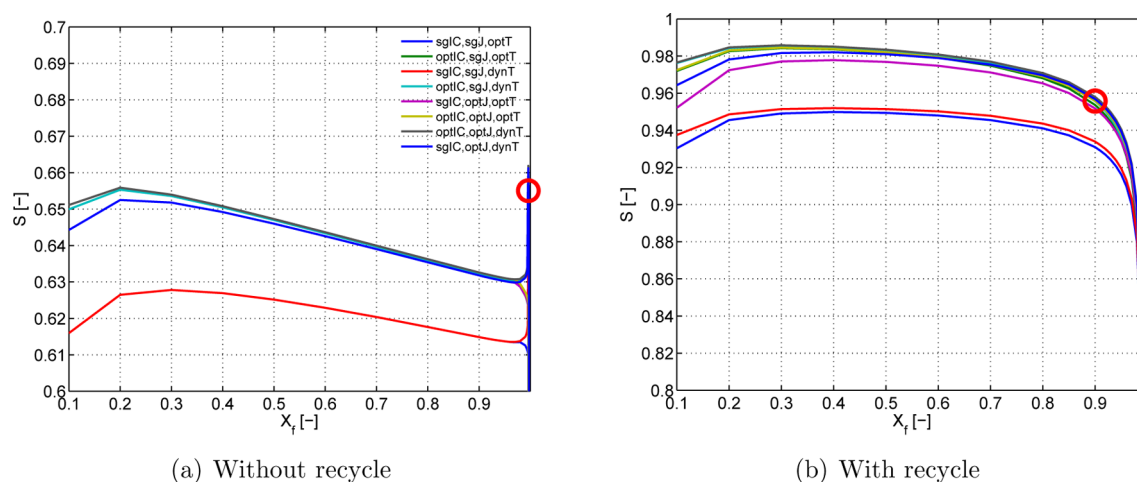


Figure 3. Maximum attainable selectivity over conversion for various control scenarios with different degrees of freedom. Red circle: Chosen optimal control for experimental validation OT1 (a), OT2 (b).

maintained (eqs 1–9). The additional information covering a larger range of experimental conditions was applied to fit new model parameters better capable of covering higher concentrations of the gases dissolved in the liquid phase. Hereby, within the parameter estimation, the inhibition constants $K_{\text{cat},1-3}$ in eq 10 and the frequency factors $k_{0,j}$ (eqs 1–6) had been modified (marked in bold in Table 1). To cover the perturbed batch conditions, it was necessary to introduce an exponent for the CO concentration in eq 10. The previously postulated catalyst pre-equilibrium included inactive Rh-dimers,¹¹ as also described in refs 17–19. On the basis of the newly estimated exponent, a more complex influence of CO on the formation of the catalyst in the resting state became apparent. Now, during fitting, the original parameter $K_{\text{cat},2}$ was identified to be almost zero. As a consequence and in agreement with the observations of van Leeuwen,²⁰ no effect of inactive Rh-dimers could be deduced for the conditions investigated. To better understand this important aspect, more detailed investigations of the catalyst pre-equilibrium with NMR-techniques or quantum chemistry calculations are necessary. Finally, to revise the model, a new reaction (r_6 , see Figure 1) was added and parametrized to accurately reproduce the formation of iso-aldehyde observed during semi batch operation.

The refined parameters are listed in Table 1 (bold), whereas the original parameters can be found in Kiedorf et al.¹¹ It should be emphasized that the confidence intervals of the refined parameters are much smaller than those of the original parameters (refer to Table 4), supporting the additional assumptions, such as the introduction of a reaction order for CO and the incorporation of the direct formation of iso-aldehyde from 1-dodecene. Predictions of the refined model are shown in Figure 2 as solid lines. It can be seen that using the new parameter set leads to a more satisfying reproduction of all types of operation modes performed.

Selectivity Optimization: Scenario Screening. To identify a reasonable set of control variables, various scenarios resulting in different degrees of freedom for the optimization were investigated. The main control variables are the initial partial pressures of H_2 and CO, which were either constrained to syngas conditions ($p_{\text{H}_2}^0 = p_{\text{CO}}^0$) (sgIC) or independently optimized (optIC), the dosing profiles of H_2 and CO over time, also constrained to syngas conditions ($j_{\text{H}_2} = j_{\text{CO}}$) (sgJ) or independently optimized (optJ), and the temperature profile,

constrained to isothermal conditions (optT) or as free profile (dynT). The different scenarios are introduced in detail in the model formulation section.

Furthermore, the initial ratio of 1-dodecene to iso-dodecene was set as degree of freedom, representing the possibility of recycling of iso-dodecene after the reaction. To allow only ratios that correspond to feasible recycle compositions, such that the initial amount of iso-dodecene has to be lower than or equal to the final amount, additional constraints (recycle constraints) were included in the optimization problem (OP).

In Figure 3, all investigated scenarios are illustrated, and in particular a comparison between nonrecycle (Figure 3a) and recycle conditions (Figure 3b) was made. It can be seen that the recycling of iso-dodecene, represented by optimal initial 1-dodecene to iso-dodecene ratios Φ , yields a significant increase in selectivity of approximately 30% over the entire range of conversion. As the conversion approaches 100%, there is no iso-dodecene left to recycle; hence, the solutions of both cases converge. However, because in some cases selective recycling may be technically challenging, and due to validation purposes, both cases are further investigated.

The curves of the different scenarios in Figure 3 can be divided into two groups of similar behavior. The classification is possible for both cases, with and without recycle condition. The lower branch represents scenarios with syngas initial conditions (sgIC), except when individual gas dosing (optJ) is possible. Because of individual gas dosing, the nonoptimal initial conditions in the gas phase can be sufficiently compensated. It can be concluded that an optimal gas-phase composition leads to an increase in selectivity of about 2%, and hence should be considered as control strategy.

A second classification can be made with respect to a dynamic or isothermal temperature profile (dynT or optT). Whenever allowing a dynamic temperature profile in the scenarios without recycle, a significant increase in selectivity can be observed at high conversions ($X \geq 0.97$). The reason for that is the reisoimerization that becomes feasible at high conversions, hence low 1-dodecene concentrations. While under conditions with high 1-dodecene concentrations low temperatures are optimal, high temperatures are more beneficial to accelerate the slow reisoimerization and subsequent hydroformylation step.

For the further validation of the optimal reaction route, two scenarios are selected, inspired by the results of the process

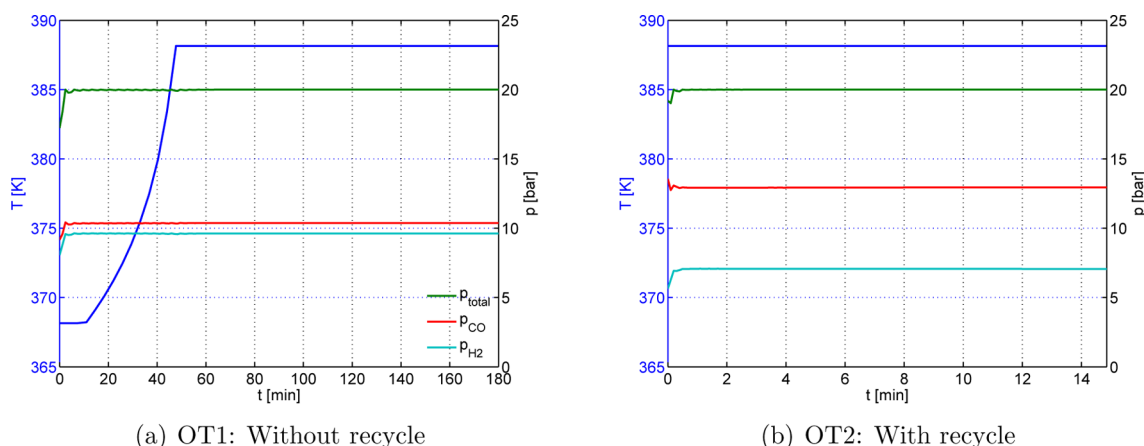


Figure 4. Predicted optimal temperature and pressure profiles for two chosen control scenarios. (a) optIC, sgJ, dynT, noRc. (b) optIC, sgJ, optT, Rc.

wide optimal control calculated in our previous work.¹⁶ There it was shown that, due to the high amount of organic phase, which has to be recycled after reaction, a high conversion of 1-dodecene yields a cost optimal process. Because of this finding and because the experimental errors are much higher for low conversions due to the short reaction time, scenarios at higher conversion are chosen for experimental validation.

Optimal Trajectory without Recycle (OT1). In case of no recycling, a scenario at high conversion ($X = 0.996$, refer to red circle in Figure 3a) with optimal initial condition in the gas phase (optIC), syngas dosing (sgJ), and dynamic temperature profile (dynT) is chosen. Because the individual dosing of H_2 and CO is more difficult to realize than the setup of an optimal initial condition, dosing of syngas is preferred.

Optimal Trajectory with Recycle (OT2). In case of recycling, a scenario at lower conversion ($X = 0.90$, refer to red circle in Figure 3b) with optimal initial conditions in the gas phase (optIC), with syngas dosing (sgJ), isothermal temperature profile, and optimal initial ratio of 1-dodecene to iso-dodecene Φ is chosen.

Optimal Reaction Route. Predicted Optimal Control. Optimal Trajectory without Recycle (OT1). The optimal control profiles of OT1 are illustrated in Figure 4a. Starting with optimal initial gas-phase conditions, syngas dosing ($j_{H_2}^{gas} = j_{CO}^{gas}$) is applied to maintain a constant total pressure of 20 bar. The temperature is kept at 95 °C up to 12 min, followed by a continuous temperature increase up to 115 °C over 30 min. The now reached reaction conditions are maintained up to 180 min to reach a conversion of $X = 0.996$.

Optimal Trajectory with Recycle (OT2). The optimal control profiles of OT2 are illustrated in Figure 4b. According to the chosen final conversion of $X_f = 0.9$, the optimal initial ratio of 1-dodecene to iso-dodecene is 1:4.7, corresponding to $\Phi = 0.1765$. Under these conditions, constant control profiles are sufficient to approximate the optimal control. The optimal temperature and total pressure are at the upper bound of $T = 115$ °C and $p_{total} = 20$ bar, respectively. The optimal initial condition in the gas phase ($p_{H_2}^0 = 5.6$ bar and $p_{CO}^0 = 14.4$ bar) is maintained over the entire reaction time by continuous dosing of syngas ($j_{H_2}^{gas} = j_{CO}^{gas}$). Because the final conversion is chosen to $X_f = 0.9$, the predicted reaction time is only 15 min.

Validation of Optimal Control. Optimal Trajectory without Recycle (OT1). To set the desired optimal initial condition in the gas phase, an excess of CO is needed. Because the optimal syngas composition is not directly available, it has to be

composed stagewise. First, CO is introduced into the reactor until the excess pressure of CO of $p_{CO} = 2.34$ bar is reached. Afterward, syngas ($j_{H_2}^{gas} = j_{CO}^{gas}$) is dosed until the total pressure of $p_{total} = 20$ bar is adjusted. Eleven minutes after the initial condition of the gas phase is set, the temperature is increased as ramp profile until the maximum temperature of $T = 115$ °C is reached after 50 min. Figure 5b compares the theoretically predicted control profiles with the experimentally realized profiles. The experimental realization of both temperature and pressure profile can be achieved very accurately. Regarding the concentrations in the liquid phase (Figure 5a), the prediction and the simulation using the actual control agree well with the experimental data, although the prediction yields a higher amount of linear aldehyde, which may be caused by the small deviation of the temperature profile or deviation in the initial conditions. The concentration of iso-dodecene is overestimated.

Optimal Trajectory with Recycle (OT2). For the realization of the second control trajectory, optimal initial conditions of both gas and liquid phase have to be adjusted. To generate the optimal initial dodecene ratio, an isomerization step is performed prior to the actual control experiment. Because the isomerization can be performed under CO atmosphere, the excess pressure of CO ($\Delta p_{CO} = 8.8$ bar) and the initial dodecene ratio ($\Phi = 0.1765$) can be realized conveniently in one step. However, because it was already validated that the isomerization can be predicted accurately at $p_{CO} = 3$ bar, this pressure was chosen for the isomerization step. In this way, the optimal initial dodecene ratio can be achieved more reliably. Hence, the isomerization is performed at a lower pressure of 3 bar, followed by a perturbation with CO up to $p_{CO} = 8.8$ bar and a subsequent dosing of syngas ($j_{H_2}^{gas} = j_{CO}^{gas}$) up to $p_{total} = 20$ bar. Regarding the temperature, again, the isomerization step is performed at $T = 105$ °C, because this temperature was used for validation already. At the end of the isomerization phase, the temperature was increased to the desired optimal temperature of $T = 115$ °C, intensifying the re-isomerization of iso-dodecene. As illustrated in Figure 5d, theoretically predicted and experimentally realized control profiles match with experimental data. Figure 5c shows that the initial dodecene ratio could be achieved very precisely using the isomerization as pretreatment.

The predicted optimal trajectory actually requires only 15 min (illustrated by dashed vertical lines in Figure 5c), but the experiment was performed for 60 min to gain more data points. Apparently, the dynamics in the actual time interval is overpredicted, and

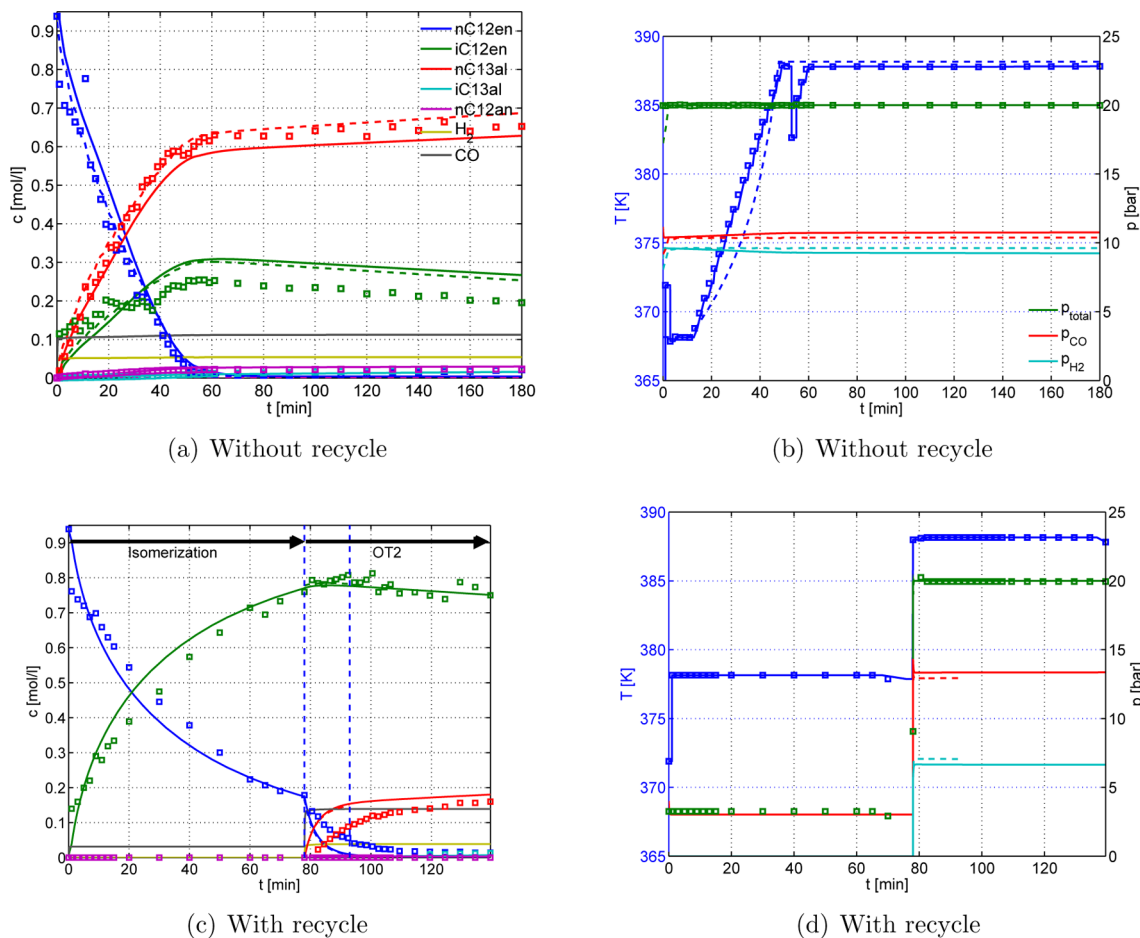


Figure 5. Experimental validation of selectivity optimal trajectories with corresponding control profiles. Solid lines: Simulation result applying the experimentally realized temperature profile and pressure control model. Dashed lines: Simulation applying the predicted control profiles.

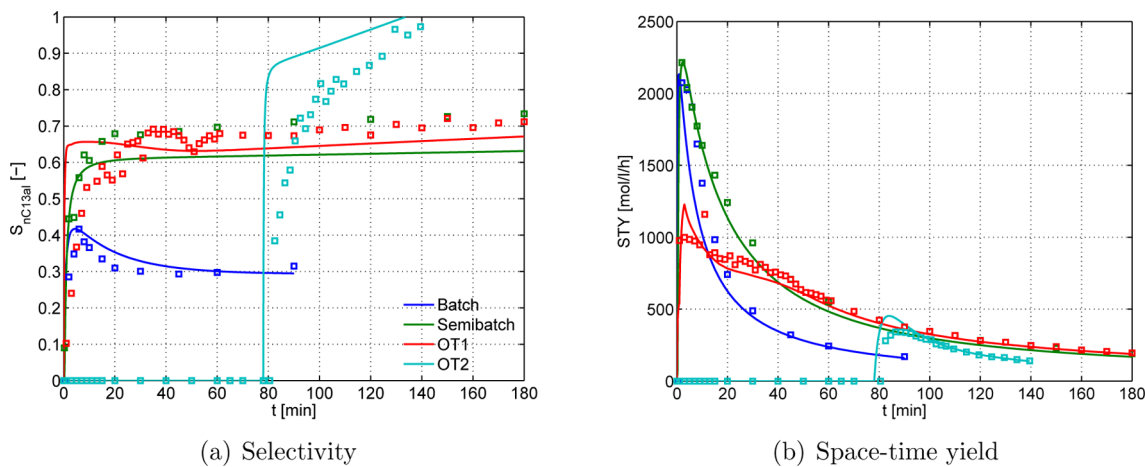


Figure 6. Dynamic behavior of selectivity S and space-time yield STY . Comparison of different operation modes. Solid lines: Model prediction. Symbols: Experimental data.

the real system behaves much slower. The model was not validated under such high CO partial pressures so far, and the inhibition by CO appears to be underpredicted. However, despite the overall reaction rate, the trend in selectivity behavior is reliable, and indeed much higher selectivities are gained applying the proposed OT2 control (refer to Figure 6).

Although the initial dodecene ratio matches the optimal value, the experimental data indicate that the isomerization

reaction is actually not totally in equilibrium, because re-isomerization takes place. However, the observed re-isomerization is likely to be within the experimental error range.

Comparison of Operation Modes. In Figure 6, all discussed scenarios are compared with respect to their dynamic selectivity (S) and resulting space-time yield (STY) behavior. Because of the fast depletion of CO in the liquid phase during batch operation, the isomerization is the dominating reaction in

this mode. The selectivity behavior appears to be proportional to the CO concentration level in the liquid phase, which increases initially due to mass transfer from the gas into the liquid phase, followed by consumption due to reaction. Hence, the inhibition of the isomerization and the selectivity show a maximum as well. The respective STY shows a high maximum value at short reaction times, which decreases as the reaction proceeds due to the lower reaction rates.

By applying semibatch operation, the gas depletion can be avoided; hence, high CO concentrations can be maintained, resulting in selectivities approximately twice as high as obtained in the batch case. While the STY in semibatch operation starts at similar values as for the batch case, it decreases slower with higher reaction times, indicating a more efficient reaction.

In contrast to the model prediction in case of OT1, which shows an increased selectivity applying an optimal CO to H₂ ratio, as compared to the semibatch case, the experimental data show no significant difference between semibatch and OT1 with respect to selectivity. However, there is a difference regarding the STY. The STY of OT1 starts with only one-half of the value of the semibatch case, but toward higher reaction times both scenarios converge to the same STY.

Because the isomerization is the dominating side reaction, the selectivity can be further increased by choosing an optimal initial dodecene ratio. In this way, the isomerization reaction is near equilibrium and the hydroformylation of 1-dodecene is dominating. The expected behavior in case of OT2 can be successfully validated, although the selectivity is overpredicted, while the STY shows only a small deviation. In case of OT2, the *x*-axis has to be shifted to the left about the time of the isomerization phase to directly compare the four cases. When doing so, the space time yield of OT2 appears to be the lowest, caused by the much lower 1-dodecene concentrations in the reactor.

When evaluating the selectivity, care has to be taken not to mix up the phase where no net production of iso-dodecene occurs (up to 110 min) and the following reisomerization. During the reisomerization phase ($t \geq 110$ min), the linear aldehyde is partially produced indirectly from iso-dodecene via reisomerization; hence, the selectivity cannot be based on 1-dodecene anymore. However, for the short time interval without net production of iso-dodecene ($78 \text{ min} \leq t \leq 110 \text{ min}$), *n*-aldehyde is produced from 1-dodecene only.

SUMMARY AND CONCLUSION

In this work, a comprehensive kinetic model of the hydroformylation of 1-dodecene in a thermomorphic multicomponent solvent system (TMS) was validated under various operation modes. It turned out that the originally obtained parameters, based on batch experiments,¹¹ were not sufficient to reproduce semibatch and perturbed batch operation in a broader range of process parameters. The reason for that is the lack of data at high CO concentrations in the liquid phase in batch mode, due to the rapid consumption of gas until depletion. After extending the equation of the active catalyst concentration (eq 10), adding a reaction order for CO, and refitting the frequency factors of all reactions, the dynamic behavior of all operation modes can be reproduced satisfactorily. Additionally, the direct formation of iso-aldehyde from 1-dodecene (r_6) was added to model the iso-aldehyde production more accurately. The refinement was based on new instructive perturbation and semibatch experiments.

The improved and validated model was further used for dynamic optimization to identify selectivity optimal control trajectories under the constraints of a semibatch reactor. As control variables, distributed temperature and gas dosing profiles in combination with optimal initial partial pressures and dodecene ratio were considered. After screening various optimization scenarios, two optimal trajectories, one without recycle condition (OT1) and one with recycle condition (OT2), were identified for experimental validation.

Because the semibatch reactor setup does not allow the accurate control of individual gas dosing fluxes, but the control of total pressure profiles, a semibatch reactor model including a pressure controller was developed in addition. The model allows the reproduction of the partial pressures in the reactor without exact knowledge of the gas dosing flux.

To approximate the predicted control trajectories, advanced dynamic experiments have been performed using a semibatch reactor. A challenging part of the experiments was the setup of the initial conditions with respect to gas and dodecene ratio. Whereas the optimal initial pressures were adjusted stagewise by initiating with the excess pressure of CO and subsequent dosing of syngas, the optimal dodecene ratio was generated via an isomerization phase.

Both optimal trajectories could be experimentally validated with a good accuracy. Comparing the selectivities, the semibatch operation and OT1 yield selectivities twice as high as the batch case. Applying an optimal initial dodecene ratio, which could be realized by recycling of iso-dodecene, leads to a further selectivity increase about 30–50%. Because the selectivity is a ratio of two uncertain values, the amount of product and the converted reactant, the measurement errors amplify, leading to higher deviations of model and experimental data. In contrast, the experimental and predicted space-time yields are similar.

The main result of this work is an improved kinetic model for the hydroformylation of 1-dodecene in a TMS that reliably predicts the kinetic behavior in a wide range of operation conditions. On the basis of this kinetic model, two possible optimal trajectories were predicted by means of mathematical optimization. The proposed control strategies could be successfully validated in challenging dynamic semibatch reactor experiments proving the kinetic model to be a reliable element for further process design and optimization, which can lead to economically optimal and sustainable processes, using advanced optimization methods.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Tel.: +49 (0)391-6110-350. Fax: +49 (0)391-6110-353. E-mail: sundmacher@mpi-magdeburg.mpg.de.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work is part of the Collaborative Research Centre "Integrated Chemical Processes in Liquid Multiphase Systems". Financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) is gratefully acknowledged (TRR 63). H.F. would like to acknowledge the funding of the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) through the Cluster of Excellence "Engineering of Advanced Materials". We are very grateful to Umicore AG and Co. KG for the supply of the catalyst precursor Rh(acac)(CO)₂.

NOMENCLATURE

Latin Symbols

C = concentration, mol/mL
 C^* = equilibrium concentration, mol/mL
 E_A = activation energy, kJ/mol
 H = Henry's constant, (bar·mL)/mol
 j_i = component dosing flux, mol/min, mol/(mL·min)
 k_0 = frequency factor, various units
 k_j = rate constant, various units
 k_{La} = mass transfer coefficient, min⁻¹
 K = inhibition constant in reaction kinetics, various units
 K_p = equilibrium constant, –
 M = molar mass, g/mol
 n_i = amount of substance, mol
 p_i = partial pressure, bar
 p_{total} = total pressure, bar
 r_j = reaction rate, mol/(g·min)
 R = gas constant, kJ/(mol·K)
 S = selectivity, –
 STY = space-time yield, mol/(L·min)
 t = reaction time of fluid element, min
 T = temperature, K
 U = set of control variables, various units
 ν = stoichiometry factor, –
 V = volume, mL
 X = conversion, –

Abbreviations and Dimensionless Numbers

sgIC = scenario: $p_{H_2}(t_0) = p_{CO}(t_0)$
 optIC = scenario: individual initial partial pressures
 sgJ = scenario: $j_{H_2}^{gas}(t) = j_{CO}^{gas}(t)$
 optJ = scenario: individual gas dosing fluxes
 optT = scenario: $T(t) = T = \text{const}$
 dynT = scenario: optimal temperature profile
 Rc = scenario with recycle condition
 noRc = scenario without recycle condition
 Obj = objective function
 GL = gas–liquid
 OP = optimization problem
 OT = optimal trajectory
 EPF = elementary process function
 TMS = thermomorphic multicomponent solvent system
 DMF = *N,N*-dimethylformamide
 nC12an = *n*-dodecane
 nC12en = 1-dodecene
 iC12en = isomeric dodecene
 nC13al = *n*-tridecanal
 iC13al = isomeric aldehyde
 RCT = set of reactions 1, 2, 3, 4, 5, 6
 COM = set of all components (nC12an, nC12en, iC12en, nC13al, iC13al, H₂, CO)
 GAS = set of gaseous components (H₂, CO)

Greek Symbols

ΔG = Gibbs energy, kJ/mol
 Δp = excess pressure, MPa
 Φ = initial ratio of 1-dodecene to total dodecene, –
 Ψ = scalar control parameter, various units

Indices

i = component index
 j = reaction index
 f = final
 0 = standard value, initial value
 liq = liquid phase

gas = gas phase
 max = maximize
 ref = reference value
 sg = syngas
 cat = catalyst
 control = related to pressure control

REFERENCES

- (1) Haumann, M.; Koch, H.; Hugo, P.; Schomäcker, R. *Appl. Catal., A* **2002**, *225*, 239–249.
- (2) Fang, J.; Jin, H.; Ruddy, T.; Pennybaker, K.; Fahey, D.; Subramaniam, B. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 8687–8692.
- (3) Subramaniam, B. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1843–1853.
- (4) Subramaniam, B. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 10218–10229.
- (5) Sharma, A.; Lebigue, C. J.; Deshpande, R. M.; Kelkar, A. A.; Delmas, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 10698–10706.
- (6) Behr, A.; Fangewisch, C. *Chem. Eng. Technol.* **2002**, *25*, 143–147.
- (7) Behr, A.; Henze, G.; Johnen, L.; Awungacha, C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *285*, 20–28.
- (8) Hentschel, B.; Peschel, A.; Freund, H.; Sundmacher, K. *Chem. Eng. Sci.* **2014**, *115*, 69–87 Special Issue: InPROMPT – Integrated Chemical Processes with Liquid Multiphase Systems.
- (9) Freund, H.; Sundmacher, K. *Chem. Eng. Process.* **2008**, *47*, 2051–2060.
- (10) Hentschel, B.; Freund, H.; Sundmacher, K. *Chem. Ing. Tech.* **2014**, *86*, 1080–1087.
- (11) Kiedorf, G.; Minh, D. H.; Müller, A.; Jörke, A.; Markert, J.; Arellano-Garcia, H.; Seidel-Morgenstern, A.; Hamel, C. *Chem. Eng. Sci.* **2014**, *115*, 31–48.
- (12) Schäfer, E.; Brunsh, Y.; Sadowski, G.; Behr, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 10296–10306.
- (13) Schäfer, E.; Sadowski, G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 14525–14534.
- (14) Markert, J.; Brunsh, Y.; Munkelt, T.; Kiedorf, G.; Behr, A.; Hamel, C.; Seidel-Morgenstern, A. *Appl. Catal., A* **2013**, *462*–463, 287–295.
- (15) Murzin, D. Y.; Salmi, T. *Catalytic Kinetics*, 1st ed.; Elsevier Science: New York, 2005.
- (16) Hentschel, B.; Peschel, A.; Xie, M.; Vogelpohl, C.; Sadowski, G.; Freund, H.; Sundmacher, K. *Chem. Eng. Sci.* **2014**, *115*, 69–87.
- (17) Bronger, R. P. J.; Bermon, J. P.; Herwig, J.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 789–799.
- (18) Moasser, B.; Gladfelter, W. L.; Roe, D. C. *Organometallics* **1995**, *14*, 3832–3838.
- (19) Deshpande, R.; Kelkar, A.; Sharma, A.; Julcour-Lebigue, C.; Delmas, H. *Chem. Eng. Sci.* **2011**, *66*, 1631–1639.
- (20) van Leeuwen, P. W. N. M. *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*; Kluwer Academic Publishers: Norwell, MA, 2000; Vol. 22.



Isomerization of 1-decene: Estimation of thermodynamic properties, equilibrium composition calculation and experimental validation using a Rh-BIPHEPHOS catalyst



Andreas Jörke^{a,*}, Andreas Seidel-Morgenstern^{a,b}, Christof Hamel^c

^a Otto von Guericke University, Institute of Process Engineering, Magdeburg, Germany

^b Max Planck Institute for Dynamics of Complex Technical Systems, Magdeburg, Germany

^c Anhalt University of Applied Sciences, Köthen, Germany

HIGHLIGHTS

- Calculation of thermodynamic properties of formation for all possible decene isomers.
- Application of Gibbs energy minimization to be independent of unknown stoichiometry.
- Determination of trans-2-decene as the thermodynamical most stable isomer.
- Isomerization kinetics are independent of the solvent polarity.
- Successful experimental validation of the calculation results.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 June 2014

Received in revised form 3 September 2014

Accepted 4 September 2014

Available online 16 September 2014

Keywords:

1-Decene

Equilibrium

Gibbs energy minimization

Isomerization

Rhodium

Thermodynamic properties

ABSTRACT

The Rh-BIPHEPHOS catalyzed double bond isomerization of 1-decene as representative substrate for the hydroformylation of long-chain olefins was investigated. To obtain information about the thermodynamic equilibrium between the possible isomers of 1-decene, including all individual cis/trans isomers, calculations based on Gibbs energy minimization were performed and experimentally validated. The necessary thermodynamic properties of formation were calculated using Benson's group increment theory (BGIT) method. Kinetic validation experiments were performed with 1-decene in two different solvents (DMF, toluene) to evaluate solvent polarity effects on the concentration courses. The experimentally determined equilibrium isomer composition was in very good agreement with the predictions. Thus, reaction isomerization equilibrium constants can be predicted reliably based on the applied method and can be used in subsequent kinetic investigations.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Hydroformylation (oxo synthesis) of olefinic substrates with synthesis gas (CO, H₂) to produce aldehydes and subsequently detergents, softeners, surfactants and solvents is one of the industrially most important homogeneously catalyzed reactions [1]. Generally, linear and branched aldehydes can appear as products, whereas linear aldehydes reach a higher market value and are preferred [2]. A significant amount of branched oxo products is achieved, even if linear olefins with terminal double bond are used as substrate [3]. However, the less substituted carbon atom is favored for the formyl group addition leading to linear oxo

products. Also, the substrate activity decreases for substrates with internal double bonds compared to terminal olefins [3]. Nevertheless, if the olefin double bond isomerization is present as major side reaction within the hydroformylation scheme, the amount of internal olefins increases, and a significant amount of undesired branched aldehydes is produced consequently from these internal olefins [2,4,5]. Control of the regioselectivity towards terminal aldehydes is maintained by using well suited catalysts and ligands. Typical ligands (e.g. BIPHEPHOS) combined with Rh catalysts can reach selectivities toward the linear aldehyde up to 95% [5], but the hydroformylation to branched aldehydes cannot be suppressed totally [1].

Recently, the tandem isomerization hydroformylation reaction of internal olefins to linear aldehydes was investigated by several authors in [4–14]. Also, hydroformylation of bio-based

* Corresponding author. Tel.: +49 391 67 54655; fax: +49 391 67 12028.

E-mail address: andreas.joerke@ovgu.de (A. Jörke).

Nomenclature

Abbreviations

TMS	thermomorphic multicomponent solvent system
BGIT	Benson's group increment theory
mod	modified
oi	optical isomers
es	external symmetry
is	internal symmetry
sym	symmetry
el	element
acac	acetylacetonate
1d	1-decene
(2,3,4,5)d	(2,3,4,5)-decene
t(2,3,4,5)	trans-(2,3,4,5)-decenes
c(2,3,4,5)	cis-(2,3,4,5)-decenes
tot	total
ol	olefin
sol	solvent

Indices

i, j, l	component index
h	elements
e	elements
k	groups

Constants

R	gas constant (8.3145 J/mol K)
-----	-------------------------------

Latin symbols

C	carbon
C_d	double bonded carbon atom
H	hydrogen
G	Gibbs energy (J/mol)
ΔG	standard potential (J/mol)
$\Delta_f G^\circ$	Gibbs free energy (J/mol of formation)
N	amount of species, groups, symmetry numbers (-)
L	amount of elements (-)
n	amount of substance (mol)
B	total amount of elements (-)
a	activity (-)
T	temperature (K, °C)
$\Delta_f H^\circ$	energy of formation (J/mol)
S°	entropy (J/mol K)
c_p	isobaric heat capacity (J/mol K)
K_{ij}	equilibrium constant (-)
c_i	molar concentration (mol/l)
x_i	molar fraction (-)
$A_{ij} \dots E_{ij}$	equilibrium constant coefficients
t	time (min)

Greek symbols

$\beta_{i,h}$	element-species-matrix
λ_h	Lagrange multiplier
γ_i	activity coefficient

oleochemicals (e.g. methyl oleate) with internal double bond to the desired linear aldehyde was described in the literature [15,16]. It is clearly attractive to add these substrates to the value chain of the chemical industry, because they can appear as low value by- and coupling products. Also, renewable oleochemicals are a possible alternative to fossil feedstocks.

Obviously, it is necessary to understand the double bond isomerization in this context, since every internal double bond has to be “shifted” to the terminal position before it can be hydroformylated with high regioselectivity to the typically desired terminal aldehydes. In the case of the hydroformylation of e.g. 5-decene to the terminal aldehyde four preliminary isomerization steps are required. Also, a deeper understanding of the double bond isomerization is beneficial for the optimization of processes suffering from this reaction as undesired side reaction.

Isomerization reactions are fast compared to hydroformylation reactions using active Rh-BIPHEPHOS catalysts and the reactions are reversible [17,18]. Therefore, it is of interest to acquire knowledge about the isomerization equilibrium of long-chain olefins. We will contribute to this problem below considering 1-decene as a representative substrate. Due to the complexity of the isomerization network of long-chain olefins a non-stoichiometric approach was used to calculate the isomerization equilibria, which is based on Gibbs energy minimization [19]. This approach was applied successfully in several publications [20–22] and reduces the number of equations that have to be solved. The revealed insight should enhance the understanding of olefin isomer equilibria and provides equilibrium constants. Using this calculated equilibrium constants reduces the number of unknown parameters in reaction rate laws. This knowledge can be generalized and applied to even higher long-chain olefins or oleochemicals from renewable resources. Finally, the calculated isomer equilibria are compared to experimental results in this work for validation.

Only few publications focused on the topic of double bond isomerization of long-chain olefins. Some important publications concerning olefin isomer distributions in equilibrium are summarized below.

An equilibrium composition of hexene isomers is presented in the contribution of Dahl et al. [23] using $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ at 30 °C in methanol. The authors extracted a composition of 1-hexene, trans-2-hexene, cis-2-hexene, trans-3-hexene and cis-3-hexene with 1.2%, 61.4%, 16.6%, 19.8% and 1.0%, respectively and concluded, that in this case trans isomers are always favored thermodynamically over cis isomers. Additionally, it seems that not the isomers with most internal double bond position (3-hexenes) are thermodynamically most favored, but the 2-hexenes are.

Morrill et al. [24] used a $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ catalyst system in THF as solvent at room temperature and observed isomerization reactions of 1-octene to all possible double bond position isomers. They reported an isomer composition of 1-, 2-, 3- and 4-octene of 0.6%, 39.3%, 33.4% and 26.7%, respectively, which is in agreement to the work of [25]. From kinetic experiments the authors concluded that isomerization of the double bond to more internal positions is a stepwise process.

The contribution of Behr et al. [11] deals in detail with the Rh-BIPHEPHOS catalyzed tandem isomerization hydroformylation of internal octene isomers to terminal n-nonanal in toluene and propylene carbonate solvents. In equilibrium, the authors found a composition of 1-, 2-, 3- and 4-octene with 2%, 11%, 28%, 59%, respectively. This olefin isomer distribution pattern deviates strongly from the findings in the literature [23–25]. The experiments revealed the isomerization of octene from the terminal to the internal olefins to be faster by a factor of approximately 3.5 compared to the back-isomerization from internal to terminal positions of the double bond.

Startseva et al. [26] investigated the isomerization of 1-decene in the presence of a Ni-stearate-ethylaluminum-chloride catalytic system in *n*-heptane as solvent. At equilibrium a ratio of 2:3:4:5-decene of 1:1:1.4:0.7 was detected. Also a *trans/cis* ratio of 2-, 3-, 4- and 5-decene was presented, which reads 2.93, 5.71, 4.61 and 3.75, respectively. The presented equilibrium isomer distribution pattern is again different from the aforementioned literature.

The studies of Jennerjahn et al. [7] focused more on hydroformylation issues with Pd catalysts with several different ligands and substrates. The used catalyst system for this investigations consists of [Pd(acac)₂]/ligand/*p*-toluenesulfonic acid, where *p*-toluenesulfonic acid acts as co-catalyst. The kinetic favorization of the *cis*-2-olefin was illustrated in a concentration plot as well as the thermodynamic favorization of the 2-olefin over the other olefin isomers. The most internal olefin, namely 4-octene, was in this study the thermodynamically least favored internal olefin, which is in agreement with several publications [23–26].

These observations motivate further investigations of the olefin isomerization, since the olefin isomerization equilibrium should be independent of the used catalyst and solvents.

Summarizing, it seems that the double bond isomerization of long-chain olefins is characterized by the following features:

- Internal olefins are thermodynamically favored over terminal olefins and *trans* olefins are favored over *cis* olefins.
- *Cis* isomers are kinetically favored over *trans* isomers.
- The 2-olefin is the generally most abundant isomer at equilibrium.
- Double bond isomerization proceeds stepwise toward internal positions.
- Isomerization from terminal to internal positions is significantly faster than the back-isomerization from internal to terminal positions.

There are up to our knowledge no publications concerning the calculation and experimental validation of the olefin isomer equilibrium compositions or equilibrium constants. This is the focus of our contribution.

An approach to calculate the equilibrium composition of olefins based on thermodynamic information exclusively, which is known as non-stoichiometric equilibrium formulation or Gibbs energy minimization [19], will be used in this study. Knowledge about stoichiometry and reaction networks is not necessary to perform the calculations described below.

The strategy applied in this contribution includes 4 steps:

1. Calculation of non-available thermodynamic properties with Benson's group increment theory (BGIT) method according to Benson et al. [27].
2. Minimization of the Gibbs energy with respect to atom balances and calculation of the equilibrium composition according to White et al. [19].
3. Calculation of reaction equilibrium constants, e.g. for the use in kinetic models.
4. Experimental validation of calculated equilibrium compositions.

2. Non-stoichiometric formulation of chemical equilibria

The stoichiometric formulation and numerical solution of complex equilibria networks is tedious, if the number of equilibrium reactions and components is large. Also all significant reactions have to be known. In the case of decene isomerization, in principle 18 equilibrium reactions for 9 decene isomers are possible under the assumption that next neighbor isomers are at equilibrium with each other (see Fig. 1). According to a closed thermodynamic cycle,

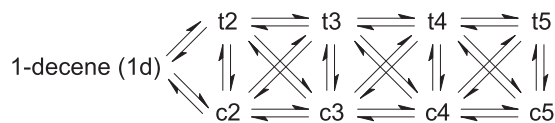


Fig. 1. Postulated equilibrium network for reactions of decene isomers (t: *trans*, c: *cis*, numbers: position of the double bond).

$N - 1$ equilibria have to be solved for N considered components. Hence, the simultaneous analysis of 8 equilibrium reactions is necessary to calculate the complete reaction equilibrium composition with a stoichiometric formulation.

It is possible to formulate the equilibrium calculation in a non-stoichiometric way based on Gibbs energy minimization [19] to reduce the computational efforts. This strategy reduces the number of equations that must be solved. For components with L different elements only $L + 1$ equations have to be solved. The corresponding Eqs. (1) and (2) presented below are derived in Appendix A. Since the equations are nonlinear, the solution has to be carried out numerically with respect to the Lagrange multipliers λ_h and the total amount of substance n_{tot} as degrees of freedom. The solver “fsolve” in Matlab 2013b applying a Levenberg–Marquardt-algorithm was used for obtaining the solution.

In the case of decene isomerization, the solution of 3 equations would be necessary because only 2 elements (C,H) are involved. Solving 3 equations instead of solving 8 equilibrium equations needed for the classical approach is a significant reduction of computational efforts which illustrates the benefit of this method. Furthermore, only the thermodynamic properties of formation ($\Delta_f G_i^{\circ}(T)$) have to be provided instead of a stoichiometric reaction network.

The availability of thermodynamic data for long-chain olefin isomers is limited. Hence, in this work the missing properties were approximated with Benson's group increment theory (BGIT) method [27] described in the next section.

3. Thermodynamic properties approximation

Due to the limited availability of thermodynamic properties of formation as well as temperature dependent correlations for the isobaric heat capacities for the studied olefin isomers a group increment theory method, first presented in [27], was used in this contribution to approximate the missing quantities. Although there are more modern methods based on computational chemistry (presented in e.g. [28]), Benson's method is used as a shortcut method for a first rough approximation, because it is easy to apply, fast and gives good approximations. Benson's method appears to be superior over other common estimation methods like the methods of Joback and Constantinou and Gani presented in [29], even though these methods are more up to date. The reason lies in the detail level of Benson's method, because it incorporates the structure of the considered molecules. So, it is possible and essential in this work to distinguish between *trans* and *cis* conformations which is not possible with the other estimation methods mentioned above. Another advantage is that updated values for the group contributions were published recently in the literature [29–32]. In Appendix B Benson's method and the application to the decene isomers is discussed and the group contributions with corresponding values and references used for the calculation are listed. For a detailed discussion of the method we refer to the literature [29].

$$0 = \frac{B_h}{n_{\text{tot}}} - \sum_{i=1}^N \beta_{i,h} \exp \left[\frac{1}{RT} \left(\sum_{h=1}^L \lambda_h \beta_{i,h} - \Delta_f G_i^{\circ}(T) \right) - 1 \right]$$

with $h = 1 \dots L$ (1)

$$0 = \sum_{i=1}^N \exp \left[\frac{1}{RT} \left(\sum_{h=1}^L \lambda_h \beta_{i,h} - \Delta_f G_i^{\circ}(T) \right) - 1 \right] - 1$$
 (2)

Table 1
Thermodynamic quantities required for decene isomerization calculations.

TD quantity	Trans isomers				
	1d	t2	t3	t4	t5
$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	-124.28	-135.91	-136.16	-136.16	-136.16
S° (J/mol K)	539.92	536.47	535.51	535.51	529.75
$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)	120.23	109.63	109.66	109.66	111.38
c_p (298 K) (J/mol K)	223.82	224.02	221.76	221.76	221.76
c_p (400 K) (J/mol K)	283.74	281.90	281.52	281.52	281.52
c_p (500 K) (J/mol K)	337.12	334.82	335.12	335.12	335.12
	Cis isomers				
	c2	c3	c4	c5	
$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	-131.06	-131.31	-131.31	-131.31	
S° (J/mol K)	541.53	540.57	540.57	534.81	
$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)	112.97	113.00	113.00	114.72	
c_p (298 K) (J/mol K)	215.99	213.73	213.73	213.73	
c_p (400 K) (J/mol K)	273.87	273.49	273.49	273.49	
c_p (500 K) (J/mol K)	326.79	327.09	327.09	327.09	

Table 1 summarizes the calculated thermodynamic properties of formation for all isomers. The value for the heat of formation and the Gibbs energy of formation of 1-decene is calculated with Benson's Method to -124.28 and 120.23 kJ/mol. The corresponding literature values from [29] read -124.2 and 121.1 kJ/mol, respectively, showing the quality of Benson's method.

The temperature dependence of the thermodynamic quantities was calculated with the heat capacities and standard approaches related to Kirchhoff's law [29].

4. Experimental

All isomerization experiments were performed in a high pressure multi reactor system (Parr Instrument Company) consisting of six 75 ml batch reactors. The reactors can be evacuated, flushed with nitrogen and pressurized with different gases. The setup is illustrated schematically in Fig. 2.

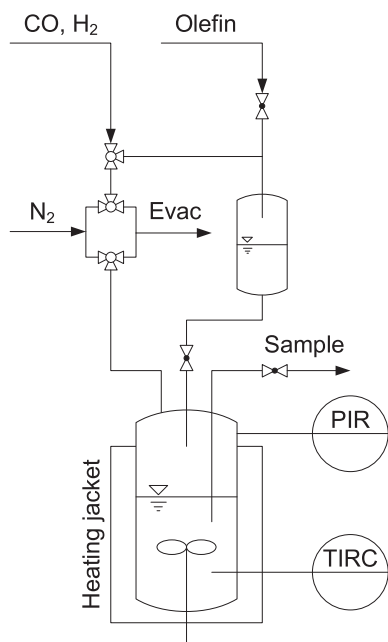


Fig. 2. Schematic illustration of one of the used high pressure reactors with pressure lock.

Table 2
Experimental conditions for decene isomerization experiments.

Exp.	T (°C)	Solvent	Vol _{oil} :Vol _{sol}	Gas phase	Rh:Olefin	Rh:Ligand
1	105	DMF	1:5	1 bar N ₂	1:10,000	1:3
2	105	Toluene	1:5	1 bar N ₂	1:10,000	1:3
3	95	DMF	1:5	1 bar N ₂	1:10,000	1:3
4	115	DMF	1:5	1 bar N ₂	1:10,000	1:3

As catalyst a Rh(acac)(CO)₂ (Umicore AG and Co. KG) precursor and BIPHEPHOS (Molisa) as ligand was used. To study the influence of solvent polarity the reactions were carried out in two different solvents (toluene and dimethylformamide – DMF). Detailed information about manufacturers and purities of the used chemicals and solvents can be found in [17,18].

A catalyst pretreatment procedure under a 15–18 bar syngas atmosphere (CO/H₂ = 1:1) was performed before starting the reactions, while heating up the reactor to 105 °C for about 30 min to guarantee a defined and reproducible activated catalyst in resting state. Afterwards, the reactor was cooled down to about 30 °C to avoid vaporization of solvents while the syngas atmosphere was purged and the reactor was flushed with inert nitrogen. This is essential to prevent hydroformylation and hydrogenation of the olefins. Finally, after heating up the system again to 105 °C, the olefins were injected via a pressure lock with pressurized nitrogen. The performed experiments and the experimental conditions are summarized in Table 2.

For analysis of the composition over time a gas chromatograph (Agilent 6890 Series, 5% phenyl – 95% methylpolysiloxan column, length 30 m, diameter 0.25 mm, film: 0.25 μm) equipped with a flame ionization detector (FID) was used. Samples of the liquid phase were taken in discrete time steps by a capillary into a vial. For quantification the method of internal standard was used utilizing heptane (>99.5%) as internal standard.

The advantage of the decene system studied here compared to the dodecene system, which was used in former studies of [17,18,33,34], is the possibility of olefin isomer identification due to commercially available calibration standards in high purity (85% to >99%) for GC (ChemSampCo, ABCR, Sigma–Aldrich). This identification is essential for the understanding of the coupled tandem isomerization hydroformylation reactions because the component elution does not follow a homologous series pattern. Therefore, the correct component assignment was not possible with the dodecene system but is possible with the decene system. With this knowledge it also is possible to validate equilibrium calculations and therefore the decene system is considered as a better model olefin system compared to dodecene.

Even after intensive GC method optimization the analytical setup was not able to separate all nine isomers and the resolution could also not be increased to a higher degree because the separation task becomes harder for more internal olefins. Thus, lumped components have to be considered. As a consequence, all 5- and 4-decenes including trans- and cis-isomers have to be lumped together to a pseudo component “4+5-decene” as well as trans-3-decene and cis-3-decene have to be lumped together to “3-decene”. In Fig. 3 a typical chromatogram is shown, illustrating identified and lumped isomers.

5. Results

5.1. Calculation results

The temperature dependent thermodynamic properties of all decene isomers, namely heats of formation, entropies and Gibbs energies, are illustrated in Fig. 4 in a temperature interval between

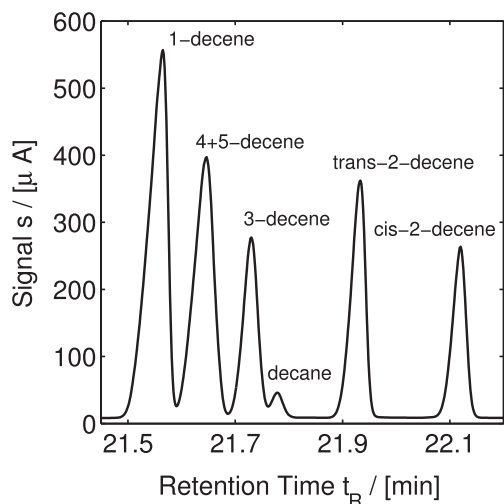


Fig. 3. Typical chromatogram with identified single component and lumped decene isomer peaks.

40 and 200 °C. The small differences in the thermodynamic properties result from the fact that all considered molecules are positional double bond isomers which are very similar to each other in structure. The most significant structural difference exists between 1-decene with its terminal vinyl group and the other isomers with terminal methyl groups making the noticeable difference in the heat of formation. Also, no thermodynamic difference can be made between 3- and 4-decene because only next neighbor interactions are included in Benson's method resulting in identical group contributions and thermodynamic properties for these isomers. This will result in absolutely identical concentrations of trans-3-/trans-4-decene and cis-3-/cis-4-decene in the following calculations. It can be seen from Fig. 4(c) that 1-decene is the thermodynamically most unfavored isomer because it has the highest free energy over the considered temperature range. Furthermore, the cis isomers are always less favored than the corresponding trans isomers because of their higher free energy as well. This is in accordance to the findings in the literature discussed above but does not reveal an isomer composition yet.

The solution of Eqs. (1) and (2) yields the isomer mole fraction distribution in equilibrium versus temperature presented in Fig. 5 and Table 3. The isomer mole fraction distribution of positional isomers as well as the lumped isomer mole fraction distribution according to the gas chromatographic resolution (cf. Fig. 3) are also included in Table 3. From the computational results it can be seen that only small amounts of the terminal olefin (about 1%-mol) are

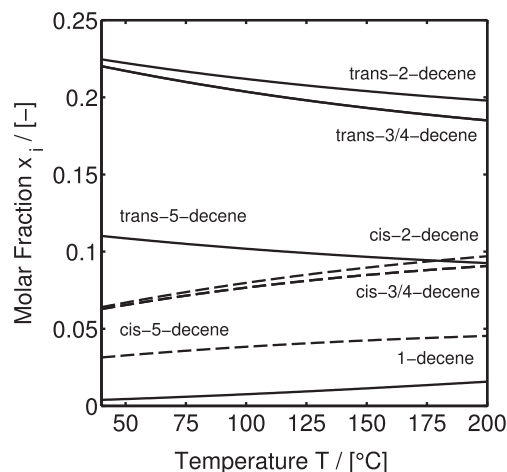


Fig. 5. Calculated temperature dependent decene isomer mole fraction distribution.

present in equilibrium and cis isomers are present in smaller quantities than the corresponding trans isomers in the considered temperature range. The trans isomers are clearly dominating the isomer distribution with trans-2-decene as the most abundant isomer in equilibrium closely followed by trans-3- and trans-4-decene which are indistinguishable in this calculation, because their calculated thermodynamic properties are identical (cf. Table 1). Trans-5-decene makes up the smallest fraction of the trans isomers.

The reason lies in the calculated thermodynamic properties of formation which build the basis for the olefin isomer distribution calculations. Trans-2-decene contains slightly different group contributions because of its geometry leading to a slightly lower Gibbs free energy of formation explaining the favorization. The 5-decenes are less favored because of an additional entropy contribution coming from an additional symmetry axis increasing the external symmetry number N_{es} and therefore decreasing the total entropy of the 5-decenes. These results are also in agreement with observed olefin isomer distribution patterns from the publications of [7,23,24,26]. Evidently, the calculations revealed that the amount of thermodynamically less favored cis and terminal olefins increases with increasing temperature, while the amount of trans olefins decreases. Considering positional isomers, only minor changes in the equilibrium composition occur with increasing temperature because the decrease of trans isomers is almost completely compensated by the increase of cis isomers. This is in

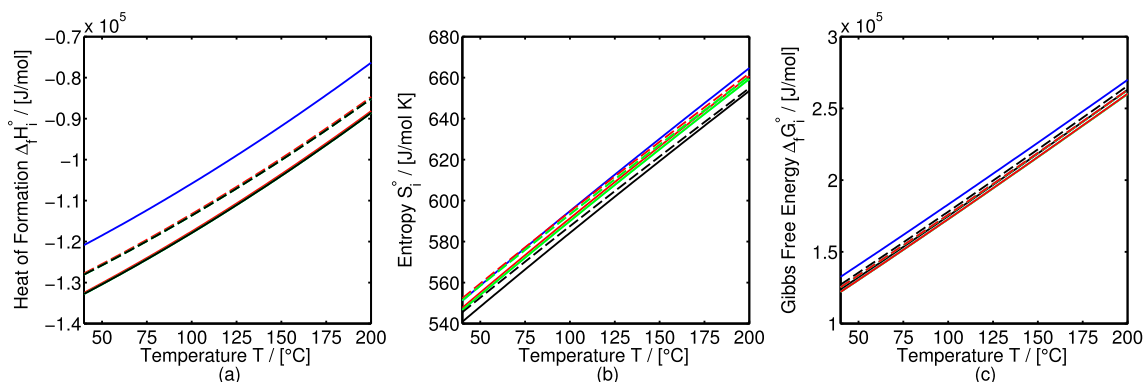


Fig. 4. Temperature dependent thermodynamic properties: (a) heat of formation, (b) entropy and (c) Gibbs energy; Colors: 1-decene: blue, 2-decene: red, 3+4-decene: green, 5-decene: black (trans: —, cis: ---). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 3
Calculated temperature dependent decene isomer mole fraction distributions.

T (°C)	x _{1d}	x _{t2}	x _{c2}	x _{t3}	x _{c3}	x _{t4}	x _{c4}	x _{t5}	x _{c5}
<i>Decene isomer mole fraction distribution: all isomers</i>									
50	0.0044	0.2222	0.0669	0.2172	0.0654	0.2172	0.0654	0.1086	0.0327
100	0.0076	0.2119	0.0797	0.2037	0.0766	0.2037	0.0766	0.1019	0.0383
150	0.0114	0.2040	0.0896	0.1932	0.0848	0.1932	0.0848	0.0966	0.0424
200	0.0157	0.1979	0.0970	0.1851	0.0907	0.1851	0.0907	0.0926	0.0454
T (°C)	x _{1d} (-)	x _{2d} (-)	x _{3d} (-)	x _{4d} (-)	x _{5d} (-)				
<i>Decene isomer mole fraction distribution: positional isomers</i>									
50	0.0044	0.2892	0.2825	0.2825	0.1413				
100	0.0076	0.2917	0.2803	0.2803	0.1402				
150	0.0114	0.2936	0.2780	0.2780	0.1390				
200	0.0157	0.2949	0.2757	0.2757	0.1379				
T (°C)	x _{1d} (-)	x _{t2} (-)	x _{c2} (-)	x _{3d} (-)	x _{4+5d} (-)				
<i>Decene isomer mole fraction distribution: in accordance to measurements</i>									
50	0.0044	0.2222	0.0669	0.2825	0.4239				
100	0.0076	0.2119	0.0797	0.2803	0.4205				
150	0.0114	0.2040	0.0896	0.2780	0.4170				
200	0.0157	0.1979	0.0970	0.2757	0.4137				

accordance to findings in the literature. The measured isomer distribution in [26] changed only slightly with increasing temperature. Significant but also small changes seem to appear only in the trans-2- and cis-2-decene concentrations. Overall, it should be noted that the equilibrium concentration of 1-decene slightly increases with temperature.

It can be concluded that it is beneficial to perform hydroformylation of equilibrated olefinic isomer mixtures at elevated temperatures since the rate of isomerization to the terminal olefin is high and the hydroformylation rate will become high as well. Furthermore, the olefins will reach their equilibrium state fast and the amount of terminal olefins at higher temperatures is increased which leads to a greater driving force for hydroformylation toward terminal aldehydes.

Equilibrium constants can be calculated from the calculated isomer equilibrium compositions assuming ideal phase behavior. The equilibrium constants correspond to the ratio of the concentrations of isomer *i* to isomer *j* in this case which can be expressed with the classical mass action law (Eq. (3)).

$$K_{ij} = \prod_{l=1}^N x_l^{v_l} \quad (3)$$

The calculated equilibrium constants are presented in Fig. 6. The equilibrium constants decrease with increasing temperature indicating an increase in concentrations of 1-decene and cis-isomers as discussed above. The calculated trans-cis ratio, which is between 2 and 3.6 in the temperature interval examined, was

found experimentally to be in the same order of magnitude as in [26]. The trans-cis ratio is the same for all positional isomers, which is a consequence of the used BGIT method. Therein cis and corresponding trans isomers consist of the same groups but with an additional constant cis contribution for cis isomers. This leads to the same difference in the thermodynamic properties between the cis and trans isomers and hence to the same trans-cis ratio, independent of the position of the double bond. The equilibrium constant between iso-decene and 1-decene is between 250 and 70 in the temperature range considered. Thus, it becomes obvious again that in equilibrium only very small amounts of 1-decene are present, which is confirmed in the literature by several authors (cf. Section 1).

To support the use in further investigations the calculated equilibrium constants are presented as a polynomial fit (Eq. (4)) over the considered temperature range between 40 and 200 °C in Table 4.

$$K_{ij} = A_{ij}T^4 + B_{ij}T^3 + C_{ij}T^2 + D_{ij}T + E_{ij} \quad (4)$$

Using these calculated equilibrium constants leads to a reduced amount of parameters that have to be estimated in kinetic modeling (cf. [17]).

In the next section results of our transient concentration measurements of the decene isomerization will be presented to validate the thermodynamic calculations and to gain more insight into the isomerization process of long chain olefins.

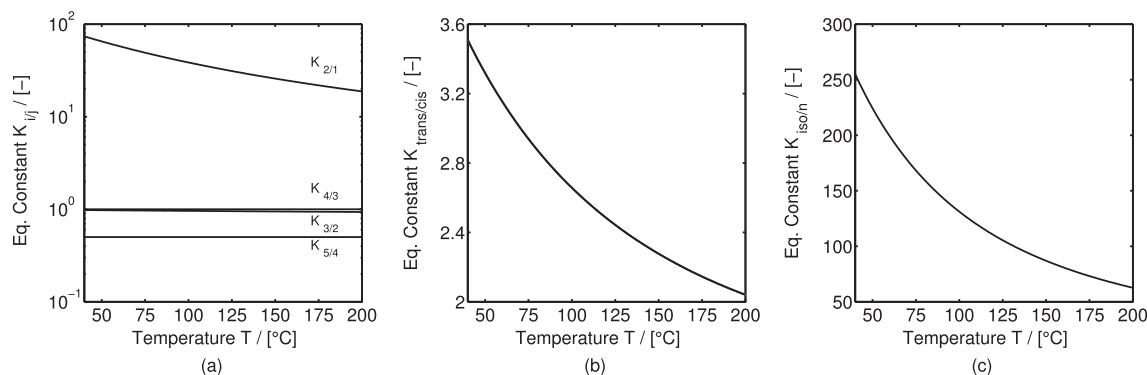


Fig. 6. Temperature dependent isomerization equilibrium constants: (a) equilibrium constants of isomer *i* to isomer *j* with respect to the position of the double bond, (b) trans-cis equilibrium constant and (c) iso-n equilibrium constant.

Table 4

Correlation parameters for the polynomial fit of the equilibrium constants.

K_{ij}	A_{ij} ($^{\circ}\text{C}^{-4}$)	B_{ij} ($^{\circ}\text{C}^{-3}$)	C_{ij} ($^{\circ}\text{C}^{-2}$)	D_{ij} ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	E_{ij} (-)
$K_{2/1}$	6.5744E-08	-4.5487E-05	1.2448E-02	-1.7344	1.2628E+02
$K_{3/2}$	-4.5883E-12	3.0418E-09	-2.3978E-07	-3.3129E-04	9.9391E-01
$K_{4/3}$	0	0	0	0	1
$K_{5/4}$	0	0	0	0	5.0017E-01
$K_{\text{trans/cis}}$	8.2812E-10	-6.1473E-07	1.9029E-04	-3.2647E-02	4.5494
$K_{\text{iso/n}}$	2.3297E-07	-1.6111E-04	4.4040E-02	-6.1142E+00	4.3949E+02

5.2. Experimental results and validation of the calculated equilibria

Results from decene isomerization experiments will be discussed, based on the procedure described in Section 4. First, the influence of solvent polarity is presented showing results for the used solvents toluene and DMF. It is well known, that solvents with different polarity can have a significant influence on homogeneously catalyzed reactions. This effects can be a result of solvent coordination to the catalyst which makes the solvent act as a weak ligand. A solvent can also stabilize transition states [1].

Fig. 7 shows the results of the kinetic experiments in different solvents. The experimental results reveal that the transient concentration courses of the decene isomers do not differ significantly and therefore solvent polarity has no pronounced influence on the kinetics of Rh-BIPHEPHOS catalyzed olefin isomerization reactions.

This may be a consequence of a much stronger coordination of the olefin to the metal center compared to a solvent molecule or steric and electronic effects of BIPHEPHOS preventing specific interactions of the solvent and the catalyst [1]. Because of the lower vapor pressure and the resulting reduced vaporization, DMF was used in all subsequent experiments.

The experiments reveal that the isomerization of 1-decene is fast and its equilibrium concentration is reached after about 180 min. Long term experiments revealed almost no changes beyond reaction times of 200 min at 105 $^{\circ}\text{C}$ and 1 bar N_2 atmosphere. In equilibrium only small amounts of 1-decene were present and nearly all decenes were found as internal isomers, which is in accordance to literature and the thermodynamic calculations discussed above. It can also be recognized that the isomers evolve stepwise from terminal to internal positions confirming the results

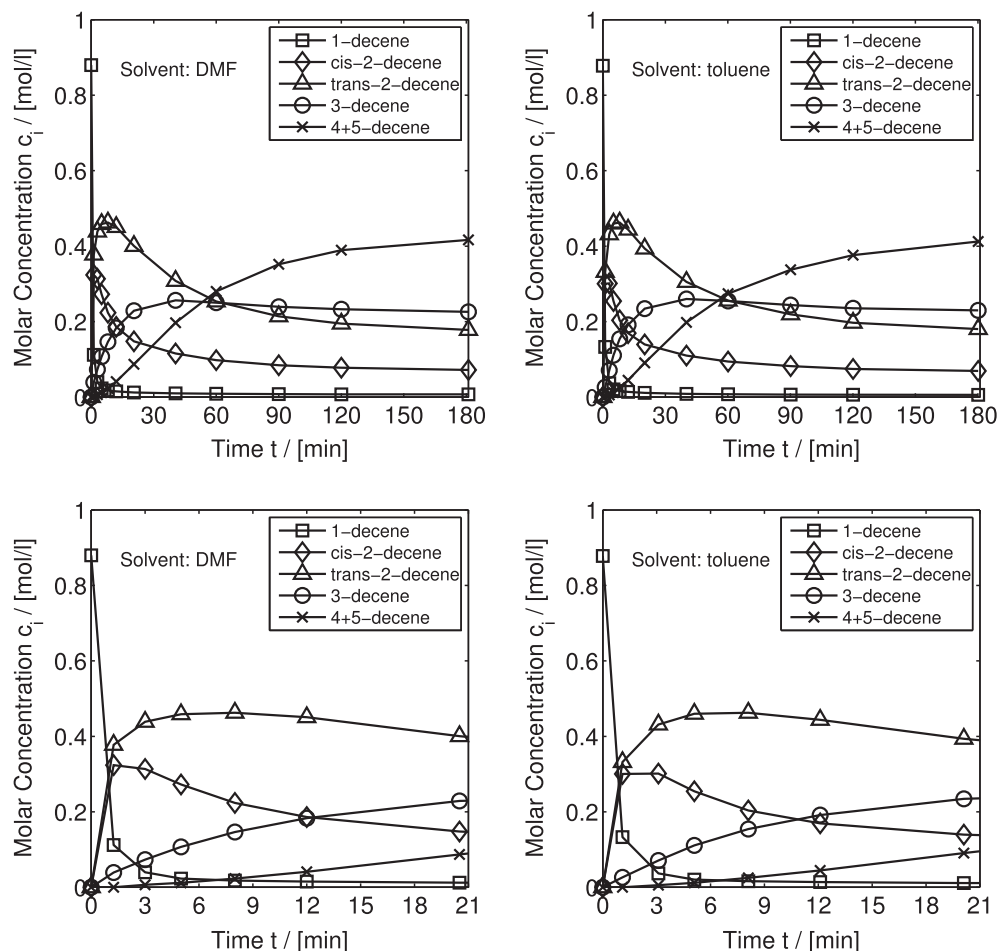


Fig. 7. Experimental results: comparison of different solvents for decene isomerization at 105 $^{\circ}\text{C}$ and 1 bar N_2 atmosphere; molar Rh-to-ligand ratio = 1:3; molar Rh-to-olefin ratio = 1:10000.

from [23,24,7,26]. Also a kinetic favorization of cis-2-decene over trans-2-decene is observed while trans-2-decene is thermodynamically preferred. This is in accordance to [7].

Fig. 8 illustrates decene isomerization experiments at different temperatures under 1 bar N_2 atmosphere. The results indicate the expected strong temperature dependence on the isomerization rates, which is in accordance to the findings in [17]. Even at 95 °C the concentration of 1-decene is decreasing fast and a steady state at almost full conversion is reached after 20 min. Compared to the isomerization rate of 1-decene, the isomerization rates of internal isomers are slower which may be a steric effect of the ligand or is due to the reduced activity of internal olefins [1]. Overall, all isomerization reactions seem to have a high activation energy which might be similar for all isomerization reactions because they proceed most probably by the same mechanism illustrated in [17]. The equilibrium concentration of 1-decene is almost temperature independent or the change is too small in the observed temperature range to be recognized. This is also shown by calculations discussed in Section 5.1 (see Fig. 5) were the equilibrium concentrations of all isomers vary only slightly in the temperature interval between 95 and 115 °C.

To validate the thermodynamic calculations performed, the calculated concentrations are lumped together according to the analytical possibilities (cf. Fig. 3 and Table 3). In Fig. 9 and Table 5 the measured equilibrium isomer mole fraction distribution at 115 °C and 1 bar N_2 after 150 min is presented and compared with the calculated equilibrium composition. This experiment is compared to the calculated isomer composition, because the

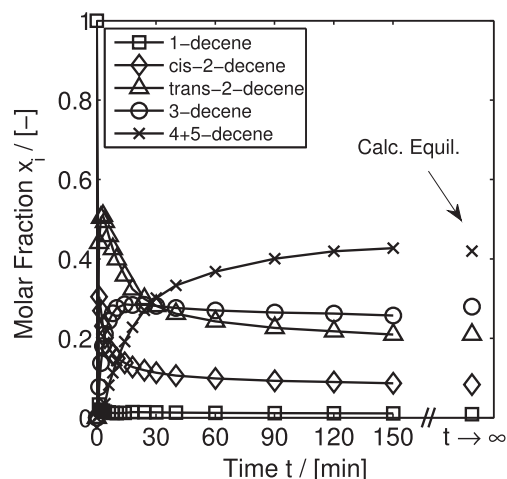


Fig. 9. Isomerization experiment at 115 °C and 1 bar N_2 atmosphere in DMF as solvent compared with calculated equilibrium concentrations from Section 5.1; molar Rh-to-ligand ratio = 1:3; molar Rh-to-olefin ratio = 1:10,000.

isomerization rates are fast at high temperatures and the equilibrium state is well established.

It can be seen from Table 5 that the calculation for the decene isomer equilibrium mole fractions agree with the experimental observations very well. Small deviations exist because the calculation is based on approximated thermodynamic properties and

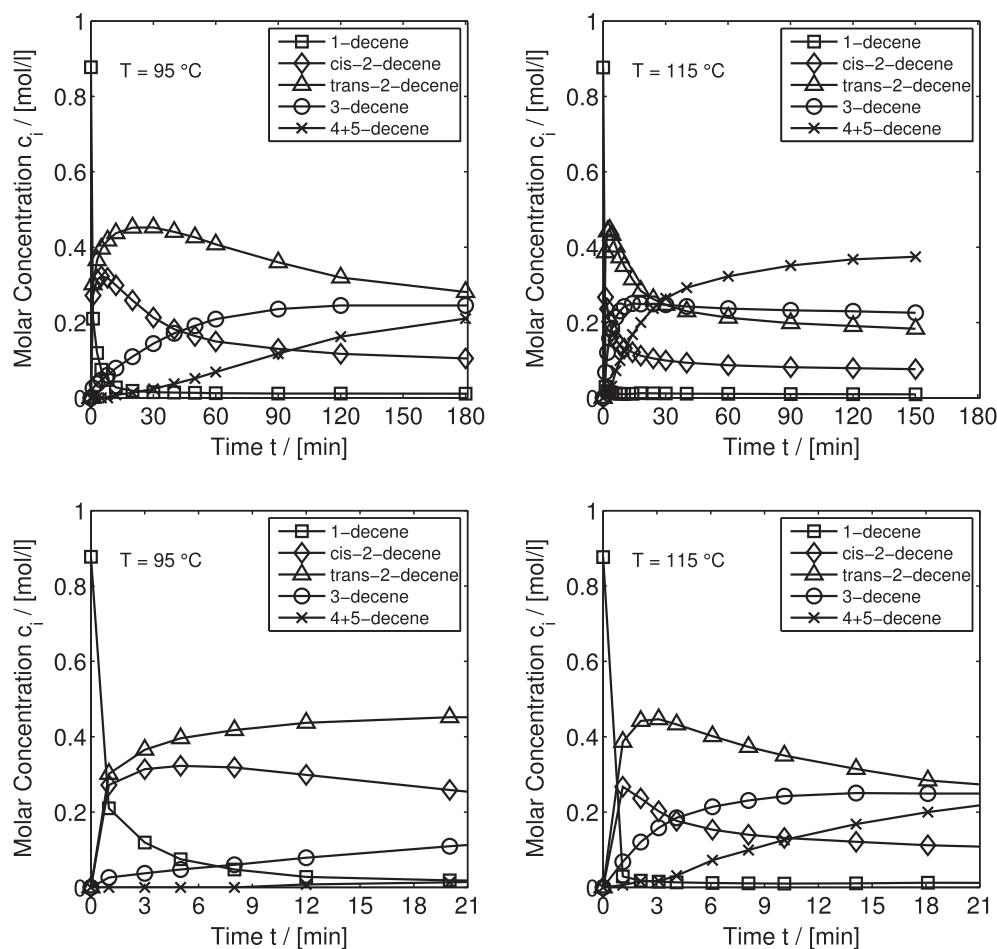


Fig. 8. Experimental results: isomerization of 1-decene in DMF as solvent at 1 bar N_2 atmosphere and different temperatures; molar Rh-to-ligand ratio = 1:3; molar Rh-to-olefin ratio = 1:10,000.

Table 5

Comparison of the calculated decene isomer mole fraction distribution at equilibrium with the experimental observed decene isomer distribution at 115 °C, 1 bar N₂.

$T = 115$ (°C)	$x_{i,exp}$	$x_{i,cal}$	Deviation (%)
x_{1d}	0.0107	0.0087	19.10
x_{c2}	0.0866	0.0832	3.98
x_{i2}	0.2092	0.2092	0.01
x_{3d}	0.2575	0.2796	8.60
x_{4+5d}	0.4270	0.4194	1.78

measurement noise on the experimental data cannot be avoided. Also, the absolute value of the molar fraction of 1-decene is small and hence the deviation in percentages is larger. This result shows that the calculation of the olefin isomer equilibrium composition is successful and opens the way for using predicted equilibrium constants in kinetic models. The results also give insight in the isomer distribution. Thus indeed, the 2-decenes are most likely the most abundant isomer species and the calculated trans–cis ratio also fits very well to findings in the literature [26]. It should be noted, that the most internal olefin, namely 5-decene, is most likely the least abundant internal olefin isomer species, which is in accordance with results of several authors presented in Section 1.

6. Summary and conclusion

Considered as important side reaction in olefin hydroformylation, the Rh-BIPHEPHOS catalyzed isomerization of decene to all its positional double bond isomers was studied in this work. The reaction was carried out at three different temperatures and in two different solvents to study the influence of solvent polarity. The corresponding experiments revealed no solvent effect in the transient concentration courses. Thus, a solvent influence on this type of olefin isomerization reactions is rejected.

The kinetic experiments confirm the findings of several authors describing the double bond isomerization of decene, which we consider as representative long chain olefin, as a stepwise process yielding almost completely internal isomers. Also, experimental evidence is given that trans isomers are preferred thermodynamically over cis isomers while cis isomers are kinetically preferred, which is in accordance to literature.

Using different temperatures revealed a strong influence on the isomerization reactions. Thus, a pronounced activation energy is expected. At 95 °C 1-decene reaches almost full conversion after 30 min while it takes only about 1 min at 115 °C. An almost equilibrated steady state between all isomers was reached at 115 °C after about 150 min.

To gain deeper insight in the isomer equilibrium a non-stoichiometric equilibrium calculation method based on Gibbs energy minimization [19] was applied to calculate equilibrium compositions and equilibrium constants. From the equilibrium calculations it can be supported that trans isomers are thermodynamically favored over cis isomers and internal olefins are preferred over terminal olefins, which was also observed experimentally. A trans–cis ratio between 3.5 and 2 was calculated, which is in accordance to literature data and was confirmed experimentally. The most abundant isomer in equilibrium is the 2-olefin, while the most internal olefin (5-decene) is the least abundant internal olefin in equilibrium. The equilibrium concentration of the terminal olefin (1-decene) is about 1%-mol and increases slightly with increasing temperature.

Finally, the experimental validation of the presented thermodynamic calculations was successful and the used method is considered well suited. Reliable reaction equilibrium constants are

provided that can be used in kinetic models and reduce the number of parameters that have to be estimated.

Acknowledgment

The financial support of the German Science Foundation (Project SFB/TRR 63: “InPROMPT – Integrated Chemical Processes in Multi-Phase Fluid Systems”) is gratefully acknowledged. We are also very grateful to Umicore AG and Co. KG for the supply of the catalyst precursor Rh(acac)(CO)₂.

Appendix A. Non-stoichiometric equilibrium formulation

This formulation is based on the minimization of the Gibbs energy G with respect to atom balances [19]. For N species with L different atoms (e.g. C,H,O $\rightarrow L = 3$) holds

$$\text{Obj} = \min G = \sum_{i=1}^N \Delta G_i n_i \quad (\text{A.1})$$

s.t.

$$0 = B_h - \sum_{i=1}^N \beta_{i,h} n_i \quad \text{with } h = 1 \dots L \quad (\text{A.2})$$

with the element-species-matrix $\beta_{i,h}$, the amount of substance n_i and the total amount of h elements B_h . Introducing Lagrange-multipliers λ_h gives the modified objective function G_{mod}

$$\text{Obj} = \min G_{\text{mod}} = \sum_{i=1}^N \Delta G_i n_i + \sum_{h=1}^L \lambda_h \left(B_h - \sum_{i=1}^N \beta_{i,h} n_i \right) \quad (\text{A.3})$$

The mole fraction of one component x_i is defined as the ratio of the amount of substance for one component n_i over the total amount of substance n_{tot} and can be used as a measure of concentration

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \quad (\text{A.4})$$

Real mixture effects can be represented by using the activity of one component a_i instead of the mole fraction x_i . The deviation between these two measures is represented by the activity coefficient γ_i

$$a_i = x_i \cdot \gamma_i \quad (\text{A.5})$$

The standard potential of one component ΔG_i reads for liquid solutions using the activity a_i

$$\Delta G_i = \Delta_f G_i^\circ(T) + RT \ln(a_i) = \Delta_f G_i^\circ(T) + RT \ln(x_i) + RT \ln(\gamma_i) \quad (\text{A.6})$$

Ideal behavior of the olefins in solution was assumed because the molecules are not polar and diluted. Therefore we set the activity coefficient $\gamma_i = 1$, which means that the third term in (A.6) becomes 0 and can be neglected. The modified Gibbs energy G_{mod} becomes then

$$\text{Obj} = \min G_{\text{mod}} = \sum_{i=1}^N \left[\Delta_f G_i^\circ(T) n_i + RT n_i \ln \left(\frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \right) \right] + \sum_{h=1}^L \lambda_h \left(B_h - \sum_{i=1}^N \beta_{i,h} n_i \right) \quad (\text{A.7})$$

The minimum of this function has to satisfy the first order optimality conditions

$$\frac{\partial G_{\text{mod}}}{\partial n_i} = 0; \quad \frac{\partial G_{\text{mod}}}{\partial \lambda_h} = 0 \quad (\text{A.8})$$

Calculating the first derivative analytically yields

$$\frac{\partial G_{\text{mod}}}{\partial n_i} = 0 = \Delta_f G_i^\circ(T) + RT \left(\ln \left(\frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \right) + 1 \right) - \sum_{h=1}^L \lambda_h \beta_{i,h} \quad (\text{A.9})$$

Solving this equation for the mole fraction x_i gives

$$x_i = \exp \left[\frac{1}{RT} \left(\sum_{h=1}^L \lambda_h \beta_{i,h} - \Delta_f G_i^\circ(T) \right) - 1 \right] \quad (\text{A.10})$$

The second optimality condition and the bootstrap condition that the sum of all molar fractions x_i is equal to 1 reads

$$\frac{\partial G_{\text{mod}}}{\partial \lambda_h} = 0 = B_h - \sum_{i=1}^N \beta_{i,h} n_i \quad (\text{A.11})$$

$$0 = \sum_{i=1}^N x_i - 1 \quad (\text{A.12})$$

Dividing Eq. (A.11) by the total amount of substance n_{tot} and inserting Eq. (A.10) together with the bootstrap condition gives the final nonlinear algebraic Eqs. (1) and (2) that have to be solved for the Lagrange multipliers λ_h and the total amount of substance n_{tot} .

Appendix B. Thermodynamic properties approximation

Benson's method requires the decomposition of the considered molecule into groups. The amount of k groups within a molecule and the amount of e elements per molecule are expressed with N_k and N_e . Also, symmetry numbers N_{oi} , N_{es} and N_{is} , where the indices "oi", "es" and "is" represent optical isomers, external symmetry and internal symmetry, have to be obtained. In Fig. B.1 the calculation method is sketched schematically. The optical symmetry number N_{oi} represents the amount of optical isomers of one molecule. The internal symmetry number N_{is} is obtained by multiplying the amounts of identical arrangements that occur while rotating the end groups of the molecule by 360° . The external symmetry number N_{es} represents the amount of occurring identical geometries while rotating the whole molecule around a symmetry axis by 360° . The calculated thermodynamic properties of all isomers using the group contributions (Table B.1) and the group amounts N_k and symmetry numbers (Table B.2) are summarized in Table 1. In Fig. B.2 the decomposition of the decene isomers into 6 groups is sketched on the example of 1-decene, trans-2-decene and trans-5-decene.

The following equations were used to calculate the thermodynamic properties [27,29]:

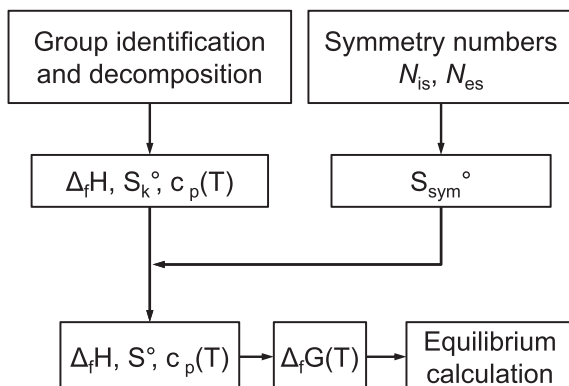


Fig. B.1. Procedure for generating thermodynamic properties and equilibrium compositions as described in [29].

Table B.1
Group contributions (1: [32], 2: [29]).

Group/ element	$\Delta_f H_k^\circ$ (J/ mol)	$S_{k,e}^\circ$ (J/ mol K)	$c_{p,k,e}$ (J/ molK)		
			289 K	400 K	500 K
C _d -(2H)	26.32 ¹	115.52 ¹	21.38 ¹	26.62 ²	31.44 ²
C _d -(C,H)	36.32 ¹	33.05 ¹	18.74 ¹	21.05 ²	24.32 ²
C-(C _d ,C,2H)	-20.88 ¹	38.20 ¹	20.63 ¹	28.71 ²	34.83 ²
C-(2C,2H)	-20.63 ¹	39.16 ¹	22.89 ¹	29.09 ²	34.53 ²
C-(C,3H)	-42.26 ¹	127.32 ¹	25.73 ¹	32.82 ²	39.35 ²
C-(C _d ,3H)	-42.26 ¹	127.32 ¹	25.73 ¹	32.82 ²	39.35 ²
cis - interaction	4.85 ¹	5.06 ¹	-8.03 ¹	-8.03 ¹	-8.03 ¹
C	-	6 ²	9.0 ²	12.0 ²	15.0 ²
H ₂	-	130 ²	29.0 ²	29.0 ²	29.0 ²

Table B.2
Group amounts N_k and symmetry numbers for all isomers.

ID	Groups	Group amounts N_k								
		1d	c2	t2	c3	t3	c4	t4	c5	t5
1	C _d -(2H)	1	0	0	0	0	0	0	0	0
2	C _d -(C,H)	1	2	2	2	2	2	2	2	2
3	C-(C _d ,C,2H)	1	1	1	2	2	2	2	2	2
4	C-(2C,2H)	6	5	5	4	4	4	4	4	4
5	C-(C,3H)	1	1	1	2	2	2	2	2	2
6	C-(C _d -3H)	0	1	1	0	0	0	0	0	0
		Symmetry numbers								
	N_{oi}	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	N_{is}	3	9	9	9	9	9	9	9	9
	N_{es}	1	1	1	1	1	1	1	2	2

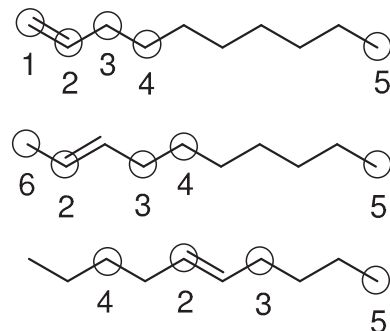


Fig. B.2. Decomposition of decene isomers into 6 groups; numbers: group ID.

$$\Delta_f H^\circ = \sum_k N_k \cdot \Delta_f H_k^\circ \quad (\text{B.1})$$

$$S^\circ = \sum_k N_k \cdot S_k^\circ + S_{\text{sym}}^\circ \quad (\text{B.2})$$

$$S_{\text{sym}}^\circ = R [\ln(N_{oi}) - \ln(N_{is} \cdot N_{es})] \quad (\text{B.3})$$

$$c_{p,f}(T) = \sum_k N_k \cdot c_p(T)_k - \sum_e N_e \cdot c_p(T)_e \quad (\text{B.4})$$

$$S_{el}^\circ = \sum_e N_e \cdot S_e^\circ \quad (\text{B.5})$$

$$\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T^\circ \cdot (S^\circ - S_{el}^\circ) \quad (\text{B.6})$$

Appendix C. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.015>.

References

- [1] A. Behr, P. Neubert, *Applied Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012.
- [2] R. Franke, D. Selent, A. Börner, *Applied hydroformylation*, *Chem. Rev.* 112 (11) (2012) 5675–5732.
- [3] A. Keulemans, A. Kwantes, T. Van Bavel, The structure of the formylation (oxo) products obtained from olefines and watergas, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* 67 (4) (1948) 298–308.
- [4] M.A. Carvajal, S. Kozuch, S. Shaik, Factors controlling the selective hydroformylation of internal alkenes to linear aldehydes. 1. the isomerization step, *Organometallics* 28 (13) (2009) 3656–3665.
- [5] A. Behr, D. Obst, B. Turkowski, Isomerizing hydroformylation of trans-4-octene to n-nonanal in multiphase systems: acceleration effect of propylene carbonate, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 226 (2) (2005) 215–219.
- [6] M. Vilches-Herrera, L. Domke, A. Börner, Isomerization–hydroformylation tandem reactions, *ACS Catal.* 4 (6) (2014) 1706–1724.
- [7] R. Jennerjahn, I. Piras, R. Jackstell, R. Franke, K.D. Wiese, M. Beller, Palladium-catalyzed isomerization and hydroformylation of olefins, *Chem. Eur. J.* 15 (26) (2009) 6383–6388.
- [8] S.C. Yu, Y.M. Chie, Z.H. Guan, X.M. Zhang, Highly regioselective isomerization–hydroformylation of internal olefins to linear aldehyde using rh complexes with tetraphosphorus ligands, *Org. Lett.* 10 (16) (2008) 3469–3472.
- [9] Y.J. Yan, X.W. Zhang, X.M. Zhang, A tetraphosphorus ligand for highly regioselective isomerization–hydroformylation of internal olefins, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (50) (2006) 16058–16061.
- [10] H. Klein, R. Jackstell, M. Beller, Synthesis of linear aldehydes from internal olefins in water, *Chem. Commun.* 17 (2005) 2283–2285.
- [11] A. Behr, D. Obst, C. Schulte, Kinetic of isomerizing hydroformylation of trans-4-octene, *Chem. Ing. Tech.* 76 (7) (2004) 904–910.
- [12] A. Behr, D. Obst, C. Schulte, T. Schosser, Highly selective tandem isomerization–hydroformylation reaction of trans-4-octene to n-nonanal with rhodium–biphephos catalysis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 206 (1–2) (2003) 179–184.
- [13] H. Klein, R. Jackstell, K.D. Wiese, C. Borgmann, M. Beller, Highly selective catalyst systems for the hydroformylation of internal olefins to linear aldehydes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (18) (2001) 3408–3411.
- [14] L.A. van der Veen, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, Hydroformylation of internal olefins to linear aldehydes with novel rhodium catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (3) (1999) 336–338.
- [15] A. Behr, A.J. Vorholt, Hydroformylation and related reactions of renewable resources, *Top. Organomet. Chem.* 39 (2012) 103–128.
- [16] A. Behr, D. Obst, A. Westfechtel, Isomerizing hydroformylation of fatty acid esters: formation of omega-aldehydes, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 107 (4) (2005) 213–219.
- [17] G. Kiedorf, D.M. Hoang, A. Müller, A. Jörke, J. Markert, H. Arellano-Garcia, A. Seidel-Morgenstern, C. Hamel, Kinetics of 1-dodecene hydroformylation in a thermomorphic solvent system using a rhodium–biphephos catalyst, *Chem. Eng. Sci.* 115 (SI) (2013) 31–48.
- [18] J. Markert, Y. Brunsch, T. Munkelt, G. Kiedorf, A. Behr, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern, Analysis of the reaction network for the rh-catalyzed hydroformylation of 1-dodecene in a thermomorphic multicomponent solvent system, *Appl. Catal. A: Gen.* 462 (2013) 287–295.
- [19] B.W. White, S.M. Johnson, G.B. Dantzig, Chemical equilibrium in complex mixtures, *J. Chem. Phys.* 28 (5) (1958) 751–755.
- [20] D.V. Nichita, S. Gomez, E. Luna, Multiphase equilibria calculation by direct minimization of gibbs free energy with a global optimization method, *Comput. Chem. Eng.* 26 (12) (2002) 1703–1724.
- [21] S. Jarungthammachote, A. Dutta, Equilibrium modeling of gasification: Gibbs free energy minimization approach and its application to spouted bed and spout-fluid bed gasifiers, *Energy Convers. Manage.* 49 (6) (2008) 1345–1356.
- [22] F.A. Perdomo, B.M. Millan-Malo, G. Mendoza-Diaz, A. Gil-Villegas, Predicting reactive equilibria of biodiesel's fatty-acid-methyl-esters compounds, *J. Mol. Liq.* 185 (2013) 8–12.
- [23] D.B. Dahl, C. Davies, R. Hyden, M.L. Kirova, W.G. Lloyd, The Pd(II)-catalyzed homogeneous isomerization of hexenes, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 123 (2–3) (1997) 91–101.
- [24] T.C. Morrill, C.A. D'Souza, Efficient hydride-assisted isomerization of alkenes via rhodium catalysis, *Organometallics* 22 (8) (2003) 1626–1629.
- [25] D. Selent, R. Franke, C. Kubis, A. Spannenberg, W. Baumann, B. Kreidler, A. Börner, A new diphosphite promoting highly regioselective rhodium-catalyzed hydroformylation, *Organometallics* 30 (17) (2011) 4509–4514.
- [26] G.P. Startseva, P.E. Matkovskii, V.Y. Churkina, G.N. Boiko, E.I. Knerel'man, G.I. Davydova, V.N. Troitskii, S.M. Aldoshin, M.A. Demidov, V.G. Shamsutdinov, G.L. Il'yasov, Isomerization of 1-decene by the nickel stearate-ethylaluminum chloride catalytic system, *Pet. Chem.* 44 (1) (2004) 28–37.
- [27] S.W. Benson, F.R. Cruickshank, D.M. Golden, G.R. Haugen, H.E. O'Neil, A.S. Rodgers, R. Shaw, R. Walsh, Additivity rules for the estimation of thermochemical properties, *J. Chem. Phys.* 29 (3) (1969) 279–324.
- [28] N. Awasthi, T. Ritschel, R. Lipowsky, V. Knecht, Standard Gibbs energies of formation and equilibrium constants from ab-initio calculations: covalent dimerization of NO₂ and synthesis of NH₃, *J. Chem. Thermodyn.* 62 (2013) 211–221.
- [29] B.E. Pohling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill Professional, New York, 2000.
- [30] M.K. Sabbe, F. De Vleeschouwer, M.F. Reyniers, M. Waroquier, G.B. Marin, First principles based group additive values for the gas phase standard entropy and heat capacity of hydrocarbons and hydrocarbon radicals, *J. Phys. Chem. A* 112 (47) (2008) 12235–12251.
- [31] M.K. Sabbe, M. Saeys, M.F. Reyniers, G.B. Marin, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, Group additive values for the gas phase standard enthalpy of formation of hydrocarbons and hydrocarbon radicals, *J. Phys. Chem. A* 109 (33) (2005) 7466–7480.
- [32] E.S. Domalski, E.D. Earing, Estimation of the thermodynamic properties of hydrocarbons at 298.15 K, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (7) (1988) 1637–1678.
- [33] Y. Brunsch, A. Behr, Temperature-controlled catalyst recycling in homogeneous transition-metal catalysis: minimization of catalyst leaching, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (5) (2013) 1586–1589.
- [34] E. Schäfer, Y. Brunsch, G. Sadowski, A. Behr, Hydroformylation of 1-dodecene in the thermomorphic solvent system dimethylformamide/decane. Phase behavior–reaction performance–catalyst recycling, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (31) (2012) 10296–10306.

Kinetic Investigation Exploiting Local Parameter Subset Selection: Isomerization of 1-Decene using a Rh-Biphephos Catalyst

Andreas Jörke^{1,*}, Susann Triemer¹, Andreas Seidel-Morgenstern^{1,2} and Christof Hamel^{1,3}

DOI: 10.1002/cite.201400148

A kinetic study of the isomerization of 1-decene using a Rh-Biphephos catalyst was performed in order to parameterize a mechanistic kinetic model to observed experimental data. For the derivation of the kinetic model, a previously proposed catalytic cycle was revised regarding the catalyst pre-equilibrium including the formation of inactive or non-selective Rh-species. In order to estimate the model parameters and to support model reduction, a method based on parameter subset selection was extended and applied. Using this approach, sensitive kinetic parameters were identified and determined for the reduced kinetic model.

Keywords: *n*-Decene, Isomerization, Model reduction, Parameter identification, Parameter subset selection, Rhodium

Received: October 22, 2014; *accepted:* February 26, 2015

1 Introduction

Reactions of olefins with synthesis gas (CO, H₂) in the presence of a transition metal catalyst, known as hydroformylation or oxo synthesis, form the industrially most important class of homogeneously catalyzed reactions [1]. Established industrial processes use mostly unfunctionalized olefins as substrate with a wide range of chain lengths. The corresponding oxo-products consist mainly of linear and also branched aldehydes, whereas the linear aldehydes are desired because they generate higher market prices. These products serve as platform chemicals for the production of detergents, softeners, surfactants, odorants and solvents [2].

Current research focuses on using unsaturated fatty acid methyl esters from renewable sources [3] and equilibrated isomer mixtures of long-chain olefins as feedstocks for hydroformylation [4–7]. These substrates have in common that the double bond of most of the molecules is located at internal positions. Hence, the double bond isomerization is an essential part of the hydroformylation process. These joint reactions are also known as tandem isomerization-hydroformylation reactions [4–6, 8, 9]. On the other hand,

the double bond isomerization is an undesired side reaction reducing the hydroformylation selectivity towards linear aldehydes when using terminal olefins as substrates, because internal olefins lead to branched aldehydes. To understand the processes exploiting olefin isomerization reactions, it is necessary (a) to describe their rates mathematically with corresponding kinetic models and (b) to parameterize these models for reactor design and optimization purposes. Only a few reports regarding kinetic modelling of long-chain olefin double bond isomerization can be found in the literature. Empiric and simple power law type models were applied to isomerization reactions of 1-decene, 1-dodecene and 11-dodecene in [10, 11], whereas models based on catalytic mechanisms were used to correlate experimental data using 1-dodecene in [12].

Parameter estimation and model regression is an important task in chemical engineering forming the basis of the usage of computer simulations for process design and optimization. Since phenomenological models may include a high number of unknown parameters, it is possible that some parameters cannot be estimated with statistical significance from experiments. This causes overparameterization of the model and leads to strong parameter correlations [13]. The reduction of dependencies of the estimated parameters can be supported by experimental design. However, an optimal experimental design is not known a priori and ill-posed inverse problems can result with respect to parameter estimation. To overcome this problem, methods based on the analysis of parameter sensitivities were developed [14–18]. One of these methods, known as parameter subset selection [19], was extended to a local analysis and will be applied in this contribution. The global form of this subset selection technique, utilizing a global Fisher Informa-

¹Andreas Jörke (andreas.joerke@ovgu.de), Susann Triemer, Prof. Andreas Seidel-Morgenstern, Prof. Christof Hamel, Otto von Guericke University, Institute of Process Engineering, Universitätsplatz 2, 39106 Magdeburg, Germany; ²Prof. Andreas Seidel-Morgenstern, Max Planck Institute for Dynamics of Complex Technical Systems, Sandtorstraße 1, 39106 Magdeburg, Germany; ³Prof. Christof Hamel, Anhalt University of Applied Sciences, Bernburger Straße 55, 06354 Köthen, Germany.

tion Matrix FIM [14], was applied to several problems [12, 20–25] and determines which parameters are identifiable and belong to the sensitive parameter subset. Because of the global nature of the analysis a possible time dependence of the sensitive parameter subset cannot be visualized. Additional time dependencies can be studied with an extended local parameter subset selection method, which was applied in this work to a mechanistic motivated kinetic model of the isomerization of 1-decene as representative long-chain substrate to internal olefins.

For the performed kinetic experiments, a Rh-Biphephos complex [26, 27] was used as catalyst because of reported high olefin isomerization activities [12, 28]. It is intended with this contribution to provide reliable kinetic parameters for our mechanistic kinetic model representing the experimental observed isomerization data of 1-decene to enhance the understanding of this important hydroformylation side reaction [2, 4]. The work is organized in the following way:

- Derivation of a mechanistic reaction rate law expression describing the isomerization of 1-decene based on a previously published extended catalytic cycle, which considers also a catalyst pre-equilibrium (Sect. 2).
- Theoretical analysis based on the previously suggested rate model using local parameter subset selection to identify the sensitive set of kinetic parameters leading to a reduced kinetic model (Sect. 3).
- Realization of a kinetic experimental study (Sect. 4).
- Regression of the reduced model to the observed experimental data (Sect. 5).

2 Reaction System and Kinetic Modelling

2.1 Catalytic Mechanism

Several catalytic mechanisms regarding the olefin isomerization have been published in the literature. In [29], the Rh-phosphine-catalyzed olefin isomerization was studied theoretically with computational chemistry methods using xanthene-type ligands. More experimental studies were carried out in [12, 30] with a Rh-Biphephos catalyst. The presented mechanisms are based on the classical Rh-catalyzed isomerization and hydroformylation Wilkinson mechanism proposed in [31]. These mechanisms were adopted and enhanced in this work by adding a detailed catalyst pre-equilibrium in order to include the known occurrence of several possibly inactive rhodium species (Fig. 1).

Several catalyst species are taken into account that are likely to exist or are described in the literature. These are denoted as Rh-dimer (RD) [32–34], Rh-di-carbonyl (RC) [31, 34, 35], Rh-bis-chelate (RB) [36], Rh-tetra-carbonyl (RT) [36, 37] and resting state (RS) [29, 31], whereas only the resting state (RS) of the catalyst is considered to be an active and selective catalyst. This, in turn, enables the consideration of the gas phase influence on the catalyst species distribution because it is known that dissolved CO has a sig-

nificant effect on the catalytic activity of Rh-phosphite-complexes [12]. Also, an influence of the ligand concentration is possible, which was observed in the literature [8, 31]. Additionally, we assume fast inter-catalyst conversions so that a catalyst pre-equilibrium is established instantaneously compared to the macroscopic observable isomerization reactions. Therefore, an equilibrium formulation with a classical mass action law is possible (Eqs. (2)–(3)). It was assumed furthermore that the precursor Rh(acac)(CO)₂ is converted completely to the Biphephos-containing Rh-species.

2.2 Kinetic Model

2.2.1 Catalyst Pre-Equilibrium

The aforementioned considered inactive or non-selective catalyst species were experimentally evident with bulky phosphite and phosphine ligands but not all were observed using Biphephos as ligand (Section 2.1). Therefore, the catalyst pre-equilibrium was simplified taking only the resting state (RS), the Rh-di-carbonyl (RC) and the Rh-dimer (RD) into account. To test, if other catalyst species will have an effect, a reaction order n_{CO} to CO in catalyst equilibrium 1 (Eq. (2)) was introduced. This order should be unity if the neglected catalyst species do not have any effect and n_{CO} will be different from one in case that more complex catalyst interactions with CO are present.

With a molar balance for Rh (Eq. (1)) and two mass action law formulations for the equilibria 1 and 2 (Eqs. (2) and (3)), an explicit equation (Eq. (4)) can be derived to express the catalyst resting state concentration as a function of the initial Rh-precursor concentration and the concentration of dissolved CO and H₂.

$$c_{RP} = c_{RS} + c_{RC} + 2c_{RD} \quad (1)$$

$$K_{cat,1} = \frac{c_{RC}}{c_{RS}c_{CO}^{n_{CO}}} \quad (2)$$

$$K_{cat,2} = \frac{c_{RD}c_{H_2}}{c_{RC}^2} \quad (3)$$

$$c_{RS} = -\frac{c_{H_2}(K_{cat,1}c_{CO}^{n_{CO}} + 1)}{4K_{cat,2}K_{cat,1}^2c_{CO}^{2n_{CO}}} + \left[\left(\frac{c_{H_2}(K_{cat,1}c_{CO}^{n_{CO}} + 1)}{4K_{cat,2}K_{cat,1}^2c_{CO}^{2n_{CO}}} \right)^2 + \frac{c_{RP}c_{H_2}}{2K_{cat,2}K_{cat,1}^2c_{CO}^{2n_{CO}}} \right]^{1/2} \quad (4)$$

In Eq. (4), problems may occur in subsequent parameter estimation, if the concentrations of dissolved gas components (CO, H₂) approach zero. To avoid division by zero

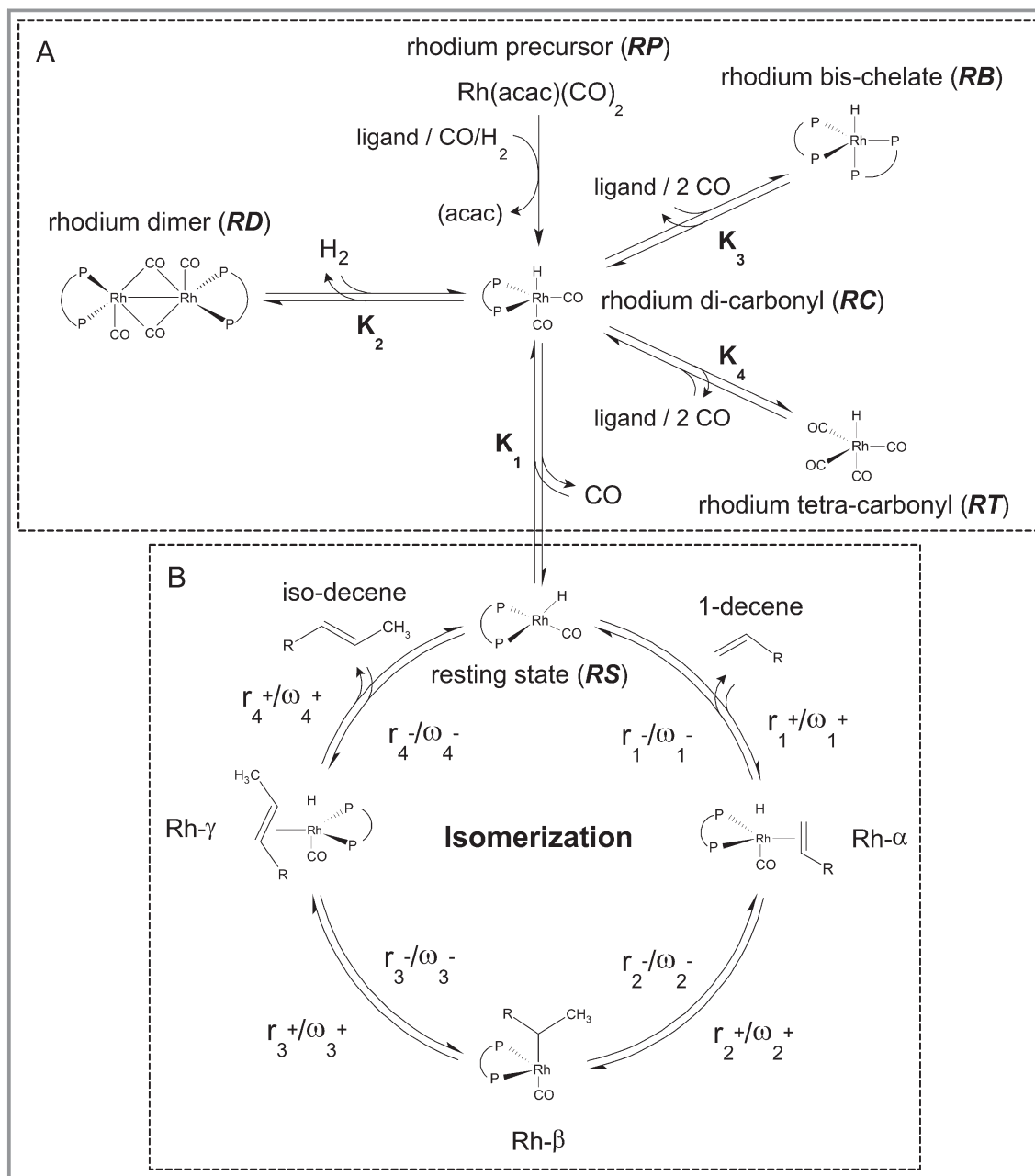


Figure 1. Proposed mechanistic olefin isomerization catalytic cycle (B) with catalyst pre-equilibrium (A).

or reaching an active catalyst concentration of zero, we introduce lower limits of dissolved gas components ($c_{\text{CO},\text{min}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ and $c_{\text{H}_2,\text{min}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), which correspond to approx. 10 mbar partial pressure above the liquid phase. The underlying solubilities of the two gases involved were determined in preliminary experiments and are summarized in Appendix B. A possible temperature dependence in the catalyst pre-equilibrium is neglected in this work.

2.2.2 Reaction Rate Law

The derivation of the kinetic rate law for the olefin isomerization is based on a general approach for the successive and general kinetic modelling of catalytic and reaction cycles proposed in [38]. No rate determining step and reversibility of all steps in the isomerization cycle in Fig. 1 were assumed to get a kinetic rate law that has the most general form for the considered isomerization reaction. The method described in [38] is based on the decomposition of a catalytic cycle into elementary reaction- α steps and reaction routes.

The authors exploit a generally valid scheme for overall rate expressions balancing the elementary steps along a reaction. For a single reaction route with N_s steps the following scheme (Eq. (5)) is valid for a catalyzed reaction cycle. For a detailed description of the method we refer to [38].

$$r = \frac{\prod_{i=1}^{N_s} \omega_i^+ - \prod_{i=1}^{N_s} \omega_i^-}{\sum_{j=1}^{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} \chi_{i,j}} c_{\text{cat}} \quad (5)$$

In Eq. (5) ω_i^\pm represents the so-called frequencies of the reaction step i , whereas the forward reaction (superscript: +) is defined clockwise in the catalytic cycle in Fig. 1. These frequencies are the rate approaches of the elementary steps divided by the incorporated intermediate species. This is a result of the consideration of a balance equation over, e.g., active and occupied sites of a catalyst or active and occupied catalyst complexes in the derivation of Eq. (5). Conditions and states (temperature, pressure, inactivating components, solvents, etc.) may have a strong influence on the used catalyst. As a consequence, the catalyst can be present in different species with different or no catalytic activity. Therefore, the amount of active and selective catalyst c_{cat} can differ from the total amount of catalyst used and is a function of states.

The matrix χ in Eq. (5) is the Christiansen Matrix (Eq. (6)). This matrix contains again the frequencies of the elementary reaction steps and the stoichiometric number v_i of step i , and is a result of the derivation of the general scheme in [38]. It is set up by permuting the indexing of the elementary steps of a reaction route and has the following form for 4 steps (cf. Fig. 1).

$$\chi = \begin{bmatrix} v_1 \omega_2^+ \omega_3^+ \omega_4^+ & \omega_1^- v_2 \omega_3^+ \omega_4^+ & \omega_1^- \omega_2^- v_3 \omega_4^+ & \omega_1^- \omega_2^- \omega_3^- v_4 \\ v_4 \omega_1^+ \omega_2^+ \omega_3^+ & \omega_4^- v_1 \omega_2^+ \omega_3^+ & \omega_4^- \omega_1^- v_2 \omega_3^+ & \omega_4^- \omega_1^- \omega_2^- v_3 \\ v_3 \omega_4^+ \omega_1^+ \omega_2^+ & \omega_3^- v_4 \omega_1^+ \omega_2^+ & \omega_3^- \omega_4^- v_1 \omega_2^+ & \omega_3^- \omega_4^- \omega_1^- v_2 \\ v_2 \omega_3^+ \omega_4^+ \omega_1^+ & \omega_2^- v_3 \omega_4^+ \omega_1^+ & \omega_2^- \omega_3^- v_4 \omega_1^+ & \omega_2^- \omega_3^- \omega_4^- v_1 \end{bmatrix} \quad (6)$$

If this scheme is applied to the isomerization of 1-decene, rate approaches and frequencies have to be defined first. In this work, we considered the steps in Fig. 1 as elementary steps and defined the rates of this elementary steps with power law approaches. The frequencies are summarized in Tab. 1.

Applying Eq. (5) results in the following reaction rate law (Eq. (7)) for the isomerization on 1-decene to iso-decene. This rate law incorporates no assumptions regarding a rate determining step and is therefore the most general rate expression for the considered catalytic cycle. The active catalyst concentration c_{RS} (Eq. (4)) influences the rate with first order and is a function of the dissolved gas components

Table 1. Reaction steps for the isomerization of 1-decene to iso-decene, including elementary step rate approaches, frequencies and stoichiometric numbers.

Step	Reaction	Forward rate r_i / forward frequency ω_i	Backward rate r_i / backward frequency ω_i	Stoichiometric number v_i
1	RS + 1-decene \rightleftharpoons Rh- α	$r_1^+ = k_1^+ c_{\text{RS}} c_{1\text{D}}$ $\omega_1^+ = k_1^+ c_{1\text{D}}$	$r_1^- = k_1^- c_{\text{Rh-}\alpha}$ $\omega_1^- = k_1^-$	1
2	Rh- $\alpha \rightleftharpoons$ Rh- β	$r_2^+ = k_2^+ c_{\text{Rh-}\alpha}$ $\omega_2^+ = k_2^+$	$r_2^- = k_2^- c_{\text{Rh-}\beta}$ $\omega_2^- = k_2^-$	1
3	Rh- $\beta \rightleftharpoons$ Rh- γ	$r_3^+ = k_3^+ c_{\text{Rh-}\beta}$ $\omega_3^+ = k_3^+$	$r_3^- = k_3^- c_{\text{Rh-}\gamma}$ $\omega_3^- = k_3^-$	1
4	Rh- $\gamma \rightleftharpoons$ RS + iso-decene	$r_4^+ = k_4^+ c_{\text{Rh-}\gamma}$ $\omega_4^+ = k_4^+$	$r_4^- = k_4^- c_{\text{RS}} c_{\text{iD}}$ $\omega_4^- = k_4^- c_{\text{iD}}$	1

controlling the catalyst pre-equilibrium. The first order dependence of the catalyst concentration was also observed experimentally under hydroformylation conditions in [39]. If the kinetic model would be extended to all positional olefin isomers instead of a lumped pseudo-component iso-olefin, the structure of the rate law remains identical since the isomerization reactions of individual olefin isomers follow most probably the same mechanism.

$$r_{\text{iso}} = \frac{k_{\text{iso}}(T) \left(c_{1\text{D}} - \frac{c_{\text{iD}}}{K_{\text{iso}}^{\text{eq}}} \right)}{\left(1 + K_{\text{iso}}^{\text{I}} c_{1\text{D}} + K_{\text{iso}}^{\text{II}} c_{\text{iD}} + K_{\text{iso}}^{\text{III}} \right)} c_{\text{RS}} (c_{\text{CO}}, c_{\text{H}_2}) \quad (7)$$

In Eq. (7), the inhibition constants in the denominators $K_{\text{iso}}^{\text{I-III}}$ represent the lumped microkinetic rate constants k_{1-4}^\pm for the numbered steps 1–4 in Fig. 1.

The equilibrium constant $K_{\text{iso}}^{\text{eq}}$ in Eq. (7) is reported in [40] as a function of temperature. It represents the equilibrium between 1-decene and all internal decene isomers (iso-decene). In [40] also equilibrium constants for all positional decene-isomers are given as a function of temperature.

$$k_{\text{iso}} = k_1^+ \quad (8)$$

$$K_{\text{iso}}^{\text{eq}} = \frac{k_1^+ k_2^+ k_3^+ k_4^+}{k_1^- k_2^- k_3^- k_4^-} = AT^4 + BT^3 + CT^2 + DT + E \quad (9)$$

The following coefficients are provided in [40]:

$$\begin{aligned} A &= 2.3297 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-4} \\ B &= -1.6111 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-3} \\ C &= 4.4040 \cdot 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}^{-2} \\ D &= -6.1142 \cdot 10^0 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \\ E &= 4.3949 \cdot 10^2 \end{aligned}$$

The inhibition constants $K_{\text{iso}}^{\text{I-III}}$ are summarized in Eqs. (10) – (12).

$$K_{\text{iso}}^{\text{I}} = \frac{k_1^+}{k_4^+} \left(1 + \frac{k_4^+}{k_2^+} + \frac{k_4^+}{k_3^+} + \frac{k_4^+ k_2^-}{k_2^+ k_3^+} + \frac{k_3^-}{k_3^+} + \frac{k_2^- k_3^-}{k_2^+ k_3^+} \right) \quad (10)$$

$$K_{\text{iso}}^{\text{II}} = \frac{k_4^-}{k_4^+} \left(1 + \frac{k_3^-}{k_3^+} + \frac{k_1^-}{k_2^+} + \frac{k_2^- k_3^-}{k_2^+ k_3^+} + \frac{k_1^- k_3^-}{k_2^+ k_3^+} + \frac{k_1^- k_2^-}{k_3^+ k_2^+} \right) \quad (11)$$

$$K_{\text{iso}}^{\text{III}} = \frac{k_1^-}{k_2^+} \left(1 + \frac{k_2^-}{k_3^+} + \frac{k_2^- k_3^-}{k_3^+ k_4^+} \right) \quad (12)$$

The temperature dependency of the rate constant k_{iso} is expressed with a reformulated Arrhenius-approach (Eq. (13)) to avoid strong correlations between the collision factor and the activation energy [41]. The chosen reference temperature is $T_{\text{ref}} = 378.15 \text{ K}$ (105°C).

$$k_{\text{iso}}(T) = k_{\text{iso}} \exp \left[\frac{E_{A,\text{iso}}}{RT_{\text{ref}}} \left(1 - \frac{T_{\text{ref}}}{T} \right) \right] \quad (13)$$

The model is complete with the model for the well-mixed batch reactor applied in the experimental study presented in Appendix A in Eqs. (A.1) – (A.4). Summarizing, the parameter vector $\bar{\theta} \in \mathbb{R}^{N_p}$ of the kinetic model (Eq. (14)) contains in total eight unknown kinetic parameters.

$$\bar{\theta} = \{k_{\text{iso}}, E_{A,\text{iso}}, K_{\text{iso}}^{\text{I}}, K_{\text{iso}}^{\text{II}}, K_{\text{iso}}^{\text{III}}, K_{\text{cat},1}, K_{\text{cat},2}, n_{\text{CO}}\} \quad (14)$$

3 Model Analysis and Model Reduction

3.1 Local Parameter Subset Selection

The parameter subset selection method was first described in [19] and demonstrated on different problems [12, 23 – 25]. In these publications, a global formulation of the parameter subset selection method was used. This global formulation does not incorporate a possible time dependence of the sensitive parameter subset. Therefore, this method was extended to a local analysis to extract additional time information to study the time dependence of the parameter sensitivity which leads to an improvement of the sampling rate. The main idea behind parameter subset selection is exploiting that parameter estimation is an unconstrained nonlinear optimization problem (Eq. (15)) in which a scalar sum of squares $\mathfrak{R}(\bar{\theta})$ is minimized via manipulation of the parameter vector $\bar{\theta}$. This objective function contains the residuals $\bar{\rho} \in \mathbb{R}^{N_s \times N_t}$ representing the deviation between model answer and experimental observations for all states N_s at all discrete measurement time points N_t . In the case of the olefin isomerization, the model answer depends on the concentrations $\bar{c} \in \mathbb{R}^{N_s \times N_t}$, the gas phase

pressure $\bar{p} \in \mathbb{R}^{N_t}$, the temperature T and the kinetic parameters $\bar{\theta}$.

$$\text{Obj} = \min_{\bar{\theta}} \mathfrak{R}(\bar{\theta}) = \bar{\rho}^T \bar{\rho} \quad \text{with} \quad (15)$$

$$\bar{\rho} = \bar{c}_{\text{mod}}(\bar{c}, T, \bar{p}, \bar{\theta}) - \bar{c}_{\text{exp}}$$

Standard Newton algorithms solve this type of problems iteratively with a quadratic approximation of the objective function (Eq. (16)). The minimum of the quadratic approximation at iteration h can directly be calculated (Eq. (17)).

$$\mathfrak{R}(\bar{\theta}) \approx \mathfrak{R}^*(\bar{\theta}_h + \Delta\bar{\theta}) = \mathfrak{R}(\bar{\theta}_h) + \nabla \mathfrak{R}(\bar{\theta}_h)^T \Delta\bar{\theta} + \frac{1}{2} \Delta\bar{\theta}^T \nabla^2 \mathfrak{R}(\bar{\theta}_h) \Delta\bar{\theta} \quad (16)$$

$$\frac{\partial \mathfrak{R}^*}{\partial \Delta\bar{\theta}} \stackrel{!}{=} 0 = \nabla \mathfrak{R}(\bar{\theta}_h) + \nabla^2 \mathfrak{R}(\bar{\theta}_h) \Delta\bar{\theta} \quad \Leftrightarrow \quad (17)$$

$$\bar{\theta}_{h+1} = \bar{\theta}_h - [\nabla^2 \mathfrak{R}(\bar{\theta}_h)]^{-1} \nabla \mathfrak{R}(\bar{\theta}_h)$$

It can be seen in Eq. (17) that the Hessian $\nabla^2 \mathfrak{R}(\bar{\theta}_k) \in \mathbb{R}^{N_p \times N_p}$ should not be singular in order to be invertible for proceeding with a meaningful and unique step in the parameter space. If the matrix is singular, a parameter estimation routine will fail in finding unique solutions in the parameter space. Therefore, it has to be proven if the rank of this matrix is full to be inverted properly. This rank can also be interpreted as the number of linearly independent parameters.

The Hessian can be set up by calculating the second derivative of the objective function (Eq. (18)).

$$\nabla \mathfrak{R} = 2\bar{\rho} \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial \bar{\theta}} \quad \Rightarrow \quad (18)$$

$$\nabla^2 \mathfrak{R} = 2 \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial \bar{\theta}} \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial \bar{\theta}} + \bar{\rho} \frac{\partial^2 \bar{\rho}}{\partial \bar{\theta}^2} \approx 2 \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial \bar{\theta}} \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial \bar{\theta}} = 2S^T S = \text{FIM}$$

The second term in the Hessian in Eq. (18) can be neglected, since:

- 1) The residual $\bar{\rho}$ should be small near the optimum.
- 2) The residual $\bar{\rho}$ should be mildly nonlinear near the optimum

The first derivative of the residual with respect to the parameters of Eq. (18) is also known as sensitivity matrix $S(t) \in \mathbb{R}^{(N_s \times N_{\text{exp}}) \times N_p \times N_t}$ which is time-dependent for transient states [16]. This matrix is illustrated in Eq. (19) and includes information about how sensitive the states (here: concentrations) respond to a small parameter value change. This matrix can be stacked for multiple numerical experiments to aggregate parameter sensitivities with the dimension $(N_s \times N_{\text{exp}}) \times N_p \times N_t$. The product of the sensitivity matrix with itself is known as Fisher Information Matrix $\text{FIM} \in \mathbb{R}^{(N_p \times N_p) \times N_t}$ (Eq. (18)) [13].

To obtain the time-dependent sensitivity matrix (Eq. (19)), the first derivative of the model equations (Eq. (A.2)) with respect to the parameters has to be calculated by means of Eq. (20).

$$\frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{\theta}} = S(t) = \begin{pmatrix} \frac{\partial c_1(t)}{\partial \theta_1} & \frac{\partial c_1(t)}{\partial \theta_2} & \cdots & \frac{\partial c_1(t)}{\partial \theta_{N_p}} \\ \frac{\partial c_2(t)}{\partial \theta_1} & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial c_{N_s}(t)}{\partial \theta_1} & \cdots & \cdots & \frac{\partial c_{N_s}(t)}{\partial \theta_{N_p}} \end{pmatrix} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \bar{\theta}} \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{\theta}} = \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \bar{\theta}} \bar{f}(\bar{c}, T, \bar{p}, \bar{\theta}) \\ \frac{dS}{dt} &= \frac{\partial \bar{f}}{\partial \bar{c}} S + \frac{\partial \bar{f}}{\partial \bar{\theta}} \quad \text{IC : } S_{i,j}(t=0) = 0 \end{aligned} \quad (20)$$

This gives an extended ODE (ordinary differential equation) system containing the dynamic model (Eq. (A.2)) and the sensitivity equation (Eq. (20)). The initial condition for the sensitivities is always zero since the initial concentrations do not depend on the kinetic parameters. The Jacobian matrices in Eq. (20) of the right hand sides \bar{f} of Eq. (A.2) are known because the model equations are known. They have to be provided numerically or analytically. It should be noted that these Jacobian matrices are dynamic objects because the right hand sides of the model depend on the dynamic states. Therefore, it is necessary to calculate these matrices anew in every time step of the integration of the enhanced ODE system.

To maintain a comparability between the single sensitivities included in $S(t)$, the sensitivity matrix is normalized via multiplying all matrix elements with the corresponding parameter θ_j and dividing all matrix elements by the corresponding state $c_i(t)$ (Eq. (21)).

$$\hat{S}_{i,j}(t) = S_{i,j}(t) \frac{\theta_j}{c_i(t)} \quad (21)$$

Once the integration of the enhanced ODE system is performed and the normalized sensitivity matrix $\hat{S}(t)$ and the $\text{FIM}(t) = \hat{S}(t)^T \hat{S}(t)$ is known, the $\text{FIM}(t)$ is treated with a singular value decomposition SVD (Eq. (22)) and a QR decomposition with column pivoting QRD (Eq. (25)). This treatment reveals the rank of the $\text{FIM}(t)$ as a function of time and rearranges the columns of the $\text{FIM}(t)$ with increasing linear dependency. It should be noted that states which cannot be measured directly should be excluded from the sensitivity matrix, because the parameter estimation is performed relying on the measurements. Keeping states that cannot be measured would falsify the aforementioned analysis. Applying the SVD on the FIM gives a diagonal matrix containing the singular values σ_i (Eq. (23)) of the decomposed matrix. The rank is then defined as the number of singular values which are non-zero.

$$\text{FIM} \stackrel{\text{SVD}}{=} U \Sigma V^* \quad (22)$$

$$\Sigma = \begin{bmatrix} \sigma_1 & & & \\ & \ddots & & \\ & & \sigma_i & \\ & & & \ddots \\ & & & & \sigma_{N_p} \end{bmatrix} \quad \text{with } \sigma_1 > \sigma_i > \sigma_{N_p} \quad (23)$$

For numerical reasons, it is beneficial to introduce a condition number κ_i which is the ratio of the largest singular value σ_1 to the i -th singular value σ_i (Eq. (24)). The rank of a matrix becomes the number of condition numbers κ_i with a value less than a numerical tolerance. This tolerance value depends on the largest dimension of the evaluated matrix, which is the number of parameters N_p in the case of the FIM , and the square-root of the machine precision η_{mach} (Eq. (24)).

$$\kappa_i = \frac{\sigma_1}{\sigma_i} \leq \text{tol} = \frac{1}{N_p \sqrt{\eta_{\text{mach}}}} \quad (24)$$

Using the QR decomposition with column pivoting (Eq. (25)) gives a permutation matrix P , which rearranges the columns of the FIM with increasing linear dependence from left to right.

$$\text{FIM} \stackrel{\text{QRD}}{=} QR = \text{FIMP} \quad (25)$$

These two techniques (SVD and QRD) reveal the sensitive parameter subset, which corresponds to the associated parameters of the first $\text{rank}(\text{FIM}) = \kappa_i \leq \text{tol}$ columns of the FIM after the permutation with P .

3.2 Numerical Experiments, Determination of the Sensitive Parameter Subset and Model Reduction

In principle, the aforementioned method is suitable for rigorous experimental design by means of optimization of a scalar objective function based on the FIM . This can be considered as classical DoE (design of experiments) approach and is well known [13]. On the other hand, it is also possible with this method to test which parameters out of the parameter vector $\bar{\theta}$ are identifiable with a given set of experiments. Based on knowledge from preliminary studies on a similar system in [12], eight numerical experiments were performed to analyze the kinetic model. Adding an additional experiment to this experimental design did not increase the number of sensitive parameters. The performed numerical experiments are summarized in Tab. 2. Matlab 2013b using a standard ODE solver (ode15s) and initial parameter estimates (Tab. 3) based on knowledge from preliminary studies on a similar system [12] were used to cal-

Table 2. Numerical experimental design matrix.

Experiment	1	2	3	4	5	6	7	8
$p_{\text{CO},0}$ [bar]	0	1	1	5	10	5	5	5
$c_{\text{ID},0}$ [mol L ⁻¹]	1	0.5	1	1	1	1	1	1
$c_{\text{ID},0}$ [mol L ⁻¹]	0	0.5	0	0	0	0	0	0.2
T [°C]	105	105	105	105	105	95	115	105

Table 3. Initial parameter estimates based on knowledge from preliminary studies, estimated values from experimental data in this work and fixed kinetic parameters, including 95 % confidence intervals.

Parameter	Initial values for subset selection	Estimated values from exp. data	95 % Confidence Interval [%]
k_{iso} [L mol ⁻¹ min ⁻¹]	$2 \cdot 10^4$	$1.2993 \cdot 10^4$	15.62
$E_{\text{A,iso}}$ [kJ mol ⁻¹]	78.0	84.5124	6.67
$K_{\text{iso}}^{\text{I}}$ [L mol ⁻¹]	0.5	≈ 0	$\gg 100$
$K_{\text{iso}}^{\text{II}}$ [L mol ⁻¹]	1	0.6204	27.23
$K_{\text{iso}}^{\text{III}}$ [-]	0.5	0	fixed
$K_{\text{cat},1}$ [(mol L ⁻¹) ^{-n_{CO}}]	$5 \cdot 10^3$	$6.5350 \cdot 10^3$	15.34
$K_{\text{cat},2}$ [-]	1	1	fixed
n_{CO} [-]	1.8	1.7406	2.99

culate the sensitive parameter subset. The initial values were iteratively tuned to qualitatively match the simulations of our model to the experimental data. It should be noted that the result of the sensitivity analysis depends on the initial guesses for the parameter values. Hence, good initial parameter estimates have to be provided from prior knowledge or literature.

The strategy is to perform the numerical experiments successively and to accumulate the resulting sensitivity matrices to an object of the size $(N_{\text{S}} \times N_{\text{exp}}) \times N_{\text{p}} \times N_{\text{t}}$. This accumulated sensitivity matrix is then treated with the methods mentioned above. The resulting normalized sensitivities for each numerical experiment and each parameter vs. time are summarized in Fig. 2. It can clearly be seen, that the sensitivities are strongly time-dependent and show maxima in some numerical experiments. From these results it is evident that the experimental conditions strongly influence the parameter sensitivities.

The results of the processing of the FIM with SVD and QRD, computed from the sensitivities shown in Fig. 2, are summarized in Fig. 3. Here, the condition numbers κ_i are shown vs. time as well as the transient rank of the FIM. In the plot on the right hand side, the information of the SVD and QRD is aggregated to visualize how the sensitive parameter subset is changing during the reaction time of an experiment.

It can clearly be seen that the condition numbers of the FIM are time functions. Therefore, the rank of the FIM is also a time function since some condition numbers exceed the numerical tolerance at certain time points. This indicates that there are time domains within the experiments with higher and lower informational content. As a consequence, the sensitive parameter subset changes also with time because the rank of the FIM is equal to the number of sensitive parameters. The aggregated information from the SVD and QRD is shown on the right hand side of Fig. 3. Here, some parameters are sensitive all over the experiment time (k_{iso} , E_{A} , $K_{\text{iso}}^{\text{II}}$, n_{CO}), whereas others lose its sensitivity ($K_{\text{iso}}^{\text{I}}$, $K_{\text{cat},1}$), or do not have sensitivity at all ($K_{\text{iso}}^{\text{III}}$, $K_{\text{cat},2}$). From that result, a model reduction can be performed, because parameters with no sensitivity at all can be compensated with other parameters and are not identifiable. Therefore, they can be fixed at any physical meaningful value, literature values or even zero to reduce the model. Thus, the third constant in the denominator $K_{\text{iso}}^{\text{III}}$ is set to zero to reduce the model. This assumption is meaningful, because it represents a situation with a low 1-decene decoordination rate k_1^- leading to mostly internal olefins, which was shown experimentally in [12, 40]. The second catalyst equilibrium constant $K_{\text{cat},2}$ is fixed to unity, so it disappears in the model. It is meaningful that this parameter has no influence since the isomerization experiments do not allow to vary the hydrogen partial pressure and therefore a possible effect cannot be made visible under these conditions. A statement about the equilibrium of this Rh-dimer also cannot be found in the literature. The final reduced kinetic model that will be fitted to experimental data as well as the reduced parameter vector $\bar{\theta}_{\text{R}}$ that has to be estimated are summarized in Eqs. (26) – (28), respectively.

$$r_{\text{iso,R}} = \frac{k_{\text{iso}}(T) \left(c_{\text{ID}} - \frac{c_{\text{ID}}}{K_{\text{iso}}^{\text{II}}} \right)}{\left(1 + K_{\text{iso}}^{\text{I}} c_{\text{ID}} + K_{\text{iso}}^{\text{II}} c_{\text{ID}} \right)} c_{\text{RS,R}}(c_{\text{CO}}, c_{\text{H}_2}) \quad (26)$$

$$c_{\text{RS,R}} = - \frac{c_{\text{H}_2} (K_{\text{cat},1} c_{\text{CO}}^{n_{\text{CO}}} + 1)}{4K_{\text{cat},1} c_{\text{CO}}^{2n_{\text{CO}}}} + \left[\left(\frac{c_{\text{H}_2} (K_{\text{cat},1} c_{\text{CO}}^{n_{\text{CO}}} + 1)}{4K_{\text{cat},1} c_{\text{CO}}^{2n_{\text{CO}}}} \right)^2 + \frac{c_{\text{RP}} c_{\text{H}_2}}{2K_{\text{cat},1} c_{\text{CO}}^{2n_{\text{CO}}}} \right]^{1/2} \quad (27)$$

$$\bar{\theta}_{\text{R}} = \{ k_{\text{iso}}, E_{\text{A,iso}}, K_{\text{iso}}^{\text{I}}, K_{\text{iso}}^{\text{II}}, K_{\text{cat},1}, n_{\text{CO}} \} \quad (28)$$

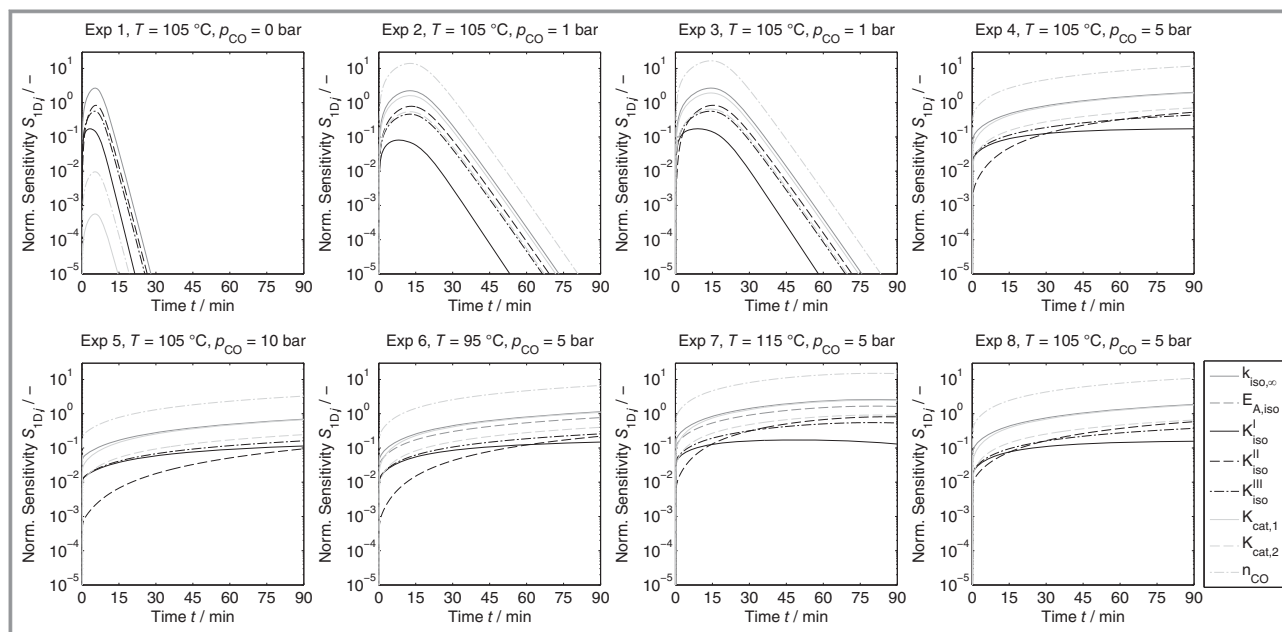


Figure 2. Normalized transient sensitivity of each of the eight parameters in each numerical experiment according to Tab. 2 (molar Rh:olefin ratio = 1:10000, molar Rh:ligand ratio = 1:3).

The results of this preliminary numerical study reveal additional time information that influences the sampling strategy for the realization of the numerical experiments in the laboratory. It is obviously beneficial to have a high sampling rate in the first 20–30 min. Afterwards, a lower sampling rate is sufficient.

Based on the numerical experimental design presented in Tab. 2 and the results from the parameter subset selection presented in Fig. 3, eight kinetic experiments with a high sampling rate in the first 20 min were performed. The experimental realization and the experimental results are presented below.

4 Experimental

Preliminary experiments were performed to determine the solubilities of the involved gases in the used reaction media and the mass transfer resistances between the gas phase and liquid phase. The procedure and the summarized results of these experiments are described in Appendix B and used in the subsequent parameter estimation. The eight kinetic experiments according to Tab. 2 were carried out in a thermomorphic multicomponent solvent system (TMS) [42] consisting of DMF (dimethylformamide; Merck > 99 %), dodecane (Alfa Aesar > 99 %) and 1-decene (Sigma Aldrich 94 %), similar to the TMS described in [12, 30] ($n_{ol}:n_{dod}:n_{DMF} = 1:3:4$). The experimental equipment and the procedure is identical to our previous studies as well as

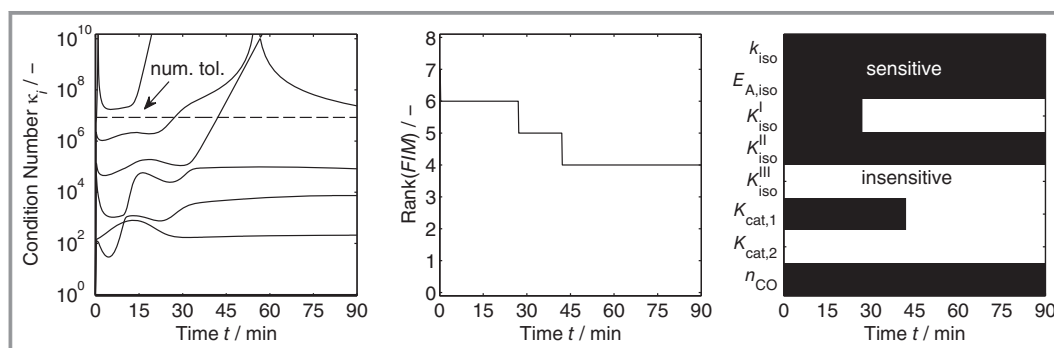


Figure 3. (a): Condition numbers κ_i vs. time; (b) transient rank of the FIM; (c) sensitive parameter subset vs. time (black = parameter is sensitive, white = parameter is insensitive).

all molar ratios regarding Rh:ligand = 1:3 and Rh:olefin = 1:10 000 to maintain comparability [40]. The only difference in these investigations, besides the different solvent system used, is the application of different gas phase CO pressures (Tab. 2). The used nitrogen for the pressure lock of the reactor [40] should behave inert in this system [43] and we assume that present nitrogen does not influence the dissolved CO in the liquid phase, according to Henry's law.

5 Results and Parameter Estimation

The estimation of the kinetic parameter vector $\bar{\theta}_R$ in Eq. (28) was performed using the Matlab R2013b function *lsqnonlin* with trust-region-reflective algorithm and forward step finite differences. The minimized objective function is equivalent to Eq. (15). To calculate a goodness of fit measure, a normalized root mean square error (NRMSE) (Eq. (29)) was calculated instead of an often used R^2 value because R^2 values are inadequate for nonlinear parameter estimation problems [44]. The experimental results, corresponding fitted simulations and NRMSE are illustrated in Fig. 4. A parity plot of all fitted experiments is presented in Fig. 5 and the estimated kinetic parameters with 95 % confidence intervals are summarized in Tab. 3. The confidence intervals are calculated with the Matlab function *nlparci* using the actual parameter estimator, the norm of the residual vector and the Jacobian matrix of the residual with respect to the parameter values provided by *lsqnonlin*.

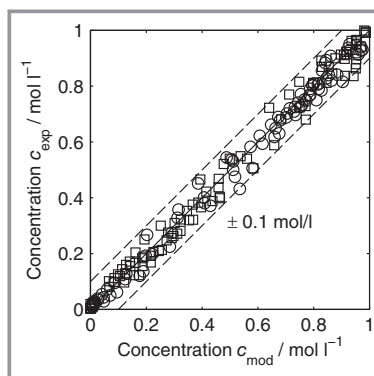


Figure 5. Parity plot of all fitted experiments (○: 1-decene, □: iso-decene).

$$\text{NRMSE}_i = \sqrt{\frac{\sum_{t=0}^{N_t} (c_{\text{mod},i,t} - c_{\text{exp},i,t})^2}{N_t}} (c_{\text{exp},i}^{\text{max}} - c_{\text{exp},i}^{\text{min}})^{-1} \cdot 100\% \quad (29)$$

It is evident that the simulation with the regressed model represents the experimental data very well. The maximum appearing NRMSE is 9 %. The parity plot in Fig. 5 shows no systematic deviation patterns and, therefore, a possible systematic error in the model is rejected. The calculated 95 % confidence intervals are low for all estimated nonzero parameters, ranging from 3–27 %. This indicates that all non-zero parameters are statistically significant and therefore reliable. In addition, the correlation coefficients for all

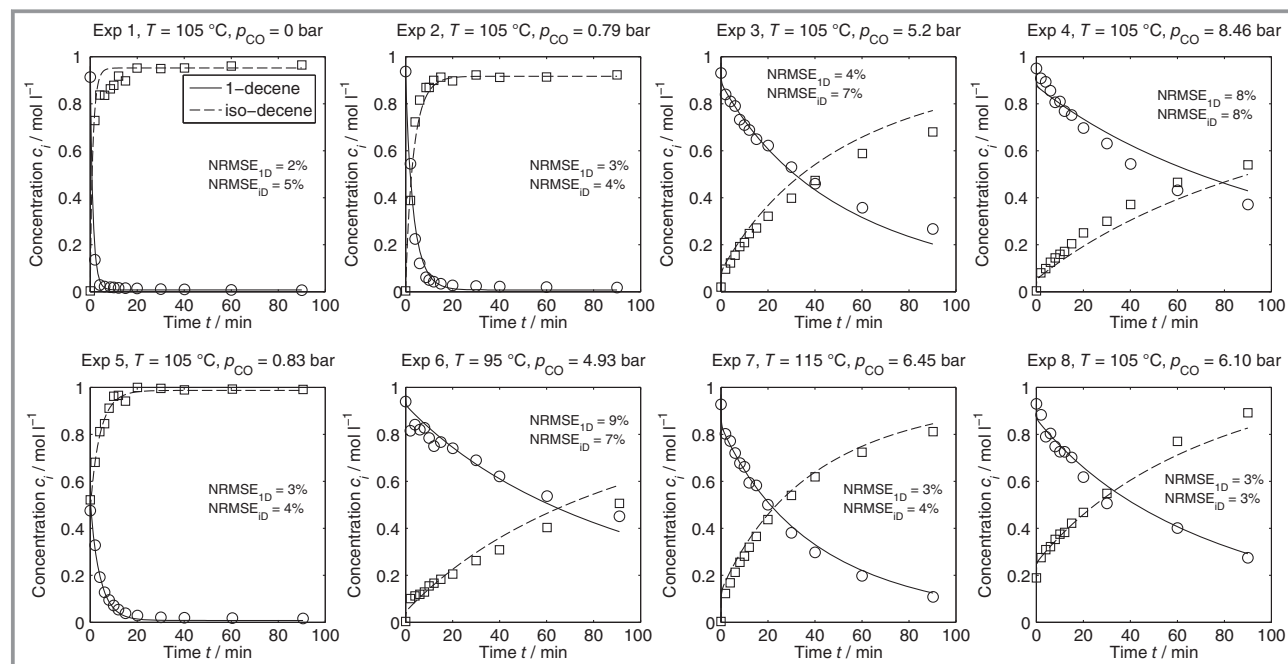


Figure 4. Experimental results (○: 1-decene, □: iso-decene) according to Tab. 2 and corresponding fitted simulation results with NRMSE (solid line: 1-decene, dashed line: iso-decene, molar Rh:olefin ratio = 1:10000, molar Rh:ligand ratio = 1:3).

estimated kinetic parameters with a non-zero value were calculated and summarized in Tab. 4. From the calculation no linear dependence or correlations between the estimated parameters can be concluded because all correlation coefficients are below 0.9. In total, the high parameter significance and low correlations are a result of the systematic subset selection technique performed in this study.

Table 4. Correlation coefficient matrix for five estimated non-zero kinetic parameters.

	k_{iso}	$E_{A,\text{iso}}$	$K_{\text{iso}}^{\text{II}}$	$K_{\text{cat},1}$	n_{CO}
k_{iso}	1	0.1525	0.0767	0.2113	0.7436
$E_{A,\text{iso}}$	0.1525	1	0.0501	0.0251	0.1157
$K_{\text{iso}}^{\text{II}}$	0.0767	0.0501	1	0.6580	0.3563
$K_{\text{cat},1}$	0.2113	0.0251	0.6580	1	0.4494
n_{CO}	0.7436	0.1157	0.3563	0.4494	1

From the experimental observations and the fitting results, the negative influence of dissolved CO on the reaction rate can clearly be seen. This was reported by several authors [12, 39, 45] and is generally believed to be an effect of the formation of inactive Rh species. That is also the case in our kinetic model. In principle, this formation of inactive and CO-demanding Rh species is most probably also present under hydroformylation conditions. This explains the experimentally observed maximum in the hydroformylation reaction rate vs. the CO partial pressure [45]. The catalyst equilibrium constant $K_{\text{cat},1}$ represents this effect and its high estimated value supports the affinity of CO to the Rh catalyst. Additionally, the order of CO n_{CO} is different from one, indicating that there are most probably more CO-demanding inactive catalyst species involved than the reduced model (Eq. (27)) considers. It remains speculative, which Rh species are most probably present, and therefore this issue has to be investigated with spectroscopic techniques and quantum chemical calculations, as demonstrated in [35, 46].

It should be noted, that the first inhibition constant $K_{\text{iso}}^{\text{I}}$ was estimated to be zero with a huge confidence interval, although it was considered sensitive in the aforementioned subset selection calculations. However, the second inhibition constant $K_{\text{iso}}^{\text{II}}$ could be estimated with satisfying significance. This result reveals the rate determining step in the cycle, since these inhibition constants are related to microkinetic rate constants. From the results, the olefin coordination to the Rh catalyst (step 1+ in Fig. 1) it is concluded to be the rate determining step for the olefin isomerization because the ratio of the olefin coordination rate constant k_1^+ to the decoordination rate of the isomerized olefin k_4^+ in Eq. (10) approaches zero. Therefore, the estimated activation energy $E_{A,\text{iso}} = 84.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ belongs to this olefin coordination step. The value is supported by quantum chemical calculations for a similar Rh-catalyst system with a xan-

thene type diphosphine ligand in [29]. The authors calculate an activation energy of $18.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($78.12 \text{ kJ mol}^{-1}$).

6 Summary and Conclusion

The Rh-Biphephos-catalyzed isomerization of 1-decene to internal iso-decenes was studied experimentally and theoretically in this work. A previously proposed catalytic cycle representing the olefin isomerization was extended regarding the catalyst pre-equilibrium. Based on these mechanisms, a fully mechanistic kinetic model for this type of isomerization reaction was developed, including the active catalyst as a function of dissolved gases.

A method based on the analysis of the parameter sensitivities was extended to a local analysis to find a sensitive parameter subset that is linearly independent and can be estimated with statistical significance. The method was used to test an experimental design regarding the parameter identifiability of the kinetic constants of our kinetic model. The method is also suitable to maximize the number of identifiable sensitive parameters via changing the experimental design with optimization techniques. In total an eight dimensional parameter space was reduced in this work to the dimension 6 and two parameters were found to be unidentifiable. This method can be generalized and applied to a wide range of parameter estimation problems for dynamic systems as well as for steady state experiments for the quality improvement of the estimated parameters and fitted models.

Based on the proposed experimental design the performed kinetic experiments revealed a strong negative influence of CO on the isomerization reaction rate. This influence is most probably the result of the formation of CO demanding inactive catalyst species, reducing the present amount of active catalyst. This effect is most probably also present under hydroformylation conditions, explaining the often observed maximum in reaction rates with increasing syngas pressure. The influence of hydrogen could not be investigated, since present hydrogen in the system would lead to an overlap of several effects and reactions like hydrogenation and hydroformylation.

The estimation of the remaining 5 non-zero kinetic isomerization and catalyst parameters was performed successfully and the model was able to predict the experimental data very well. Normalized root mean square errors were calculated as a goodness of fit measure, revealing a maximum deviation between experiment and model of 9%. The estimated parameters showed small 95% confidence regions and low correlation coefficients. This parameter quality is a result of the model reduction and experimental design coming from the applied local parameter subset selection technique. Thus, the kinetic parameters can be regarded as reliable. From the estimated parameters two major conclusions can be drawn:

1. The olefin coordination to the Rh catalyst is most probably the rate determining step in the isomerization cycle with an activation energy barrier of 84.5 kJ mol^{-1} , similar to [29].
2. The used simplified catalyst pre-equilibrium should be further investigated and extended, because the estimated reaction order for CO in the catalyst pre-equilibrium is different from unity. This indicates that additional inactive and CO demanding Rh species may be present and have an influence on the reactions. However, the rate equation (Eq. (7)) is not affected by a change in the catalyst pre-equilibrium.

The financial support of Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB/TRR 63 "Integrated chemical processes in multi-phase fluid systems – InPROMPT") is gratefully acknowledged. We also thank Umicore AG and Co. KG for the supply of the catalyst precursor $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$.

Appendix

A Reactor Model

Since the experiments are carried out in an isothermal batch system (see Sect. 4) a batch reactor mass balance can be used to describe both ideally mixed gas (A.1) and liquid (A.2) phases. The gas solubilities are described with a simple Henry's law approach (A.3). To take mass transfer limitations into account, preliminary dynamic gas solubility experiments were performed (see Appendix B) and the corresponding Henry parameters as well as the mass transfer coefficient β_{eff} were regressed to the observed experimental data. Together with the bootstrap condition that the phase boundary has no mass accumulation (A.4), the following set of equations is used as reactor model including the kinetic rate laws r_j .

$$\frac{dp_i}{dt} = \beta_{\text{eff}}(p_i^* - p_i) \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{dc_i}{dt} = \beta_{\text{eff}}(c_i^* - c_i) + \sum_{j=1}^{N_R} \nu_{i,j} r_j \quad (\text{A.2})$$

$$p_i^* = H_i(T)c_i^* = H_i \exp\left[\frac{E_{A,H}^i}{RT_{\text{ref}}}\left(\frac{T_{\text{ref}}}{T} - 1\right)\right] c_i^* \quad i = \{\text{CO}, \text{H}_2\} \quad (\text{A.3})$$

$$\Delta n_g = -\Delta n_l \Rightarrow c_i^* = \frac{\left(\frac{1}{RT} \frac{V_g}{V_l} p_i + c_i\right)}{\left(\frac{1}{RT} \frac{V_g}{V_l} H_i(T) + 1\right)} \quad (\text{A.4})$$

In contrast to a differential system where the rate is measured directly, this model implies the measurement of dynamic observed states c_i . The reactor model is fitted subsequently to the observations via manipulation of the kinetic parameters included in r_j instead of fitting the rate directly to the measurements. As a consequence, it should be noted that errors in the model are compensated by the fitting and included in the estimated kinetic parameter values.

B Gas Solubilities and Mass Transfer Coefficient

The solubilities of CO and H₂ in the TMS were measured in preliminary experiments under different temperatures, so they can also be used under hydroformylation conditions. The liquid phase (DMF, dodecane, 1-decene) was prepared in the same composition as for a reaction experiment but without catalyst. The liquid was pressurized instantly and the pressure curves were measured immediately after closing the pressure lock (Fig. B.1). The dynamics of the pressure curves is determined by the mass transfer coefficient β_{eff} and the pressure decrease by the dissolution of gas molecules, represented by the Henry coefficient $H_i(T)$. A constant gas solubility over the composition and a linear Henry's law was assumed [47,48]. The reactor model (A.1)–(A.4) was used for parameter fitting with $T_{\text{ref}} = 115^\circ\text{C}$. The estimated parameters are summarized in Tab. B.1.

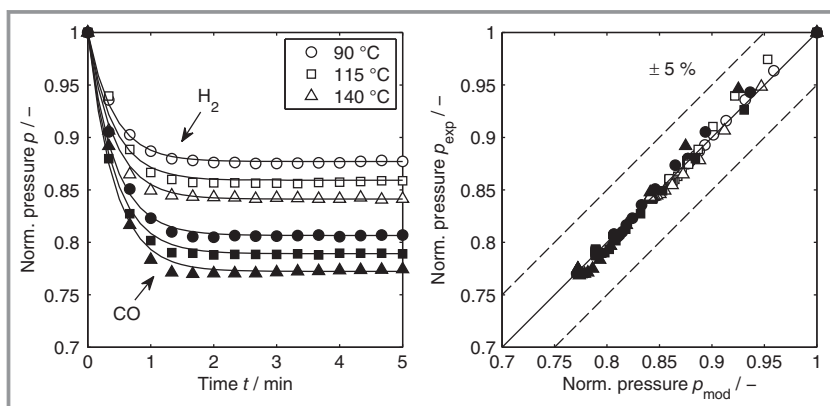


Figure B.1. Gas solubility experiments with H₂ (open symbols) and CO (closed symbols) in the TMS at different temperatures (○ 90 °C, □ 115 °C, △ 140 °C): dynamic normalized pressure courses and parity plot.

Table B.1. Gas solubility and mass transfer parameters.

Parameter	Value	95 % Confidence Interval [%]
β_{eff} [min^{-1}]	2.41215	3.31
H_{H_2} [$\text{Pa m}^3\text{mol}^{-1}$]	$2.0136 \cdot 10^4$	0.50
$E_{\text{A,H}}^{\text{H}_2}$ [kJ mol^{-1}]	4.1959	6.87
H_{CO} [$\text{Pa m}^3\text{mol}^{-1}$]	$1.2352 \cdot 10^4$	0.43
$E_{\text{A,H}}^{\text{CO}}$ [kJ mol^{-1}]	1.9283	12.88

Symbols used

A	[$^{\circ}\text{C}^{-4}$]	equilibrium constant coefficient
B	[$^{\circ}\text{C}^{-3}$]	equilibrium constant coefficient
C	[$^{\circ}\text{C}^{-2}$]	equilibrium constant coefficient
c	[kmol m^{-3}]	concentration
D	[$^{\circ}\text{C}^{-1}$]	equilibrium constant coefficient
E	[-]	equilibrium constant coefficient
E_{A}	[kJ mol^{-1}]	activation energy
\bar{f}	[$\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$]	right hand sides of mass balance ODE
FIM	[-]	Fisher information matrix
H	[$\text{Pa m}^3\text{mol}^{-1}$]	Henry coefficient
K	[-], [(L mol^{-1}) $^{n_{\text{CO}}}$]	equilibrium constant
k	[min^{-1}], [$\text{L mol}^{-1}\text{min}^{-1}$]	rate constant
N_{exp}	[-]	number of experiments
N_{p}	[-]	number of parameters
N_{R}	[-]	number of reactions
N_{t}	[-]	number of time points
N_{S}	[-]	number of states, number of steps
n	[mol]	amount of substance
n_{CO}	[-]	CO reaction order
P	[-]	permutation matrix
p	[bar]	pressure
R	[$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$]	gas constant
R^2	[-]	coefficient of determination
\mathfrak{R}	[-]	sum of squares
\hat{S}	[-]	sensitivity matrix
T	[K], [$^{\circ}\text{C}$]	temperature
t	[min]	time
x	[-]	mole fraction

Greek symbols

β_{eff}	[min^{-1}]	mass transfer coefficient
χ	[-]	Christiansen matrix
η_{mach}	[-]	machine precision
κ_i	[-]	condition number
$\nu_{i,j}$	[-]	stoichiometric coefficient
θ	[-]	parameter vector

$\bar{\rho}$	[mol L^{-1}]	residual
Σ	[-]	singular value matrix
σ_i	[-]	singular value
ν_i	[-]	stoichiometric number
ω_i	[min^{-1}], [$\text{L mol}^{-1}\text{min}^{-1}$]	frequency

Sub-/Superscripts and Indices

cat	catalyst
eff	effective
g	gas
h,i,j	counting indices
iso	isomerization
l	liquid
min	minimum
max	maximum
R	reduced
0	initial
*	equilibrium
\pm	forward/backward

Abbreviations

acac	acetyl acetonate
CO	carbon monoxide
dod	dodecane
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamide
Evac	evacuation
IC	initial condition
NRMSE	normalized root mean square error
Obj	objective function
ODE	ordinary differential equation
ol	olefin
PIR	pressure indicator and recorder
QRD	QR decomposition
RB	rhodium bis-chelate complex
RC	rhodium di-carbonyl
RD	rhodium dimer
Rh	rhodium
RP	rhodium precursor
rpm	rounds per minute
RS	resting state
RT	rhodium tetra-carbonyl
sol	solvent
SVD	singular value decomposition
TIRC	temperature indicator, recorder and controller
TMS	thermomorphonic multicomponent solvent system

References

- [1] A. Behr, P. Neubert, *Applied Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim 2012.
- [2] R. Franke, D. Selent, A. Börner, *Chem. Rev.* 2012, 112 (11), 5675. DOI: 10.1021/cr3001803

- [3] A. Behr, D. Obst, A. Westfechtel, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2005**, *107* (4), 213. DOI: 10.1002/ejlt.200401123
- [4] M. Vilches-Herrera, L. Domke, A. Börner, *ACS Catal.* **2014**, *4* (6), 1706. DOI: 10.1021/cs500273d
- [5] H. Klein, R. Jackstell, M. Beller, *Chem. Commun. (Camb.)* **2005**, *17*, 2283. DOI: 10.1039/b418350a
- [6] H. Klein, R. Jackstell, K.-D. Wiese, C. Borgmann, M. Beller, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40* (18), 3408. DOI: 10.1002/1521-3773(20010917)40:18<3408:AID-ANIE3408>3.0.CO;2-A
- [7] L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38* (3), 336. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19990201)38:3<336::AID-ANIE336>3.0.CO;2-P
- [8] A. Behr, D. Obst, C. Schulte, T. Schosser, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *206* (1–2), 179. DOI: 10.1016/S1381-1169(03)00461-8
- [9] M. Beller, B. Zimmermann, H. Geissler, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5* (4), 1301. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3765(19990401)5:4<1301:AID-CHEM1301>3.0.CO;2-Y
- [10] M. L. Aimar, R. H. De Rossi, *J. Org. Chem.* **1995**, *60* (13), 4255. DOI: 10.1021/jo00118a048
- [11] J. C. Gee, S. Williams, *Int. J. Chem. Kinet.* **2012**, *44* (11), 745. DOI: 10.1002/kin.20728
- [12] G. Kiedorf, D. M. Hoang, A. Müller, A. Jörke, J. Markert, H. Arellano-Garcia, A. Seidel-Morgenstern, C. Hamel, *Chem. Eng. Sci.* **2014**, *115*, 31. DOI: 10.1016/j.ces.2013.06.027
- [13] K. A. P. McLean, K. B. McAuley, *Can. J. Chem. Eng.* **2012**, *90* (2), 351. DOI: 10.1002/cjce.20660
- [14] C. Cobelli, J. J. DiStefano 3rd, *Am. J. Physiol.* **1980**, *239* (1), R7–R24.
- [15] J. Reid, in *1976 IEEE Conference on Decision and Control including the 15th Symposium on Adaptive Processes.*, IEEE, New York **1976**, 437–442. DOI: 10.1109/CDC.1976.267771
- [16] M. Caracotsios, W. E. Stewart, *Comput. Chem. Eng.* **1985**, *9* (4), 359. DOI: 10.1016/0098-1354(85)85014-6
- [17] C. Zhang, Z. Shao, X. Chen, Z. Yao, X. Gu, L. T. Biegler, *AIChE J.* **2014**, *60* (10), 3442. DOI: 10.1002/aic.14527
- [18] K. A. P. McLean, S. Wu, K. B. McAuley, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51* (17), 6105. DOI: 10.1021/ie202352f
- [19] M. Burth, G. C. Verghese, M. Velez-Reyes, *IEEE Trans. Power Syst.* **1999**, *14* (1), 218. DOI: 10.1109/59.744536
- [20] P. Čapek, A. Seidel-Morgenstern, *Appl. Catal., A* **2001**, *211* (2), 227. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00867-X
- [21] A. Cintrón-Arias, H. T. Banks, A. Capaldi, A. L. Lloyd, *J. Inverse and Ill-posed Problems* **2009**, *17* (6). DOI: 10.1515/JIIP.2009.034
- [22] S. K. Rao, R. Imam, K. Ramanathan, S. Pushpavanam, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (8), 3779. DOI: 10.1021/ie801244w
- [23] M. Fink, A. Attarian, H. Tran, *Proc. Appl. Math. Mech.* **2007**, *7* (1), 1121501. DOI: 10.1002/pamm.200700319
- [24] C. López, C. Diana, T. Barz, M. Peñuela, A. Villegas, S. Ochoa, G. Wozny, *Biotechnol. Prog.* **2013**, *29* (4), 1064. DOI: 10.1002/btpr.1753
- [25] T. Barz, D. C. López Cárdenas, H. Arellano-Garcia, G. Wozny, *AIChE J.* **2013**, *59* (6), 1981. DOI: 10.1002/aic.13957
- [26] E. Billig, A. G. Abatjoglou, D. R. Bryant, *US Patent 4668651 A*, **1987**.
- [27] E. Billig, A. G. Abatjoglou, D. R. Bryant, *US Patent 4769498 A*, **1988**.
- [28] A. Behr, D. Obst, C. Schulte, *Chem. Ing. Tech.* **2004**, *76* (7), 904. DOI: 10.1002/cite.200400069
- [29] M. À. Carvajal, S. Kozuch, S. Shaik, *Organometallics* **2009**, *28* (13), 3656. DOI: 10.1021/om801166x
- [30] J. Markert, Y. Brunsch, T. Munkelt, G. Kiedorf, A. Behr, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern, *Appl. Catal., A* **2013**, *462–463*, 287. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.04.005
- [31] D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A* **1968**, 3133. DOI: 10.1039/J19680003133
- [32] R. P. J. Bronger, J. P. Bermon, J. Herwig, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346* (7), 789. DOI: 10.1002/adsc.200404066
- [33] B. Moasser, W. L. Gladfelter, D. C. Roe, *Organometallics* **1995**, *14* (8), 3832. DOI: 10.1021/om00008a034
- [34] R. M. Deshpande, A. A. Kelkar, A. Sharma, C. Julcour-Lebigue, H. Delmas, *Chem. Eng. Sci.* **2011**, *66* (8), 1631. DOI: 10.1016/j.ces.2010.12.040
- [35] D. Selent, R. Franke, C. Kubis, A. Spannenberg, W. Baumann, B. Kreidler, A. Börner, *Organometallics* **2011**, *30* (17), 4509. DOI: 10.1021/om2000508
- [36] T. Hamerla, A. Rost, Y. Kasaka, R. Schomäcker, *ChemCatChem* **2013**, *5* (7), 1854. DOI: 10.1002/cctc.201200744
- [37] C. Li, E. Widjaja, W. Chew, M. Garland, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41* (20), 3785. DOI: 10.1002/1521-3773(20021018)41:20<3785:AID-ANIE3785>3.0.CO;2-0
- [38] D. Murzin, T. Salmi, *Catalytic Kinetics*, Elsevier, Amsterdam **2005**.
- [39] B. M. Bhanage, S. S. Divekar, R. M. Deshpande, R. V. Chaudhari, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *115* (2), 247. DOI: 10.1016/S1381-1169(96)00289-0
- [40] A. Jörke, A. Seidel-Morgenstern, C. Hamel, *Chem. Eng. J.* **2015**, *260*, 513. DOI: 10.1016/j.cej.2014.09.015
- [41] M. Schwaab, J. C. Pinto, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62* (10), 2750. DOI: 10.1016/j.ces.2007.02.020
- [42] A. Behr, C. Fängewisch, *Chem. Ing. Tech.* **2001**, *73* (7), 874. DOI: 10.1002/1522-2640(200107)73:7<874:AID-CITE 874>3.0.CO;2-C
- [43] M. Caporali, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *204–205*, 195. DOI: 10.1016/S1381-1169(03)00300-5
- [44] A.-N. Spiess, N. Neumeyer, *BMC Pharmacol.* **2010**, *10*, 6. DOI: 10.1186/1471-2210-10-6
- [45] R. M. Deshpande, Purwanto, H. Delmas, R. V. Chaudhari, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35* (11), 3927. DOI: 10.1021/ie960047m
- [46] D. Selent, W. Baumann, R. Kempe, A. Spannenberg, D. Röttger, K.-D. Wiese, A. Börner, *Organometallics* **2003**, *22* (21), 4265. DOI: 10.1021/om0204686
- [47] C. Vogelpohl, C. Brandenbusch, G. Sadowski, *J. Supercrit. Fluids* **2013**, *81*, 23. DOI: 10.1016/j.supflu.2013.04.006
- [48] C. Vogelpohl, C. Brandenbusch, G. Sadowski, *J. Supercrit. Fluids* **2014**, *88*, 74. DOI: 10.1016/j.supflu.2014.01.017

Selective oxidation of ethane over a $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst – investigation of the reaction network

Frank Klose^{a,*}, Milind Joshi^b, Christof Hamel^a, Andreas Seidel-Morgenstern^{a,b}

^a Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme, Sandtorstraße 1, D-39106 Magdeburg, Germany

^b Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik, Postfach 4120, D-39106 Magdeburg, Germany

Received in revised form 26 September 2003; accepted 9 October 2003

Abstract

The oxidation of ethane was studied over a $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst (1.4% V) in a laboratory fixed bed reactor. Ethylene, CO and CO_2 were observed as the main products. To analyze the reaction network the oxidation of ethylene and CO was investigated in the same range of operation conditions.

Based on the results obtained, a reaction network for ethane oxidative dehydrogenation can be proposed consisting of five partial reactions. Ethane reacts in two parallel reactions to ethylene (1) and directly to CO_2 (2). From the formed ethylene two further parallel pathways lead to CO (3) and CO_2 (4). Thus, ethylene over-oxidation is the source for CO observed during ethane oxidation. Finally, the consecutive oxidation of CO to CO_2 (5) is a part of the network.

To understand the role of the catalyst, experiments were carried out comparing the performance of the $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst with that of the pure γ -alumina support and a $\text{FeO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst. From these experiments it can be concluded that ethane conversion is correlated with the Brønsted basic properties of the catalyst. Ethylene selectivity reveals an opposite trend. Ethylene formation from ethane consumes lattice oxygen, which can only be provided by redox sites of the catalyst. In contrast, deep oxidation reactions of both hydrocarbons (reactions 2–4) do not depend on the presence of redox sites, but only on the presence of gas phase oxygen. These deep oxidation reactions can be considered as surface reactions. Finally, CO oxidation (reaction 5) occurs primarily again under consumption of lattice oxygen, but under oxygen excess conditions also through surface reactions. In addition, two sources of carbon formation were identified, ethylene pyrolysis under oxygen absence and Boudouard reactions.

For the network of the five main reactions, kinetic parameters were estimated. Reaction 1 was described by a Mars van Krevelen mechanism, the reactions 2–5 by Langmuir Hinshelwood equations. Applying this model a satisfactory fit of all experimental data was obtained.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Selective oxidation; Oxidative dehydrogenation; Ethane; Reaction kinetics

1. Introduction

The heterogeneously catalyzed oxidation of hydrocarbons has been studied extensively, every year several hundred papers, reviews (e.g. [1–3]) and books (e.g. [4–6]) are published. Starting from alkanes the reaction generally occurs as a network of parallel and consecutive reactions via olefins and oxygenates as intermediates to carbon dioxide and water as the thermodynamically stable products. On the one hand olefins and oxygenates as selective oxidation products are among the most important basic chemicals [7,8]. Several

industrial processes are well established, e.g. for the production of butadiene from butenes and of oxygenates from propylene, butane, butenes and aromatic compounds [7–9]. On the other hand alkanes, olefins and oxygenates are important anthropogenic air pollutants. Catalytic oxidation to carbon dioxide and water can help to destroy them effectively [10,11]. The selection of an appropriate catalyst and the careful control of operation conditions to maximize the desired selectivity is a complex but economically and environmentally important task. Although a large number of research groups is studying a broad spectrum of catalysts using advanced ex and in situ techniques, our knowledge of the reaction mechanism of catalytic oxidation is still rather limited.

The heterogeneously catalyzed selective oxidation of ethane is still in the research state and needs much further

* Corresponding author. Tel.: +49-391-6110-321; fax: +49-391-6110-532.

E-mail address: klose@mpi-magdeburg.mpg.de (F. Klose).

optimization to become an attractive alternative to catalytic cracking providing ethylene and to homogeneously catalyzed processes delivering acetaldehyde and acetic acid, the processes, which are the present state of the art in industry [3,7,8]. Analyzing the literature (e.g. [1,3]), there can be found three types of active components applicable in catalysts for this reaction: reducible non-noble transition metal oxides, non-reducible metal oxides and reducible noble transition metals.

Current research is focused especially on non-noble transition metal oxides, which are active at temperatures between 300 and 600 °C. This group is primarily represented by supported and non-supported vanadium oxides, often mixed with other metal oxides. Iron and chromium phosphates are also active catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane (ODHE) [12,13]. Beside ethylene, acetaldehyde and acetic acid can be produced in minor amounts. In contrast, non-reducible metal oxides [1–3,14,15] and reducible noble transition metals [3,16–18] require higher temperatures to produce satisfying olefin yields (500–700 and >900 °C, respectively), because their catalytic function is to generate alkyl radicals, which react further in the gas phase.

At temperatures below 500–600 °C, catalytic ethane oxidation over transition metal oxides occurs primarily via a heterogeneous redox mechanism of Mars van Krevelen type [19] which is well accepted for the oxidation of hydrocarbons in general [20]. Gas phase reactions under participation of free radicals take place only at temperatures higher than 600 °C [1,3]. Under oxygen rich conditions the activation of a C–H-bond of the ethane molecule on the catalyst surface seems to be the rate determining step [21]. Golodets was the first in 1969 who reported that activity and selectivity of the reducible non-noble transition metal oxide catalysts are strongly influenced by the acid–base and the redox properties of the active sites [22]. This aspect is discussed extensively in the present literature (e.g. [23]). Several authors have also proposed, that catalyst performance is additionally affected significantly by the type of support, which determines the nature of the active phase and influences important properties like crystallinity (e.g. [1,24]).

For ethane oxidation a number of reaction networks has been proposed in the literature. Several authors (e.g. Chen et al. [21] and Kaddouri et al. [25]) suggest three parallel pathways: a first via ethylene to carbon oxides, a second with acetaldehyde as the intermediate product, and a third giving carbon oxides directly (mostly the carbon oxides are lumped together as CO_x). Oyama et al. [26] assumed that acetaldehyde can originate also from ethylene. Ruth et al. [27] proposed a complex mechanism including additional routes for forming acetic acid from ethylene and acetone from acetaldehyde but without specifying ways for carbon oxide formation. From [21,27,28] it can be concluded that acetic acid and acetone occur only at temperatures lower than 300–350 °C.

The literature contains various and partially contradicting proposals for carbon oxide formation, too. Chen et al. [21] considered ethylene as the primary source of carbon oxides. Studying ethane oxidation at 568 °C over a SiO₂/VO_x catalyst, Oyama et al. [26] found, that 41% of the carbon oxides are produced from ethylene, 34% via the aldehyde route and 25% directly from ethane. Casaletto et al. [29] concluded from their data obtained using alumina supported V-O-P and Fe-V-O-P catalysts, that CO originates from ethylene by gas-phase oxidation and CO₂ is produced by surface oxidation of re-adsorbed CO.

The main objective of this study on ethane oxidation over a supported vanadium oxide catalyst is to obtain a better understanding of the reaction mechanism. To achieve this goal the reaction behavior was carefully observed over a wide range of operation parameters. Additionally, the oxidation of the intermediates ethylene and CO was studied for the same range of parameters. From these results a possible reaction network will be proposed, and kinetic parameters will be estimated. Some additional experiments performed with other catalysts will be included in the analysis in order to clarify the role of the different catalytic functionalities.

2. Experimental

2.1. Catalyst preparation and properties

The VO_x/γ-Al₂O₃ catalyst primarily used in this study was described previously in [30]. It was prepared by wet impregnation of γ-alumina balls (*d* = 1.8 mm, Condea Chemie, Germany) with a solution of vanadyl acetylacetonate in acetone, followed by calcination at 700 °C for 4 h. It contained 1.4% V (AAS analysis with Varian SpectraAA 250 plus after microwave extraction in HNO₃) and possessed a BET surface area of 168 m²/g (ASAP 2010, Micromeritics, Germany). The average pore diameter of the sample was 10.9 nm. Most of the pores were meso-pores, additionally a small fraction of micro-pores was found (16 m²/g).

To investigate the influence of the catalytically active component, reference experiments were performed replacing the VO_x/γ-Al₂O₃ catalyst by a FeO_x/γ-Al₂O₃ catalyst or the pure γ-alumina support. The FeO_x/γ-Al₂O₃ catalyst was prepared from iron(III) acetylacetonate using the same procedure as for the VO_x/γ-Al₂O₃ sample and contained 1.2% Fe. Its BET surface area was 166 m²/g. The support sample had a BET area of 174 m²/g measured after treatment at 700 °C for 4 h (similar to catalyst calcination). Pore size distribution measurements of the two additional samples gave results similar to that of the VO_x/γ-Al₂O₃ catalyst. Thus, the textural properties of all catalyst samples were identical, which allows meaningful comparisons.

2.2. Catalytic tests

The experiments for this study were performed in a typical laboratory fixed-bed reactor. The overall plant consisted of several units: the reactor, a catalytic afterburner and a GC-TCD/MSD (Agilent 6890 GC with 5973 MSD) with a heated eight port multi-position valve (SIM, Germany) for reactant and product stream analysis. The reactant feed consisting of ethane, ethylene or CO (purity of 99.95% – Messer Griesheim and Westfalen Gas, Germany) in mixtures of air (technical grade) and nitrogen (mostly technical grade, for selected experiments replaced by gas with a purity of 99.999%, Messer Griesheim), were provided using electronic mass flow controllers (HITEC FC 201 series, Bronkhorst, The Netherlands).

The fixed-bed reactor applied was made from stainless steel and had an inner diameter of 15 mm. The catalyst zone in the middle of the reactor had a length of 30 mm and was filled with 3.1 g (5.3 cm^3) of each catalyst. In the center of the catalyst bed a thermocouple was installed in contact with the catalyst particles to measure the reaction temperature. Heating zones at the inlet and the outlet of the reactor were filled with inert particles. Gas samples were taken via sample capillaries from three different positions of the fixed-bed reactor: at the reactor inlet (position 1), at the catalyst bed inlet (position 2) to check for wall and gas phase reactions in the zone prior to the catalyst, and directly after the catalyst bed (position 3) to measure the catalyst performance.

The catalytic afterburner was installed primarily to prevent hazardous emissions from the plant to laboratory air. It was filled with a platinum based commercial catalyst and operated at 400–450 °C. At its outlet additional gas samples were taken to check the carbon balance, based on the amounts of carbon dioxide formed here.

All gas samples were analyzed with a GC-TCD/MSD system equipped with a four column configuration with several valves. This configuration included a HP PLOT Q column for the detection of CO_2 , ethane and ethylene, a HP Molsieve 5 A column for the separation of permanent gases and CO,

and a FFAP column to detect oxygenates (all columns from Agilent, Waldbronn, Germany).

Before the experiments were started each catalyst was equilibrated in the reactant mixture for several heating cycles. The experiments were performed at flow rates of 30, 100 and 200 l/h (STP, 25 °C) corresponding to gas hourly space velocities (GHSV) of 6000, 19000 and 38000 h^{-1} , respectively. These GHSV are quite high compared the most literature studies. Nevertheless, the pressure drop over the catalyst bed was always less than 0.3 bar. The catalyst performance was measured at all GHSV levels as a function of catalyst temperature, hydrocarbon or CO concentration, and oxygen concentration. Oxygen to hydrocarbon/CO ratios were varied from 0 to 200. Every set of experimental parameters was held for approximately 1 h to reach steady state conditions and to provide an adequate number of GC samples. Every complete experiment was repeated two or three times to examine possible changes of the catalyst performance. The plots given in the following sections present the average of the collected data.

3. Results and discussion

3.1. Performance of the $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst

Fig. 1a shows the relation between conversion and catalyst temperature for all GHSV values obtained for the $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst. As expected, conversion increases with increasing temperature and with decreasing GHSV. By linear regression of the Arrhenius plots an activation energy of 102 kJ/mol was estimated, which is consistent with literature data [31,32]. From feed analysis at the catalyst bed inlet (after the reactant mixture had passed the hot pre-heating zone filled with inert particles), it can be concluded that under the conditions of this study, gas phase and wall reactions play a negligible role. They occur significantly only at temperatures higher than 620 °C (ethane conversions of 1–2%).

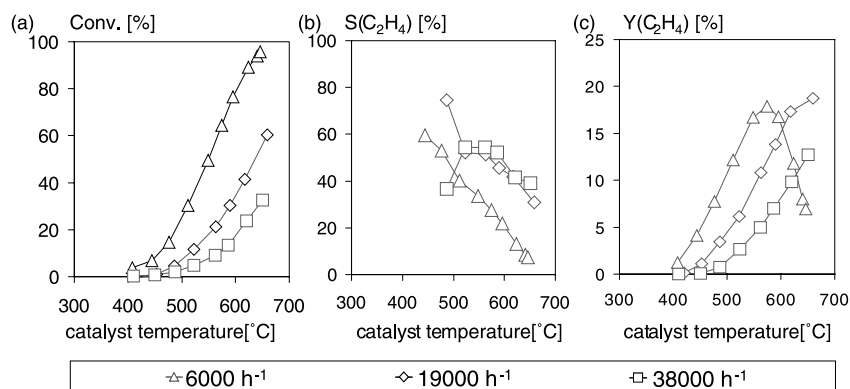


Fig. 1. Conversion (a), ethylene selectivity (b) and ethylene yield (c) of the $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst as a function of catalyst temperature at various GHSV. Feed: 0.7% ethane in air.

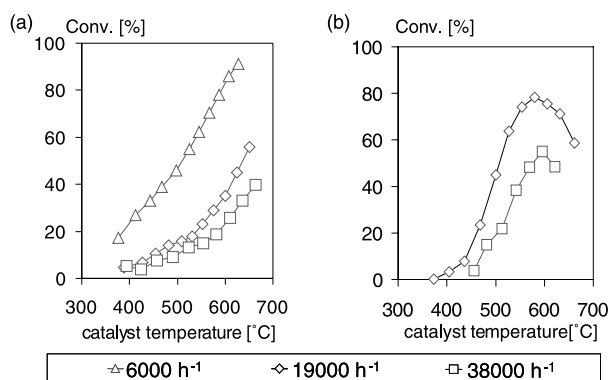


Fig. 2. Conversion of ethylene (a) and CO (b) for the $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst as a function of catalyst temperature. Feed: 0.7% ethylene or CO in air.

Ethylene, CO and CO_2 were the main products of ethane oxidation. Additionally, some small non-quantifiable amounts of acetaldehyde were formed. Fig. 1b shows the corresponding ethylene selectivity, Fig. 1c the ethylene yields. As typical for selective oxidation ethylene selectivity increases with increasing GHSV, but decreases with increasing temperature. The resulting yield plot possesses a maximum at 575°C for 6000 h^{-1} ($Y = 18\%$, $S = 28\%$). At the two higher space velocities the ethylene yield increased continuously with increasing temperature, but less pronounced than ethane conversion. For 19000 h^{-1} the maximum seems to be situated at 660°C ($Y = 18\%$, $S = 30\%$), the upper end of the temperature range studied. At 38000 h^{-1} no maximum point was reached in the investigated temperature range.

Fig. 2 shows the conversion of the intermediates ethylene (Fig. 2a) and CO (Fig. 2b). For ethylene oxidation an activation energy of 51 kJ/mol was estimated. This is half of that for ethane oxidation. As in case of ethane oxidation, during ethylene oxidation gas phase and wall reactions were found to be negligible.

The oxidation of CO shows a different behavior. Temperatures necessary to yield a reaction are much higher than reported in the literature for typical CO oxidation catalysts ($150\text{--}300^\circ\text{C}$) [33,34]. An effective activation energy was found to be 118 kJ/mol , what is consistent to the results published by Bottino et al. ($119 \pm 58\text{ kJ/mol}$ [35]). Wierzchowski and Zatorski reported a value of 82 kJ/mol [36]. The activation energy estimated from our data is even higher than that of ethane oxidation and indicates an underlying redox mechanism [37]. However, for interpretation of the results three possible kinds of reactions should be taken into account: CO oxidation by the catalyst, CO oxidation by gas phase reactions, and Boudouard equilibrium reactions, leading to the formation of elementary carbon, which can be later burned out to CO_2 . Consequently, it was found that gas phase and wall reactions play a much larger role in CO oxidation. Only by passing the preheating zone conversion values of 5% at 500°C (all GHSV) and 65% (38000 h^{-1})–85% (19000 h^{-1})

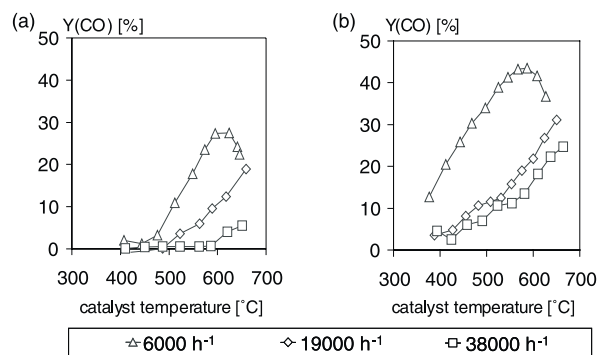


Fig. 3. CO yields vs. catalyst temperature during the oxidation of ethane (a) and ethylene (b) for the $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst. Feed: 0.7% ethane or ethylene in air.

at 600°C were observed (data from sample capillary at position 1 versus position 2). For this reason at 6000 h^{-1} , CO oxidation experiments were not performed. The conversion data for the plots given in Fig. 2b were calculated from the differences in gas composition between sample capillaries directly before and after the catalyst bed (position 2 versus position 3). A strong dependence on temperature was observed, but contact time effects had less importance. This indicates the occurrence of a fast reaction which is partially limited by an equilibrium.

In contrast to the oxidation of both hydrocarbons, during CO oxidation some small amounts of black carbon were deposited on the inert particles and on the reactor wall. They may originate from Boudouard reactions, because at temperatures less than 700°C the corresponding equilibrium is located on the side of carbon and CO_2 . This premise is also supported by the observation that at temperatures higher than 575°C there is a decrease in CO conversion, which may be attributed to the re-formation of CO from CO_2 and carbon black intermediately deposited inside the reactor.

3.2. The pathways to carbon oxides

In Fig. 3 the CO yields during ethane oxidation (a) and ethylene oxidation (b) over the $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst are reported. Like ethylene in ethane oxidation, CO shows the typical intermediate behavior. For both hydrocarbons at 6000 h^{-1} a yield maximum was found within the investigated temperature range. Of special interest is the similarity of the positions of the maximums: 590°C for ethane oxidation and 575°C for ethylene oxidation. From this observation it can be concluded that the reactions forming and decomposing CO are the same for the oxidation of both hydrocarbons.

The two diagrams shown in Fig. 4 compare the CO/CO_2 ratio for ethane and ethylene oxidation as a function of hydrocarbon conversion. The amount of CO formed from ethylene is 2–3 times higher than that formed from ethane. From this fact two conclusions regarding the reaction network of ethane oxidation can be drawn. First, consecutive oxidation

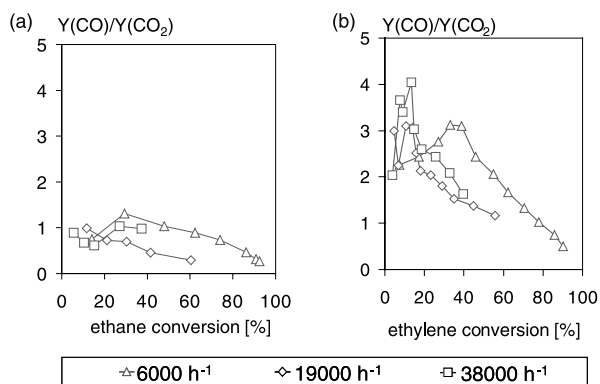


Fig. 4. CO/CO₂ yield ratios vs. conversion during the oxidation of ethane (a) and ethylene (b) for the VO_x/γ-Al₂O₃ catalyst. Feed: 0.7% ethane or ethylene in air.

of ethylene appears to be the primary source of CO during ethane oxidation. Second, there must exist a direct path from ethane to CO₂. Furthermore, it was observed, that in the presence of oxygen for ethylene oxidation the CO₂ selectivity (not plotted here) did not fall below 25%. This indicates that there also exists a direct pathway from ethylene to CO₂.

3.3. Oxygen species in catalytic oxidation

Fig. 5 shows experiments with the VO_x/γ-Al₂O₃ catalyst, where oxygen supply was decreased from 21 to 0% by stepwise replacement of air with nitrogen keeping GHSV constant. The plots are split into two subplots, from 0 to 2.5%

O₂ and from 2% O₂ to air atmosphere. Catalyst temperature was kept constant at 590 °C during these experiments.

In the area of low oxygen supply conversion and all product yields are strongly affected by the oxygen concentration (Fig. 5a–d). If oxygen supply is less than the stoichiometric ratio of oxidative dehydrogenation, the corresponding selectivity plots (not given here) fall together for all GHSV. In contrast, under oxygen excess (Fig. 5e–h) the influence of feed composition is much lower. At 19000 and 38000 h⁻¹ between 2 and 21% O₂, changes of ethylene and CO yields were within 1%. Only at 6000 h⁻¹ a significant decrease of ethylene yield was observed, accompanied by an increase in CO₂ production. Under oxygen excess conditions contact time is the dominant parameter responsible for product distribution.

A point of special interest is the case of oxygen free feed. In many studies dealing with selective oxidation and catalytic combustion it was demonstrated that catalytic oxidation can be described by the Mars-van Krevelen mechanism with independent reaction steps for hydrocarbon oxidation and oxygen transfer from the surrounding gas phase to the catalyst. If this is the case, then the catalyst should be active for a limited time even under absence of gas phase oxygen. As can be seen in Fig. 5a and b, the VO_x/γ-Al₂O₃ catalyst is really active under oxygen absence conditions. Conversion is reduced to 1/2 compared to an oxygen–ethane feed ratio of 1, but ethylene is produced with a selectivity of 100%. No carbon oxides were formed under oxygen absence conditions (Fig. 5c and d). The resulting ethylene yield is 2/3 that of the stoichiometric presence of oxygen. Similar results

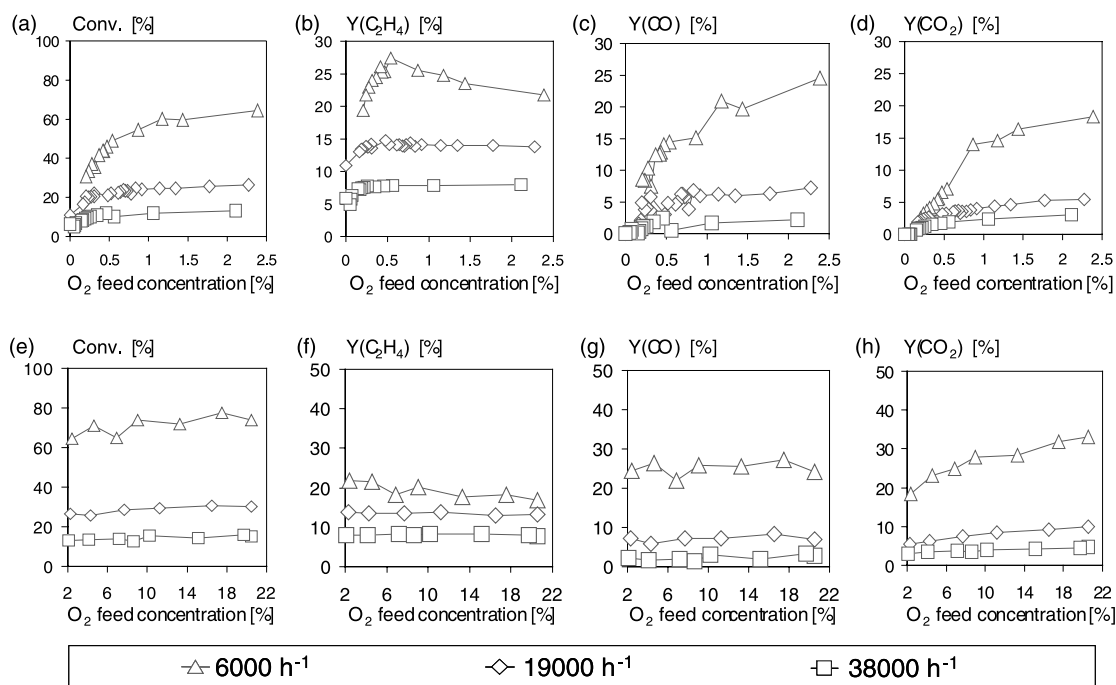


Fig. 5. Conversion and product distribution in ethane oxidation as a function of oxygen concentration for the VO_x/γ-Al₂O₃ catalyst at various GHSV. (a)–(d) 0–2.5% O₂, (e)–(h) 2.5–22% O₂. Feed: 0.7% ethane in air/nitrogen mixtures, catalyst temperature: 590 °C.

were published in the literature, e.g. by Saberi-Moghaddam et al. [32] for a Mo-V-Nb oxide catalyst and Zhang et al. for a NiO/Al₂O₃ catalyst [38]. In contrast, Kaddouri et al. [25] observed on their NiMoO₄ catalyst under oxygen absence conditions the formation of CO, CO₂, and CH₄. The decrease in ethane conversion can be attributed to a change of oxygen source from gas phase re-oxidation to transport processes from the bulk, which are some orders of magnitude slower than surface re-oxidation and to (reversible) changes inside the catalyst like shifts of the equilibrium between V(III), V(IV) and V(V) accompanied by the change from oxidative dehydrogenation to dehydrogenation. Soot formation did not occur, as concluded from the fact that an introduction of air pulses after these experiments did not give hot spot responses in the catalyst bed.

The results for ethylene and CO oxidation with varying oxygen supply are presented in Fig. 6. Ethylene conversion (590 °C – Fig. 6a and b) shows a stronger correlation with oxygen supply like ethane oxidation over the whole concentration range studied. Under hydrocarbon excess the reaction switches to pyrolysis if all oxygen in the feed is consumed. Then propylene, benzene, toluene and coke are the main products. Pyrolysis is especially favored by long contact times (40% ethylene conversion at 590 °C and 6000 h⁻¹) and may act as source for soot decomposition in larger plants. Again in case of oxygen free feed no carbon oxides were found. This indicates that lattice oxygen of the catalyst is not required for ethylene oxidation.

CO oxidation experiments presented in Fig. 6c and d were performed at 500 °C because at 590 °C the amount of wall reactions was too high and the reaction behavior over the catalyst was significantly influenced by Boudouard reactions. Like ethane oxidation, CO oxidation occurs for a limited time under the absence of gas phase oxygen. CO₂ is formed in stoichiometric amounts here. This indicates that a redox mechanism can be assumed for catalytic CO oxidation, as was proposed by Goldwasser and Trimm [39]. Between 0 and 0.15% O₂, conditions of CO excess, there is a slight decrease of conversion with increasing oxygen supply, indicating a competition between CO and O₂ for surface sites.

Up to 2% O₂ there is only a weak correlation with oxygen supply. However, under oxygen excess conditions a significant correlation of the conversion with the oxygen supply was observed, similar to that observed during ethylene oxidation. From these results we conclude, that two different mechanisms contribute to CO oxidation, the first with participation of the redox sides of the catalyst and a second, probably non-catalytic, in which gas phase or weakly adsorbed oxygen species are involved. The first dominates at low oxygen supply and the latter is especially important for large oxygen excess. During these CO experiments carbon formation was too low to contribute significantly to the carbon balance. Currently not all the phenomena observed during CO oxidation are fully understood yet and further research is still necessary to explore them.

Summarizing, the results obtained indicate that different oxygen species are involved in the network of catalytic oxidation of C₂ hydrocarbons. Ethylene formation from ethane occurs under consumption of lattice oxygen as described by the Mars van Krevelen mechanism. In contrast, deep oxidation of both hydrocarbons occurs only in the presence of gas phase oxygen, so other mechanisms are involved. That different types of oxygen species take part in selective and deep oxidation of hydrocarbons is consistent with most of the literature studies cited. During CO oxidation to CO₂, different mechanisms occur simultaneously, a first with consumption of lattice oxygen from the catalyst and a second with gas phase or weakly adsorbed oxygen species.

3.4. The functions of the catalyst

Some additional insight was expected from experiments comparing the VO_x/γ-Al₂O₃ catalyst with other catalyst samples. Because the general discussion in the literature is focused on acid/base and redox properties of catalysts (e.g. [40]), we have chosen a FeO_x/γ-Al₂O₃ catalyst and the un-impregnated support as references. The FeO_x/γ-Al₂O₃ sample is a reducible catalyst, like the VO_x/γ-Al₂O₃ catalyst, but possesses a stronger Brønsted basicity. The alumina support has an intermediate basic character, but

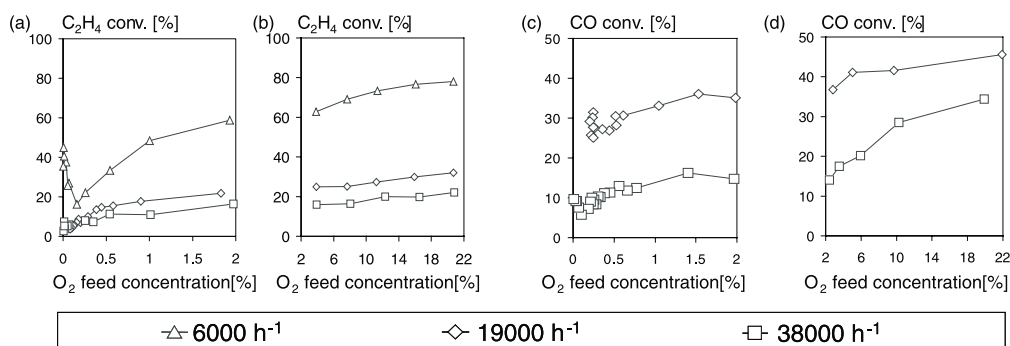


Fig. 6. Conversion of ethylene (a and b) and CO (c and d) as a function of oxygen concentration for the VO_x/γ-Al₂O₃ catalyst at different GHSV. (a) and (c) 0–2% O₂, (b) and (d) 2–22% O₂. Feed: 0.7% ethylene or CO in air/nitrogen mixtures, catalyst temperature: 590 °C (ethylene oxidation), 500 °C (CO oxidation).

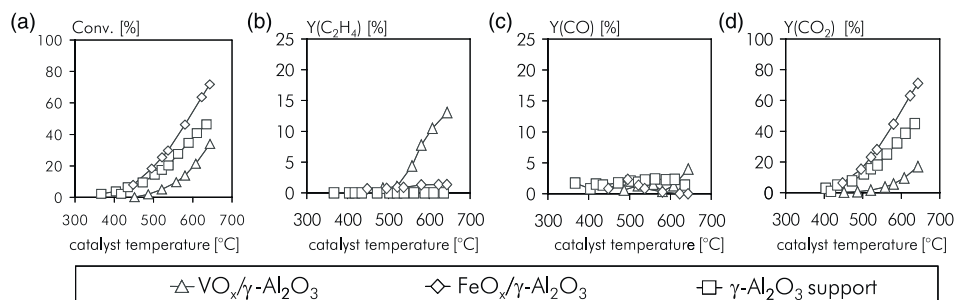


Fig. 7. Conversion and product yields vs. catalyst temperature during the oxidation of ethane for the reference samples in comparison with the $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst. Feed: 200 l/h 0.2% ethane in air.

cannot be reduced by reaction with the hydrocarbons under the conditions used in this study.

The experiments in this section were performed at a feed composition of only 0.2% ethane in air in order to limit the hot spot formation in the catalyst bed. These conditions are very unfavorable for selective oxidation, and the differences between the catalysts were expected to be quite drastic. All other parameters (catalyst weight, temperature, GHSV) were identical as in the experiments discussed in the previous sections.

As indicated in Fig. 7a, catalytic activity correlates directly to Brønsted basicity. So the iron oxide sample is the most active, followed by the alumina support. The supported vanadium oxide catalyst has the lowest activity. The ratio between the measured conversions was approximately 3:2:1.

In contrast to conversion the vanadium oxide catalyst produces the highest amounts of ethylene with yields up to 13% ($S = 40\text{--}50\%$) even under this high oxygen excess. Only if the ethane concentration in air is less than 0.15%, selectivity changes completely to deep oxidation. At 0.2% ethane in air the iron oxide sample shows ethylene yields of only a few percent (selectivity less than 10%) and carbon dioxide is the main product. This indicates that strong basicity favors activity, but decreases olefin selectivity. This is again consistent with the literature (e.g. [41]) and indicates a need for a careful catalyst optimization. On the other hand, under hydrocarbon excess conditions, the iron oxide catalyst

gives ethylene yields similar to the vanadium oxide sample. All trends with respect to reaction conditions described previously for the $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst agree in a qualitative matter with those for the $\text{FeO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sample (Fig. 8).

Over the support no ethylene was formed (Fig. 7b). Carbon dioxide is the main product. Thus, it can be concluded that ethylene formation is coupled to the presence of redox sites on the catalyst. In contrast, the formation of carbon oxides occurs even in the absence of redox sites. These observations are a second indicator for the participation of different oxygen species in selective and deep oxidation and are complementary to the results introduced above. In conclusion, carbon oxide formation does not follow a Mars-van Krevelen mechanism.

For ethylene oxidation (not plotted here), the behavior of catalyst samples with respect to conversion is equal as for ethane oxidation, whereby the activity of the γ -alumina support and the $\text{FeO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst is higher in ethylene oxidation than in ethane oxidation. The $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sample has similar activities for the oxidation of both hydrocarbons. The different ethylene oxidation activity of the catalysts in view of their identical textural properties indicates that ethylene oxidation occurs on the catalyst surface (perhaps by Lewis acid-base interactions) and not in the gas phase as suggested by Casaletto et al. [29]. The highest CO formation rate occurs over the $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst, followed by γ -alumina and $\text{FeO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. CO_2 selectivity shows the opposite behavior. For all three catalyst samples

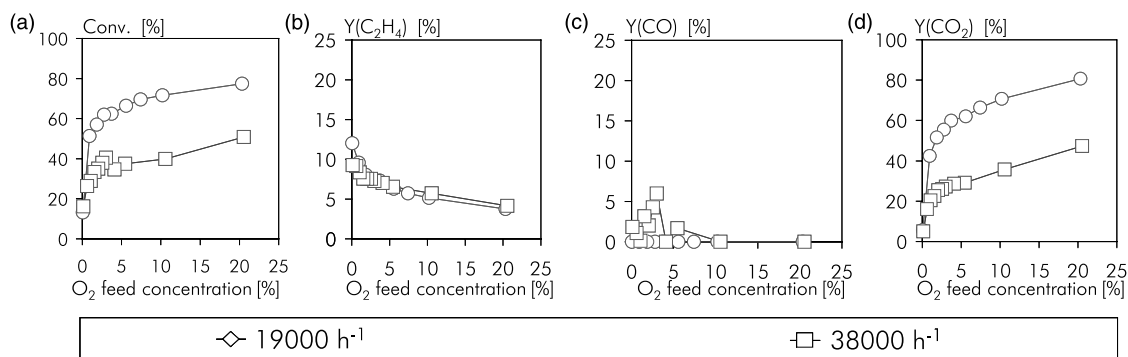


Fig. 8. Conversion and product distribution in ethane oxidation as a function of oxygen concentration for the $\text{FeO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst at 19000 and 38000 h^{-1} . Feed: 0.4% ethane in air/nitrogen mixtures, catalyst temperature: 590 °C.

studied, the CO/CO₂ ratio was higher in ethylene oxidation than in ethane oxidation. Finally it should be mentioned that during ethylene oxidation over the support some soot was formed.

There is only a limited amount of literature data available to compare the reported results. Casaletto et al. [29] compared their γ -alumina support possessing a BET surface area of 190 m²/g (compared to 174 m²/g of our support) with their V-P-O catalyst in a temperature range between 450 and 650 °C and found, in contrast to our data, conversions of one order of magnitude lower over the support. Similar to our results only carbon oxides were found as products over the support. No reference data were found for ethylene conversion over γ -alumina.

3.5. Reaction network and kinetics

3.5.1. The proposed reaction network

Analyzing the results described above, one can draw several conclusions regarding the possible reaction mechanism of catalytic ethane oxidation. Summarizing the previous sections, the network of ethane oxidation shown in Fig. 9 can be proposed for the two reducible VO_x/ γ -Al₂O₃ and FeO_x/ γ -Al₂O₃ catalysts.

Starting from ethane there are two parallel pathways to ethylene (reaction 1) and CO₂ (reaction 2). Ethylene itself can be further oxidized by two parallel pathways to CO (reaction 3) or CO₂ (reaction 4) or pyrolyzed if no gas phase oxygen is present. Finally, there is consecutive CO oxidation to CO₂ (reaction 5) including all three types of possible reactions: CO oxidation via a redox mechanism, via reaction with gas-phase or weakly adsorbed oxygen species and via Boudouard reactions, yielding in addition carbon black.

3.5.2. Estimation and verification of reaction kinetics

For the VO_x/ γ -Al₂O₃ catalyst, the reactions of the network given in Fig. 9 were quantified. Data analysis was performed applying the differential method. In a first step the individual reactions 1–5 were separated using the following procedure: Data from ethylene oxidation experiments were the base to calculate r_3 and r_4 . The ratio between initial rates of these reactions was found to be 72/28 estimated from linear extrapolation of selectivity versus contact time plots to zero as suggested by Dejoz et al. [42]. Then the rate r_5 was taken from CO oxidation experiments. For oxygen excess conditions it could be also obtained from ethylene oxidation, both ways led to almost identical results. Subsequently, on base of the formed CO in ethane oxidation and the CO₂/CO ratio in ethylene oxidation under identical reaction conditions, now for ethane oxidation (a) the amount of ethylene which is lost by over-oxidation ($r_3 + r_4$) and (b) the amount of CO₂ produced by r_3 and r_5 can be calculated. Finally, adding the amount of calculated over-oxidized ethylene to the measured ethylene formation gives r_1 , subtraction of CO₂ formed from ethylene from the total amount of CO₂ formed in ethane oxidation yields r_2 . It was observed, that the reactions 2 and 5 give only important contributions under oxygen excess conditions.

In the second step the individual rates were fitted to different types of kinetic equations (Mars van Krevelen mechanism, Langmuir Hinshelwood equations with competitive or non-competitive adsorption of reactants and with dissociated or non-dissociated oxygen species) by non-linear regression methods [43]. For this purpose DIVA [44] was used as the mathematical tool. Langmuir Hinshelwood equations include the desorption of carbon containing products. Water was neglected because presently no experimental data are available. Adsorption equilibria were considered to be independent from temperature.

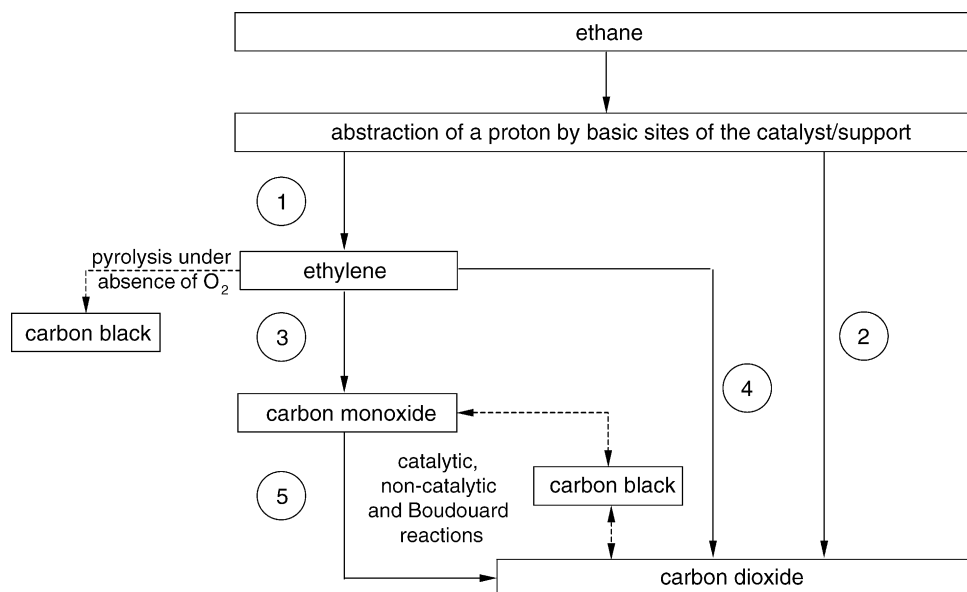


Fig. 9. The proposed reaction network for ethane oxidation over reducible transition metal oxide catalysts.

Table 1
Kinetic parameters for the reaction network in Fig. 9 for the $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst

Reaction	Equation	E_A (kJ/mol)	k_0 (mol/kg h)
1	$r_1 = \frac{k_{\text{red}} c_{\text{C}_2\text{H}_6} k_{\text{ox}} c_{\text{O}_2}^{0.5}}{k_{\text{red}} c_{\text{C}_2\text{H}_6} + k_{\text{ox}} c_{\text{O}_2}^{0.5}}$	94	4.3×10^9 ^a , 1.1×10^8 ^b
2	$r_2 = k_2 \frac{K_{\text{C}_2\text{H}_6} c_{\text{C}_2\text{H}_6}}{[1 + K_{\text{C}_2\text{H}_6} c_{\text{C}_2\text{H}_6} + K_{\text{CO}_2} c_{\text{CO}_2}]} \times \frac{K_{\text{O}_2}^{0.5} c_{\text{O}_2}^{0.5}}{[1 + K_{\text{O}_2}^{0.5} c_{\text{O}_2}^{0.5}]}$	114	1.6×10^7
3	$r_3 = k_3 \frac{K_{\text{C}_2\text{H}_4} c_{\text{C}_2\text{H}_4}}{[1 + K_{\text{C}_2\text{H}_4} c_{\text{C}_2\text{H}_4} + K_{\text{CO}} c_{\text{CO}}]} \times \frac{K_{\text{O}_2}^{0.5} c_{\text{O}_2}^{0.5}}{[1 + K_{\text{O}_2}^{0.5} c_{\text{O}_2}^{0.5}]}$	51	2.0×10^4
4	$r_4 = k_4 \frac{K_{\text{C}_2\text{H}_4} c_{\text{C}_2\text{H}_4}}{[1 + K_{\text{C}_2\text{H}_4} c_{\text{C}_2\text{H}_4} + K_{\text{CO}_2} c_{\text{CO}_2}]} \times \frac{K_{\text{O}_2}^{0.5} c_{\text{O}_2}^{0.5}}{[1 + K_{\text{O}_2}^{0.5} c_{\text{O}_2}^{0.5}]}$	51	1.0×10^3
5	$r_5 = k_5 \frac{K_{\text{CO}} c_{\text{CO}} K_{\text{O}_2}^{0.5} c_{\text{O}_2}^{0.5}}{[1 + K_{\text{CO}} c_{\text{CO}} + K_{\text{O}_2}^{0.5} c_{\text{O}_2}^{0.5} + K_{\text{CO}_2} c_{\text{CO}_2}]^2}$	118	1.1×10^7

^a k_{red} (l/kg h).

^b k_{ox} ($\text{mol}^{0.5} \text{l}^{0.5} / \text{kg h}$).

In agreement to the experimental results (Fig. 5b) r_1 was fitted to a Mars van Krevelen equation. For r_2 , r_3 and r_4 the best fit was obtained with Langmuir Hinshelwood equations assuming non-competitive adsorption of the reactants. Reaction 5 can be described best by a Langmuir Hinshelwood mechanism with competitive adsorption of the reactants, as was indicated by the experiments represented in Fig. 6c. All equations are given in Table 1. It should be noted, that in each equation oxygen order is 1/2 meaning that oxygen participates in all reactions only in dissociated form. From the fits the kinetic parameters were obtained, which are also reported in Table 1. Activation energy (E_A) for r_1 represents ethane activation on the catalyst surface as the rate determining step.

In the final step, for verification of the kinetic model, the reactor performance was simulated using the equations and their parameters in a non-isothermal pseudo-homogeneous one-dimensional plug-flow model implemented in MATLABTM. In Fig. 10 there are given the parity plots comparing the simulated and the experimental data with respect to ethane conversion and yields of all products, and a good agreement for the whole parameter range studied

can be observed. The details of kinetic modeling, parameter estimation and further optimization will be presented in a separate paper published soon.

Consistent with Section 3.3, the activation energies for r_1 and r_5 indicate redox mechanisms under participation of lattice oxygen from the catalyst, in contrast to the significant lower activation energies of r_3 and r_4 , which are typically for surface reactions. The similar values of E_A for r_3 and r_4 indicate the same rate determining step in both reactions. The activation energy calculated for ethane conversion (102 kJ/mol—Section 3.1.) is close to the average of values for r_1 and r_2 .

Only the high value of activation energy for r_2 is not fully understood yet. The fact that E_A of r_2 is not far from E_A of r_1 supports the proposed network given in Fig. 9 with the assumption of ethane activation by hydrogen abstraction as the common initial step of reactions 1 and 2. But if the difference of 20 kJ/mol between both activation energies would be significant and not only the sum of experimental and mathematical errors, than this would indicate the existence of another rate determining step in reaction 2. Possibly this may be the breaking of the C–C bond of the activated C_2

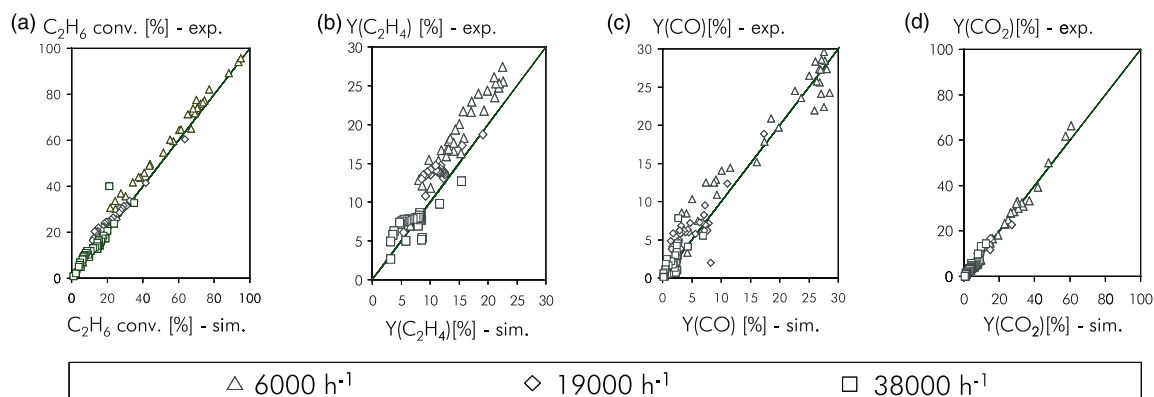


Fig. 10. Parity plots for ethane oxidation kinetics over the $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst.

intermediate formed after ethane activation on the catalyst. But presently, we can only speculate about this, and further research including surface science techniques, is necessary.

4. Summary

Based on extended experiments performed in a broad parameter range of catalyst temperatures, GHSV and reactant concentrations, in this study it was shown, that the network of ethane oxidative dehydrogenation consists of five sub-reactions. Ethylene is formed by a redox mechanism of Mars van Krevelen type. Thus, it consumes lattice oxygen species and requires redox sites on the catalyst surface. The reactions oxidizing ethane and ethylene to carbon oxides occur only in the presence of gas-phase oxygen, but do not require redox sites. The deep oxidation reactions of both hydrocarbons can be considered as surface reactions. CO_x formation is favored by basicity of the catalyst, which is also responsible for hydrocarbon activation. CO oxidation occurs primarily by one catalytic pathway which requires redox functionalities of the catalyst and in addition by another pathway under participation of gas phase or weakly adsorbed oxygen. Kinetic equations and parameters were reported based on Mars van Krevelen mechanism for ethylene formation from ethane, and on Langmuir Hinshelwood expressions for all deep oxidation reactions. Simulation of the experiments using this kinetics in a non-isothermal pseudo-homogeneous one-dimensional plug-flow model fits the experimental data very well. Possible sources of soot formation in ethane oxidation are the ethylene pyrolysis under absence of gas phase oxygen and the Boudouard reactions outgoing from CO.

Acknowledgements

The financial support of the German Research Foundation is gratefully acknowledged. We further acknowledge the support of Mrs. Jutta Wilke, Mrs. Tania Wolff, Mr. Ákos Tóta and Mr. Sascha Thomas for performing the experiments.

References

- [1] M.A. Banares, *Catal. Today* 51 (1999) 319–348.
- [2] M. Baerns, O.V. Buyevskaya, *Petrochemie* 116 (1) (2000) 25–30.
- [3] F. Cavani, F. Trifirò, *Catal. Today* 51 (1999) 561–580.
- [4] G.I. Golodets, *Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen*, Stud. in Surf. Sci. and Catal., Elsevier, New York, 1983.
- [5] B.K. Hodnett, *Heterogeneous Catalytic Oxidation: Fundamental and Technological Aspects of the Selective and Total Oxidation of Organic Compounds*, Wiley, 2000.
- [6] G. Centi, *Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*, Kluwer Academic Publisher/Plenum Press, Dordrecht/New York, 2001.
- [7] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, third completely revised ed., VCH, Weinheim, 1997.
- [8] H.A. Wittcoff, B.G. Reuben, *Industrial Organical Chemicals*, first ed., Wiley, New York, 1996.
- [9] J. Haber, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 5, VCH, Weinheim, 1997, pp. 2253–2302.
- [10] C. Bliefert, *Umweltchemie*, second ed., VCH, Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1997.
- [11] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Environmental Catalysis in Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 4, VCH, Weinheim, 1997, pp. 1559–1696.
- [12] J.E. Miller, M.M. Gonzales, L. Evans, A.G. Sault, C. Zhang, R. Rao, G. Whitwell, A. Maiti, D. King-Smith, *Appl. Catal. A* 2341 (2002) 281–292.
- [13] M. Loukah, G. Coudurier, C. Jacques, J.C. Vedrine, M.Z. Ruiz, *Microporous Mater.* 4 (1995) 345–358.
- [14] C.T. Au, K.D. Chen, H.X. Dai, Y.W. Liu, C.F. Ng, *Appl. Catal. A* 177 (1999) 185–191.
- [15] S.A.R. Mulla, O.V. Buyevskaya, M. Baerns, *Appl. Catal. A* 226 (2002) 73–78.
- [16] A. Beretta, E. Ranzi, P. Forzatti, *Catal. Today* 64 (2001) 103–111.
- [17] D.A. Henning, L.D. Schmidt, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 2615–2625.
- [18] A.S. Bodke, D.A. Olschki, L.D. Schmidt, E. Ranzi, *Science* 285 (1999) 712–715.
- [19] P. Mars, D.W. Krevelen, *Chem. Eng. Sci. Suppl.* 3 (1954) 41–59.
- [20] G. Busca, E. Finocchio, V. Lorenzelli, G. Ramis, M. Baldi, *Catal. Today* 49 (1999) 453–465.
- [21] N.F. Chen, K. Oshihara, W. Ueda, *Catal. Today* 64 (2001) 121–128.
- [22] G.I. Golodets, *Dokl. Akad. Nauk. (DAN) SSSR* 184 (1969) 1334.
- [23] G. Busca, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 723–736.
- [24] G. Deo, I.E. Wachs, J. Haber, *Crit. Rev. Surf. Chem.* 4 (3–4) (1994) 141–187.
- [25] A. Kaddouri, R. Anouchinsky, C. Mazzocchia, L.M. Madeira, M.F. Portela, *Catal. Today* 40 (1998) 201–206.
- [26] S.T. Oyama, A.M. Middlebrook, G.A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 5029–5033.
- [27] K. Ruth, R. Burch, R. Kieffer, *J. Catal.* 175 (1998) 27–39.
- [28] J.A. Lopez-Sanchez, R. Tanner, P. Collier, R.P.K. Wells, C. Rhodes, G.J. Hutchings, *Appl. Catal. A* 226 (2002) 323–327.
- [29] M.P. Casaletto, L. Lisi, G. Mattogno, P. Patrono, G. Ruoppolo, G. Russo, *Appl. Catal. A* 226 (2002) 41–48.
- [30] F. Klose, T. Wolff, S. Thomas, A. Seidel-Morgenstern, *Catal. Today* 82 (2003) 25–40.
- [31] Q. Zhang, Y. Wang, Y. Ohishi, T. Shishido, K. Takehira, *J. Catal.* 202 (2001) 308–318.
- [32] A. Saberi-Moghaddam, A.A. Adesina, D.L. Trimm, *Science and Technology in Catalysis 1994, Proceedings, Kodansha Ltd.*, pp. 197–202.
- [33] P.O. Larsson, A. Andersson, L. Reine Wallenberg, B. Svensson, *J. Catal.* 163 (1996) 279–293.
- [34] P. Thormählen, M. Skoglundh, E. Fridell, B. Andersson, *J. Catal.* 188 (1998) 300–310.
- [35] A. Bottino, G. Capannelli, A. Comite, S. Storace, R.D. Felice, *Chem. Eng. J.* 4142 (2003) 1–8.
- [36] P.T. Wierzchowski, L.W. Zatorski, *Appl. Catal. B: Environ.* 44 (2003) 53–65.
- [37] D.H. Sullivan, M.P. Harold, W.C. Conner Jr., *J. Catal.* 178 (1998) 108–118.
- [38] X. Zhang, Y. Gong, G. Yu, Y. Xie, *J. Mol. Catal. A* 180 (2002) 293–298.
- [39] M.R. Goldwasser, D.L. Trimm, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 18 (1979) 27.
- [40] J.M. Thomas, W.J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, Wiley/VCH, Weinheim, 1997.
- [41] P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester, *Catal. Today* 58 (2000) 1–53.
- [42] A. Dejoz, J.M. López Nieto, F. Melo, I. Vázquez, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 2588–2596.
- [43] G.F. Froment, L.H. Hosten, *Catalysis Science and Technology*, vol. 2, Springer, Berlin, pp. 97–170.
- [44] M. Mangold, E.D. Gilles, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 441–454.

Experimental and Modeling Study of the O₂-Enrichment by Perovskite Fibers

Christof Hamel

Max Planck Institute for Dynamics of Complex Technical Systems Sandtorstr. 1, D-39106 Magdeburg, Germany

Andreas Seidel-Morgenstern

Max Planck Institute for Dynamics of Complex Technical Systems Sandtorstr. 1, D-39106 Magdeburg, Germany, and Otto von Guericke University, Institute of Process Engineering, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany

Thomas Schiestel

Fraunhofer Institute of Interfacial Engineering and Biotechnology (IGB), Nobelstr. 12, D-70569 Stuttgart, Germany

Steffen Werth

Uhde GmbH, Friedrich-Uhde-Str. 15, D-44141 Dortmund, Germany

Haihui Wang, Cristina Tablet, and Jürgen Caro

Hannover University, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Callinstr. 3-3A, D-30167 Hannover, Germany

DOI 10.1002/aic.10934

Published online July 17, 2006 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

The production of O₂-enriched air (OEA) using dense mixed conducting perovskite hollow fiber membranes was studied experimentally and theoretically. The fibers were prepared by phase inversion spinning followed by sintering. A mathematical model was developed based on the mass balances for the OEA side, the O₂-depleted air side and the hollow fiber itself to simulate the O₂-enrichment. Based on the experiments and the model, the mass transport in the mixed conducting material was quantified using Wagner's theory. Furthermore, 3-D plots of broad parameter fields were calculated to estimate optimal operation conditions for a maximum O₂-enrichment. The results elucidate that a required O₂ concentration in the OEA, and the production rate can be adjusted by controlling the operation parameters, such as temperature, air pressure differences and sweep air flow rates. The long term operation (800 h) indicates that the perovskite hollow fiber membranes offer a promising potential for the industrial OEA production. © 2006 American Institute of Chemical Engineers AICHE J, 52: 3118–3125, 2006

Keywords: oxygen enrichment, mixed conducting membranes, hollow fibers, perovskite membranes, oxygen separation, reactor modeling, mass transfer, Wagner's theory

Introduction

There is a large potential application of O₂-enriched air (OEA) in order to perform enhanced combustion. O₂-enrich-

ment of up to 30% has been demonstrated to provide benefits in combustion efficiency and pollution reduction.¹ OEA with 30–50% O₂ is also used in a number of industrial processes, for example, in ammonia synthesis, the Claus process and the fluidized catalytic cracking (FCC) catalyst regeneration.^{1,2} Another application field of OEA is the most efficient utilization of methane in high-temperature furnaces or cement kilns.²

There are different existing technologies for the production

Correspondence concerning this article should be addressed to H. Wang at haihui.wang@pci.uni.hannover.de.

of OEA. Mainly mixing air with pure O₂ is applied. Such a system usually requires pure O₂ supply equipment, a control skid and a sparger which is used to mix the pure O₂ and air well. The current commercial pure O₂ supply equipment is based on cryogenic fractionation technology or pressure swing adsorption (PSA). However, these techniques require high-capital and operational costs. Membrane separations have drawn great attention in air separation. Polymeric membranes that have sufficient selectivity to O₂ and high-flux are intensively studied for O₂-enrichment. However, since normal polymeric membranes generally have a low separation factor (O₂:N₂ in 5–8 range) at a considerable permeability, a single-stage polymeric membrane is limited to produce O₂ purity up to 50%. Although, high O₂ purity and permeability can be achieved by increasing the feed flow rate, reducing the membrane thickness or by increasing the pressure difference, all of these actions increase the separation cost.³ Furthermore, a high-pressure difference of about 9.0×10^5 Pa (10×10^5 Pa on the feed side, and 1.0×10^5 Pa on the permeate side) is needed for polymeric membranes to get reasonable O₂ fluxes, leading to high costs for the air compression. Another problem is that polymeric membranes cannot be used for the recovery of heat from exhaust gas, which prevents their use in high-temperature reactions or process applications.

Membrane development represents a frontier research area in chemical engineering, materials science and materials chemistry. The breakthrough in the wide application of organic polymer membranes in dialysis, natural gas treatment and treatment of refinery gas streams became possible through the availability of hollow fiber membranes. Consequently, increasing activities can be observed in the preparation of oxygen ion conducting membranes in hollow fiber geometry. Examples are the pioneering articles from the groups of Li⁴⁻⁸ and Galavas^{9,10} as well as the articles by Schiestel et al.,¹¹ Trunec,¹² Luyten et al.,¹³ and Tablet et al.¹⁴ showing that ceramic fibers with thin wall can be prepared by phase inversion spinning followed by sintering. The development of perovskite hollow fiber membranes is expected to trigger a similar development like it was observed in the field of hollow fiber organic polymer membranes.

In our previous article,¹⁵ we proposed a novel technique to produce OEA using a mixed ion and electron conducting (MIEC) perovskite membrane. Such perovskite membranes are promising to apply in the field of chemical processing, including partial oxidation of natural gas to syngas (POM),¹⁶⁻¹⁹ oxidative coupling of methane to value-added products such as ethane/ethylene,²⁰⁻²² selective oxidation of hydrocarbons²³⁻²⁵, and power generation.^{26,27} Under a slight air pressure difference ($1.0 - 2.0 \times 10^5$ Pa) oxygen can be transported through the MIEC perovskite membrane in the form of oxygen ions from the high to the low air pressure side. Simultaneously, electrons are transported in the opposite direction to maintain the electric neutrality. The permeated oxygen increases the O₂ concentration in the sweep air forming OEA on the low-pressure side. This technique offers several advantages for the oxygen enrichment:

1. Perovskite membranes combine the *in situ* O₂ supply, and the mixing of the permeated O₂ with air in one unit, thus simplifying the process for the O₂-enrichment and reducing the operational and capital costs.

2. Compared with organic polymer hollow fiber mem-

branes, the perovskite hollow fiber membrane requires a relatively lower pressure difference ($1.0 - 2.0 \times 10^5$ Pa) across the membrane and can work at elevated temperatures, thus, allowing high-temperature heat exchange.

3. Perovskite membranes exhibit 100% selectivity for oxygen,^{4,10,28,29} and there is no correlation between permeability and selectivity for perovskite membranes, as it is the case for polymer membranes. Increasing the pressure difference leads to an increase of oxygen permeation flux while the selectivity remains stable (100%). Polymeric membranes also transport noble or inert gases like Ar or CO₂, which can be disadvantageous depending on the process design.

4. The stability and operational safety problems of perovskite membranes, which happen at low oxygen partial pressures, such as under the syngas atmospheres, are not relevant in the proposed O₂-enrichment process because both sides of the perovskite membranes are exposed to an oxidizing atmosphere (air).¹⁵

In continuation of the ongoing research, the production of OEA using dense MIEC perovskite hollow fibers was studied experimentally and theoretically in this article. A mathematical model simulating the process of OEA production using the BaCo_xFe_yZr_zO_{3-δ} (BCFZ, $x + y + z = 1.0$) hollow fibers has been developed. A comprehensive analysis was conducted to investigate the effects of various factors on the performance of the permeator. The results of modeling and experiments were compared. The derived model was then used to simulate the OEA production in a broad parameter range of air pressure difference, sweep-gas fluxes and temperatures to assess optimal operation conditions. This work intends to develop a more in-depth understanding of the OEA production process using the BCFZ hollow fibers in order to provide guidance regarding design of a perovskite module for the O₂-enrichment under industrial conditions.

Experimental

We applied hydrolysis of the corresponding metal nitrates by an ammonium hydroxide solution to get the precursor BCFZ. The precursor was mixed with a solution of polysulfone in an organic solvent and ball milled. The slurry was spun through a spinneret and the green BCFZ perovskite fiber obtained was cut into 50 cm pieces before sintering them in a hanging geometry. During the sintering above 1,200°C, the length and the diameter of the green fiber was reduced from an initial length of 50 cm and an outer diameter of ~0.175 cm to a final length of ~32 cm, and an outer diameter of around 0.1 cm.

In preliminary experiments the permeation of the hollow fiber perovskite membrane using He as the sweep gas was tested in a high-temperature gas permeation cell¹⁴ at (1) different O₂-partial pressures which were obtained by mixing different ratios of nitrogen and oxygen (2) different temperatures between 700°C and 850°C. Air or synthetic air of different ratios of nitrogen and oxygen with a flow rate of 150 cm³/min was fed to the shell side, and pure He (99.995 %) flowed on the core side of the membrane. The total pressure in the experiments is 1.2×10^5 Pa. The core side partial pressure of oxygen will change from inlet to outlet in these experiments. Thus, average values of both partial pressures have been used in this analysis to calculate the oxygen flux.

An O₂-enrichment was studied in a high-temperature perme-

ator.¹⁵ The two ends of the hollow fiber membrane were sealed by two silicon rubber rings. Preheated air was fed 100 cm³/min to the shell side and different air pressures were obtained by adjusting the needle valve on the outlet of air. The air pressures on the shell side varied between 1.5 × 10⁵ Pa and 4.0 × 10⁵ Pa. 10 – 150 cm³/min preheated air was fed to the core side, and the air pressure was fixed at 1.036 × 10⁵ Pa. Due to the air pressure difference between the shell side and the core side, the oxygen on the shell side permeates through the hollow fiber membrane to the core side and mixes with air to form OEA. The oxygen permeation flux, can be calculated as

$$J_{O_2} = \frac{F_{air,inlet} \times (C_{O_2,outlet} - C_{O_2,inlet})}{S \times (100 - C_{O_2,outlet})} \quad (1)$$

where $F_{air,inlet}$ (cm³/min) is the air flow rate at the inlet on the core side; $C_{O_2,inlet}$ (%) is the fed O₂ concentration in air, $C_{O_2,outlet}$ (%) is the O₂ concentration at the outlet of the core side; and S (cm²) is the effective membrane surface area of the hollow fiber for the oxygen permeation. The flow rates in the experiment are measured at the standard temperature and pressure. For the determination of the effective membrane area S , the following formula was used

$$S = \frac{2\pi L(r_2 - r_1)}{\ln(r_2/r_1)} \quad (2)$$

with r_2 (cm) and r_1 (cm) denoting the outer and inner radius of the hollow fiber, respectively. L (cm) is the effective length. When 32 cm long hollow fibers in a 24 cm long oven were studied, only 16 cm were assumed as the effective fiber length L since from measuring the temperature profile of the oven it is known that only the inner 16 cm of the oven have a temperature > 500°C. In this study, the effective membrane surface area is calculated to be 3.50 cm².

The OEA production rate, R_{OEA} , is defined as

$$R_{OEA} = \frac{F_{Outlet}}{S} \Bigg|_{C_{O_2,outlet}} \quad \text{with } C_{O_2,outlet} > C_{O_2,inlet} \quad (3)$$

where F_{Outlet} (cm³/min) is the flow rate at the outlet of the core side, which can be measured by soap film meter.

Model development

A gradient in the partial molar Gibbs free energy of oxygen, forming the essential driving forces for the mass transfer of oxygen in the considered material BCFZ, can be generated, for example, by:

1. Decreasing the oxygen partial pressure at one side of the hollow fiber by consumption of O₂ in a chemical reaction
2. Decreasing the O₂ partial pressure at one side of the hollow fiber by application of nonreactive sweep gases
3. Application of a significant difference in the total air pressure on both sides of the hollow fiber.

For the mathematical quantification of the mass transfer from shell to core side through the hollow fiber (see Figure 1) a one-dimensional (1-D), isothermal plug flow tubular reactor (PFTR) model was used. The derived model allows also the

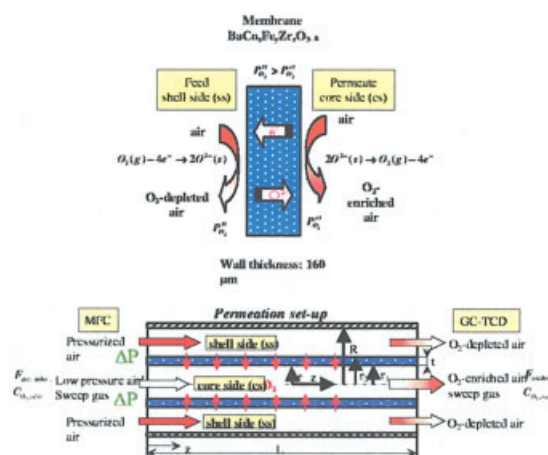


Figure 1. O₂-enrichment and the simulated configuration using perovskite fibers.

[Color figure can be viewed in the online issue, which is available at www.interscience.wiley.com.]

consideration and calculation for the usage of reactive sweep gases and a coupling, for example, with selective oxidation reactions, respectively. In this contribution air is used as a nonreactive sweep gas, that is, the reaction rate \bar{r} is zero.

Under the following assumptions simplified mass balances can be formulated:

1. steady-state conditions
2. isothermal
3. ideal gas behavior
4. negligible axial and radial dispersion

Component and total mass balances on the shell side (ss) $r_2 < r < R$

$$\frac{dn_i^{ss}}{dz} = -2 \cdot \pi \cdot r_2 \cdot J_i \Big|_{r=r_2} \quad \text{with } i = 1, N \quad (4)$$

$$\frac{dn_{tot}^{ss}}{dz} = -2 \cdot \pi \cdot r_2 \cdot \sum_i J_i \Big|_{r=r_2} \quad (5)$$

Oxygen flux through perovskite membranes $r_1 < r < r_2$.

The transport of oxygen ions in MIEC oxides is documented in manifold empirical, as well as physically founded approaches.³⁰ One approach based on thermodynamical mechanisms is the theory of Wagner^{31, 32} assuming the gradient of the chemical potential of oxygen as the driving force for mass transfer. Thus, the Wagner approach was used to describe the transfer of oxygen ions through the BCFZ perovskite hollow fiber under study

$$J_{O_2} = \frac{D_{eff}}{4 \cdot n \cdot t} \cdot [(P_{O_2}^{ss})^n - (P_{O_2}^{cs})^n] \quad (6)$$

$$J_{O_2} = \frac{r_1}{r} \cdot J_{O_2} \Big|_{r=r_1} \quad (7)$$

J_i of all other components is zero *Component and total mass balances on the core side (cs) $0 < r < r_1$:*

$$\frac{dn_i^{cs}}{dz} = \pi \cdot r_1^2 \cdot \rho_{Bulk} \cdot \sum_j v_{ij} \cdot \bar{r}_j + 2\pi \cdot r_1 \cdot J_i|_{r=r_1} \quad (8)$$

with $i = 1, N; j = 1, M$

The equations are coupled by the following boundary conditions

$$r = r_1 \quad J_{O_2} = J_{O_2}|_{r=r_1} \quad J_i = 0 \text{ for } i \neq O_2$$

$$p_{O_2}^{cs} = \frac{\dot{n}_{O_2}^{cs}}{\sum_i \dot{n}_i^{cs}} \cdot p_{tot}^{cs} = \frac{\dot{n}_{O_2}^{cs}}{\dot{n}_{tot}^{cs}} \cdot p_{tot}^{cs} \quad (9)$$

$$r = r_2 \quad J_{O_2} = \frac{r_1}{r_2} \cdot J_{O_2}|_{r=r_1} \quad J_i \neq J_{O_2} = 0$$

$$p_{O_2}^{ss} = \frac{\dot{n}_{O_2}^{ss}}{\sum_i \dot{n}_i^{ss}} \cdot p_{tot}^{ss} = \frac{\dot{n}_{O_2}^{ss}}{\dot{n}_{tot}^{ss}} \cdot p_{tot}^{ss} \quad (10)$$

The \dot{n}_i and/or the J_i are specified for internal concentration profiles and finally the outlet concentration, calculated by numerical integration of the system of ordinary difference equations given by Eqs. 4–10 using standard techniques. This integration can be performed conveniently using MATLAB[®].³³

Results and Discussion

Estimation of mass-transfer parameters

The estimation and validation of mass-transfer parameters for the characterization, and the mathematical description of the hollow fiber properties are based on the performed experiments and the achieved data, respectively. The transport of oxygen ions is described by the theory of Wagner^{31,32} assuming the gradient in the partial molar Gibbs free energy of oxygen is the driving force for mass transfer. When the oxygen ionic conductivity is much lower than the electronic one, the oxygen permeation flux through the MIEC membrane can be expressed well by Eq. 6 with an Arrhenius approach describing the temperature dependence of D_{eff} according to

$$D_{eff} = D_{\infty} \cdot e^{-(E_a/R \cdot T)} \quad (11)$$

Figure 2 shows the temperature influence, and the dependency of the O_2 partial pressure on the oxygen permeation flux through the hollow fiber membrane using He as sweep gas. The comparison between the experimental data and the calculations using Eqs. 6 and 11, and the experimentally derived mass-transfer parameters reveal a sufficient agreement^{11,14} and form the basis for further simulation studies. The parameters of the BCFZ hollow fiber membrane for OEA production and the operating condition, listed in Table 1, were employed in the simulation and experiments.

O_2 -enriched air production

Figure 3 shows experimental and modeling results under variable air pressure differences. Both the experimental and modeling results show the same trend, that is, the oxygen permeation flux increases with enhancing the air pressure dif-

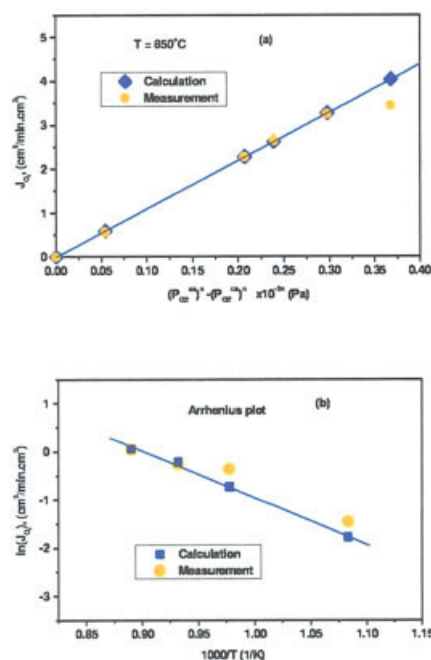


Figure 2. Experimental and simulated data using He as the sweep gas.

Air flow rate on the shell side: 150 cm³/min, He flow rate on the core side: 30 cm³/min. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at www.interscience.wiley.com.]

ference, thus promoting an increased driving force for oxygen permeation. The developed simple reduced 1-D-model, and the derived mass-transfer parameters for the hollow fiber agree very well with the experimental data set for the investigated parameter range of the given pressure difference. The production rate of OEA increases from 3.3 cm³/min·cm² to 5.0 cm³/min·cm² with the increase of O_2 concentration on the permeate side from 30% to 55% as the air pressure difference increases from 0.5×10^5 Pa to 3.0×10^5 Pa with a constant sweep air flow rate of 10 cm³/min. The perovskite hollow fiber membrane can give an O_2 concentration of 38% with an O_2 -enriched air production rate of 3.7 cm³/min·cm² applying only a pressure difference of 1.0×10^5 Pa. However, a commercial polymeric membrane with 25 μm thickness made from silicone rubbers only shows an oxygen permeation flux of ~0.11 cm³/min·cm² with an O_2 concentration of 35% under a pressure difference of 9.0×10^5 Pa.^{34,35}

In Figure 4 the axial O_2 concentration profiles for the OEA

Table 1. Parameters Used in the Simulation and Experiments

Membrane area (cm ²)	$S = 3.5$
Outer radius (cm)	$r_2 = 0.042$
Inner radius (cm)	$r_1 = 0.026$
Thickness (cm)	$t = 0.016$
Effective membrane length (cm)	$L = 16$
Operation temperature (°C)	$T = 700\text{--}950$
Air flow rate on the shell side (cm ³ /min)	100–150
Air flow rate on the core side (cm ³ /min)	10–150
Air pressure difference (Pa)	$\Delta P = 0.5 - 10 \times 10^5$
Air pressure on the core side (Pa)	$P_{tot}^{cs} = 1.036 \times 10^5$
Activation energy in eq. (13) (kJ/mol)	$E_A = 113.9$

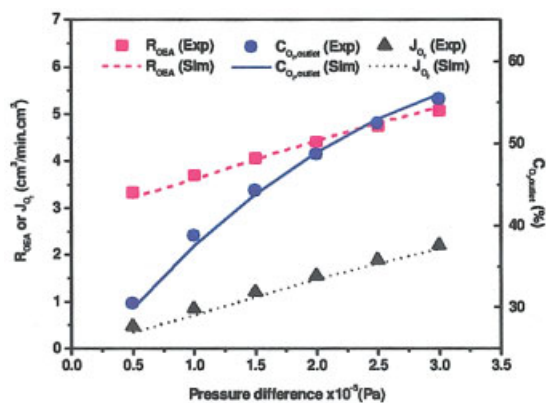


Figure 3. Dependence of pressure differences on the O₂-enrichment using a BCFZ fiber.

Air flow rate: Feed side = 100 cm³/min; permeate side = 10 cm³/min, T = 950°C. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at www.interscience.wiley.com.]

on the core side are illustrated as a function of the hollow fiber length for three selected pressure differences. The tubular permeation set-up constitutes of an open system of multiple molar fluxes (shell and core side) coupled over the oxygen permeation flux through the membrane. Thus, the oxygen permeation flux J_{O_2} , depends on the O₂ concentration and/or O₂ partial pressures on the core and shell sides, and this on each infinitesimal axial position. The estimated outlet concentrations as integral values correspond with the experimental data given in Figure 3.

As shown in Figure 4, an increasing pressure on the shell side (pressurized air) results in a higher driving force for the mass transfer, and in an increasing slope of the axial O₂ concentration profile. After half length of the hollow fiber, the change or the increase of the O₂ concentration is negligible. Thus, for the given pressure differences, the membrane could be shortened to achieve the same outlet concentrations. On the other hand, the length of 16 cm is also suitable to work at higher-pressure differences to increase the O₂ concentration on the permeate side (core side). The latter aspect is investigated

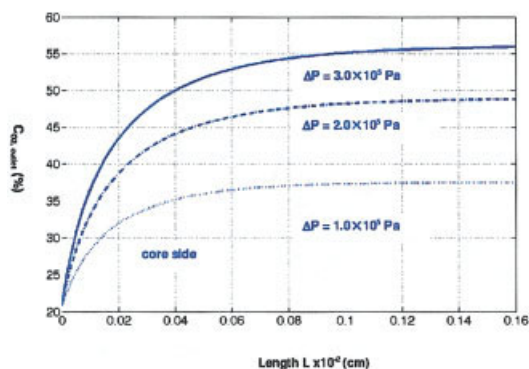


Figure 4. Axial profiles of the calculated O₂ concentration vs. hollow fiber length for three selected pressure differences at 950°C.

Air flow rate: Feed side = 100 cm³/min, permeate side = 10 cm³/min. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at www.interscience.wiley.com.]

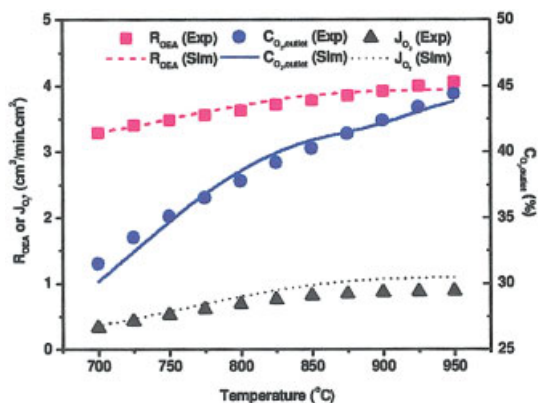


Figure 5. Temperature dependence on the oxygen enrichment using a BCFZ fiber.

Air flow rate: Feed side = 100 cm³/min; Permeate side = 10 cm³/min, pressure difference = 1.5×10^5 Pa. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at www.interscience.wiley.com.]

in more detail in chapter “Evaluation of O₂-enrichment performance in a broader range of operation parameters”.

Figure 5 shows the experimental and simulated oxygen permeation rate, OEA production rate and O₂ concentration vs. temperature under a fixed pressure difference of 1.5×10^5 Pa. The oxygen permeation rate increases with increasing temperature, which leads to the increase of the production rate of OEA and O₂ concentration on the permeate side. The simulations predict the same trend as the experiments, although the discrepancy between the simulated and experimental results is slightly higher at higher temperatures. This discrepancy, also seen in Figure 2, may be attributed to the assumption that the membrane thickness was assumed as 0.016 cm and was uniform through all the length of fiber. However, we cannot ensure that the membrane thickness is precisely 0.016 cm along the 30 cm fiber. Therefore, the slight difference in the membrane thickness along the fiber results in the inconsistency between modeling and experiment. Nevertheless, the simulated results are in good accordance with the experimental results.

Figure 6 shows the dependence of the air flow rate on the permeate side on the O₂-enrichment performance under a fixed air pressure difference of 1.5×10^5 Pa at 875°C. The oxygen permeation rate and the OEA production rate increase with increasing air flow rate on the permeate side. The reason is that the O₂ concentration was diluted significantly when the air flow rate on permeate side was increased. From Figure 6, it was also found that various O₂ concentrations required for the different industry processes can be obtained by adjusting the air flow rate on the permeate side.

Evaluation of O₂-enrichment performance in a broader range of operation parameters

A considerable advantage of modeling and simulation is the possibility of an effective and extensive calculation of broad parameter fields. The derived and validated 1-D model was used to simulate and assess the O₂-enrichment in an air separation module using BCFZ perovskite hollow fibers. In Figure 7 the oxygen permeation flux through the membrane J_{O_2} (a), and the corresponding O₂ concentration of OEA (b), are illus-

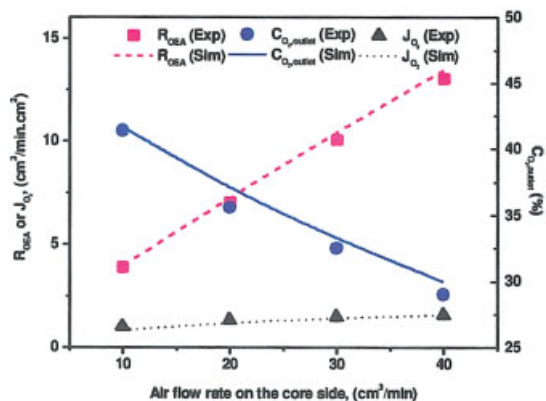


Figure 6. Dependence of air flow rate on the permeate side on the O₂-enrichment using a BCFZ fiber.

Air flow rate: Feed side = 100 cm³/min, pressure difference = 1.5 × 10⁵ Pa, T = 875°C. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at www.interscience.wiley.com.]

trated for a pressure difference of $\Delta P = 1.5 \times 10^5$ Pa vs. temperature and air flow rate on the permeate side. An enhancement of the process temperature increases the oxygen transport in the hollow fiber. An increase of the permeate flow

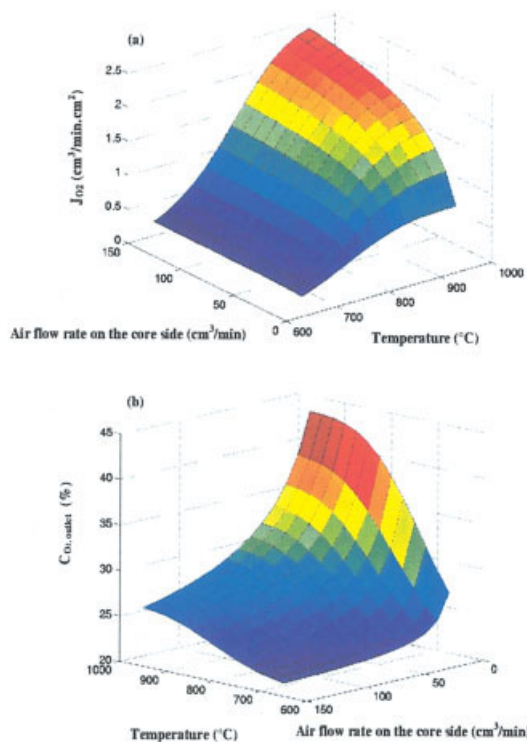


Figure 7. Influence of air flow rate on the permeate side and temperature on the OEA production: oxygen permeation flux through the membrane (a), and the resulting O₂ concentration in the permeate stream (b).

Air flow rate: Feed side = 100 cm³/min; permeate side = 10 - 150 cm³/min, T = 650-950°C, pressure difference = 1.5 × 10⁵ Pa. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at www.interscience.wiley.com.]

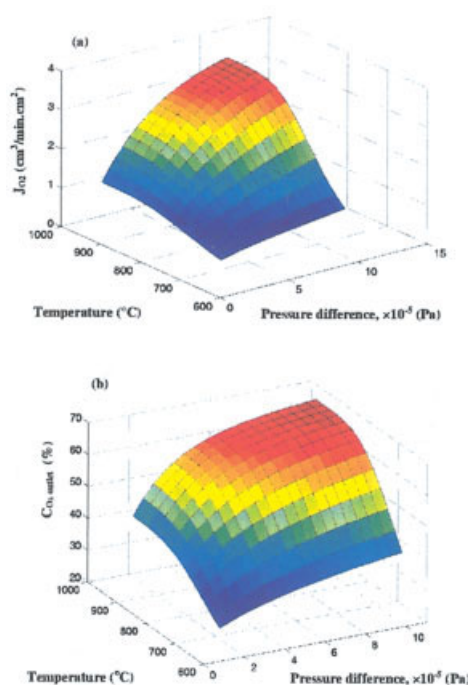


Figure 8. Influence of the pressure difference and temperature on the OEA production: oxygen permeation flux through the membrane (a) and the resulting O₂ concentration in the permeate stream (b).

Air flow rate: Feed side = 100 cm³/min; permeate side = 10 cm³/min, T = 650 - 950°C, pressure difference = 1.5 - 10 × 10⁵ Pa. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at www.interscience.wiley.com.]

rate (sweep gas) leads to an increase of the driving force and, thus, to enhanced mass transfer (Figure 7a), but also to a decrease of the O₂ concentration in the permeate due to dilution.

An interesting possibility to enhance the gradient in the partial molar Gibbs free energy of oxygen is the application of higher differences in the total pressures. The oxygen permeation flux through the membrane (a), and the corresponding O₂ concentration of OEA (b), as a function of temperature and pressure difference are shown in Figure 8 for a constant air flow rate on the permeate side of 10 cm³/min. An increase of the pressure difference leads to a pronounced enhancement of the oxygen flux and the oxygen concentration, respectively. The highest oxygen flux (a) of 3.3 cm³/min·cm² was observed for T = 950°C and $\Delta P = 10 \times 10^5$ Pa in the range covered (air flow rate: feed side = 100 cm³/min; permeate side = 10 cm³/min). Compared to the increase of fluxes based on increasing the sweep gas flow rate (Figure 7), the application of using higher total pressure gradients does not cause product dilution. The obtained O₂ concentrations of OEA of approximately 60% for relatively moderate pressure differences ($\Delta P = 4 \times 10^5$ Pa) and process temperatures (T = 850°C) are interesting. A further increase of J_{O₂} for favorably lower-temperatures (T = 850°C) can be achieved by using increased sweep gas flow rates (sweep gas: permeate side = 10 - 150 cm³/min) as shown in Figure 9a (J_{O₂} = 3.7 cm³/min·cm²). For this condition, a highly diluted product stream is obtained (C_{O₂,outlet} = 27%). A

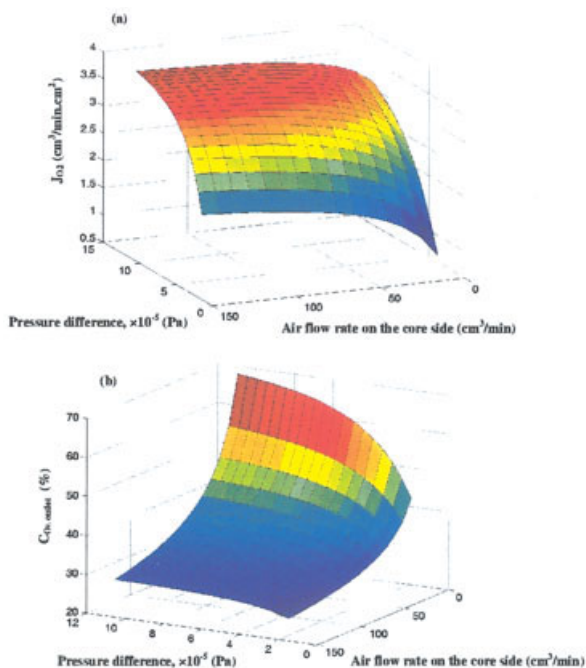


Figure 9. Influence of the pressure difference and air flow rate on the permeate side on the OEA production: oxygen permeation flux through the membrane (a) and the resulting O₂ concentration in the permeate stream (b).

Air flow rate: Feed side = 100 cm³/min; permeate side = 10–150 cm³/min, T = 950°C, pressure difference = 1.5–10 × 10⁵ Pa. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at www.interscience.wiley.com.]

maximal O₂ concentration of about 68% was reached at T = 950°C for a pressure difference of 10 × 10⁵ Pa at the lowest sweep gas flow rate (10 cm³/min). Already for a more moderate pressure difference of 6.0 × 10⁵ Pa (reduced costs for compression), a remarkable O₂-enrichment of about 60% can be obtained. Such operation condition characterized by small flow rates and without application of inert sweep gases can be of interest for compact small scale units like for medical applications (for example, artificial respiration). There is a second operation window related to higher oxygen permeation fluxes (as given, for example, for a permeate flow rate of 150 cm³/min and a pressure difference of 10 × 10⁵ Pa). The latter is more interesting if separable inert gas, for example steam, can be used as sweep gas. Thus, the dilution of the separated oxygen is not restricted.

Conclusions

Gastight BCFZ hollow fiber membranes have been prepared by phase inversion spinning followed by sintering. The prepared BCFZ hollow fiber membranes were employed for high temperature O₂-enrichment in air. The O₂ concentration reached in the experiments was approximately 55% corresponding with a production rate, OEA, of 5.2 cm³/min·cm² at 950°C and a flow rate of 10 cm³/min on the permeate side using a moderate total pressure difference of 3 × 10⁵ Pa was obtained. Higher O₂ concentrations and production rates required for different industrial processes can be achievable by

controlling the operational parameters, such as temperature, total pressure difference, gas flow rates. A mathematical model was developed to simulate the oxygen enrichment achievable using hollow fiber membranes. The theoretical results are in good agreement with experimental data. Based on the validated model of the air separation process, the mass-transfer properties of the membrane were calculated in a parameter range. The highest achievable amount of oxygen enrichment of about 68% was estimated for a temperature of 950°C, a pressure difference of 10 × 10⁵ Pa and a flow rate of 10 and 150 cm³/min on the permeate and retentat sides, respectively. The BCFZ perovskite hollow fiber membrane was steadily operated for more than 800 h for oxygen enrichment without any fracture. The long-time stability finding in our experiments indicates that the perovskite membrane of the type investigated has the potential to replace the current O₂-enrichment system for high temperature applications.¹⁵

Acknowledgment

The authors gratefully acknowledge the financial support of the German BMBF for project 03C0343A under the auspices of ConNeCat.

Notation

- $C_{O_2, outlet}$ = O₂ concentration at the outlet on the core side, %
 $C_{O_2, inlet}$ = fed O₂ concentration in air, %
 D_{eff} = effective diffusion coefficient, cm²/min·Paⁿ
 D_{∞} = preexponential factor, cm²/min·Paⁿ
 E_A = activation energy, kJ/mol
 $F_{air, inlet}$ = fed air flow rate on the shell side, cm³/min
 F_{outlet} = O₂-enriched air flow rate of the outlet on the shell side, cm³/min
 i = component index
 j = reaction index
 J_{O_2} = oxygen permeation flux, cm³/min·cm²
 J_i = flux of component i through hollow fiber, mol/s·cm²
 L = effective membrane length, cm
 M = number of reactions
 n_i^{ss} = molar flow rate of component i on the shell side, mol/s
 n_{tot}^{ss} = total molar flow rate of component i on the shell side, mol/s
 n_i^{cs} = molar flow rate of component i on the core side, mol/s
 n_{tot}^{cs} = total molar flow rate of component i on the core side, mol/s
 N = number of components
 $P_{O_2}^{cs}$ = O₂ partial pressure on the core side, Pa
 P_{tot}^{cs} = total pressure on the core side, Pa
 $P_{O_2}^{ss}$ = O₂ partial pressure on the shell side, Pa
 P_{tot}^{ss} = total pressure on the shell side, Pa
 r = radial coordinate, cm
 r_1 = inner radius of the hollow fiber membrane, cm
 r_2 = outer radius of the hollow fiber membrane, cm
 \bar{r} = reaction rate, mol/g·s
 R = radius of the ceramic tube as the shell, cm
 R_{OEA} = O₂-enriched air production rate, cm³/min·cm²
 S = effective membrane surface area, cm²
 t = the thickness of the hollow fiber, cm
 ν_{ij} = stoichiometric coefficient for component i in the reaction j
 ρ_{Bulk} = density of catalyst bed, g/cm³
 z = axial coordinate, cm

Literature Cited

- Bhasin DP, Liebeison MS, Chapman GJ. Oxygen increases FCC throughput. *Hydrocarbon Process*. 1983;62:85-88.
- Baker R. Membrane Technology in the Chemical Industry: Further directions. in: Nunes S P, Peinemann KV. *Membrane Technology in the Chemical Industry*. Wiley-VCH; 2001.
- Spillman R. Economics of gas separation membrane processes. in: Noble RD, Stern S A. *Membrane Science and Technology Series, 2*. Elsevier; 1996.

4. Tan XY, Liu YT, Li K. Mixed conducting ceramic hollow-fiber membranes for air separation. *AIChE J.* 2005;51:1991-2000.
5. Tan XY, Liu YT, Li K. Preparation of LSCF ceramic hollow-fiber membranes for oxygen production by a phase-inversion/sintering technique. *Ind Eng Chem Res.* 2005;44:61-66.
6. Tan XY, Liu SM, Li K. Preparation and characterization of inorganic hollow fiber membranes. *J Membr Sci.* 2001;88:87-95.
7. Liu SM, Tan XY, Li K, Hughes R. Preparation and characterisation of $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{2.975}$ hollow fiber membranes. *J Membr. Sci.* 2001;193:249-260.
8. Liu SM, Li K, Hughes R. Preparation of $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite for use as a membrane material in hollow fiber fabrication. *Mater Res Bull.* 2004;39:119-133.
9. Liu SM, Gavalas GR. Oxygen selective ceramic hollow fiber membranes. *J Membr Sci.* 2005;246:103-108.
10. Liu SM, Gavalas GR. Preparation of oxygen ion conducting ceramic hollow-fiber membranes. *Ind Eng Chem Res.* 2005;44:7633-7637.
11. Schiestel T, Kilgus M, Peter S, Caspary KJ, Wang H, Caro J. Hollow fiber perovskite membranes for oxygen separation. *J Membr Sci.* 2005;258:1-4.
12. Trunc M. Fabrication of zirconia- and ceria-based thin-wall tubes by thermoplastic extrusion. *J Eur Ceram Soc.* 2004;24:645-651.
13. Luyten J, Buekenhoudt A, Adriansens W, Cooymans J, Weyten H, Servaes F, Leysen R. Preparation of LaSrCoFeO_{3-x} membranes. *Solid State Ionics.* 2000;135:637-642.
14. Tablet C, Grubert G, Wang HH, Schiestel T, Schroeder M, Langanke B, Caro J. Oxygen permeation study of perovskite hollow fiber membranes. *Catal Today.* 2005;104:126-130.
15. Wang HH, Werth S, Schiestel T, Caro J. Perovskite hollow fiber membranes for the production of O_2 -enriched air. *Angew Chem Int Ed.* 2005;44:6906-6909.
16. Tsai CY, Dixon AG, Moser WR, Ma YH. Dense perovskite membrane reactors for the partial oxidation of methane to syngas. *AIChE J.* 1997;43:2741-2750.
17. Balachandran U, Dusek JT, Maiya PS, Ma B, Mievill RL, Kleefisch MS, Udovich CA. Ceramic membrane reactor for converting methane to syngas. *Catal Today.* 1997;36:265-272.
18. Bouwmeester HJM. Dense ceramic membranes for methane conversion. *Catal. Today.* 2003;82:141-150.
19. Gu XH, Jin WQ, Chen CL, Xu NP, Shi J, Ma YH. $\text{YSZ-SrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ membranes for the partial oxidation of methane to syngas. *AIChE J.* 2002;48:2051-2060.
20. Xu SJ, Thomson WJ. Perovskite-type oxide membrane for the oxidative coupling of methane. *AIChE J.* 1997;43:2731-2740.
21. Elshof JE, Bouwmeester HJM, Verweij H. Oxidative coupling of methane in a mixed-conducting perovskite membrane reactor. *Appl Catal General: A.* 1995;130:195-212.
22. Akin FT, Lin YS. Oxidative coupling of methane in dense ceramic membrane reactor with high yields. *AIChE J.* 2002;48:2298-2306.
23. Wang HH, Cong Y, Yang WS. High selectivity of oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene in an oxygen permeable membrane reactor. *Chem Commun.* 2002;14:1468-1469.
24. Rebeilleau-Dassonneville M, Rosini S, van Veen AC, Farrusseng D, Mirodatos C. Oxidative activation of ethane on catalytic modified dense ionic oxygen conducting membranes. *Catal Today.* 2005;104:131-137.
25. Akin FT, Lin YS. Selective oxidation of ethane to ethylene in a dense tubular membrane reactor. *J Membr Sci.* 2002;209:457-267.
26. Ren JY, Fan YQ, Egolfopoulos FN, Tsotsis TT. Membrane-based reactive separations for power generation applications: oxygen lancing. *Chem Eng Sci.* 2003;58:1043-1052.
27. Fan YQ, Ren JY, Onstot W, Pasale J, Tsotsis TT, Egolfopoulos FN. Reactor and technical feasibility aspects of a CO_2 decomposition-based power generation cycle, utilizing a high-temperature membrane reactor. *Ind Eng Chem Res.* 2003;42:2618-2626.
28. Teraoka Y, Zhang HM, Furukawa S, Yamazoe N. Oxygen permeation through perovskite-type oxides. *Chem Lett.* 1985;11:1743-1746.
29. Wang HH, Wang R, Liang DT, Yang WS. Experimental and modeling studies on $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) tubular membranes for air separation. *J Membr Sci.* 2004;243:405-415.
30. Gellings PJ, Bouwmeester HJM. *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry.* CRC Press; 1997.
31. Wagner C, Schottky W. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorganges. *Z Phys Chem.* 1930;B11:25-41.
32. Wagner C. Equations for transport in solid oxides and sulfides of transition metals. *Prog Solid State Chem.* 1975;10(1):3-16.
33. Redfern D, Campbell C. *The Matlab 5 Handbook.* Springer; 1997
34. Matson SL, Ward WJ, Kimura SG, Browall WR. Membrane oxygen enrichment. 2. Economic assessment. *J Membr Sci.* 1986;29:79-96.
35. Budd PM, McKeown NB, Fritsch D. Free volume and intrinsic microporosity in polymers. *J Mater Chem.* 2005;15:1977-1986.

Manuscript received Feb. 3, 2006, and revision received May 31, 2006.



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Research and Design

IChemE

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cherd

Analysis of single and multi-stage membrane reactors for the oxidation of short-chain alkanes—Simulation study and pilot scale experiments

C. Hamel^{a,b}, Á. Tóta^b, F. Klose^b, E. Tsotsas^b, A. Seidel-Morgenstern^{a,b,*}

^a Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme, D-39106 Magdeburg, Germany

^b Otto-von-Guericke-Universität, Institut für Verfahrenstechnik, D-39106 Magdeburg, Germany

ABSTRACT

This contribution intends to provide insight into various aspects of multi-stage dosing concepts based on an experimental and model based analysis. For this aim the oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane to ethylene on a $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst was considered as a model reaction. Additionally, first results of the industrially more important ODH of propane will be given as an outlook. For the experimental study, a pilot scale set-up has been constructed realising a single-stage packed-bed membrane reactor as well as a three-stage membrane reactor cascade. The inner/outer diameter of the asymmetric alumina membranes used was 21/35 mm. A comparison with a conventional fixed-bed reactor as a reference concept was feasible using totally vitrified membranes operating in the same equipment in a co-feed mode. Reduced simple 1D and more detailed 2D models have been developed to identify optimal operation parameters and to describe the concentration and temperature profiles, respectively. Based on a preliminary theoretical analysis, a large set of experimental studies was carried out in a temperature range between 520/630 °C (ethane) and 350/500 °C (propane). The molar $\text{O}_2/\text{C}_n\text{H}_m$ ratio was varied between 0.5 and 8. In the three-stage membrane reactor cascade different dosing profiles could be realised, e.g. increasing, uniform and decreasing profiles. Due to the separated and distributed feeding of the reactants, the resulting concentration and residence time profiles and the corresponding product spectra are different in membrane reactors compared to fixed-bed reactors. The analysis performed reveals for the investigated operation range a higher ethylene/propylene selectivity and a simultaneously higher conversion in membrane reactors. In case of low oxygen concentrations the selectivity of the desired product ethylene can be increased significantly compared to the conventional fixed-bed reactor. The developed detailed 2D models allowed a good mathematical description of the exothermal reactions taking place in the membrane reactor exploiting a distributed oxygen dosing over the porous wall.

© 2008 Published by Elsevier B.V. on behalf of The Institution of Chemical Engineers.

Keywords: Membrane reactors; Multi-stage dosing; Pilot plant; Selectivity enhancement; Modelling

1. Introduction

In the field of chemical reaction engineering intensive research is devoted to develop new processes in order to improve selectivity and yields of intermediate products formed in many industrially relevant reactions (e.g. partial

oxidations; (Hodnett, 2000; Sheldon and van Santen, 1995). There are interesting activities attempting to use membrane reactors. Theoretical and laboratory scale studies focusing on the application of various configurations of membrane reactors in order to improve selectivity–conversion relations in complex reaction systems are available. In particular, several

Abbreviations: FBR, fixed-bed reactor; MR1, single-stage membrane reactor using ceramic membranes; MR3, three-stage membrane reactor cascade; BC, boundary condition; WHSV, weight hourly space velocity ($\text{kg}/(\text{s m}^3)$); TS/SS, tube to shell side ratio; PBMR, packed bed membrane reactor; $S_{\text{diff}}^{\text{C}_2\text{H}_4}$, differential selectivity of ethylene.

* Corresponding author at: Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany. Tel.: +49 391 67 18643; fax: +49 391 67 12028.

E-mail address: anseidel@vst.uni-magdeburg.de (A. Seidel-Morgenstern).

Received 15 October 2007; Accepted 4 March 2008

0263-8762/\$ – see front matter © 2008 Published by Elsevier B.V. on behalf of The Institution of Chemical Engineers.

doi:10.1016/j.cherd.2008.03.025

Nomenclature

A	cross section area (m ²)
c	concentration (vol.%)
c_{pf}	specific heat capacity (J/(kg K))
d	diameter (m)
D	mass diffusion, dispersion coefficient (m ² /s)
F	volumetric flow rate (m ³ /s)
ΔH_R	reaction enthalpy (J/mol)
J	molar flux (mol/m ² /s)
k	stage number in the cascade
L	total number of stages
M	number of reactions
\dot{n}	molar flux (mol/s)
N	number of components
p	pressure (Pa)
P	perimeter (m)
r	reaction rate (mol/(kg s)); radial coordinate
R	reactor radius; universal gas constant, 8.3145 J/(mol K)
t	time (s)
T	temperature (K)
u	superficial velocity (m/s)
x	molar fraction (%)
z	axial coordinate
Z	total length of the cascade (m)

Greek letters

α	heat transfer coefficient (W/(m ² K))
ϵ	bed porosity
$\bar{\epsilon}$	porosity of catalyst bed at infinite distance from the wall
λ	heat dispersion coefficient (W/(m K))
ν	stoichiometric coefficients
ξ	dimensionless length
ρ_f	density (kg/m ³)
ρ_{bulk}	envelop density of the catalyst particle (kg/m ³)
τ	residence time (s)

Subscripts and superscripts

diff	feed in a stage over the wall
i	component index
in	inlet
j	reaction index
mix	feed between the stages
p	particle
r	radial direction
s	solid phase
SS	shell side
TS	tube side
w	wall
z	axial direction

industrially relevant partial oxidation reactions were investigated. Relevant studies were performed, e.g. for the oxidative coupling of methane (Diakov et al., 2001; Tonkovich et al., 1996a), for the partial oxidation of ethane (Al-Juaied et al., 2001; Coronas et al., 1995), propane (Liebner et al., 2003; Ramos et al., 2000a; Schäfer et al., 2003; Ziaka et al., 1993) and for the ODH of butane (Alonso et al., 2001; Mallada et al., 2000b; Tellez et al., 1997). In most of these works a single tubular membrane in a laboratory scale was used to distribute one reactant in the

inner volume filled with catalyst particles. In this contribution the partial oxidations of ethane to ethylene and propane to propylene as model reactions performed in a pilot scale membrane reactor were investigated in detail. For such reactions improved integral reactor performance can be achieved further by optimised stage-wise dosing of one or several reactants (Hamel et al., 2003; Thomas, 2003). Therefore adjusted dosing profiles can be realised, e.g. by feeding reactants separately through permeable reactor walls, e.g. through tubular membranes.

2. Theory

2.1. Principle

Fig. 1 illustrates schematically the principle of the well established fixed-bed reactor (FBR) in comparison to the packed-bed membrane reactor (PBMR) and a three-stage membrane reactor cascade (MR3) applied for controlled multi-stage wise dosing of reactants through the reactor wall, respectively. The three-stage membrane reactor allows to realise different dosing profiles: increasing (e.g. 10–30–60), uniform (e.g. 33–33–33) and decreasing (e.g. 60–30–10) profiles, influencing the local concentrations and residence times of the reactants. The reactants are fed in the PBMR spatially separated on the inner (tube side, TS) and outer side (shell side, SS) of the membrane. The membrane itself is considered in this contribution to be catalytically inert. The catalyst particles are placed in the tube side of the membrane. The applied dead end reactor configuration allows a feeding of reactants through the membrane in a controlled manner, with predefined flow rates.

All reactants dosed have to permeate through the membrane. The membrane reactor shown in Fig. 1 differs from the conventional FBR with respect to residence time behaviour, local concentration, and temperature profiles.

Fig. 2a illustrates typical total flow rates for FBR and PBMR for identical overall feed flow and outlet flow rates without chemical reaction, respectively. The total flow rate in the FBR remains constant along the reactor length. All reactants are fed in a co-feed mode at the reactor entrance and have, therefore, the same average residence time in the reactor. For comparison, PBMR profiles are shown for two different ratios of tube side to shell side (TS/SS) flow rate ($F_{TS}/F_{SS} = 1:8$ and $1:1$). For an uniformly distributed flux through the membrane there is a linear increase in the total flow rate along the reactor length. The slope decreases as the F_{TS}/F_{SS} flow ratio increases. Reactants fed via the shell side have a different residence time distribution. Due to the fact that reactants entering the reaction zone next to the inlet pass a longer reactor distance than molecules entering close to the outlet, the average residence time of the reactants dosed in a PBMR through the membrane is higher compared to a FBR (Tonkovich et al., 1996b). Additionally to a one-stage membrane reactor a multi-stage cascade allows a feeding of different amounts in each stage. Just like the residence time behaviour, the local concentrations of the reactants influence the reactor performance significantly. Thus, the local concentration has an influence on local reaction rates as well as on conversion and selectivity. Demonstrating the differences between the reactor concepts, Fig. 2b reveals the internal oxygen concentration profiles. Hereby the total amount of oxygen dosed over the membrane in the PBMR is the same as for the FBR. Without a chemical reaction, in the FBR the molar fraction of oxygen is constant along the reac-

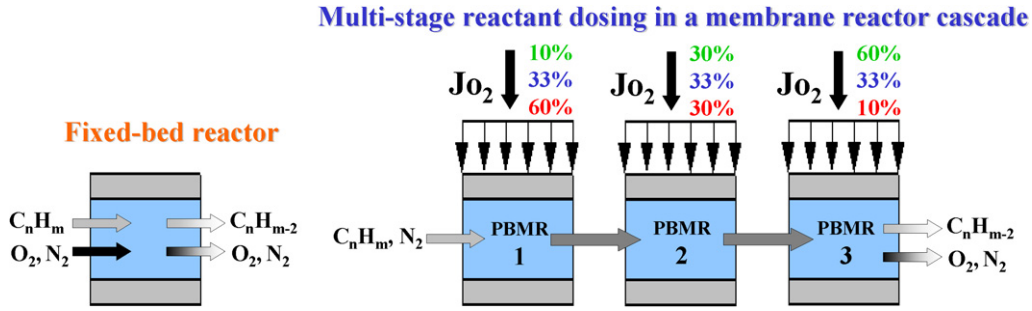


Fig. 1 – Schematic illustration of reactant feeding in a fixed-bed reactor (FBR) and in a three-stage membrane reactor cascade (MR3).

tor length. Considering the ODH of short-chain hydrocarbons a high oxygen level is undesirable, because it favours the consecutive reactions (Hamel et al., 2003; Klose et al., 2003; Tota et al., 2004). Via distributed feeding, the local oxygen concentration can be reduced in a membrane reactor as shown in Fig. 2b. At low F_{TS}/F_{SS} ratios (i.e. for high trans membrane fluxes) the concentration of oxygen increases rapidly at the entrance. The local, and hence also the averaged oxygen concentration is always lower than in the FBR. It is worthwhile to note that under these flow conditions the local residence time of the hydrocarbons is relatively high near the PBMR inlet. This behaviour can, together with the rapidly increasing oxygen concentration, significantly influence the temperature behaviour of the reactor.

2.2. Modelling of membrane reactors

For the simulation of the experimentally investigated membrane and fixed-bed reactors a detailed two-dimensional (2D) reactor model was developed and implemented in the simulation tool COMSOL®. Under the following assumptions mass and heat balances were formulated and solved: steady state, ideal gas behaviour, no heat and mass transfer limitations between bulk phase and catalyst particle as well as inside the catalyst pellets.

Component mass balance:

$$0 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[D_{i,r}^e(r) r \frac{\partial c_i}{\partial r} \right] + D_{i,z}^e(r) \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} - \frac{\partial(\varepsilon u_z c_i)}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon r u_r c_i)}{\partial r} + (1 - \varepsilon) \rho_{\text{bulk}} \sum_j v_{ij} \cdot r_j \quad (1)$$

BC:

$$c_i(z=0) = c_i^{\text{in}}; \quad \frac{\partial c_i}{\partial z}(z=Z) = 0; \quad \frac{\partial c_i}{\partial r}(r=0) = 0;$$

$$J_i = -D_r \cdot \frac{\partial c_i}{\partial r} \quad (r=R)$$

where D_r and D_z are the radial/axial mass dispersion coefficients (Tsotsas, 1997), c_i is the concentration of component i , u_r and u_z are the radial/axial components of the velocity vector, ε is the porosity of the catalyst bed, v_{ij} is the stoichiometric coefficient of component i for reaction j and r_j is the reaction rate for reaction j .

Heat balance:

$$0 = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\lambda_r^e(r) r \frac{\partial T}{\partial r} \right] + \lambda_z^e(r) \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - c_{pf} \frac{\partial(\varepsilon \rho_f u_z T)}{\partial z} - c_{pf} \frac{1}{r} \left[\frac{\partial(\varepsilon r \rho_f u_r T)}{\partial r} \right] + (1 - \varepsilon) \rho_{\text{bulk}} \sum_j (-\Delta H_{R_j}) r_j \quad (2)$$

BC:

$$T(z=0) = T^{\text{in}}; \quad \frac{\partial T}{\partial z}(z=Z) = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial r}(r=0) = 0;$$

$$\alpha_w\text{-Model: } -\lambda_r \cdot \frac{\partial T}{\partial r}(r=R) = \alpha_w(T(R) - T_w)$$

and $\lambda_r(r)$ -Model: $T = T_w$

where λ_r and λ_z are the radial/axial heat dispersion coefficient (Tsotsas, 2006), ρ_{pf} is the fluid density, c_p is the specific heat capacity, ΔH_{R_j} is the reaction enthalpy of reaction j and T is the temperature. Important model parameters for a PBMR are the effective radial and axial heat dispersion coef-

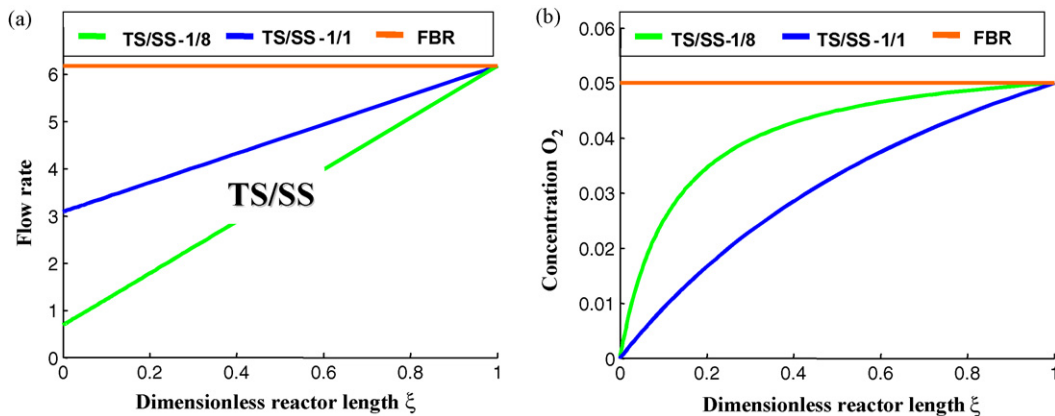


Fig. 2 – (a) Total flow rates and (b) molar fraction of oxygen vs. dimensionless reactor length in a fixed-bed and a membrane reactor for an identical outlet flow rate.

ficients, which were calculated according to two different approaches described in (Tsotsas, 2002). The first approach called α_w -Model presumes heat dispersion with different but radially constant coefficients in both directions. The second one called the $\lambda(r)$ -Model, was firstly suggested by Kwong and Smith (1957), re-addressed by Cheng and Vortmeyer (1988) and refined in an extensive comparison with experimental data by Winterberg and Tsotsas (2000a) and Winterberg et al. (2000). The authors stress that especially in reactive flow problems at low Reynolds numbers the assumption of an inhibiting laminar sublayer at the wall is not appropriate. Therefore, the use of a wall heat transfer coefficient, α_w , can only be artificial. The correlations applied for the calculation of the radial/axial heat dispersion coefficient are given in Tota et al. (2007) and Winterberg and Tsotsas (2000b).

Momentum balance:

To calculate the flow field under reactive conditions the extended Navier–Stokes equation and the mass continuity equation were solved. In contrast to BC of the FBR holds for the BC of the membrane reactor at the membrane wall ($r=R$):

$$u_z(r=R) = 0; \quad u_r(r=R) = J_i \cdot \frac{RT}{p^0}$$

where u_z and u_r are the radial/axial component of the velocity, p^0 is the pressure under standard conditions and J_i is the molar flux of component i through the membrane. The friction force arising due to the flow through the packed-bed was calculated according to Ergun (1952) by defining the friction coefficient. For low tube-to-particle diameter ratios a significant part of the flow shifts from the core of the bed towards the reactor wall. This so-called flow maldistribution is caused by the non-uniform porosity profile of the packed bed. The effect on the local velocity is pronounced especially at low particle Reynolds numbers (Winterberg and Tsotsas, 2000c). To describe the experimentally found damped oscillatory behaviour of the radial porosity profiles, the correlation given by Hunt and Tien (1990) was preferred.

Reduced simple 1D model:

$$\frac{d\dot{n}_i^k}{d\xi^k} = A \cdot Z \cdot \rho_{\text{bulk}}(1 - \bar{\varepsilon}) \cdot \sum_{j=1}^M v_{i,j} \cdot r_j^k + P \cdot Z \cdot J_i^k, \quad i = 1, \dots, N; \quad j = 1, \dots, M; \quad k = 1, \dots, L \quad (3)$$

In the equation above $\xi^k = z^k/Z$ is the dimensionless length coordinate, r_j^k is the rate of reaction j and J_i^k is the diffusive flux of component i over the wall of stage k , n_i is the mole number of component i , A is the cross section area and P is the perimeter of the reactor. The catalyst density is denoted by ρ_{bulk} and $\bar{\varepsilon}$ is the averaged porosity of the catalyst bed. To model the configuration shown in Fig. 1 the following boundary conditions are used together with Eq. (3):

BC:

$$\dot{n}_i^1(\xi^1 = 0) = \dot{n}_i^{\text{in}} \quad (4)$$

and

$$\dot{n}_i^k(\xi^k = 0) = \dot{n}_i^{k-1}(\xi^{k-1} = 1) + \dot{n}_i^{\text{mix}}, \quad k = 2, \dots, L \quad (5)$$

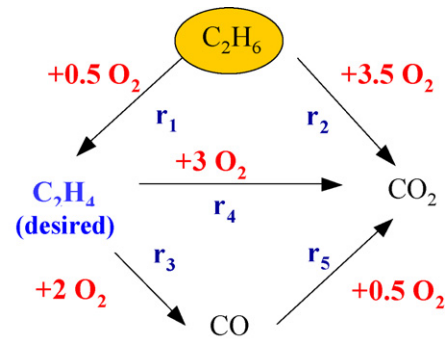


Fig. 3 – Reaction network for the ODH of ethane (Klose et al., 2004).

The total amounts of component i introduced at all inlets (mix, $L \geq 2$) and over all walls (diff) are:

$$\dot{n}_{i,\text{tot}}^{\text{mix}} = \sum_{k=2}^L \dot{n}_i^{k,\text{mix}} \quad (6)$$

and

$$\dot{n}_{i,\text{tot}}^{\text{diff}} = \sum_{k=1}^L \dot{n}_i^{k,\text{diff}} = P \cdot Z \cdot \sum_{k=1}^L J_i^k \quad (7)$$

Comparing with predictions of the reduced approach the two-dimensional model was found necessary for a detailed analysis of the pronounced concentration, temperature and velocity fields as shown later.

2.3. Reaction network

The oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene on a $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst was chosen as a model reaction for theoretical studies. A detailed analysis of the network and the five main reactions taking place was recently given by Klose et al. (2004).

According to the scheme given in Fig. 3 ethane is converted in a parallel reaction to CO_2 and to the desired product ethylene. This parallel reaction limits the maximal achievable ethylene selectivity in the reaction to approximately 85%. Additionally the consecutive reaction to CO and the total oxidation can further decrease the olefin selectivity. The authors suggested a kinetic model based on a Mars–van–Krevelen type redox mechanism for the ethylene production and Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LHHW) kinetics for the deep oxidation reactions (Klose et al., 2004). The derived model for the ODH of ethane was found to describe a large set of experimental laboratory scale data with good accuracy.

2.4. Simulation study for ODH of ethane using the 1D model

In this section the performance of a conventional fixed-bed reactor and a single-stage membrane reactor are investigated in a simulation study and compared using the oxidative dehydrogenation of ethane for illustration of the reactor behaviour in a broad range of operation conditions. The reaction rates given by Klose et al. (2004) were applied.

As can be seen from Fig. 4a the single-stage PBMR shows a higher ethylene selectivity than the FBR in the oxygen controlled region for a high contact time corresponding with a

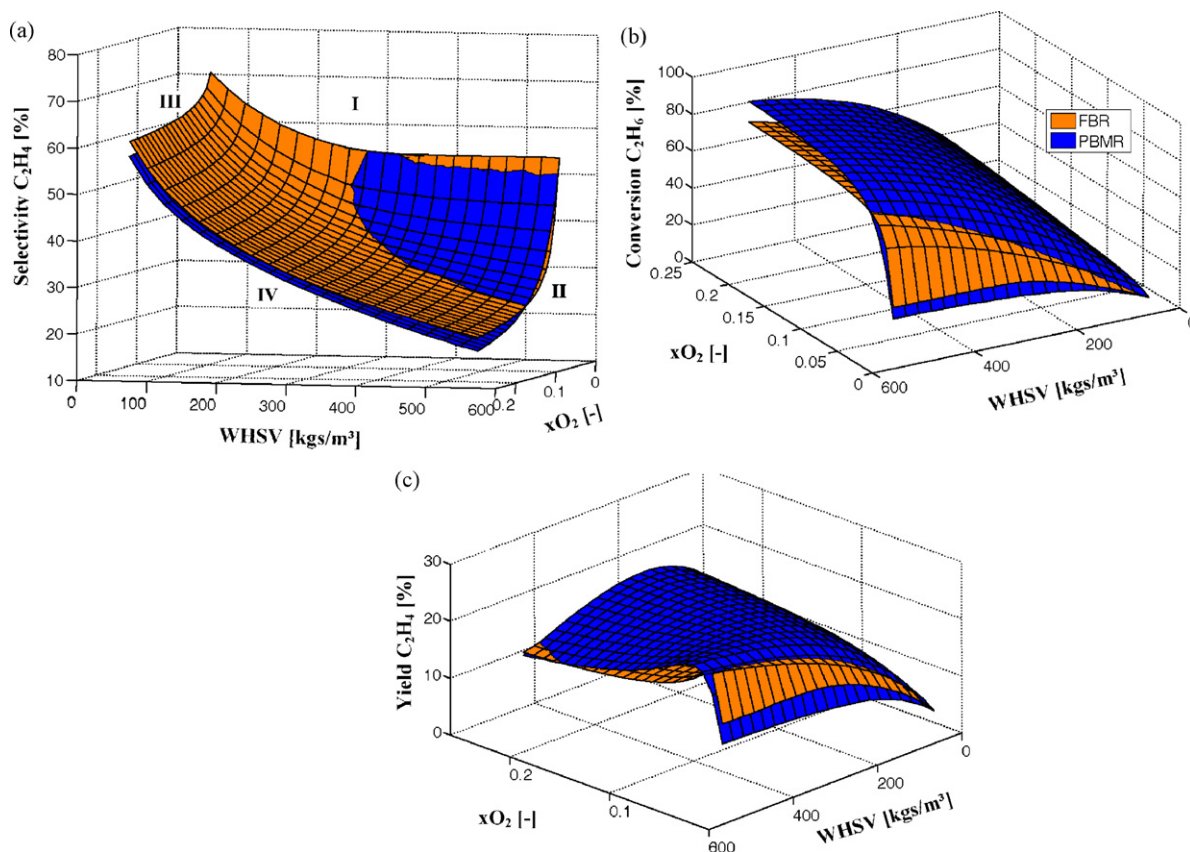


Fig. 4 – Comparison between fixed-bed and one-stage membrane reactor: (a) ethylene selectivity, (b) ethane conversion and (c) ethylene yield: $x_{C_2H_6}^{in} = 1.5\%$, $x_{O_2} = 0.5\text{--}21\%$, $WHSV = 50\text{--}550 \text{ kg s/m}^3$, $T = 600^\circ\text{C}$ and $TS/SS = 1/8$.

high conversion. Increasing the oxygen level leads to a selectivity decrease. Because of unavoidable uncertainties of the kinetic model (Klose et al., 2004) the simulation results below an oxygen level of 0.7 vol.% should be evaluated with care. In the conversion plot given in Fig. 4b the benefits of the PBMR can be recognised. Conversion differences of up to 15% can be obtained in a broad range of oxygen concentration and residence time. Below 1.5 vol.% oxygen concentration, the FBR shows slightly higher conversions, which can be explained with the higher local oxygen concentration of the FBR. This region is extended towards higher oxygen concentrations with increasing residence time. Differences in the mean residence time of the reactants between FBR and PBMR are still present, but not so significant, as below 250 kg/s/m^3 . With increasing contact time the oxygen level is the only conversion determining factor. The resulting ethylene yields (Fig. 4c) reveal that there are two preferable regions for the application of a PBMR. The first one is in the residence time controlled region (in this case below approximately 250 kg/s/m^3). In this region the oxygen concentration can be relatively high. The higher ethylene yields achievable here result from the high reactant conversion. The second region, where simulation postulates the highest PBMR yields, is at longer contact times for oxygen concentrations below 1.5 vol.%.

Finally, a comparison between the dosing concepts will be given by means of a selectivity–conversion plot. To get an insight in the selectivity behaviour of the PBMR for the whole parameter range studied, one can extract all the simulation results for ethylene selectivity and ethane conversion and plot the corresponding values together in one diagram (Fig. 5). The resulting envelope describes the attainable region for the reactor at 600°C , for the flow rates and reactant concentrations

considered. In this special case the borders of the envelope are the edges indicated in Fig. 4a as lines I–IV. The results given in Fig. 5 show that for low residence times (line III) and high oxygen inlet concentrations (line IV) the PBMR outperforms the FBR.

However, in this region the yields are quiet low in both reactors. Further, the curves of the PBMR are located inside the operation window of the FBR, thus, one can easily find operating parameters where the FBR is superior compared to the PBMR. For ethane per pass conversion below $\sim 65\%$ the FBR allows higher ethylene selectivity, and therefore higher yields. If higher per pass conversions are needed, the reaction should be carried out in a PBMR, because the ethylene selec-

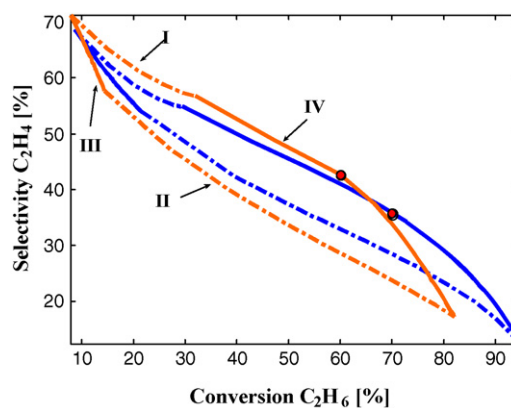


Fig. 5 – Ethylene selectivity vs. ethane conversion in a fixed-bed and one-stage membrane reactor: $x_{C_2H_6}^{in} = 1.5\%$, $x_{O_2} = 0.5\text{--}21\%$, $WHSV = 50\text{--}550 \text{ kg s/m}^3$, $T = 600^\circ\text{C}$ and $TS/SS = 1/8$.

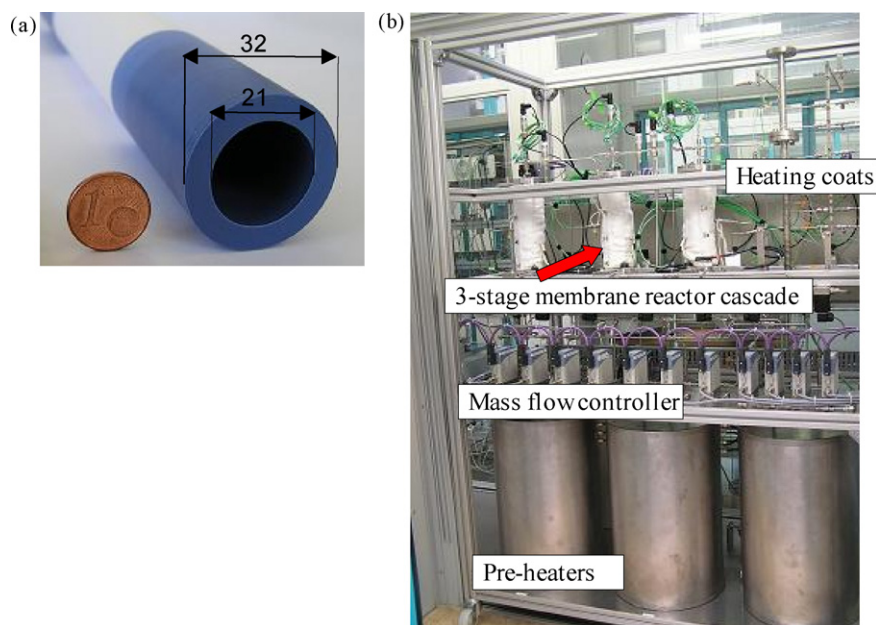


Fig. 6 – (a) Porous asymmetric Al_2O_3 membrane; (b) three-stage membrane reactor cascade for the oxidation of short-chain hydrocarbons in a pilot scale.

tivity does not decrease so rapidly as in the FBR. The maximal ethylene yields, marked by white dots, are hardly different in both reactors. According to the simulation result, 25.2% of the fed ethane is converted to ethylene for the chosen simulation conditions. This was achieved in the membrane reactor for approximately 10% higher conversion, while the ethylene selectivity was around 7% below that of the FBR.

3. Experimental study (ODH of ethane and propane)

3.1. Catalyst preparation and membrane structure

The $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst used in this study for the ODH of ethane and propane was prepared as in Klose et al., 2004 by soaking impregnation of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with a solution of vanadyl acetylacetonate in acetone followed by a calcination step at 700°C . The vanadium content of the catalyst was 1.4% V. The surface of the calcinated catalyst was $158\text{ m}^2/\text{g}$, measured by single point BET method with nitrogen as adsorbate. The industrial scale tubular ceramic composite membranes used for feeding air as the oxidant (inocermic, GmbH, Germany) consist of a mechanically stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -support (average pore diameter: $3\ \mu\text{m}$; thickness: 5.5 mm) on which two more $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -layers (pore diameters: $1\ \mu\text{m}$ and $60\ \text{nm}$; thickness $25\ \mu\text{m}$) and finally one $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -layer (pore diameter: $10\ \text{nm}$; thickness: $2\ \mu\text{m}$) were deposited. The whole membrane tube had a length of 350 mm and an inner/outer diameter of 21/32 mm. Both ends of the membrane were vitrified, leaving in the centre of the membrane a permeable zone of 104 mm length (see Fig. 6a). The mass transport properties of this membrane type were characterised by the authors in a previous study (Hussain et al., 2006). During assembling of the membrane reactor, the membrane tube was filled with inert material in the non-permeable zones and with the above-described $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst in the porous reaction zone.

3.2. Set-up

The set-up used consists of several units: reactor modules, catalytic afterburner and GC-MSD (Agilent 6890 GC with 5973

MSD) with a 12 port multiposition valve for reactant and product stream analysis (see Fig. 6b). The reactor modules could be operated alternatively and will be described below. The catalytic afterburner had to prevent hazardous emissions to the laboratory air. A SIMATIC S7 (Siemens) based process control system was implemented to run the unit automatically and recover all process data. Feed mixtures and flow configurations were realised by using electronic mass flow controllers (Bücker, type 8712). Gas samples were taken from different positions of the reactors as described below by switching the multiposition valve. They transferred via a heated line to the sample valve of the GC-MSD to prevent condensation. All gas samples were analyzed with a GC-TCD/MSD system equipped with a four column configuration with several valves. This configuration included a HP PLOT Q column for the detection of CO_2 , ethane/ propane and ethylene/ propylene, a HP Molsieve 5 A column for the separation of permanent gases and CO, and a FFAP column to detect oxygenates.

3.3. Packed bed membrane reactor in a pilot scale

In order to collect experiences in a PBMR with dimensions close to an industrial scale a pilot-plant was realized with possible feed flow rates up to 4500 l/h . Beside the possibility to evaluate the development of radial and axial gradients the large scale had the advantage that the impact of measuring installations, especially thermocouples within the catalyst bed, which disturb fluid dynamics, was significantly reduced. The single-stage PBMR consisted of a stainless steel tube (inner diameter: $38.4\ \text{mm}$) in which the membrane tube filled with the catalyst was inserted. The reactor was heated by an electric heating sleeve outside the steel tube. Hydrocarbons, for safety reasons diluted 1:10 in nitrogen, were fed at the entrance of the tube side of the membrane. Air was dosed from the shell side over the membrane into the reactor. The shell side outlet was closed so that all air dosed was pressed via the membrane into the catalyst bed (see Fig. 1). This configuration is similar to that reported in the recent literature, e.g. by Mallada et al. (2000a), Ramos et al. (2000b) and Tonkovich et al. (1996b). However, it differs from studies, where the

shell side outlet was open, so that oxidant transfer over the membrane is influenced by diffusion (Farrusseng et al., 2001; Kölsch et al., 2002). Pressing all air over the membrane has the advantage of an easy control of the amount of air inserted. In this way the membrane was used as a non-perm selective oxidant distributor in a dead end configuration. During assembling of the reactor the membrane tube was filled with inert material in the vitrified zones and with the described $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst (17 g) in the permeable section (104 mm). Five thermocouples were placed in the center of the tube: at the reactor inlet/outlet, at inlet/outlet of the porous zone and in the middle of the catalyst bed (see Fig. 8a). Additionally, thermocouples were installed on the surface of the membrane on shell and tube side. Gas samples were taken at the tube side inlet and directly after the reactor outlet. The membrane tube was fixed in housing with fixed flanges. Both membrane sides were sealed gas-proof (Novafit) during the assembling of the slip-on flanges at the ends. These flanges had a distance of 125 mm from the hot reaction zone. Because of the material of the seals (Novafit) the head segment temperature was limited to 550 °C. It was possible to operate the reactor at catalyst temperatures up to 650 °C without any damage of the seals or the membrane itself.

3.4. Fixed-bed reactor

For the fixed-bed experiments the same reactor equipment was used as for the PBMR. A completely vitrified Al_2O_3 -membrane with the same geometry was installed in the membrane reactor. All reactants were fed in a co-feed mode (see Fig. 1). The application of a vitrified membrane avoids wall reactions compared to a simple fixed-bed reactor made from stainless steel. It further allows to perform experiments under the same heat transfer conditions obtainable using the six thermocouples described above.

3.5. Multi-stage membrane reactor cascade

The membrane reactor cascade applied for studying the residence time behaviour of the PBMR consists of a series connection of three identical membrane reactors, as described in the previous section. The catalyst masses placed in every PBMR were 17 g. As shown in Fig. 1 the tube side outlet of each reactor was connected with the tube side inlet of the following reactor using a heated transfer line. The hydrocarbons were inserted in the tube side inlet of the first reactor. Air was fed via membrane from the shell sides of all reactors. To realise different air dosing profiles, e.g. increasing (10–30–60), uniform (33–33–33) and decreasing (60–30–10), the distribution of the air flows between the reactors was changed systematically. Further each reactor could be heated separately by an electrical heating sleeve. However, for the experiments the temperature was kept equal in all the reactors. Gas sampling was possible at the tube side inlet of the first reactor and at each tube side outlet.

3.6. Experimental conditions

Based on the preliminary theoretical analysis shown above, a large set of experimental studies was carried out in a broad temperature range. The $\text{O}_2/\text{C}_n\text{H}_m$ ratio was varied for ethane and propane between 0.5 and 8. In our investigations high space velocities were applied, to be close to the requirements relevant for the industry. The weight hourly space velocity

(WHSV = mass of catalyst/total volumetric flow rate) was varied between 100 and 400 kgs/m^3 . Additionally, in our study overall oxygen hydrocarbon ratios were below the lower explosion limit, what favours safety of operation. In all PBMR measurements the shell side/tube side feed ratio was adjusted at 8, meaning 88% of total feed flow rate is permeated over the membrane. In these experiments the ratio was kept constant independently on dosed oxygen amount by mixing air with nitrogen for the permeating feed. The reproducibility was checked by conducting product stream analysis more than three times on every set of experimental parameters and additionally by at least twice repeating every complete run to examine additionally changes of the catalyst itself. The basic reference used to compare the performance of the reactors is the total volumetric flow rate at the reactor outlet under non-reactive conditions. Thus, the absolute overall flow rates of the PBMR and of the MR3 were related to the flow rates of the FBR.

4. Results and discussion

4.1. Comparison between single-stage PBMR and FBR (ODH of ethane)

In Fig. 7a–e the performance of a single-stage PBMR using a ceramic membrane is compared with the conventional FBR for lean oxygen conditions ($\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_6 = 1$), and in Fig. 7b, d and f for conditions of oxygen excess ($\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_6 = 5$), respectively. Based on the simulation of the reactor performance presented above it can be expected for the PBMR that due to contact time prolongation of ethane inside the catalyst bed, ethane conversion is higher in comparison to the FBR as long as oxygen availability becomes not rate determining. However, the parameter study revealed that under oxygen excess conditions the sensitivity of ethylene selectivity to oxygen is low, and for this reason a moderate excess of oxygen the PBMR should provide higher ethylene yields because of the higher level of ethane conversion.

The impact of membrane assisted oxidant dosing on conversion is given in Fig. 7a and b under oxygen lean and for oxygen excess conditions.

For an excess of oxygen (Fig. 7b) and high contact times ($\text{WHSV} > 100 \text{ kgs}/\text{m}^3$) the PBMR outperforms the FBR significantly. Under conditions of short contact times ($\text{WHSV} = 100 \text{ kgs}/\text{m}^3$) the conversion obtained in the PBMR and FBR are closed together as predicted in the performed simulation study due to the reaction kinetic. The enhanced conversion in the PBMR can be explained by the higher residence time based on the distributed feeding of O_2 and N_2 over the membrane discussed in Section 2.

In contrast, under lean oxygen conditions (Fig. 7a) and for temperatures over 600 °C the FBR shows a better performance concerning conversion. For these operation parameters the PBMR seems to be limited with respect to oxygen. Thus, the dosed amount of O_2 cannot be distributed in the whole provided catalyst. This aspect will be investigated in detail below.

The selectivity of the desired intermediate product ethylene could be significantly increased in the PBMR especially for lean oxygen conditions independently from residence time. Thus, the concept of lowering the local oxygen concentration by a distributed dosing using membranes to avoid series reactions forming CO and CO_2 seems to be successful (Hamel et

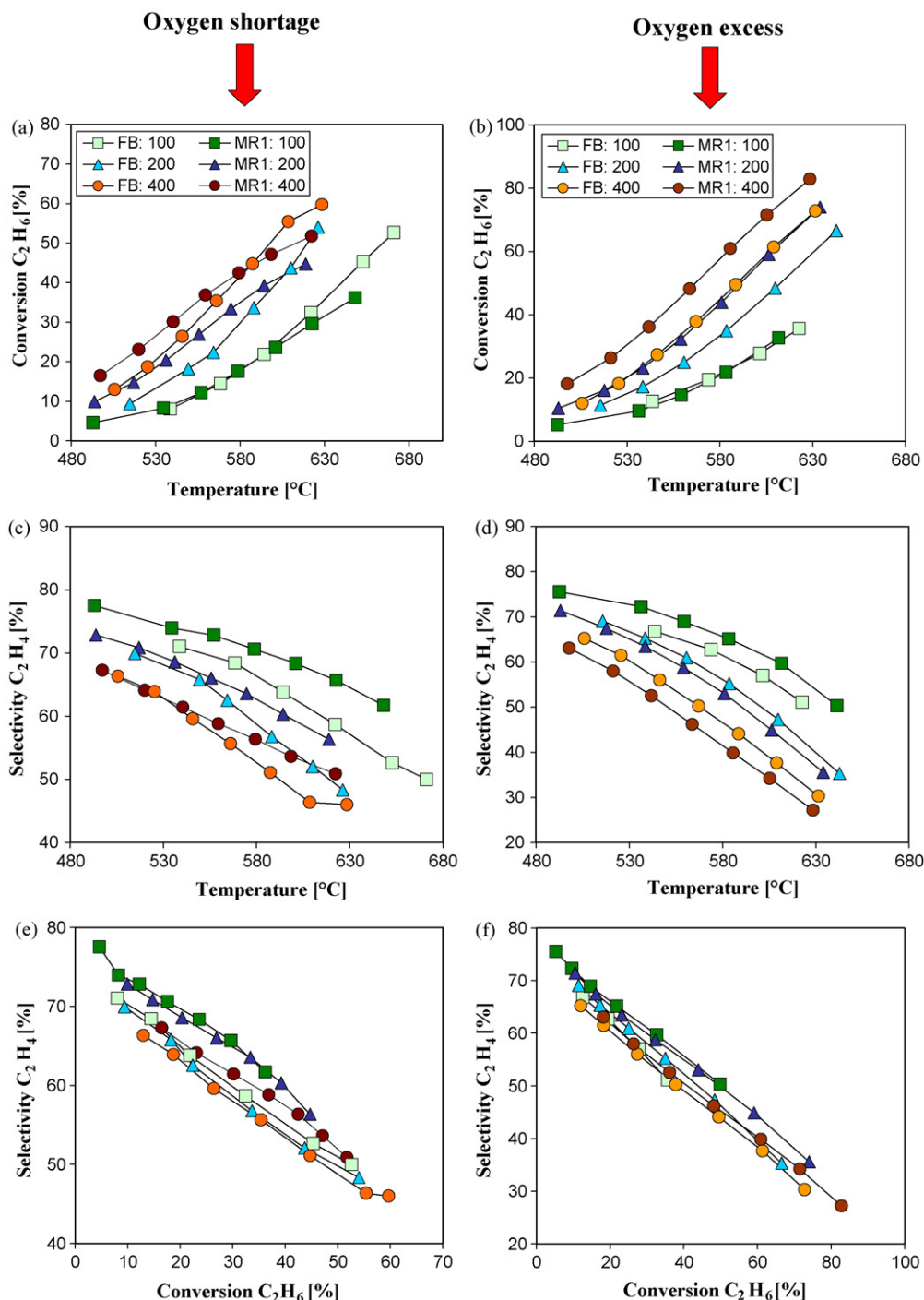


Fig. 7 – (a and b) Conversion of ethane vs. temperature (c and d) ethylene selectivity vs. temperature; (e and f) ethylene selectivity vs. conversion: temperature: $x_{C_2H_6}^{in} = 1.5\%$, $O_2/C_2H_6 = 1$ and 5 and WHSV = 100–400 kg s/m³.

al., 2003; Thomas et al., 2003). For conditions of oxygen excess and higher residence times (WHSV = 200/400 kg s/m³) the conventional fixed-bed reactor reveals a higher selectivity with respect to ethylene which was expected from the parameter study presented above.

Furthermore under oxygen lean conditions ethylene selectivity can be significantly enhanced using the PBMR at similar levels of ethane conversion (Fig. 7e), in contrast under conditions of oxygen excess the selectivity–conversion plots fall together (Fig. 7f) with those of the corresponding FBR reference experiments. Thus, a benefit regarding ethylene selectivity is given especially at low oxygen to hydrocarbon ratios. Under oxygen excess conditions selectivity–conversion plots of PBMR and FBR are similar.

4.2. Modelling of the pilot scale PBMR with a 2D model

Based on the 2D model presented in Section 2 the concentration, temperature and velocity fields in the PBMR were calculated. As selected results the calculated concentration fields of oxygen and the desired intermediate product ethylene using the $\lambda(r)$ -Model are illustrated in Fig. 8. The simulated concentration fields of oxygen (Fig. 8a and b) show imposingly the PBMR principle: lowering the local oxygen concentration to avoid series reactions by a membrane assisted distributed dosing.

As shown in Fig. 8a, under lean oxygen conditions and for temperatures over 600 °C the PBMR is actually limited with respect to oxygen. Thus, the dosed amount of O₂ cannot be

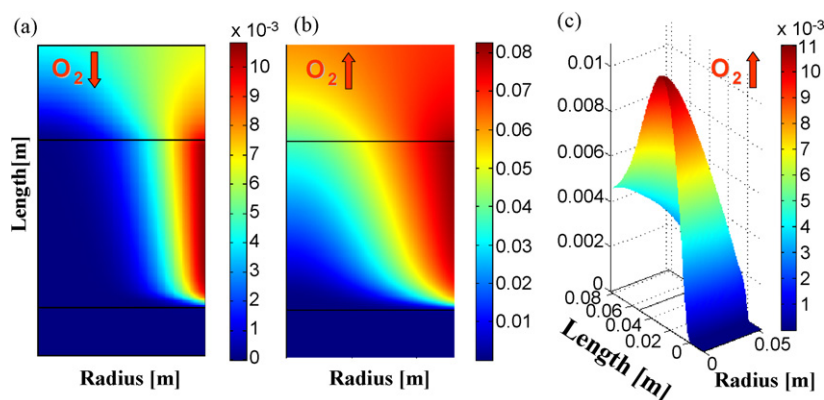


Fig. 8 – (a and b) Calculated concentration fields of oxygen; (c and d) ethylene concentration using $\lambda(r)$ -Model: WHSV = 400 kg s/m³, $C_2H_6^{in} = 1.5\%$, $O_2/C_2H_6 = 1$ and 5 and $T = 610^\circ C$.

distributed radially and consumed in the bed of catalyst provided. Consequently, the FBR reveals under this condition a better performance concerning conversion. On the other hand, for higher concentrations of oxygen (Fig. 8c) the catalyst bed is used better, but the impact of series reactions increases.

This can be attributed to a decreasing ethylene concentration especially at the membrane wall where the highest oxygen concentration is located (Fig. 8d). Temperature profiles obtained with the $\lambda(r)$ -Model and additionally the α_w -Model, which are not given here, reveal a marginal hot spot of approximately 10–15 K. An overview with respect to the results of the reduced 1D-Model and the more detailed α_w -Model and $\lambda(r)$ -Model, respectively, in comparison to the experimental data is given in Table 1. The oxygen concentrations calculated with the 1D-Model are considerably lower than those of the 2D-Model, the predicted conversion values (Table 1) are 3–7% higher. Hereby, the lower oxygen concentration of the 1D-Model results from higher oxygen consumption. Especially for high contact times (WHSV = 400 kg s/m³) ethane conversion as well as ethylene selectivity could be described in good agreement with predictions of the more detailed $\lambda(r)$ -Model taking into account the radial oxygen profile and the radial porosity distribution.

4.3. Results of a three-stage membrane reactor cascade—impact of dosing profiles

For the postulated reaction network of the ODH of ethane to ethylene by (Klose et al., 2004) the differential selectivity is defined as follows:

$$S_{diff}^{C_2H_4} = \frac{r_1 - r_3 - r_4}{r_1 + r_2} \quad (7)$$

For the identification of suitable dosing profiles influencing the local oxygen concentrations and contact times in a three-stage

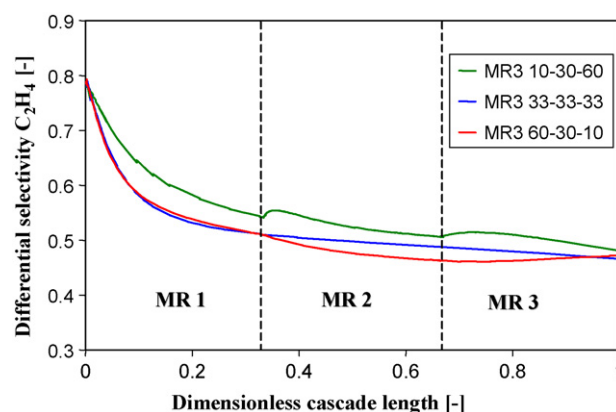


Fig. 9 – Calculated differential selectivity of ethylene in a three-stage membrane reactor cascade, WHSV = 400 kg s/m³, $x_{C_2H_6}^{in} = 1.5\%$, $x_{O_2} = 0.75\%$ and $T = 600^\circ C$.

membrane reactor cascade (MR3), the differential selectivity is an essential parameter. In Fig. 9 the differential ethylene selectivity, calculated by means of the reduced 1D-Model, is illustrated as a function of the dimensionless cascade length. In the MR3 three different dosing profiles were realised: an increasing (MR3 10–30–60), an uniform (MR3 33–33–33) and a decreasing (MR3 60–30–10) dosing profile as described in Section 2.

In general the differential selectivity is decreasing over reactor length based on the increasing intermediate concentration of ethylene and the resulting increasing reaction rates r_3 and r_4 , respectively. For the chosen simulation conditions (long contact times and a low oxygen concentration WHSV = 400 kg s/m³, $x_{O_2} = 0.75\%$) the increasing dosing profile (MR3 10–30–60) reveals the highest differential selectivity of ethylene. The increasing dosing profile is characterised by a very low oxygen level especially in the first stage

Table 1 – Evaluation of the used detailed α_w -/ $\lambda(r)$ -Model and a reduced reactor model by means of the estimated experimental data: $x_{C_2H_6}^{in} = 1.5\%$, $x_{O_2} = 8\%$ and $T = 610^\circ C$

	Experiment		1D-Model		2D- α_w -Model		2D- $\lambda(r)$ -Model	
	(%)		(%)		(%)		(%)	
WHSV [kg-s/m ³]	100	400	100	400	100	400	100	400
Conversion C ₂ H ₆	32.6	71.5	35.9	78.8	32.4	65.8	31.7	71.9
Selectivity C ₂ H ₄	59.7	34.2	48.6	30.1	49.7	32.0	51.2	33.4
Yield C ₂ H ₄	19.5	24.5	17.5	23.7	16.1	21.1	16.2	24.1

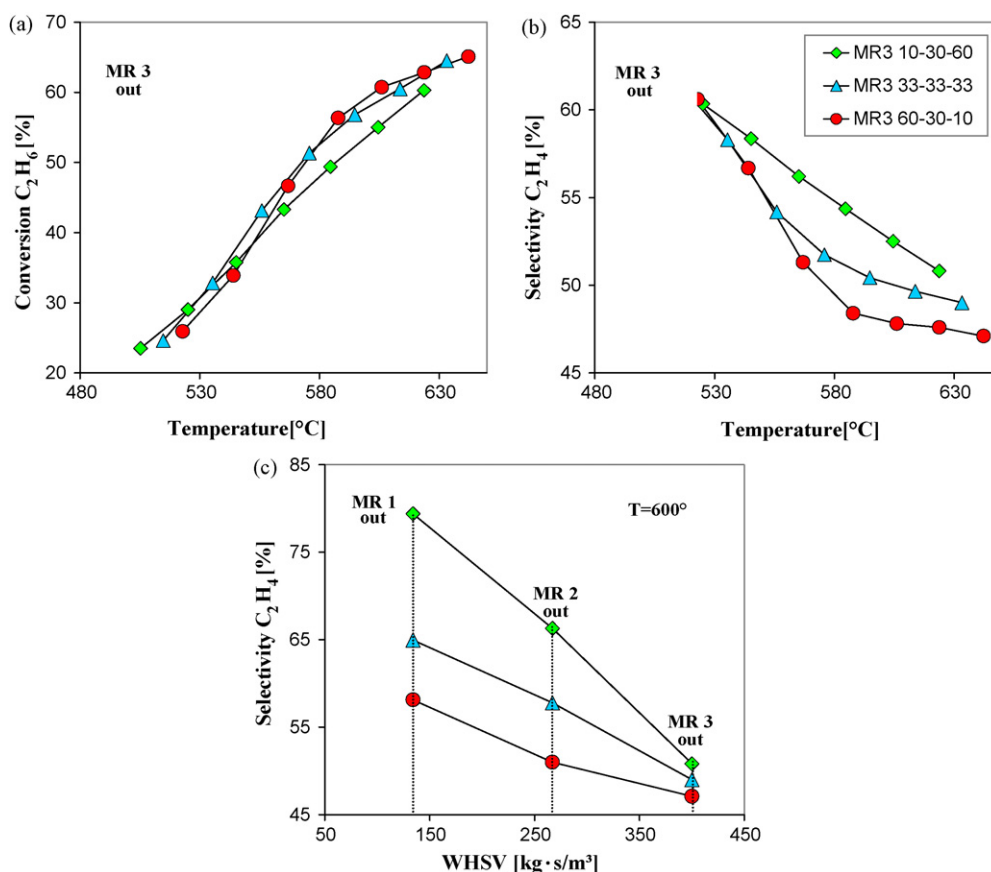


Fig. 10 – (a) Conversion of ethane vs. temperature, (b) selectivity of ethylene vs. temperature and (c) selectivity of ethylene at the outlet of every single membrane reactor in the cascade: $x_{C_2H_6}^{in} = 1.5\%$, $O_2/C_2H_6 = 1$, $WHSV = 400 \text{ kg s/m}^3$, catalyst: $3xVO_x/\gamma-Al_2O_3$ ($V: 1.4\%$).

corresponding to a long contact time. Thus, the desired reaction r_1 forming ethylene can take place. Simultaneously, the ethylene consuming following reactions r_3 and r_4 are suppressed due to the low oxygen level. In contrast the uniform (MR3 33–33–33) and a decreasing (MR3 60–30–10) dosing profile are characterised by a higher initial local oxygen level. The obtained performance parameters of the experimentally investigated three-stage membrane reactor cascade are given in Fig. 10. In agreement with the kinetics and the reaction network given by Klose et al. (2004) the ethane conversion is increasing and selectivity of the desired intermediate product ethylene is decreasing with increasing temperature as discussed for the single-stage membrane reactor. The highest conversion (Fig. 10a) can be obtained for the uniform (MR3 33–33–33) and decreasing (MR3 60–30–10) dosing profile providing the highest amount of oxygen in the first and second stage. The conversion course as a function of temperature is very similar for both ones. The increasing dosing profile (MR3 10–30–60) reveals a slightly lower conversion behaviour, due to the oxygen limitation especially for high temperatures. In general the membrane reactor cascade demonstrates a better performance with respect to conversion of ethane compared to the single-stage PBMR and the conventional fixed-bed reactor (Fig. 7).

The integral ethylene selectivity of the cascade is illustrated in Fig. 10b. As predicted in the calculations using the differential selectivity the increasing dosing profile shows the highest ethylene selectivity followed by the constant and decreasing profile. Additionally, the selectivity of ethylene at the outlet of every stage (axial concentration profile) for $T = 600^\circ\text{C}$ is given in Fig. 10c. It can be recognized that at the

outlet of the first stage the increasing dosing profile indicates a significant enhancement of the intermediate selectivity. The corresponding lowered local concentration of oxygen is suitable to suppress the following reactions to CO and CO_2 , respectively. Due to the condition that the total amount of dosed oxygen in the membrane reactor is to be equal to the FBR, the intensive increase of local O_2 -concentration, especially in the third stage, reduces the advance of selectivity at the outlet due to undesired series reactions. Nevertheless, the trend of an enhanced selectivity obtained by the increasing dosing profile can be held up.

4.4. Results of the ODH of propane in a single-stage PBMR

First experimental results of a second and with respect to industrial applications more interesting reaction, the oxidative dehydrogenation of propane to propylene on the same $VO_x/\gamma-Al_2O_3$ catalyst, revealed the following. In Fig. 11a and b the performance of a single-stage PBMR using the same ceramic membrane as for the ODH of ethane and additionally the obtained results in the conventional FBR are compared for lean oxygen conditions ($O_2/C_3H_8 = 1$). In comparison to the ODH of ethane similar trends with respect to the selectivity courses can be obtained in Fig. 11. However, propylene selectivity depends stronger on temperature.

Thus, the selectivity of propylene is decreasing strongly with increasing temperature as well as conversion. Under the considered lean oxygen conditions (Fig. 11b) and for high contact times, a significantly higher selectivity of the desired intermediate product propylene was found in the

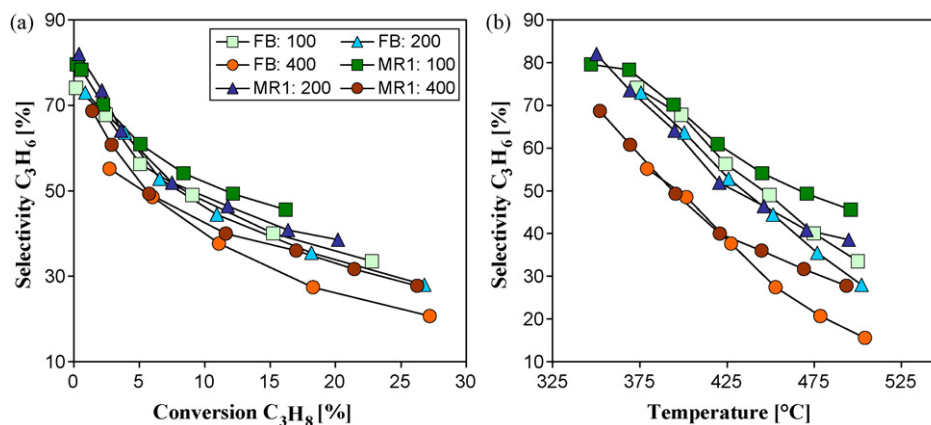


Fig. 11 – (a) Selectivity of propylene vs. conversion, (b) selectivity of propylene vs. temperature: $x_{C_3H_8}^{in} = 1\%$, $O_2/C_3H_8 = 1$ and $WHSV = 100\text{--}400\text{ kg s/m}^3$.

PBMR. This trend is more pronounced for temperatures above 450°C , where the influence of series reactions is more distinctive. Latter can be avoided by a distributed dosing using membranes. In contrast to oxygen lean conditions the performance of PBMR and FBR is comparable for high contact times ($WHSV = 400\text{ kg s/m}^3$) and excess conditions concerning oxygen which are not depicted here. Under this operating conditions the application of a PBMR is not favourable.

In general the dosing concept via a PBMR appears to be less efficient compared to the ODH of ethane discussed above.

5. Summary

Based on an optimal distributed dosing of reactants and the resulting concentration and residence time effects the product spectrum differs in a membrane reactor compared to a conventional fixed-bed reactor.

The results of the performed theoretical analysis of PBMR and FBR revealed in a case study (ODH of ethane and propane) optimal operation conditions for the PBMR, i.e. high residence times and lean oxygen concentrations. A pilot scale packed-bed membrane reactor set-up was installed allowing a detailed experimental investigation of single and multi-stage membrane reactor as well as conventional fixed-bed reactor operation for the quantified operation conditions.

The experiments applying a single-stage PBMR indicate in case of low oxygen concentrations: selectivity of the desired product ethylene can be increased significantly for simultaneously high ethane conversions compared to the conventional fixed-bed reactor.

The application of a multi-stage dosing concept, by means of an increasing oxygen dosing profile, gave a pronounced increase of ethane conversion as a result of the higher residence time of the reactants for the conditions investigated. Thus, a maximal ethylene yield of 31.6% was observed in the membrane reactor cascade, in comparison to the yield of 26.2% in the single-stage PBMR as well as 25.6% in the reference FBR concept.

Three reactor models of different complexity for a mathematical description of the exothermal reactions taking place in the membrane reactor were applied. The oxygen concentrations calculated with the reduced 1D model, neglecting the radial distribution of oxygen in the PBMR, are considerably higher than those of the 2D models. Thus, the conversions predicted by the 1D model overestimate the obtained

experimental data. Especially for high contact times ethane conversion as well as ethylene selectivity could be described in a very good agreement with the detailed $\lambda(r)$ -2D-Model taking into account the radial oxygen profile and the radial porosity distribution.

The trends for the ODH of propane are similar to the ODH of ethane even though the increase of the propylene selectivity is not as distinctive compared to ethylene. However, propylene yield could be further enhanced using a multi-stage reactant feeding applying adjusted dosing profiles.

Acknowledgments

The financial support of Deutsche Forschungsgemeinschaft (research group “Membranunterstützte Reaktionsführung, FOR 447/1-1”) is gratefully acknowledged. The authors further thank J. Christel, C. Parzyk, J. Wilke and T. Wolff for their help concerning catalyst preparation and performance of the experiments.

References

- Al-Juaied, M.A., Lafarga, D. and Varma, A., 2001, Ethylene epoxidation in a catalytic packed-bed membrane reactor: experiments and model. *Chemical Engineering Science*, 56: 2.
- Alonso, M., Lorences, M.J., Pina, M.P. and Patience, G.S., 2001, Butane partial oxidation in an externally fluidized bed-membrane reactor. *Catalysis Today*, 67.
- Cheng, P. and Vortmeyer, D., 1988, Transverse thermal dispersion and wall channeling in a packed-bed with forced convective flow. *Chemical Engineering Science*, 43: 9.
- Coronas, J., Menendez, M. and Santamaria, J., 1995, Use of a ceramic membrane reactor for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene and higher hydrocarbons. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34: 12.
- Diakov, V., Lafarga, D. and Varma, A., 2001, Methanol oxidative dehydrogenation in a catalytic packed-bed membrane reactor. *Catalysis Today*, 67: 1–3.
- Ergun, S., 1952, Fluid flow through packed columns. *Chemical Engineering Progress*, 35.
- Farrusseng, D., Julbe, A. and Guizard, C., 2001, Evaluation of porous ceramic membranes as O_2 distributors for the partial oxidation of alkanes in inert membrane reactors. *Separation and Purification Technology*, 25.
- Hamel, C., Thomas, S., Schädlich, K. and Seidel-Morgenstern, A., 2003, Theoretical analysis of reactant dosing concepts to perform parallel-series reactions. *Chemical Engineering Science*, 58.

- Hodnett, B.K., (2000). *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
- Hunt, M.L. and Tien, C.L., 1990, Non-Darcian flow, heat and mass-transfer in catalytic packed-bed reactors. *Chemical Engineering Science*, 45: 1.
- Hussain, A., Seidel-Morgenstern, A. and Tsotsas, E., 2006, Heat and mass transfer in tubular ceramic membranes for membrane reactors. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 49.
- Klose, F., Joshi, M., Hamel, C. and Seidel-Morgenstern, A., 2004, Selective oxidation of ethane over a $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst—investigation of the reaction network. *Applied Catalysis A: General*, 260.
- Klose, F., Wolff, T., Thomas, S. and Seidel-Morgenstern, A., 2003, Concentration and residence time effects in packed bed membrane reactors. *Catalysis Today*, 82: 1–4.
- Kölsch, P., Noack, M., Schäfer, R., Georgi, G., Omorjan, R. and Caro, J., 2002, Development of a membrane reactor for the partial oxidation of hydrocarbons: direct oxidation of propane to acrolein. *Journal of Membrane Science*, 198.
- Kwong, S.S. and Smith, J.M., 1957, Radial heat transfer in packed beds. *Industrial and Engineering Chemistry*, 49: 5.
- Liebner, C., Wolf, D., Baerns, M., Kolkowski, M. and Keil, F.J., 2003, 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.
- Mallada, R., Menéndez, M. and Santamaría, J., 2000, Use of membrane reactors for the oxidation of butane to maleic anhydride under high butane concentrations. *Catalysis Today*, 56.
- Mallada, R., Pedernera, M., Menendez, N. and Santamaria, J., 2000, Synthesis of maleic anhydride in an inert membrane reactor. Effect of reactor configuration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39: 3.
- Ramos, R., Menendez, M. and Santamaria, J., 2000, Oxidative dehydrogenation of propane in an inert membrane reactor. *Catalysis Today*, 56: 1–3.
- Ramos, R., Menéndez, M. and Santamaría, J., 2000, Oxidative dehydrogenation of propane in an inert membrane reactor. *Catalysis Today*, 56.
- Schäfer, R., Noack, M., Kölsch, P., Stohr, M. and Caro, J., 2003, Comparison of different catalysts in the membrane-supported dehydrogenation of propane. *Catalysis Today*, 82: 1–4.
- Sheldon, R.A. and van Santen, R.A., (1995). *Catalytic Oxidation: Principles and Applications—A Course of the Netherlands Institute for Catalysis Research*. (World Scientific Publishing).
- Tellez, C., Menendez, M. and Santamaria, J., 1997, Oxidative dehydrogenation of butane using membrane reactors. *AIChE Journal*, 43: 3.
- Thomas, S., 2003. *Kontrollierte Eduktzufuhr in Membranreaktoren zur Optimierung der Ausbeute gewünschter Produkte in Parallel- und Folgereaktionen*. Dissertation.
- Thomas, S., *Kontrollierte Eduktzufuhr in Membranreaktoren zur Optimierung der Ausbeute gewünschter Produkte in Parallel- und Folgereaktionen*, Dissertation, Universität Magdeburg, 2003.
- Tonkovich, A.L.Y., Jimenez, D.M., Zilka, J.L. and Roberts, G.L., 1996, Inorganic membrane reactors for the oxidative coupling of methane. *Chemical Engineering Science*, 51: 11.
- Tonkovich, A.L.Y., Zilka, J.L., Jimenez, D.M., Roberts, G.L. and Cox, J.L., 1996, Experimental investigations of inorganic membrane reactors: a distributed feed approach for partial oxidation reactions. *Chemical Engineering Science*, 51.
- Tota, A., Hamel, C., Thomas, S. Joshi, M., Klose, F., Seidel-Morgenstern, A., 2004. Theoretical and experimental investigation of concentration and contact time in membrane reactors, *Chemical Engineering Research & Design*, 82.
- Tota, A., Hlushkou, D., Tsotsas, E. and Seidel-Morgenstern, A., 2007, Packed bed membrane reactors, in *Modelling of Process Intensification*, Keil, F. (editor) (Wiley-VCH, Weinheim). ISBN: 3-527-31143-2 99.
- Tsotsas, E., (2002). *VDI-Wärmeatlas*. (Springer, Berlin), p. 1366
- Tsotsas, E., 1997. *Wärmeleitung und Dispersion in durchströmten Schüttungen* (VDI-Wärmeatlas, Verein Deutscher Ingenieure).
- Tsotsas, E., 2006. *VDI-Wärmeatlas, Berechnungsunterlagen für Druckverlust, Wärme- und Stoffübergang* (Springer, Berlin). ISBN: 3-540-25503-6.
- Winterberg, M. and Tsotsas, E., 2000, Correlations for effective heat transport coefficients in beds packed with cylindrical particles. *Chemical Engineering Science*, 55: 23.
- Winterberg, M. and Tsotsas, E., 2000, Correlations for effective heat transport coefficients in beds packed with cylindrical particles. *Chemical Engineering Science*, 55.
- Winterberg, M. and Tsotsas, E., 2000, Impact of tube-to-particle-diameter ratio on pressure drop in packed beds. *AIChE Journal*, 46: 5.
- Winterberg, M., Tsotsas, E., Krischke, A. and Vortmeyer, D., 2000, A simple and coherent set of coefficients for modelling of heat and mass transport with and without chemical reaction in tubes filled with spheres. *Chemical Engineering Science*, 55: 5.
- Ziaka, Z.D., Minet, R.G. and Tsotsis, T.T., 1993, Propane dehydrogenation in a packed-bed membrane reactor. *AIChE Journal*, 39: 3.

5

Packed-Bed Membrane Reactors

*Christof Hamel, Ákos Tóta, Frank Klose, Evangelos Tsotsas,
and Andreas Seidel-Morgenstern*

5.1

Introduction

In the field of chemical reaction engineering intensive research is devoted to developing new processes for many industrially relevant reactions in order to improve the selectivities and yields of intermediate products (e.g., partial oxidations; Hodnett, 2000; Sheldon and van Santen, 1995).

Chapter 1 describes how in reaction networks optimal local reactant concentrations are essential for a high selectivity towards the target product (Levenspiel, 1999). If undesired series reactions can occur, it is usually advantageous to avoid backmixing. This is one of the main reasons why partial hydrogenations or oxidations are preferentially performed in tubular reactors (Westerterp, Swaij, and Beenackers, 1984). Typically, all reactants enter such reactors together at the reactor inlet (co-feed mode). Thus, in order to influence the reaction rates along the reactor length, essentially temperature is the parameter that could be modulated. In classic papers, summarized by (Edgar and Himmelblau, 1988), the installation of adjusted temperature profiles has been suggested in order to maximize selectivities and yields at the reactor outlet. However, the practical realization of a defined temperature modulation is not trivial. Alternative efforts have been devoted to study the application of distributed catalyst activities (Morbidelli, Gavriilidis, and Varma, 2001). This can be realized, for example, by mixing different catalysts or by local catalyst dilution. An attractive option, which is also capable to influence the course of complex reactions in tubular reactors and which is discussed in this chapter, is to abandon the conventional co-feed mode and to install more complex dosing regimes. The concept is based on the fact that there is a possibility to add one or several reactants to the reactor in a distributed manner. There is obviously a large variety of options differing mainly in the positions and amounts at which components are dosed. Deciding whether a certain concept is useful or not requires a detailed understanding of the dependence of the reaction rates on concentrations. As discussed in Chapter 1 in particular the reaction orders with respect to the dosed component are of essential importance (Lu *et al.*, 1997a, 1997b, 1997c). Besides dosing one or several components at a discrete position into a fixed-bed

reactor there also exists the possibility to realize a distributed reactant feeding over the reactor wall. This can be conveniently realized using tubular membranes. The concept of improving product selectivities in parallel-series reactions by feeding one reactant through a membrane tube into the reaction zone was studied, for example, by (Coronas, Menendez, and Santamaria, 1995; Diakov and Varma, 2004; Hamel *et al.*, 2003; Kürten, Sint Annaland, and Kuipers, 2004; Lafarga, Santamaria, and Menéndez, 1994; Lu *et al.*, 2000; Seidel-Morgenstern, 2005; Tota *et al.*, 2004; Zeng, Lin, and Swartz, 1998).

Theoretical and laboratory-scale studies focusing on the application of various configurations of membrane reactors described in Chapter 1 in order to improve selectivity–conversion relations in complex reaction systems are available. In particular, several industrially relevant partial oxidation reactions were investigated. Relevant studies were performed, for example, for the oxidative coupling of methane (Caro *et al.*, 2006; Diakov, Lafarga, and Varma, 2001; Tonkovich *et al.*, 1996a), for the partial oxidation of ethane (Al-Juaied, Lafarga, and Varma, 2001; Coronas, Menendez, and Santamaria, 1995; Klose *et al.*, 2004a; Klose *et al.*, 2003a; Wang *et al.*, 2006) and propane (Caro, 2006; Grabowski, 2006; Liebner *et al.*, 2003; Ramos, Menendez, and Santamaria, 2000; Schäfer *et al.*, 2003; Ziaka, Minet, and Tsotsis, 1993) and for the oxidative dehydrogenation (ODH) of butane (Alonso *et al.*, 2001; Mallada *et al.*, 2000b; Tellez, Menendez, and Santamaria, 1997).

In most of these works a single tubular membrane was used to distribute one reactant in the inner volume filled with catalyst particles. In this contribution the partial oxidations of ethane to ethylene and propane to propylene as model reactions performed in a pilot-scale membrane reactor were investigated in detail. For such reactions improved integral reactor performance can be achieved further by an optimized stage-wise dosing of one or several reactants (Hamel *et al.*, 2003; Thomas, 2003). Adjusted dosing profiles can be realised, for example, by feeding reactants separately through permeable reactor walls (e.g., through tubular membranes discussed in Chapter 4).

5.2

Principles and Modeling

5.2.1

Reactant Dosing in a Packed-Bed Membrane Reactor Cascade

Figure 5.1 shows schematically the principle of the well established packed-bed reactor (PBR) in comparison to a three-stage membrane reactor cascade (PBMR-3) applied for controlled multi-stage dosing of reactants through the reactor wall, respectively. The three-stage membrane reactor cascade allows the realization of different dosing profiles, distributing the fed amount of reactants in the particular stages, influencing the local concentration and residence time of the reactants.

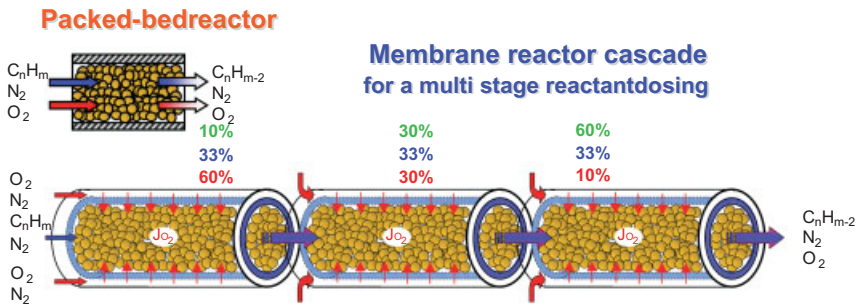


Figure 5.1 Reactant feeding in a packed-bed reactor (PBR) and in a multi-stage membrane reactor (PBMR) cascade.

The reactants are fed separately in the packed-bed membrane reactor (PBMR) on the inner side (tube side, TS) and outer side (shell side, SS) of the membrane. The catalyst is placed in the tube side of the membrane as a packed bed. The applied dead-end reactor configuration allows a feeding of reactants through the membrane in a controlled manner, with defined fluxes. All reactants dosed have to permeate through the membrane, which is considered to be catalytically inert.

The membrane reactor illustrated in Figure 5.1 differs from the conventional PBR with respect to local residence time, local concentration and temperature profiles. Figure 5.2a depicts typical total flow rates for PBR and PBMR for identical overall feed flow and outlet flow rates without chemical reaction, respectively. In this schematic representation the total flow rate in the PBR remains constant along the reactor length. All reactants are fed in a co-feed mode at the reactor entrance and have, therefore, the same average residence time in the reactor. For comparison, PBMR profiles are shown for two different ratios of tube side to shell side flow rate ($F_{TS}/F_{SS} = 1:8$ and/or $1:1$). Assuming a uniformly distributed flux through the membrane there is a linear increase in the total flow rate along the reactor length. The slope decreases as the F_{TS}/F_{SS} flow ratio increases. This causes a decreasing residence time of the reactants at the entrance of the reactor. Reactants fed via the shell side have a different residence time distribution. Due to the fact that reactants entering the reaction zone next to the inlet pass a longer reactor distance than molecules entering close to the outlet, the average residence time of the reactants dosed in a PBMR through the membrane is higher compared to a PBR (Tonkovich *et al.*, 1996b). Thus, a higher conversion can be expected in a PBMR. Additionally to a one-stage membrane reactor a multi-stage cascade allows a feeding of different amounts as well as suitable dosing profiles in each stage. Just like the residence time behavior, the local concentrations of the reactants influences the reactor performance significantly. The local concentration has an influence on local reaction rates as well as on conversion and selectivity.

Demonstrating the differences between the reactor concepts, Figure 5.2b reveals the internal oxygen concentration profiles. Hereby the total amount of oxygen

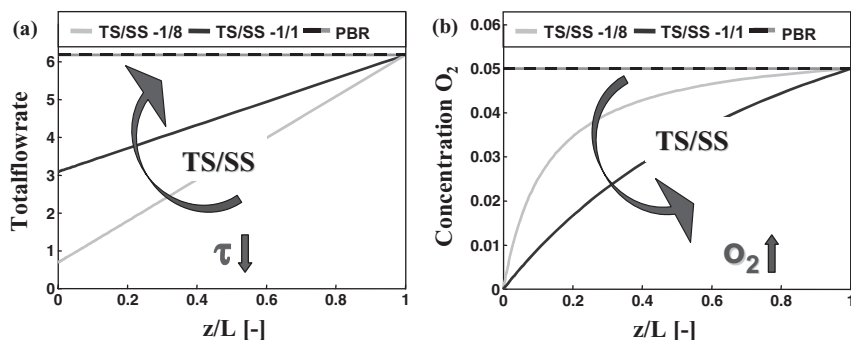


Figure 5.2 Schematic illustration of: a) total flow rates and b) molar fraction of oxygen in a fixed-bed reactor (PBR) and a membrane reactor (PBMR) for two different tube side/shell side feed flow ratios (TS/SS).

dosed over the membrane in the PBMR is the same as for the PBR. Without the occurrence of chemical reactions in the PBR the molar fraction of oxygen is constant along the reactor length. Considering the ODH of short-chain alkanes, a high oxygen level is undesirable because it favours the consecutive reactions (Hamel *et al.*, 2003; Klose *et al.*, 2003b; Tota *et al.*, 2004). Via distributed feeding the local oxygen concentration can be reduced in a membrane reactor, as shown in Figure 5.2b. Thus, the selectivity of desired intermediate products should be increased by avoiding series reactions. At low F_{TS}/F_{SS} ratios (i.e., for high trans-membrane fluxes) the concentration of oxygen increases rapidly at the entrance. The local and hence also the averaged oxygen concentration is always lower than in the PBR. It is worthwhile to note that, under these flow conditions, the local residence time of the hydrocarbons is relatively high near the PBMR inlet. This behavior will also, together with the rapidly increasing oxygen concentration, significantly influence the temperature profiles in the reactor.

5.2.2

Modeling Single-Stage and Multi-Stage Membrane Reactors

5.2.2.1 Simplified 1-D Model

The main advantage of reduced 1-D pseudo-homogeneous models is that they are computationally inexpensive (see Chapters 1 and 2, respectively). Comprehensive parametric studies can be carried out within a few minutes, which makes this model attractive for optimization calculations.

A reduced reactor model was applied for an efficient calculation and evaluation of PBR and PBMR in a broad range of operation conditions (Caro *et al.*, 2006; Hamel *et al.*, 2006; Hamel *et al.*, 2003; Tota *et al.*, 2004). The simplified “1-D model” allows analysis of a series connection of S equally sized stages of isothermal tubular reactors, as illustrated in Figure 5.1. All reactants can be dosed in a discrete manner in each stage s at the inlets $(\rho_g^{TS}, y_i^{TS} F_T^{TS})^{s, \text{mix}}$ and/or

over the walls ($j_i^{TS,s}$). Every reactor stage is modeled under the following conditions: negligible axial and radial dispersion, plug flow, steady-state and isothermal operation. Based on these assumptions the mass balance for stage s can be written as:

$$\frac{d(\rho_g^{TS} \gamma_i^{TS} F_T^{TS})^s}{d\xi^s} = \frac{d\dot{m}_i^s}{d\xi^s} = V_R \rho_{cat} \tilde{M}_i \sum_{j=1}^{N_R} v_{ij} r_j + A^{TS} j_i^{TS,s} \text{ with } j = 1, N_R; s = 1, S \quad (5.1)$$

In Equation 5.1 $\xi^s = z^s/Z$ is the dimensionless length coordinate and $j_i^{TS,s}$ is, in contrast to the 1+1-D model presented below, the constant convective flux of component i over the wall of stage s . The following boundary conditions were used together with Equation 5.1:

$$\dot{m}_i^1(\xi^1 = 0) = \dot{m}_i^{in} \quad (5.2)$$

$$\dot{m}_i^s(\xi^s = 0) = \dot{m}_i^{s-1}(\xi^{s-1} = 1) + \dot{m}_i^{s,mix} \quad (5.3)$$

The total amounts of component i introduced at all inlets (mix, $S \geq 2$) and over all walls (diff) are:

$$\dot{m}_{i,tot}^{mix} = \sum_{k=2}^S \dot{m}_i^{k,mix} \quad (5.4)$$

$$\dot{m}_{i,tot}^{diff} = \sum_{s=1}^S \dot{m}_i^{s,diff} = A^{TS} \sum_{s=1}^S j_i^{TS,s} \quad (5.5)$$

With the exception of a few cases (simple reaction orders, isothermal condition), the solution of the above system of ordinary differential equations can be performed only numerically. For this there are several numerical software tools available. In this contribution Matlab[®] was used to solve the initial value problem given in Equations 5.1–5.5.

5.2.2.2 More Detailed 1+1-D Model

The assumption of a purely pressure-driven convective flow through the membrane is usually an adequate approximation, even in laboratory-scale reactors. However, if the barrier effect exerted by the membrane is insufficient, that is, diffusive transport in the pores (e.g., bulk, Knudsen, or surface diffusion) cannot be neglected, transport equations must be defined for the membrane and solved simultaneously with the balance equations for both sides of the membrane. Such a scenario is analyzed in the following.

In this study a simplified transport model, the so-called extended Fick model (EFM) was used to describe the mass transport of the species through the membrane. Compared to the more sophisticated dusty gas model (DGM; Chapters 2 and 4; Mason and Malinauskas, 1983) the interactions between the species are treated on a much simpler way in this modeling approach. The mass flux of a component i is given by:

$$j_i = -D_{i,eff} \rho_g \frac{\partial \gamma_i}{\partial r} - \gamma_i \rho_g \frac{B_0}{\eta} \frac{\partial p}{\partial r} \quad (5.6)$$

Table 5.1 Simulation parameters for the 1+1-D reactor models (5.6–5.14).

Reactor length (length of the porous zone) $-L$	60 mm
Inner/outer diameter of the membrane $-d_i/d_o$	7/10 mm
Membrane permeability $-B_0$	$5.4e^{-14} \text{ m}^2$
Knudsen coefficient $-K_0$	$9.6e^{-08} \text{ m}$
Membrane porosity to tortuosity ratio $-\varepsilon/\tau$	0.096
Membrane pore diameter $-d_{\text{por}}$	$3 \mu\text{m}$
W/F	$150\text{--}225\text{--}400 \text{ kg s/m}^3$
Oxygen concentration (overall)	2 vol%
Ethane concentration (overall)	2 vol%
Tube to shell side flow ratio $-F_{\text{TS}}/F_{\text{SS}}$	$2/1\text{--}1/1\text{--}1/4\text{--}1/9$
Reactor temperature	600°C

The effective diffusion coefficient $D_{i,\text{eff}}$ is calculated by means of Equation 2.57 discussed in Chapter 2. The second term on the right hand side of Equation 5.6 is the convective flux, where according to Darcy's law the superficial velocity is expressed by the pressure gradient. The membrane is characterized by three structure parameters (B_0 , ε_p/τ , K_0) which have to be obtained experimentally (Table 5.1 and Chapter 4).

The 1+1-D reactor model has been derived based on the following assumptions:

- Isothermal, steady-state conditions, ideal gas behavior,
- Constant total pressure and plug-flow on TS and SS,
- Absence of mass transport limitations, reactions only occur on the TS,
- Molecular and Knudsen diffusion with superimposed convective flux through the membrane.

The mass balances as well as the corresponding boundary conditions are given below:

- Component mass balance on the “tube side” (TS):

$$\frac{\partial}{\partial z} (\rho_g^{\text{TS}} Y_i^{\text{TS}} F_T^{\text{TS}}) = V_R \rho_{\text{cat}} \cdot \tilde{M}_i \sum_{j=1}^{N_R} v_{ij} r_j + A^{\text{TS}} j_i^{\text{TS}}(z) \text{ for } i = 1, \dots, N_C \quad (5.7)$$

- Overall mass balance:

$$\frac{\partial}{\partial z} (\rho_g^{\text{TS}} F_T^{\text{TS}}) = \sum_{i=1}^{N_C} A^{\text{TS}} j_i^{\text{TS}}(z) \quad (5.8)$$

- Boundary conditions on TS:

$$Y_i^{\text{TS}}|_{z=0} = Y_{i,0}^{\text{TS}}; \rho_g^{\text{TS}} F_T^{\text{TS}}|_{z=0} = \rho_{g,0}^{\text{TS}} F_{T,0}^{\text{TS}} \quad (5.9)$$

- Component mass balance on the “shell side” (SS):

$$\frac{\partial}{\partial z} (\rho_g^{\text{SS}} Y_i^{\text{SS}} F_T^{\text{SS}}) = A^{\text{SS}} j_i^{\text{SS}}(z) \text{ for } i = 1, \dots, N_C \quad (5.10)$$

- Overall mass balance:

$$\frac{\partial}{\partial z}(\rho_g^{SS} F_T^{SS}) = \sum_{i=1}^{N_C} A^{SS} j_i^{SS}(z) \quad (5.11)$$

- Boundary conditions on SS:

$$y_i^{SS}|_{z=0} = y_{i,0}^{SS}; \rho_g^{SS} F_T^{SS}|_{z=0} = \rho_{g,0}^{SS} F_{T,0}^{SS} \quad (5.12)$$

- Mass balance for the membrane:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \cdot j_i) = 0 \text{ for } i = 1, \dots, N_C \quad (5.13)$$

- Boundary conditions for the membrane:

$$y_i|_{r=r_i} = y_i^{TS} \text{ and } y_i|_{r=r_0} = y_i^{SS}, p|_{r=r_0} = p^{SS} \text{ and } p|_{r=r_i} = p^{TS} \quad (5.14)$$

These algebraic equations are coupled by the boundary conditions to the system of ordinary differential equations for TS and SS, respectively. The resulting non-linear differential algebraic equation system was solved using Newton iterations and the direct linear solver UMFPAK in Comsol Multiphysics 3.2 (COMSOL, 2006). For the applied dead-end membrane reactor configuration the SS pressure was found by an iterative procedure.

5.2.2.3 Detailed 2-D Modeling of a Single-Stage PBMR

For a theoretical analysis a detailed 2-D reactor model assuming steady-state, ideal gas behavior, no heat and mass transfer limitations between bulk phase and catalyst particle as well as inside the catalyst pellets was developed and implemented in the simulation tool Comsol. This model is based on the Equations 2.7–2.11 presented in Chapter 2 and by (Tota *et al.*, 2007), respectively. Important parameters for packed-bed membrane reactors are the effective radial and axial heat dispersion coefficients, which were calculated according to two different approaches described by (Tsotsas, 2002). The first approach called “ α_w model” presumes heat dispersion with different but radially constant coefficients in both directions. The second one, called “ $\lambda(r)$ model”, was developed by (Cheng and Vortmeyer, 1988) and refined in an extensive comparison with experimental data by (Winterberg and Tsotsas, 2000b; Winterberg *et al.*, 2000). The authors argued that especially in reactive flow problems at low Reynolds numbers the assumption of an inhibiting laminar sublayer at the wall is not appropriate. Therefore, the use of a wall heat transfer coefficient, α_w , can only be artificial. The correlations applied for the calculation of the radial/axial heat dispersion coefficient are given by (Tota *et al.*, 2007; Winterberg and Tsotsas, 2000a).

To calculate the flow field under reactive conditions the extended Navier–Stokes equation and the mass continuity equation defined in Chapter 2 (2.7–2.8) were solved. Regarding the boundary conditions for the membrane reactor, there is one considerable difference compared to the PBR: the radial component of the velocity at the membrane wall is not zero. The latter is proportional to the trans-membrane flux. The friction force arising due to the flow through the packed bed can be

calculated according to (Ergun, 1952) by defining the friction coefficient. For low tube-to-particle diameter ratios a significant part of the flow shifts from the core of the bed towards the reactor wall. This so-called flow maldistribution is caused by the non-uniform porosity profile of the packed bed. The effect on the local velocity is pronounced especially at low-particle Reynolds numbers (Winterberg and Tsotsas, 2000b). To describe the experimentally found damped oscillation of the radial porosity profiles, the correlation given by (Hunt and Tien, 1990) was applied.

5.3 Model-Based Analysis of a Distributed Dosing via Membranes

5.3.1 Model Reactions

As model reactions the oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane to ethylene and the ODH of propane to propylene on a $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst were chosen. A detailed analysis of the networks and the five main reactions taking place is given by (Klose *et al.*, 2004b), (Liebner, 2003), and in Chapter 3 of this book respectively.

According to the scheme given in Figure 5.3a, ethane is converted in a parallel reaction to CO_2 and the desired product ethylene. This parallel reaction limits the maximal achievable ethylene selectivity in the reaction (Klose *et al.*, 2004a). Additionally, the consecutive reaction to CO and the total oxidation can further decrease the olefin selectivity. The authors suggested a kinetic model based on a Mars–van Krevelen type redox mechanism for the ethylene production and Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson kinetics for the deep oxidation reactions (Joshi, 2007; Klose *et al.*, 2004a). The derived kinetic model for the ODH of ethane was found to describe a large set of experimental laboratory-scale data with good accuracy (see Chapter 3).

In principle the reaction network of propane, given in Figure 5.3b, is similar. Also propane is converted in a parallel reaction to CO_2 and the desired product propylene. According to the studies of (Liebner, 2003), propylene can be formed,

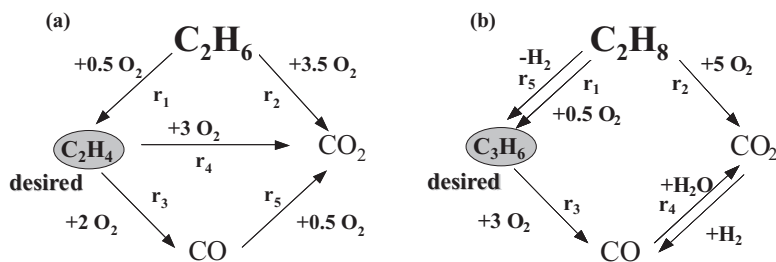


Figure 5.3 Reaction network of the oxidative dehydrogenations of ethane and propane.

respectively, by ODH (r_1) and by the thermal dehydrogenation of propane (r_5) in the absence of oxygen. In contrast to the ethane network and considering the lower temperature range the ratio of CO and CO₂ is determined by the water gas shift reaction.

5.3.2

Simulation Study for ODH of Ethane Using the 1-D Model

This section investigates the performance of a conventional PBR and a single-stage membrane reactor in a simulation study and compares the results for the ODH of ethane to illustrate the reactor behavior in a broad range of operating conditions. Therefore the reduced membrane reactor model given by Equations 5.1–5.3 for one-stage, as well as the reaction rates given by (Klose *et al.*, 2004b) were applied.

As shown in Figure 5.4a, the single-stage PBMR shows a higher ethylene selectivity than the PBR in the oxygen-controlled region for a high mass of catalyst/total flow rate (W/F) corresponding to a high conversion. Increasing the oxygen level decreases the ethylene selectivity. Because of unavoidable uncertainties of the

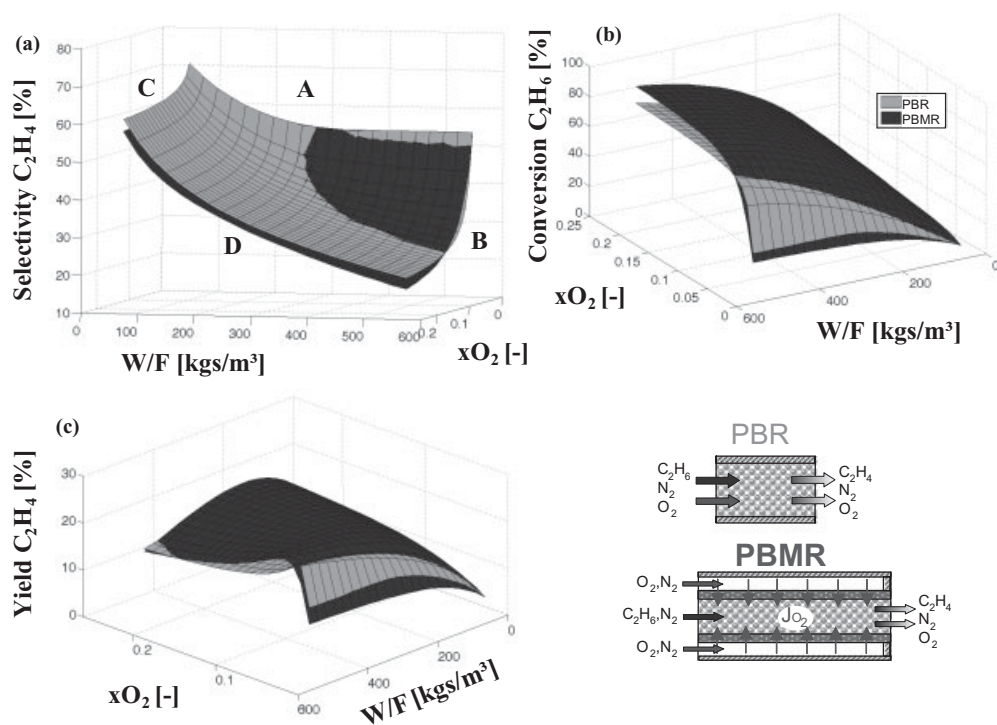


Figure 5.4 Comparison between PBR and PBMR: a) selectivity of ethylene, b) conversion of ethane, c) yield of ethylene. $x_{C_2H_6}^{in} = 1.5\%$, $x_{O_2}^{in} = 0.5\text{--}21.0\%$, $W/F = 50\text{--}550\text{ kg s/m}^3$, $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $F_{TS}/F_{SS} = 1/8$.

kinetic model the simulation results below an oxygen level of 1 vol% should be evaluated with care. In the conversion plot given in Figure 5.4b the benefits of the PBMR can be recognized. Conversion differences of up to 15% can be obtained for a broad range of oxygen concentration and residence time. Below an oxygen concentration of 1.5 vol% the PBR shows slightly higher conversions, which can be explained by the higher local oxygen concentration in the PBR. This region is extended towards higher oxygen concentrations with increasing residence time. Differences in the mean residence time of the reactants between PBR and PBMR are still present, but not so significant as below $W/F = 250 \text{ kg s/m}^3$. With increasing contact time the oxygen level is the only conversion-determining factor. The resulting ethylene yields (Figure 5.4c) reveal that there are two preferable regions for the application of a PBMR. The first one is in the residence time-controlled region (in this case below approximately 250 kg s/m^3). In this region the oxygen concentration can be relatively high. The higher ethylene yields achievable here result from the high reactant conversion. The second region, where simulation postulates the highest PBMR yields, is at longer contact times for oxygen concentrations below 1.5 vol%.

Finally, a comparison between the dosing concepts will be given by means of a selectivity–conversion plot. To get an insight into the selectivity behavior of the PBMR for the whole parameter range studied, one can extract all the simulation results for ethylene selectivity and ethane conversion and plot the corresponding values together in one diagram (Figure 5.5). The resulting envelope describes the attainable region for the reactor at 600°C , for the flow rates and reactant concentrations considered. In this special case the borders of the envelope are the edges indicated in Figure 5.4a as lines A, B, C and D. The results given in Figure 5.5 show that for low residence times (line C) and at high oxygen concentration (line D) the PBMR outperforms the PBR. However, in this region the yields are

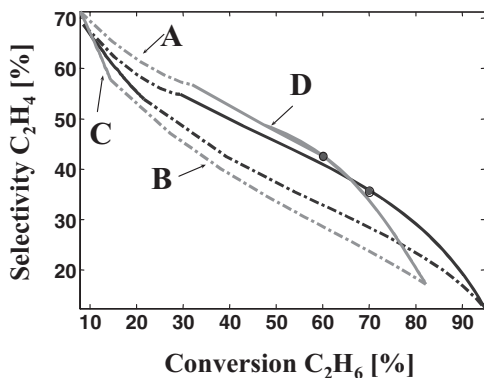


Figure 5.5 Ethylene selectivity versus ethane conversion in a fixed-bed and one-stage membrane reactor; $x_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{in}} = 1.5\%$, $x_{\text{O}_2}^{\text{in}} = 0.5\text{--}21.0\%$, $W/F = 50\text{--}550 \text{ kg s/m}^3$, $T = 600^\circ\text{C}$,

$F_{\text{TS}}/F_{\text{SS}} = 1/8$. A, B, C, and D are related to lower and upper limits of parameter ranges with respect to oxygen concentration and residence time.

quite low in both reactors. Further, the curves of the PBMR are located within the operating window of the PBR; thus, one can easily find operating parameters where the PBR is superior to the PBMR. For ethane per pass conversion below approximately 65% the PBR allows higher ethylene selectivity and therefore higher yields. If higher per pass conversions are needed, the reaction should be carried out in a PBMR, because the ethylene selectivity does not decrease as rapidly as in the reference concept (PBR). The maximal ethylene yields, marked by dots, are hardly different in the two reactors. According to the simulation result, 25.2% of the fed ethane is converted to ethylene for the chosen simulation conditions. This is achieved in the membrane reactor for around 10% higher conversion, while the ethylene selectivity is approximately 7% below that of the PBR.

The following section presents simulation results of the 1+1-D reactor model, describing the laboratory-scale membrane reactor used (see chapter 5.4.2). For the sake of simplicity, the calculations are carried out for a homogeneous membrane with a pore diameter of $3\mu\text{m}$, and a typical membrane support with structure parameters is summarized in Table 5.1 (Hussain, 2006; Thomas, 2003). Figure 5.6a,b

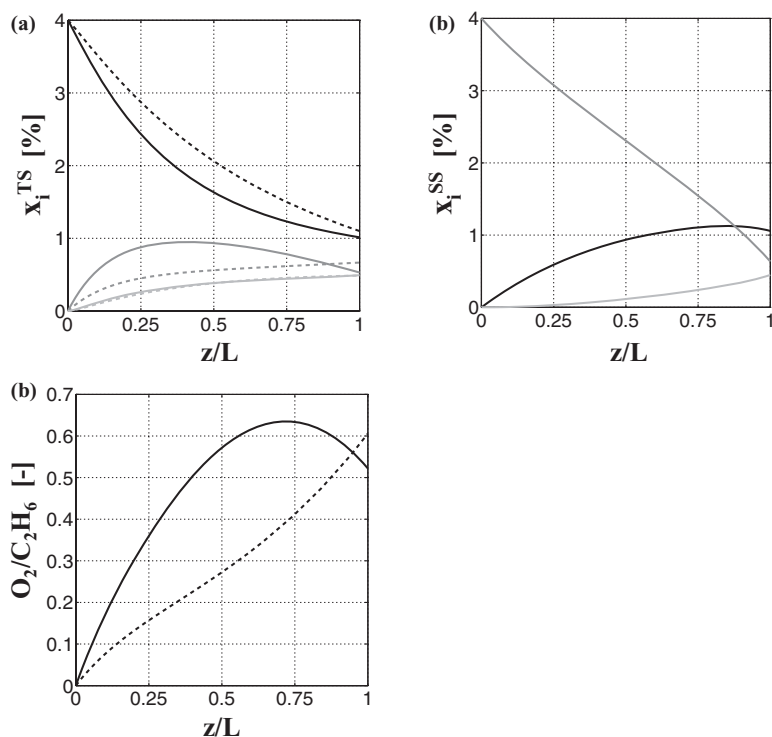


Figure 5.6 Comparison of simulation results for the 1-D (dashed) and the 1+1-D (solid) reactor model. Axial ethane (black), O_2 (dark gray), ethylene (light gray).

Concentration profiles on: a) TS and b) SS. c) Oxygen to ethane concentration ratio on: $W/F = 400\text{ kg s/m}^3$, $T = 600^\circ\text{C}$, $x_{C_2H_6}^{in} = 2\%$, $x_{O_2}^{in} = 2\%$, $F_{TS}/F_{SS} = 1/1$.

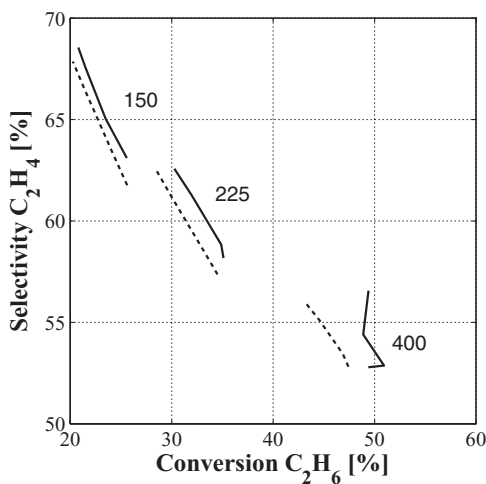


Figure 5.7 Comparison of simulation results for the 1-D (dashed) and the 1+1-D (solid) reactor model. Conditions: $W/F = 150/225/400 \text{ kg s/m}^3$, $T = 600^\circ\text{C}$, $x_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{in}} = 2\%$, $x_{\text{O}_2}^{\text{in}} = 2\%$, $F_{\text{TS}}/F_{\text{SS}} = 2/1-1/9$.

illustrates axial concentration profiles of the reactants and ethylene on both membrane sides. These results correspond to extremely low trans-membrane pressure differences of approximately 50 mbar. It can be seen that the simple model given by Equations 5.7–5.14 (dashed line) gives higher local ethane concentrations than the more realistic 1+1-D reactor model (solid line). According to this model relatively high ethane and even ethylene concentration can be expected on the SS. At the same time the diffusive flux considerably enhances the transport of oxygen through the membrane. This results in a high local oxygen to ethane concentration ratio (Figure 5.6c) and is responsible for the higher ethane conversions. The results suggest that the simpler model (5.1–5.3) underestimates the achievable ethylene yields in the membrane reactor. As a check simulations were carried out for higher trans-membrane pressure differences by changing the total flow rate and $F_{\text{TS}}/F_{\text{SS}}$ flow ratio. As expected, the results show (Figure 5.7) that, at short contact times ($W/F = 150 \text{ kg s/m}^3$), both models give an almost identical reactor performance. Small discrepancies can be seen only by dominating tube side flow conditions ($F_{\text{TS}}/F_{\text{SS}} > 0.5$). In these cases a slightly higher ethylene selectivity is to be expected. With increased contact time ($W/F = 225$ and 400 kg s/m^3) the difference between the models increases. Ethane conversion increases, while a slight increase of the calculated ethylene selectivity is obtained. These results reveal that for the calculated laboratory-scale PBMR using a thin membrane thickness of 1.5 mm above approx. 200 kg s/m^3 space time the more complex model should be used to compare reactor concepts. In cases where the membrane transport is dominated by the viscous flow, the simple 1-D model can give sufficiently accurate results for a first comparison.

5.4 Experimental

5.4.1

Catalyst and Used Membrane Materials

As described in Chapter 3 the $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst used in this study for the ODH of ethane and propane in all reactors was prepared by soaking and impregnation of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with a solution of vanadyl acetylacetonate in acetone followed by a calcination step at 700 °C. The vanadium content of the catalyst was 1.4% V. The surface of the calcinated catalyst was $158\text{ m}^2/\text{g}$, measured by the single-point BET method. The color of the fresh catalyst is yellow, indicating that vanadium was mainly in the +5 oxidation state (Oppermann and Brückner, 1983). After the measurements, the catalyst color had changed to a light blue-green. This can be attributed to a significant reduction of V(V) to V(IV). Ceramic (HITK e.v.) and sintered metal (GKN) membranes for oxygen dosing were investigated experimentally. The tubular ceramic composite membranes in a pilot-scale used for feeding air as the oxidant were provided by the Hermsdorfer Institut für Technische Keramik. They were already characterized in Chapter 4. They consisted of a mechanically stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ support (average pore diameter: $3\ \mu\text{m}$; thickness: 5.5 mm) on which two more $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ layers (pore diameters: $1\ \mu\text{m}$ and $60\ \text{nm}$; thickness $25\ \mu\text{m}$) and finally one $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ layer were deposited (pore diameter: $10\ \text{nm}$; thickness: $2\ \mu\text{m}$). The whole membrane tube had a length of 350 mm and an inner/outer diameter of 21/32 mm. Both ends of the membrane were vitrified, leaving in the center of the membrane a permeable zone of 104 mm (see Figure 5.8a). The mass transport properties of this membrane type were characterized by the authors in a previous study (Hussain, Seidel-Morgenstern, and Tsotsas, 2006). The sintered metal membranes were provided by GKN Sintered Metals Filters GmbH. These mechanically stable membranes are made of Inconel 600, and had a geometry similar to ceramic membranes (average pore diameter: $0.3\ \mu\text{m}$; thickness: 3 mm). During assembly of the membrane reactor, the membrane tubes were filled with inert material in the non-permeable zones and with the above-described $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst in the porous reaction zone.

5.4.2

Single-Stage Packed-Bed Membrane Reactor in a Pilot-Scale

In order to study a PBMR with radial dimensions close to an industrial scale, a pilot-plant was realized allowing total feed flow rates up to 4500 L/h. Beside the possibility to evaluate the development of radial and axial gradients the large scale had the advantage that the impact of measuring installations, especially thermocouples within the catalyst bed, which disturb fluid dynamics, was significantly reduced. The single-stage PBMR consisted of a stainless steel tube (inner

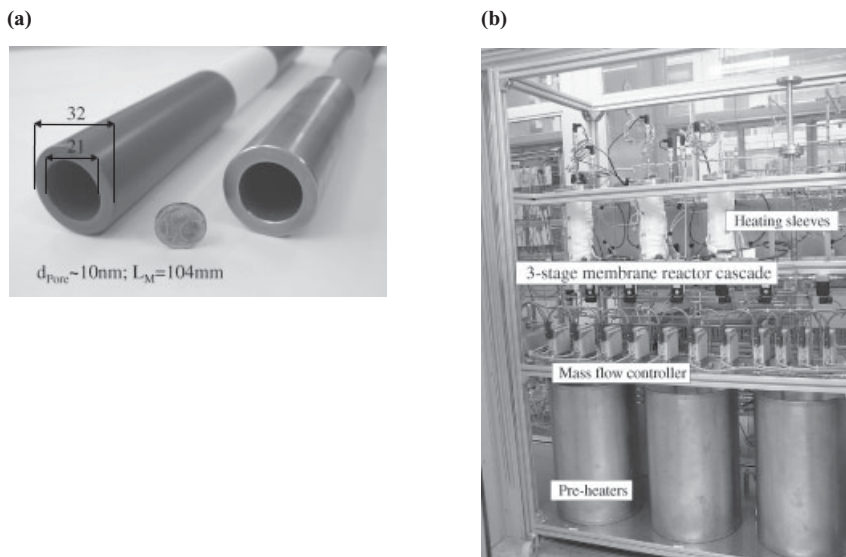


Figure 5.8 a) Porous asymmetric Al_2O_3 membrane (left) and sintered metal membrane (right). b) Multi-stage membrane reactor cascade for the oxidation of short-chain hydrocarbons on a pilot scale.

diameter: 38.4 mm) into which the membrane tube filled with catalyst was inserted. The reactor was heated by an electric heating sleeve outside the steel tube. The hydrocarbons, for safety reasons diluted 1:10 in nitrogen, were fed on the tube side of the membrane. Air was dosed from the shell side over the membrane into the reactor. The shell side outlet was closed so that all dosed air was pressed through the membrane into the catalyst bed (see Figure 5.1). This configuration is similar to that reported most often in the recent literature, for example, by (Mallada, Menéndez, and Santamaría, 2000a; Ramos, Menendez, and Santamaria, 2000; Tonkovich *et al.*, 1996b). However, it differs from those studies, where the shell side outlet was open, in that oxidant transfer over the membrane is influenced by diffusion (Farrusseng, Julbe, and Guizard, 2001; Kölsch *et al.*, 2002). Pressing all air over the membrane has the advantage of an easy control of the amount of air inserted. In this way the membrane was used as a non-perm selective oxidant distributor in a “dead-end” configuration. During assembly of the reactor the membrane tube was filled with inert material in the vitrified zones and with $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst (17 g) in the permeable section. Five thermocouples were placed in the center of the tube: at the reactor inlet/outlet, at inlet/outlet of the porous zone and in the middle of the catalyst bed (see Figure 5.10a). Additionally, thermocouples were installed on the surface of the membrane on shell and tube side. Gas samples were taken at the tube side inlet and directly after the reactor outlet. The membrane tube was fixed in housing with fixed flanges. Both mem-

brane sides were sealed gas-proof by pressing the applied graphite seals (Novafit) during the assembling of the slip-on flanges at the ends. These flanges had a distance of 125 mm from the hot reaction zone. Because of the material of the seals the upper head segment temperature was limited to 550 °C. It was possible to operate the reactor at catalyst temperatures up to 650 °C without any damage to the seals or the membrane itself.

5.4.3

Reference Concept—Conventional Fixed-Bed Reactor

For the fixed-bed experiments the same reactor equipment was used as for the PBMR. A completely vitrified alumina membrane with the same geometry was installed in the membrane reactor housing. All reactants were fed in a co-feed mode (Figure 5.1). The application of a vitrified membrane avoids wall reactions compared to a simple fixed-bed reactor made from stainless steel. Further it allows experiments to be performed under similar heat transfer conditions.

5.4.4

Multi-Stage Membrane Reactor Cascade

The membrane reactor cascade (PBMR-3) applied for studying the local concentration distribution of oxygen and the residence time behavior consists of a series connection of three identical membrane reactors, as described in the previous section and illustrated in Figure 5.1. The catalyst masses placed in every stage of the PBMR-3 were 17 g. The tube side outlet of each reactor was connected with the tube side inlet of the following reactor using a heated transfer line. The hydrocarbons were inserted in the tube side inlet of the first reactor. Air was fed via a membrane from the shell sides of all reactors. To realise as different dosing profiles of air, for example, increasing (10/30/60%), uniform (33/33/33%) and decreasing (60/30/10%), the distribution of the overall air amount between the reactors was modified systematically. Further, each reactor could be heated separately by an electrical heating sleeve. However, for the experiments the temperature was kept equal in all the reactors. Gas sampling was possible at the tube side inlet of the first reactor and at each tube side outlet of the three reactor stages.

5.4.5

Analytics

The set-up used consists of several units: reactor modules, catalytic afterburner and a gas chromatograph (Agilent 6890 GC/TCD with 5973 MSD) with a 12-port multiposition valve for reactant and product stream analysis. The catalytic afterburner had to prevent hazardous emissions to the environment. A SIMATIC S7-based process control system was implemented to run the unit automatically and recover all process data. Feed mixtures and flow configurations were realized by

using electronic mass flow controllers (Bürkert, type 8712). Gas samples were taken from different positions of the reactors as described below by switching the multiposition valve. They were transferred via a heated line to the sample valve of the GC-MSD to prevent condensation. All gas samples were analyzed with a GC-TCD/MSD system equipped with a four-column configuration. This configuration included a HP Plot Q column for the quantification of CO₂, ethane/propane and ethylene/propylene, a HP Molsieve 5A column for the separation of permanent gases and CO and a FFAP column to analyze oxygenates.

5.4.6

Experimental Conditions

Based on the preliminary theoretical analysis shown above, a large set of experimental studies was carried out in a temperature range between 520–650 °C (ethane) and 350–500 °C (propane). The molar O₂/C_nH_{2n+2} ratio was varied between 0.5–5.0 and especially near the stoichiometric ratio (hydrocarbon/oxygen = 2:1) of the ODH of ethane. In the investigations, high space velocities were applied, closer to the requirements set by industry. The inverse weight hourly space velocity was varied between W/F = 100–400 kg s/m³ (catalyst mass/total volumetric flow rate). Additionally, overall oxygen hydrocarbon ratios were kept below the lower explosion limit, which favored safety of operation. In all PBMR measurements the shell side/tube side feed ratio was adjusted at 8, meaning 88% of total feed flow was permeated over the membrane. Hereby this ratio was kept constant independently on the dosed oxygen amount by mixing air with nitrogen for the permeating feed. The reproducibility was checked by conducting product stream analysis more than three times on every set of experimental parameters and additionally by twice repeating every complete run to examine additionally changes of the catalyst itself. The basic reference used to compare the performance of the reactors was the weight hourly space velocity, which was the same for all considered dosing strategies. Thus, the overall feed flow rates of the PBMR-3 were related to the feed flow rates of the PBR and PBMR, by applying a corresponding mass of catalyst.

5.5

Results for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene

5.5.1

Comparison Between PBR and PBMR Using Ceramic Membranes in a Single-Stage Operation Mode

Figure 5.9a,c,e compares the performance of a single-stage PBMR using a ceramic membrane and a conventional PBR on a pilot scale for lean oxygen conditions (O₂/C₂H₆ = 1), and Figure 5.9b,d,f does the same for excess oxygen conditions (O₂/C₂H₆ = 5).

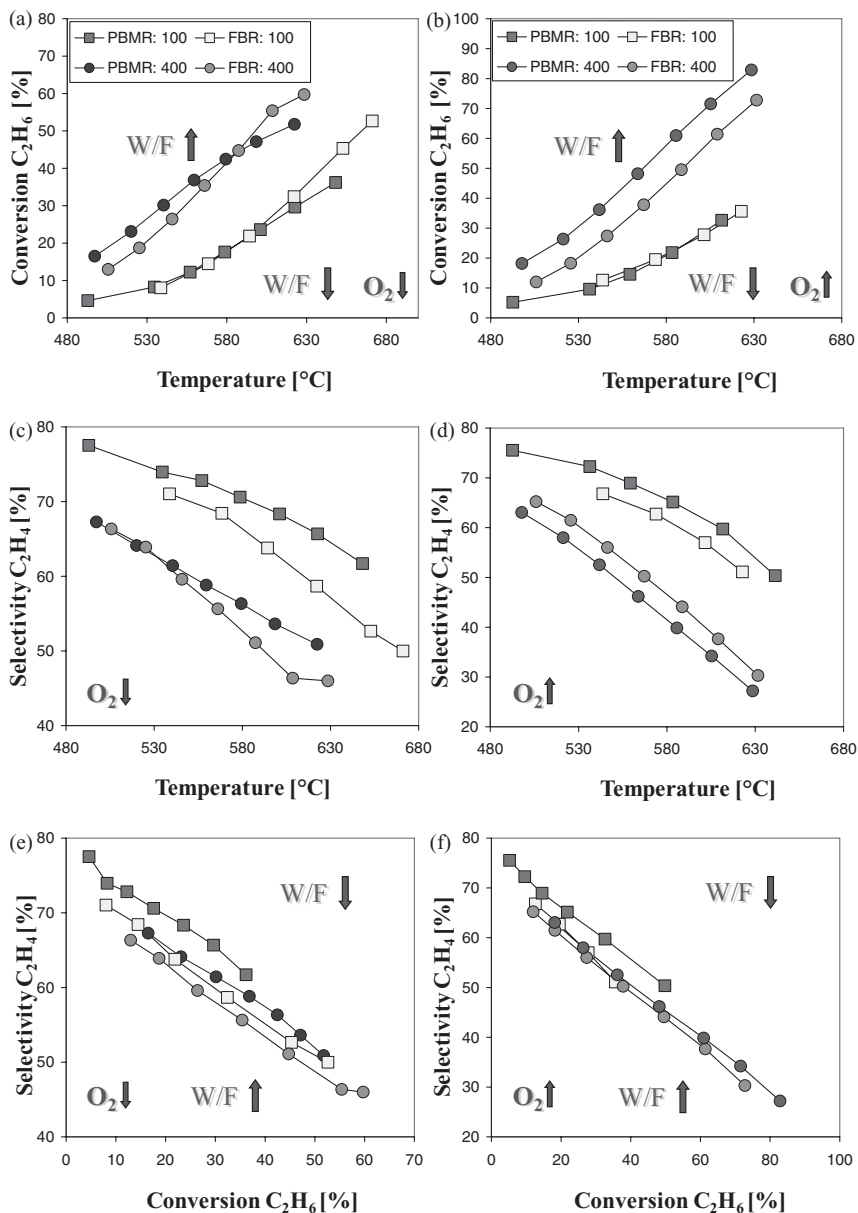


Figure 5.9 a), b) Conversion of ethane versus temperature. c), d) selectivity of ethylene versus temperature. e), f) Selectivity of ethylene versus conversion, ethane molar

fraction $x_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{in}} = 1.5\%$, $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_6 = 10$. a. $\text{O}_2 \uparrow$, $\text{W/F} = 100/400 \text{ kg s/m}^3$, catalyst: $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (1.4%), BET: $157 \text{ m}^2/\text{g}$.

According to the simulations presented in the theoretical analysis above, a higher ethane conversion can be expected in the PBMR as long as the oxygen availability does not become rate-determining. This is due to the prolonged contact time of ethane over the catalyst bed compared to the PBR. Further, the parameter study revealed that, under oxygen excess conditions, the sensitivity of ethylene selectivity to oxygen partial pressure is low and for this reason, at moderate excess of oxygen, the PBMR should provide higher ethane conversion as well as higher ethylene yields.

Figure 5.9a,b gives the impact of membrane-assisted oxidant dosing on ethane conversion under lean oxygen and excess oxygen conditions, respectively. For an excess of oxygen (Figure 5.9b) and high contact times ($W/F > 100 \text{ kg s/m}^3$) the PBMR outperforms the PBR significantly. At short contact times ($W/F = 100 \text{ kg s/m}^3$) and low temperatures (below 600°C) the conversions obtained in the PBMR and PBR are hardly different, as predicted by simulations. The enhanced conversion in the PBMR can be explained by the higher residence time induced by the distributed feeding of O_2 and N_2 over the membrane (see Section 5.2.1). In contrast, under lean oxygen conditions and for temperatures over 600°C the PBR shows a better performance concerning conversion. For these operation parameters the PBMR seems to be limited with respect to oxygen. Thus, the dosed amount of O_2 cannot be distributed radially over the catalyst bed. Latter aspect will be investigated in detail using 2-D reactor models. Higher conversions of ethane in the PBR can be obtained also at short contact times and at high temperatures.

The selectivity of the desired intermediate product ethylene could be significantly increased in the PBMR, especially for lean oxygen conditions, but also for conditions of oxygen excess and short residence times. Thus, the concept of decreasing the local oxygen concentration by distributed dosing to avoid series reactions forming CO and CO_2 has proven to be successful applying ceramic membranes. For further information see Hamel *et al.*, 2003; Thomas, Klose, and Seidel-Morgenstern, 2001.

Under lean oxygen conditions ethylene selectivity can be significantly enhanced using the PBMR at similar levels of ethane conversion (Figure 5.9e); in contrast under conditions of oxygen excess the selectivity–conversion plots fall together (Figure 5.9f) with those of the corresponding PBR reference experiments. Thus, a benefit regarding ethylene selectivity is given especially at low oxygen-to-hydrocarbon ratios.

A further intention of investigating membranes on a pilot scale was to study the developing radial temperature profiles. Thus, seven thermocouples were placed in the PBMR to measure the temperature at different positions of the catalyst bed and the membrane surface, respectively. The position of the thermocouples illustrated in Figure 5.10a was already described in Section 5.4. A more detailed analysis of the distributed dosing of reactants on the axial temperature profiles was already given by (Tota *et al.*, 2007). The study revealed that, for the PBMR, the heat transfer is characterized by heat conduction and additionally a high convective

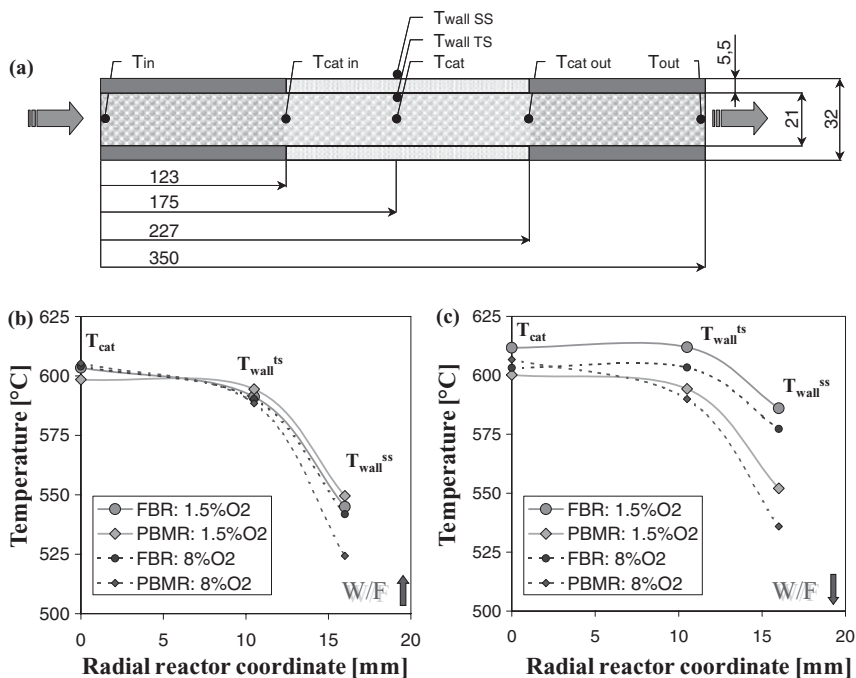


Figure 5.10 a) Placement of thermocouples, b) temperature versus radial reactor coordinate ($W/F = 400 \text{ kg s/m}^3$), c) temperature versus radial reactor coordinate ($W/F = 200 \text{ kg s/m}^3$), $x_{C_2H_6}^{in} = 1.5\%$.

radial flow due to the distributed feeding of O₂ and N₂. Thus, the feed of the PBMR can be heated up more rapidly and/or the temperature can be controlled significantly better than in co-feed mode in the PBR, where heat transfer takes place only by heat conduction over the reactor walls.

The temperature regime with respect to the radial distribution is given in Figure 5.10b,c. As can be seen in Figure 5.10b at high contact times ($W/F = 400 \text{ kg s/m}^3$, low feed rates) the differences between PBMR and PBR are small, approximately 5 K. For a higher concentration of oxygen (8%) the temperatures at the shell side of the membrane wall ($T_{wall \text{ SS}}$) are lower than in lean oxygen conditions in both reactor concepts. This is because the catalyst bed temperature T_{cat} is used as the control variable for the heating sleeves. A higher feed concentration of oxygen leads to an increase of the reaction rate, hence to enhanced heat generation. The latter is compensated by the controller, which is reducing the heating power of the heating jacket over the reactor length.

In the case of higher feed flow rates ($W/F = 200 \text{ kg s/m}^3$) the radial temperature gradients are small and can be neglected for the investigated membrane diameter (Figure 5.10c).

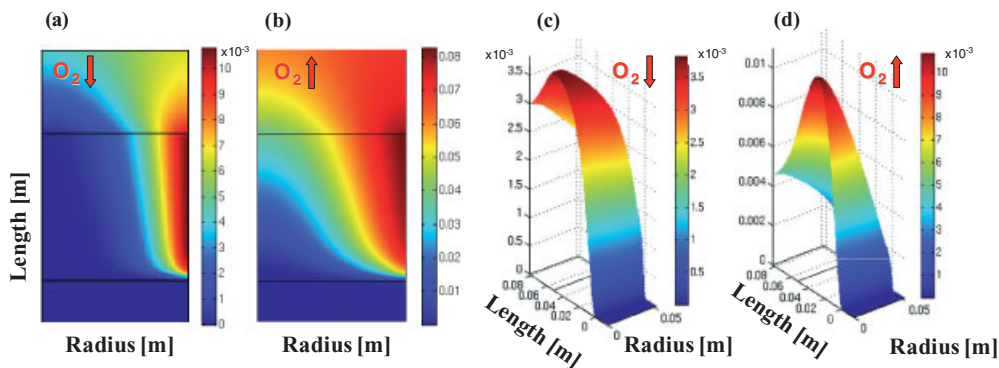


Figure 5.11 a), b) Simulated oxygen concentration fields in the PBMR, c), d) ethylene concentration using the $\lambda(r)$ model. $W/F = 400 \text{ kg s/m}^3$, ethane molar fraction $x_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{in}} = 1.5\%$, $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_6 = 10_2\downarrow$ and $5\text{O}_2\uparrow$, $T = 610^\circ\text{C}$.

5.5.2

2-D Simulation Results—Comparison Between PBR and PBMR

Based on the detailed model presented in Chapter 2 the concentration, temperature and velocity fields in the PBMR were calculated. As selected results the calculated concentration fields of oxygen and the desired intermediate product ethylene using the “ $\lambda(r)$ model” are illustrated in Figure 5.11. The simulated concentration fields of oxygen (Figure 5.11a,b) illustrate clearly the PBMR principle: lowering the local oxygen concentration to avoid series reactions by membrane-assisted distributed dosing. As shown in Figure 5.11a, under lean oxygen conditions and for temperatures over 600°C the PBMR is limited with respect to oxygen. Thus, the dosed amount of O_2 cannot be distributed radially in the whole catalyst provided. Consequently, the PBMR reveals under this condition a better performance concerning conversion. In contrast, for higher concentrations of oxygen (Figure 5.11b) the catalyst bed is used more efficiently, but the impact of series reactions increases, indicated by decreasing ethylene concentration (Figure 5.11c).

Table 5.2 gives an overview with respect to the results of the reduced 1-D model (5.1–5.3) and the more detailed “ α_w model” and “ $\lambda(r)$ -model”, respectively, in comparison to the experimental data. The oxygen concentrations calculated with the 1-D model are considerably lower than those of the 2-D model. The predicted ethane conversion values (Table 5.2) are 3–7% higher. Thus, the lower oxygen concentration of the 1-D model results from higher oxygen consumption. Especially for high contact times ($W/F = 400 \text{ kg s/m}^3$), that is, low volumetric flow rates as well as low Reynolds numbers, ethane conversion as well as ethylene selectivity could be described in a relatively good agreement with the detailed “ $\lambda(r)$ model”, taking into account the radial oxygen profile and porosity distribution. This conclusion was also published by (Hein, 1999; Winterberg *et al.*, 2000) especially for reactive conditions. For short contact times ($W/F = 100 \text{ kg s/m}^3$), that is, high

Table 5.2 Evaluation of the detailed 2-D $\alpha_w/\lambda(r)$ models and the reduced 1-D reactor model by means of experimental data: $x_{C_2H_6}^{in} = 1.5\%$, $x_{O_2}^{in} = 8\%$, $T = 610^\circ\text{C}$.

	Experiment		1-D model		α_w model		$\lambda(r)$ model	
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
W/F [kg s/m ³]	100	400	100	400	100	400	100	400
Conversion C ₂ H ₆	33	72	36	79	32	66	32	72
Selectivity C ₂ H ₄	60	34	49	30	50	32	51	33
Yield C ₂ H ₄	20	25	18	24	16	21	16	24

Reynolds numbers, the applied “ α_w model” and “ $\lambda(r)$ model” are close together, as confirmed by (Bey, 1998; Tsotsas and Schlünder, 1990)

5.5.3

Application of Sintered Metal Membranes for the ODH of Ethane

In spite of the performance improvement by membrane-assisted oxidant dosing, the drawback of a higher construction effort has to be addressed, too, and temperature resistant sealings of the membranes have to be found which should be safe and cost-effective. In this study graphite was used for sealing the ceramic membrane. One alternative can be the use of sintered metal membranes characterized in Chapter 4. Unfortunately, sintered metal membranes have much larger pores than ceramic ones. Thus, the trans-membrane pressure drop can be expected to be much lower than for mesoporous ceramic membranes. This is problematic on two counts. First, when the trans-membrane pressure drop is of the same order of magnitude as the pressure drop over the catalyst bed, the distribution of the reactants along the length is no longer uniform, which can significantly affect the reactor performance (see also Section 5.5.4). Second, under the conditions of laboratory experiments, according to the theoretical analysis shown above, it seems impossible to compensate uncontrolled diffusive transport for the sintered metal membranes. Only at higher feed rates, when the dominating convective transport can be anticipated, does the application of sintered metal membranes seem to be attractive in the pilot plant.

The sintered metal membrane (PBMR-SM) described in Section 5.4.1 was investigated under the same condition as the PBR and the PBMR using ceramic composite membranes. A comparison is given in Figure 5.12. It has to be noted that the pressure drop over the metal membrane is approximately one-third that of the ceramic membrane (Figure 5.12c). For this reason, the focus is set on those experiments with varying contact times because they demonstrate most sensitively the impact of trans-membrane pressure drop on reactor performance.

In comparison to the PBMR experiments with the ceramic membrane for short contact times, that means at high feed flow rates ($W/F = 100\text{ kg s/m}^3$, see

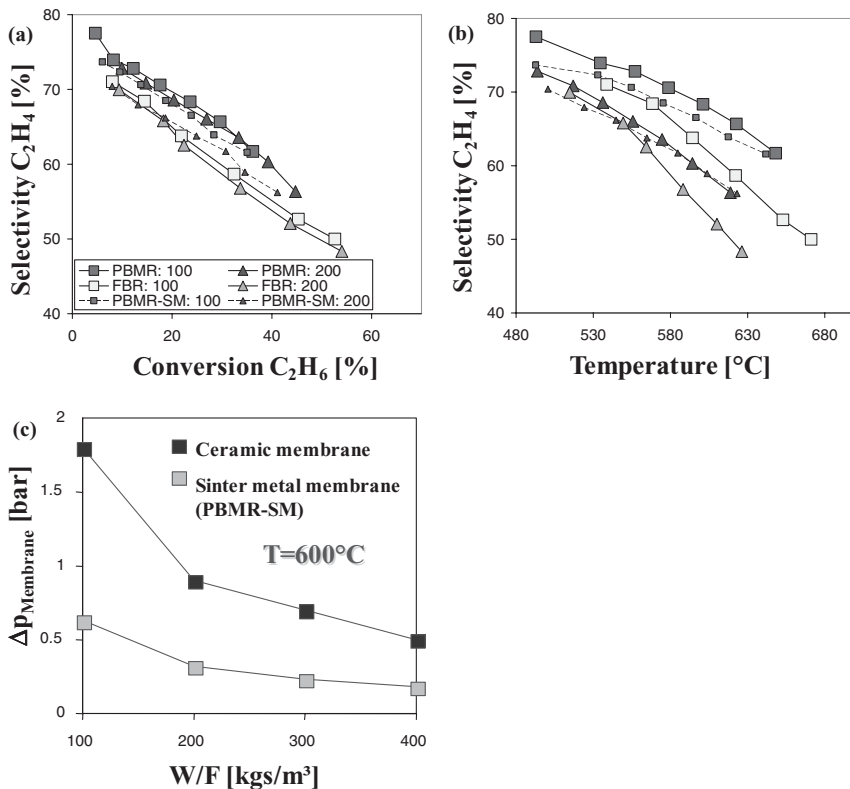


Figure 5.12 Comparison of fixed-bed (PBR) and one-stage membrane reactors using ceramic (PBMR) and sintered metal membranes (PBMR-SM). a) Ethylene selectivity versus conversion. b) Ethylene

selectivity versus temperature. $x_{C_2H_6}^{in} = 1.5\%$, $O_2/C_nH_m = 1$, $W/F = 100\text{--}200\text{ kg s/m}^3$. c) Pressure drop over the ceramic and sintered metal membrane at 600 °C.

Figure 5.12a,b), the performance of the PBMR with the sintered metal membrane is slightly lower. Plotting ethylene selectivity versus ethane conversion also for higher contact times ($W/F = 200\text{ kg s/m}^3$) as illustrated in Figure 5.12a, the pattern of PBMR-SM is between those of PBMR using ceramic membranes and PBR. This indicates that, due to the lower trans-membrane pressure drop shown in Figure 5.12c for the metal membrane, back-diffusion is expected to play a larger role than for the ceramic membrane. The problem of back-diffusion was investigated in detail and already discussed by (Tota *et al.*, 2006, 2007). However, despite this limitation, the usage of metal membranes with their better characteristics regarding construction and mechanical stability is possible in principle and can be considered as an attractive alternative to overcome the problems with ceramic membranes if a sufficient level of trans-membrane pressure drop can be reached.

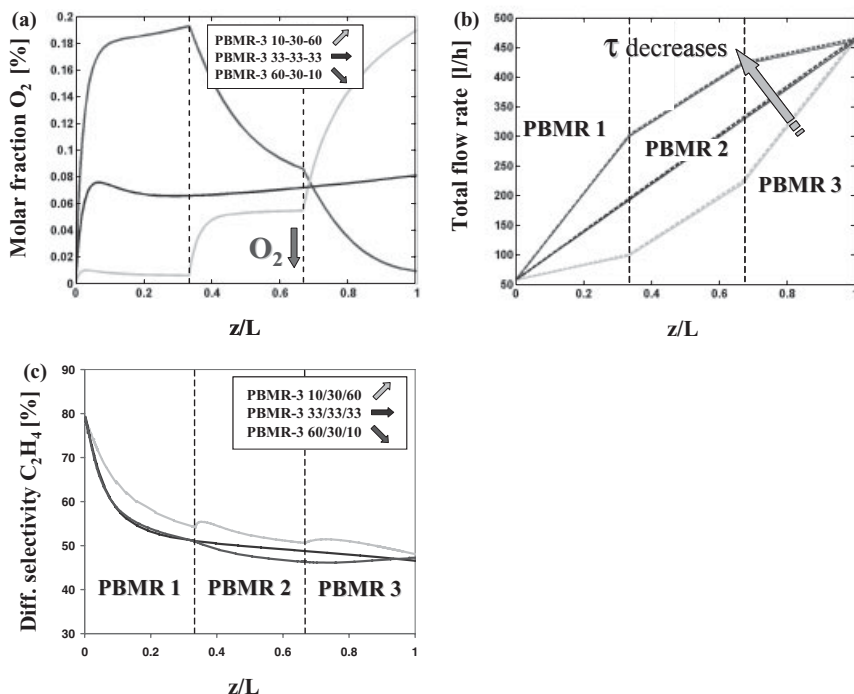


Figure 5.13 Simulation results for: a) total flow rate, b) molar fraction of oxygen, c) differential ethylene selectivity in a three-stage membrane reactor cascade. $W/F = 400 \text{ kg s/m}^3$, $x_{C_2H_6}^{\text{in}} = 1.5\%$, $x_{O_2} = 0.75\%$, $T = 600^\circ\text{C}$.

5.5.4

Investigation of a Membrane Reactor Cascade—Impact of Dosing Profiles

A detailed proposition concerning the local reaction rates including undesired parallel-series reactions is given by the differential selectivity. For the postulated reaction network of the ODH of ethane to ethylene (Figure 5.3) the differential selectivity introduced in Chapter 1 (Equation 1.30) is defined for the ODH of ethane as follows:

$$\text{Differential selectivity } C_2H_4 = \frac{r_1 - r_3 - r_4}{r_1 + r_2} \quad (5.15)$$

Especially for the investigation of suitable dosing profiles influencing the local oxygen concentration and contact time in the three-stage membrane reactor cascade (PBMR-3) the differential selectivity is a useful parameter. In the PBMR-3 three different dosing profiles were investigated: increasing (10/30/60%), uniform (33/33/33%) and decreasing (60/30/10%). The resulting axial total flow rates and axial molar fractions of oxygen are depicted in Figure 5.13a,b,

respectively. The increasing dosing profile is characterized by a very low oxygen concentration, especially in the first and second stages (Figure 5.13a). Based on the obtained local oxygen concentration the highest selectivity of the intermediate ethylene can be expected. Corresponding to the lowest total flow rate as well as the highest residence times of the reactants can be obtained by realising an increasing dosing profile. So a high ethane conversion can be expected as long as oxygen is available. Figure 5.13c illustrates the differential selectivity of ethylene, calculated by means of the reduced 1-D model, as a function of the dimensionless cascade length, $\xi = Z/L$.

In general the differential selectivity decreases over the reactor length, based on the increasing intermediate concentration of ethylene and the resulting increasing reaction rates r_3 and r_4 , respectively. For the chosen simulation conditions of long contact times and low oxygen concentration ($W/F = 400 \text{ kg s/m}^3$, $x_{\text{O}_2} = 0.75\%$) the increasing dosing profile (10/30/60%) reveals the highest differential selectivity of ethylene.

The increasing dosing profile is characterized by a very low oxygen level, especially in the first PBMR, corresponding to a long contact time. Thus, the desired reaction r_1 forming ethylene can take place. Simultaneously, the ethylene-consuming consecutive reactions r_3 and r_4 are suppressed due to the low oxygen level (see Figure 5.13a). In contrast, the uniform (33/33/63%) and decreasing (60/30/10%) dosing profiles are characterized by a higher local oxygen level.

The obtained performance parameters of the experimentally investigated PBMR-3 are given in Figure 5.14. Based on the kinetics and the reaction network the ethane conversion is increasing and selectivity of the desired intermediate product ethylene is decreasing with increasing temperature as discussed for the single-stage membrane reactor PBMR. The highest conversion (Figure 5.14a) can be obtained for the uniform and decreasing dosing profiles. The temperature-dependence of the ethane conversion is very similar for both. The increasing dosing profile (10/30/60%) reveals a slightly lower conversion, due to oxygen limitation, especially for high temperatures. In general the membrane reactor cascade demonstrates a better performance with respect to conversion of ethane compared to the single-stage PBMR and the conventional fixed-bed reactor. An explanation is the higher residence time of the reactants by means of distributed dosing, which is more significant in the cascade. The integral ethylene selectivity of the cascade is illustrated in Figure 5.14b. As predicted in the calculations, the increasing dosing profile shows the highest ethylene selectivity followed by the constant and decreasing profiles. Thus, the sequence of ethylene selectivity for a comparable conversion is shown in Figure 5.14c. Additionally, the selectivity of ethylene at the outlet of the particular stages (axial concentration profile) for $T = 600^\circ\text{C}$ is given in Figure 5.14d. It can be recognised that, at the outlet of the first stage, the increasing dosing profile shows a significant enhancement of the intermediate selectivity. The corresponding low local concentration of oxygen is responsible for the suppression of further oxidation to CO and CO₂, respectively. Due to the non-optimal condition that the total amount of dosed oxygen was taken the same in all reactor configurations, the rapid increase of local oxygen concentration, especially in the

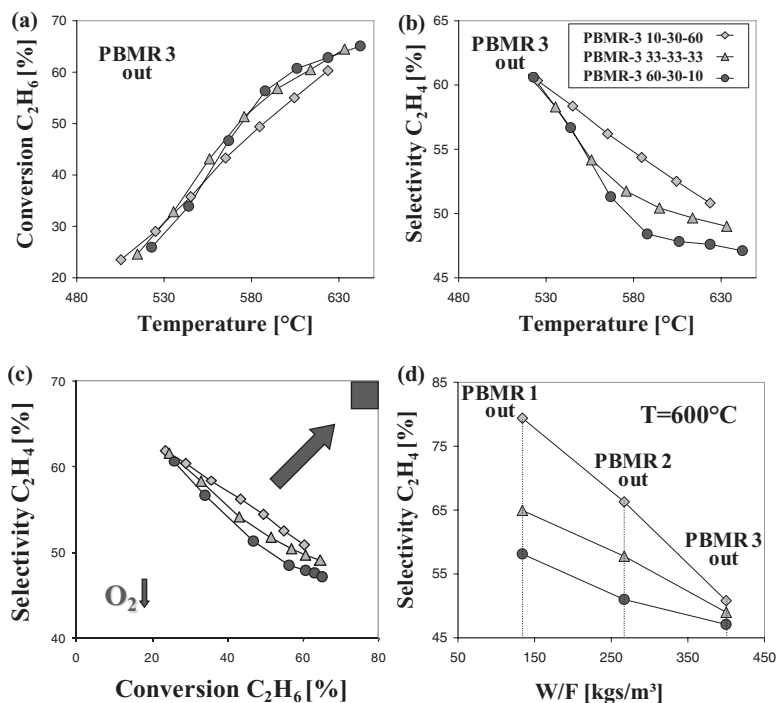


Figure 5.14 a) Conversion of ethane versus temperature, b) selectivity of ethylene versus temperature, c) selectivity of ethylene versus ethane conversion, d) selectivity of

ethylene at the outlet of every single membrane reactor in the cascade. $x_{C_2H_6}^{in} = 1.5\%$, $O_2/C_2H_6 = 1$, $W/F = 400 kg/m^3$.

third stage, impairs the ethylene selectivity due to undesired consecutive reactions. Nevertheless, the trend of an enhanced selectivity obtained by the increasing dosing profile is obvious.

5.5.5

Quantitative Comparison of the Investigated Reactor Configurations

Table 5.3 gives a short summary with respect to performance parameters obtained from the experimental investigation of the ODH of ethane to ethylene using ceramic membranes in single-stage and multi-stage operation.

It can be seen that a distributed dosing of oxygen via membranes leads to a significant increase of the ethylene selectivity from 46.3% (PBR) to 52.3% (PBMR) applying a single-stage operation. Further improvement of reactor performance is possible using a multi-stage reactant dosing and applying an increasing dosing profile. In particular the investigated increasing dosing profile (PBMR-3; 10/30/60%) revealed an enhanced selectivity of ethylene and simultaneously a

Table 5.3 Performance parameter of all investigated reactor configurations: $T = 610^\circ\text{C}$, $x_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{in}} = 1.5\%$, $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_6 = 1$, $W/F = 400 \text{ kg s/m}^3$.

	Conversion C_2H_6	Selectivity C_2H_4	Yield C_2H_4	Yield CO	Yield CO_2
Configuration	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
PBR	55.4	46.3	25.6	21.2	5.6
PBMR ^{a)}	50.1	52.3	26.2	17.6	5.1
PBMR-3 10/30/60%	60.2	52.5	31.6	20.0	6.1
PBMR-3 33/33/33%	60.5	50.1	30.3	22.8	6.7
PBMR-3 60/30/10%	61.8	47.8	29.5	24.7	7.0

a) Ceramic membrane, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 10 nm.

higher ethane conversion. Thus, a maximal ethylene yield of 31.6% was observed in the PBMR-3 for the considered conditions (PBR 25.6%).

The improved reactor performance is due to the favorable change of the local concentration and residence time profiles in the PBMR, which is more pronounced in a membrane reactor cascade.

5.6

Results for the Oxidative Dehydrogenation of Propane

5.6.1

Comparison Between PBR and a Single-Stage PBMR Using Ceramic Membranes

As a second and from the industrial point of view more interesting reaction, the oxidative dehydrogenation (ODH) of propane to propylene on the same $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst was investigated experimentally. For the propane system a detailed analysis of the reaction network was recently given by Liebner, 2003. Figure 5.15a,b compares the performance of a single-stage PBMR using a ceramic membrane and the conventional PBR in a pilot-scale for lean oxygen conditions ($\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 1$), and Figure 5.15c,d does the same for excess oxygen conditions ($\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 4$).

In comparison to the ODH of ethane a similar trend with respect to the selectivity can be obtained (Figure 5.15). However, propylene selectivity depends stronger on temperature. Thus, the selectivity of propylene is decreasing strongly with increasing temperature as well as conversion, nearly independently from the investigated oxygen concentration. Nevertheless, under lean oxygen conditions (Figure 5.15a,b) and at high contact times, significantly higher propylene selectivity was obtained. This trend is more pronounced for temperatures above 450°C , where the influence of series reactions is stronger. The latter can be avoided by a distributed dosing via membranes. In contrast to the operation window at lean oxygen conditions the performance of PBMR and PBR is comparable for high

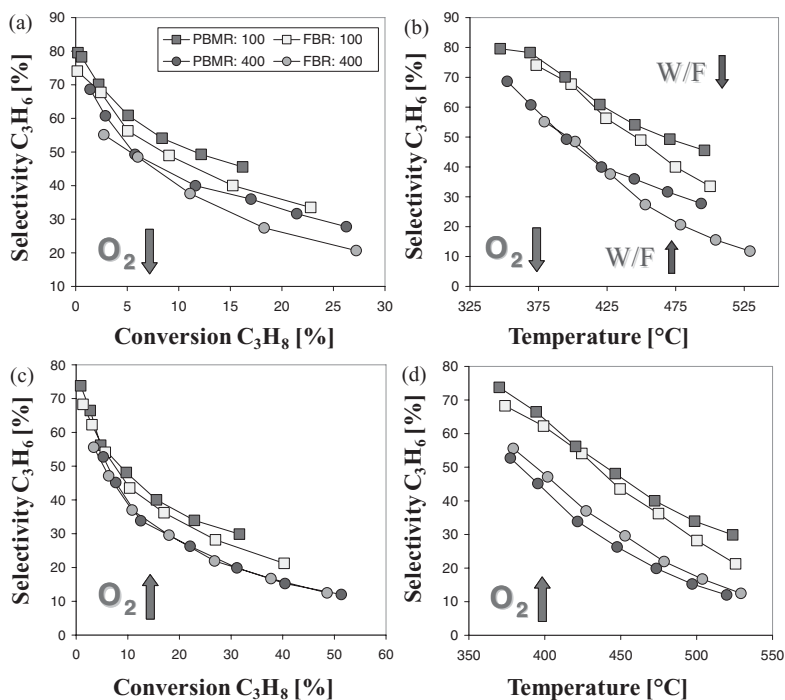


Figure 5.15 a), c) Selectivity of propylene versus conversion. b), d) Selectivity of propylene versus temperature. $x_{C_3H_8}^{in} = 1\%$, $O_2/C_3H_8 = 1O_2\downarrow$ and $4O_2\uparrow$, $W/F = 100\text{--}400\text{ kg s/m}^3$.

contact times ($W/F = 400\text{ kg s/m}^3$) and excess oxygen conditions. In this operation region the application of a PBMR is not favorable.

In general the dosing concept via a PBMR is less efficient than for the ODH of ethane discussed above.

5.6.2

Investigation of a Three-Stage Membrane Reactor Cascade

Figure 5.16 summarizes selected results of the experimental investigations of the cascade for the ODH of propane. Regarding propane conversion, depicted in Figure 5.16a, the results of all considered dosing profiles are close together. The dependency with respect to the local oxygen concentration influenced by the dosing profile is even less pronounced than for the ODH of ethane. Nevertheless, an enhancement of the propylene selectivity of approximately 9% was obtained for the increasing dosing profile (10/30/60%) at higher reaction temperatures (Figure 5.16b).

Figure 5.16c gives the propylene selectivity along the three-stage membrane reactor cascade. In this case the increasing dosing profile shows the highest selectivity along the whole cascade length. Due to the less pronounced sensitivity with respect to oxygen, compared to the ODH of ethane the strong increase of

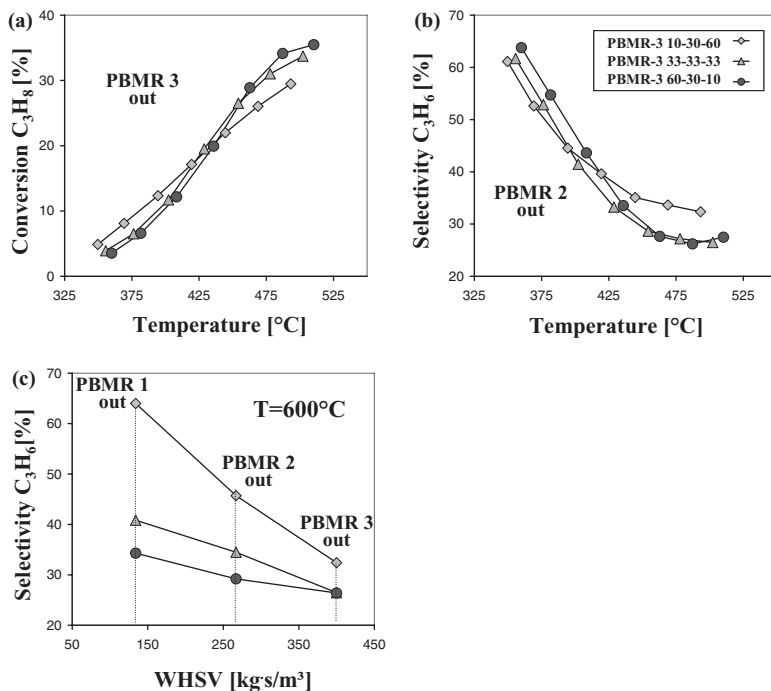


Figure 5.16 a) Propane conversion versus temperature, b) propylene selectivity versus temperature, c) propylene selectivity at the outlet of every single membrane reactor in the cascade. $x_{C_3H_8}^{in} = 1\%$, $O_2/C_3H_8 = 1$, $W/F = 400 \text{ kg s/m}^3$.

local concentration in the third stage does not affect overall propylene selectivity significantly.

5.7

Summary and Conclusions

Based on an optimal distributed dosing of reactants and the resulting concentration and residence time effects, the product spectrum can differ significantly in a packed-bed membrane reactor compared to a conventional fixed-bed reactor.

A detailed experimental investigation of single- and multi-stage membrane reactors as well as a conventional fixed-bed reactor concept was carried out in a pilot-scale reactor set-up, allowing the experimental validation of theoretical results.

At low oxygen concentrations the experiments using ceramic membranes in a single-stage PBMR indicate that the selectivity of the desired product ethylene can be increased significantly for simultaneously high ethane conversions compared to a conventional fixed-bed reactor (PBR: 46.3%; PBMR: 52.3%). Experiments carried out using sintered metal membranes revealed a comparable performance for high trans-membrane fluxes. Due to the back-diffusion of reactants in the

study, the more promising operating region, at higher contact times and lean oxygen conditions, could not be realized with these membranes. In this case a more favorable relation between catalyst activity and membrane permeability (i.e., more active catalyst) would be beneficial.

The application of a multi-stage dosing concept, by means of an increasing oxygen dosing profile, reveals a pronounced increase of ethane conversion as a result of the higher residence time of the reactants for the conditions investigated. Thus, a maximal ethylene yield of 31.6% was observed in the membrane reactor cascade, in comparison to the yield of 25.6% in the reference concept (PBR). The improved reactor performance is due to the favorable change of the local concentration and residence time profiles by a distributed dosing, which is significantly more pronounced in a membrane reactor cascade.

The obtained results for the ODH of propane are comparable to those of the ODH of ethane, even though the increase in propylene selectivity is not so pronounced as in the case of ethylene. Propylene yield could be further enhanced using a multi-stage reactant feeding with an increasing dosing profile.

For the mathematical description of a packed-bed membrane reactor, models of different complexity were applied. Even a relatively simple 1-D pseudo-homogeneous model was able to reflect the main tendencies in reactor behavior. However, resulting from the simplifying assumptions made, more accurate predictions can be achieved only at high trans-membrane flow rates and oxygen excess conditions. The main difference compared to the detailed 2-D model is neglected radial local oxygen distribution applying the 1-D model. Thus, the predicted ethane conversions overestimate the obtained experimental data. Especially for high contact times, both ethane conversion and ethylene selectivity could be described in a very good agreement with the detailed “ $\lambda(r)$ model” taking account of the radial oxygen concentration profile and radial porosity distribution of the catalyst bed. The results of the performed theoretical analysis of PBMR and PBR revealed optimal operation conditions for the PBMR, that is, a maximum ethane conversion and ethylene selectivity, respectively, at higher residence times and at lean oxygen concentration.

Future work should be devoted to further improve the compatibility between membrane and reaction as well as catalyst to exploit even better the potential of a distributed dosing of reactants in order to compensate the higher investment costs of the membrane reactor. Hereby potential is seen in particular in the application of sintered metal membranes.

Special Notation not Mentioned in Chapter 2

Latin Notation

A	m^2	cross-sectional area
BC		boundary condition
F_T	m^3/s	total volumetric flow rate
N_R		number of reactions

s		stage number in the cascade
S		total number of stages
$S_{diff}^{C_2H_4}$		differential selectivity of ethylene
TS/SS		ratio of tube side to shell side
V_R	m^3	reactor volume
W/F	$kg\ s/m^3$	weight of catalyst/total flow rate
Z	m	total length of the cascade

Greek Notation

ξ	Dimensionless length
-------	----------------------

References

- Al-Juaied, M.A., Lafarga, D., and Varma, A. (2001) Ethylene epoxidation in a catalytic packed-bed membrane reactor: experiments and model. *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 2.
- Alonso, M., Lorences, M.J., Pina, M.P., and Patience, G.S. (2001) Butane partial oxidation in an externally fluidized bed-membrane reactor. *Catal. Today*, **67**, 151–157.
- Bey, O. (1998) Strömungsverteilung und Wärmetransport, Universität Stuttgart, Dissertation.
- Caro, J. (2006) Membranreaktoren für die katalytische Oxidation. *Chem. Ing. Tech.*, **78**, 899–912.
- Caro, J., Schiestel, T., Werth, S., Wang, H., Kleinert, A., and Kölsch, P. (2006) Perovskite hollow fibre membranes in the partial oxidation of methane to synthesis gas in a membrane reactor. *Desalination*, **199**, 415–417.
- Cheng, P., and Vortmeyer, D. (1988) Transverse thermal dispersion and wall channeling in a packed-bed with forced convective flow. *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 9.
- COMSOL (2006) *Handbook, Comsol Multiphysics 3.2*, 1997–2007 COMSOL, Inc.
- Coronas, J., Menendez, M., and Santamaria, J. (1995) Use of a ceramic membrane reactor for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene and higher hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 12.
- Diakov, V., Lafarga, D., and Varma, A. (2001) Methanol oxidative dehydrogenation in a catalytic packed-bed membrane reactor. *Catal. Today*, **67**, 1–3.
- Diakov, V., and Varma, A. (2004) Optimal feed distribution in a packed-bed membrane reactor: the case of methanol oxidative dehydrogenation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 309–314.
- Edgar, T.F., and Himmelblau, D.M. (1988) *Optimization of Chemical Processes*, McGraw-Hill Education, ISBN: 0070189927.
- Ergun, S. (1952) Fluid flow through packed columns. *Chem. Eng. Prog.*, **35**, 89–94.
- Farrusseng, D., Julbe, A., and Guizard, C. (2001) Evaluation of porous ceramic membranes as O₂ distributors for the partial oxidation of alkanes in inert membrane reactors. *Sep. Purif. Technol.*, **25**, 137–149.
- Grabowski, R. (2006) Kinetics of oxidative dehydrogenation of C₂-C₃ alkanes on oxide catalysts. *Catal. Rev.*, **48**, 199–268.
- Hamel, C., Thomas, S., Schädlich, K., and Seidel-Morgenstern, A. (2003) Theoretical analysis of reactant dosing concepts to perform parallel-series reactions. *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 4483–4492.
- Hamel, C., Seidel-Morgenstern, A., Schiestel, T., Werth, S., Wang, H., Tablet, C., and Caro, J. (2006) Experimental and modeling study of the O₂-enrichment by perovskite fibers. *AIChE J.*, **52**, 3118–3125.

- Hein, S. (1999) *Modellierung wandgekühlter katalytischer Festbettreaktoren mit Ein- und Zweiphasenmodellen*, VDI-Verlag, Düsseldorf, ISBN: 3-18-359303-3, Dissertation, München.
- Hodnett, B.K. (2000) *Heterogeneous Catalytic Oxidation : Fundamental and Technological Aspects of the Selective and Total Oxidation of Organic Compounds*, John Wiley and Sons (Asia) Pte Ltd, ISBN: 0-471-48994-8.
- Hunt, M.L., and Tien, C.L. (1990) Non-darcian flow, heat and mass-transfer in catalytic packed-bed reactors. *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 1.
- Hussain, A. (2006) Heat and mass transfer in tubular inorganic membranes, Magdeburg, Dissertation.
- Hussain, A., Seidel-Morgenstern, A., and Tsotsas, E. (2006) Heat and mass transfer in tubular ceramic membranes for membrane reactors. *Int. J. Heat Mass Transf.*, **49**, 2239–2253.
- Joshi, M. (2007) Statistical analysis of models and parameters in chemical and biochemical reaction networks, Otto von Guericke University Magdeburg, Dissertation.
- Klose, F., Wolff, T., Hamel, C., Alandjiyska, M., Weiß, H., Joschi, M., Tota, A., and Seidel-Morgenstern, A. (2003a) Partial oxidation of ethane- the potential of membrane reactors. *J. Univ. Chem. Technol. Metall.*, **38**, 25–40.
- Klose, F., Wolff, T., Thomas, S., and Seidel-Morgenstern, A. (2003b) Concentration and residence time effects in packed bed membrane reactors. *Catal. Today*, **82**, 1–4.
- Klose, F., Joshi, M., Hamel, C., and Seidel-Morgenstern, A. (2004a) Selective oxidation of ethane over a VOx/Al₂O₃ catalyst investigation of the reaction network. *Appl. Catal. A Gen.*, **260**, 101–110.
- Klose, F., Joshi, M., Hamel, C., and Seidel-Morgenstern, A. (2004b) Selective oxidation of ethane over a VOx/gamma-Al₂O₃ catalyst—investigation of the reaction network. *Appl. Catal. A Gen.*, **260**, 1.
- Kölsch, P., Noack, M., Schäfer, R., Georgi, G., Omorjan, R., and Caro, J. (2002) Development of a membrane reactor for the partial oxidation of hydrocarbons: direct oxidation of propane to acrolein. *J. Membr. Sci.*, **198**, 119–128.
- Kürten, U., van Sint Annaland, M., and Kuipers, J.A.M. (2004) Oxygen distribution in packed-bed membrane reactors for partial oxidations: effect of the radial porosity profiles on the product selectivity. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 1823–1835.
- Lafarga, D., Santamaria, J., and Menéndez, M. (1994) Methane oxidative coupling using porous ceramic membrane reactors—I. reactor development. *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 2005–2013.
- Levenspiel, O. (1999) *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons Inc.
- Liebner, C. (2003) Einführung der Polytremen Temperatur Rampen Methode für die Ermittlung kinetischer Daten, Universität Berlin, Dissertation.
- Liebner, C., Wolf, D., Baerns, M., Kolkowski, M., and Keil, F.J. (2003) A high-speed method for obtaining kinetic data for exothermic or endothermic catalytic reactions under non-isothermal conditions illustrated for the ammonia synthesis. *Appl. Catal. A Gen.*, **240**, 95–110.
- Lu, Y.P., Dixon, A.G., Moser, W.R., and Ma, Y.H. (1997a) Analysis and optimization of cross-flow reactors for oxidative coupling of methane. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 3.
- Lu, Y.P., Dixon, A.G., Moser, W.R., and Ma, Y.H. (1997b) Analysis and optimization of cross-flow reactors with distributed reactant feed and product removal. *Catal. Today*, **35**, 4.
- Lu, Y.P., Dixon, A.G., Moser, W.R., and Ma, Y.H. (1997c) Analysis and optimization of cross-flow reactors with staged feed policies = isothermal operation with parallel series, irreversible reaction systems. *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 8.
- Lu, Y., Dixon, A.G., Moser, W.R., and Ma, Y.H. (2000) Oxidative coupling of methane in a modified g-alumina membrane reactor. *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 4901–4912.
- Mallada, R., Menéndez, M., and Santamaría, J. (2000a) Use of membrane reactors for the oxidation of butane to maleic anhydride under high butane concentrations. *Catal. Today*, **56**, 191–197.

- Mallada, R., Pedernera, M., Menendez, N., and Santamaria, J. (2000b) Synthesis of maleic anhydride in an inert membrane reactor. Effect of reactor configuration. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 3.
- Mason, E.A., and Malinauskas, A.P. (1983) *Gas Transport in Porous Media: The Dusty-Gas Model*, Elsevier, Amsterdam, ISBN: 0-444-42190-4.
- Morbideilli, M., Gavriilidis, A., and Varma, A. (2001) *Catalyst Design: Optimal Distribution of Catalyst in Pellets, Reactors and Membranes*, Cambridge University Press Cambridge.
- Ramos, R., Menendez, M., and Santamaria, J. (2000) Oxidative dehydrogenation of propane in an inert membrane reactor. *Catal. Today*, **56**, 1–3.
- Schäfer, R., Noack, M., Kolsch, P., Stohr, M., and Caro, J. (2003) Comparison of different catalysts in the membrane-supported dehydrogenation of propane. *Catal. Today*, **82**, 1–4.
- Seidel-Morgenstern, A. (2005) *Analysis and Experimental Investigation of Catalytic Membrane Reactors*, in *Integrated Chemical Processes: Synthesis, Operation, Analysis, and Control*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, ISBN: 3-527-30831-8.
- Sheldon, R.A., and van Santen, R.A. (1995) *Catalytic Oxidation: Principles and Applications - A Course of the Netherlands Institute for Catalysis Research*, World Scientific Publishing, Catalysis Research.
- Tellez, C., Menendez, M., and Santamaria, J. (1997) Oxidative dehydrogenation of butane using membrane reactors. *AIChE J.*, **43**, 3.
- Thomas, S. (2003) Kontrollierte Eduktzufuhr in Membranreaktoren zur Optimierung der Ausbeute gewünschter Produkte in Parallel- und Folgereaktionen, Dissertation.
- Thomas, S., Klose, F., and Seidel-Morgenstern, A. (2001) Investigation of mass transfer through inorganic membranes with several layers. *Catal. Today*, **67**, 205–216.
- Tonkovich, A.L.Y., Jimenez, D.M., Zilka, J.L., and Roberts, G.L. (1996a) Inorganic membrane reactors for the oxidative coupling of methane. *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 11.
- Tonkovich, A.L.Y., Zilka, J.L., Jimenez, D.M., Roberts, G.L., and Cox, J.L. (1996b) Experimental investigations of inorganic membrane reactors: a distributed feed approach for partial oxidation reactions. *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 789–806.
- Tota, A., Hamel, C., Thomas, S., Joshi, S., Klose, F., and Seidel-Morgenstern, A. (2004) Theoretical and experimental investigation of concentration and contact time in membrane reactors. *Chem. Eng. Res. Des.*, **82**, 236–244.
- Tota, A., Hamel, C., Klose, F., Tsotsas, E., and Seidel-Morgenstern, A. (2006) Enhancement of intermediate product selectivity in multi-stage reactors-Potential and Pitfalls, ISCRE 19, Potsdam, Poster 275.
- Tota, A., Hlushkou, D., Tsotsas, E., and Seidel-Morgenstern, A. (2007) Packed Bed Membrane Reactors, in *Modelling of Process Intensification* (Herausgeber: ed. F. Keil), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, ISBN: 3-527-31143-2 99, pp. 99–149.
- Tsotsas, E. (2002) *VDI-Wärmeatlas*, Springer, Berlin, p. 1366.
- Tsotsas, E., and Schlünder, E.-U. (1990) Heat transfer in packed beds with fluid flow: remarks on the meaning and the calculation of a heat transfer coefficient at the wall. *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 4.
- Wang, H., Tablet, C., Schiestel, T., and Caro, J. (2006) Hollow fiber membrane reactors for the oxidative activation of ethane. *Catal. Today*, **118**, 98–103.
- Westerterp, K.R., van Swaaij, W.P.M., and Beenackers, A.A.C.M. (1984) *Chemical Reactor Design and Operation*, John Wiley & Sons, Ltd, ISBN: 0471901830.
- Winterberg, M., and Tsotsas, E. (2000a) Correlations for effective heat transport coefficients in beds packed with cylindrical particles. *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 23.
- Winterberg, M., and Tsotsas, E. (2000b) Impact of tube-to-particle-diameter ratio on pressure drop in packed beds. *AIChE J.*, **46**, 5.
- Winterberg, M., Tsotsas, E., Kriskche, A., and Vortmeyer, D. (2000) A simple and coherent set of coefficients for modelling of heat and mass transport with and without chemical reaction in tubes filled with spheres. *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 5.

- Zeng, Y., Lin, Y.S., and Swartz, S.L. (1998) Perovskite-type ceramic membrane: synthesis, oxygen permeation and membrane reactor performance for oxidative coupling of methane. *J. Membr. Sci.*, **150**, 87–98.
- Ziaka, Z.D., Minet, R.G., and Tsotsis, T.T. (1993) Propane dehydrogenation in a packed-bed membrane reactor. *AIChE J.*, **39**, 3.

INTERNATIONAL JOURNAL OF CHEMICAL REACTOR ENGINEERING

Volume 9

2011

Article A12

Compatibility of Transport and Reaction in Membrane Reactors Used for the Oxidative Dehydrogenation of Short-Chain Hydrocarbons

Christof Hamel*

Tanya Wolff†

Andreas Seidel-Morgenstern‡

*Otto-von-Guericke University Magdeburg, christof.hamel@ovgu.de

†Max Planck Institute Magdeburg, wolff@mpi-magdeburg.mpg.de

‡Otto-von-Guericke University Magdeburg, anseidel@ovgu.de

ISSN 1542-6580

DOI: 10.1515/1542-6580.2495

Copyright ©2011 De Gruyter. All rights reserved.

Compatibility of Transport and Reaction in Membrane Reactors Used for the Oxidative Dehydrogenation of Short-Chain Hydrocarbons*

Christof Hamel, Tanya Wolff, and Andreas Seidel-Morgenstern

Abstract

The possibility of process intensification by enhancing selectivity and yield in networks of parallel and series reactions was investigated applying asymmetric multilayer ceramic and sintered metal membranes in a dead-end configuration for a controlled distributed reactant feeding. The oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene was selected as a model reaction applying three different doped and/or active $\text{VO}_x/\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. Experimental investigations were performed in a pilot scale in order to evaluate the potential of a distributed dosing via membranes with respect to operation conditions and compatibility of reaction and membrane properties. It was demonstrated that the rates of reaction and trans-membrane mass transfer have to be compatible for an optimal membrane reactor operation avoiding back diffusion of reactants out of the catalytic zone as well as achieving safety aspects. Therefore, a detailed modeling of the trans-membrane mass transfer under reaction conditions was carried out. As a main result, it was found metal membranes possess a favorable mechanical stability, relatively low costs for production and the possibility to control mass transfer if the rate of reaction and mass transfer in the membrane is compatible which can be adjusted by the trans-membrane pressure and the catalyst activity, respectively.

KEYWORDS: membrane reactors, oxidative dehydrogenation, ceramic membranes, sintered metal membranes, compatibility of transport and reaction in membrane, modeling

*Please send correspondence to Christof Hamel, phone: +49-391-67-12330; fax: +49-391-67-12028; email: christof.hamel@ovgu.de. The financial support of Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG research group "Membranunterstützte Reaktionsführung"), Max-Buchner-Forschungstiftung and "Fonds der Chemischen Industrie" is gratefully acknowledged.

Introduction

Selective oxidations of short-chain hydrocarbons can be described as a network of parallel-series reactions with activated olefins as desired but limited intermediate products whereas carbon dioxide is characterized as the thermodynamically stable final product. The maximal possible yield of desired intermediates is limited by the oxidative reaction itself [Hodnett, 2000, Sheldon und van Santen, 1995]. The olefins belong to the most important and precious base chemicals. Thus, there is a large interest in research and industry to develop new and economically feasible processes for their production. It is well known that the selectivity in specified reaction networks towards a desired product can be enhanced by various concepts. For example a suitable reaction temperature should be adjusted to favor the formation of the desired compounds [Edgar und Himmelblau, 1988]. Second, an active and more selective catalyst should be developed which accelerates specifically the desired reaction [Ertl et al., 2007, Millet et al., 2002]. Last but not least, improvements in the reactor design can offer promising possibilities. Innovative membrane reactors, which are capable to lower the local oxygen partial pressures inside the catalyst bed via distributed oxygen dosing, are promising candidates [Julbe et al., 2001]. Besides direct introduction of reactants into chemical reactors, various possibilities have been suggested to use porous or non-porous membranes in order to arrange different ways of contacting the reactants [Al-Juaied et al., 2001, Alonso et al., 2005, Caro et al., 2007, Coronas et al., 1995, Klose et al., 2003a, Lu et al., 1997b, Seidel-Morgenstern, 2005, Tonkovich et al., 1996]. Although this concept has been identified as interesting and promising, there are still several difficult problems that must be solved prior to an industrial application of membrane reactors of the distributor type. One clear deficit is the availability of suitable membranes. In this work the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene was carried out experimentally applying porous asymmetric ceramic and sintered metal membranes in a pilot-scale membrane reactor. Adjusted dosing profiles were realized by feeding reactants (oxygen diluted with nitrogen) separately through a permeable reactor wall. The investigated concept allows to improve selectivity and yield with respect to the desired intermediate product ethylene. Applying three types of catalysts and two membranes, it will be shown that a compatibility between mass transfer in the membrane itself and reaction rates is essential for successful reactor operation [van de Graaf et al., 1999] - an important aspect investigated in this contribution experimentally and by simulations in detail.

1 Reactor concept and model reaction

Reactant dosing in a membrane reactor - principle and requirements

Figure 1a) demonstrates the feeding concept in a packed-bed membrane reactor (PBMR) applied for a separated and distributed dosing of reactants, e.g. oxygen, through porous reactor walls in comparison to the well-established fixed-bed reactor (FBR).

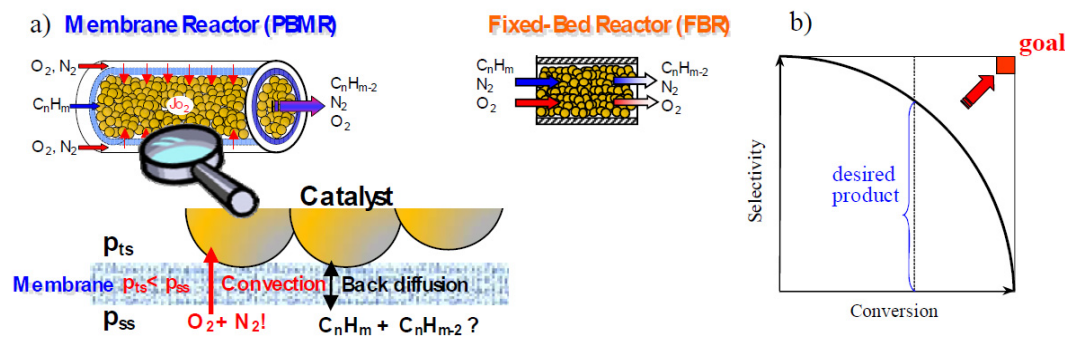


Figure 1: a) Principle of reactant dosing in membrane und fixed-bed reactors and b) illustration of objective for a successful operation.

The simultaneous improvement of conversion and selectivity with respect to desired but kinetically limited intermediates is the general objective of new reactor concepts as illustrated in figure 1b) by the upper right corner of the classical selectivity-conversion diagram.

The goal, high selectivity for a maximal conversion, can be approached in membrane reactors by favorably influencing the local concentrations and residence times of the reactants. Figure 2 illustrates schematically the development of axial reactant concentration profiles and total flow rates in the FBR and PBMR for identical overall inlet flow rates. In the PBMR the reactants are hereby fed separately into the tube side (ts) and the annular shell side (ss) of the membrane. The catalyst is placed in the tube side of the porous membrane as a simple packed bed. A dead-end membrane reactor configuration (shell side closed) is realized in order to feed reactants in well-defined fluxes through the membrane. All reactants, e.g. oxygen, have to permeate through the membrane, which is catalytically inert. This configuration is comparable to that reported in the recent literature, e.g. [Mallada et al., 2000, Ramos et al., 2000, Tonkovich et al., 1996]. However, it differs from suggestions, where the shell side outlet is

open, so that oxidant transfer over the membrane is influenced amongst others by diffusion [Farrusseng et al., 2001, Kölsch et al., 2002, Wang et al., 2009].

The total flow rate in the FBR remains approximately constant along the reactor length if the reaction mixture is diluted and the total number of moles is constant during reaction, respectively. In this simple reactor tube all reactants are fed commonly in a co-feed mode at the reactor inlet and thus have an identical residence time. In contrast, a separated and distributed dosing leads to an increase in the total flow rate along the reactor length based on the axial distributed feeding. Thus, the total flow rate is characterized by the sum of the inlet flow rate on tube side as well as the length-depending dosed amount coming from the shell side. Without chemical reaction the total flow at the reactor outlet is identical for both reactor concepts. The average residence time of the reactants dosed into the PBMR through the membrane is significantly higher compared to the co-feed mode. Therefore, a higher conversion can be expected in a PBMR.

Furthermore, the local concentration of the reactants influences significantly the local reaction rates, consequently conversion and especially selectivity, and thus the overall reactor performance. A mathematical analysis of the differential selectivity is given in the next chapter for concrete model reaction rates.

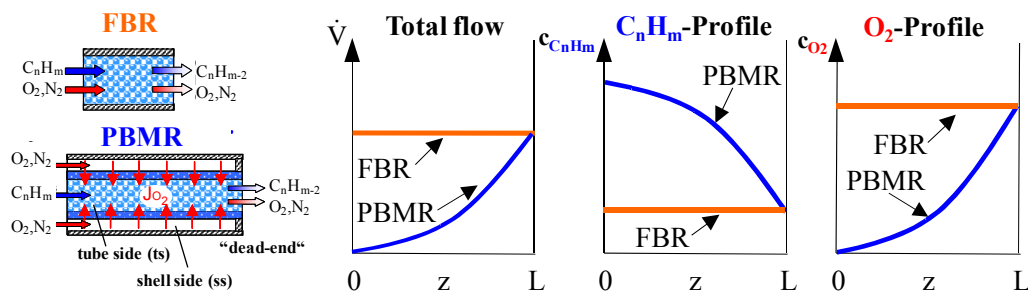


Figure 2: Comparison of axial concentration and total flow profiles in a fixed-bed and in a membrane reactor

To exploit the potential of a PBMR in a distributor as well as dead-end configuration, the total flow rate and the corresponding trans-membrane pressure have to be compatible to the properties of the membrane itself. The mass transfer in porous membranes is governed by convection and diffusion. For a controlled dosing in a dead-end mode it is important to guarantee that convection is dominating. In this way undesired diffusion of reactants from the catalytic zone to the shell side can be avoided.

Reaction network and kinetics

The oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane to ethylene on three batches of $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts with different vanadium content and therefore catalytic activity was chosen as a defined and well-quantified model reaction. A detailed analysis of the reaction network including the five main reactions obtainable is given in [Grabowski, 2006, Klose et al., 2004b]. As illustrated in figure 3 the desired intermediate product ethylene is formed directly by the oxidative dehydrogenation of ethane (r_1). In case of high local concentrations of oxygen the consecutive reaction forming CO (r_3) and the total oxidation product CO_2 (r_4 , r_5) is favored. Furthermore, ethane can be oxidized totally in a direct parallel reaction from ethane (r_2). These unwanted reactions limit the maximal achievable ethylene selectivity to approximately 85% [Klose et al., 2004a].

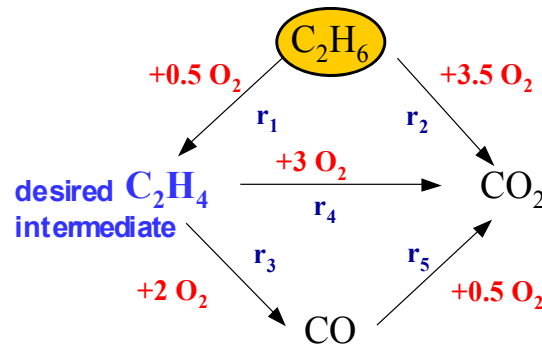


Figure 3: Reaction network of the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene

For the postulated reaction network above, neglecting the undesired reactions r_2 and r_5 , and applying a simple power law kinetic

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 \cdot x_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot x_{\text{O}_2}^{\beta_1} \\ r_3 &= k_3 \cdot x_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot x_{\text{O}_2}^{\beta_3} \\ r_4 &= k_4 \cdot x_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot x_{\text{O}_2}^{\beta_4} \end{aligned} \quad (1-3)$$

the differential selectivity regarding the desired intermediate ethylene is defined as follows:

$$dS_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{r_1 - r_3 - r_4}{r_1} = 1 - \frac{k_3}{k_1} \cdot \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_4}}{x_{\text{C}_2\text{H}_6}} \cdot x_{\text{O}_2}^{\beta_3 - \beta_1} - \frac{k_4}{k_1} \cdot \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_4}}{x_{\text{C}_2\text{H}_6}} \cdot x_{\text{O}_2}^{\beta_4 - \beta_1} \quad (4)$$

It is well known that for a successful operation of a PBMR the reaction orders with respect to the dosed component are of essential importance. Typically, for selective oxidation reactions holds that the orders with respect to oxygen are higher in the total oxidation compared to the formation reactions, e.g. β_3 and β_4 in eq. 1-3 are larger than β_1 [Lu et al., 1997a, Lu et al., 1997b]. Based on the local oxygen concentration in the PBMR illustrated in figure 2, a higher selectivity with respect to the intermediate ethylene can be expected.

2 Experimental study

Catalysts and membranes

For the experimental investigation of the ODH of ethane to ethylene and the evaluation of the compatibility of this reaction with the trans-membrane mass transfer for various operation conditions porous membranes were applied in the PBMR. In addition several $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts were used, prepared by wet impregnation of 1mm $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ spheres with vanadyl acetylacetonate in acetone [Klose et al., 2003b]. The vanadium content of the three prepared catalysts was 1.4%, 3.0% and 5.0%. The color of the fresh catalyst was yellow, indicating that vanadium was mainly in the $+5$ oxidation state [Oppermann und Brückner, 1983]. After the measurements the catalyst color had changed to a light blue-green. This can be attributed to a significant reduction of V(V) to V(IV), the species responsible for a high selectivity in the ODH [Oppermann und Brückner, 1983, Zanthoff et al., 1999]. Ceramic and sintered metal membranes for distributing oxygen were investigated experimentally in a pilot-scale apparatus. Precisely, the tubular ceramic composite $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ membrane from INOCERMIC (Germany) consists of a mechanically stable support (average pore diameter: 3 μm ; thickness: 5.5 mm) on which two more intermediate layers (pore diameters: 1 μm and 60 nm; thickness 25 μm) and one final layer were deposited (pore diameter: 10 nm; thickness: 2 μm). The ceramic membrane had a length of 350 mm, an inner radius (r_i) of 10.5 mm and an outer radius (r_o) of 16 mm (figure 4). Both ends of the membrane were vitrified (blue color in figure 4), leaving a permeable zone of 104 mm in the center of the membrane. The transport properties of the ceramic membrane were analyzed in [Hussain et al., 2006]. Alternatively, sintered metal membranes were applied for oxygen dosing. These membranes from GKN Sinter Metal (Germany) were made of Inconel 600, and had a similar length as well as inner radius as the ceramic ones (figure 4, right hand side). In contrast, the outer radius was significantly smaller resulting from a different production process and amounted to 12.75 mm (average pore diameter: 1677 nm; thickness: 2.25 mm). The non-permeable zones of the inner tubes were filled with inert $\alpha\text{-}$

Al_2O_3 spheres whereas the porous reaction zones were prepared with the $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst described above.

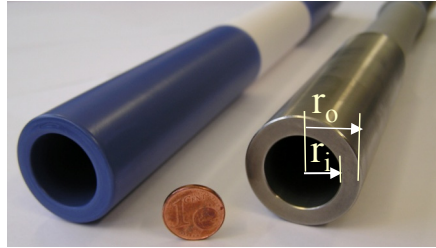


Figure 4: Applied ceramic and sintered metal membranes

Set-up

The applied set-up consisted of a membrane reactor and a fixed-bed reactor, a catalytic afterburner and a gas analysis for reactants and products. Siemens SIMATIC S7 was used as a process control system to run the unit automatically. Feed mixtures and flow configurations were realized using electronic mass flow controllers. All gas samples were analyzed with an Agilent 6890 GC/TCD and 5973 MSD system (AGILENT, Germany).

The housing of the membrane reactor consisted of a stainless steel tube (inner diameter: 38.4 mm) in which the ceramic and sintered metal membrane was implemented, respectively. The reactor was heated by an electric heating sleeve. Ethane, for safety reasons diluted 1:10 in nitrogen, was fed into the tube side of the membrane. As described above, air was pressed from the shell side through the porous membrane into the catalyst bed. Dosing all air over the membrane in a dead-end configuration has the advantage of an easy control of the amount of oxygen fed. Eight thermocouples were placed on shell and tube side. Gas samples were taken at the tube side inlet, directly after the reactor outlet and on the shell side, analyzing back diffusion of components through the membrane experimentally. Both membrane sides were sealed gas-proof by graphite seals during the assembling. The seals had a distance of 125 mm from the hot reaction zone to avoid temperatures above 550 °C at the seals, which are critical for the sealing material. Applying the realized reactor construction, it was possible to operate the reactor at catalyst temperatures up to 650 °C without any damage of the seals or the membrane. Performing experiments in a fixed-bed reactor, operating in a co-feed mode, the same reactor equipment was used. In contrast to the PBMR operation a completely vitrified alumina membrane with the same geometry was installed in the membrane reactor housing. The application of a vitrified membrane allows to avoid wall reactions, compared to a simple

laboratory fixed-bed reactor made from stainless steel only, and to perform experiments under comparable heat transfer conditions as in the PBMR.

Experimental procedure

The experimental studies were carried out in a temperature range between 500-630 °C. The molar $O_2/C_2H_6^{in}$ feed ratio was chosen as 1 which was found suitable for the model reaction selected in preliminary studies, e.g. [Seidel-Morgenstern 2010]. For the investigations carried out in a pilot-scale, relatively high flow rates were applied, approaching requirements set by industry. The W/F ratio (catalyst mass/total volumetric flow rate) was varied between 100-400 kg/s/m³ for all dosing strategies considered. In all measurements performed in the membrane reactor the shell side/tube side feed ratio was adjusted at 8, i.e. 88% of the total feed flow was introduced over the membrane. Reproducibility of the results was checked by conducting every product stream analysis three times for every set of experimental conditions and additionally by twice repeating every complete run.

3 Results and discussion of the experiments

Comparison between PBMR and FBR using ceramic membranes

In Figure 5 the performance of the membrane reactor applying ceramic membranes and the conventional FBR is compared in a wide temperature range. As illustrated in figure 5a) the selectivity of the desired intermediate product ethylene could be significantly increased in the PBMR for temperatures higher than 550 °C. Thus, the concept of decreasing the local oxygen concentration by a distributed dosing of oxygen to avoid undesired series reactions forming CO and CO₂ works successfully.

Furthermore, the ethylene selectivity can be significantly enhanced using the PBMR with ceramic membranes at similar levels of ethane conversion compared to the FBR (Figure 5b). A higher ethane conversion can be expected in the membrane reactor as long as the oxygen availability does not become rate determining. This is due to the prolonged contact time of ethane over the catalyst bed compared to the conventional co-feed mode (see figure 2). Thus, a benefit regarding the ethylene yield is given by the application of ceramic membranes. The trans-membrane pressure drop measured for the used asymmetric $\alpha-Al_2O_3$ membranes is depicted in figure 6a). For the experimental results given in figure 5 and obtained for W/F = 400 kg/s/m³ the corresponding total shell side pressure was around 1.6 bar. No ethane or ethylene could be detected by random sampling on the shell side. Thus, the effect of back diffusion of reactants or products could be excluded for the applied ceramic membranes. However, this type of ceramic

membrane is expensive and sensitive with respect to thermal as well as mechanical stress.

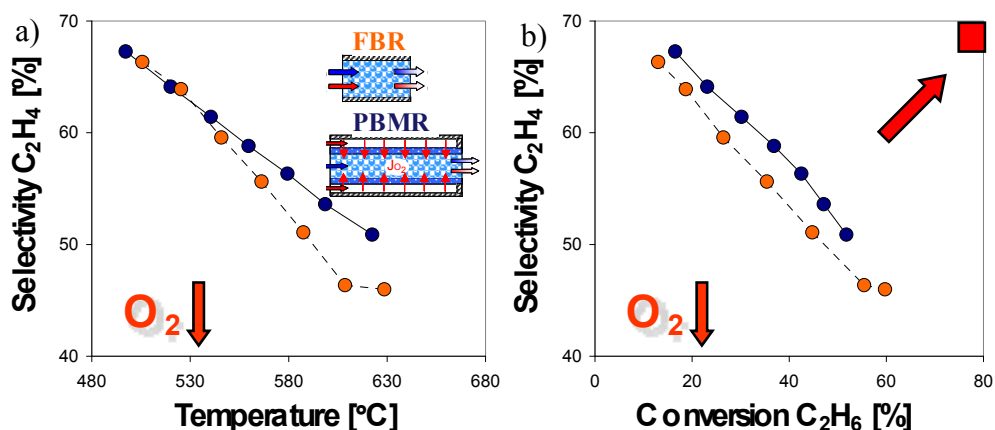


Figure 5: Ethylene selectivity vs. temperature (a) and vs. ethane conversion (b); $x_{C_2H_6}^{ts} = 1.5\%$, $x_{O_2}^{ss} = 1.5\%$, $W/F = 400 \text{ kg/m}^3$, 1.4%V catalyst, ceramic membrane (pore diameter: 10 nm)

Comparison between ceramic and sintered metal membranes

In spite of the performance improvement achieved by membrane assisted oxidant dosing, the drawback of a higher construction effort has to be addressed. Further, safe and cost-effective solutions for a temperature-resistant sealing of the membranes have to be found. In this study graphite was used for sealing the ceramic membrane. An alternative can be the use of sintered metal membranes as specified in chapter 2. Unfortunately, sintered metal membranes are currently available only with larger pores than ceramic ones (1677 vs. 10 nm). Thus, the trans-membrane pressure drop can be expected to be much lower than for mesoporous ceramic membranes as illustrated in figure 6a), too. When the trans-membrane pressure drop in a PBMR is of the same order of magnitude as the pressure drop over the catalyst bed, the distribution of the reactants along the length is not uniform anymore. This aspect can significantly affect the reactor performance. Furthermore, according to the theoretical analysis shown in chapter 4, it seems to be impossible to compensate the driving force for diffusion by convection for such sintered metal membranes. Only at higher feed flow rates coming from the shell side or with significantly thicker membranes, where higher pressure gradients are established, the application of sintered metal membranes appears to be attractive.

The sintered metal membranes were investigated by selected experiments under the same conditions as applied for the ceramic composite membranes, too. A comparison of the main results is given in figure 6. It has to be noted that the pressure drop over the metal membrane is approximately only one third compared to the ceramic membrane (see figure 6a). For this reason, the focus of the analysis carried out was set on those experiments with varying contact times because they demonstrate most sensitively the impact of the trans-membrane pressure drop on reactor performance.

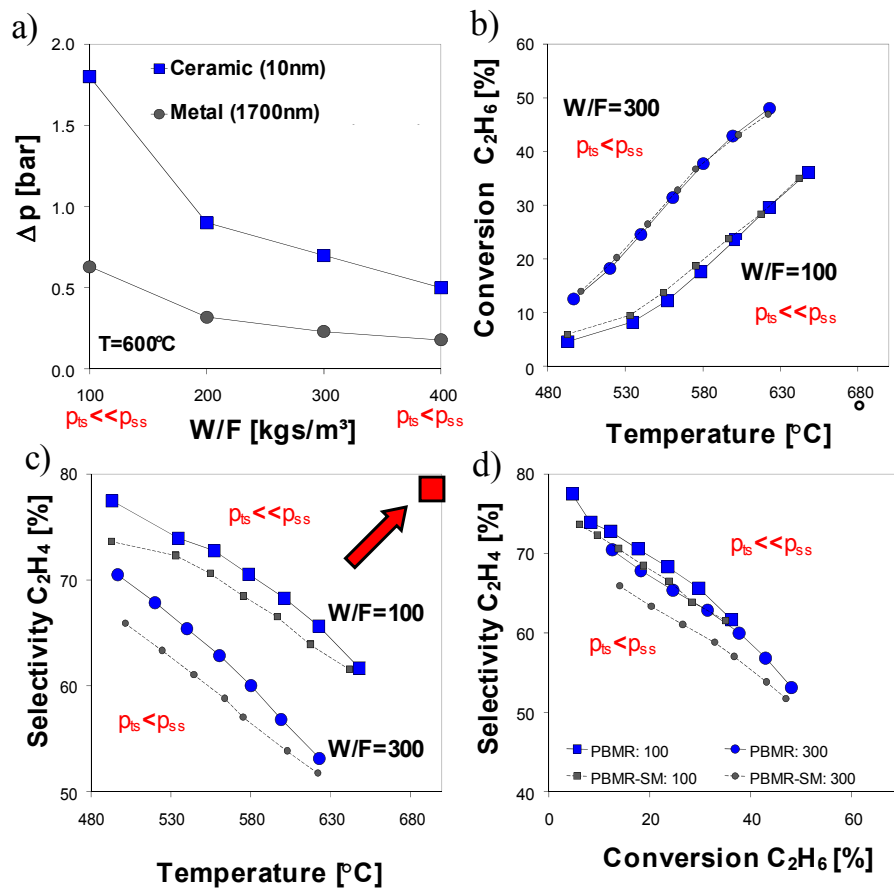


Figure 6: a) Trans-membrane pressure drop b) ethane conversion c-d) ethylene selectivity using ceramic membranes (Ceramic) and sintered metal membranes (Metal); $x_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{ts}} = 1.5\%$, $x_{\text{O}_2}^{\text{ss}} = 1.5\%$, $W/F=100$ and 300kgs/m^3 , $W=17\text{g}$, $1.4\%V$ catalyst, $p^{\text{ts}}=1\text{bar}$

In comparison to the PBMR experiments with the ceramic membrane for short contact times, i.e. for high feed flow rates ($W/F = 100 \text{ kgs/m}^3$) corresponding to a high shell side pressure ($p_{ts} \ll p_{ss}$, figure 6a), the performance and especially the ethylene selectivity of the PBMR with the sintered metal membrane is lower (see figure 6b-c). Plotting the ethylene selectivity vs. ethane conversion also for higher contact times ($W/F = 300 \text{ kgs/m}^3$), corresponding to a negligible trans-membrane pressure drop ($p_{ts} \sim p_{ss}$), the performance of the PBMR applying a sintered metal membrane is significantly lower, as illustrated in figure 6d). For these conditions ethane was found in random samples on the shell side. This indicates that, due to the lower trans-membrane pressure drop for the reaction conditions applied with the metal membrane, back diffusion occurred. Due to these results the aspect of back diffusion was investigated by a more detailed modeling study of the porous sintered metal and ceramic membranes.

4. Modelling of porous membranes

The trans-membrane mass transfer in the used porous materials is characterized by viscous flux, molecular diffusion and Knudsen diffusion. In this contribution the Dusty Gas Model (DGM) suggested by [Mason und Malinauskas, 1983] was applied for the description of the internal transport effects. The following equation of the DGM is frequently used to quantify the mass transfer of N species in porous media e.g. [Edreva et al., 2009, Thomas et al., 2001, Zivkovic et al., 2004].

$$\sum_{j=1; j \neq i}^N \frac{x_i \cdot J_j - x_j \cdot J_i}{D_{ij}^e} - \frac{J_i}{D_{K,i}^e} = \frac{p}{R \cdot T} \nabla x_i + \frac{x_i}{R \cdot T} \cdot \left(1 + \frac{B_0^e \cdot p}{\eta \cdot D_{K,i}^e} \right) \cdot \nabla p \quad i=1, N \quad (5)$$

The two terms on the left hand side describe the influence of molecular diffusion and Knudsen diffusion [Taylor und Krishna, 1993]. The effective binary diffusion coefficient, D_{ij}^e , can be calculated by means of the ratio of porosity to tortuosity, ψ/τ , and the binary diffusion coefficient, D_{ij} . The latter is proportional to $T^{3/2}$ and $1/p$ [Cussler, 1999]. The effective Knudsen diffusion coefficient for an ideal, cylindric pore can be calculated using eq. 7 [Kärger und Ruthven, 1992]. $D_{K,i}^e$ is proportional to $T^{1/2}$ and does not depend on the total pressure.

$$D_{ij}^e = \frac{\psi}{\tau} \cdot D_{ij} \quad (6) \quad D_{K,i}^e = \frac{1}{3} \cdot \frac{\psi}{\tau} \cdot d_{Pore} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_i}} \quad (7)$$

The second term on the right hand side of eq. 5 characterizes the contribution of convection through the membrane, which is a function of the trans-membrane pressure gradient. A high pressure gradient is necessary if convection should dominate in porous membranes in order to avoid an uncontrolled diffusion of

reactants in the applied membrane distributor in a dead-end configuration. B_0^e is the permeability constant which depends on the membrane material ($\psi; \tau$). For a cylindrical pore of diameter d_{pore} holds:

$$B_0^e = \frac{\psi}{\tau} \cdot \frac{d_{\text{pore}}^2}{32} \quad (8)$$

To apply the model introduced above the following parameters have to be known: $D_{K,i}^e$, B_0^e and ψ/τ . They can be estimated using specific measurement techniques [Hussain et al., 2006, Thomas et al., 2001]. For the two different types of investigated porous membranes the mass transfer parameters were estimated in previous works and are available elsewhere for the asymmetric ceramic membranes [Hussain et al., 2006, Thomas et al., 2001] and for the sintered metal membranes [Edreva et al., 2009].

Preliminary simulation study

First of all without chemical reaction and based on the geometry discussed in chapter 2 as well as the derived mass transfer parameters for the ceramic membranes and the sintered metal ones ($D_{K,i}^e$, B_0^e and ψ/τ), internal molar fraction profiles of ethane were calculated for three different trans-membrane pressures as illustrated in figure 7. It can be concluded that with increasing trans-membrane pressure the influence of convection depending directly on the total pressure gradient increases. Hence, the molar fraction of ethane in the membrane can be reduced and undesired back diffusion of ethane out of the reaction zone (to shell side) can be avoided. For the trans-membrane pressures covered in the simulations an accumulation of ethane could be suppressed only by applying the ceramic membrane and a pressure gradient of at least 1 bar. But the trans-membrane pressure is directly correlated with the flux through the membrane as well as the residence time of the reactants to obtain sufficient conversions of ethane. In contrast, for applying metal membranes, pressure gradients higher than 1 bar are needed to suppress the influence of back diffusion in this material as well. Thus, the compatibility between the rates of mass transfer and the rates of reaction have to be adjusted which is discussed in the following chapter.

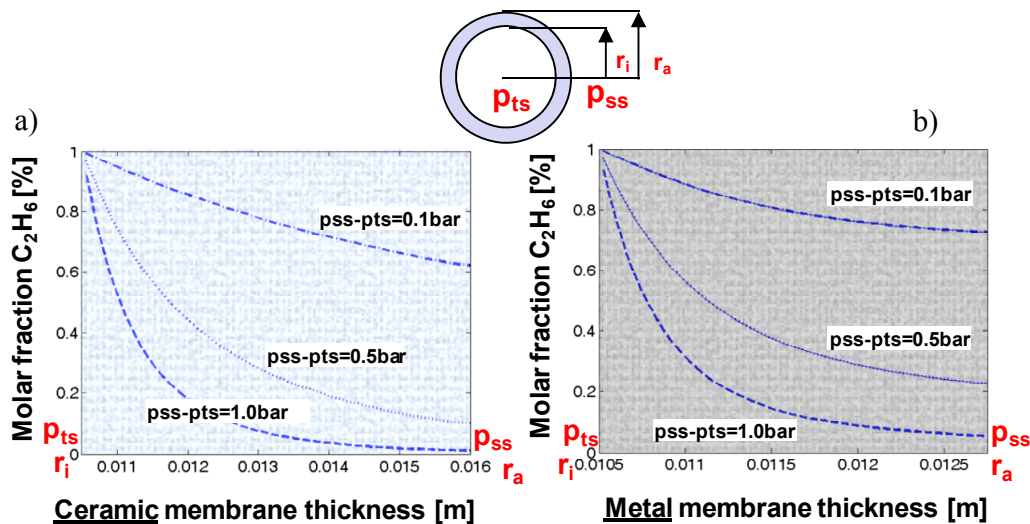


Figure 7: Molar fraction of ethane versus membrane thickness of a) ceramic and b) metal (2.25 mm) membranes for different trans-membrane pressures; $T=500^\circ\text{C}$, tube side in: $x_{C_2H_6}^{ts}=1.0\%$, $p_{ts}=1\text{bar}$, $x_{N_2}^{ts}=99\%$; shell side in: $x_{N_2}^{ss}=100\%$

5. Adjustable compatibility between reaction and membrane

Membrane modifications for a given catalyst

For a mathematical quantification of the phenomenon back diffusion, observed in the experiments by means of sintered metal membranes, eqs. 5-8 were applied again to simulate the mass transfer in the membrane texture for the experimental conditions applied, now including chemical reaction. Figure 8 shows the radial molar fractions of the reactant ethane in the ceramic and metal membrane for W/F ratios of 100 and 300 kgs/m^3 investigated in the experiments, too. In the applied ceramic membrane convection should be the dominating mass transfer contribution. Thus, a high trans-membrane pressure could be recognized and no ethane could be analyzed during the experiments or calculated in the annulus, too. In contrast to the results obtained for the ceramic membranes, the sintered metal ones reveal different mass transfer behavior. For $W/F = 300 \text{ kgs/m}^3$ and the corresponding shell side pressure of 1.2 bar (trans-membrane pressure 0.2 bar) diffusion is the dominating process in the metal membrane resulting in high ethane concentrations in the membrane itself and consequently on the shell side, where an undesired total oxidation reaction with the stainless steel housing takes place. Thus, lower ethylene selectivity for comparable conversions was found in the experiments as illustrated in figure 6. With an increasing total flux corresponding with a higher shell side pressure the convective part of mass

transfer in the used sintered metal membrane is more pronounced and the effect of diffusion can be repressed more efficiently.

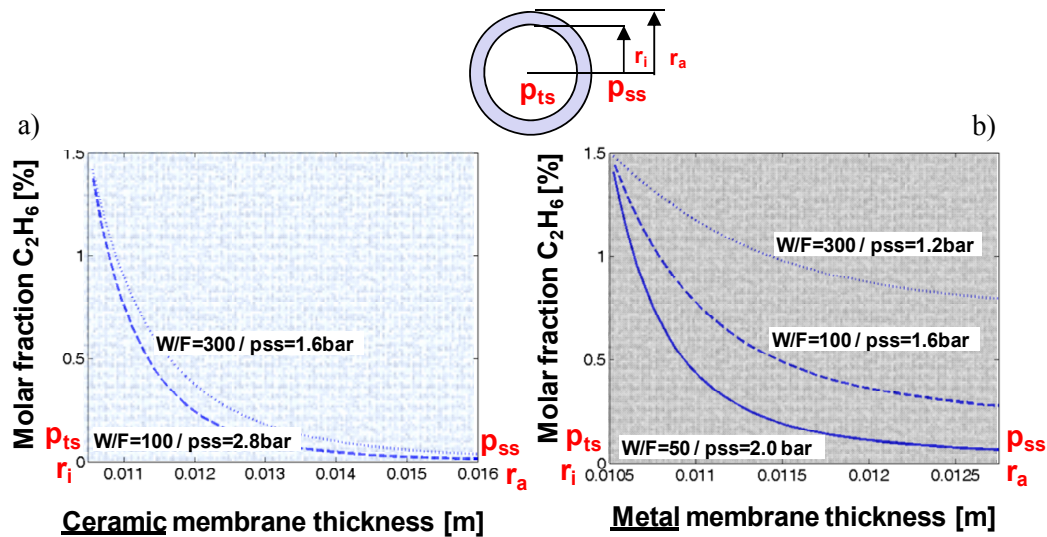


Figure 8: Molar fraction of ethane versus membrane thickness using a) ceramic and b) sintered metal membranes for flow rates investigated experimentally; $x_{C_2H_6}^{ts}=1.5\%$, $p_{ts}=1\text{bar}$, $T=550^\circ\text{C}$, $W=17\text{g}$

This is almost the case for $W/F > 50 \text{ kgs/m}^3$. But the increase of the total volumetric flow rate coming from the shell side is not independent from the chemical reaction. To realize acceptable conversions, suitable residence times as well as flow rates have to be adjusted. A more practical way to increase the trans-membrane pressure drop and, consequently, to enhance the part of convection is to manufacture the metal membranes with a wall thickness 3 or 4 times higher compared to the used tube thickness (2.25 mm), this the calculations revealed. If the membrane properties are fixed or the technical production procedure is limited with respect to such a kind of modifications discussed before, the catalyst should be adjusted as discussed in the following chapter.

Catalyst modifications for a given membrane

A second possibility, other than modifying the membrane geometry, is to enhance the reaction rates by influencing the catalyst activity. In Figure 9 the experimental results of ethane conversion and ethylene selectivity for three Vanadium catalysts with different Vanadium content (1.4%, 3.0% and 5.0% V) and therefore activity are illustrated. Beyond, a high trans-membrane flux ($W/F = 100 \text{ kgs/m}^3$) was

considered. The plots for 3.0% V reveal that with increasing catalyst activity the performance of sintered metal and ceramic membranes are more and more similar. Hence, a higher reaction rate of r_1 and r_2 can be expected consuming the reactant ethane significantly faster. Thus, the back diffusion of ethane can be suppressed by the chemistry itself using a more active catalyst, too. However, the influence of the undesired series reactions $r_2 - r_5$, reducing the desired intermediate product ethylene, is enhanced as well. That means, for a maximum ethylene yield the higher conversion based on a higher catalyst activity has to compensate the corresponding decrease in ethylene selectivity, which is evidently not the case for a Vanadium loading of 5.0%. Thus, no additional measurements for 5.0% V were performed with sintered metal membranes. The loss in the ethylene selectivity is dominating. In this case a lower catalyst activity should be chosen in combination with a thicker membrane discussed before.

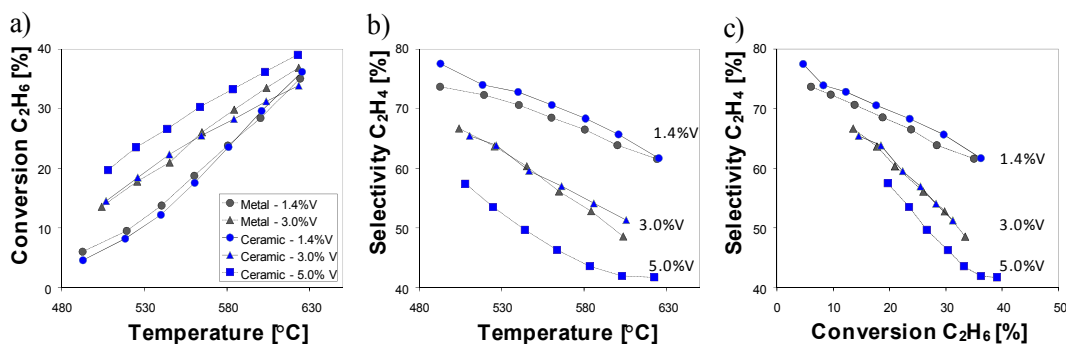


Figure 9: a) Ethane conversion and b) ethylene selectivity vs. temperature using ceramic membranes (Ceramic) and sintered metal membranes (Metal); $x_{C_2H_6}^{in}=1.5\%$, $x_{O_2}^{ss}=1.5\%$, $W/F=100\text{kg}/\text{m}^3$, $W=17\text{g}$, 1.4%, 3.0%, 5.0% V catalyst

However, despite this limitation, the application of metal membranes with their better characteristics regarding construction and mechanical stability can be attractive. Sintered metal membranes could be an alternative to overcome several disadvantages of ceramic membranes. Therefore back diffusion has to be suppressed by a dominating convection part in mass transfer which can be realized by a sufficient level of the trans-membrane pressure drop.

6 Summary

Based on a separated and distributed reactant feeding characteristic concentration and residence time effects result and thus a different reactor performance of

packed-bed membrane reactors and conventional fixed-bed reactors operating in a co-feed mode can be expected.

An experimental study of both reactor concepts was carried out applying ceramic and sintered metal membranes in a pilot-scale. As a model reaction the oxidative dehydrogenation of ethane to the desired but due to series and parallel reactions limited intermediate product ethylene was selected. The experiments using asymmetric ceramic membranes (pore diameter of the final layer: 10 nm; thickness: 5.5 mm) revealed for low concentrations of oxygen that the selectivity of the desired product ethylene could be increased significantly for simultaneously high ethane conversions compared to the well-established fixed-bed reactor.

In further experiments applying sintered metal membranes (average pore diameter: 1677 nm; thickness: 2.25 mm) a nearly comparable performance for short residence times corresponding with a high volumetric flow rate as well as high trans-membrane pressure gradients was recognizable, due to conditions where convection was found to be the domination part in the trans-membrane mass transfer.

However, due to back diffusion of reactants, the more promising operation region of the membrane reactor, at higher contact times and lean oxygen conditions, could not be covered with the applied metal membranes. Furthermore, the safety aspect of a separated feeding of hydrocarbons and oxygen is not guaranteed if back diffusion of reactants can occur and all the reactants are in contact on both sides of the membrane.

In a performed simulation study with respect to mass transfer in the membranes itself operation parameters were appreciated to adjust the compatibility of trans-membrane mass transfer in ceramic as well as sintered metal membranes and reaction rates avoiding back diffusion of reactants out of the reaction zone. Therefore the mass transfer rates in the membrane and the rates of the chemical reaction have to be compatible. To improve the compatibility between sintered metal membrane and reaction, two possibilities are thinkable regarding the used experimental equipment and materials. The first one is a modification of the membrane. Thicker membranes are suitable to enhance the trans-membrane pressure and correspondingly the part of convection. Thus, the molar fraction of ethane in the membrane could be reduced under comparable reaction conditions, as the performed simulation studies revealed. The second possibility is to realize higher reaction rates by a more active catalyst using the given membrane geometry as well as high trans-membrane fluxes. Nevertheless, for a maximum ethylene yield the higher conversion based on a more active catalyst has to compensate the corresponding decrease in ethylene selectivity.

However, potential is also seen in particular for the application of sintered metal membranes because of efforts regarding construction and mechanical stability. If the state of development of sintered metal membranes had reached the

one of ceramic membranes, the establishment of membrane reactors in industry would be a little bit more conceivable.

Notation

B_0^e	[m ²]	permeability constant
d_{Pore}	[m]	pore diameter
$dS_{\text{C}_2\text{H}_4}$	[-]	differential selectivity of ethylene
D_{ij}	[m ² /s]	binary diffusion coefficient
D_{ij}^e	[m ² /s]	effective diffusion coefficient
$D_{K,i}^e$	[m ² /s]	effective Knudsen diffusion coefficient
J_i	[mol/(s*m ²)]	flux of component i through reactor wall
k	[mol/(s*kg)]	reaction rate constant
M_i	[g/mol]	molar mass of component i
p	[Pa]	pressure
r	[mol((s*kg)]	reaction rate
r_i	[m]	reaction rate
r_o	[m]	reaction rate
R	[J/(mol*K)]	universal gas constant
T	[K]	temperature
x_i	[-]	molar fraction of component i

Greek

β_j		reaction orders of oxygen
η	[Pas]	dynamic viscosity
τ	[-]	tortuosity
ψ	[-]	porosity

Subscripts

i	component index
j	component index
ss	shell side
ts	tube side

Abbreviations

DGM	Dusty Gas Model
FBR	Fixed-bed reactor
ODH	Oxidative dehydrogenation
PBMR	Packed-bed membrane reactor

References

- [Al-Juaied et al., 2001] M.A. Al-Juaied, D. Lafarga, A. Varma, Ethylene epoxidation in a catalytic packed-bed membrane reactor: experiments and model, *Chemical Engineering Science*, 56, 2001
- [Alonso et al., 2005] M. Alonso, M.J. Lorences, G.S. Patience, A.B. Vega, F.V. Díez, S. Dahl, Membrane pilot reactor applied to selective oxidation reactions, *Catalysis Today*, 104, 2005
- [Caro et al., 2007] J. Caro, K.J. Caspary, C. Hamel, B. Hoting, P. Kölsch, B. Langanke, K. Nassauer, T. Schiestel, A. Schmidt, R. Schomäcker, A. Seidel-Morgenstern, E. Tsotsas, I. Voigt, H. Wang, R. Warsitz, S. Werth, A. Wolf, Catalytic Membrane Reactors for Partial Oxidation Using Perovskite Hollow Fiber Membranes and for Partial Hydrogenation Using a Catalytic Membrane Contactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 2007
- [Coronas et al., 1995] J. Coronas, M. Menendez, J. Santamaria, Use of a ceramic membrane reactor for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene and higher hydrocarbons, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34, 1995
- [Cussler, 1999] E.L. Cussler, Diffusion mass transfer in fluid systems, Cambridge University Press, Cambridge, ISBN: 0-521-56477-8, 1999
- [Edgar and Himmelblau, 1988] T.F. Edgar, D.M. Himmelblau, Optimization of Chemical Processes, McGraw-Hill Education, ISBN: 0070189927, 1988
- [Edreva et al., 2009] V. Edreva, F. Zhang, M. Mangold, E. Tsotsas, Mass Transport in Multilayer Porous Metallic Membranes - Diagnosis, Identification and Validation, *Chemical Engineering & Technology*, 32, 4, 2009
- [Ertl et al., 2007] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley VCH, Weinheim, ISBN: 3527312412, 1-8, 2007
- [Farrusseng et al., 2001] D. Farrusseng, A. Julbe, C. Guizard, Evaluation of porous ceramic membranes as O₂ distributors for the partial oxidation of alkanes in inert membrane reactors, *Separation and Purification Technology*, 25, 2001
- [Grabowski, 2006] R. Grabowski, Kinetics of oxidative dehydrogenation of C₂-C₃ alkanes on oxide catalysts, *Catalysis Reviews*, 48, 2006
- [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.

- [Hussain et al., 2006] A. Hussain, A. Seidel-Morgenstern, E. Tsotsas, Heat and mass transfer in tubular ceramic membranes for membrane reactors, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 49, 2006
- [Julbe et al., 2001] A. Julbe, D. Farrusseng, C. Guizard, Porous ceramic membranes for catalytic reactors — overview and new ideas, *Journal of Membrane Science*, 181, 2001
- [Kärger and Ruthven, 1992] J. Kärger, D.M. Ruthven, Diffusion in zeolites and other microporous materials, John Wiley & Sons, New York, ISBN: 0-471-50907-8, 1992
- [Klose et al., 2003a] F. Klose, Hamel, M. Joshi, A. Tota, A. Seidel-Morgenstern, Optimized oxidant dosing in packed-bed membrane reactors for the catalytic oxidation of hydrocarbons, *International Conference on Chemical Reactors*, Berlin, 01.-05.12.2003a
- [Klose et al., 2004a] F. Klose, M. Joshi, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern, Selective oxidation of ethane over a VO_x/Al₂O₃ catalyst – investigation of the reaction network, *Applied Catalysis A: General*, 260, 2004a
- [Klose et al., 2003b] F. Klose, T. Wolff, M. Alandjiyska, M. Joshi, H. Weiß, A. Seidel-Morgenstern, Partial oxidation of ethane - the potential of membrane reactors, *J. Univ. Chem. Technol. Metall.*, 38, 2003b.
- [Kölsch et al., 2002] P. Kölsch, M. Noack, R. Schäfer, G. Georgi, R. Omorjan, J. Caro, Development of a membrane reactor for the partial oxidation of hydrocarbons: direct oxidation of propane to acrolein, *Journal of Membrane Science*, 198, 2002
- [Lu et al., 1997a] Y.P. Lu, A.G. Dixon, W.R. Moser, Y.H. Ma, Analysis and optimization of cross-flow reactors for oxidative coupling of methane, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36, 3, 1997a
- [Lu et al., 1997b] Y.P. Lu, A.G. Dixon, W.R. Moser, Y.H. Ma, Analysis and optimization of cross-flow reactors with distributed reactant feed and product removal, *Catalysis Today*, 35, 4, 1997b
- [Mallada et al., 2000] R. Mallada, M. Menéndez, J. Santamaría, Use of membrane reactors for the oxidation of butane to maleic anhydride under high butane concentrations, *Catalysis Today*, 56, 2000
- [Mason and Malinauskas, 1983] E.A. Mason, A.P. Malinauskas, Gas transport in porous media: The Dusty-Gas Model, Elsevier, Amsterdam, ISBN: 0-444-42190-4, 1983
- [Millet et al., 2002] J.M.M. Millet, H. Roussel, A. Pigamo, J.L. Dubois, J.C. Jumas, Characterization of tellurium in MoVTeNbO catalysts for propane oxidation or ammoxidation, *Applied Catalysis a-General*, 232, 1-2, 2002
- [Oppermann and Brückner, 1983] H. Oppermann, W. Brückner, Vanadiumoxide, Akademie-Verlag, Berlin 1983

- [Ramos et al., 2000] R. Ramos, M. Menéndez, J. Santamaría, Oxidative dehydrogenation of propane in an inert membrane reactor, *Catalysis Today*, 56, 2000
- [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.
- [Seidel-Morgenstern, 2010] A. Seidel-Morgenstern, *Membrane Reactors: Distributing reactants to Improve Selectivity and Yield*, Wiley-VCH, Weinheim, ISBN: 978-3-527-32039-3, 2010
- [Sheldon and 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
- [Taylor and Krishna, 1993] R. Taylor, R. Krishna, *Multicomponent mass transfer*, John Wiley & Sons, New York, ISBN: 0-471-57417-1, 1993
- [Thomas et al., 2001] S. Thomas, R. Schäfer, J. Caro, A. Seidel-Morgenstern, Investigation of mass transfer through inorganic membranes with several layers, *Catalysis Today*, 67, 2001
- [Tonkovich et al., 1996] A.L.Y. Tonkovich, J.L. Zilka, D.M. Jimenez, G.L. Roberts, J.L. Cox, Experimental investigations of inorganic membrane reactors: A distributed feed approach for partial oxidation reactions, *Chemical Engineering Science*, 51, 1996
- [van de Graaf et al., 1999] J.M. van de Graaf, M. Zwiép, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Application of a silicalite-1 membrane reactor in metathesis reactions, *Applied Catalysis A: General*, 178, 1999
- [Wang et al., 2009] H. Wang, A. Feldhoff, J. Caro, T. Schiestel, S. Werth, Oxygen selective ceramic hollow fiber membranes for partial oxidation of methane, *AIChE Journal*, 55, 10, 2009
- [Zanthoff et al., 1999] H.W. Zanthoff, S.A. Buchholz, A. Pantazidis, C. Mirodatos, *Chemical Engineering Science*, 54, 1999
- [Zivkovic et al., 2004] T. Zivkovic, N.E. Benes, H.J.M. Bouwmeester, Gas transport efficiency of ceramic membranes: comparison of different geometries, *Journal of Membrane Science*, 236, 2004

Multicomponent Dosing in Membrane Reactors Including Recycling—Concept and Demonstration for the Oxidative Dehydrogenation of Propane

Christof Hamel,^{*,†,‡} Tanya Wolff,[‡] Pushpavanam Subramaniam,[§] and Andreas Seidel-Morgenstern^{†,‡}

[†]Institute of Process Engineering, Otto von Guericke University, Universitätsplatz 2, D-39106 Magdeburg, Germany

[‡]Max Planck Institute for Dynamics of Complex Technical Systems, Sandtorstr. 1, D-39106 Magdeburg, Germany

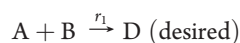
[§]Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology, Madras, 600036 Chennai, India

ABSTRACT: The potential of a multicomponent distributed reactant dosing via membranes for enhancing selectivity and yield in a network of series and parallel reactions is investigated in this work. In a preliminary theoretical feasibility study, the optimal local concentrations of the various reactants used to improve the selectivity and conversion of the desired intermediate product were determined. These results were extended to a case study. For this examination, the oxidative dehydrogenation of propane to the kinetically limited intermediate product propylene on a $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst was considered. The kinetic equations and parameters were first estimated. It is shown that, compared to a single-component dosing of O_2 via membranes, the yield of propylene can be almost trebled via a controlled simultaneous dosing of oxygen and propane.

1. INTRODUCTION

Currently, intensive research in chemical process engineering has focused on improving the performance of simultaneous parallel-series reactions. Here, the objective is to maximize the selectivity and yield, with respect to desired but kinetically limited intermediate products. In particular, for the selective oxidations of short-chain hydrocarbons, the yield of precious activated olefins is limited. Because of the relatively high local concentrations of oxygen in the widely applied conventional fixed-bed reactors (FBRs) operating in a co-feed mode, the thermodynamically more favored CO_2 is formed in large amounts.¹ Improvements in selectivity of oxidation reactions can be achieved by means of an optimal discrete or continuous dosing of oxygen into catalytic fixed beds. Here, dense or porous membranes can act as distributors.^{2,3}

So far, the possibility of increasing yields by dosing reactant mixtures in packed-bed membrane reactors (PBMRs) with an internal recycling has not been considered. Such dosing exploits the influence of local concentrations on the reaction course. This can be illustrated considering the differential selectivity of a simple scheme of two consecutive reactions:



Assuming power-law kinetics, the rates of these two reactions can be described by

$$r_1 = k_1 x_A x_B^{\beta_1} \quad (1)$$

$$r_2 = k_2 x_D x_B^{\beta_2} \quad (2)$$

The differential selectivity (dS_D) of the desired intermediate D in a simple series reaction can be expressed by eq 3:

$$dS_D = \frac{r_1 - r_2}{r_1} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \left(\frac{x_D}{x_A} \right) x_B^{\beta_2 - \beta_1} \quad (3)$$

It is often found that the reaction orders satisfy $\beta_1 < \beta_2$.⁴ Here, the selectivity of the desired intermediate product D can be enhanced by axial distribution and reducing the local concentration of B (e.g., oxygen).^{5–7} Based on distributing just B, various possibilities have been suggested that exploit different porous or nonporous membranes and this single-component dosing membrane reactor concept has been identified as promising.^{1,6,8–14}

Equation 3 further shows that a high axial concentration of the precious reactant A is favorable, with respect to both selectivity and conversion. This can be supported by an additional distributed dosing of A. Of course, high conversion can be only realized by recycling unconverted A through a subsequent separation unit and recirculation. This suggests that the joint dosing of B and recycled A should result in significant improvements in selectivity and yield, with respect to the desired intermediate product D. This multicomponent dosing membrane reactor concept is investigated first theoretically for a parallel-series reaction network. The insight gain is used to analyze, both theoretically and experimentally, the industrially interesting oxidative dehydrogenation of propane to propylene.

2. THEORETICAL ANALYSIS OF MULTICOMPONENT REACTANT AXIAL DOSING

Principle of Multicomponent Distributed Axial Dosing, Including Recycling. The principle of multicomponent dosing

Special Issue: Ananth Issue

Received: January 24, 2011

Accepted: May 19, 2011

Revised: May 5, 2011

Published: May 19, 2011

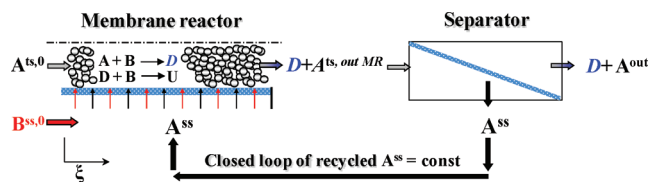


Figure 1. Principle of a multicomponent dosing including internal recycling of A^{ss} via membranes. (Note: ts = tube side, ss = shell side.)

including an internal recycling of component A for the two single-series reactions introduced above is illustrated in Figure 1.

In the membrane reactor tube (tube side = ts) filled with catalyst particles, the precious reactant A is fed directly ($A^{ts,0}$). The second reactant B is distributed uniformly via the shell side of the membrane ($B^{ss,0}$), which is closed at the end (dead-end configuration). In order to realize a multicomponent dosing, an additional amount of A is also distributed via the shell side of the membrane (A^{ss}). The desired product (D) and unconverted reactants A and B as well as U leave the membrane reactor. In a subsequent standard separation unit, which can be, for example, also a membrane-based separation unit, a fixed amount of A^{ss} is separated completely and recycled into the membrane reactor in a closed loop and distributed again. Thus, only an amount A^{out} leaves the overall unit, which corresponds to $A^{ts,out MR} - A^{ss}$ (i.e., the amount of A^{ss} dosed in the membrane reactor is equivalent to the amount of A^{ss} separated afterward). For the following computational study illustrating the principle of a multicomponent dosing including an internal recycling, a perfect separation between D and A is assumed.

Reaction Network and Reactor Model. To study the various dosing strategies introduced, an isothermal, isobaric, plug-flow membrane reactor model was applied and implemented in MATLAB.⁵ The model describing the reaction/catalyst zone placed in the tube of the membrane allows the continuous dosing of reactants in a discrete or distributed manner. A broad parameter range can be covered for the realized dead-end configuration. Based on this configuration and the asymmetric ceramic membranes used in the experimental part in section 2, a detailed modeling of the membrane itself is not necessary.¹⁵ Assuming the occurrence of M reactions with rates r_j and under steady-state conditions, the mass balance for component i is given as

$$\frac{d\dot{n}_i}{d\xi} = AZ_{total} \sum_{j=1}^M \nu_{i,j} r_j + PZ_{total} (j_i(\xi) + j_{recycle,i}(\xi))$$

(for $i = 1, \dots, N$; $j = 1, \dots, M$; $\xi = z/Z_{total}$) (4)

subject to the following boundary conditions:

(Recycling and continuous feeding in a PBMR):

$$\dot{n}_i(\xi = 0) = \dot{n}_i^0, \quad j_{recycle,i} \neq 0$$
 (5)

(Recycling and discrete feeding in a FBR):

$$\dot{n}_i(\xi = 0) = \dot{n}_i^0 + \dot{n}_{recycle,i}, \quad j_{recycle,i} = 0$$
 (6)

To examine the potential of the different dosing strategies, a simple reaction network was considered, consisting of a target reaction delivering the desired product D (with rate r_1) and two undesired consecutive and parallel reactions (with rates r_2 and r_3) (see Figure 2).

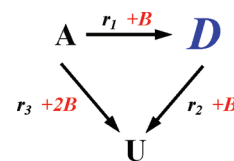


Figure 2. Studied parallel-series reaction network.

The kinetics of these reactions is assumed to follow a power-law dependency:

$$r_1 = k_1 x_A^{\alpha_1} x_B^{\beta_1}$$
 (7)

$$r_2 = k_2 x_D^{\gamma_1} x_B^{\beta_2}$$
 (8)

$$r_3 = k_3 x_A^{\alpha_2} x_B^{\beta_3}$$
 (9)

This network can be representative of the oxidation of hydrocarbons where component B is oxygen. The reaction scheme for the oxidative dehydrogenation (ODH) of propane to propylene discussed later is more complex (section 2) but can be simplified to the scheme illustrated in Figure 2. Using the reactor model presented above and the rate laws specified in eqs 7–9, a feasibility study was performed. Selected results will be reported below for the case where A^{ts} is fed exclusively at the reactor inlet and A^{ss} , as well as B, are distributed over the reactor wall.

Preliminary Feasibility Study. Figure 3 illustrates the molar flux profiles along the axis of the membrane reactor for three different dosing and recycling strategies. The first strategy has $A^{ts,0} = B^{ss,0}$, $A^{ss} = 0$ (i.e., single-component dosing of B alone). In the second strategy, both A and B are dosed and we take $A^{ts,0} = B^{ss,0}$, $A^{ss} = 0.5A^{ts,0}$. The third strategy is the conventional fixed-bed reactor operating in a co-feed mode ($A^{ts,0} = B^{ts,0}$ fed discretely at the reactor inlet, $A^{ss} = 0$). Note that, without the occurrence of chemical reactions, the molar fluxes at the reactor outlet of FBR and PBMR for $A^{ss} = 0$ are identical for all investigated dosing strategies in this work. In order to fulfill the criterion on the reaction orders $\beta_1 < \beta_2$ given in ref 6, we choose $\beta_1 = 1$ and $\beta_2 = \beta_3 = 2$. The concentration profiles of all components in a packed-bed membrane reactor (PBMR) with single or multicomponent dosing differ from those in a conventional fixed-bed reactor (FBR), with respect to local molar fluxes and total molar flux (n_{total}).

Based on the separated reactant feeding in a membrane reactor, a higher local concentration of reactant A and a lower local concentration of B can be observed. This effect is more pronounced in the case of multicomponent dosing when $B^{ss,0}$ and an additional A^{ss} are fed via the membrane. Hence, both concepts are promising to realize a high differential selectivity. Hereby, the highest molar outlet flux of the desired component D and the lowest molar flux of the undesired series reaction product U can be indeed obtained using multicomponent dosing.

We see that, if, in addition to B and A entering the tube as fresh feed $A^{ts,0}$, A is distributed via the membrane (A^{ss}), the decrease of the concentration profile of A that is caused by the reaction can be reduced. Consequently, a higher reaction rate (r_1) and, therefore, a higher conversion of A can be expected, respectively.

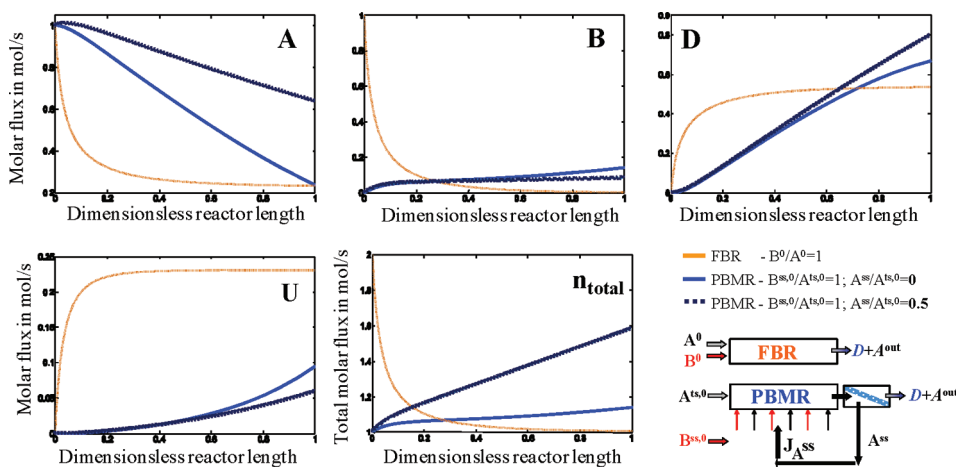


Figure 3. Typical molar and total flow rates for FBR and PBMR. Parameters: $A^{ts,0} = B^{ss,0} = 1.0$ mol/s, $A^{ss} = 0$ or 0.5 mol/s; $k_1 = k_2$; $k_3 = 0.5k_1$; $\alpha_1 = \alpha_3 = \gamma = \beta_1 = 1$; $\beta_2 = \beta_3 = 2$.

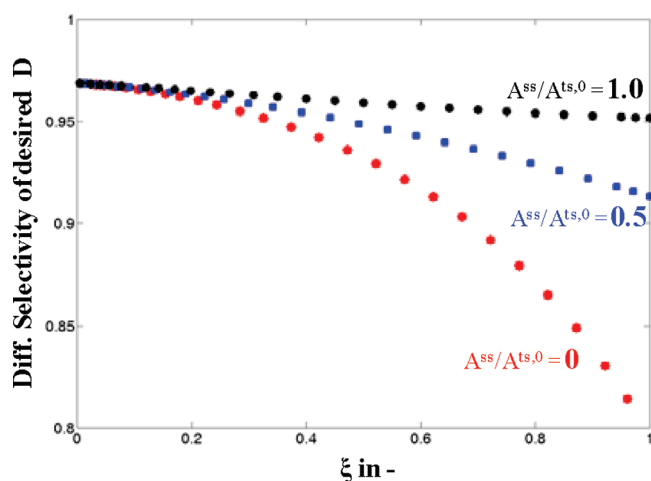


Figure 4. Differential selectivity for three cases of distributed dosing of A and B via the membrane. (Parameters: $A^{ts,0} = B^{ss,0} = 1$ mol/s, $A^{ss} = 0, 0.5$, and 1.0 mol/s; $k_1 = k_2$; $k_3 = 0.5k_1$; $\alpha_1 = \alpha_3 = \gamma = \beta_1 = 1$; $\beta_2 = \beta_3 = 2$.)

The differential selectivity (dS) of the considered parallel-series reaction, with respect to D, is

$$dS_D = \frac{r_1 - r_2}{r_1 + r_3} = \frac{1 - \left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{1 + \left(\frac{r_3}{r_1}\right)} = \frac{1 - \left(\frac{k_2}{k_1}\right) \left(\frac{x_D^{\gamma_1}}{x_A^{\alpha_1}}\right) x_B^{\beta_2 - \beta_1}}{1 + \left(\frac{k_3}{k_1}\right) x_A^{\alpha_2 - \alpha_1} x_B^{\beta_3 - \beta_1}} \quad (10)$$

Based on the obtained local concentration of B (see Figure 3), a high selectivity of intermediate D can be expected for the parameter constellation $\beta_1 < \beta_2$. When A is dosed via the membrane, the higher concentration of A leads to an enhanced differential selectivity of intermediate D. Figure 4 depicts this result of the multicomponent dosing clearly. Thus, as the amount of A^{ss} additionally distributed via the membrane increases, the differential selectivity of D is significantly enhanced and almost constant along the reactor for the simulation conditions selected ($A^{ts} = B$, $A^{ss} = 0, 0.5$, and 1.0 mol/s). These were chosen

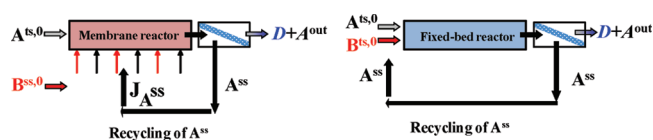


Figure 5. Continuous dosing in a PBMR and discrete dosing in a FBR of A^{ss} after recycling.

arbitrarily and do not correspond to an optimum, with respect to the recycling ratio.

Next, the potential of a fixed-bed reactor with recycling of A was considered. For a fair comparison, the amount of A^{ss} recycled in both cases is maintained the same. This was investigated by simulations using the simplified reactor model and the boundary conditions given in eqs 5 and 6. The only difference is the feeding of A^{ss} is performed continuously in a membrane reactor and discretely at the reactor inlet in the case of the fixed-bed reactor, as illustrated in Figure 5. The amount of A^{ss} additionally dosed is the same in both concepts ($\dot{n}_{\text{recycle},i} = j_{\text{recycle},i} A^{\text{Membrane}}$).

The simulation results for the performance parameters (i.e., the conversion of A, the selectivity and yield of the desired intermediate D for the continuous and discrete dosing of A^{ss}) are summarized in Table 1.

As can be recognized from Table 1, the membrane reactor with a distributed dosing of B (PBMR-1B) outperforms the conventional FBR. The yield of D could be enhanced from 53% to 67%, based on a higher conversion of A and higher selectivity of D.

In contrast to the single-component dosing via the membrane (only B), a binary-component mixture of B and A through recycling of A^{ss} revealed a significant increase in the selectivity of B (from 88% to 95%), the conversion (from 76% to 91%), and the yield of the desired D (from 67% to 86%) for multicomponent dosing with $A^{ss} = 1.0$ mol/s. Thus, the process could be significantly intensified. A similar trend can be observed for the FBR with an increasing amount of A^{ss} . Here, for $A^{ss} = 1.0$ mol/s, a maximal yield of D was only 63%. Thus, under the same conditions ($A^{ss} = 1.0$ mol/s), the membrane reactor with a multicomponent distributed dosing of A and B results in an increase in the yield of the desired intermediate D (from 63% to 86%). This corresponds to an enhancement of a factor of ~ 1.4 .

Table 1. Performance Parameters for a Continuous Dosing in a PBMR and Discrete Dosing in a FBR of A^{ss}^a

	conversion of A (%)	selectivity of D (%)	yield of D (%)
Continuous Dosing – PBMR			
PBMR — A ^{ss} /A ^{ts,0} = 0	76	88	67
PBMR — A ^{ss} /A ^{ts,0} = 0.5	86	93	80
PBMR — A ^{ss} /A ^{ts,0} = 1.0	91	95	86
Discrete Dosing – FBR			
FBR — A ^{ss} /A ^{ts,0} = 0	75	70	53
FBR — A ^{ss} /A ^{ts,0} = 0.5	80	75	60
FBR — A ^{ss} /A ^{ts,0} = 1.0	81	77	63

^a Simulation parameters: A^{ts,0} = B^{ss,0} = 1 mol/s; A^{ss} = 0, 0.5, and 1.0 mol/s; k₁ = k₂; k₃ = 0.5k₁; α₁ = α₃ = γ = β₁ = 1; β₂ = β₃ = 2.

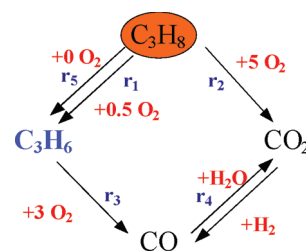
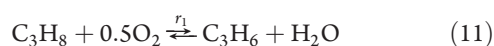
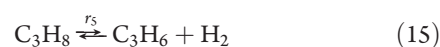
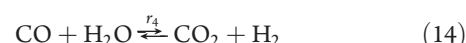
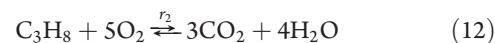
The results of the theoretical study performed indicate a significant potential for a multicomponent distributed dosing with an internal reactant recycling in membrane reactors, compared to a fixed-bed reactor. This was verified by the results of the simulations carried out on a simplified parallel-series reaction network. Based on these results, the oxidative dehydrogenation (ODH) of propane to propylene (limited intermediate) was investigated by means of the present dosing strategies, to validate the results obtained in the preliminary feasibility study.

3. EXPERIMENTAL ANALYSIS: OXIDATIVE DEHYDROGENATION (ODH) OF PROPANE

In the second part of this contribution, an evaluation of the trends identified in the theoretical studies is done using selected experiments in a pilot-scale fixed-bed reactor and a membrane reactor. The industrially relevant oxidative dehydrogenation (ODH) of propane to propylene was chosen for the investigations. This reaction satisfies the required conditions on the reaction orders^{6,7} motivating a distributed dosing of oxygen.

Catalyst. For the experimental investigation, a VO_x/γ-Al₂O₃ catalyst was used, which was prepared via the wet impregnation of 1-mm γ-Al₂O₃ spheres with vanadyl acetylacetonate in acetone.¹⁶ The vanadium content of the catalyst was 1.4%, and its specific surface area was 158 m²/g (BET). The color of the fresh catalyst was yellow, indicating that vanadium was mainly in the pentavalent (+5) oxidation state.¹⁷ After the measurements, the catalyst color had changed to a light blue-green color. This can be attributed to a significant reduction of V⁵⁺ to V⁴⁺, which is the species responsible for high ODH selectivity.^{17,18}

Reaction Network and Kinetics. The reaction network postulated for the ODH of propane to propylene is illustrated in Figure 6. The ODH of propane is advantageous because the reaction is not equilibrium-limited. It is also preferable from the point of view of energy consumption, in contrast to nonoxidative processes. The reaction network consists of several parallel and series reactions, comparable to the theoretical network summarized in Figure 2 and eqs 11–15. The reaction can be realized at temperatures <500 °C. The presence of oxygen prevents coke formation; thus, no regeneration operation is necessary.¹⁹

**Figure 6.** Reaction network for the oxidative dehydrogenation (ODH) of propane to propylene.

The desired intermediate product propylene can be formed by the ODH of propane (reaction 11) and the thermal dehydrogenation of propane (reaction 15), respectively. The latter is thermodynamically inhibited if oxygen is available. Nevertheless, this reaction can proceed at very high reaction temperatures when the oxygen is consumed completely, corresponding to an oxygen conversion of 100%.²⁰ Reaction 11 is highly selective for propylene,²¹ and the ODH of propylene has significant potential, compared to the ODH of ethylene studied in published works.^{22,23} CO₂ is formed as a primary product of the total oxidation of propane in parallel reaction 12. This route was found by refs 19, 24, and 25 and confirmed by kinetic measurements. CO is generated as an undesired consecutive product of the propane oxidation (reaction 13). This series reaction must be suppressed by a suitable dosing strategy, with respect to oxygen. Referring to ref 20, a dynamic equilibrium between CO and CO₂ exists which can be described by the water-gas shift reaction (reaction 14). Thus, for very high reaction temperatures and for high concentrations of hydrogen, CO₂ will be converted to CO. The reactions presented in eqs 11–15 are assumed to follow an Eley–Rideal mechanism. Also, for the series reaction that is described by reaction 13, an Eley–Rideal approach was applied, because a significant dependency on oxygen was found in the experiments, as confirmed by recent publications.^{26–28} The mechanism suggests that all oxidative steps occur on equivalent catalytic sites.

$$r_1 = \frac{k_1 K_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} p_{\text{O}_2}^{0.5}}{1 + K_1 p_{\text{O}_2}^{0.5}} \quad (16)$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} p_{\text{O}_2}^{0.5}}{1 + K_1 p_{\text{O}_2}^{0.5}} \quad (17)$$

$$r_3 = \frac{k_3 K_1 p_{\text{C}_3\text{H}_6} p_{\text{O}_2}^{0.5}}{1 + K_1 p_{\text{O}_2}^{0.5}} \quad (18)$$

$$r_4 = k_4 p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2} \left(1 - \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}}}{K_{\text{WGS}} p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}} \right) \quad (19)$$

$$r_5 = \frac{k_5 p_{\text{C}_3\text{H}_8}}{1 + K_2 p_{\text{O}_2}^{0.5}} \quad (20)$$

The parameters in eqs 16–20 were estimated by analyzing the results of systematic kinetic measurements carried out in a FBR. The reactor setup, the gas analysis, and the experimental procedure are reported in detail in refs 16 and 29. The unknown parameters in the kinetic (eqs 16–20) were derived by minimizing the following objective function (OF):

$$\text{OF} = \sum_{\zeta=1}^{N_{\text{ZG}}} \sum_{\omega=1}^{N_{\text{Exp}}} \left(\frac{\dot{n}_{\omega\zeta}^{\text{Exp}} - \dot{n}_{\omega\zeta}^{\text{Sim}}}{\dot{n}_{\omega\zeta}^{\text{Exp}}} \right)^2 \quad (21)$$

$\dot{n}_{\omega\zeta}^{\text{Exp}}$ and $\dot{n}_{\omega\zeta}^{\text{Sim}}$ are, respectively, the experimentally measured and theoretically predicted molar fluxes at the reactor outlet. The index ω denotes the number of experiments (N_{Exp}) and ζ denotes the number of state variables. Based on the integral dataset (FBR, isothermal, isobaric), the parameter estimation was carried out iteratively. For minimization of the objective function given in eq 21, a pattern search algorithm and the Levenberg–Marquardt method was applied to determine the local minimum.^{29–32} The derived kinetic parameters of eqs 16–20 are summarized in Table 2.

Table 2. Estimated Kinetic Parameters for the ODH of Propane of eqs 16–20^a

reaction (equations)	units	prefactor, k_i	activation energy, E_A [kJ/mol]
eq 8	mol (s kg _{kat} Pa) ⁻¹	10.691	104
eq 9	mol (s kg _{kat} Pa) ⁻¹	0.396	95
eq 10	mol (s kg _{kat} Pa) ⁻¹	12.112	89
eq 11	mol (s kg _{kat} Pa ²) ⁻¹	0.009	119
reaction 12	mol (s kg _{kat} Pa) ⁻¹	0.024	68
K_1	Pa ^{-0.5}	6.646	35
K_2	Pa ^{-0.5}	1.8×10^6	50
K_{WGS}	Pa ⁻²	1.7×10^{-2}	37

^a Validity: $x_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 1\%$, $x_{\text{O}_2} = 0.5\%–8\%$, $T = 350–500$ °C, and $p = 1$ bar.

The quality of the kinetic model can be recognized in the parity plot in Figure 7, which compares the experimentally obtained and simulated propane conversions and selectivities of propylene. This model and the kinetic parameters are used in the remainder of the work to perform simulation studies to evaluate the potential of a multicomponent dosing of propane and oxygen in membrane reactors.

Model-Based Predictions of Reactor Behavior for the ODH of Propane. The simulations evaluating the potential of the investigated dosing strategies for the ODH of propane were carried out using the one-dimensional, pseudo-homogeneous, isothermal, plug-flow reactor model presented in eq 4.

In all simulations and experimental measurements performed, the following boundary conditions regarding propane were used:

tube side: $x_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ts},0} = 1\%$

shell side: $x_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ss}} = 0.25x_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ts},0}$ or $x_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ss}} = 0.75x_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ts},0}$

There is a deviation in the amount of the precious component ($\text{A}^{\text{ss}} \leftrightarrow x_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ss}}$) dosed, which results from hardware limitations (mass flow controllers) only. The performance parameters, as a function of oxygen molar fraction and residence time (defined as the ratio of the catalyst mass to the total volumetric flow rate (W/F)), for the conventional fixed-bed reactor, the membrane reactor, and the membrane reactor applying a multicomponent dosing are illustrated in Figure 8, using three-dimensional plots.

It is recognizable that, especially at low concentrations of oxygen and for high residence times (W/F), the membrane reactor without an additional dosing of propane via the membrane slightly outperforms the fixed-bed reactor. Taking into account a dosing of additional propane via the membrane, including an internal recycling, the propane conversion, as well as the selectivity and yield of propylene, could be increased significantly. The potential of this multicomponent dosing could be enhanced by increasing the amount of propane recycled additionally through the shell side of the membrane. This concept allows one to adjust the optimal local concentrations of propane and oxygen. The results of simulating the ODH of propane are summarized in Table 3 for a contact time of $W/F = 400$ kg s/m³ and a temperature of 500 °C. In contrast to the conventional fixed-bed reactor (FBR), the propane conversion could be enhanced from 31% to 34%, as well as the propylene selectivity from 20% to 32% by dosing additional propane via the membrane. Thus, the yield of the desired intermediate product propylene is approximately twice as high, applying a multicomponent distributed dosing with $x_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ss}} = 0.75x_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ts}}$ compared to the co-feed mode in a fixed-bed

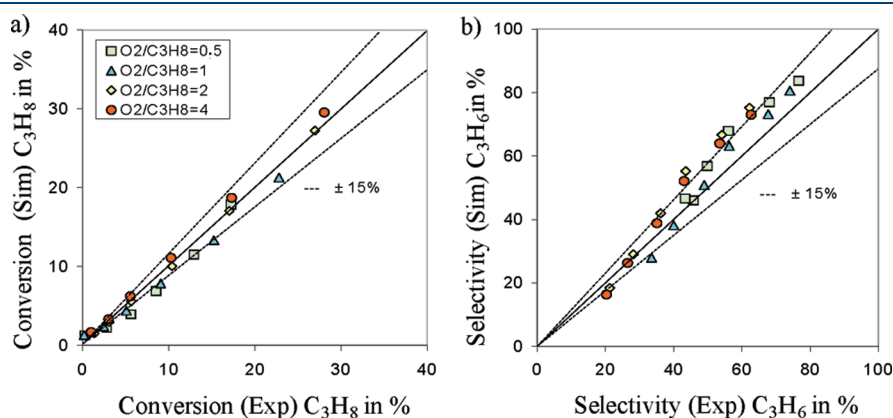


Figure 7. Parity plot for (a) propane conversion and (b) propylene selectivity ($x_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 1.0\%$, $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 0.5–4$, $T = 375–500$ °C).

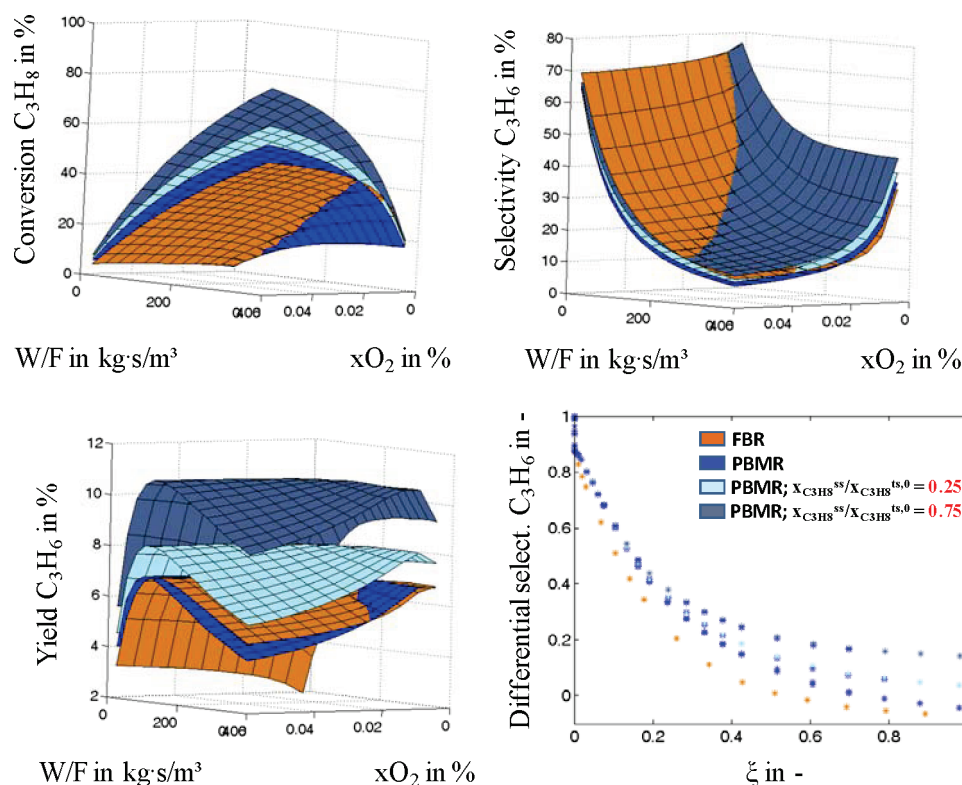


Figure 8. Integral performance parameters and differential propylene selectivity; Parameters: $x_{C_3H_8}^{ts,0} = 1.0\%$, $O_2/C_3H_8^{ts,0} = 0.5-4$, $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $W/F = 400\text{ kg s/m}^3$.

Table 3. Performance Parameters of All Dosing Concepts Studied Experimentally (Parameters: $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $x_{C_3H_8}^{ts,0} = 1\%$, $O_2/C_3H_8^{ts,0} = 1$, $W/F = 400\text{ kg s/m}^3$, and the Kinetic Parameter in Table 2)^a

	FBR	PBMR	PBMR $x_{C_3H_8}^{ss}/x_{C_3H_8}^{ts,0} = 0.25$	PBMR $x_{C_3H_8}^{ss}/x_{C_3H_8}^{ts,0} = 0.75$
conversion of C_3H_8	31	28	31	34
selectivity of C_3H_6	20	24	27	32
yield of C_3H_6	6	7	8	11

^a Desired product $D = C_3H_6$, valuable reactant $A = C_3H_8$.

reactor for the conditions used in the simulation study. Furthermore, the same favorable trend as recognised in the preliminary simulation study could be obtained with respect to the differential selectivity of propylene. Consequently, an experimental evaluation appeared to be promising.

Experimental Membrane Reactor Setup. The tubular asymmetric ceramic composite membranes (inocermic, GmbH) used for feeding air as the oxidant and additional propane had a length of 350 mm and an inner diameter/outer diameter of 21/32 mm, and were characterized by the authors in a previous study.³³ Both ends of the membrane were vitrified, leaving a permeable zone 104 mm long in the center of the membrane. The membrane was used as a nonpermselective distributor in a “dead-end” configuration. The advantage is easy control of the amount of the gas fed. For the fixed-bed experiments, vitrified alumina membranes with the same geometry were installed in the membrane reactor housing. In contrast, here, all reactants were fed in a co-current mode.

The housing of the membranes consists of a stainless steel tube (inner diameter: 38.4 mm) in which the ceramic and vitrified membranes were implemented, respectively. The reactor was heated by electric heating sleeves. Propane, diluted with 1:10 in nitrogen (for safety reasons), was fed on the tube side of the membrane. As described above, air was pressed only from the shell side through the porous membrane into the catalyst bed. The same holds for the amount of propane additionally dosed over the shell side.

The additional amount of propane dosed via the membrane was separated from the product gas stream by a cryogenic separation and the desired amount (A^{ss}) was fed back via an additional mass flow controller into the recycling line. Therefore, a cryostat (Julabo FP 50) was applied, operating at $-45\text{ }^\circ\text{C}$. The cryogenic separation of propane and propylene is simple in a pilot plant, because of the different boiling points ($\Delta T = 6\text{ K}$). In the future, the application of propane/propylene selective membranes, if available, should be promoted, for economical reasons.

The entire pilot plant consists of the membrane reactor, a fixed-bed reactor as described above, and a catalytic afterburner, and is illustrated in Figure 9. SIMATIC S7 was used as a process control system to run the unit automatically. Feed mixtures and flow configurations were realized using electronic mass flow controllers. All gas samples were analyzed with an Agilent Model 6890 GC/TCD and 5973 MSD system. Therefore, gas samples were taken at the tube side inlet, directly after the reactor outlet, and on the shell side.

Experimental Procedure. The experimental studies were carried out in a temperature range of $350-525\text{ }^\circ\text{C}$. The inlet molar ratio $O_2/C_3H_8^0$ was 1. For the investigations that were

conducted, high flow rates were applied in order to be close to the requirements set by the industry. The W/F ratio (catalyst mass/total volumetric flow rate) was 100 or 400 kg s/m³ for all considered dosing strategies. In all measurements performed in the membrane reactor, the shell side/tube side feed ratio was

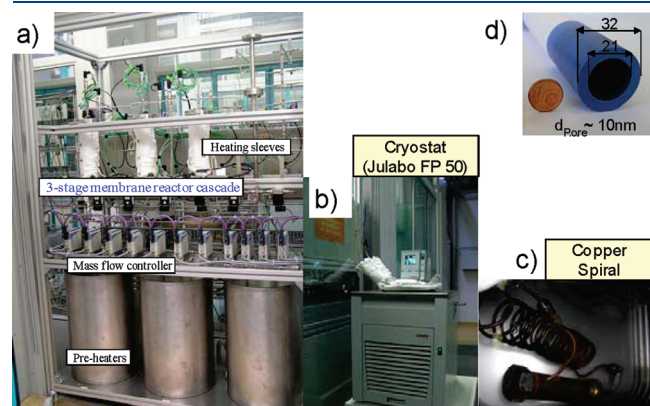


Figure 9. Photographs showing (a) the experimental setup, (b) the cryostat, (c) a copper spiral, and (d) the ceramic membrane.

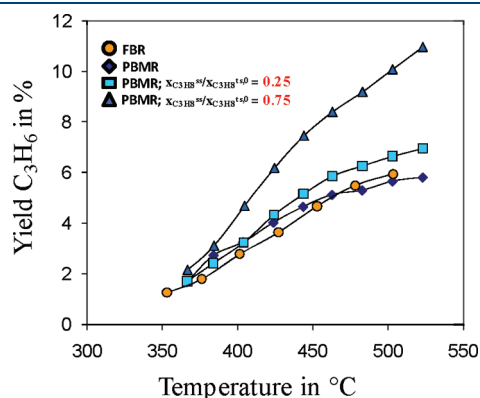


Figure 10. Comparison of FBR and PBMR with oxygen and multicomponent dosing for a high contact time, in the form of propylene yield vs temperature ($x_{C_3H_8}^{ts,0} = 1$, $O_2/C_3H_8^{ts,0} = 1\%$, $x_{C_3H_8}^{ss} = (0.25 \text{ or } 0.75)x_{C_3H_8}^{ts,0}$, $W/F = 400 \text{ kg s/m}^3$).

adjusted to 8, meaning that 88% of the total feed flow permeated over the membrane. The reproducibility was proven by conducting a product stream analysis at least more than three times for every set of experimental parameters. In addition, each experiment was repeated twice.

Experimental Investigation of the Multicomponent Dosing Strategy. Figure 10 gives the performance of the fixed-bed reactor (FBR) and the packed-bed membrane reactor (PBMR) with oxygen dosing only (Figure 10a) and a multicomponent dosing of oxygen and additional propylene via ceramic membranes (Figure 10b) in a pilot-scale reactor for a high contact time ($W/F = 400 \text{ kg s/m}^3$).

As predicted in the simulations presented above, a higher propylene yield is observed for a single-component dosing (only O_2). A significant improvement in yield was found for dosing a binary mixture of oxygen and propane including internal recycling. The latter can effectively compensate the decrease of the reactant concentration of propane in the reactor (see Figure 4). Thus, a higher local reaction rate causes a higher conversion and increases the propylene yield from 5.5% (FBR) to 11% (PBMR with $x_{C_3H_8}^{ss} = 0.75x_{C_3H_8}^{ts}$) at 500 °C.

When comparing these experimentally obtained yields with the simulation results given in Table 3, using the kinetic parameters depicted in Table 2 for the ODH of propane at 500 °C, a good agreement can be recognized. For example, for the condition $x_{C_3H_8}^{ss} = 0.75x_{C_3H_8}^{ts,0}$, the simulations predicted a yield of 11%, whereas the experiments revealed a propylene yield of 10.2%.

For a shorter contact time ($W/F = 100 \text{ kg s/m}^3$) in the experiments, a maximal propylene yield of 16% at 520 °C was observed (Figure 11 a). This results in an enhancement by a factor of 2.7, as far as the propylene yield is concerned, when multicomponent dosing is used, in contrast to co-fed dosing in a FBR. The realized yield of ~16% is comparable to the propylene yield in a conventional steam cracker.³⁴ Also, Figure 11b clearly shows the potential of the binary-component mixture dosing. Therefore, higher propylene selectivity is reached for comparable conversions of propane approaching the upper right “dream corner” in the selectivity–conversion plot.

We would like to emphasize that the experiments were conducted over a range of several weeks. The catalyst was stable over ~400 h. After replacing the catalyst, no soot formation was obtained. Thus, no catalyst regeneration is necessary when applying a multicomponent dosing.

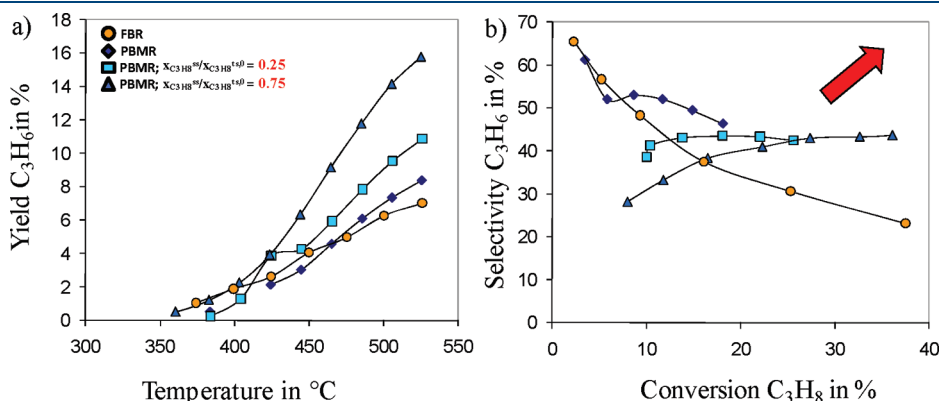


Figure 11. Comparison of FBR and MR with oxygen and multicomponent dosing for a low contact time: (a) propylene yield vs temperature and (b) propylene selectivity vs propane conversion. (Parameters: $x_{C_3H_8}^{ts,0} = 1$, $O_2/C_3H_8^{ts,0} = 1\%$, $x_{C_3H_8}^{ss} = (0.25 \text{ or } 0.75)x_{C_3H_8}^{ts,0}$, $W/F = 100 \text{ kg s/m}^3$.)

4. SUMMARY

A new reactor concept characterized by multicomponent distributed dosing via membranes including an internal recycling was investigated theoretically and experimentally. Distributed feeding of reactants in membrane reactors causes characteristic concentration and residence time effects. Thus, a different reactor performance can be obtained, compared to that of conventional fixed-bed reactors.

A preliminary simulation study performed for a simple parallel-series reaction indicated a significant potential for the dosing concept studied. A comparison with the conventional fixed-bed reactor for a specific reaction scheme and selected rate laws revealed a 25% higher selectivity, as well as a 33% higher yield of the desired intermediate product, when a binary mixture is dosed in a continuous way.

As a model reaction, the oxidative dehydrogenation (ODH) of propane to propylene on a $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst was investigated experimentally. For this reaction, kinetic parameters describing the parallel and series reactions that are occurring were estimated well. These parameters were used to perform simulation studies in order to evaluate the potential of a multicomponent dosing of propane and oxygen in such types of membrane reactors.

The experimental evaluation was performed in a pilot-scale reactor (membrane: length = 350 mm, ratio of inner diameter to outer diameter of 21/32 mm, total flux <1500 L/h; catalyst particles: 1 mm, 1.4% vanadium) and led to very positive results for the ODH of propane at 525 °C. The propylene yield could be enhanced from 6% to 16% by distributing oxygen and additional propane. Hereby, the latter was recycled and fed back via the membrane. This corresponds to an enhancement factor of 2.7, regarding the propylene yield in the membrane reactor, applying the multicomponent dosing strategy for propane, compared to the conventional fixed-bed reactor. The catalyst was stable over 400 h and no soot formation was obtained, in contrast to the well-established thermal dehydrogenation processes. This theoretical and experimental study demonstrates the potential of a multicomponent distributed dosing including an internal recycling.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Tel.: +49-391-67-52330. Fax: +49-391-67-12028. E-mail: christof.hamel@ovgu.de.

ACKNOWLEDGMENT

The financial support of Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG Research Group 448, "Membran-unterstützte Reaktionsführung"), Max-Buchner-Forschungstiftung, and Fonds der Chemischen Industrie is gratefully acknowledged.

NOTATION

A = cross-sectional area of the reactor tube [m^2]
 A_{Membrane} = membrane surface area [m^2]
 dS = differential selectivity
 J = flux of component i through the reactor wall [$\text{mol}/(\text{s m}^2)$]
 k = rate constant, depending on kinetic applications
 K = equilibrium constant [$\text{Pa}^{-0.5}$]
 K_{WGS} = Pa^{-2}
 n_i = molar flow rate of component i [mol/s]
 $p_i^>$ = partial pressure [Pa]
 P = perimeter of reactor tube [m]
 r = reaction rate [$\text{mol}/(\text{s m}^3)$]
 T = temperature [K]

x = molar fraction
 z = axial coordinate [m]
 Z_{total} = total reactor length [m]

Greek Symbols

α_j = reaction orders of component A in reaction j
 β_j = reaction orders of component B in reaction j
 γ = reaction order of component D
 ζ = number of state variables
 ν = stoichiometric coefficient
 ξ = dimensionless length
 ω = number of kinetic experiment performed

Subscripts

i = component index
 j = reaction index
 tot = total

Superscripts

0 = inlet of the first stage
 M = total number of reactions
 N = total number of components
 ss = shell side
 ts = tube side

Abbreviations

Exp = experiment
 FBR = fixed-bed reactor
 OF = objective function
 PBMR = packed-bed membrane reactor
 Sim = simulation
 WGS = water-gas shift reaction
 W/F = catalyst weight/total volumetric flow rate ratio

REFERENCES

- (1) Dixon, A. G. Recent research in catalytic inorganic membrane reactors. *Int. J. Chem. Reactor Eng.* **2003**, *1* (R6), 37.
- (2) Seidel-Morgenstern, A. *Membrane Reactors: Distributing Reactants to Improve Selectivity and Yield*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2010. (ISBN: 3527320393.)
- (3) Thomas, S.; Pushpavanam, S.; Seidel-Morgenstern, A. Performance improvements of parallel-series reactions in tubular reactors using reactant dosing concepts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 969–979.
- (4) Mezaki, R.; Inoue, H. *Rate Equations of Solid-Catalyzed Reactions*; University of Tokyo Press: Tokyo, 1991. (ISBN: 0860084817.)
- (5) Hamel, C.; Thomas, S.; Schädlich, K.; Seidel-Morgenstern, A. Theoretical analysis of reactant dosing concepts to perform parallel-series reactions. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 4483–4492.
- (6) Lu, Y. P.; Dixon, A. G.; Moser, W. R.; Ma, Y. H. Analysis and optimization of cross-flow reactors with distributed reactant feed and product removal. *Catal. Today* **1997**, *35* (4), 443–450.
- (7) Lu, Y. P.; Dixon, A. G.; Moser, W. R.; Ma, Y. H. Analysis and optimization of cross-flow reactors for oxidative coupling of methane. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36* (3), 559–567.
- (8) Coronas, J.; Menendez, M.; Santamaria, J. Use of a ceramic membrane reactor for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene and higher hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 4229–4234.
- (9) Caro, J.; Caspary, K. J.; Hamel, C.; Hoting, B.; Kölsch, P.; Langanke, B.; Nassauer, K.; Schiestel, T.; Schmidt, A.; Schomäcker, R.; Seidel-Morgenstern, A.; Tsotsas, E.; Voigt, I.; Wang, H.; Warsitz, R.; Werth, S.; Wolf, A. Catalytic Membrane Reactors for Partial Oxidation Using Perovskite Hollow Fiber Membranes and for Partial Hydrogenation Using a Catalytic Membrane Contactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 2286–2294.

- (10) Seidel-Morgenstern, A. Analysis and experimental investigation of catalytic membrane reactors. In *Integrated Chemical Processes: Synthesis, Operation, Analysis, and Control*; Wiley–VCH: Weinheim, Germany, 2005. (ISBN: 3-527-30831-8.)
- (11) Tonkovich, A. L. Y.; Zilka, J. L.; Jimenez, D. M.; Roberts, G. L.; Cox, J. L. Experimental investigations of inorganic membrane reactors: A distributed feed approach for partial oxidation reactions. *Chem. Eng. Sci.* **1996**, *51*, 789–806.
- (12) Al-Juaied, M. A.; Lafarga, D.; Varma, A. Ethylene epoxidation in a catalytic packed-bed membrane reactor: Experiments and model. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 395–402.
- (13) Alonso, M.; Lorences, M. J.; Patience, G. S.; Vega, A. B.; Díez, F. V.; Dahl, S. Membrane pilot reactor applied to selective oxidation reactions. *Catal. Today* **2005**, *104*, 177–184.
- (14) Klose, F.; Hamel, C.; Joshi, M.; Tota, A.; Seidel-Morgenstern, A. *Optimized oxidant dosing in packed-bed membrane reactors for the catalytic oxidation of hydrocarbons*. Presented at the XVI Conference on Chemical Reactors, December 1–5, 2003, Berlin, Germany; Paper No. OP-III-2.
- (15) Hamel, C.; Wolff, T.; Seidel-Morgenstern, A. Compatibility of Transport and Reaction in Membrane Reactors Used for the Oxidative Dehydrogenation of Short-Chain Hydrocarbons. *Int. J. Chem. Reactor Eng.* **2011**, *9*.
- (16) Klose, F.; Joshi, M.; Hamel, C.; Seidel-Morgenstern, A. Selective oxidation of ethane over a $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst—Investigation of the reaction network. *Appl. Catal., A* **2004**, *260*, 101–110.
- (17) Oppermann, H.; Brückner, W. *Vanadium Oxide*; Akademie–Verlag: Berlin, 1983.
- (18) Zanthoff, H. W.; Buchholz, S. A.; Pantazidis, A.; Mirodatos, C. *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54*, 4397–4405.
- (19) Liebner, C.; Wolf, D.; Baerns, M.; Kolkowski, M.; Keil, F. J. A high-speed method for obtaining kinetic data for exothermic or endothermic catalytic reactions under non-isothermal conditions illustrated for the ammonia synthesis. *Appl. Catal., A* **2003**, *240*, 95–110.
- (20) Liebner, C. *Einführung der Polythermen Temperatur Rampen Methode für die Ermittlung kinetischer Daten*, Dissertation, Universität Berlin, Berlin, 2003.
- (21) Dittmeyer, R.; Keim, W.; Kreysa, G.; Oberholz, A. *Chemische Technik (Winnacker/Küchler): Prozesse und Produkte, Bd. 4: Energieträger, organische Grundstoffe*; Wiley–VCH: Weinheim, Germany, 2005. (ISBN: 3-527-30769-9.)
- (22) Klose, F.; Wolff, T.; Hamel, C.; Alandjijiska, M.; Weiss, H.; Joshi, M.; Tota, A.; Seidel-Morgenstern, A. Partial oxidation of ethane—The potential of membrane reactors. *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* **2003**, *38*, 631–638.
- (23) Tota, A.; Hamel, C.; Thomas, S.; Joshi, S.; Klose, F.; Seidel-Morgenstern, A. Theoretical and experimental investigation of concentration and contact time in membrane reactors. *Chem. Eng. Res. Des.* **2004**, *82*, 236–244.
- (24) Grabowski, R. Kinetics of oxidative dehydrogenation of C2–C3 alkanes on oxide catalysts. *Catal. Rev.* **2006**, *48*, 199–268.
- (25) Chen, K.; Khodakov, A.; Yang, J.; Bell, A. T.; Iglesia, E. Isotopic tracer and kinetic studies of oxidative dehydrogenation pathways on vanadium oxide catalysts. *J. Catal.* **1999**, *186*, 325–333.
- (26) Grabowski, R.; Sloczynski, J. Kinetics of oxidative dehydrogenation of propane and ethane on VO_x/SiO_2 pure and with potassium additive. *Chem. Eng. Process.* **2005**, *44*, 1082–1093.
- (27) Kolkowski, M.; Keil, F. J.; Liebner, C.; Wolf, D.; Baerns, M. The temperature-scanning plug flow reactor (TSPFR) applied to complex reactions—Oxidative dehydrogenation of propane as an example. *Chem. Eng. J.* **2005**, *108*, 219–226.
- (28) Grabowski, R. Kinetics of the oxidative dehydrogenation of propane on vanadia/titania catalysts, pure and doped with rubidium. *Appl. Catal., A* **2004**, *270*, 37–47.
- (29) Joshi, M. *Statistical Analysis of Models and Parameters in Chemical and Biochemical Reaction Networks*, Dissertation, Otto von Guericke University, Magdeburg, Germany, 2007.
- (30) Marquardt, D. W. An algorithm for least-squares estimation of non-linear parameters. *J. Appl. Math.* **1963**, *11* (2), 431–441.
- (31) Graham, R. J.; Stevenson, F. D. Effects of experimental error on parameter estimation and convergence of a sequential experimental design. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.* **1972**, *11*, 164–169.
- (32) Haida, H. *Messung und Auswertung reaktionskinetischer Daten zur Selektivhydrierung von Ethin im Integralreaktor*, Diploma Thesis, Otto von Guericke University, Magdeburg, Germany, 2006.
- (33) Hussain, A.; Seidel-Morgenstern, A.; Tsotsas, E. Heat and mass transfer in tubular ceramic membranes for membrane reactors. *Int. J. Heat Mass Transfer* **2006**, *49*, 2239–2253.
- (34) Moulijn, J. A.; Makkee, M.; van Diepen, A. *High-Throughput Experimentation in Catalyst Testing and in Kinetic Studies for Heterogeneous Catalysis*; Wiley & Sons: New York, 2001. (ISBN: 0471630098.)



Alumino-mesostructured Ni catalysts for the direct conversion of ethene to propene



L. Alvarado Perea^{a,*}, T. Wolff^a, P. Veit^c, L. Hilfert^d, F.T. Edelmann^d, C. Hamel^b, A. Seidel-Morgenstern^{a,b}

^aMax Planck Institute for Dynamics of Complex Technical Systems, Sandtorstr. 1, 39106 Magdeburg, Germany

^bOtto von Guericke University, Institute of Process Engineering, Universitätsplatz 2, 39106 Magdeburg, Germany

^cOtto von Guericke University, Institute of Experimental Physics, Universitätsplatz 2, 39106 Magdeburg, Germany

^dOtto von Guericke University, Institute of Chemistry, Universitätsplatz 2, 39106 Magdeburg, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 December 2012

Revised 3 May 2013

Accepted 7 May 2013

Keywords:

Ethene

Propene

Nickel catalysts

MCM-41

AlMCM-41

1-Butene isomerization

ABSTRACT

Ni/MCM-41 and Ni/AlMCM-41 were synthesized at different Si/Al ratios and tested in the direct conversion of ethene to propene (ETP-reaction). It was intended to evaluate the effect of modifying the catalyst acidity on the ETP-reaction rather than optimizing its performance. All catalysts were characterized by powder XRD, N₂-physisorption, ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR, TEM, NH₃-TPD, pyridine-DRIFTS, H₂-TPR, and TPO. Ni/MCM-41 showed low catalytic activity due to its low acidity. Ni/AlMCM-41 catalyst with a Si/Al ratio of 60 had high catalytic activity. Characterization results revealed that the catalyst structure does not have effect on the catalytic activity. Al could be incorporated into the MCM-41 framework up to Si/Al ratio of 16. Two different Ni-composites on the surface of the MCM-41 and AlMCM-41 were observed. Deeper characterization is required to know the Ni state. Important deactivation was observed at 450 °C. The nature of the carbonaceous species and reaction mechanism require deeper characterization.

© 2013 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

The chemical industry is based mainly on ethene and propene as block-building chemicals. Both compounds are produced as co-products in the steam cracking of different hydrocarbon steams and in the refinery-based catalytic cracking. The petrochemical industry is presently facing a major squeeze in propylene availability as a result of the growth in propene derivatives, especially polypropylene [1]. Owing to this strong global demand, there is concern that the supply of propene from its traditional sources will not be sufficient to keep pace with demand [1,2]. Consequently, to meet the increasing demand for the production of propene, the on-purpose technologies will be of great interest. Several strategies have been proposed for propene production, the dehydrogenation of propane [2], the catalytic cracking of C₄ alkenes to propene [3,4] and the metathesis of ethene and 2-butene [3,5]. The dehydrogenation of propane requires relatively large capital investments as well as high operating costs. The catalytic cracking of C₄ alkenes produces a broad spectrum of by-products and it is difficult to implement [6], and the metathesis process requires 2-butene and ethylene in equal quantities. Also, Sugiyama et al., and Iwamoto et al., have shown that it is possible to obtain propene directly from

ethanol by using Ni-doped MCM-41 and FSM-16 catalysts [7,8] which open a new alternative to produce propene from renewable sources.

Recently, the direct conversion of ethene to propene without any addition of other hydrocarbons (ETP-reaction) was found to offer an attractive alternative. This reaction was observed, at first, in a few early papers on olefin metathesis catalysts, over supported molybdenum and tungsten catalysts [9,10]. Recently, Iwamoto et al. [11–13] found that Ni ions loaded on MCM-41 prepared by template ion exchange catalyze the direct conversion of ethene to propene in the presence of water vapor. Because MCM-41 is not stable in presence of water [14], the long-term stability of the catalyst is questionable. Taoufik et al., have reported the direct transformation of ethene into propene over a tungsten hydride supported on alumina [15], but the conversion was low after 10 h on stream, reaching around 10% of conversion. Oikawa et al. [16] and Lin et al., showed that silicoaluminophosphate microporous molecular sieve, SAPO-34, and H-ZSM-5 zeolite are highly active for the ETP-reaction, but they present a serious deactivation with time on stream [17,18]. More recently, intensive work has been done in order to understand the nature of the catalytic active sites and the reaction mechanism of the ETP-reaction on Ni/MCM-41 catalysts [19–21], and the nature and mechanism of formation of the active sites on Ni/MCM-41 are being subject of discussion [22,23].

* Corresponding author.

E-mail address: alvarado@mpi-magdeburg.mpg.de (L. Alvarado Perea).

Since its discovery in 1992 by Mobil researchers [24,25], MCM-41 has attracted the attention because of its regular pore size in the mesoporous region, high specific surface area, and the capacity to introduce other elements other than silica in its framework structure [14]. In this sense, Al can be incorporated in its structure and therefore develop acidity [26,27]. Hartmann et al., showed that nickel-containing MCM-41 and AIMCM-41 are active in the ethylene dimerization and in the 1-butene isomerization, which is possible, because of the acidity of the catalysts [28]. More recently, Frey and Hinrichsen [29] studied the ETP-reaction on Ni/AIMCM-48 and found that the ethene conversion reached over 40% with a propene selectivity up to 56%, but no acidity characterization was done.

In this research, the acidic properties of the AIMCM-41 and the Ni-active sites were used in the direct transformation of ethene to propene. All catalysts were prepared by the template ion exchange method [30]. The Si/Al ratio was modified in a wide interval in order to change effectively the acidity of the catalysts. The proposed reaction mechanism of the direct transformation of ethene to propene suggested by Iwamoto consists in the following individual stages: first, two ethene molecules dimerize to 1-butene on nickel sites, this 1-butene isomerizes to 2-butene on acid sites, and finally, a metathesis step between 2-butene and ethene produces two molecules of propene on nickel sites [12]. Therefore, a joint modification of the acidity and the catalytic properties of the nickel pursue the potential to enhance the direct conversion of ethene to propene. In this work, results of applying the nickel-based MCM-41 and AIMCM-41 catalysts in the ETP-reaction are discussed. A wide spectrum of characterization techniques was used in order to explain the observed results.

2. Experimental

In this section, the methodology for the synthesis, characterization, and catalytic testing of the Ni/MCM-41 and Ni/AIMCM-41 in the ETP-reaction is described.

2.1. Synthesis of MCM-41 and AIMCM-41

MCM-41 and AIMCM-41 were prepared by a modification of the method used by Noreña-Franco et al. [31]. Tetrabutylammonium silicate was prepared with a mixture of 5.4 g of a solution of tetrabutylammonium hydroxide 40 wt.% (Sigma–Aldrich, TBAOH) and 0.6 g of silica fumed (Sigma–Aldrich). The latter component was mixed with another solution formed by 3.42 g of cetyltrimethylammonium bromide (Merck, CTABr $\geq 97\%$) and 9.1 g of deionized water. The resultant mixture was stirred by hand during 15 min and had a molar composition of 1 SiO₂:0.035 TBAOH:0.000–0.063 NaAlO₂:25 H₂O. Sodium aluminate (NaAlO₂:Al₂O₃ 50–56% and Na₂O 40–45%) was used as aluminum source, and its amount was adjusted for having different Si/Al ratios (150, 60, 16 and 5). After that, the mixture was transferred into a Teflon bottle and aged 48 h at 100 °C. The white solid was recovered by vacuum filtration and washed with deionized water. The final powder was dried at 80 °C for 6 h (as-synthesized AIMCM-41). A sample was calcinated in air at 225 °C for 3 h and at 540 °C for 6 h at a heating rate of 1 °C min⁻¹ in order to carry out the corresponding characterization. Siliceous MCM-41 was synthesized in the same manner but without any use of NaAlO₂.

2.2. Synthesis of the Ni/MCM-41 and Ni/AIMCM-41

Ni/MCM-41 and Ni/AIMCM-41 were prepared by template ion exchange method [30]. In a typical procedure, 3.0 g of as-synthesized MCM-41 or AIMCM-41 was mixed with 30 ml of deionized

water. The latter mixture was put in contact with 30 ml of a 0.03 M nickel solution under dropwise conditions and vigorous stirring. Nickel nitrate (Merck, Ni₂(NO₃)₂·6H₂O $\geq 99.0\%$) was used as Ni precursor. The resulting mixture was transferred into a Teflon bottle and treated at 80 °C for 20 h without stirring. The light-green solid was recovered by vacuum filtration, washed with 300 ml of deionized water, and dried at 80 °C for 24 h. The final product was calcinated at 600 °C for 6 h in air. The rate of heating was 5 °C min⁻¹.

2.3. Catalytic activity testing

Catalytic experiments were carried out in a fixed-bed reactor consisting of a quartz tube with an inner diameter of 0.6 cm at atmospheric pressure. Each experiment was carried out with 0.5 g of catalyst and at a constant GHSV of 1.4 l h⁻¹ g_{cat}⁻¹. The feed was a mixture of 10% ethene (99.95%) in nitrogen (99.999%). The length of the catalytic bed was around 12 cm. The temperature was modified in the interval from 50 to 475 °C by increments of 25 °C. The analysis of the reaction products was carried out by an online gas chromatograph (Agilent 6890 GC/TCD with a 5973 MSD) equipped with a 30 m length HP-Plot Q column (Agilent Technologies). Experiments with different GHSV were carried out at 350 °C with constant mass of catalyst and by varying the volumetric flow rate. Deactivation experiments were performed for equivalent reaction conditions but at three different constant temperatures (250, 350 and 450 °C) for 60 h on stream.

2.4. Characterization

Powder X-ray diffraction (XRD) patterns were collected on an X'Pert PRO diffractometer by PANalytik using Ni-filtered CuK α radiation. The generator was operated with a voltage of 40 kV and a current of 40 mA. All samples were scanned in the region of (1–10°) 2 θ with a step size of 0.016° using a scanning time of 10 s per step. Nitrogen physisorption isotherms were measured at –196 °C using a Quantachrome Nova2200e analyzer. Prior to adsorption, the samples were degassed for 24 h at 110 °C in vacuum. Between 10 and 20 mg of sample was used for the measurements. Specific surface areas were calculated from the linear parts of BET plots while the total pore volume was evaluated using the isotherm at a relative pressure of 0.995. Elemental analysis based on Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) was carried out using a Varian SpectrAA 800 system. The template-free samples were dissolved in nitric acid. The NMR spectra were recorded applying a Bruker Avance 300 NMR spectrometer at room temperature. The spectrometer was equipped with a 4 mm CP/MAS probehead BL4. The samples were introduced in 4 mm ZrO₂ rotors. The ²⁹Si CP-MAS spectra were recorded at 59.62 MHz. The proton 90° pulse was set to 2.7 μ s, and the decoupling strength during acquisition was 69 kHz. The following conditions were applied: 15 kHz spinning rate, recycle delay of 8 s, and contact time 5 ms. The ²⁹Si shifts were externally referenced to Q₈M₈. The ²⁷Al MAS NMR spectra were recorded at 78.21 MHz at spinning rate of 8 kHz. The 90° pulse width 0.58 μ s and 36,000 scans were collected with a relaxation delay of 2 s. The ²⁷Al shifts scale was externally referenced to [Al(H₂O)₆]³⁺. Spectra were acquired with a time domain of 8 k data points and Fourier transformed using 16 k data points. TEM analysis were performed by using a Philips/FEI CM200 microscope. A sample of powdered catalyst was suspended in ethanol followed by ultrasonic dispersion. A drop of this suspension was placed on a carbon-coated copper grid and it was allowed to dry. The apparatus was operated at an acceleration voltage of 200 kV and equipped with a CCD camera for the imaging acquisition and analysispro SIS/Olympus processing system. An EDAX DX-4 system was used for

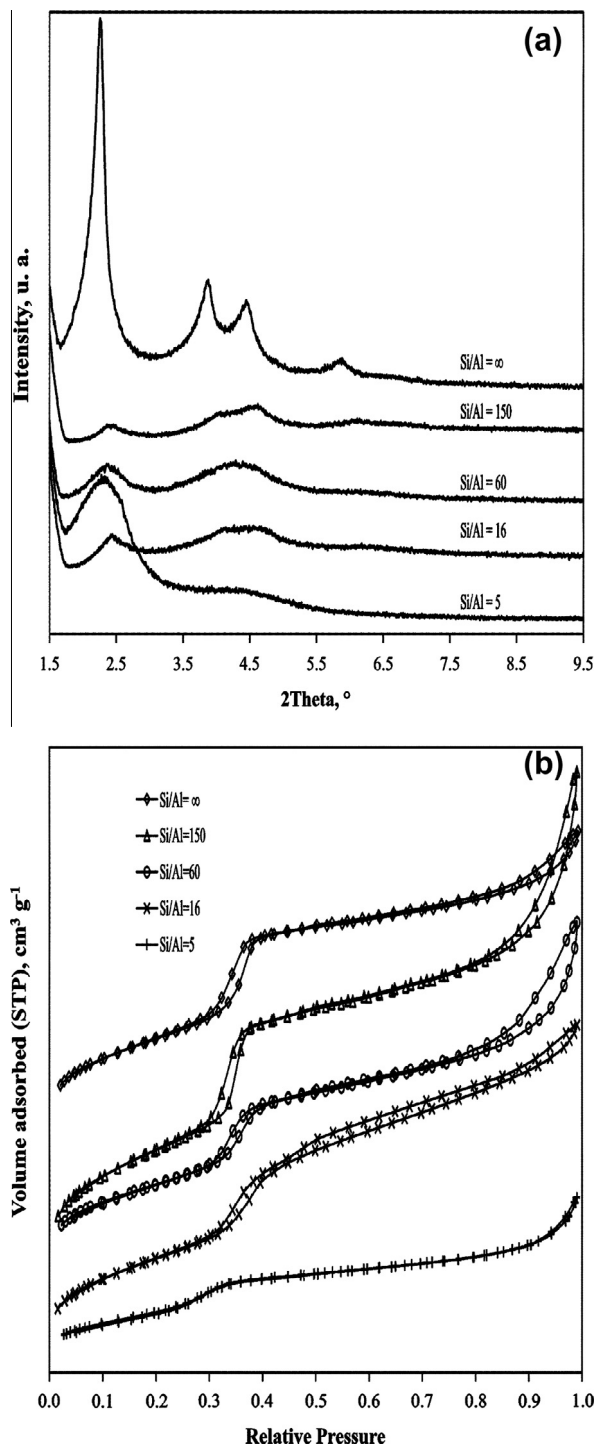


Fig. 1. XRD patterns (a) and N₂-physisorption isotherms (b) of Ni/MCM-41 and Ni/AlMCM-41 at different Si/Al ratios.

Energy Dispersive X-ray analysis (EDX). Pyridine diffuse-reflectance FTIR spectra were collected using a Smart collector and a high temperature Environmental Chamber equipped with ZnSe windows (Thermo Electron GmbH, Germany). The FTIR analyzer used in the experiments was a Nicolet 6700 equipped with a Ge/KBr beamsplitter and a DLATGS detector (Thermo Electron GmbH, Germany). The stainless gas lines (He and He + pyridine) were connected to the cell. Initially, the powder catalyst was pre-treated at 400 °C for 60 min under a constant He flow, during the complete analysis, of 25 ml min⁻¹. The catalyst was cooled down at 50 °C,

Table 1
N₂-adsorption data and Ni composition of the Ni/MCM-41 and Ni/AlMCM-41.

Catalyst Si/Al ratio	BET specific surface, m ² g ⁻¹	PV ^a , cm ³ g ⁻¹	BJH-PD ^b , nm	NLDFT-PD ^c , nm	Ni content ^d , wt.%
∞	1087.1	1.2	3.0	4.1	4.0
150	1385.2	2.0	3.0	3.9	4.4
60	918.8	1.4	3.0	4.1	4.6
16	928.4	1.3	3.0	4.1	3.7
5	533.3	0.6	3.0	3.5	2.8

^a Pore volume.

^b Pore diameter determined by Barret–Joyner–Halenda method (BJH) from the desorption branch.

^c Nonlocal density functional theory (NLDFT) from the desorption branch.

^d Determined by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS).

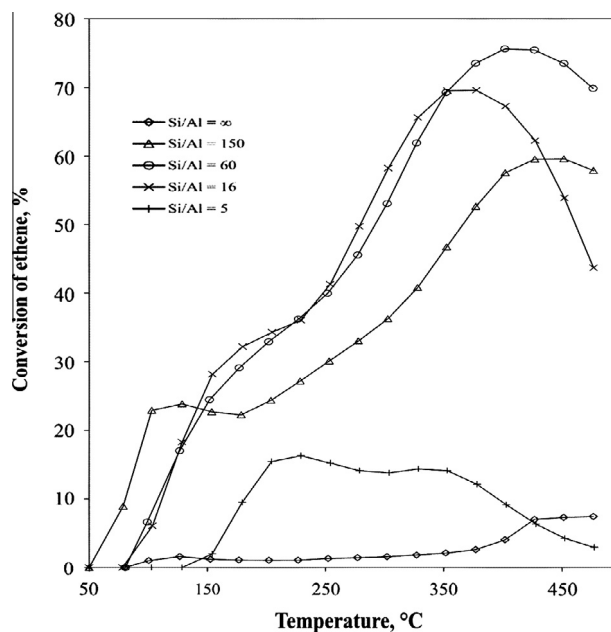


Fig. 2. Conversion of ethene on Ni/MCM-41 and Ni/AlMCM-41 at different Si/Al ratios as a function of temperature. Ethene conversion = (ethene consumed/ethene fed) * 100.

and then, the He was saturated with pyridine at room temperature and fed to the cell for 60 min. Finally, only He flow was passed through the cell during 30 min at 50 °C and the IR spectra were collected with a resolution of 4 cm⁻¹ and 100 scans. The last procedure was repeated at 100 and 150 °C for all catalysts. The presented IR spectra were recorded against the background collected by using KBr dehydrated *in situ* for 2 h at 400 °C under He flow. Surface acidity was investigated by Temperature Programmed Desorption of ammonia experiments (NH₃-TPD). The samples were pre-treated at 500 °C in helium for 2 h followed by cooling to 100 °C. Ammonia (1 vol.% NH₃ in He) was then adsorbed at the same temperature for 2 h. Physisorbed molecules were removed by switching back to a pure helium flow (also at 100 °C) for 1 h. Finally, the temperature was raised to 650 °C with 10 °C/min. Desorbed ammonia was detected with a TCD. Temperature Programmed Oxidation (TPO) was carried out in the same device with a 5 vol.% of O₂ in He. The samples were pre-treated at 100 °C for 1 h under He flow followed by cooling to 50 °C. Then, the mixture of O₂ and He was passed through the sample and the temperature was raised to 1000 °C with a temperature ramp of 5 °C min⁻¹. Change in O₂ composition was detected with a TCD. Catalyst reducibility was studied by Temperature Programmed Reduction (TPR) in a BEL-CAT Catalyst Analyzer (BEL Japan Inc.) using hydrogen. The samples were pre-treated for 1 h at

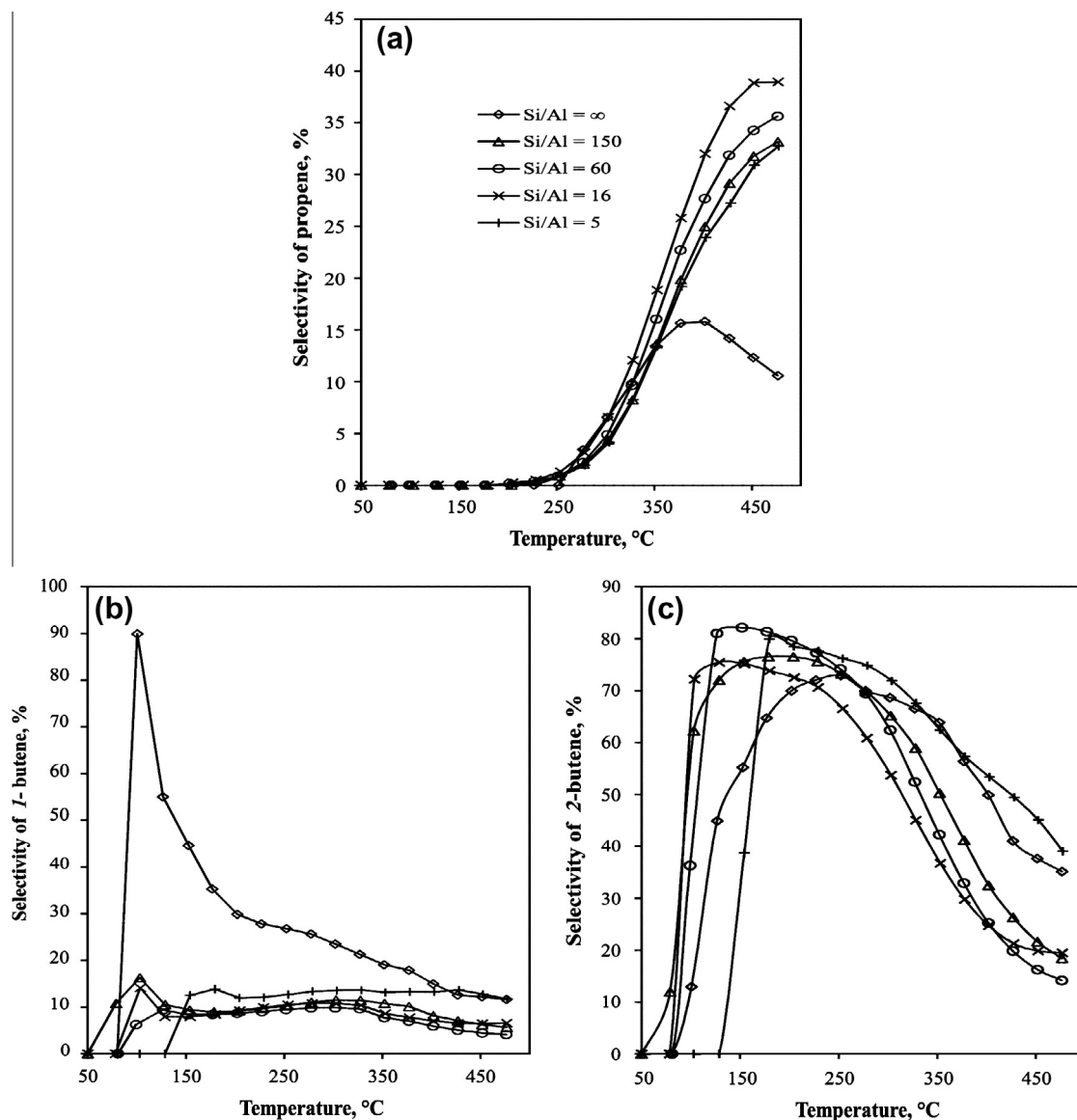


Fig. 3. Selectivity of the major reaction products as a function of temperature and the Si/Al ratio: (a) propene, (b) 1-butene and (c) 2-butene. Propene selectivity = (propene generated/ethene consumed) $(3/2) \times 100$. Butene selectivity = (butene generated/ethene consumed) $(4/2) \times 100$.

600 °C in synthetic air (25 ml/min) followed by cooling to 100 °C in a pure argon stream (25 ml/min). After switching to 10 vol.% of H₂ in Ar (total flow rate: 25 ml/min), temperature was increased linearly with 10 °C/min from 100 to 1100 °C. All TPO and H₂-TPR data were normalized to the respective sample weight and expressed in arbitrary units.

3. Results and discussion

Fig. 1 reveals the structural characterization of the Ni/MCM-41 and Ni/AlMCM-41 catalysts. The crystalline Ni/MCM-41 and Ni/AlMCM-41 are characterized by a broad band at low angles in the XRD spectrum and by a Type IV N₂-adsorption isotherm [24,25]. In Fig. 1a, the XRD spectra and in Fig. 1b the N₂-adsorption isotherms of the synthesized catalysts are given. From the spectra 1a, it is possible to observe that the catalyst without Al has a highly hexagonal ordered structure with the classic diffractions (100), (110), (200) and (210) [25]. For the catalysts Ni/AlMCM-41, the intensity of all diffractions is diminished, which means that the hexagonal phase in these catalysts is less ordered compared to

the catalyst without Al. Therefore, it is concluded that the hexagonal ordering degree of the MCM-41 is very sensitive to the presence of Al during the synthesis, even at high Si/Al ratios.

The N₂-adsorption measurements for these catalysts are characterized by a type-IV isotherm according to IUPAC classification [32]. Such behavior corresponds to the MCM-41 materials and they present capillary condensation at relative pressure between 0.30 and 0.35 [25]. The N₂-adsorption data and Ni content of the Ni/MCM-41 and Ni/AlMCM-41 are summarized in Table 1. Two different methods were used to determine the pore size distribution, Barret-Joyner-Halenda method (BJH-method), and the nonlocal density functional theory (NLDFT) from the desorption branch. From these results, it is observed that BJH-pore diameter is the same for all catalysts, which is an indication that this method underestimate the pore diameter size and the NLDFT is more accurate to determine the pore diameter of the MCM-41 materials [33]. The N₂-adsorption data depend on the Si/Al ratio. The BET specific surface was around 1000 m² g⁻¹ for almost all catalysts, which is typical for MCM-41 materials [25]. More detailed data are given in Table 1. The catalyst with a Si/Al ratio of 5 showed the lowest value of BET specific surface, pore volume, and pore size. Therefore,

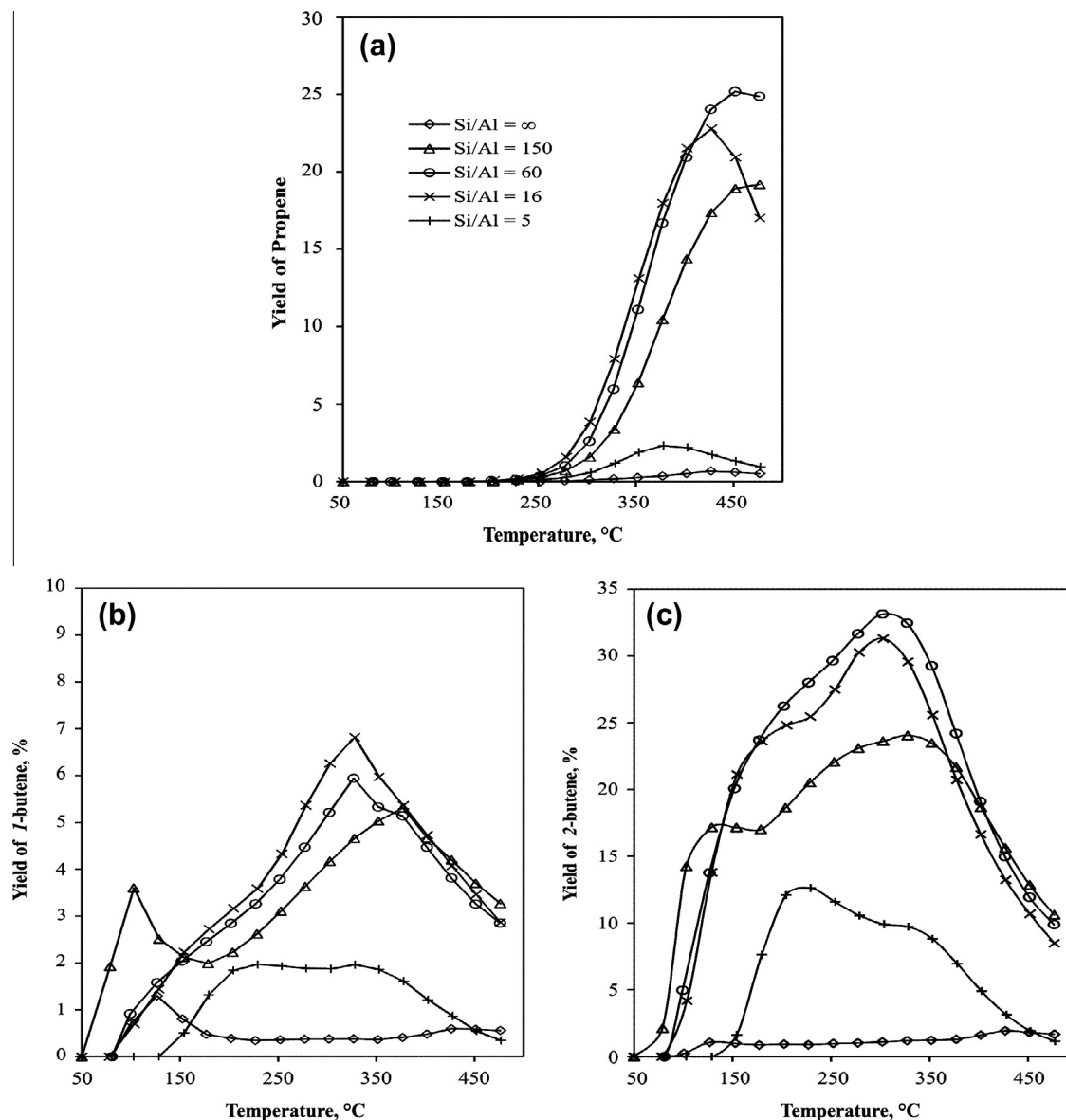


Fig. 4. Yield of the major reaction products as a function of temperature and the Si/Al ratio: (a) propene, (b) 1-butene and (c) 2-butene. Propene yield = (propene generated/ethene fed) $(3/2) \times 100$. Butene yield = (butene generated/ethene fed) $(4/2) \times 100$.

from the XRD and N_2 -physisorption results, it is concluded that the Ni/MCM-41 and Ni/AlMCM-41 with a Si/Al ratio of 150, 60, and 16 presented the classic structure of the MCM-41 materials.

The Ni content depends also on the Si/Al ratio and the catalyst with a Si/Al ratio of 60 revealed the highest Ni content, 4.6 wt.%. For lower Si/Al ratios than 60, the Ni content decreased reaching 2.8 wt.% for the catalyst with a Si/Al ratio of 5. This fact must have an impact in the catalytic behavior and might be also responsible of the differences in catalytic activity.

In the next section, catalytic activity experiments in the ETP-reaction for all catalysts will be presented. Deeper characterization has been carried out in order to understand the obtained results.

3.1. Catalytic activity

Figs. 2 and 3 illustrate the conversion of ethene and the selectivity of the major reaction products (propene and butenes) in the ETP-reaction as a function of temperature for the catalysts with different Si/Al ratio. The Ni/MCM-41 catalyst revealed a low conversion of ethene and low propene selectivity. Thus, the results

are not comparable to the observations of Iwamoto et al., and Lehmann et al., but they used a different synthesis procedure and different conditions during the synthesis, as well as different source of silica [11,12,19]. The addition of small amounts of Al during the synthesis of the support has a strong impact on the catalytic behavior of the Ni/MCM-41 catalysts.

It can be seen in Fig. 2 that the conversion of ethene increased with an increasing amount of Al (lower Si/Al ratios). The same behavior is observed for the selectivity of propene, depicted in Fig. 3a, which reached a maximum at a Si/Al ratio of 16. This behavior is in a good agreement with the results obtained by Lin et al., in the ETP-reaction on H-ZSM-5 [18]. They conclude that the Al incorporation increases the Brønsted acidity of the H-ZSM-5, and they are the active sites for the ETP-reaction. Therefore, this fact may also explain the differences between the results obtained in this work and the results obtained by Iwamoto et al., and Lehmann et al., for Ni/MCM-41. For Si/Al ratios lower than 16 both, the conversion and selectivity of propene diminished. This reduction in the catalytic activity might be influenced by the reduction of the specific surface and the reduction of the Ni content. The

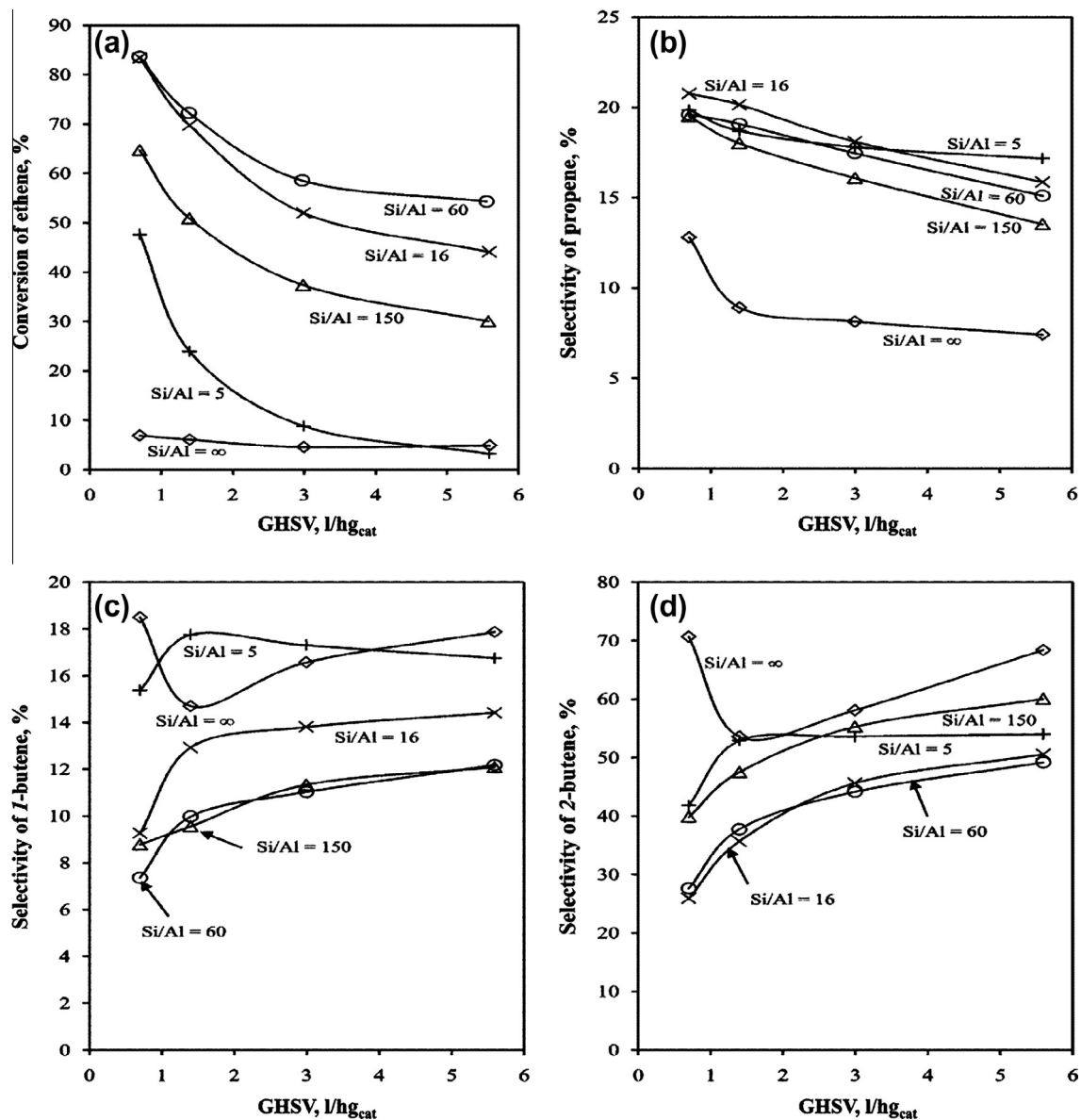


Fig. 5. Change in ethene conversion and product distribution with GHSV at different Si/Al ratios. $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

selectivity of butenes is also given in Fig. 3. From this figure, it is possible to observe that the selectivity of the two different butenes isomers is also directly influenced by the Si/Al ratio. The selectivity of 2-butene is the sum of the selectivities of *cis*-butene and *trans*-butene. These selectivities can be grouped in three different intervals, low temperatures (50–150 °C), intermediate temperatures (150–300 °C), and high temperatures (300–475 °C).

The Ni/MCM-41 catalyst showed a high selectivity of 1-butene in the low temperature region, indicating a dimerization reaction of ethene. With increasing temperature, the selectivity of 1-butene decreases (Fig. 3b) and the selectivity of 2-butene increases (Fig. 3c), reaching a maximum in the interval of intermediate temperatures. This is an indication that the 1-butene is being isomerized to 2-butene. No formation of *iso*-butene was observed indicating a low acidity of the catalysts. According to Hulea and Fajula [34], Ni-exchanged AlMCM-41 is an efficient bifunctional catalyst for the ethylene oligomerization. Therefore, this type of reactions may also take place for the reaction conditions investigated in this work. In the interval of high temperature, it is

observed that the selectivity of 2-butene is diminishing and the selectivity of propene is increased, reaching a maximum at around 375 °C (Fig. 3a). This result suggests that on Ni/MCM-41, a metathesis reaction between 2-butene and another molecule of ethene is taking place, as it has been reported by Iwamoto [12]. The maximum in Fig. 3a indicates that propene is consumed at higher temperatures to form probably long-chain hydrocarbons according to Hulea and Fajula [34].

The selectivity of 1-butene was lower than 20% for all Ni/AlMCM-41 catalysts at all temperatures investigated. This behavior indicates that the isomerization step is fast in comparison with the dimerization and metathesis steps, which is in concordance with the results reported in the literature regarding the isomerization of 1-butene [28,35]. The selectivity of 2-butene strongly depends on the Si/Al ratio. A higher selectivity is obtained for lower Si/Al ratios reaching a maximum at Si/Al = 60. In the region of low temperatures, the selectivity of 2-butene is high and showed a light decrement in the interval of intermediate temperatures. This behavior was observed for all Ni/AlMCM-41 catalysts. For the

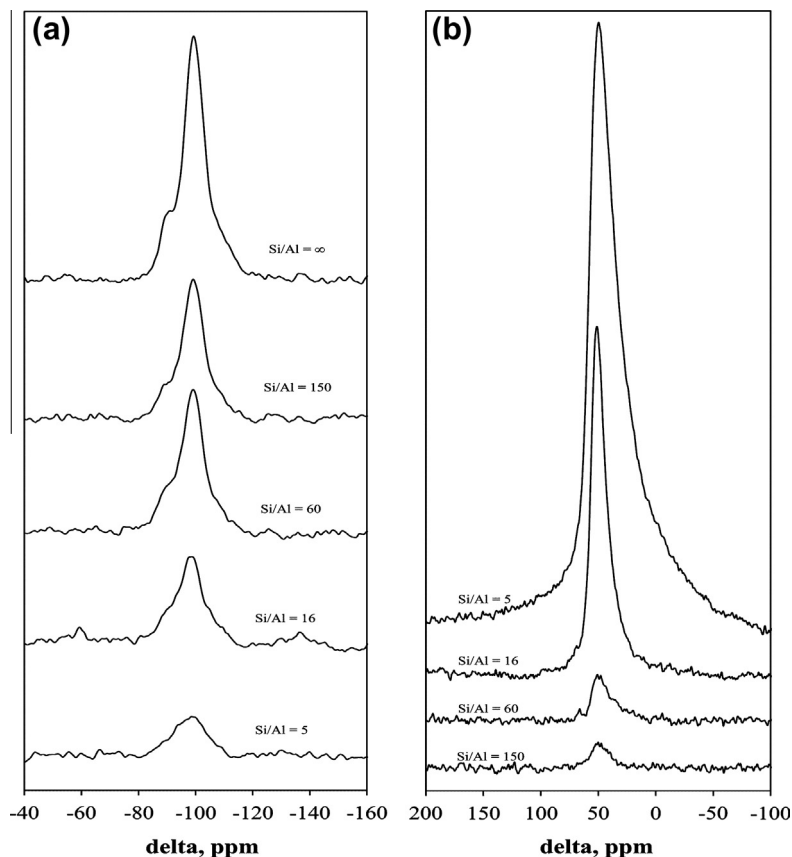


Fig. 6. ^{29}Si CP-MAS NMR spectra (a) and ^{27}Al MAS NMR spectra in direct detection (b) of Ni/MCM-41 and Ni/AlMCM-41 at different Si/Al ratios.

region of high temperatures, this decrement is more pronounced, indicating probably that 2-butene is consumed for the production of propene through a metathesis step.

Fig. 4 shows the yield of propene, 1-butene, and 2-butene as a function of temperature at different Si/Al ratios. From this figure, it is possible to observe that the Ni/AlMCM-41 catalyst with a Si/Al ratio of 60 provides the highest yield of propene in the region of high temperatures, Fig. 4a. These results show that the Si/Al ratio, i.e., the number of active sites of the catalysts and their relative acidity, has a strong influence on the product distribution in the ETP-reaction.

Fig. 5 shows the change in product distribution as a function of the GHSV, i.e., the contact time dependence on the ETP-reaction. Clearly, high GHSV (shorter contact time) corresponds to a lower conversion of ethene and a lower selectivity of propene. The selectivity of butenes increases at higher GHSV. The catalyst with a Si/Al ratio of 60 and without Al revealed the highest and the lowest conversion of ethene, respectively. The highest selectivity of propene was observed with the rich Al catalyst (Si/Al ratios of 16 and 5), but there is no significant difference. At a constant ethene conversion of around 48%, it is possible to observe the effect of the Si/Al ratio on the selectivity of the major reaction products for the catalysts with Si/Al ratios of 150, 16, and 5. From this comparison, it is possible to observe that the selectivity of 1-butene increases with the Al content, indicating that the dimerization step is being favored with the Al content. The selectivity of propene increases also but at less extent. On the contrary, the selectivity of 2-butene diminished slightly. This result indicates that the Si/Al ratio modifies mainly the dimerization step and other types of reaction are taking place to produce propene.

At the reaction conditions used in this work, the major reaction products were 1-butene, 2-butene, and propene and their behavior during the ETP-experiment supports the reaction mechanism for

the propene production suggested by Iwamoto [12]. In the next section, the catalysts characterization results will be used in order to understand the observed catalytic activity results.

Powder XRD and N_2 -physisorption results showed that the ordering degree of the hexagonal structure does not have a significant influence on the catalytic behavior of the Ni/MCM-41 and Ni/AlMCM-41 on the ETP-reaction. The Al-containing catalysts have the highest activity in the ETP-reaction even when their hexagonal ordering is low. Low Si/Al ratios have a negative influence on the ETP-reaction due to the reduction of the BET specific area and the difficulty to incorporate high amounts of Ni and Al into the MCM-41 framework [27].

3.2. Deeper characterization

Fig. 6 illustrates the ^{29}Si CP-MAS NMR 6a and ^{27}Al MAS NMR in direct detection 6b of the Ni/MCM-41 and Ni/AlMCM-41 catalysts. The ^{29}Si CP-MAS NMR of Ni/MCM-41 showed a broad peak in the interval of chemical shift of -84 ppm and -118 ppm. This peak is centered at chemical shift of -100 ppm which it is assigned to $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$ units (Q^3 units) corresponding to a layer condensation of the SiO_4 tetrahedral units. Around a chemical shift of -94 , a shoulder of lower intensity is found. This shoulder can be assigned to the $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$ units (Q^2 units). At high-field shifts, there is a small contribution of $\text{Si}(\text{OSi})_4$ units (Q^4 units) at a chemical shift less than -118 ppm [36]. The ^{29}Si CP-MAS NMR spectra for Ni/AlMCM-41 are observed in Fig. 6a at different Si/Al ratios. From these results, a broad peak centered at chemical shift of -100 ppm is recognized. This peak is assigned to $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})$ structural units in three-dimensionally connected aluminosilicate-like thermal-treated structures where Al is tetrahedral coordinated. These aluminosilicates have been already described in [37].

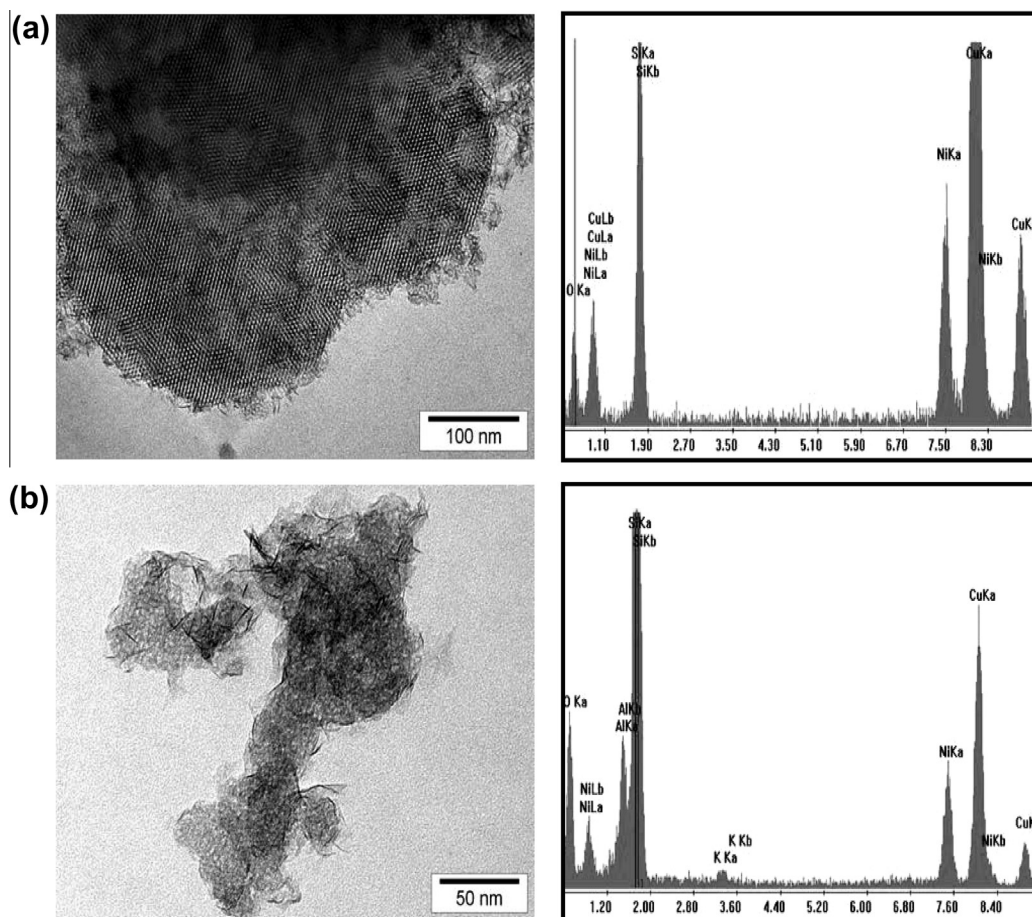


Fig. 7. TEM micrographs and EDX spectra of Ni/MCM-41 (a) and Ni/AlMCM-41 with a Si/Al ratio of 16 (b).

A shoulder of lower intensity with a chemical shift of around -91 ppm has been observed. This shoulder is assigned to $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{-OH}$ units [37], and a very small contribution on this peak at around -87 ppm attributed to $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OAl})\text{OH}$ units could be observed [37]. The intensity of these peaks is diminishing for lower Si/Al ratios, which is an indication that the difficulty to incorporate Al into the MCM-41 framework was increased. Therefore, from these results, it is concluded that the Al incorporation is quite successful and the acidity of the Al-containing catalysts has to be increased.

The results presented above clearly show that the Al is being incorporated into the MCM-41 framework up to a Si/Al ratio of 16. This fact is probed with the ^{27}Al MAS NMR results, which are presented in Fig. 6b. The Al framework (tetrahedral coordinated) gives a peak at a chemical shift between 47 and 52 ppm and extra-framework Al (octahedral coordinated) at a chemical shift of 3 ppm [26,38]. From this figure, it can be clearly observed that there is no peak at 3 ppm for the catalysts with a Si/Al ratio of 150, 60 and 16, which means that all Al is being incorporated into the MCM-41 framework. For all last samples, the peaks are centered at around 50 ppm and they are width peaks; therefore, this result is associated with Al tetrahedral coordinated (framework Al) in a highly distorted environment [37]. For the catalyst with a Si/Al ratio of 5, a very broad peak of high intensity centered at 48.8 ppm is observed. This peak contains an important contribution of octahedral Al and pentahedral Al species (ca. 33 ppm) according to the results of Kosslick et al. [39,40]. The high-intensity peak centered at 50 ppm might be due to tetrahedral Al coordinated as extra-framework and forming a condensate phase that has been observed by Kloetstra et al., for AlMCM-41 with low

Si/Al ratios [27]. This condensate phase causes an important reduction of the BET specific surface because it is blocking the pores of the MCM-41 as extra-framework Al tetrahedrally coordinated.

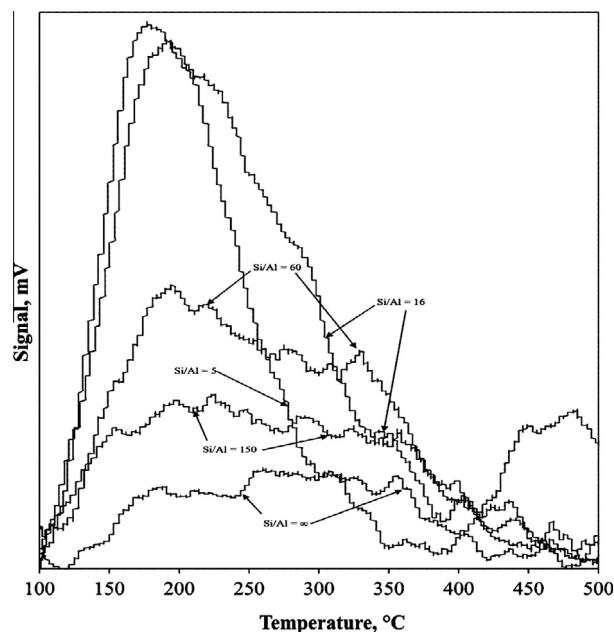


Fig. 8. NH_3 -TPD of Ni/MCM-41 and Ni/AlMCM-41 as a function of the Si/Al ratio.

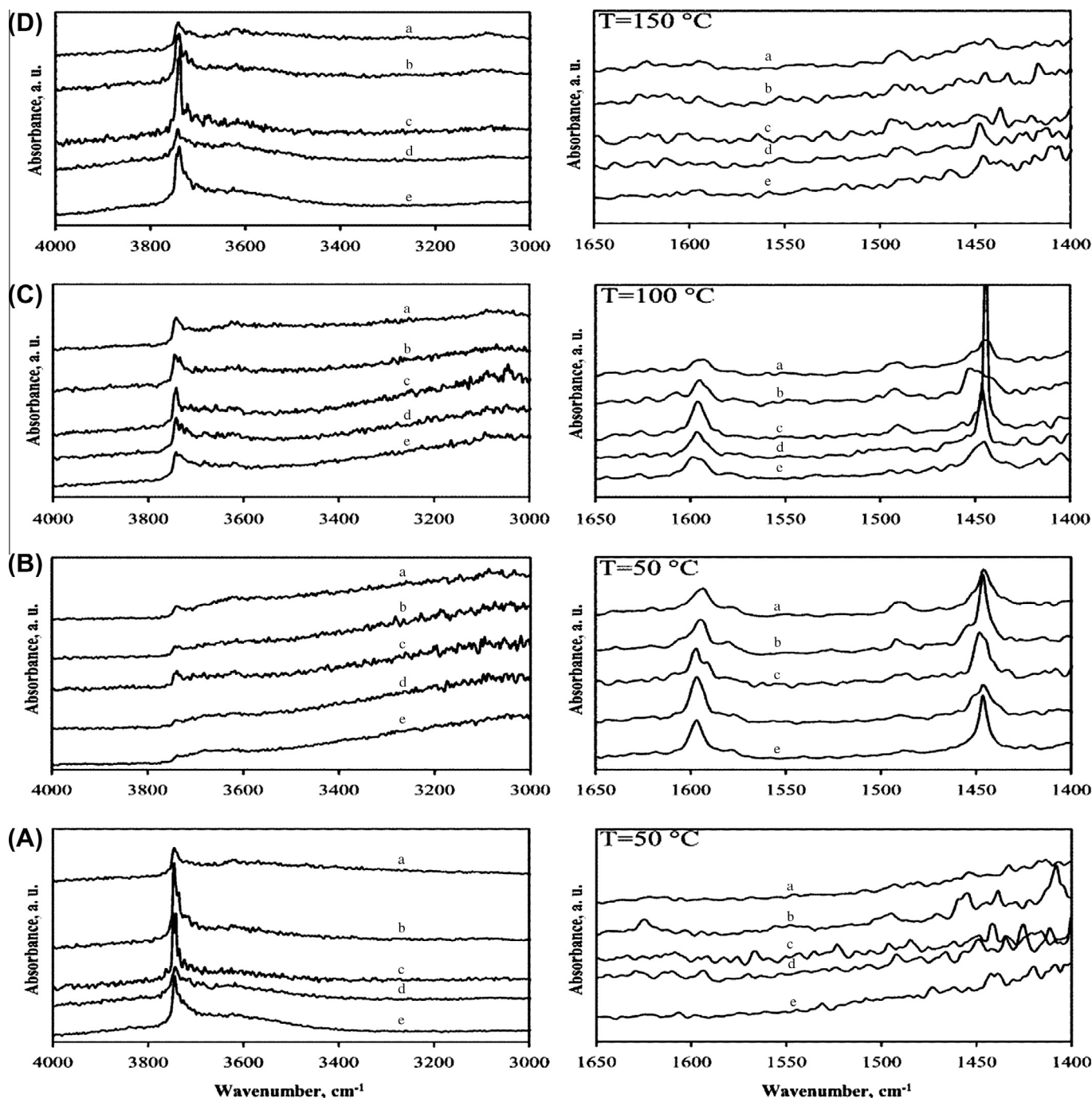


Fig. 9. Pyridine diffuse-reflectance FTIR spectra of the Ni/MCM-41 and Ni/AlMCM-41 with different Si/Al ratio; a = 5, b = 16, c = 60, d = 150, e = ∞ , before (A) and after pyridine adsorption at 50 °C (B), 100 °C (C) and 150 °C (D).

On Fig. 7 TEM micrographs of Ni/MCM-41 (7a) and Ni/AlMCM-41 with Si/Al ratio of 16 (7b) are depicted. This figure reveals the hexagonal structure of the Ni/MCM-41 and the low hexagonal ordering degree of the catalyst with a Si/Al ratio of 16. Ni-particles could not be observed. The condense phase observed by Kloetstra and coworkers [27] could not be recognized for the catalyst with a Si/Al ratio of 16. Thus, it is concluded that at this Si/Al ratio, only tetra-coordinated Al belonging to the MCM-41 framework could be observed. EDX analysis revealed a local Si/Ni composition of 2/1 for Ni/MCM-41 catalyst and a local Al/Si/Ni composition of 4.2/28.8/2.3 for the Ni/AlMCM-41 catalyst with a Si/Al ratio of 16. These values are close to the experimental values determined by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) Table 1.

As it has been widely stated in the literature that MCM-41 is slightly acidic and the Al incorporation can modify its acidity [26,28,39,40], NH_3 -TPD of Ni/MCM-41 and Ni/AlMCM-41 was carried out and the results are depicted in Fig. 8. These results show the total acidity of the catalysts (Brønsted and Lewis acid sites) and it is observed that their surface density and strength depend on the Si/Al ratio, which simultaneously have a strong influence on the ETP-reaction (Figs. 2–5).

In the NH_3 -TPD spectra, two peaks, viz. at ca. 150–250 °C and at 270–370 °C are recognized. In the interval of low temperature, the amount of desorbed NH_3 increased with the Al content. This NH_3 desorption is associated with weak Brønsted and Lewis acid sites. The high-temperature interval corresponds to Brønsted and Lewis

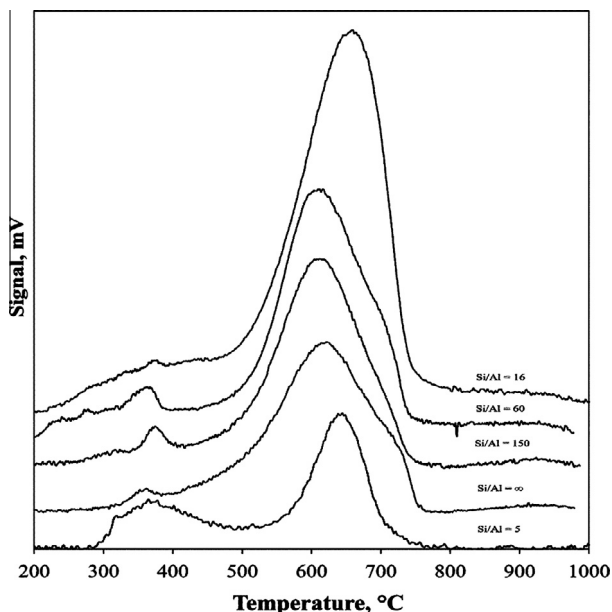


Fig. 10. H_2 -TPR of Ni/MCM-41 and Ni/AlMCM-41 as a function of the Si/Al ratio.

Table 2

N_2 -adsorption data of the Ni/MCM-41 and Ni/AlMCM-41 catalysts after the ETP-experiment.

Catalyst Si/Al ratio	BET specific surface, $m^2 g^{-1}$	PV ^a , $cm^3 g^{-1}$	BJH-PD ^b , nm	NLDFT-PD ^c , nm
∞	875.5	1.2	3.0	4.1
150	852.2	1.8	3.0	3.9
60	858.4	2.5	3.0	4.1
16	771.7	2.3	3.0	4.1
5	435.3	1.2	3.2	3.7

^a Pore volume.

^b Pore diameter determined by Barret–Joyner–Halenda method (BJH) from the desorption branch.

^c Nonlocal density functional theory (NLDFT) from the desorption branch.

acid sites of medium strength [39,40]. This type of acidity seems to have a strong effect in the ETP-reaction. The catalyst with a Si/Al ratio of 60 showed the highest acidity in the interval of high temperature and revealed the highest catalytic activity in the ETP-reaction. For the catalyst Ni/MCM-41, the surface density of the acid sites is low; therefore, the catalytic activity should be also low.

From these results, it can be concluded that the ETP-reaction requires a catalyst providing an intermediate acidity.

It is well known that the Al incorporation into the MCM-41 framework produces Brønsted acid sites [39,40] and they can catalyze the ethene dimerization and oligomerization reactions in zeolite materials [41–43]. Therefore, it is important to distinguish between Brønsted and Lewis acid sites on the surface of the catalysts. Pyridine diffuse-reflectance FTIR of Ni/MCM-41 and Ni/AlMCM-41 was carried out and the results are depicted in Fig. 9. The figure illustrates the spectra of the catalyst powder before and after saturation with pyridine at 50, 100, and 150 °C as a function of the Si/Al ratio. All catalysts exhibit two characteristic bands at 3745 cm^{-1} corresponding to Si–OH groups and at $3550\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ corresponding to Al–OH and Si–OH–Al groups [44]. Before the pyridine adsorption, the intensity of these bands increases for lower Si/Al ratio but for the catalyst with a Si/Al ratio of 5 their intensity was found to be the lowest. The catalyst with a Si/Al ratio of 60 offered the highest intensity of both bands.

New bands in the interval of 1400 and 1650 cm^{-1} were observed after the pyridine treatment while the bands in the interval 3800 and 3550 cm^{-1} almost disappeared. All catalysts presented absorption bands at 1596 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} , 1489 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , and 1448 cm^{-1} of different intensity. The peak at 1448 cm^{-1} is related to binding to Lewis acid sites, and the peak at 1596 cm^{-1} is significant due to the adsorption to hydroxyl groups with a weak acidic character [25,45]. The band at 1460 cm^{-1} may be indicative of pyridine chemisorption at Lewis sites of higher acid strength [39,40]. The band at 1489 cm^{-1} is due to an adduct formation with both Lewis and Brønsted acid sites [46]. Finally, the band at 1580 cm^{-1} is consistent with the presence of a liquid layer of pyridine, which also contributes to the band around 1448 cm^{-1} [47]. At 50 °C, all the bands associated with Lewis acid sites showed high intensity because the sample was saturated with pyridine at this temperature. The band associated with the Brønsted acid sites, 1489 cm^{-1} , increased for lower Si/Al ratio because of the Al incorporation into the MCM-41 framework which is in agreement with the ^{27}Al NMR results. At 100 °C, the intensity of the band at 1596 cm^{-1} diminished for lower Si/Al ratio indicating that the acidity of the catalyst was weak for the catalysts with high Al content. At 150 °C, almost all bands disappeared, indicating the weak acidity of all catalysts. At this temperature, the band at 1489 cm^{-1} (associated with the Brønsted acid sites) became more intense. According to the catalytic activity results, this type of acidity has the most important effect on the ETP-reaction.

To study the reducibility of Ni on Ni/MCM-41 and Ni/AlMCM-41, H_2 -TPR was carried out. On the basis of manifold H_2 -TPR results made for Ni on MCM-41, AlMCM-41 and silica [48–51], the TPR

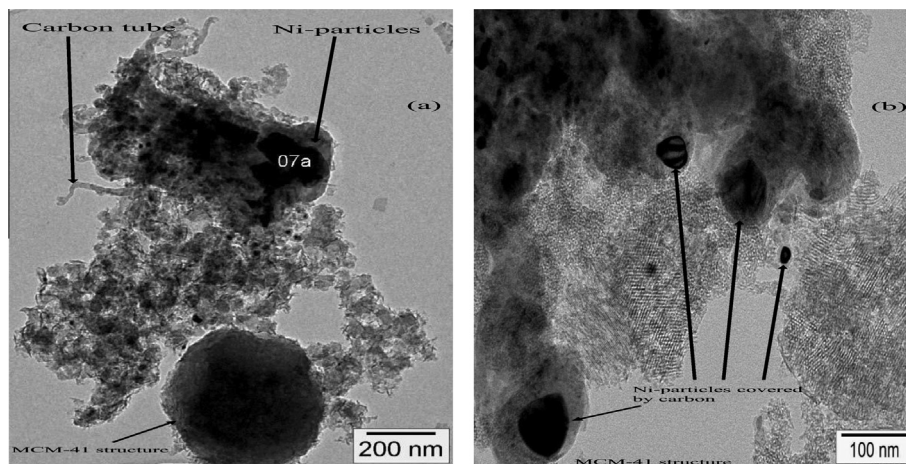


Fig. 11. TEM micrographs of Ni/AlMCM-41 with a Si/Al ratio of 60 (a) after experiment in Fig. 2 and (b) after the deactivation experiment at 450 °C.

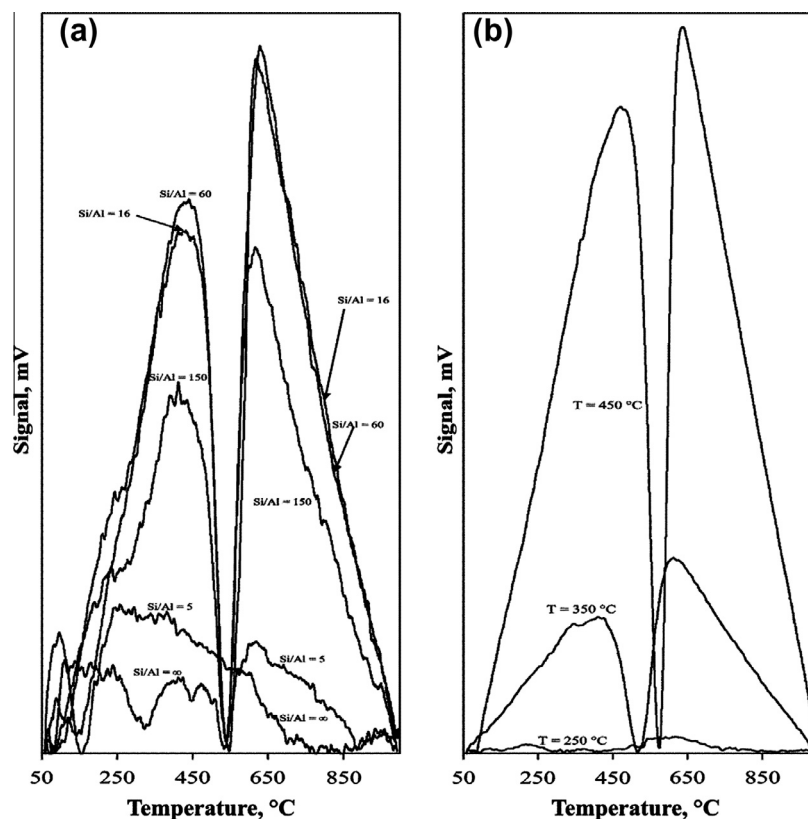


Fig. 12. TPO of the Ni/MCM-41 and Ni/AlMCM-41 after the ETP-experiment (a) and after the deactivation experiments at 250, 350, and 450 °C.

Table 3

N₂-adsorption data of the Ni/AlMCM-41 catalyst with a Si/Al ratio of 60 after 60 h on stream.

Temperature, °C	BET specific surface, m ² g ⁻¹	PV ^a , cm ³ g ⁻¹	BJH-PD ^b , nm	NLDFT-PD ^c , nm
250	848.8	1.2	3.0	4.0
350	777.1	2.3	3.0	3.8
450	769.4	2.6	3.0	3.8

^a Pore volume.

^b Pore diameter determined by Barret-Joyner-Halenda method (BJH) from the desorption branch.

^c Nonlocal density functional theory (NLDFT) from the desorption branch.

peak regions of nickel on silica can be summarized as follows; Ni-oxide could be reduced between 327 and 527 °C, the cationic form of Ni on the silica surface could be reduced between 527 and 627 °C, and the Ni ion forming some composite compounds might be reduced between 627 and 727 °C. Fig. 10 illustrates the H₂-TPR results of Ni/MCM-41 and Ni/AlMCM-41 as a function of the Si/Al ratio. A small peak in the temperature interval between 300 and 500 °C has been observed for all the catalyst. This peak is assigned to Ni-oxide which is more pronounced to the catalyst with a Si/Al ratio of 5. For all catalyst, a broad peak of high intensity is observed in the interval of 500 and 750 °C, which might be due to the formation of bulk mixed nickel-silicates and nickel-aluminosilicate. This affirmation is in concordance with the ²⁹Si CP-MAS NMR. For the siliceous catalyst (Si/Al = ∞), the peak presented a maximum reduction temperature of 625 °C with a shoulder at higher temperature (700 °C). These results can be interpreted in a manner that Ni is present as a mixture of its cationic form and it is forming Ni composite compounds. For the catalyst with a Si/Al ratio of 150 and 60, this shoulder has disappeared which is an indication that Ni is present mostly in its cationic form and it is more homogeneously

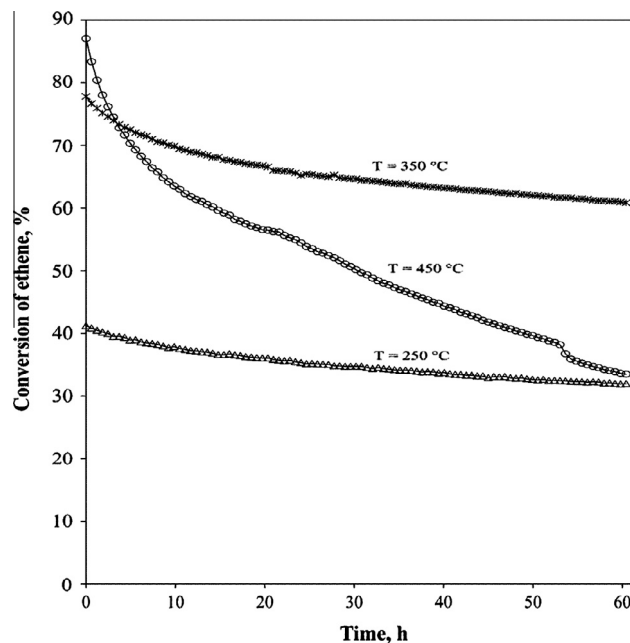


Fig. 13. Conversion of ethene on Ni/AlMCM-41 (Si/Al = 60) as a function of time on stream at different temperatures. GHSV; 1.41 h⁻¹ g_{cat}⁻¹, 10% ethene in nitrogen.

distributed in the AlMCM-41. For the catalysts with a lower Si/Al ratio (16 and 5), the maximum is shifted to higher temperature, 650 and 675 °C. Thus, Ni is forming composite compounds in the AlMCM-41. From these results, it is concluded that Al plays an important role in the Ni state in the MCM-41, and at Si/Al ratio of 60, the Ni state that is more active in the ETP-reaction is formed.

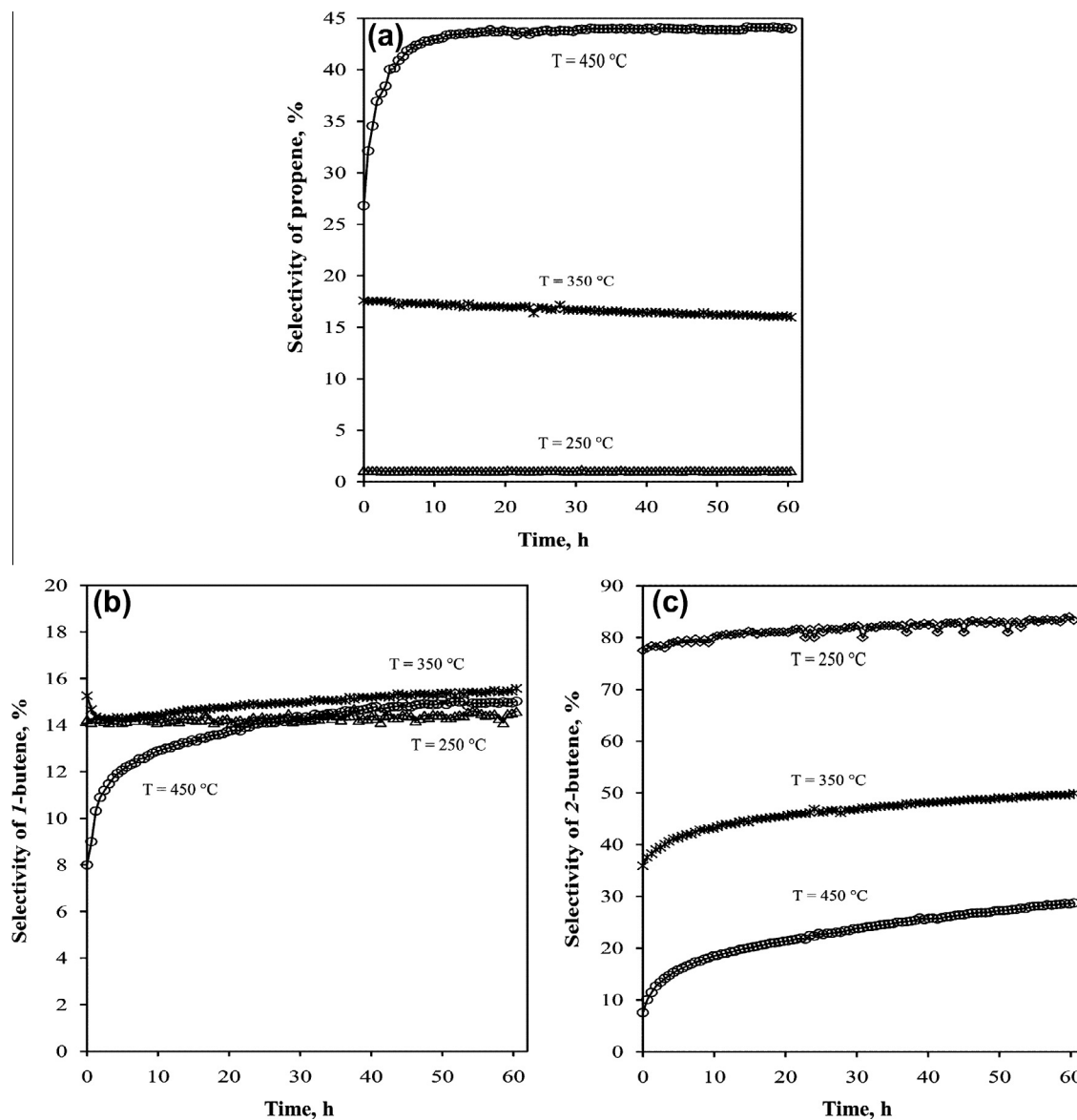


Fig. 14. Selectivity of the major reaction products on Ni/AlMCM-41(Si/Al = 60) as a function of time on stream: (a) propene, (b) 1-butene, and (c) 2-butene. GHSV; 1.4 l h⁻¹ g_{cat}⁻¹, 10% ethene in nitrogen.

Characterization of the catalysts after the ETP-experiment was carried out. Table 2 summarizes the physical features of all catalysts after the ETP-experiment. An important reduction of the BET specific surface area was observed for the catalysts with a Si/Al ratio of ∞ and 150. This change was less pronounced for the other catalysts. The pore volume increased and the pore diameter did not suffer important modifications. Modification of the N₂-physisorption data might be mainly due to the blocking of the pores with long-chain hydrocarbons [34].

XRD results showed that the structure and ordering degree of the catalysts was retained after each experiment (spectra not depicted). The same conclusion follows for the deactivation experiments (results shown below). Ni or carbonaceous particles were not detected by conventional XRD because of the small content of Ni and carbon in the catalysts. Considering that Ni-oxide was observed by H₂-TPR and its reduction starts at temperatures higher than 175 °C [52–54], after the ETP-experiments, Ni⁰ particles might be observed on MCM-41 and AlMCM-41. This fact is illustrated in Fig. 11 where Ni-particles could be observed for the catalyst with a Si/Al ratio of 60. Carbonaceous species could be also observed and

Buchireddy et al. [55] suggested that these species result from growth of Ni particles during tar reduction. Therefore, Ni particles might promote the carbonaceous species formation on Ni/AlMCM-41 catalysts.

Fig. 12a illustrates the TPO results after the ETP-experiment for the catalysts with different Si/Al ratio. Two very broad peaks with a maximum centered in the interval of 400–500 °C and 600–700 °C were observed. The contribution at temperatures lower than 300 °C can be associated with the oxidation of Ni⁰ [56]. The interval of 300–500 °C might correspond to the oxidation of monoatomic carbon with a low rate of oxidation [57]. The oxidation peak at higher temperature could be assigned to the oxidation of filamentous carbon [53]. The catalysts with a Si/Al ratio of 60 and 16 presented the highest formation of carbonaceous species. From these results, it is concluded that carbon formation reactions are taking place besides to the formation of propene and butenes and they might deactivate the catalysts. Therefore, deeper deactivation studies should be done in order to explain the nature of the carbonaceous species formation during the ETP-reaction.

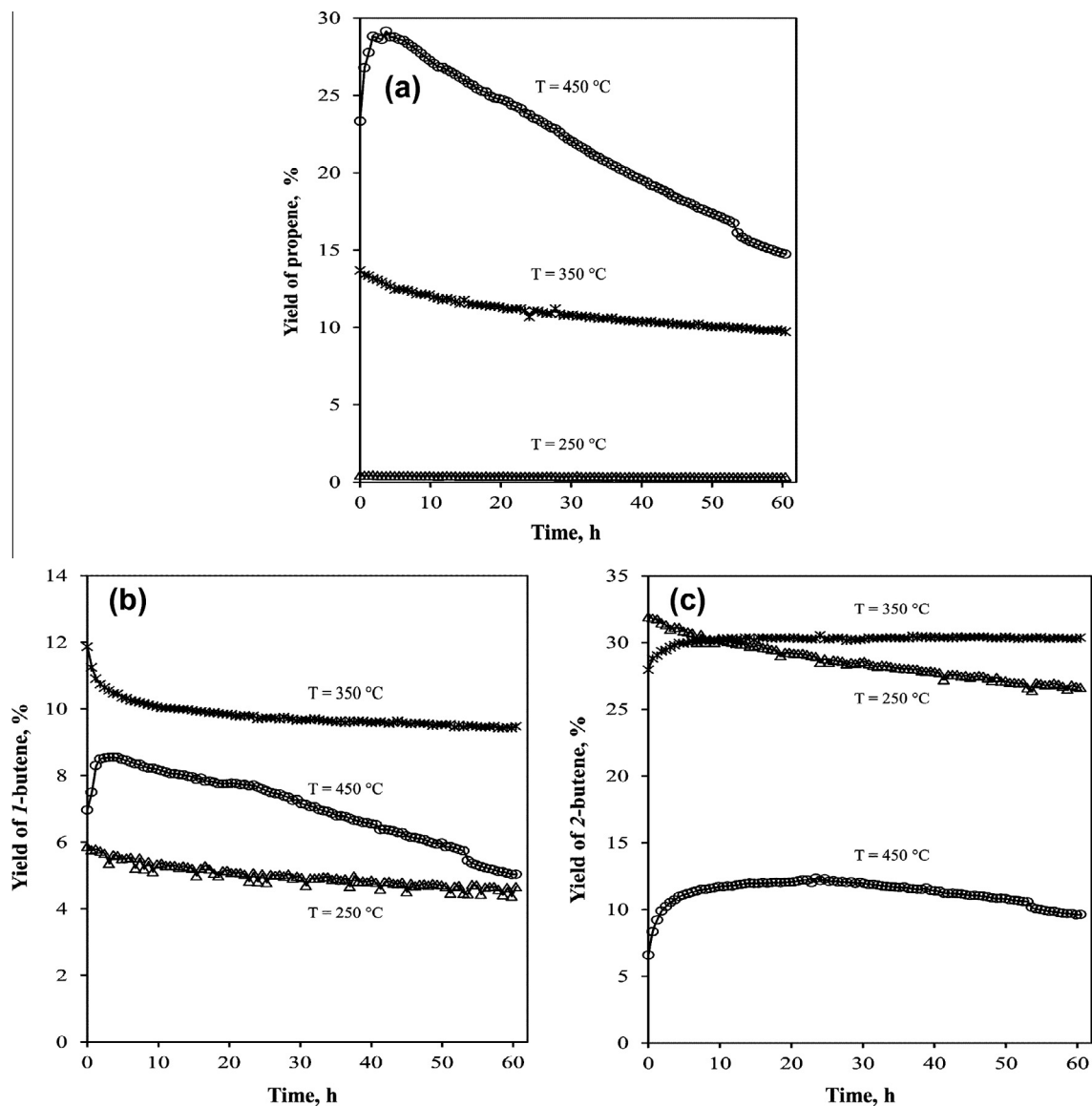


Fig. 15. Yield of the major reaction products on Ni/AlMCM-41 (Si/Al = 60) as a function of time on stream: (a) propene, (b) 1-butene, and (c) 2-butene. GHSV; $1.41 \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$, 10% ethene in nitrogen.

The standard characterization techniques for alumino-meso-structured materials with low Si/Al ratios are XRD, N_2 -Physisorption, ^{29}Si CP-MAS NMR and ^{27}Al MAS NMR, and TEM [27]. NH_3 -TPD, pyridine diffuse-reflectance FTIR, and H_2 -TPR analysis were done to study the surface composition of the catalysts. In Figs. 2–5 can be observed that the catalyst with a Si/Al ratio of 60 leads to the highest conversion of ethene and the highest yield of propene. Preliminarily, XRD and N_2 -physisorption results revealed that this catalyst is characterized by low hexagonal ordering, but it has an N_2 isotherm type IV and high specific surface, which are characteristics of the MCM-41 materials [24,25]. Therefore, it is concluded that the hexagonal ordering of the MCM-41 has not an important effect on the catalytic behavior of the Ni/AlMCM-41. As it has been already observed in Fig. 7, Ni/MCM-41 revealed a highly ordered hexagonal structure but its behavior on the ETP-reaction is poor. This fact supports the previous explanation.

The presence of Al in the catalysts has a strong impact on the ETP-reaction when it belongs to the MCM-41 framework. This incorporation is modifying its surface acidity as it has been showed by NH_3 -TPD and pyridine diffuse-reflectance FTIR. The results of ^{29}Si CP-MAS NMR showed that the Q^3 is the main unit in the

Ni/MCM-41 which corresponds to surface $(\text{SiO})_3\text{Si-OH}$ (phyllosilicate phase) [36] and it has a low density and weak surface acidity, as it is observed in Figs. 8 and 9. This phase also has been observed by Lehmann et al., and Tanaka et al., on Ni/MCM-41 [20,21]. Thus, the low acidity of this catalyst might be responsible for its low catalytic activity.

The results of ^{27}Al MAS NMR analysis indicate that Al is incorporated to the MCM-41 framework. The presence of Al in the catalysts generates an important modification of the Ni state (according to the H_2 -TPR results) and a modification of their acidity. Therefore, these differences might be responsible to explain the differences in catalytic activity between the Al-containing catalysts. The Ni-oxides reduce at temperatures lower than 400 °C to form Ni^0 particles that have been observed by TEM; therefore, the differences in catalytic activity might be also influenced by the formation of Ni^0 , which is not active in the ETP-reaction. Hartmann et al., reported that Ni^{+1} is the active state of the nickel for the dimerization of ethene on Ni/AlMCM-41 and the Al tetrahedral coordinated in the MCM-41 framework improves its stability [28]. Thus, Ni^{+1} could be the active state of nickel in the ETP-reaction for the catalyst with a Si/Al ratio of 60. For Ni/AlMCM-41 catalysts, it is

concluded that the isomerization of 1-butene is fast for all Si/Al ratios and for all temperatures investigated. At these reaction conditions, the 1-butene isomerization is in equilibrium [35].

Currently, there is no report about Ni as active site for the metathesis of ethene and 2-butene. The results in this investigation showed that Ni could have indeed activity on this reaction stage of the ETP-reaction. These results are in accordance with the results obtained in [12,19]. Deeper characterization has to be done in order to investigate the Ni state of the Ni/AlMCM-41 catalysts, e.g., *in situ* EPR, diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy of adsorbed CO, and its role in the metathesis step during the ETP-reaction. The maximum in the selectivity and yield of propene, 38% and 25% respectively, on Ni/AlMCM-41 is a clear indication that propene is reacting to form other products, probably larger-chain hydrocarbons (oligomers). Therefore, not only the reactions involved in the reaction mechanism proposed by Iwamoto are taking place [12]. A deeper study of the reaction mechanism is required in order to understand and to optimize the behavior of the Ni/AlMCM-41 catalyst in the ETP-reaction.

The catalytic study was concluded by an investigation of the catalyst stability. The Ni/AlMCM-41 with a Si/Al ratio of 60 was selected because it presented the highest yield of propene. Table 3 summarizes the N₂-physisorption data after the deactivation experiments performed at three different temperatures. An important BET specific surface reduction was observed for all temperatures but in higher extent at 450 °C. An important reduction of pore diameter was observed that could be provoked by the deposition of carbonaceous species inside the pores [34]. Figs. 13–15 illustrate the conversion of ethene, the selectivity, and yield of the major reaction products, respectively. In these figures can be seen that at 250 °C, there was a gradual deactivation. The main reaction products were 1-butene and 2-butene. The selectivity and yield of propene were less than 5%. At 350 °C, the conversion of ethene decreased from 78% to 62% after 60 h on stream. The major reaction products were propene, 1-butene, and 2-butene and their selectivity slightly changed with time. The selectivity of propene was almost constant during the 60 h on stream (around 18%).

At 450 °C, serious deactivation was observed and the conversion of ethene decreased from 87% to 35% after 60 h on stream. Important changes in selectivity were observed in the first 10 h on stream. The propene selectivity increased from 27% to 43%, which did not change after this time. In this period of time, the selectivity of butenes was low (less than 20%), which is an indication that other reactions took place. After 10 h on stream, the selectivity of propene remained constant and was higher than at lower temperatures. At 450 °C, the selectivities of 1-butene and 2-butene were lower than at 250 and 350 °C. This behavior suggests that 1-butene was isomerized to 2-butene and propene was probably formed through a metathesis step between 2-butene and ethene. This last step was favored at high temperature, 450–475 °C (see Figs. 3 and 4).

The reason for the deactivation of the catalysts at high temperature might be the occurrence of other types of reactions, e.g., oligomerization and coke formation. Hulea and Fajula [34] have shown that the Ni/AlMCM-41 with different Si/Al ratios are active for the ethene oligomerization and the presence of a uniform pore size distribution in the ordered mesoporous materials is very favorable for the oligomerization process [34]. For high temperature, these reactions might be highly favored to produce longer-chain hydrocarbons in the first 10 h on stream. These oligomers do not leave the pore and the conversion of ethene diminished.

Fig. 12b gives the TPO results for the catalyst with a Si/Al ratio of 60 at 250 °C, 350 °C, and 450 °C. At high temperature, the formation of carbonaceous species is much higher. These species clearly caused a serious deactivation of the catalyst under the reaction conditions investigated in this work. The colors of the catalysts changed after the deactivation experiments from very light gray

to black depending on the temperature and time on stream. Therefore, the main reaction was definitely accompanied by coking processes. The results of these deactivation experiments support the reaction mechanism suggested by Iwamoto [12], but the strong deactivation of the catalysts at 450 °C revealed that other types of reactions are also taking place. Finally, it should be mentioned that experiments with respect to catalyst regeneration were performed successfully. The initial catalytic activity could be totally reestablished after 1 h of treatment with a mixture of 5% of oxygen in nitrogen at high temperature.

4. Conclusions

In this work, Ni/MCM-41 and Ni/AlMCM-41 were synthesized and tested in the direct conversion of ethene to propene. The acidity of the catalysts was efficiently manipulated by adjusting the Al content into the MCM-41 framework. Ni/MCM-41 revealed a low conversion of ethene and a low selectivity (or yield) of propene. This result showed that on this type of catalyst, the reaction mechanism is in accordance with the mechanism suggested by Iwamoto. The Ni/AlMCM-41 catalysts offered a high catalytic activity reaching a maximum at a Si/Al ratio of 60. This behavior is due to the acidity of the catalyst and to the stabilization of the Ni¹⁺ on the AlMCM-41 support. Lower Si/Al ratios have a detrimental effect on the course of the ETP-reaction because of the weaker acidity of the catalyst and because of the possibly different state of Ni in comparison with the catalyst with a Si/Al ratio of 60. Deeper characterization should be done in order to clarify the Ni state in the Ni/MCM-41 and Ni/AlMCM-41 catalysts. Hexagonal ordering of the final catalyst has no effect on the ETP-reaction. The maximum in the selectivity and yield of propene indicates that propene is involved in other reactions and not only dimerization, isomerization, and metathesis reactions are taking place. Therefore, further mechanistic investigations are required in order to understand the reaction mechanism on Ni/AlMCM-41 catalysts better. Ni/AlMCM-41 with a Si/Al of 60 showed very good stability at reaction temperatures lower than 350 °C. Serious deactivation of the catalyst was observed at 450 °C although the selectivity of propene stayed high. Different carbon species were observed, and they provoke a serious deactivation of the catalyst at high temperature. Regeneration of the Ni/AlMCM-41 catalyst could be carried out successfully.

Acknowledgments

The authors would like to thank Tino Lehmann for fruitful discussions and Marlies Kupfernagel from the Otto von Guericke University of Magdeburg for the AAS analysis. Leo Alvarado Perea would like to thank the Universidad Autónoma de Zacatecas from Zacatecas México and the Programa para el Mejoramiento del Profesorado (PROMEP) from México for the PhD scholarship.

References

- [1] J.P. Dath, W. Vermeiren, K. Herrebout, Patent WO 00/78894 A1, 2000.
- [2] H.A. Wittcoff, B.G. Reuben, J.S. Plotkin, *Industrial Organic Chemicals*, second ed., John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2004.
- [3] X. Zhu, X. Li, S. Xie, S. Liu, G. Xu, W. Xin, S. Huang, L. Xu, *Catal. Surv. Asia* 13 (2009) 1.
- [4] J. Lu, Z. Zhao, C. Xu, A. Duan, P. Zhang, *Catal. Lett.* 109 (2006) 65.
- [5] J.C. Mol, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 213 (2004) 39.
- [6] A. Corma, F.V. Melo, L. Sauvanaud, F. Ortega, *Catal. Today* 107–108 (2005) 699.
- [7] S. Sugiyama, Y. Kato, T. Wada, S. Ogawa, K. Nakagawa, K.-I. Sotowa, *Top. Catal.* 53 (2010) 550.
- [8] M. Iwamoto, K. Kasai, T. Haishi, *ChemSusChem* 4 (2011) 1055.
- [9] P.P. O'Neill, J.J. Rooney, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 4383.
- [10] T. Yamaguchi, Y. Tanaka, K. Tanabe, *J. Catal.* 65 (1980) 442.
- [11] M. Iwamoto, Y. Kosugi, *J. Phys. Chem. C* 111 (2006) 13.
- [12] M. Iwamoto, *Catal. Surv. Asia* 12 (2008) 28.
- [13] K. Ikeda, Y. Kawamura, T. Yamamoto, M. Iwamoto, *Catal. Commun.* 9 (2008) 106.

- [14] A. Corma, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373.
- [15] M. Taoufik, E. Le Roux, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 7202.
- [16] H. Oikawa, Y. Shibata, K. Inazu, Y. Iwase, K. Murai, S. Hyodo, G. Kobayashi, T. Baba, *Appl. Catal. A* 312 (2006) 181.
- [17] J.Z. Li, Y. Qi, G.Y. Liu, F.X. Chang, *Chin. J. Catal.* 29 (2008) 660.
- [18] B. Lin, Q. Zhang, Y. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 10788.
- [19] T. Lehmann, T. Wolff, V.M. Zahn, P. Veit, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern, *Catal. Commun.* 12 (2011) 368.
- [20] T. Lehmann, T. Wolff, C. Hamel, P. Veit, B. Garke, A. Seidel-Morgenstern, *Microporous Mesoporous Mater.* 151 (2012) 113.
- [21] M. Tanaka, A. Itadani, Y. Kuroda, M. Iwamoto, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 5664.
- [22] T. Lehmann, A. Seidel-Morgenstern, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 22646.
- [23] M. Tanaka, Y. Kuroda, M. Iwamoto, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 22649.
- [24] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710.
- [25] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [26] A. Corma, V. Fornes, M.T. Navarro, J. Perezpariente, *J. Catal.* 148 (1994) 569.
- [27] K.R. Kloetstra, H.W. Zandbergen, H. Bekkum, *Catal. Lett.* 33 (1995) 157.
- [28] M. Hartmann, A. Pöppel, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 9906.
- [29] A.S. Frey, O. Hinrichsen, *Microporous Mesoporous Mater.* 164 (2012) 164.
- [30] M. Yonemitsu, Y. Tanaka, M. Iwamoto, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2679.
- [31] L. Noreña-Franco, I. Hernandez-Perez, J. Aguilar-Pliego, A. Maubert-Franco, *Catal. Today* 75 (2002) 189.
- [32] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [33] A.V. Neimark, P.I. Ravikovitch, M. Grün, F. Schüth, K.K. Unger, *J. Colloid Interface Sci.* 207 (1998) 159.
- [34] V. Hulea, F. Fajula, *J. Catal.* 225 (2004) 213.
- [35] P.A. Jacobs, L.J. Declerck, L.J. Vandamme, J.B. Uytterhoeven, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* (71) (1975) 1545.
- [36] M. Magi, E. Lippmaa, A. Samoson, G. Engelhardt, A.R. Grimmer, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 1518.
- [37] G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, Page Bros., Norwich, Great Britain, 1987.
- [38] W. Kolodziejski, A. Corma, M.-T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 2 (1993) 253.
- [39] H. Kosslick, G. Lischke, G. Walther, W. Storek, A. Martin, R. Fricke, *Microporous Mater.* 9 (1997) 13.
- [40] H. Kosslick, G. Lischke, B. Parltitz, W. Storek, R. Fricke, *Appl. Catal. A* 184 (1999) 49.
- [41] V. Bolis, J.C. Vadrine, J.P. Van de Berg, J.P. Wolthuizen, E.G. Derouane, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* (76) (1980) 1606.
- [42] J.P. van den Berg, J.P. Wolthuizen, J.H.C. van Hooff, *J. Catal.* 80 (1983) 139.
- [43] S. Beran, *J. Mol. Catal.* 30 (1985) 95.
- [44] M. Maache, A. Janin, J.C. Lavalley, E. Benazzi, *Zeolites* 15 (1995) 507.
- [45] L. Bergström, E. Bostedt, *Colloids Surf.* 49 (1990) 183.
- [46] J.B. Rosenholm, H. Rahiala, J. Puputti, V. Stathopoulos, P. Pomonis, I. Beurroies, K. Backfolk, *Colloids Surf. A* 250 (2004) 289.
- [47] C. Morterra, A. Chiorino, G. Ghiotti, E. Garrone, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* (75) (1979) 271.
- [48] R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy, I. Nowak, M. Ziolk, M.M. Bettahar, *Appl. Catal. A* 268 (2004) 241.
- [49] K. Hadjiivanov, M. Mihaylov, D. Klissurski, P. Stefanov, N. Abadjieva, E. Vassileva, L. Mintchev, *J. Catal.* 185 (1999) 314.
- [50] Y. Yang, S. Lim, G. Du, Y. Chen, D. Ciuparu, G.L. Haller, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 13237.
- [51] O. Clause, L. Bonneviot, M. Che, H. Dexpert, *J. Catal.* 130 (1991) 21.
- [52] J.T. Richardson, R. Scates, M.V. Twigg, *Appl. Catal. A* 246 (2003) 137.
- [53] S. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 2615.
- [54] S. Takenaka, E. Kato, Y. Tomikubo, K. Otsuka, *J. Catal.* 219 (2003) 176.
- [55] P.R. Buchireddy, R.M. Bricka, J. Rodriguez, W. Holmes, *Energy Fuels* 24 (2010) 2707.
- [56] C. Wu, L. Wang, P.T. Williams, J. Shi, J. Huang, *Appl. Catal. B* 108–109 (2011) 6.
- [57] S. Wang, G.Q. Lu, *Appl. Catal. B* 19 (1998) 267.