



Untersuchungen zur Ethylenherstellung aus wässrigen Ethanollösungen (Fermenterausträgen)

- Eine nachhaltige Alternative zum Steam-Cracker -

Abschlussbericht für die Max-Buchner-Forschungstiftung - Januar 2011

Kennziffer 2783

Gökhan Aras (1. Förderperiode)

Heiner Busch (2. Förderperiode)

Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel

Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie

Technische Universität Darmstadt

Petersenstraße 20, 64287 Darmstadt

1. Abstract

Die Dehydratisierung von Ethanol, welches durch Fermentation aus Kohlenhydraten gewonnen wird, zu Ethylen stellt eine nachhaltige Alternative zu Synthese von Grundchemikalien aus petrochemischen Quellen dar. In der vorgestellten Arbeit sind Wege einer direkten Umsetzung der wässrigen Fermenterlösung zu Ethylen und der Einfluss von Zusätzen sowie der Prozessparameter auf die Reaktion untersucht worden.

2. Einleitung

Ethylen ist mit einer Jahresproduktion von über 107 Mio. Tonnen pro Jahr die bedeutendste petrochemisch gewonnene Grundchemikalie weltweit¹. Hergestellt wird es fast ausschließlich durch Steam-Cracken der Naphtha-Fraktion. Auf Grund der begrenzten Reserven an Erdöl ist die Suche nach alternativen Produktionsrouten unabdingbar. Die Gewinnung von Grundchemikalien aus nachwachsenden Rohstoffen wäre hier eine ideale, nachhaltige Lösung.

Durch Fermentation ist die Umsetzung von Biomasse zu einer wässrigen Lösung mit einer Ethanolkonzentration von etwa 10 % (g g⁻¹) möglich. Die zurückbleibende trockene Masse kann als Viehfutter verwendet werden.

Dieses Verfahren ist bereits weit etabliert, die Jahresproduktion betrug im Jahr 2010 weltweit 82 Mio. t, wobei der Großteil in Brasilien (28,8 Mio. t) und den USA (50,5 Mio. t) produziert wurde². Das gewonnene Ethanol wird derzeit nahezu ausschließlich als Kraftstoffadditiv verwendet.

Die Dehydratisierung von Ethanol zu Ethylen ist als heterogen katalysierte Gasphasenreaktion bereits in der industriellen Umsetzung. Als Katalysatoren werden Zeolithe, Phosphorsäuren und verschiedene saure Metalloxide eingesetzt³. Da für die Reaktion jedoch reines Ethanol benötigt wird, muss zur Verwendung der Fermenterlösung das Wasser durch Rektifikation entfernt und aus dem Azeotrop anschließend z.B. durch den Einsatz von Molsieben abgetrennt werden. Dieser Verfahrensschritt ist mit erheblichem Aufwand und Kosten verbunden.

Die direkte Dehydratisierung von Alkoholen in einer verdünnten wässrigen Lösung ist unter nah- und überkritischen Bedingungen ($T_K = 374 \text{ °C}$ und $p_K = 221 \text{ bar}$) möglich, wie unter anderem Arbeiten aus unserem Arbeitskreis gezeigt haben^{4,5}. Die Nutzung von Wasser unter hohen Temperaturen und Druck als Lösungsmittel bietet die Möglichkeit, die Eigenschaften durch Variation der Prozessparameter gezielt einzustellen. So besitzt Wasser bei nahkritischen Bedingungen einen pK_W -Wert von 11, wodurch Reaktionen bevorzugt werden, die normalerweise einen sauren Katalysator benötigen⁶. Zudem wird Wasser unter überkritischen Bedingungen ein gutes Lösungsmittel für Gase und organische Verbindungen. Gleichzeitig werden Transportlimitierungen durch die abnehmende Viskosität vernachlässigbar.

Eine direkte Dehydratisierung von Ethanol hätte den Vorteil, dass die kostenintensive Wasserabtrennung im Vergleich zur Gasphasenreaktion entfallen würde. Das Ziel ist daher, geeignete Prozessparameter und Katalysatoren zur Durchführung dieser Reaktion zu ermitteln.

3. Versuchsdurchführung

Die Versuche wurden in folgende Hochdruckreaktoren durchgeführt:

- **Batchreaktor:**
Der aus Inconel[®]-625 gefertigte Reaktor besitzt ein Reaktorvolumen von 25,7 mL. Er wurde vor allem für Stichversuche und Versuche mit Zusätzen, deren Löslichkeit unter Reaktionsbedingungen unbekannt war, eingesetzt.
- **Strömungsrohr:**
Die Strömungsrohranlage⁷ ermöglicht Reaktionsbedingungen bis 500 bar und 450 °C. Das Reaktorvolumen kann variiert werden. Es betrug bei den hier beschriebenen Experimenten 4,4 mL. Der Feed kann auf zwei Ströme aufgeteilt werden, die separat aufgeheizt und kurz vor dem Reaktor gemischt werden können. Dies ermöglicht eine weitgehende isotherme Reaktionsführung. Die Temperatur wird an zwei Stellen im Reaktor sowie im Reaktormantel gemessen.

Eine zweite einstrangige Strömungsrohranlage wurde für die Hochtemperaturversuche verwendet. Sie besitzt ein Reaktorvolumen von 250 mL und wird mittels einer Kolbenmembranpumpe betrieben. Der aus Inconel[®]-625 gefertigte Reaktor ist für Temperaturen bis 600 °C und einem Druck bis 400 bar ausgelegt.
- **Kontinuierlich betriebener Rührkessel (CSTR):**
Der Rührkesselreaktor besitzt ein Volumen von 4,6 mL, er kann bis zu einer Temperatur von 400 °C und einem Druck von 400 bar betrieben werden. Der Feedstrom wird durch eine HPLC-Pumpe gefördert und mittels einer Heizpatrone auf 150 °C vorgeheizt. Ein Magnetrührer sorgt anschließend für eine stetige Durchmischung im Reaktor.

Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung durch einen Wärmetauscher wird die Lösung auf Normaldruck entspannt und die Flüssigphase von der Gasphase getrennt.

Die Analyse der Flüssigphase erfolgt per HPLC. Die Gasphase wird durch eine Gasmesszelle geleitet. Dort wird mit Hilfe eines FTIR-Spektrometers der Firma Bruker die Zusammensetzung bestimmt.

4. Ergebnisse und Diskussion

Es wurde der Einfluss der Temperatur auf die Reaktion, die katalytische Wirkung verschiedener Additive und die Rückreaktion von Ethylen zu Ethanol untersucht.

4.1. Variation Prozessparameter

4.1.1. Temperaturen nahe des kritischen Punktes

Zur Untersuchung des Einflusses des K_W -Wertes auf die Reaktion wurde der Umsatz bei verschiedenen Temperaturen betrachtet. Als Feed wurde eine 10 % (g g^{-1}) Ethanol-Lösung verwendet. Der Druck betrug 300 bar und die Verweilzeit wurde auf 20 s eingestellt (siehe Abbildung 1).

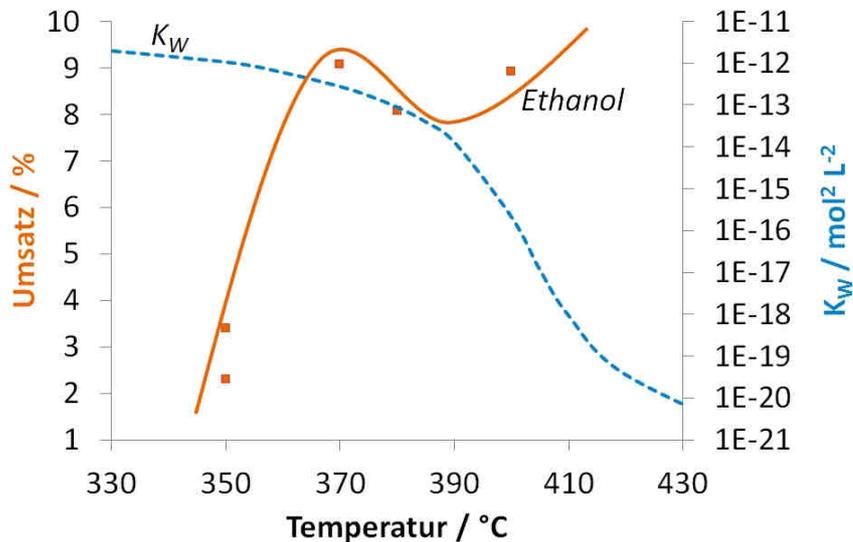


Abbildung 1: Umsatz einer 10 % (g g^{-1}) Ethanol-Lösung als Funktion der Temperatur bei 300 bar und 20 s Verweilzeit.

4.1.2. Hochtemperaturrexperimente

Zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens in Bezug auf höhere Temperaturen wurden Versuche in der großen Strömungsrohranlage durchgeführt. Die Feedkonzentration betrug 10 % (g g^{-1}), der Druck wurde auf 300 bar eingestellt. Die Verweilzeit betrug 5 min. Es wurde sowohl der Umsatz an Ethanol, als auch die Konzentration von Ethylen im Gasstrom bestimmt (siehe Abbildung 2).

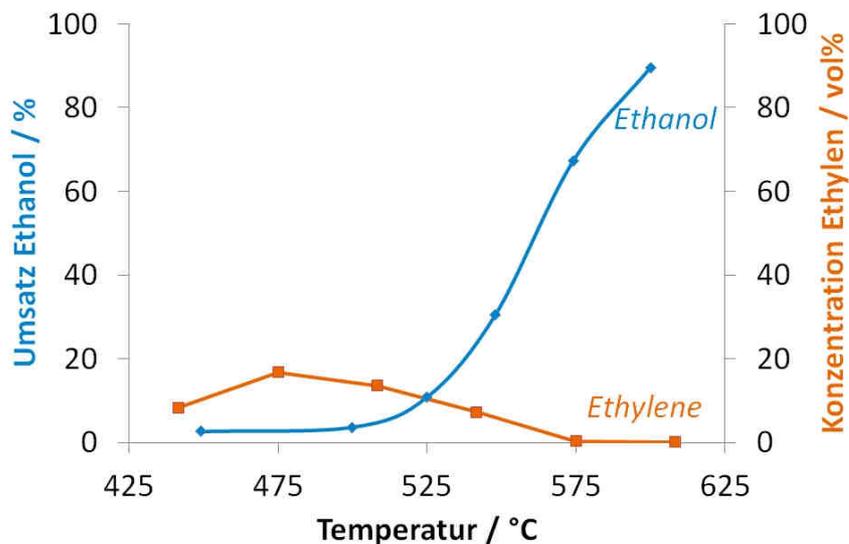


Abbildung 2: Temperaturvariation bei 300 bar und 5 min Verweilzeit mit Betrachtung des Umsatzes an Ethanol sowie der Ethylenkonzentration im Gasstrom.

Des Weiteren wurde bei 525 °C die Verweilzeit variiert. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 3:

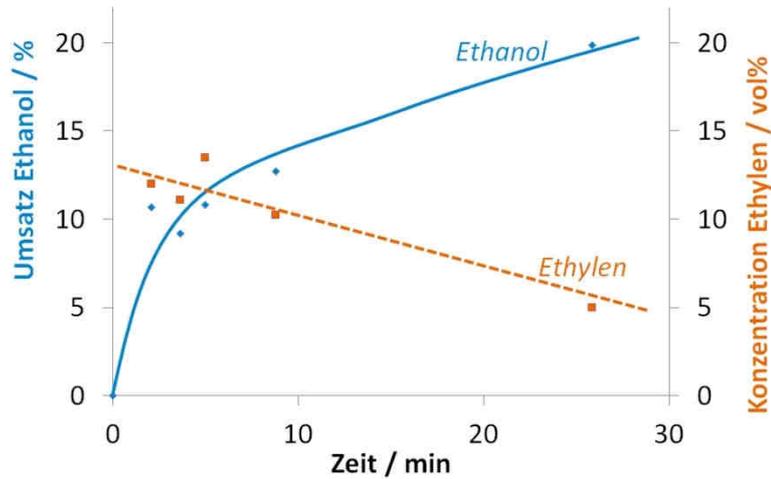


Abbildung 3: Verweilzeitvariation bei 300 bar und 525 °C mit Betrachtung des Umsatzes an Ethanol sowie der Ethylenkonzentration im Gasstrom.

Folgende IR-Spektren wurden aufgenommen (siehe Abbildung 4):

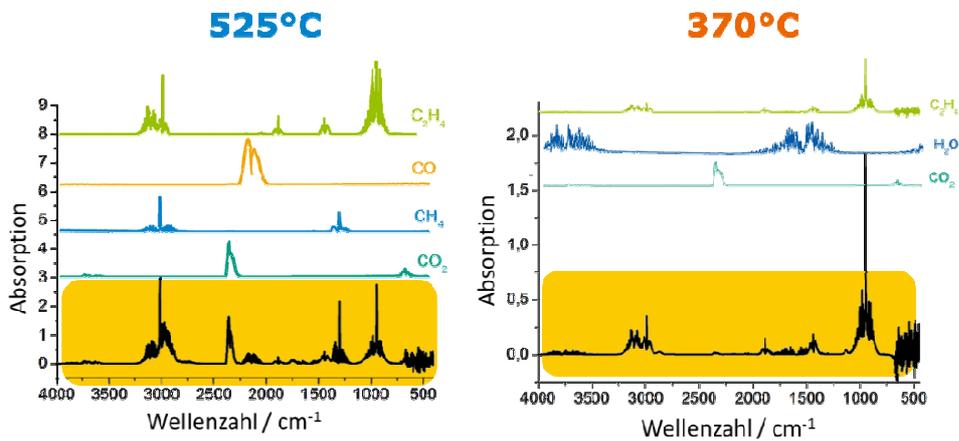


Abbildung 4: FTIR-Spektren der Gasphase bei 300 bar, 5 min Verweilzeit und 370 °C, bzw. 550 °C im Vergleich mit den Spektren einiger Reingase.

Als weitere Versuchsreihe wurde der Einfluss von Essigsäure auf die Reaktion bei 525 und 550 °C untersucht. Der Druck betrug 300 bar, die Verweilzeit wurde auf 5 min eingestellt (siehe Abbildung 5).

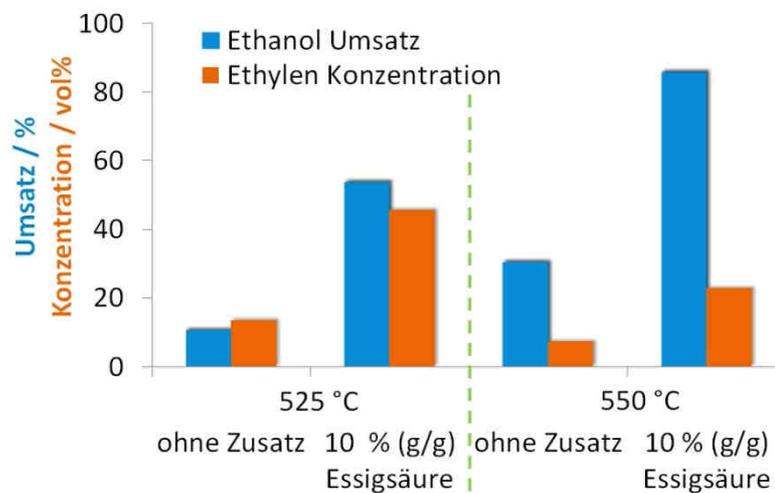


Abbildung 5: Umsatzbetrachtung von Ethanol bei 300 bar und 5 min Verweilzeit mit und ohne den Zusatz von 10 % (g g⁻¹) Essigsäure.

4.2. Zusätze

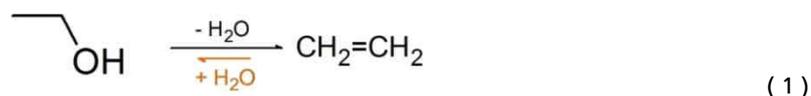
In vorherigen Arbeiten zeigten Salzzusätze einen erheblichen Einfluss auf Dehydratisierungsreaktionen in Wasser unter nah- und überkritischen Bedingungen⁸. Vor allem Zinksulfat zeigte eine hohe katalytische Wirkung auf die Umsetzung von Polyolen. Verschiedene Salzzusätze sowie einige Säuren wurden daher auf ihren Einfluss auf das Ethanolssystem hin untersucht (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Einfluss verschiedener Additive auf den Ethanol-Umsatz bei folgenden Bedingungen:
PFR: 350 °C, 300 bar, 20 s, 10 % (g g⁻¹) Ethanol
Batch: 350 °C, 300 bar, 30 min, 1 % (g g⁻¹) Ethanol

Zusatz	Reaktor	Konzentration Zusatz	Umsatz / %
-	PFR	-	7
ZnSO ₄	PFR	1000 ppm	5
-	Batch	-	15
NH ₄ HSO ₄	Batch	1000 ppm	9
CH ₃ COOH	Batch	0,01 mol L ⁻¹	10
H ₂ SO ₄	Batch	0,01 mol L ⁻¹	20
Al ₂ (SO ₄) ₃	Batch	1000 ppm	25
NH ₄ OH	Batch	0,03 mol L ⁻¹	8

4.3. Rückreaktion

Eine mögliche Erklärung für die geringen Umsätze an Ethanol könnte die Hydratisierung von Ethylen als Rückreaktion darstellen (Schema (1)).



Hierfür wurde der mit Wasser und Ethylen gefüllte Batchreaktor für 30 min auf 300 bar und 350 °C aufgeheizt und anschließend die Konzentration des gebildeten Ethanols per HPLC bestimmt und mit der maximalen Ausbeute verglichen.

Der Umsatz an Ethylen betrug 2 % und ist damit vernachlässigbar klein.

5. Zusammenfassung

Bereits Anfang der 90er Jahre zeigten Antal et al. in ihren Arbeiten die Möglichkeit der Umsetzung von Ethanol zu Ethylen in überkritischem Wasser⁹. Sie verwendeten 0,01 mol L⁻¹ Schwefelsäure als katalytischen Zusatz und erzielten damit Ausbeuten von bis zu 40 %.

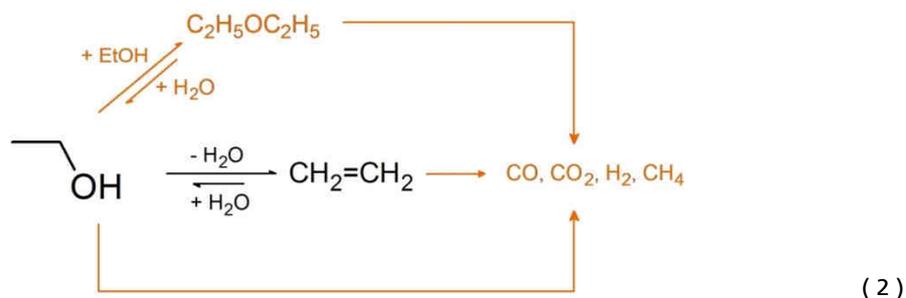
Dieser Einfluss von Schwefelsäure als Katalysator konnte in Batchversuchen nachvollzogen werden, es traten jedoch Probleme durch starke Korrosion auf. Als weniger korrosive Säure wurde daher Essigsäure eingesetzt, die jedoch eine deutlich geringere Aktivität bei Temperaturen nahe dem kritischen Punkt zeigte.

Ebenso führte Ammoniumhydrogensulfat als saures Salz zu keiner Umsatzerhöhung. Aluminiumsulfat zeigte eine gute katalytische Wirkung, jedoch ist die Löslichkeit unter Reaktionsbedingungen äußerst gering, sodass von einem Einsatz in einer kontinuierlich betriebenen Versuchsanlage abgesehen wurde.

Zinksulfat hatte sich in Bezug auf die Dehydratisierung von Diolen als sehr reaktiv erwiesen⁵. Auch in Zusammenhang mit länger-kettigen, bzw. verzweigten Monoalkoholen wie 1-Butanol und Isopropanol wurde der Umsatz deutlich gesteigert. Mit Ethanol wurde jedoch kein Effekt beobachtet. Dies bestätigt

die Vermutung, dass Ethanol auf Grund des weniger stabilisierten Carbokations am schwierigsten zu dehydratisieren ist.

Für die Reaktion von Ethanol in überkritischen Wasser ist neben der gewünschten Dehydratisierung zu Ethylen, die Bildung von Diethylether denkbar (siehe Schema (2)). Dieser wurde jedoch nur in geringen Mengen bei der Reaktion mit Zinksulfat als Zusatz detektiert. Des Weiteren ist die Zersetzungsreaktion zu Synthesegas möglich.



Bei der Variation der Temperatur steigt der Umsatz von Ethanol mit der Temperatur an, unterbrochen von einem kleinen Abfall um den kritischen Punkt. Dieses Verhalten wurde bereits in vorherigen Arbeiten für andere Alkohole beobachtet⁴. Der Reaktionsverlauf folgt damit dem Abfall des K_W -Wertes beim Übergang zu überkritischen Bedingungen. Bei höheren Temperaturen dominiert dagegen der thermodynamische Effekt und der Umsatz an Ethanol steigt wieder an. Betrachtet man die Versuche bei Temperaturen über 450 °C, so zeigt sich, dass ab einer Temperatur von 525 °C die Vergasungsreaktion zu Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Methan und Kohlendioxid dominiert. Dies wird noch einmal verstärkt bei Verweilzeiten über 5 min.

Durch den Zusatz von Essigsäure lässt sich der Umsatz von Ethanol bei Temperaturen über 450 °C zwar deutlich steigern, jedoch zersetzt sich Essigsäure bei diesen Temperaturen bereits teilweise.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Dehydratisierung von Ethanol in Wasser unter überkritischen Bedingungen möglich ist, jedoch nur Umsätze bis 10 % (bei 20 s Verweilzeit, 300 bar und 400 °C) erzielt werden. Ab 500 °C, sowie bei Verweilzeiten über 5 min, beginnt die Vergasungsreaktion zu Synthesegas zu dominieren. Saure Additive, vor allem Schwefelsäure und Aluminiumsulfat zeigten in den bisherigen Versuchen die vielversprechendste katalytische Wirkung, jedoch sind sie zumeist von erheblichen Korrosionsproblemen begleitet. Mit ihnen konnten in Batchversuchen bei 300 bar, 350 °C und 30 min Verweilzeit Umsätze von 20 % bzw. 25 % erzielt werden.

6. Literatur

¹ Zimmermann, H., Walzl, R., *Ethylene*, 2007, Ullmann, Wiley-VCH.

² F.O. Lichts, *World Ethanol & Biofuels Report*, 2010, 9.

³ Behr, A., Kleyensteiber, A., Hartge, U., *Chem. Ing. Tech.*, 2010, 82, 201.

⁴ Henk, W., *Dissertation*, 2004, TU-Darmstadt, Fachbereich Chemie, Institut für Chemische Technologie.

⁵ Ott, L., *Dissertation*, 2005, TU-Darmstadt, Fachbereich Chemie, Institut für Chemische Technologie

⁶ Marshall, W.L., Frank, E., *J. Phy. Chem. Ref. Data*, 1981, 10, 295.

⁷ Richter, T., *Dissertation*, 2002, TU-Darmstadt.

⁸ Ott, L., Lehr, V., Urfels, S., Bicker, M., Vogel, H., *J. of Supercritical Fluids*, 2005, 28, 80-93.

⁹ Antal, M.J., DeAlmeida, C.P., Xu, X., *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991, 30, 1478-1485.